



**Zn, Ni ve Co KATKILI DEMİR OKSİT İNCE
FİLMLERİNİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL
VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Sevda SARITAŞ

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

2017

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**Zn, Ni ve Co KATKILI DEMİR OKSİT İNCE FİLMLEİNİN
YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Sevda SARITAŞ

**FİZİK ANABİLİM DALI
Katıhal Fiziği Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

Zn, Ni ve Co KATKILI DEMİR OKSİT İNCE FİLMLEİNİN
YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM danışmanlığında, Sevda SARITAŞ tarafından hazırlanan bu çalışma, 03/04/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr. Seydi DOĞAN

İmza : 

Üye : Prof.Dr. Muhammet YILDIRIM

İmza : 

Üye : Prof.Dr. Songül DUMAN

İmza : 

Üye : Doç.Dr. Tevhid KARACALI

İmza : 

Üye : Doç.Dr. Mutlu KUNDAKÇI

İmza : 

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 13/04/2017 tarih ve 15/33 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: 2013/298
2016/157



Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

Zn, Ni ve Co KATKILI DEMİR OKSİT İNCE FİLMLERİNİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sevda SARITAŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

Bu tez çalışmasında kimyasal püskürtme (KP) tekniği kullanılarak demir oksit bileşiği ve Zn, Ni, Co metalleri katkılı; ikili, üçlü ve dörtlü demir oksit bileşikleri büyütülmüştür. Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ bileşiklerinin yapısal, optik, elektriksel ve manyetik özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Yapısal analiz için XRD, XPS, Raman, SEM-EDAX ve AFM ölçüm teknikleri; optik özellikleri için soğurma ölçüm tekniği; elektrik ve manyetik özellikleri için Hall ve Titreşen örnek magnetometresi (VSM) ölçüm teknikleri kullanılmıştır. Bu teknikle yapılan büyütmelerde en iyi büyütme şartlarını elde etmek için altlık, altlık sıcaklığı, kullanılacak tuzlar, püskürtme mesafe, çözücünün cinsi, molaritesi ve biriktirme süresi gibi birçok parametre dikkatle seçilmiştir. Büyütülen filmlerin XRD analizinde Fe_2O_3 filmi tetragonal, $Zn_xFe_{3-x}O_4$ filmi ağırlıklı kübik, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ kübik polikristal yapı sergilemiştir. XPS sonuçlarında Fe^{3+} (Fe_2O_3) iyonu $2p_{3/2}$ 711,65 eV; Zn^{2+} ($Zn_xFe_{3-x}O_4$) iyonu $2p_{3/2}$ orbitali için 1024,23 eV, Co^{2+} ($Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$) iyonu $2p_{3/2}$ orbitali için 782,66 eV, Ni^{2+} ($Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$) iyonu $2p_{3/2}$ orbitali için 856,00 eV bağlanma enerjisine sahiptir. Raman analizleri Fe_2O_3 (217 cm^{-1} , 275 cm^{-1}), $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (382 cm^{-1} , 483 cm^{-1}), $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (462 cm^{-1} , 677 cm^{-1}) ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (459 cm^{-1} , 612 cm^{-1}) bileşiklerine ait karakteristik Raman değişimi pikleri stretching modunda bulunduğunu göstermektedir. SEM-EDAX analizinde yapıya ait kristal yapısı ve tanecik sınırları belirgin bir şekilde görülmekte olup kristal oluşumu desteklenmektedir. Ayrıca EDAX tekniği ile bileşikteki elementler eksiksiz olarak tespit edilmiştir. AFM sonuçlarında yapılar da yer yer tepeler ve çukurlar mevcut olup kısmen homojendir ayrıca 28 nm-115 nm arasında çizgisel pürüzlülüğe sahiptirler. Optik özellikleri bakıldığında soğurma ölçümlerinde elde edilen yasak bant aralığı değerleri Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ filmleri için sırasıyla 2.16 eV, 2.14 eV, 2.00 eV, 2.10 eV'dur. Elektrik ve manyetik özellikleri karakterize etmede kullanılan Hall ölçülerinde, Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ filmlerine göre sırasıyla p tipi taşıyıcı yoğunluğu değerleri $4.25 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, $7.28 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, $1.064 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, $3.80 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ şeklindedir. Son olarak VSM ölçümü sonucunda histeresis eğrisinin şiddetine göre küçükten büyüğe doğru sıralayacak olursak $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$ şeklinde yazabiliriz. Mıknatıslanma durumunu göz önüne aldığımızda en sert mıknatıslanma özelliğini $Zn_xFe_{3-x}O_4$ filmi olup en yumuşak mıknatıslanma özelliğini gösteren Fe_2O_3 filmi göstermektedir. Kimyasal püskürtme (KP) tekniği kullanılarak büyütülen filmleri aygıt uygulamaları açısından değerlendirdiğimizde; $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ filminin gaz sensörü, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ filminin manyetik doğrultucu kontak, Fe_2O_3 ve $Zn_xFe_{3-x}O_4$ filmlerinin de spintronik uygulamalar için uygun olduğunu söyleyebiliriz.

2017, 163 sayfa

Anahtar Kelimeler: Demir oksit, Çinko ferrit, Raman analizi, XPS, VSM, Hall ölçümü.

ABSTRACT

Phd Thesis

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF Zn, Ni and Co DOPED IRON OXIDE THIN FILMS

Sevda SARITAŞ

Atatürk University
Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Physics
Department of Solid State Physics

Supervisor: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

In this thesis, iron oxide compound and double, triple and quaternary iron oxide compounds with Zn, Ni, Co metal dopants were grown by using Chemical Spray Pyrolysis (SP) technique. The structural, optical, electrical and magnetic properties of Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ compounds have been extensively investigated. XRD, XPS, Raman, SEM-EDAX and AFM techniques have been used for structural analysis; Absorption technique has been used for optical properties; Hall and Vibrating sample magnetometer (VSM) techniques have been used for electrical and magnetic properties. Many parameters such as substrate, substrate temperature, the salts, spraying distance, solvent type, molarity and deposition time have carefully been chosen to obtain the best growth condition in this technique. XRD analysis of the growth films revealed that Fe_2O_3 film has tetragonal, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ film has heavily cubic, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ films have cubic polycrystalline structures. The XPS results show that Fe^{3+} (Fe_2O_3) ion has 711,65 eV binding energy for $2p_{3/2}$ orbital; Zn^{2+} ($\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) ion has 1024,23 eV binding energy for $2p_{3/2}$ orbital, Co^{2+} ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ions has 782,66 eV binding energy for $2p_{3/2}$ orbital, Ni^{2+} ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ion has 856,00 eV binding energy for $2p_{3/2}$ orbital. Raman analysis result showed that, characteristic Raman exchange peaks belonging to Fe_2O_3 (217 cm^{-1} , 275 cm^{-1}), $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (382 cm^{-1} , 483 cm^{-1}), $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (462 cm^{-1} , 677 cm^{-1}) and $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (459 cm^{-1} , 612 cm^{-1}) compounds were in the stretching mode. SEM-EDAX analysis showed that, the crystal structure and grain boundaries of the structure have been seen and the crystal structure has been formed. Additionally, the elements being in the compound structure were completely determined by EDAX technique. In the AFM results, there are peaks and troughs in some places, partially homogenous and also have a linear roughness between 28 nm and 115 nm. In terms of optical properties, the band gap values obtained for the absorption measurements of Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ films are 2,16 eV, 2,14 eV, 2,00 eV, 2,10 eV respectively. According to Hall measurements used to characterise electrical and magnetic properties, the p-type carrier density values of Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ films were $4,25 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, $7,28 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, $1,064 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, $3,80 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ respectively. Finally, the resulting from the VSM measurement according to the intensity hysteresis curves, we can write $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ from minimum one to maximum ones. When we consider the magnetization state, the hardest magnetization property is seen in $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ film and Fe_2O_3 film have showed the softest magnetization property. When evaluating films grown by SP technique in terms of device applications; $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ film is suitable for gaz sensor, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ film is suitable for magnetic rectifier contact, Fe_2O_3 and $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films are suitable for spintronic applications.

2017, 163 pages

Keywords: Iron oxide, Zinc ferrite, Raman analysis, XPS, VSM, Hall measurement.

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışması Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM'ın yöneticiliğinde yapılmıştır. Çalışmalarım boyunca verdiği destek ve katkılarından dolayı çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM'a teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca engin görüş ve tecrübelerinden istifade ettiğim Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü değerli hocam Sayın Yrd. Doç Dr. Bekir GÜRBULAK'a ayrıca teşekkür ederim.

Tez izleme komitesinde bulunan Sayın Doç. Dr. Mutlu KUNDAKCI'ya, Sayın Doç.Dr. Tevhid KARACALI'ya, ayrıca Sayın Prof. Dr.Seydi DOĞAN'a, Sayın Prof. Dr. Songül DUMAN'a ve Sayın Doç. Dr. Emre GÜR'e tez çalışmalarım süresince değerli öneri ve desteklerinden ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez yazım sürecinde görüş ve bilgilerinden yararlandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba ÇAKICI'ya ve Sayın Günay Merhan MUĞLU'ya, ayrıca değerli arkadaşım Semra KELEŞ'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesine imkan sağlayan Fizik Bölümü öğretim üye ve elemanlarına teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarını sırasında her türlü imkanından yararlandığım Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) yöneticilerine ve çalışanlarına ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana göstermiş oldukları sabır ve her türlü destekten dolayı çok değerli aileme teşekkür ederim.

Sevda SARITAŞ

Nisan, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	27
2.1. Giriş.....	27
2.2. Manyetik Malzemelerin Özellikleri	28
2.2.1. Diamagnetizma.....	28
2.2.2. Paramanyetizma	29
2.2.3. Ferromanyetizma.....	30
2.2.4. Antiferromanyetizma.....	31
2.2.5. Ferrimanyetizma.....	32
2.3. Yumuşak Manyetik Malzemeler	38
2.4. Sert Manyetik Malzemeler	40
2.5. Demir Oksitli Bileşiklerin Özellikleri ve Farklı Fazları.....	41
2.5.1. Hematit (α -Fe ₂ O ₃)	43
2.5.2. Maghemit (γ - Fe ₂ O ₃)	46
2.5.3. Magnetit (Fe ₃ O ₄)	48
2.5.4. Wüstit (Fe _x O)	48
2.5.5. Beta-Fe ₂ O ₃	49
2.5.6. Epsilon-Fe ₂ O ₃	50
2.5.7. Amorf Fe ₂ O ₃	50
2.5.8. Goethit Fe ₂ O ₃	51
2.5.9. Protohematit ve hydrohematit	51
2.5.10. Ferrihidrit.....	52
2.6. Farklı Demir Oksit Kristal Formları Arasındaki Ayırt Edici özellikler	53

2.7. Demir Oksit İnce Filmlerin Elektriksel Aygıt Uygulamaları	53
2.8. Kobalt, Nikel Oksitler ve Katkılı Demir Oksitler	54
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	56
3.1. Kimyasal Püskürtme Yöntemi ile İnce Film Oluşumu	56
3.2. Cam Altlıkların Temizlenmesi	58
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması ve Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, Co_xZn_{1-x} Fe_2O_4 İnce Filmlerinin Kimyasal Püskürtme Metoduyla Üretilmesi	59
3.4. Karakterizasyon Sistemleri.....	60
3.4.1. Soğurma ölçüm sistemi	60
3.4.2. XRD ölçüm sistemi	62
3.4.3. Raman spektroskopisi sistemi.....	63
3.4.4. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	65
3.4.5. Alan emisyon tabancalı taramalı elektron mikroskopisi (FEG-SEM) ve enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi (EDX)	66
3.4.6. Elektriksel analizler ve hall etkisi	69
3.4.7. Titreşimli örnek magnetometresi (VSM)	71
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	73
4.1. Giriş.....	73
4.2. Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ İnce Filmlerinin Soğurma Analizi.....	74
4.3. Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ İnce Filmlerinin XRD Analizi.....	76
4.4. Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ İnce Filmlerinin Raman Analizi.....	80
4.5. Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ İnce Filmlerinin XPS Analizi.....	83
4.6. Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ İnce Filmlerinin FEG-SEM ve EDX Analizi	90
4.7. Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ İnce Filmlerinin AFM Analizi	96
4.8. Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ İnce Filmlerinin Elektrik ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi	101

4.8.1. Hall ölçüm analizi	101
4.8.2. VSM ölçüm analizi.....	117
4.8.3. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bileşiminin gaz sensörü uygulaması	121
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	123
KAYNAKLAR	139
ÖZGEÇMİŞ	164



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

τ	Zaman sabiti
μ	Magnetik geçirgenliği
AES	Öje elektron spektroskopisi (Auger electron spectroscopy)
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ALD	Atomik tabaka büyütme yöntemi
B	Magnetik akı yoğunluğu veya magnetik indüksiyon
B_s	Doygunluk akı yoğunluğu
CBD	Kimyasal banyo büyütme
EDS	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
EELS	Enerjisini kaybetmiş elektron spektroskopisi
E_F	Fermi enerji
E_F	Fermi enerji seviyesi
E_{Fn}	Elektronun quasi Fermi enerji seviyesi
E_g	Yarıiletkenin yasak enerji aralığı
E_M	Elektromagnetik dalga
Emk	Enine magnetorezistans katsayısı
Emv	Enine manyetik alanda voltaj
Esv	Enine sıfır voltaj
eV	elektron volt
E_v	Valans bandının tavanı
FEG-SEM	Alan emisyon tabancalı taramalı elektron mikroskobu
FIR	Uzak kızıl ötesi ışın bölgesi
FM	Ferromanyetik
GMR	Dev manyetik direnç cihazlar
H	Magnetik alan şiddeti
h	Planck sabiti
HEv	Hall voltajı (Enine)
Hk	Hall katsayısı
H_m	Hall Mobilitesi

HR-TEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
ITO	İndiyum kalay oksit (İndiyum tin okside)
J	Akım yoğunluğu
k	Boltzmann sabiti
M	Magnetizasyon vektörü
m*	Etkin kütle
MaRE	Magnetorezistans etki
m _e	Elektronun kütlesi
MOCVD	Metal–organic chemical vapor deposition
MR	Magnetorezistans
MRAM	Kalıcı manyetik rasgele erişimli bellek
M _s	Mıknatıslanma
MTK	Manyetik tünel kontaklar
n	Elektron taşıyıcı yoğunluğu
NIR	Yakın kızıl ötesi ışın bölgesi
Oe H	magnetik alan şiddeti için Oersted
p	Hol taşıyıcı yoğunluğu
PV	Güneş hücresi
q	Elektronun yükü
RF	Radyo frekans
SBD	Schottky bariyer diyot
SBH	Schottky engel yükseliği
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SIMS	İkincil iyon kütle spektroskopisi (Secondary Ion Mass Spectrometry)
T _c	Curie sıcaklığı
TE	Termiyonik emisyon
TED	Termiyonik emisyon difüzyon
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TMR	Tünel magnetorezistans
TMR	Tünel magnetorezistans keşfinden
TMR	Tünel manyetik direnç
UV	Ultra-viyole ışınları

α	Soğurma katsayısı
ϵ_0	Boşluğun dielektrik sabiti
ϵ_s	Yarıiletkenin dielektrik sabiti
λ	Dalga boyu
μ_0	Boşluğun magnetik geçirgenliği
μ_r	Bağıl magnetik geçirgenlik katsayısı
σ	İletkenlik
χ	Magnetik duygunluk



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İki akım modelinin şematik gösterimi	8
Şekil 1.2. Malzemelerin fotokatalitik özelliklerini etkileyen parametreler	24
Şekil 2.1. MnO'nun antiferromanyetizma sergilemesi	32
Şekil 2.2. Fe ₃ O ₄ 'de Fe iyonları 1:2 oranında mevcut olan hem +2 hem de +3 valans halleri.....	33
Şekil 2.3. Spinel yapıların gösterimi.....	34
Şekil 2.4. a) Manyetik duyarlılığın manyetik indüksiyona bağlılığı. b) Manyetik geçirgenliğin manyetik indüksiyona bağlılığı	35
Şekil 2.5. Dış manyetik alanda histerize eğrisinin domeyn hareketine bağlı kademeli değişimi.....	36
Şekil 2.6. Manyetik histeresis eğrisinin bir tam dönüşü	37
Şekil 2.7. Demir oksitin farklı yapıları	45
Şekil 3.1. Kimyasal püskürtme ünitesinin şematik gösterimi.....	57
Şekil 3.2. Soğurma ölçüm sisteminin şematik gösterimi.....	62
Şekil 3.3. XRD cihazı çalışma mekanizması	63
Şekil 3.4. Michelson interferometresi kullanılan Fourier Dönüşüm Raman spektrofotometresi çalışma mekanizması.....	64
Şekil 3.5. XPS yönteminin çalışma mekanizması	65
Şekil 3.6. SEM cihazının şematik görüntüsü	68
Şekil 3.7. AFM'nin çalışma prensibi	69
Şekil 3.8. p-tipi bir yarıiletkenin Hall olayı ölçüm düzeneği.....	71
Şekil 3.9. VSM sistemi blok şeması	72
Şekil 4.1. Kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütülen Fe ₂ O ₃ ince filmine ait $(\alpha h\nu)^2$ (cm ⁻¹ eV ²) karşı enerji grafiği	74
Şekil 4.2. Kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütülen Zn _x Fe _{3-x} O ₄ , Ni _x Zn _{1-x} Fe ₂ O ₄ , Co _x Zn _{1-x} Fe ₂ O ₄ ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ (cm ⁻¹ eV ²) karşı enerji grafiği	75
Şekil 4.3. Kimyasal püskürtme yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülen Fe ₂ O ₃ ince filminin XRD kırınım deseni	76

Şekil 4.4. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ve H_2 gazı ile tavlama işlemiyle hazırlanmış $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filmlerinin XRD kırınım desenleri	78
Şekil 4.5. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmlerinin XRD kırınım desenleri	78
Şekil 4.6. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ve H_2 gazı ile tavlama işlemiyle hazırlanmış $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filmlerinin Raman değişimi grafiği	81
Şekil 4.7. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmlerinin Raman değişimi grafiği	82
Şekil 4.8. Kimyasal püskürtme yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filminin XPS analizi.....	84
Şekil 4.9. Kimyasal püskürtme yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülen $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin XPS analizi	84
Şekil 4.10. Kimyasal püskürtme yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülen $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin XPS analizi	87
Şekil 4.11. Kimyasal püskürtme yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülen $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin işlemlere (sputter) bağlılığı olarak XPS analizi.....	88
Şekil 4.12. Kimyasal püskürtme yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülen $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin XPS analizi	88
Şekil 4.13. Kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filminin FEG-SEM görüntüsü ve EDX sonuçları	91
Şekil 4.14. Kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütülen $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin FEG-SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.....	93
Şekil 4.15. Kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütülen $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin FEG-SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.....	94
Şekil 4.16. Kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütülen $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin FEG-SEM görüntüsü ve EDX sonuçları.....	95
Şekil 4.17. Fe_2O_3 ince filminin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsü	96
Şekil 4.18. $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsü.....	97
Şekil 4.19. $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin üç boyutlu AFM görüntüsü	98
Şekil 4.20. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsü.....	98
Şekil 4.21. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsü ...	100

Şekil 4.22. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmlerin üç boyutlu AFM görüntüsü (5 dakikalık büyütme).....	100
Şekil 4.23. Manyetik direnç ölçümünde kullanılan sistemin şematik gösterimi	102
Şekil 4.24. Fe_2O_3 ince filminin sıcaklığa bağlı olarak manyetik alan varlığında ve yokluğunda öz direnç değişimi	104
Şekil 4.25. Fe_2O_3 ince filminin sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu	105
Şekil 4.26. Fe_2O_3 ince filminin sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesi	105
Şekil 4.27. Fe_2O_3 ince filminin sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistans katsayısı	106
Şekil 4.28. $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak manyetik alan varlığında ve yokluğunda öz direnç değişimi	107
Şekil 4.29. $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu	107
Şekil 4.30. $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesi	108
Şekil 4.31. $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistans katsayısı.....	108
Şekil 4.32. H_2 gazı ortamında tavlanan $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak manyetik alan varlığında ve yokluğunda öz direnç değişimi	109
Şekil 4.33. H_2 gazı ortamında tavlanan $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu	110
Şekil 4.34. H_2 gazı ortamında tavlanan $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesi	110
Şekil 4.35. H_2 gazı ortamında tavlanan $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistans katsayısı	111
Şekil 4.36. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak manyetik alan varlığında ve yokluğunda öz direnç değişimi	112
Şekil 4.37. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu	112
Şekil 4.38. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesi.....	113
Şekil 4.39. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistan katsayısı.....	113
Şekil 4.40. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait sıcaklığa bağlı manyetik alan varlığında ve yokluğunda öz direnç değişimi.....	114
Şekil 4.41. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait sıcaklığa bağlı taşıyıcı yoğunluğu.....	115
Şekil 4.42. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait sıcaklığa bağlı Hall mobilitesi	115

Şekil 4.43. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait sıcaklığa bağlı magnetorezistans katsayısı.....	116
Şekil 4.44. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin oda sıcaklığında akım voltaj grafiği.....	117
Şekil 4.45. Fe_2O_3 ince filmine ait VSM ölçüsü ile elde edilen manyetik histeresis eğrisi.....	118
Şekil 4.46. $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filmine ait VSM ölçüsü ile elde edilen manyetik histeresis eğrisi.....	118
Şekil 4.47. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait VSM ölçüsü ile elde edilen manyetik histeresis eğrisi.....	120
Şekil 4.48. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait VSM ölçüsü ile elde edilen manyetik histeresis eğrisi.....	120
Şekil 4.49. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmlerine ait oda sıcaklığında VSM ölçüsü ile elde edilen manyetik histerize eğrileri.....	121
Şekil 4.50. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin hidrojen gazına gösterdiği tepkinin zamanla değişimi.....	122

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Gaz sensörü olarak çalışılan bazı spinel ferritler	17
Çizelge 2.1. Çeşitli diamanyetik malzemelerin manyetik geçirgenlikleri	29
Çizelge 2.2. Çeşitli paramanyetik malzemelerin manyetik geçirgenlikleri	30
Çizelge 3.1. Kimyasal püskürtme yöntemiyle cam altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince fillerinin büyütme parametreleri.....	59
Çizelge 4.1. Fe_2O_3 ince filminin XRD kırınım desenlerinden elde edilen yapısal özellikleri.....	77
Çizelge 4.2. $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filminin XRD kırınım desenlerinden elde edilen yapısal özellikleri	79
Çizelge 4.3. $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin XRD kırınım desenlerinden elde edilen yapısal özellikleri	79
Çizelge 4.4. $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin XRD kırınım desenlerinden elde edilen yapısal özellikleri	80
Çizelge 4.5. Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmlerinin Raman değişimleri ve modları	82
Çizelge 4.6. Literatürde verilen Fe, Co, Ni, Zn elementleri ve $Fe^{3+} Co^{2+}$ $Ni^{2+} Zn^{2+}$ iyonlarına ait orbitallere göre bağlanma enerjisi değerleri.....	89
Çizelge 4.7. Fe, Co, Ni, Zn elementleri ve $Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+}$ iyonlarına ait orbitallere göre bağlanma enerjisi XPS ölçüm sonuçları	89
Çizelge 4.8. Bileşiklerde iyonların bağ yaptığı orbital, pik şiddetini ve yapıdaki elementlerin atomik yüzdesi.....	90
Çizelge 4.9. Deneysel çalışma sırasında uygulanan ve ölçülen akım, voltaj ve manyetik alan değerini ve işaretini belirten notasyonlar.....	102
Çizelge 4.10. Deneysel çalışma sırasında elde edilen voltaj değerleri için yapılan hesaplamalar ve elde edilen parametreler.....	103
Çizelge 4.11. Oda sıcaklığında (300K) yapılan magnetorezistans ve Hall ölçüleri sırasında elde edilen önemli parametreler	103

1. GİRİŞ

Uzun zamandır, bilimsel, teknolojik, endüstriyel ve tıbbi yönden uygulamaya yönelik olarak önem taşıyan pek çok nano yapının optik, manyetik ve elektrik özellikleri üzerine kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır (Brunsman 1994; Bogoyevitch *et al.* 2002; Shigi *et al.* 2003; Sanchez *et al.* 2005; Bogush 2005). Bu çalışmalara paralel olarak birçok yeni manyetik malzemeler üretilmeye ve endüstri, sanayi, elektronik gibi alanlarda kullanılmaya başlanılmıştır (Meisen and Kathrein 2000). Nanoteknoloji ile nano boyutta gerçekleşen olayların değerlendirilip, benzerlerinin geliştirilerek uygulanmasıyla bilimde yeni bakış açıları oluşmuştur. Optik, manyetik, termal, elektrik, mekanik özellikleri bakımından nano ölçekteki parçacıklar mikron büyüklüğündeki parçacıklardan oldukça farklı ve avantajlıdır (Deardolf and Johnson 1984; Bhimani and Wilson 1997; Kamiyama *et al.* 2002; Chung 2001; Lian *et al.* 2007). Bu avantajlar arasında, enerji, çevre biyoloji, katalizör, manyetik ve gaz sensörleri, elektromanyetik parazitlenme problemi gibi farklı alanlar ve (Chung 2001; Kamiyama *et al.* 2002), görüntüleme (Chung 2001), manyetik kayıt (Lian *et al.* 2007), manyetik soğutucu (Deardolf and Johnson 1984) ve manyetik yazıcı (Berkowitz *et al.* 1982) şeklinde uygulamalar olarak sıralanabilir.

Demir yeryüzünde en bol bulunan metaldir. Bu element, Antik çağda olduğu gibi, sayısız yapısal malzemenin temeli olarak medeniyetimizin gelişiminde rol oynamıştır. Demir oksitler (Pigment uygulamaları hariç) ve ilgili korozyon prosesleri uzun süredir sıkıntı olarak görülmektedir (Schwertmann and Cornell 2007). Bununla birlikte, son yıllarda, demir oksitler, tıp, (Vallet-Regi *et al.* 2003; Cheng *et al.* 2005) biyoloji, (Steinhoff *et al.* 1991; Levy *et al.* 2002) kataliz, (Duret 2005; Jorand Sartoretti *et al.* 2005) fotovoltaiik, [William *et al.* 2004] ve yanıcı gaz sensörleri (Chen *et al.* 2005; Hu *et al.* 2007) gibi çeşitli alanlarda son derece kullanışlı malzemeler olarak giderek daha çok incelenen malzemeler olmuşlardır.

Demir oksit bileşikleri yaygın olarak birçok teknolojik uygulama alanında kullanılmaktadır son yıllarda manyetik depolama, fotoğraf makineleri, elektrokimya, gaz sensörleri, kanser tedavisi, elektrokromizm, enerji ve hidrojen depolayan kontrast

ajanları için kullanılmaya başlanmıştır (Craik 1975; Jiang *et al.* 2011; Wu *et al.* 2012; Riaz *et al.* 2013; Riaz *et al.* 2014; Liu *et al.* 2014).

Fe₃O₄ düşük maliyet, çevre dostu ve kolay üretim gibi avantajları sayesinde katalizör, magnetoresistans etki, elektrokimyasal aktivite, hipertermi, manyetik sıvı, manyetik rezonans, görüntüleme gibi birçok alanda kullanılabilir bir malzeme olarak araştırmacıların oldukça ilgisini çekmektedir (Duan *et al.* 2008; Wang *et al.* 2009b; Wang *et al.* 2009a; Zhao *et al.* 2010; Lartigue *et al.* 2011; Chen *et al.* 2012; Sun *et al.* 2012; Guo *et al.* 2013).

Bellido-Aguilar *et al.* (2016) tarafından yayınlanan çalışmada sol-jel yönteminden türetilmiş bir teknik olan spin kaplama biriktirme yöntemiyle hazırlanan hematit filmlerin fotoelektrokimyasal performansı üzerine uygulanan ısı işlem (500°C ve 800°C) etkisi incelenmiştir. Etkin yüksek ıslanabilirlik ve pürüzlülüğe sahip 800°C sıcaklıkta işlem gören hematit filmler 500°C sıcaklıkta işlem gören hematit filmlere kıyasla daha iyi bir fotokatalitik tepki göstermiştir. Bu çalışma kapsamında ayrıca bu filmlere Zn²⁺ veya Sn⁴⁺ katkılanması da yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde katkısız hematit filmine göre modifiye hematit filmlerin azda olsa daha iyi performans gösterdiği belirtilmiştir. Hematit filmlerin performansındaki iyileşme yüksek sıcaklıklarda tavlama ve katkılama yapılmasıyla elde edilmiştir. Ancak elde edilen filmlerin fotokatalitik yanıtının zayıf kaldığı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir.

Buna ek olarak, ışık uyarılması ile oluşan elektron-hol çiftlerinin kısa yaşam süresi ($\sim 10^{-12}$ s) hol difüzyon uzunluğunu (2-4 nm) daha da kısaltır, holler elektrot-elektrolit arayüzünde su oksidasyonuna katıldıkları için, kısa difüzyon uzunlukları ile holleri etkileyen, yüzeyde kimyasal tepkimenin veriminden dolayı kolayca rekombine olabilir (Liao *et al.* 2011; Sivula *et al.* 2011; Bellido-Aguilar *et al.* 2016).

Agbogbo *et al.* (2016) tarafından yapılan çalışmada sıcaklık değişiminin cam alt tabakaların üzerine kimyasal banyo biriktirme tekniği ile sentezlenen demir oksit (Fe_2O_3) ince filmlerin optik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. X ışını kırınım (XRD) tekniği ile elde edilen filmlerden yapısal karakterizasyonu ile demir oksit nanopartiküllerinin $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oldukları ortaya konulmuştur. Büyütülen filmlerin elektromanyetik spektrumun VIS-NIR bölgeleri ile ilgili olarak %75-90 bir geçirgenliğe sahip olduğu, ancak ortamın sıcaklık ile işlem den geçirildiği zaman aynı bölgelerde geçirgenliğin yaklaşık %70-83 seviyelerine indiği belirlenmiştir. Tavlanmış filmler için bant aralığı 2,55-2,68 eV arasında değişirken, tavlanmamış olan filmler için bu değer 2,38 eV olarak bulunmuştur. Çalışma sonucunda araştırmacılar filmlerin sahip olduğu optik ve bant aralıkları özellikleri nedeniyle geniş bir uygulama alanı için iyi malzeme olabileceğini öne sürmüşlerdir.

Fe_2O_3 atmosferde uçan tozların önemli bir parçası olmakla beraber optik özellikleri (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) saçılma derecesi hesaplamaları için gereklidir (Sokolik and Toon 1999). Demir oksit filmler elektrodepozisyon tekniği, filtreli arcdepozisyon püskürtme tekniği, sıralı iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon tekniği, kimyasal banyo biriktirme tekniği gibi birçok farklı teknikler ile üretilebilmektedir (Glasscock *et al.* 2008; Aronniemi *et al.* 2008; Goyal *et al.* 2009; Shinde *et al.* 2011; Tamboli *et al.* 2012; Ekwealor and Ezema 2013; Belkhedkar *et al.* 2014). Ayrıca yapılan bazı çalışmalarda geçiş metali katkılanması ile Fe_2O_3 'ün manyetik ve elektriksel özellikleri üzerine geniş çaplı araştırmalarda mevcuttur.

x katkı derecesi olmak üzere $\text{M}_{1-x}\text{Fe}_{x+2}\text{O}_4$ formülü ile verilen farklı kompleks oksitleri yüksek demir oranı ile oluşturulurken, iletkenlik uyumsuzluğu sorunu, spinel ferritler katkılanarak Fe^{+2} katyonlarla M^{2+} katyonlarının yerleri değiştirilerek aşılabilir. Son çalışmalarda, demir oksitli bileşiklerin içine iletkenlik kontrolünü sağlayabilmek için spinel ferritlerin iletkenliğini düşüren malzemeler katkılanarak $\text{M}_{1-x}\text{Fe}_{x+2}\text{O}_4$, $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{x+2}\text{O}_4$ ve $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{x+2}\text{O}_4$ gibi bileşikler sentezlenerek demir oksitli bileşiklerin iletkenliğinin değiştirilebileceği bildirilmiştir (Takaobushi *et al.* 2006; Tripathy *et al.* 2007; Kang *et al.* 2008). Yapılan başka bir çalışmada ise; darbeli lazer biriktirme

tekniki kullanılarak iyi temizlenmiş p-Si alttaş üzerine büyütülen $\text{Co}_{0.65} \text{Zn}_{0.35} \text{Fe}_2\text{O}_4$ (CZFO) ile manyetik alan altında CZFO filminin manyetik davranışı kullanılarak manyetik hetero bağlantılı diyot imal edilerek diyot davranışı deneysel olarak detaylıca incelenmiştir.

Manyetik alan bağımlı akım-gerilim karakteristikleri (I-V) farklı izotermal şartlar da 5-300 K sıcaklık aralığında çalışılmıştır.

Düşük sıcaklıkta kontak, manyetik diyot gibi doğrultma davranışı gösterirken yüksek sıcaklıkta birleşim doğrusal olmayan, I-V özelliklerini göstermemiştir. Manyetik alan, kontak direnci (CZFO/p-Si) üzerinde güçlü bir etki göstermektedir. Bu şekilde yapılan kontak çalışmasında düşük sıcaklık rejiminde (5K -590 K) pozitif magnetorezistans (MR) çok büyük değerlerde kalıp, daha yüksek sıcaklıklarda kademeli olarak azalmaktadır. Kontak sıcaklık aralığı boyunca kontak, büyük pozitif manyetodirenc (JMR) davranışı göstermektedir. Ancak, CZFO manyetik ince filmi negatif magnetodirenc davranışı göstermiştir. Bu durum standart spin enjeksiyon teorisi ile açıklanmıştır (Panda and Nath 2016).

Çeşitli ferrit malzemeler arasında bir spinel tipi olan CoFe_2O_4 iyi bilinen bir sert manyetik malzeme olarak, yüksek zorlayıcılığa, orta manyetik doygunluğa, olağanüstü kimyasal kararlılığa ve mekanik sertliğe sahip olması sayesinde ayrıntılı olarak incelenmiştir (Cheng *et al.* 1999; Kitamoto *et al.* 1999). Çalışmaların çoğu ferroelektrik özelliğinin yanında magnetoelektrik etki üretmek için yapılmıştır (Zhai *et al.* 2003; Panda and Nath 2016).

Akbar *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmada %1-7 arasında değişen katkılama yoğunluğuna sahip Co katkılı Fe_2O_3 ince filmlerin sentezi ve karakterizasyonu rapor edilmektedir. Kobalt 0,72 Å iyonik yarıçapa sahipken demirin 0,74 Å yarıçapa sahip olduğu bulunmuştur. XRD pikleri için katkısız ince filmler, kobalt katkılı ince filmlerle karşılaştırıldığında biraz daha büyük açılara kaydığı görülmüştür. Oda sıcaklığında sahip olduğu manyetik özellikler nedeniyle Fe_2O_3 kobalt tarafından oluşturulan iki alt

kafeste manyetik alanda uyumsuzluk ortaya çıkmaktadır. Titreşimli örnek magnetometer (VSM) ile yapılan ölçülerde katkılı demir oksit filmleri mıknatıslanma doygunluğunda artış göstermiştir.

Bu doğrultuda metal ile yarıiletken arasındaki arayüzey yalıtkan veya yarıiletken ince film tabakası olabilir. Birçok üstün özelliklerinden dolayı yarıiletken ince filmler (Schottky bariyer diyot) SBD'da arayüzey tabakası olarak uygulama alanı bulurken amaca uygun olarak SBD'ın aygıt olarak elektriksel parametrelerini iyileştirmek için de kullanılabilirler. Çünkü bütün yarıiletken aygıtların güvenilirliği ve kararlılığında ortaya çıkan problemlerin çoğu yüzey koşulları ile yakından alakalı olduğu için, M/S arayüzeyi iyileştirilerek aygıt performansı artırılabilir.

Kobalt-ferrit sisteminin farklı özelliklerini anlamak için manyetik Co^{2+} iyonu yerine manyetik olmayan Zn^{2+} iyonu uygulamalar açısından daha ilgi çekicidir. Kobalt ferritin manyetik ve elektriksel özellikleri az miktarda Li^{1+} , Al^{3+} iyonları ve lantanidler gibi yabancı iyonlar ilave edilerek değiştirilebilmektedir (Selim vd 1999; Kahn and Zhang 2001; Abo El Ata *et al.* 2004; Panda and Nath 2016).

$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ayarlanabilir bir ferromanyetik yarıiletken olduğu gibi güçlü elektron korelasyonu ve yüksek Curie sıcaklığı nedeniyle oldukça ilgi görmektedir (Takaobushi *et al.* 2006; Ichimura *et al.* 2014; He *et al.* 2016). Fe_3O_4 'ün yarı metalik özelliklerini değiştirmeden düşük konsantrasyonlu Zn atomlarının yapı içerisinde yer alması, Fe_3O_4 'ün elektronik ve manyetik özelliklerini değiştirmek için etkili bir yöntemdir (Yamanaka *et al.* 2011; Cheng *et al.* 2011).

$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ sistemi spin polarize akım enjeksiyonu ve tünel manyetorezistans gibi değerleri nedeniyle spintronik cihazlar için gelecek vaat eden fonksiyonel bir malzeme haline gelmektedir (Venkateshvaran *et al.* 2009; Yuan *et al.* 2016). Son çalışmalar $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filmlerinin elektriksel ve statik manyetik özellikleri üzerine odaklanmıştır. Venkateshvaran *et al.* (2009) ve Takaobushi *et al.* (2007) Zn katkısının $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filmlerinin spinel oksit elektronik yapıları üzerinde manyetik

doygunluk etkisini incelemişlerdir. Jedrecy *et al.* (2014) tarafından çeşitli yüzeylerde büyütülen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ yapılı ince filmlerin detaylı olarak manyetik ve magnetotransport incelemesi yapılmıştır. Cheng *et al.* (2011) tarafından yarı-metalik olan $Zn_xFe_{3-x}O_4$ filmleri üzerine teorik analizler yapılmıştır (Yuan *et al.* 2017).

Yuan *et al.* (2017) tarafından yayınlanan çalışmada güçlü [111] yönelimli $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filmler darbeli lazer biriktirme yöntemi ile SiO_2 terminasyonlu silikon alt tabakalar üzerinde büyütülmüştür. X-ışınları kırınım spektroskopisi (XRD) ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM) tekniği ile yapılan analizlerde her bir tanecik için [111] kristal yönelimi film kalınlığı yönünde sütun şeklinde büyüme yapısı göstermiştir.

Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak Fe_2O_3 'ün ve NiO'in toksik olmamaları, çevre dostu olmaları, doğada çok kararlı bulunmaları, ucuz ve kolay kullanılabilir olmaları bu yapıların kullanımının yaygın olmasının nedenleri arasında yer almaktadır. Süperkapasitörler, elektrot malzemesi olarak özelliklerinin geliştirilmesine rağmen diğer metal oksit bazlı elektrotlar ile karşılaştırıldığında bildirilen belirli kapasite değerleri, kendi teorik özel kapasitans değerinden oldukça düşüktür. Tek sorun, yüksek performanslı süperkapasitör için bir elektrot malzemesi olarak kullanılan yapıların düşük elektrik iletkenliğine sahip olmalarıdır. Yapılan son çalışmalarda elektriksel iletkenliğin metal oksit malzemeye başka bir metal malzeme katkılanması gibi yabancı maddelerin katılmasıyla geliştirilebileceği anlaşılmıştır. Bu katkılama işlemi, elektrot ve elektrolit arayüzü reaksiyonlarını etkileyerek yük hareketini artırmaktadır (Zhao *et al.* 2007; Yang *et al.* 2008; Ashutos *et al.* 2015).

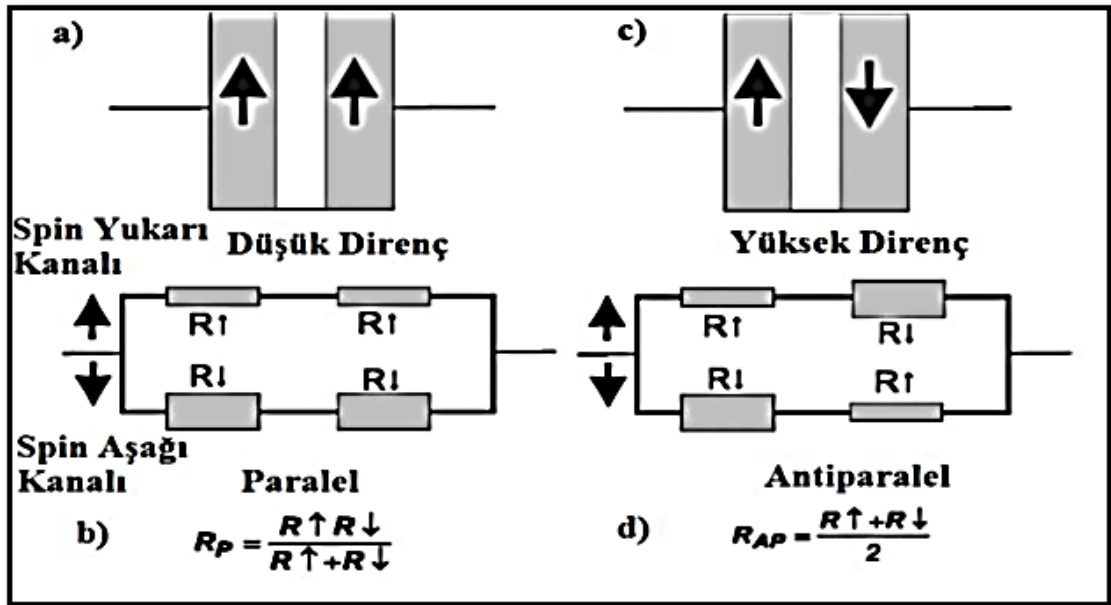
Literatürde birçok araştırmacı yarıiletken dünyası için çok önemli olan InP yarıiletkeniyle oluşturulan Schottky engel yüksekliği (SBH) diyotların düşük engel yüksekliği ve yüksek sızıntı akımı gibi oldukça önemli sorununu çözmek için birçok çalışma yapmışlardır. Engel yüksekliğinin modifiye edilmesinde Metal/Arayüzey özelliklerini iyileştirmek için literatürde çeşitli solüsyonlarla yüzey iyileştirmesinin yapılmasının yanında inorganik ve organik arayüzey tabakaları da kullanılmıştır. Ayrıca

istiflenmiş çift metalli Schottky kontak veya çoklu metalli Schottky kontak yapıları kullanılarak da sızıntı akımlarının azaltılması sağlanmıştır (Huang *et al.* 2006).

Ashutos *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmaya göre çekirdek/kabuk Fe-Ni/ Fe₂O₃-NiO hibrid nano yapıların (HNs) elektrot imalatı ve süperkapasitör uygulamaları için birçok çalışma alanı mevcuttur. Fe-Ni/Fe₂O₃-NiO hibrid nano yapıları nanotel imalatı ve kontrollü oksidasyonu içeren iki aşamalı bir yöntem ile imal edilmektedir. Bir boyutlu (1D) hibrit nanoyapı çok gözenekli kabuk tabakadan (redoks aktif madde NiO ve Fe₂O₃) ve iletken yapıdan (FeNi nanotel) oluşturmaktadır. Böylece, çok gözenekli kabuk tabakası kolay elektrolit difüzyonunun yanı sıra daha hızlı redoks reaksiyon kinetiği sağlamaktadır. İletken FeNi nanotel çekirdek elektronlarının akımı toplaması için üstün hızlı bir yol izlemektedir. Elektron iletimi için yeterli elektrokimyasal performans sağlamaya yardımcı olmaktadır. Fe-Ni/Fe₂O₃-NiO hibrid nano yapılar elektrot tabanlı süperkapasitör yüksek özel kapasitans değeri açısından çok iyi elektrokimyasal performans ve mükemmel kararlı akım yeteneği göstermektedir. Çekirdek/kabuk hibrid nano yapıları elektrodun yüksek kaliteli elektrokimyasal performansı önümüzdeki süperkapasitör cihazlar için alternatif bir elektrot olma potansiyelini ortaya koymaktadır. Demir oksit bileşiklerinin fotoelektrokimyasal, fotovoltajik, elektrokromatik ve süperkapasitör aygıt uygulamalarının yanı sıra spintronik uygulamalarında mevcuttur.

Spintronik ve spin-led uygulamaları için, son yıllarda, spintronik alanındaki çalışmalarda çok hızlı bir artış gözlemlenmektedir. Bu yeni çalışma alanı, fiziğin geleneksel dalları olan manyetizma ve elektronun birleşimlerinden oluşmaktadır. Bu alanın temel amacı elektronun spiniyle bilgi taşınımını olgusunun gerçekleştirilmesidir (Awschalom *et al.* 2007). Günümüzde bilgi taşıma, elektronun yükü ile yapılmaktadır. Bu durumda elektron spininin serbestlik derecesi ihmal edilmektedir. Kuantum teorisine göre, iki elektron sadece farklı spin yönelimine (spin yukarı ve spin aşağı) sahip olduğunda aynı enerjilere sahip olabilmektedirler. Sıradan bir elektrik devresinde, spinler rastgele düzenlenirler ve elektrik akımını etkilemezler. Manyetik alan içinde, spin yukarı ve spin aşağı elektronlar birbirine göre farklı enerjidedirler. Spintronik

cihazlar, elektronun spininin serbestlik derecesini kullanarak spin kutuplu akımları değiştirebilirler. Ferromanyetik özellik gösteren malzemeler özellikle spintronik tabanlı cihazlarda kullanılmaktadır. Ferromanyetik malzemelerin elektronik bant yapısı Fermi enerji seviyesi yakınlarında dengesiz bir spin nüfuslanmasına sahiptir. Böylelikle bu malzemeler dışarıdan herhangi bir manyetik alan uygulanmadan kendiliğinden mıknatıslanırlar. Bu nedenle dengesiz spin nüfuslanmasına sahip ferromanyetik malzemeler spin yukarı ve spin aşağı durumdaki elektronlar için iki farklı dirence sahip olmaktadır. Bu kavram, spintronik alanında iki akım modeli olarak bilinmektedir. İki akım modeli Şekil 1.1'de verilmiştir. Buna göre ilk durumda ferromanyetik tabakaların birbirine göre paralel olduğu durumda artı yönde (spin yukarı) gelen elektron için tabakalar arasında spine bağlı saçılmalar az olacağından Şekil 1.1a'da görüldüğü gibi az bir direnç gözlenmektedir. Eksi yönde gelen (spin aşağı) elektron ise tabakaların arasında yüksek bir spine bağlı saçılmaya uğrayacak ve direnç artacaktır. Sistemin eş değer direnci Şekil 1.1b'de görülmektedir. Bu durum birde tabakaların birbirine göre antiparalel olduğu zaman tanımlandığında, Şekil 1.1c ve Şekil 1.1d elde edilir.



Şekil 1.1. İki akım modelinin şematik gösterimi

a) Paralel yönelmiş manyetik momentler b) Düşük direnç durumu c) Antiparalel yönelmiş manyetik momentler d)Yüksek direnç durumu.

Çoğu spintronik cihazlar manyetik ve manyetik olmayan malzemelerden oluşan çok bileşenli sistemlere dayalıdır. Spintronik cihazların çalışması bu yapılardaki arayüzey özelliklerine oldukça bağlıdır. Bu nedenle, spintronik cihazların kalite ve işlevselliklerinin iyileştirilmesi için sadece altında yatan fiziğin geliştirilmesi değil, aynı zamanda kabul edilen malzemelerin ve daha da önemlisi kontrollü arayüzey özelliklerinin incelemesi de önem taşımaktadır (Gross *et al.* 2006).

Spintronik cihazlar manyetik bilgi depolamada ve sensörlerde en önemli potansiyele sahiptir (Wolf and Treger 2000; Wolf *et al.* 2001; Das Sarma *et al.* 2000a;2000b; 2001; Rashba 2002; Zutic 2002; Zutic *et al.* 2004; Maekawa and Shinjo 2002; Hartman 2000; Ziese 2001). Örneğin, bugünün bilgisayar endüstrisi için kalıcı rastgele erişimli bellek imal edilmesi hatta aygıtın güç kaynağı kesintilerinde bile işlenmiş bilgiyi muhafaza etmesi gibi ideal bellek uygulamaları son zamanlarda oldukça ilgi çekmektedir. Yakın gelecekte yeni bir kavram olarak önerilen kalıcı manyetik rasgele erişimli bellek (MRAM) ve programlanabilir mantık devre elemanları gibi yarıiletken bellekler ve diğer spintronik cihazlar öne çıkan bilimsel devrimler olacaktır (Dax 1997; Prinz 1998; Wolf *et al.* 2001; Parkin *et al.* 2003).

Çalışılan en yaygın üç spinel ferrit manyetit (Fe_3O_4), kobalt ferrit (CoFe_2O_4) ve nikel ferrit (NiFe_2O_4). Bu ferritlerden Fe_3O_4 , oktahedral (B) yerleri arasında iletim boyunca aşağı spinel yapısına (neredeyse %100 spin polarize) sahip olan bir yarı metaldir (Coe and Venkatesan 2002). Spinel ferritlerden CoFe_2O_4 ve NiFe_2O_4 yarı metal değildir, yarıyalıtkan yüksek sıcaklıkta manyetik düzene sahip ve büyük doyma mıknatıslığına sahip manyetik oksitlerdir (Brabers 1995). Bu nadir kombinasyon özellikleri geniş bir uygulama alanı için CoFe_2O_4 ve NiFe_2O_4 ferritleri çok cazip hale getirmektedir. CoFe_2O_4 ve NiFe_2O_4 , heteroyapılı cihazlarda etkili spin filtreler olarak kullanılabilir (Lüders *et al.* 2006; Ramos *et al.* 2008).

Uygun elektriksel iletkenlik ve dielektrik özellikleri olan, $\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ (NFO) malzemesinin ters spinel yapısı ve oda sıcaklığında ferrimanyetik davranışından dolayı sirkülatörler ve faz değiştiricileri gibi yüksek frekanslı mikrodalga uygulamalarıyla

beraber spintronik aygıt uygulamaları için de yüksek potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir. NFO malzemesinin külçe, toz ve film gibi farklı yapıları çeşitli çalışmalarda incelenmiştir (Wohlfarth and Buschow 1980; Adam *et al.* 1990; Venzke *et al.* 1996; Johnson *et al.* 1999; Ponpandian *et al.* 2002; Son *et al.* 2002; Kale *et al.* 2004; Luders *et al.* 2006; Chinnasamy *et al.* 2007; Iliev *et al.* 2011; Datta *et al.* 2010; 2012). Manyetik anizotropiye sahip kristal bir malzeme içinde mıknatıslanma davranışı kendini gösterebilir. Bu durum içsel olarak kristal yapının (manyetik kristal anizotropi) sonucu olabilir ve/veya dışsal etkileri şekil (şekil anizotropi) nedeniyle ortaya çıkabilir. NFO içeren ferro/ferri-manyetik malzemelerin içinde bir kristalografik tercihli yönü, baskın mıknatıslanma yönü olan kolay eksen boyunca hizalanma eğilimindedir. Şekilsel anizotropiden dolayı manyetik iyonlar ve kristal kafesler arasındaki etkileşimler sonucu ortaya çıkan kolay eksen yönünde kristal mıknatıslanma vektörleri yönelmektedir. NFO malzemesi için kolay eksen kristalografik yönü (111)'dir. Polikristal malzemeler rastgele kristalografik düzenden dolayı hiçbir ortalama manyetik anizotropi gösterememektedir. Oysa polikristal NFO malzemesinde tüm tanecikler kolay eksen yönünde yaklaşık olarak paralel bulunmaktadır. Bunun bir sonucu olarak, polikristal manyetik anizotropi göstermektedir ve kristalografik yapı mühendisliği tarafından kolay eksen yönü boyunca manyetik anizotropiyi maksimize etmek mümkün olmaktadır (Cullity and Graham 2009). NFO ince filmler aygıt uygulamaları için avantajlı geometriye sahip olmasına rağmen bu ince filmlerin yönelim özellikleri incelenen sadece birkaç çalışma rapor edilmiştir. Epitaksiyel veya polikristal filmler için, DC püskürtme, kimyasal buhar biriktirme darbeli lazer biriktirme gibi yöntemler kullanılmıştır (Samarasekara *et al.* 1996; Venzke *et al.* 1996; Johnson *et al.* 1999; Rigato *et al.* 2007; Chinnasamy *et al.* 2007; Park *et al.* 2010; Datta *et al.* 2012). Ayrıca polikristal NiFe_2O_4 ince filmler platin kaplanan Si (111) yüzey üzerinde kimyasal çözelti çökeltme yöntemiyle büyütülmüştür (Seifikar *et al.* 2012).

Basit bir MRAM elemanı diğer spintronik cihazlar gibi manyetik tünel kontaklardan (MTK) oluşur, bu yapı iki mikron büyüklüğünde sandviç ferromanyetik (FM) elektrottan ve ince bir yalıtkan bariyerden oluşmaktadır (Dax 1997; Tehrani *et al.* 2000). 90'lı yılların başında oda sıcaklığında MTK'lar, cihazlarda büyük tünel

magnetorezistans keşfinden (TMR) bu yana çok aktif hale gelmiştir (Moodera *et al.* 1995, 1999; Miyazaka and Tezuka 1995; Parkin *et al.* 1999; Moodera and Mathon 1999). MTK'nın anahtarlama değeri ulaşılabilir tünel manyetik direnç (TMR) büyüklüğündedir. Ayrıca, çeşitli manyetik direnç cihazların çalışmasında ve manyetik tünel kontak üretiminde ihtiyaç duyulan uygun malzemelerin üretimi için bazı fiziksel kavramlar hem temel fizik alanı hem de malzeme mühendiliği alanı açısından önemli hale gelmiştir. TMR değerlerini geliştirmek için fermi seviyesinde sadece bir spin yönünde mevcut olan yarı-metalik ferromagnet kullanımı uygun bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Gross 2006).

İki ferromanyetik film arasında bir yalıtkan tabaka bulunan spin bağımlı tünelleme magnetorezistans uygulamaları, dijital depolama aygıtları ve manyetik sensör teknolojileri için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır (Moodera *et al.* 1995; Gallagher *et al.* 1997; Sato and Kobayashi 1997; Daughton 1997). Oda sıcaklığında magnetodirencin %20'den daha fazla olduğu spin tünel kontaklar literatürde mevcuttur (Moodera *et al.* 1998; Parkin *et al.* 1999; Sousa *et al.* 1999). Düşük sıcaklıklarda tünel MR (TMR) büyüklüğü Julliere modeli öngörülere ile yakın bir uyum içerisindedir (Julliere 1975). Bu model, iki ferromanyetik elektrot arasındaki yük taşıyıcıların Fermi enerjisi (E_F) seviyesinde iki spin yönelme durumlarının yoğunluk farkına dayanmaktadır (Stearns 1977). Fermi seviyesinde yüksek spin kutuplaşmasına sahip ferromanyetik elektrot kullanıldığında büyük TMR etkisi tahmin edilmektedir (Alvarado *et al.* 1975). Manyetit (Fe_3O_4), yarı metalik doğası gereği, tünel kontak manyetik elektrot katmanları için potansiyel bir malzeme olması nedeniyle dikkat çekmiştir (Ghosh *et al.* 1998; Li *et al.* 1998; Seneor *et al.* 1999; Van Der Zaag *et al.* 2000; Hong *et al.* 2003). Ayrıca bir ferromanyetik ve antiferromanyetik arasında spin bağımlı tünel malzeme oluşturabileceği önerilmiştir (Minakov 1990).

Manyetitler (Fe_3O_4) ve ferritler %100 spin kutuplaşma özelliği ve yüksek 858 K Curie sıcaklığı (T_c) nedeniyle önemli karakteristik yarı-metaller için ilgi odağı haline gelmiştir (Park *et al.* 1998). Manyetitler katalizör olarak kimyasal sensörlerde, mikrodalga emicilerde, tünel magnetorezistans (TMR) ve dev magnetorezistans (GMR)

cihazlarda kullanımından dolayı teknolojik öneme sahiptir (Eerenstein *et al.* 2002). Ferromanyetik spinel manyetit, fermi düzeyindeki yüksek spin polarizasyonu nedeniyle spin yönelimi yukarı yönlü olanlar metalik ve spin yönelimi aşağı yönlü olanlar yarıiletken spin kanalı oluşturmaktadır (Chang *et al.* 2007) . Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ag gibi katyonlar Fe_3O_4 içinde uygun katyon dağılımı ile Fe katyonu yerine oktahedral (B) ve tetrahedral (A) yerlere yerleşebilmektedir. Böylece manyetitin elektronik ve manyetik özelliklerinde değişiklikler meydana gelebilmektedirler (Varshney and Yogi 2010).

Cu katyon katkılı ferritlerde (Fe_2CuO_4) oksijen iyonları yerlerine Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonları yerleşerek iki farklı kristalografide kübik sıkı paket düzenine sahip olur. Bu katkılı ferrit yapısı $(CuFe_{1-\gamma}) [Cu_{1-\gamma}Fe_{1+\gamma}]BO_4$ olarak temsil edilmektedir. Burada γ inversiyon parametresidir. Genel olarak manyetit spinelinin kübik yapıda görüldüğü bilinmektedir. Fe_2CuO_4 ferrimanyetik olup yaklaşık 780 K gibi bir Neel sıcaklığına sahiptir (Evans and Hafner 1968; Varshney and Yogi 2010).

Katyon iyonu yeralan olan ferritlerde, Cu atomları yapıya oktahedral olarak yerleşirken Zn atomları boşluklara sadece tetrahedral olarak yerleşmektedir (Wang *et al.* 1990; Sorescu *et al.* 1998). Ayrıca, $ZnFe_2O_4$ manyetinde elektriksel iletkenlik Fe iyonları arasındaki elektron transferi ile gerçekleşmektedir. Katkı oranı değeri x olmak üzere oktahedral yerlerde katkılı Zn ferritlerin elektrik direnci katkılama $x \leq 0,035$ altında olduğunda numuneler birinci dereceden Verwey geçiş ortaya koymaktadır. $x=0,035$ için, ikinci dereceden dönüşüm meydana gelir ancak algılanabilir ve daha yüksek katkılama ($0,13 \leq x \leq 0,29$) görülür. Elektriksel direnç için sadece hafif bir varyasyon gösterir (Varshney and Yogi 2010).

Varshney and Yogi (2010) yayınladıkları çalışmada Cu atomlarının manyetit yapı özelliklerini nasıl değiştirdiğini Raman ölçümleri ile anlamaya çalışmışlardır. Önceki Raman spektrumları ile uyumlu oda sıcaklığında beş Raman spektrumunun aktif modlarını ortaya koymuşlardır. Cu katkısı ve Cu katkı yoğunluğu fonksiyonuyla Raman spektrumunda Fe_3O_4 için Raman aktif mod 670 cm^{-1} 'den katkılı Fe_2CuO_4 için 660 cm^{-1} 'e kayarak kademeli değişiklikler göstermiştir. Araştırmacılar elde ettikleri sonuçlar

doğrultusunda Cu^{2+} iyonlarının çoğunlukla oktahedral (B) yerlerde konumlandığını öne sürmüşlerdir.

An *et al.* (2016) tarafından yayınlanan çalışmada Spin-polarize yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) methodu ile kükürt (S) atom katkılama ve adsorpsiyonu sistematik olarak incelenmiştir. Hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001) filminin geometrik ve elektronik özellikleri kullanılarak bir anti-ferromanyetik düzenleme ile en istikrarlı hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001) filmi tanımlanmıştır. Çalışmadan elde edilen veriler doğrultusunda araştırmacılar şu değerlendirmelerde bulunmuşlardır: Film üzerindeki S adsorpsiyonu için, adatom, bir kation görevi gören üç yüzeyle oksijen (O) atomu tarafından oluşturulan eşkenar üçgenin üstünde kalmayı tercih etmektedir. Sülfür (S) katkısıyla oluşan atomik tabaka enerjisi, üst oksitli tabakanın enerjisinden 0,56 eV daha düşüktür. S'yi önceden beklendiği gibi malzemenin içine katkılama ve $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ün bant aralığını değiştirmek zor olmaktadır. Demir oksit bileşiklerin spintronik uygulamaları kadar yaygın diğer bir uygulama alanı da manyetik ve gaz sensörleridir.

Demir oksit malzemesinin gaz sensörü uygulamalarında rolü giderek artmaktadır. Sanayileşme, modernleşme, küreselleşme ve kentleşmedeki artışlara paralel olarak çeşitli kirletici zehirli ve zararlı gazlar imalat sanayi, enerji santralleri, petrol rafinerileri ve araç egzozları tarafından doğaya salınmaktadır. Bunun bir sonucu olarak son 20-30 yıl boyunca, çevre kirliliği büyük ölçüde artmıştır. Dolayısıyla, çevrenin korunması, güvenlik (patlayıcı ve yanıcı gazları tespit etme), gıda endüstrisinde fermantasyon kontrolü, hasta teşhisi ve hastanın izlenmesi gibi bir dizi farklı ihtiyaçlar için gaz algılayıcı aygıtlar (gaz sensörleri) giderek daha önemli hale gelmiştir (Bandgar *et al.* 2015). Bunun bir sonucu olarak 2017 yılında küresel gaz sensörü pazarının yaklaşık 1,7 milyar ABD doları olması ve gelecek yılda %5,1 yıllık bileşik büyüme oranı ile artması beklenmektedir (Sutka and Gross 2016).

Gaz sensörü algılama mekanizması, malzemenin elektriksel, akustik, optik, kütle veya kalorimetrik özelliklerinin değişkenliğine dayanmaktadır. Elektriksel özelliklerin değişkenliğine dayalı algılama basit, hızlı ve daha ucuz olduğu için en çok ilgiyi bu

kısım çekmektedir (Park and Akbar 2003). Algılayıcı konumundaki aygıtları uzaktan algılama amaçlı akıllı aygıtlara uyarlamak için giderek artan bir ihtiyaç bulunmaktadır. Bu taşınabilirlik ve işletim sistemleri ile uyumluluk, elektriksel algılama temelli algılayıcıların daha hızlı geliştirilmesini desteklemektedir. Elektriksel özelliklerde meydana gelen değişiklikleri içeren gaz algılama mekanizması çoğunlukla elektriksel dirençteki değişikliklere dayanmaktadır. En yaygın gaz sensörleri, tek kristalli veya çok kutuplu metal oksit yarıiletkenleri, karbonlar, karbon polimer kompozitleri ve iletken polimerlere dayanmaktadır (Kong *et al.* 2000; Huang and Choi 2007; Schedin *et al.* 2007; Lange *et al.* 2008; Sakale *et al.* 2011; Llobet 2013).

Yapılan farklı gaz algılama malzemelerinin karşılaştırılması sonucunda, metal oksit yarıiletkenlerin hem kolay üretim avantajları hem de karmaşık ölçüm tekniklerine ihtiyaç duyulmadan düşük yoğunluklarda uzun süreli gaz algılama özellikleri bakımından en umut verici malzemeler oldukları öne sürülmüştür. Metal oksit yarıiletken malzemeler gaz sensörü uygulamaları için yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Yarıiletken metal oksit ince filmlerin gaz algılama özellikleri ise ilk olarak 1962'de araştırılmıştır (Seiyama *et al.* 1962). Metal oksit yarıiletken gaz sensörlerinin alternatif bir özelliği, ortam oksijeni ile ters çevrilebilir etkileşimi olması nedeniyle metal oksit yarıiletkenin elektriksel direncini önemli ölçüde değiştirmesidir (Barsan *et al.* 2007). Oksitleyici veya indirgen (indirgeyici) gazlara maruz kaldıktan sonra n-tipi yarıiletken oksitler için direnç sırasıyla artmaktadır veya azalmaktadır; p-tipi oksit yarıiletkenleri için, elektrik direncinde ise n tipi yarıiletken oksitlere göre direnç için bunun tersi bir değişiklik beklenmektedir (Kim and Lee 2014; Sutka and Gross 2016).

Yüzlerce metal oksit malzemeler, gaz algılayıcı cihazlarda aktif tabakalar olarak kalın veya ince film şeklinde büyütülmektedir. Bunlar, ön geçiş metali oksitleri, geçiş metali oksitleri ve geçiş sonrası metal oksitleri olarak üç kategoriye ayrılabilir. Al_2O_3 gibi geçiş öncesi metal oksitler son derece yüksek direnç göstermektedirler. Geçiş öncesi metal oksitler, ne indirgenebilir ne de oksitlenebilirler, geniş bant aralığına sahip geçiş öncesi metal oksit yarıiletkenlerle oluşturulan gaz sensörlerinin elektrik iletkenliğini değiştirmezler (Korotcenkov 2007). TiO_2 , WO_3 , NiO ve Fe_2O_3 gibi geçiş metali

oksitleri, oksidasyon durumunda hemen oksitlenebilirler. Bu durum indirgenebilen çok hassas katyonlara dayanır ve bu nedenle çok hassasdırlar. Ne yazık ki, stokiyometrik bir bileşime sahip spinlerinin kararsızlığı, yarıiletken gaz sensörlerinde bu metallerin kullanımını ciddi şekilde engellemektedir (Korotcenkov 2007). Yarıiletken metal oksit gaz sensörleri sahip oldukları küçük boyutları nedeniyle, Si tabanlı mikroelektronik ve diğer katı hal sensörleriyle karşılaştırıldığında düşük maliyet, hızlı tepki ve yüksek uyumluluk gibi özellikleri pek çok araştırmacının ilgisini çekmektedir (Hsueh *et al.* 2007a, 2007b; Khojier *et al.* 2014; Bandgar *et al.* 2014).

Hematit (α -Fe₂O₃) 2.2 eV bant aralığı ve n-tipi bir yarıiletken olması nedeniyle, amonyak, karbon monoksit, azot dioksit, hidrojen sülfid, aseton, etanol, metil alkol ve propanol gibi çeşitli gazların ve buharların saptanmasında oldukça verimli olmasından dolayı ilgi çeken yarıiletken malzemelerden biridir (Huo *et al.* 2005; Wang *et al.* 2010; Balouria *et al.* 2013; Navale *et al.* 2013; Bandgar *et al.* 2014; Zolghadr *et al.* 2015). Farklı yöntemler ve koşullar kullanılarak çeşitli formlarda hazırlanan α -Fe₂O₃'ün birçok gaza ve buhara karşı hassasiyetine dair birçok araştırma yapılmıştır (Zolghadr *et al.* 2016).

Zolghadr *et al.* (2016) tarafından yapılan çalışmada Fe biriktirme ve çöktürme ile α -Fe₂O₃ ince filmleri üretilerek 600 ve 800°C'de iki sıcaklıkta tavlanmıştır. Bu çalışmada α -Fe₂O₃ ince filmlerinin, CO, H₂S, NH₃, NO₂ gibi zehirli gazları ve C₃H₇OH, CH₃OH ve C₂H₅OH gibi alkollerini tespit etmede kullanımına dair duyarlılık ve seçicilik gibi sensör özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır. Elde edilen bu filmlerin 50-300°C sıcaklık aralığı içinde çeşitli zehirli gazların ve alkollerin mevcut olduğu sistemlerde elektriksel tepkileri ölçülmüştür. α -Fe₂O₃ ince filmlerinin diğer gazlar ve alkollere göre NO₂ gazında 200°C'de daha yüksek seçicilik ve en yüksek duyarlılık gösterdikleri rapor edilmiştir. Ayrıca, 800°C'de tavlanmış α -Fe₂O₃ ince filmleri 200°C çalışma sıcaklığında NO₂ gaz 10 ppm'lik bir algılama limitinde iyi bir kararlılık ve tekrarlanabilirlik göstermiştir (Sutka and Gross 2016).

Araştırmacılar, mevcut oksit tabanlı gaz sensörlerindeki eksiklikleri giderebilmek ve daha düşük yoğunluklarda gazları algılamak veya çapraz hassasiyeti ortadan kaldırmak için, hızlı tepki süresi, yüksek hassasiyet ve seçicilik gibi özellikleri daha etkili gaz sensörü malzemeleri aramaya devam etmektedirler. Spinel ferritler daha çok, mikro elektronik/manyetik cihazlar gibi yüksek frekanslı uygulamalarda kullanılan manyetik malzemeler olarak bilinmektedir (Sugimoto 1999). Gaz algılamada spinel ferritlerin en ilginç noktası kimyasal bileşimleri ve yapılarıdır (Mathew and Juang 2007). Spinel ferritlerde çeşitli geçiş ve geçiş sonrası metal katyonların bir araya getirilmesi, gaz sensörü özellikleri için duyarlılık, seçicilik, hızlı tepki ve uzun süreli kararlılık gibi birçok özelliklerin geliştirilmesi çalışmaları gaz sensörü malzemesi tasarımı için yeni olanaklar oluşturmaktadır (Darshane and Mulla 2010). Son on yılda, çeşitli spinel ferritli gaz sensörlerine dayalı çalışmalar artış göstermiştir. Bu çalışmalarda NiFe_2O_4 , CdFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 ve CuFe_2O_4 gibi spinel ferritler gaz algılama için seçicilikleriyle ve kararlılıklarıyla n-tipi yarıiletken oksitlerden daha fazla öne çıkmaktadırlar (Kapse *et al.* 1991; Gopal *et al.* 1999; Xio-tao 2001; Liu *et al.* 2005; Guo-Ying *et al.* 2007; Zhi-Peng *et al.* 2007). Yukarıda adı geçen spinel ferritler çeşitli gaz algılama uygulamaları için çalışılmışlardır. Gaz sensörü uygulamaları için bu malzemelere genelde az miktarda iyi bir katalizör madde ilave edilerek modifiye edilirler. Darshane *et al.* (2009) Pd katkılı NiFe_2O_4 ve MgFe_2O_4 nanopartiküllerin sıvılaştırılmış petrol gazına (LPG) karşı en yüksek duyarlılığı sergilediğini rapor etmişlerdir.

Spinel ferritler çok fazla gaza duyarlılık göstermektedirler (Sutka and Gross 2016). Çeşitli gazlar için duyarlılığı test edilen bazı spinel ferrit bileşikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir. Çizelge 1.1'de görüldüğü üzere en kolay tespit edilen gazlar sırasıyla H_2O , (Uçucu organik bileşikler) VOC'ler, CO, NH_3 , elemental gazlar ve H_2S 'dir. Çok az spinel ferrit malzemesi NO_2 'yi algılamaktayken, sadece MgFe_2O_4 ferrit bileşiği SO gazını algılayabilmektedir.

Spinel yapı, 32 tetrahedral yerleşim alanı ve 64 oktahedral yerleşim alanı içeren, sıkı paket yapıda oksijen atomlarından oluşan bir kübik kristal sistemidir. Spinel ferrit bileşiklerinde, sırasıyla 8 tetrahedral ve 16 oktahedral bölgede (M^{2+}) (Fe^{3+})₂ O₄'teki

elektriksel nötrallite M^{2+} (metal) ve Fe^{3+} tarafından sağlanmaktadır (Sickafus *et al.* 1999). Tetrahedral ve oktahedral yerler arasındaki M^{2+} ve Fe^{3+} kation dengesine bağlı olarak üç spinel ferrit yapısı oluşabilir. Normal spinel yapıda M^{2+} tetrahedral bölgede bulunurken, Fe^{3+} oktahedral bölgede bulunmaktadır. Ters spinel yapısında Fe^{2+} kationları tetrahedral ve oktahedral yerler arasında eşit olarak dağıtılırken, M^{2+} kationları oktahedral yerlerde bulunmaktadır. Karışık spinel yapısında ise M^{2+} ve Fe^{3+} tetrahedral ve oktahedral yerleri rastgele işgal etmektedir.

Çizelge 1.1. Gaz sensörü olarak çalışılan bazı spinel ferritler (Sutka and Gross 2016)

Spinel Ferritler	Yapı Tipi	Gazlar							
		E. Gazlar	NO _x	SO _x	VOC	CO	NH ₃	H ₂ S	H ₂ O
ZnFe ₂ O ₄	Normal	✓	✓		✓	✓		✓	✓
NiFe ₂ O ₄	Ters	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓
CdFe ₂ O ₄	Normal	✓			✓	✓			
MgFe ₂ O ₄	Ters	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CuFe ₂ O ₄	Ters	✓			✓	✓	✓	✓	✓
CoFe ₂ O ₄	Ters	✓			✓	✓	✓	✓	✓
NiZnFe ₂ O ₄	Karışık				✓		✓	✓	
MgZnFe ₂ O ₄	Karışık	✓			✓	✓			
NiCoFe ₂ O ₄	Ters				✓	✓	✓	✓	
ZnMnFe ₂ O ₄	Karışık				✓	✓			✓
CuMnFe ₂ O ₄	Ters	✓			✓	✓	✓		
MnNiFe ₂ O ₄	Karışık				✓				✓
CuZnFe ₂ O ₄	Karışık								✓
MgCuFe ₂ O ₄	Ters								✓
NiCuZnFe ₂ O ₄	Karışık								✓

Geleneksel olarak, çinko ferrit (ZnFe₂O₄), iki değerlikli Zn²⁺ kationlarının tetrahedral bölgeleri kapladığı normal spinel yapısı olan bir spinel ferrittir. Bununla birlikte, NiFe₂O₄, spinel yapının sekiz-yüzlü bölgelerinde iki değerlikli Ni²⁺ kationları ile ters spinel yapısına sahiptir. Bir başka taraftan, çinko ve nikel ferritlerin birlikte oluşu (Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄) karışık bir spinel ferrit yapısına sahiptir. Bu yapının yerleşim durumu kafes

enerjisine elektrostatik katkıya, katyon yarıçapına, katyon yüküne ve kristal alan etkilerine bağlıdır. Spinellerin katyon dağılımı, çeşitli spektroskopik, kırınım ve manyetizma temelli karakterizasyon yöntemleri ile belirlenir. Bunlar kızılötesi emilim, Raman spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans (NMR), elektron spin/paramanyetik rezonans, nötron kırınımı, Mössbauer spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) gibi yöntemlerdir (Hamdeh *et al.* 1997; Shim *et al.* 2006; Singh *et al.* 2008; Slatineanu *et al.* 2012; Sutka *et al.* 2013a; Lazarević *et al.* 2015; Balagurova *et al.* 2015; Sutka and Gross 2016).

Spinel ferritlerin özellikleri, spinel yapısındaki iki değerli katyonun (Fe^{3+} 'in yanında) doğasına bağlıdır. Spinel yapıdaki katyon yarıçapının boyut aralığı 40-90 pm'dir (Valenzuela 1994). Katyonlar ve bunları çevreleyen oksijen iyonları (oktahedral ve tetrahedral) arasındaki geometri ve iyon bağlanma enerjisindeki farklılıktan dolayı, spinel ferritlerin fiziko kimyasal özellikleri, bileşim, yük durumu ve katyon düzenlemesi ile ayarlanabilmektedir (Kovtunenko 1997). Örneğin, $ZnFe_2O_4$ spinel yapısında normal konumdan (tetrahedral bölgedeki Zn) karışık bir yapıya (hem tetrahedral hem de oktahedral bölgede Zn) katyon konumlandırmasına yapılan değişiklikler, $ZnFe_2O_4$ 'ün özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Normal spineldeki antiferromanyetik düzenin aksine karışık spinel $ZnFe_2O_4$ ferrimanyetik düzeninde, artan manyetik alanda doğrusal olmayan manyetizma sergilemektedir (Druska and Steinike 1999; Hamdeh *et al.* 1997; Jeyadevan *et al.* 1994). Bu durum karışık spinelin geliştirilmiş gaz algılama özellikleri için yeni şartlar getirmektedir. Zn^{2+} katyonlarının düzensizliği oktahedral bölgede $300^\circ C$ 'den yüksek sıcaklıklarda kullanılmasını önlemektedir (Sutka *et al.* 2013a). Gaz sensör uygulaması için $ZnFe_2O_4$ 'ün çalışma sıcaklığı $200^\circ C$ ve $400^\circ C$ arasındadır (Sutka *et al.* 2013b; Sutka and Gross 2016).

Islak kimyasal sentez, gaz sensörleri için nano partikül üretmede tercih edilen sentezleme yoludur. Sol-jel yöntemiyle nano partikül üretimi, birlikte çökeltme yöntemi ve hidrotermal sentez yöntemleri, tüm gaz sensörleri için nano partikül sentezleme yöntemlerinin ~%70'ini temsil eden en popüler yöntemlerdir. Spinel ferrit gaz

sensörlerinin özellikleri sentez koşullarına oldukça bağlıdır. Bu nedenle gaz sensör özellikleri ince filmlerin stokiometri, inversiyon ve nokta kusur yoğunluğuna bağlıdır. Sol-jel yönteminde, metal nitratlar ve indirgeyici katalizörler arasında termal olarak indüklenen kendiliğinden anyonik redoks reaksiyonlarından sonra gözenekli nano partikül kümelenmelerini oluşturmaktadır. Organik indirgeyici katalizörler (glisin, üre veya sitrik asit vb.) kompleks yapıcı ajanlar olarak görev yapmaktadır. Böylece nitrat/kompleks su solüsyonlarının buharlaştırılması ile kuru jel (kserojel) metal iyonlarını etkin bir şekilde çöktürmektedir. Bu sentez, metal nitratları ve organik indirgeyici ajanları suda çözme, su buharlaşmaya kadar karıştırıp ısıtma ve daha sonra kuru jel oluşturma basamaklarından oluşmaktadır. 200°C'nin üzerinde ısıtma, ekzotermik yanmaya, hızlı sıcaklık artışına (1000°C'ye kadar) ve büyük bir kütle kaybına (~%90) neden olmaktadır. Yüksek işlem sıcaklığı, ferritlerin kristalliğinin artmasına ve yüksek yüzey alanlı açık gözenek yapıları oluşturmaktadır. Bu açık gözenek yapıları gaz difüzyonunu arttırmaktadır (Sutka and Gross 2016).

Eş-çöktürme, temel koşullardaki metal tuzlarının sulu solüsyonlarından (klorürler, nitratlar veya sülfatlar) nano partikülleri büyütmek için düşük sıcaklıkta sentez yöntemidir. 100°C'den düşük sıcaklıklarda partikül boyutu ~10 nm'den daha küçüktür. Spinel ferrit nano parçacıklarının boyutu, en-boy oranı, faz saflığı, inversiyon, stokiometri ve nokta kusur konsantrasyonu parametreleri, molarite, sıcaklık, pH ve zaman ile ayarlanmaktadır (Valenzuela *et al.* 2009). Bununla birlikte, eş çöktürme koşulları sabitlendiğinde, ferrit nanoparçacıkların spinel özellikleri neredeyse tamamen tekrarlanabilmektedir. Düşük sentez sıcaklığı nedeniyle, birlikte çöktürme sentez yöntemi, sıklıkla amorf safsızlık fazları ile düşük kristalli ferritler üretmektedir (Olsson *et al.* 2010). Faz saflığı ve kristalliği arttırmak için 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda daha fazla tavlama gerekmektedir. Fazla süreli tavlama gözenekliliği ve ferritlerin özel yüzey alanını azaltmaktadır (Lu *et al.* 2007; Sutka and Gross 2016). Singh *et al.* (2000) yaptıkları çalışmada uygun pH değerlerinde nitrat çözeltilerinden hazırlanan Fe ve Ni oksitleri eş çöktürme ile birbirlerine katılmışlardır. Ni²⁺ iyonlarının mol değeri olarak Fe³⁺ iyonlarının sahip olduğu mol değerinin %6'sı kadarını kullanmışlardır.

Hidrotermal sentez, yüksek kristallik derecesine sahip ferrit üretmek için yüksek sıcaklık ve basınçta eş-çökeltme ile aynı reaksiyon maddeleri kullanılmaktadır (Wang and Kung 2004; Zhen *et al.* 2008; Sertkol vd 2009). Partikül şekli ve boyutu polietilen glikol ve setiltrimetilamonyum bromid (CTAB) gibi yüzey tutma maddeleri veya yüzey aktif cisimler ile kontrol edilmektedir (Tang *et al.* 2004; Rabenau 1985). CTAB destekli hidrotermal sentez, bir boyutlu CoFe_2O_4 yüksek en-boy oranlı nanorodlar elde etmek için kullanılmıştır. Genel olarak, hidrotermal sentezlenen spinel ferrit nanoparçacıkların boyutu, şekli, saflık derecesi ve yapısal özellikleri, kullanılan öncüllerin türüne, yoğunluğuna ve en önemlisi de otoklavdaki basınca bağlıdır (Kohl 1990). Değişken hidrotermal sentez koşulları (pH değeri, sıcaklık ve reaksiyon süresi) şekil anizotropisini ve stoikometrik olmayan bileşiklerin oluşumuna atfedilen farklı bir iletkenliğe yol açabilir (Xiangfeng *et al.* 2007). Hidrotermal teknik ferrit sentezinde verimi en düşük yöntemdir, ancak partikül boyutunu kontrol etmede en yüksek verime sahip yöntemdir (Sutka and Gross 2016). Ayub *et al.* (2001) yaptıkları çalışmada hidrotermal teknikle hazırlanan hematit kafes bölgesine Fe^{3+} yerine çok küçük miktarda Zn^{2+} 'yi katkılarını yapmışlardır. Kafeste çinko varlığı Morin geçiş sıcaklığını 18 K'nin aşağısına çektiğini Mössbauer spektroskopisi kullanarak kanıtlamışlardır.

Son zamanlarda literatürde hematit hazırlanması için metal oksalatların yanmasına dayalı homojen bir alternatif büyütme metodu ortaya çıkmıştır. Da Costa *et al.* (2002) metal oksalat yanmasına dayalı olarak Al-katkılı hematit elde etmişlerdir. Bu yöntemin avantajı Al-içeriği ile parçacık boyutunun azaltılabilmesi ve hematitin çok yaygın olarak kullanılan sulu kimyasal yöntemler tarafından üretilmesidir. Barrero *et al.* (2004) Ni katkılı hematitlerin elde edilmesi için bu yöntemi kullanmışlardır. Hematite yerleşen Ni^{2+} iyonları %5,3 mol'dan az olduğunda Fe^{3+} iyonlarının oksijen ve yapısal boşluk yerlerine yerleşmektedir. Spinel ferrit nanopartikülleri, ferrit esaslı gaz sensörü malzemelerinin hazırlanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Gaz sensörü elemanları genelde, elektrik kontakları için platin tel elektrotlarla birleştirilmiş seramik bir alümina tüp ve tüp içerisinde sabitlenmiş bir ısıtıcı ve sıcaklık kontrolü için kromel alümel termokupl yapılarını içerir. Ferrit nanopartikülleri süspansiyonlardan (terpineol veya gliserol gibi viskoz alkoller içeren) daldırarak kaplama, spin kaplama, ile sensör

elemanları üzerine büyütülmektedirler. Gaz sensörü malzemeleri, daha küçük sensör uygulamalarından önce endüstriyel önemini anlamak için proto tip sistemlerle iyi entegre olmalıdır (Ghaddab *et al.* 2011). Ayrıca altın, gümüş, oksit malzemelerin duyarlılığını artırmak için kullanılmaktadır (Penza *et al.* 1998). Katalizör tabakası kimyasal tutunma sürecini destekler ve böylece gaz moleküllerini azaltan reaksiyon merkezleri kimyasal olarak absorbe olan (soğurulan) oksijenin yoğunluğunu arttırdığı düşünülmektedir. Katalizörler seçiciliği arttırmanın yanı sıra, aynı zamanda algılama tabakasının elektron taşıma özelliklerini modüle eden ve tepki verme özelliğini artıran görevlerde bulunurlar. Etanol gaz sensörleri, gıda paketlenme güvenlik testi için fermantasyon süreçlerinin kontrolünün sağlanması, sarhoş sürücülerini izlemek için araç direksiyon üzerine monte edilmesi gibi birçok alanda uygulanabilmektedir (Costello *et al.* 2000; Zeng *et al.* 2010; Ho *et al.* 1998). Bu sensörlerde genellikle ince film ve kalın film teknolojisi kullanılmaktadır. Ferritlerin gaz algılama özellikleri kimyasal bileşimi, morfolojisi ve işlem sıcaklığı dahil olmak üzere farklı parametreler tarafından etkilenmektedir. Aynı zamanda, ince film şekli temelde bir yüzey algılama durumunda olduğundan daha etkili olması beklenmektedir. Ayrıca, verimli gaz sensörleri için düşük yoğunlukta gaz ve geniş yüzey alanı gerekmektedir. Bu nedenle nano yapıları ferrit kullanan gaz algılama cihazlarının daha iyi performans sergilemesi beklenmektedir (Rao *et al.* 2016).

Rao *et al.* (2016) tarafından yapılan çalışmada püskürtme piroliz tekniği ile büyütülen Pd:NiFe₂O₄ ince filmler gaz indirgeme saptanması için araştırılmıştır. Filmin kristal yapısı X-ışını difraksiyonu (XRD) ile karakterize edilmiştir. Büyütülen filmler metanol, etanol, hidrojen sülfid ve sıvı petrol gazı gibi malzemeler için test edilmiştir ve etanol için daha algılayıcı olduğu bulunmuştur. Bu ince film sensörlerin SQUID VSM kullanılarak ferrimanyetik davranış gösterdiği bulunmuştur. Pd:NiFe₂O₄ ince filmlerinin daha hızlı yanıt ve geri dönme özelliği gösterdikleri belirtilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre araştırmacılar bu sensörlerin uzun sürede kararlı olduğunu, endüstriyel uygulamalar için düşük güç gereksinimi ve düşük üretim maliyeti potansiyeline sahip olduğunu öne sürmüşlerdir.

Üç değerlikli katyonlardan alüminyum (Al^{3+}) 0,675Å olan iyonik yarıçapı ile Fe^{3+} 'ün sahip olduğu 0,69Å iyonik yarıçapa oldukça yakın bir değerdir. Bu nedenle katkılama ile hematitin manyetik özellikleri artırma çalışmaları da dikkat çekmektedir. Ancak yakın iyonik yarıçapı ve aynı değerlik durumu avantajlarına rağmen, alüminyum katkılı Fe_2O_3 manyetik özelliklerine dair çalışmalar son derece sınırlıdır (Jiang *et al.* 2011; Kumar *et al.* 2013; Riaz *et al.* 2014; Akbar *et al.* 2014).

Khana *et al.* (2015) yayınladıkları çalışmada alüminyum (Al) katkılı Fe_2O_3 ince filmlerin sol-jel yöntemi kullanılarak sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Fe^{3+} iyonunu 0,69Å iyonik yarıçapa sahipken ona oldukça yakın Al^{3+} iyonunun 0,675Å yarıçapı vardır. Çalışma sonuçlarına göre alüminyum yoğunluğu arttıkça, katkısız Fe_2O_3 ince filmlerinin mıknatıslanmalarındaki fark nedeniyle net mıknatıslanmanın iki alt kafeste ortaya çıktığı, katkı yoğunluğunun alt kafes manyetik alanları arasındaki dengesizliği arttırdığı ifade edilmiştir. Yani, sadece manyetik doygunluk artışına yol açan durumlar toplam manyetik momenti artırır. Hematit ince filmlerin manyetik özelliklerini arttırmak amacıyla sol-jel yöntemi ile katkısız ve alüminyum katkılı demir oksit ince filmlerin sentezi incelenmiştir. Katkının yoğunluğu %1-9 olarak değişmektedir. Yapısal ve manyetik özelliklerindeki farklılık katkı yoğunluğundaki değişikliklerle ilişkilidir.

$\alpha-Fe_2O_3$ 'in saf hali gaz sensörü uygulamalarında beklenen verimi gösterememektedir. Bu nedenle yapılan çalışmalarda literatürde katkılama işlemleri ile verim artırılmaya çalışılmaktadır. Cu katkı maddesi $\alpha-Fe_2O_3$ mikro yapıların gaz algılama özelliklerini iyileştirmek için kullanılmıştır (Sun *et al.* 2014). Au/ $\alpha-Fe_2O_3$ asetona karşı saf $\alpha-Fe_2O_3$ 'ten çok daha iyi hassasiyet göstermiştir (Gunawan *et al.* 2012). Nadir toprak elementi olan erbiyum (Er), gaz sensörlerinde kullanılan malzemelerin özelliklerini arttırmak için kullanılmaktadır (Zhang *et al.* 2011; Zhang *et al.* 2013). $Er_2O_3-Fe_2O_3$ nanotüplerin sensörleri iyi seçiciliğe ve uzun süreli stabiliteye ve hızlı cevap verme özelliğine sahiptir.

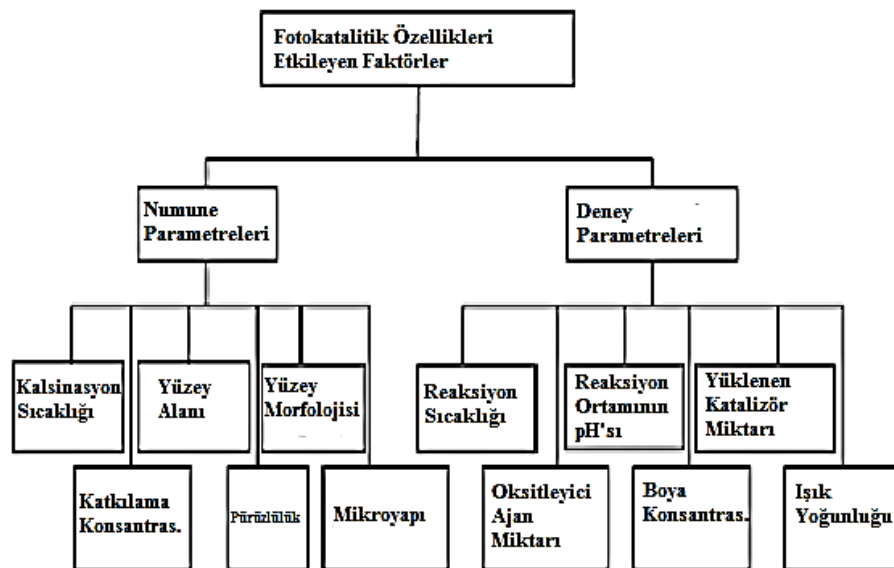
Chang-Bai *et al.* (2015) tarafından yayınlanan çalışmada saf α -Fe₂O₃ ve Er₂O₃-Fe₂O₃ nanotüpler elektrospinning teknoloji kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Hazırlanan numuneler için gaz algılama özellikleri araştırılmıştır. Sonuç olarak Er₂O₃-Fe₂O₃ nanotüplerin etanole çok daha duyarlı olduğu belirtilmiştir. 10 ppm etanol için 240°C çalışma sıcaklığında Er₂O₃-Fe₂O₃ nanotüplerin tepki değeri 21'dir. Çalışma sonucunda Er₂O₃-Fe₂O₃ nanotüplerin tepki değerinin, yanıt değeri 1,5 olan saf α -Fe₂O₃ nanotüplerden 14 kat daha büyük olarak ifade edilmiştir.

Metal oksit yarıiletken gaz sensörlerinin gaz tepkisi, soy metal nano parçacıklarının eklenmesiyle iyileşmektedir (Kohl 1990; Sutka *et al.* 2012). Soy metaller tarafından spinel ferritlerin hassasiyeti elektronik olarak (Ag veya Pd) veya kimyasal olarak (Pt veya Au) elde edilmektedir (; Liu *et al.* 2004; Kapse *et al.* 2009; Kadu *et al.* 2009; Darshanea and Mulla 2010). Elektronik hassaslaştırıcılar, yüzeydeki elektron boşluk yük tabakasını tüketir ve ayrıca gaz tepki hacmini artırır. Kimyasal duyarlılaştırıcılar, sensörlerin direncini değiştirmeden yüzeydeki test gazının katalitik oksidasyonunu kolaylaştırır (Yamazoe 1991). Soy metaller gaz tepkisini ve algılayıcılığını artırırken çalışma sıcaklığını düşürmektedir. 1.5 Au'nun, NiFe₂O₄'ün H₂S'ye olan gaz tepkisini büyüklük sırasıyla arttırdığı gösterilmiştir. Pt metali katkısı NiFe₂O₄ sensörünün çalışma sıcaklığını 300°C'den 240°C'ye düşürür (Liu *et al.* 2004). Bir başka çalışmada ise, MgFe₂O₄'e katkı edilen Pd nanopartikülleri çeşitli gazlara olan gaz tepkisini ve LPG'ye karşı seçiciliğini artırırken, çalışma sıcaklığını düşürmüştür (Darshanea and Mulla 2010). Ayrıca Ni_{0.6} Zn_{0.4}Fe₂O₄ için ağırlıkça %1,5 Pd'nin katkalanması, etanol için tepki, seçicilik ve tepki süresini arttırmıştır. Pd metalinin Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ yapısına katkılıandığında, çalışma sıcaklığı 300°C'den 230°C'ye düşürmüştür (Kadu *et al.* 2009; Sutka and Gross 2016).

Dünyada enerji ihtiyacının artmasına paralel olarak demir oksit ve katkılı demir oksit bileşiklerinin fotoelektrokimyasal (PEC) uygulamalar açısından önemi gitikçe artmış olup günümüz ihtiyaçlarını karşılamak için çalışılan bir araştırma konusu olmuştur.

Güneş yeryüzünde hayatın devamı için temel enerji kaynağıdır. Güneş enerjisi kullanımı için en önemli doğal yöntem karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) kullanılarak karbonhidrat ve oksijen gazı (O_2) üretimi amacıyla bitkilerin fotosentez işlemidir. Bizim gün içindeki enerji gereksinimlerimizin en büyük payı fosil yakıtlar tarafından karşılanmaktadır. Ancak bunlar yenilenebilir enerji kaynakları olmadığından dolayı sınırlı kullanıma sahiptir (Mishra *et al.* 2015).

Gelecekteki enerji ihtiyacını karşılamada alternatif enerji kaynaklarını kullanarak enerji elde etmek ve özellikle güneş enerjisini kullanmak için farklı teknikler bulunması araştırmacıları bu yönde çalışmalar yapmaya yönlendirmektedir. Güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmek için en yaygın yöntem fotovoltaiik (PV) güneş hücreleridir. Bu proses yarıiletkenlerin görünür ışıkla aydınlatılarak çiftleşmemiş elektronların elektrik enerjisi üretmesi şeklinde gelişmektedir. Ancak fotovoltaiik hücrelerin verimliliği taşıyıcı rekombinasyonu sınırlıdır. Bu sorunun üstesinden gelmek için, araştırmacılar güneş ışığı kullanarak H_2O 'dan fotokataliz ile enerji üreterek yakıt hücrelerinde kullanılacak hidrojeni (H_2) üretmek için uygun yöntemler bulmaya çalışmaktadırlar (Mishra *et al.* 2015). Şekil 1.2'de malzemelerin fotokatalitik özelliklerini etkileyen parametreler verilmiştir.



Şekil 1.2. Malzemelerin fotokatalitik özelliklerini etkileyen parametreler (Mishra *et al.* 2015)

Fotokatalitik yenilenebilir enerji ve çevre iyileştirme uygulama alanlarında pek çok araştırmacının ilgisini çekmektedir. Ultraviyole (UV) görünür ışık varlığında fotokatalitik özellik gösteren birçok malzeme bulunmaktadır. Bununla birlikte, bu malzemelerin kullanımı güneş ışığının UV kısmı ile sınırlıdır. Güneş enerjisi kullanarak fotokatalitik uygulamalar için α -Fe₂O₃ sahip olduğu düşük bant aralığı ~2,2 eV değeri nedeniyle TiO₂, ZnO vb, gibi diğer geleneksel malzemelerden daha çok avantaja sahiptir. Bunun sonucu olarak Fe₂O₃ görünür güneş spektrumunun büyük bir kısmını absorbe edebilmektedir (absorbans kenarı dalga boyu ~600 nm). Sulu ortamda kimyasal kararlılığa sahip olması, düşük maliyeti, doğada bol bulunması, toksik olmaması ve Fe₂O₃ yapısının fotokatalitik uygulamalarda su ayrıştırma işlemleri için önemli bir malzeme olarak nitelendirilmesini sağlamaktadır. Fe₂O₃ kullanımı sırasında oluşan yüksek elektron-hol (e-h) rekombinasyon etkisi, düşük difüzyon uzunluğu anomalilerden dolayı çalışmalar oldukça kısıtlıdır (Mishra *et al.* 2015).

Özellikle Alfa (α) demir oksit ya da hematit fotoelektrokimyasal hücrelerde foto anot oluşturmak için mükemmel bir malzemedir. Hematit iletim ve valans bantların pozisyonu nedeniyle bir n-tipi yarıiletken ve su oksidasyonu gerçekleştirme yeteneğine sahiptir. Hematitin en çarpıcı özelliği kendine has istikrarlı nötr ve bazik solüsyonlar ile üretilebilmesidir. Ayrıca, hematit malzemesi toprakta bol bulunur ve güneş spektrumunun yaklaşık %40'ını absorbe edebilmesine izin veren bant aralığı enerjisine (2,0-2,2 eV) sahiptir. Bununla birlikte, su oksidasyonu için hematit elektrotların performansı, sahip oldukları zayıf yük iletim özellikleri ile sınırlıdır. Hematit malzemelerde düşük iletkenlik ve düşük yük taşıyıcı hareketliliği vardır.

Liu *et al.* (2012) tarafından yapılan çalışmada Ni katkılı Fe₂O₃ ince filmler elektrodpozisyon yöntemi ile büyütülmüştür. Elektrolit içindeki Ni molar oranları (Ni/(Ni+Fe)) ayarlanarak Fe₂O₃ ince filmler için yüksek performanslı yük taşıma özelliği iyileştirilmeye çalışılmıştır. Bu durum örgü içinde Ni katkı atomlarının yük rekombinasyon etkisini azaltmasına atfedilmiştir. Ni katkılı Fe₂O₃ filmlerin katkılama düzeyine bakılmaksızın tüm örnekler için bant aralığı yaklaşık 1,9-2,2 eV arasında bulunmuştur.

Son zamanlarda malzemelerin fotoçevrim etkinliğini arttırmak amacıyla sentezlenen TiO_2 nanorods, TiO_2 nanorods/Si, ZnO nanoteller/Si gibi malzemelerin yüksek bant aralığının değerine sahip olması görünür ışık soğurma verimini önlediği belirtilmektedir (Cho *et al.* 2011; Shi *et al.* 2011; Sun *et al.* 2012). $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ malzemesi 3D nanorod/nanotel uygulamaları için oldukça uygun bir adaydır. CO_2 yapısı $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ için uygun bir katkı olup, kristal örgü içine girebilmektedir. Çünkü Fe_2O_3 'ün katkı enerji seviyesini şekillendirmektedir ve bant aralığının daralmasından dolayı yük taşıyıcı

rekombinasyonu azalmaktadır (Singh *et al.* 2009). Ayrıca, diğer yarıiletkenler ile Fe_2O_3 'in heteroeklem oluşturması elektron boşluk çiftlerinin ayrılmasını artırmaktadır. Bu yöntem fotoçevrim verimliliği için etkili bir durum oluşturmaktadır (Mayer *et al.* 2012).

Bilim adamları endüstriyel tehlikeli atıkla kirlenen sular gibi çevre kirliliği konuları üzerine de çalışmaktadırlar. Yaygın kirleticiler olarak klorlanmış, klorlanmamış alifatik ve aromatik bileşikler, organik boyalar, yüzey aktif maddeler, deterjanlar, böcek ilaçları, herbisitler, dezenfeksiyon yan uçucu organik bileşikler, plastikler, ağır metaller, NO_x , SO_x , CO, NH_3 gibi zehirli organik bileşikler ve patojenler (bakteri, mantar ve virüsler) olarak sıralanmaktadır (Vinu and Madrast *et al.* 2010). Suların remediasyonu için pek çok yöntem bulunmakla birlikte hiçbiri tam olarak su arıtması yapamamıştır. Ayrıca, işlemler çok yavaş olmakla birlikte pH kontrolü ve yüksek sıcaklık gerektirmektedir. Bu sorunlar, bir ışık kaynağı tarafından oluşturulan yüksek ölçüde reaktif üretimini içeren gelişmiş bir oksitleme işlemi yöntemi ile çözülmüştür (Atul *et al.* 2013). Bu yöntem kirleticiler ile reaksiyona girerek ürünlerin basit, zararsız hale getirilmesine dayanır. Malzemelerin fotokatalitik özelliği nedeniyle H_2 üretimi, yapay fotosentez, atık su arıtma, zehirli gazların çıkarılması hava ve boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) gibi çeşitli alanlarda araştırmalar yapılmıştır (Arabatzis *et al.* 2003; Sonawane and Dongare 2006; Ni *et al.* 2007; Maeda and Domen 2007; Pavasupree *et al.* 2008; Mo *et al.* 2009; Sun *et al.* 2010; Barroso *et al.* 2012; Concepcion *et al.* 2012; Bora *et al.* 2013; Lin *et al.* 2013; Wang *et al.* 2014; Mishra *et al.* 2015).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Giriş

Atomik düzeyde yüklü parçacıkların hareketi sonucunda ortaya çıkan etki magnetizmanın kaynağıdır. Elektronların çekirdek yörüngesindeki dairesel hareketi ve spinlerinden kaynaklı sahip olduğu açısal momentumun sebep olduğu manyetik momentler neticesinde bir manyetik alan oluşur. Çok elektronlu bir atomda toplam manyetik moment elektronların spin ve yörünge hareketlerine karşılık gelen momentlerin ayrı ayrı vektörel olarak toplanmasıdır. Atomun tam dolu alt yörüngelerinde spinden ileri gelen ve yörüngesel manyetik momentlerin toplamı sıfır olduğundan manyetik katkı tam dolu olmayan dış yörüngelerdeki çiftlenmemiş elektronlardan kaynaklanır. Ayrıca elektronunkine kıyasla çekirdek manyetik momentinin çok küçük olmasından dolayı atomun oluşturduğu manyetik alan ve bir malzemenin manyetik özelliklerinin belirlenmesinde çekirdeğin katkısı çok küçük olup ihmal edilebilir (Cullity 2009). Bir malzemenin birim hacmindeki net manyetik momentine M magnetizasyon vektörü denir. Buna göre alan şiddeti H olan bir manyetik alanda M magnetizasyonuna sahip bir malzeme içerisinde toplam B manyetik akı yoğunluğu veya manyetik indüksiyon; $B=H+4\pi M$ ile verilir. Burada H manyetik alan şiddeti için Oersted (Oe), B manyetik akı yoğunluğu için Gauss (G) ve M magnetizasyonu için $\text{erg G}^{-1}\text{cm}^{-3}$ veya emu cm^{-3} birimleri kullanılır. Bir malzemede oluşan M magnetizasyon veya malzeme içerisindeki B manyetik akı yoğunluğu malzemeye uygulanan H alan şiddeti ile değişir, bu değişim malzemenin manyetik özellikleri hakkında önemli bilgiler verir. Buna göre bir malzemenin uygulanan manyetik alan şiddeti başına mıknatıslanma durumu χ manyetik duyunluk olarak $\chi=M/H$ ile tanımlanır.

Bir malzemenin uygulanan manyetik alana karşı verdiği tepki, manyetik alanın malzeme içerisine ne kadar nüfuz ettiğinin bir ölçüsü olan ve $\mu =B/H$ ile tanımlanan μ manyetik geçirgenliği ile de belirlenebilir. Her malzeme için farklı değerde olan μ manyetik geçirgenlik katsayısının boşluğun manyetik geçirgenlik katsayısı olan μ_0 'a

bölünmesi ile $\mu_r = \mu / \mu_0$ o malzeme için μ_r bağıl manyetik geçirgenlik katsayısı tanımlanabilir. Manyetik malzemelerin davranışlarını belirlemede kullanılan iki önemli parametre olan manyetik duygunluk χ ve manyetik geçirgenlik μ arasında $\mu_r = 1 + 4\pi\chi$ gibi bir ilişki vardır.

Manyetik malzemeler için, malzemedeki atomların manyetik momentlerinin birbirleriyle etkileşme durumuna ve bu etkileşmenin cinsine bağlı olarak farklı manyetik özellikler gösterirler. Manyetik momentlerin birbirinden bağımsız biçimde dış alana tepki vermesi diamagnetizma ve paramagnetizmaya neden olur. Bu manyetik momentlerin birbirleriyle kısa veya uzun mesafede etkili olabilen “değiş-tokuş” etkileşmeleri manyetik alan içindeki etkileşim durumuna bağlı olarak ferromanyetik, antiferromanyetik veya ferrimanyetik davranışın ortaya çıkmasına neden olur. Bu durum manyetizmanın kaynağı hakkında ipucu vermektedir (Bozorth 1959). Manyetik malzemelerin gösterdiği farklı manyetik özelliklerin ortaya çıkmasında, malzemenin manyetik duygunluğunun büyüklüğü, ortamın sıcaklığı ve uygulanan dış manyetik alanın özelliği belirleyici değerlerdir. Manyetik malzemeler uygulanan bir dış manyetik alanda farklı manyetik özellikler gösterir. Manyetik malzemelerin özellikleri, diamagnetizma, paramagnetizma, ferromagnetizma, antiferromagnetizma ve ferrimagnetizma olarak sınıflandırılmaktadır.

2.2. Manyetik Malzemelerin Özellikleri

2.2.1. Diamagnetizma

Tüm elektronları, yörünge ve spinleri toplam manyetik momenti sıfır yapacak şekilde yönelmiş atomlardan oluşan malzemelerde görülmektedir. Bir dış manyetik alan altında çiftlenmiş elektronlar malzeme içindeki toplam alanı azaltacak şekilde yörüngesel hareketlerini değiştirerek, atomda net bir manyetik moment meydana getirir ve sonuçta malzeme içerisinde zıt yönde zayıf bir manyetik alan oluşturur (Langevin 1905). Sıcaklıktan bağımsız olarak, dışarıdan uygulanan alan şiddeti ile doğru orantılı olduğundan diamanyetik malzemeler negatif, küçük ve sabit bir manyetik duygunluk

değeriyle bilinirler. Aslında tüm diğer manyetik malzemelerin atomlarının kapalı iç kabuklardaki elektron davranışlarıyla belli oranda diamanyetik özellik gösterirler. Ancak bu zayıf davranış malzemenin baskın manyetik özellikleri yanında ihmal edilmektedir. Diamanyetik malzemeler de bağıl manyetik geçirgenlik katsayısı 1'den biraz küçüktür ($\mu_r < 1$). Bakır, gümüş, bizmut ve karbon gibi malzemeler diamanyetik özellik göstermektedirler.

Çizelge 2.1. Çeşitli diamanyetik malzemelerin manyetik geçirgenlikleri

Diamanyetik Malzemeler	Manyetik Geçirgenlik, μ (emu/gr) * 10^{-6}
Su	-0,72
Buz	-0,70
Gümüş	-0,18
Altın	-0,14
Kalsiyum Karbonat	-0,38
Tuz	-0,52
Kuvara	-0,50
Bakır Oksit	-0,14

2.2.2. Paramanyetizma

Net manyetik momenti sıfırdan farklı olacak şekilde çiftlenmemiş elektron içeren atomların birbirinden bağımsız olarak davranışı sonucu ortaya çıkan bir manyetik özelliştir. Paramanyetik bir malzemede dış manyetik alan uygulanmadığında atomik manyetik momentlerin ısı enerjisi etkisiyle rastgele yönelmesi sonucu net manyetizasyon sıfır iken, bir dış manyetik alan altında manyetik momentlerin birbirinden bağımsız şekilde kısmen alan yönünde yönelmesiyle küçük ve pozitif net bir manyetizasyon oluşumuna sebep olur. Malzeme sıcaklığının artmasıyla ısı enerjisi artar ve dolayısıyla malzeme atomlarının manyetik momentlerinin rastgele yönelme eğilimleri artarak manyetizasyonun azalmasına neden olur. Bu durum Curie yasası ya da daha genel haliyle Curie-Weiss yasası $\chi = C/(T-\theta)$ olarak bilinir ve bu yasa manyetik duygunluğun

sıcaklıkla ters orantılı olarak değiştiğini ifade eder (Weiss 1907). Eşitlikde θ , paramanyetik malzeme atomları arasındaki olası zayıf etkileşmelerin bir ölçüsü olan sıcaklık boyutunda bir parametredir. Paramanyetik malzemeler bağıl manyetik geçirgenlikleri 1'den biraz yüksek ($\mu_r > 1$) olan malzemelerdir. Alüminyum ve mangan paramanyetik malzemelerdir.

Çizelge 2.2. Çeşitli paramanyetik malzemelerin manyetik geçirgenlikleri

Paramanyetik Malzemeler	Manyetik Geçirgenlik, μ (emu/gr) * 10
Fayalit (Fe_2SiO_4)	100
Piroksen (FeSiO_4)	73
Biyotit	53-76
Grona	31-159
Amfiboller	13-75
Bakır Oksit (CuO)	3,25
Manganez Karbonat	100
Manganez Hidroksit	152

2.2.3. Ferromanyetizma

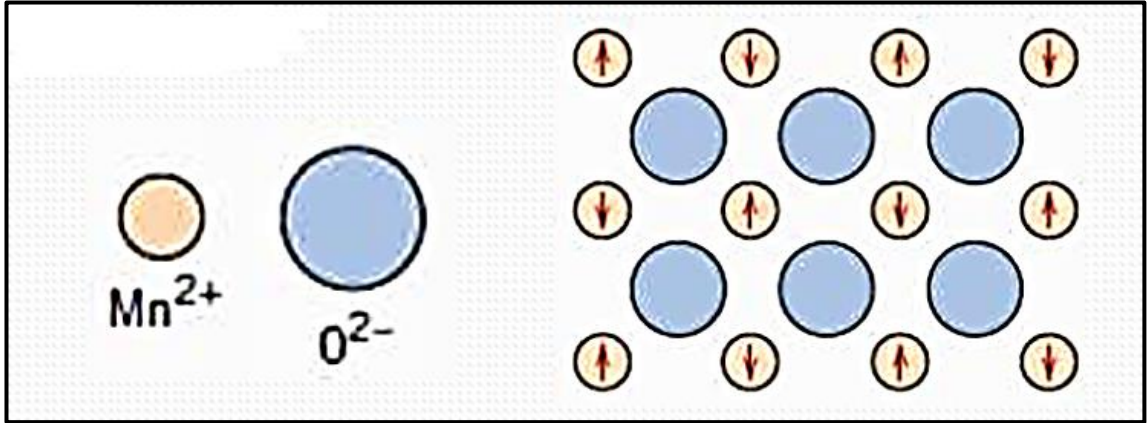
Net manyetik momente sahip malzeme atomlarının, aralarında elektron değiş-tokuşuna dayanan ve elektrostatik kökenli olan kuvvetli “değiş-tokuş etkileşmeleri” ile etkileşerek dış manyetik alan altında birlikte hareketten kaynaklanan manyetizma türüdür. Ferromanyetik malzemelerde pozitif değiş-tokuş etkileşmeleriyle etkileşen manyetik momentler birbirleriyle aynı yönde yöneldiğinden, oda sıcaklığında malzemelerde kalıcı bir manyetizasyon oluşmaktadır (Weiss 1906). Bu malzemelerde paramanyetik malzemelere göre çok daha büyük olan manyetik duygunluk, geniş bir sıcaklık aralığında sabit kalırken, T_C “Curie sıcaklığı” adı verilen kritik bir sıcaklık değerinin üzerinde Curie-Weiss yasasına uyacak şekilde hızla azalır ve malzeme

paramanyetik faza geçer. Malzemeler için bu durum sıcaklıkla artan ısı enerjisinin manyetik momentler arasındaki etkileşmelerden daha güçlü olmasıyla açıklanabilir. Ferromanyetik malzemeler bağlı manyetik geçirgenlikleri 1'den çok yüksek ($\mu_r \gg 1$) olan malzemelerdir. Demir, nikel, kobalt ferromanyetik malzemelere örnektir.

2.2.4. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik malzemelerde ferromanyetik malzemelerde olan durumun aksine komşu manyetik momentler negatif değiş-tokuş etkileşmeleri sonucu birbirlerine zıt yönde yönelmişlerdir. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda bir dış manyetik alan altında dahi malzemenin net magnetizasyon değeri sıfıra yakındır. Antiferromanyetik malzemelerde ferromanyetik malzemelerdeki T_C "Curie sıcaklığı" benzer şekilde T_N , "Neel sıcaklığı" adı verilen kritik bir sıcaklığın üzerinde ısı enerjisinin manyetik momentler arasındaki etkileşmelere baskın çıkmasıyla söz konusu manyetik düzen bozulur ve malzeme paramanyetik faza dönüşür. Antiferromanyetik malzemelerde T_N sıcaklığının altında sıcaklıkla artan küçük bir manyetik duygunluk söz konusu iken, manyetik duygunluk T_N sıcaklığının üzerinde Curie-Weiss yasasına uyacak şekilde sıcaklıkla azalır (Neel 1932).

MnO iyonik karaktere sahip seramik bir malzemedir ve antiferromanyetizma özelliği sergiler. Hem spin dipol momentleri hem de yörünge momentleri birbirlerini tamamen sildiklerinden O^{2-} iyonlarının net bir manyetik momenti yoktur. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, Mn^{2+} iyonlarının elektron spin hareketinden kaynaklanan net bir manyetik momenti vardır. Mn^{2+} iyonları kristal yapıda komşu iyonların momentleri zıt olacak şekilde dizilirler.

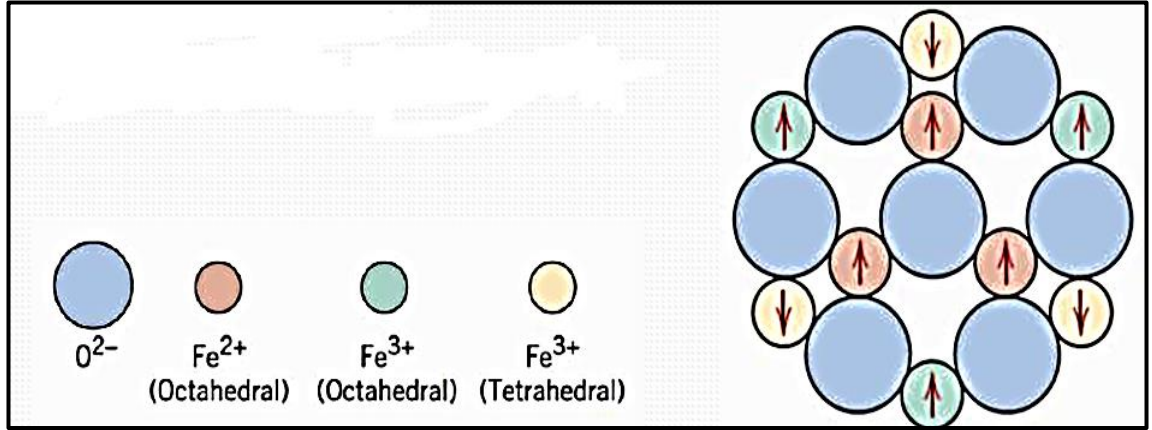


Şekil 2.1. MnO'nun antiferromanyetizma sergilemesi.

2.2.5. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik malzemelerde antiferromanyetik malzemelerdekine benzer şekilde komşu manyetik momentlerin birbirlerine zıt yönde yöneldiği bir manyetik düzen söz konusudur. Ancak bu zıt yönlü momentlerin eşit büyüklükte olmamasından dolayı malzeme net bir kalıcı magnetizasyona sahiptir ve bu anlamda ferromanyetik malzemelerdekine benzer bir manyetik davranış gözlenir. Yine ferromanyetik malzemelerde olduğu gibi ferrimanyetik malzemeler de kritik Curie sıcaklığının üzerinde paramanyetik özellik gösterirler (Neel 1948). Bazı seramikler ferrimanyetizma denen kalıcı bir mıknatıslanma sergilerler. Farklı manyetik momente sahip malzemelerin atomik mıknatıslanmaları birbirlerini yok etmezler.

Şekil 2.3'de bağıl manyetik moment katsayısı $\mu_r \gg 1$ ($\mu_r = 10^3$ gibi) manyetit (Fe_3O_4) malzemesine ait şema gösterilmektedir. Bu malzemede Fe iyonları 1:2 oranında hem 2^+ hem de 3^+ valans hallerinde mevcuttur. Herbir Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonu için sırasıyla 4 ve 5 Bohr magnetona denk net bir spin manyetik momentleri mevcuttur. O^{2-} iyonları ise manyetik olarak nötrdür. Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları arasında karakter itibarı ile antiferromanyetizma özelliğine benzeyen zıt spin etkileşimleri bulunur. Bir malzemede net ferrimanyetik moment elektronların spin momentlerinin birbirlerini tam anlamıyla yok edemediklerinden kaynaklanmaktadır.

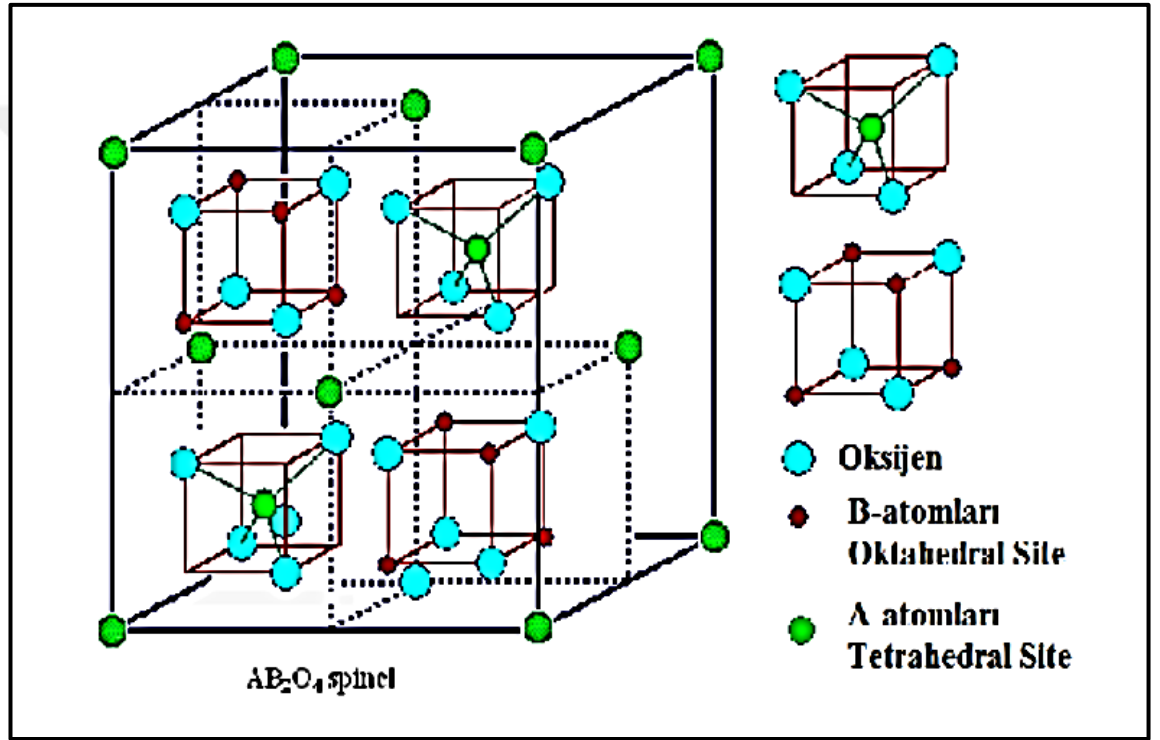


Şekil 2.2. Fe₃O₄'de Fe iyonları 1:2 oranında mevcut olan hem +2 hem de +3 valans halleri

Ferro ve ferrimanyetik malzemelerin makroskopik manyetik karakterleri birbirine benzer. Net manyetik momentlerin kaynağı her ikisi için ayırt edici özelliktir. Ferrimanyetizma özellikleri kübik ferritlerde görülür. Bu iyonik katıların kimyasal formülü MFe₂O₄ şeklinde ifade edilir. Buradaki M (+2 veya +3 değerlikli) birkaç metalden birini temsil etmektedir. Prototip ferrit için magnetit malzemesini, Fe₃O₄ olarak düşünebiliriz. Ferrimanyetizma, maddede paramanyetik atomlar tarafından iki veya daha fazla türde moment oluşturulması durumunda gözlenebilen bir özelliktir. Farklı değerlerdeki momentlerin zıt yönlerde dizilişlerinden bu momentlerin farklarına eşit bir moment doğar, böylece ferrimanyetizma ortaya çıkar. Ferrimanyetik maddeler ferromanyetiklere benzer şekilde oda sıcaklığında kendiliğinden manyetizasyonu olan endüstriyel açıdan önemli manyetik malzemelerdir.

Spinel, Neel (1948) tarafından, ferritlerin manyetizasyonunu anlatmak üzere ortaya atıldığı fiziksel bir terimdir. Bu tür malzemelerde manyetik iyonlar, A ve B atomları olmak üzere örgü noktalarında yer alırlar. A atomları, örgü noktalarındaki manyetik iyon yukarı spin yönelimine, B atomları, örgü noktalarında manyetik iyon aşağı spin yönelimine sahip olduklarını gösterir. A ve B atomlarının örgü noktalarında yer alan manyetik iyonların sayıları ve manyetik momentleri farklı olduğundan net bir manyetizasyon olduğu ifade edilmiştir (Wolf 1961). Ferrit malzemeler ile çeşitli polimerler kompozit oluşturularak elektromanyetik soğurucular yapılmakta ve oldukça

başarılı sonuçlar elde edilmektedir (Naito and Suetake 1971; Kim *et al.* 1991; Shin and Oh 1993; Verma *et al.* 2002, 2003; Lim *et al.* 2003; Yüzcelik 2003; Jiu *et al.* 2004; Penga *et al.* 2004; Meshram *et al.* 2004; Chen *et al.* 2004, 2007; Peng *et al.* 2005; Abbas *et al.* 2006, 2007; Lee *et al.* 2007; Xie *et al.* 2007; Kakirde *et al.* 2008; Bueno *et al.* 2008; Lima *et al.* 2008; Dosoudil *et al.* 2008; Wu *et al.* 2008; Zhao *et al.* 2009; Li *et al.* 2009; Zhao *et al.* 2009).

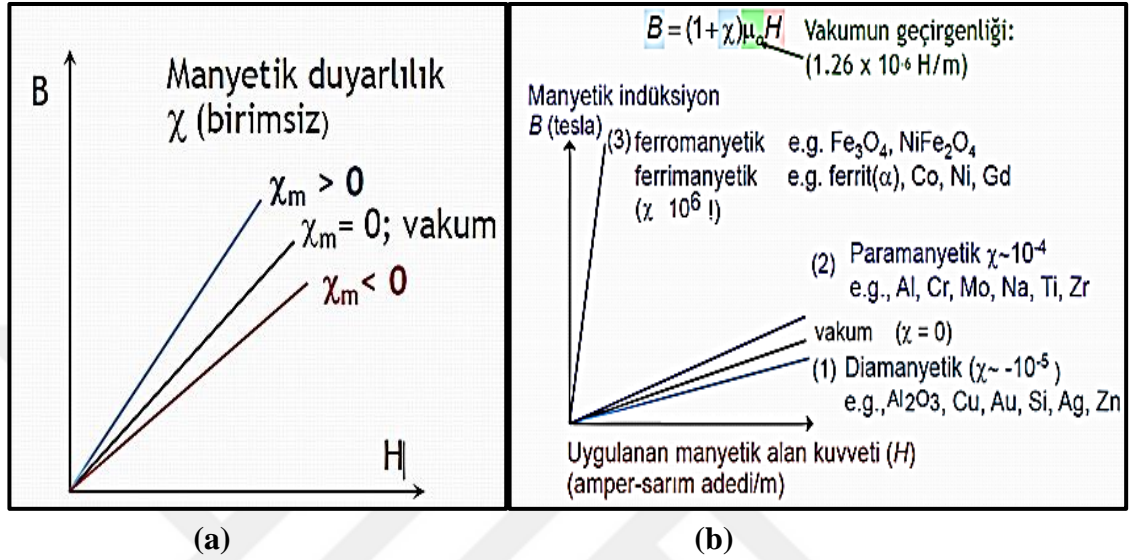


Şekil 2.3. Spinel yapıların gösterimi (Meshram *et al.* 2004)

Şeki 2.3'te gösterildiği gibi, spinel ferritlerin yapılarında 32 oksijen anyonu birim hücrede sıkı paketli kübik yapıda köşelerde bulunurlar. 16 Fe^{+3} iyonları ve 8 Fe^{+2} iyonları toplam 24 metal katyonlarının 8 tanesi tetrahedral konumda ve 16 tanesi ise oktohedral konumda yer almaktadırlar (Gorter 1954; Singhal *et al.* 2005).

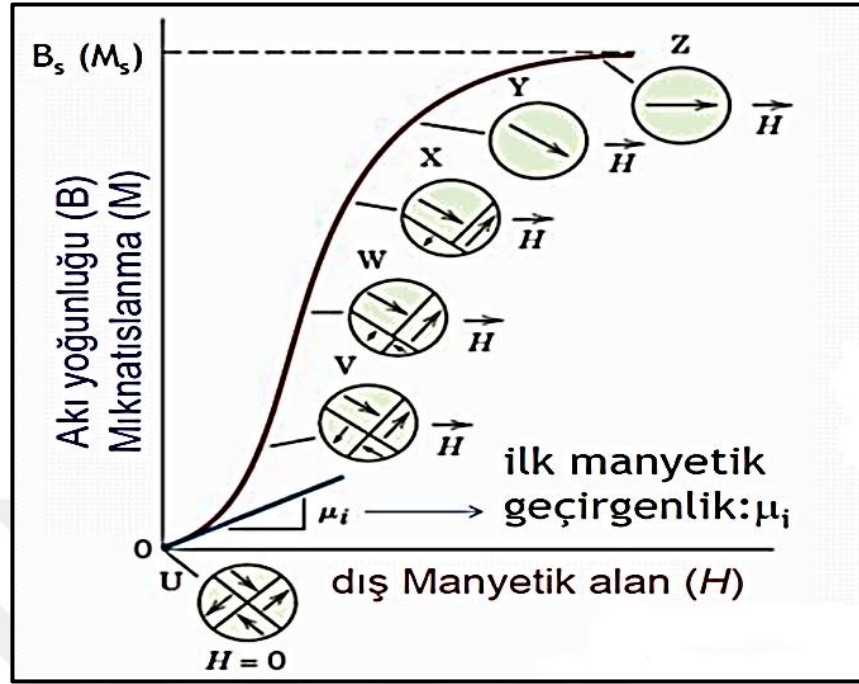
Genel olarak; bir malzemenin bağlı manyetik geçirgenliği ya da manyetik geçirgenliği, o malzemenin indüklenme derecesinin ya da bir dış H alanında B alanının oluşturulmasının kolaylığının ölçüsüdür. Hem manyetik geçirgenlik ve hem de duyarlık

değeri için uygulanan manyetik alana bağlı olarak Şekil 2.4'te ki gibi grafiklendirilebilir.



Şekil 2.4. a) Manyetik duyarlılığın manyetik indüksiyona bağlılığı. b) Manyetik geçirgenliğin manyetik indüksiyona bağlılığı

Manyetik malzemelerin özellikleri malzemenin B-H histeresis eğrisinden belirlenir. Malzemeye H manyetik alanı uygulanır ve bunun sonucu olan B manyetik ölçülmektedir. Ferro-ferrimanyetik bir malzemede B-H davranışı Doygunluk akı yoğunluğu, B_s , Mıknatıslanma, M_s Ferro ve ferrimanyetik malzemeler için akı yoğunluğu, B ve alan şiddeti, H lineer değil, yani dış alanla paralel yönlendirilen adacıklar (domenler) yönlendirilmeyenlere göre daha hızlı büyümektedir.

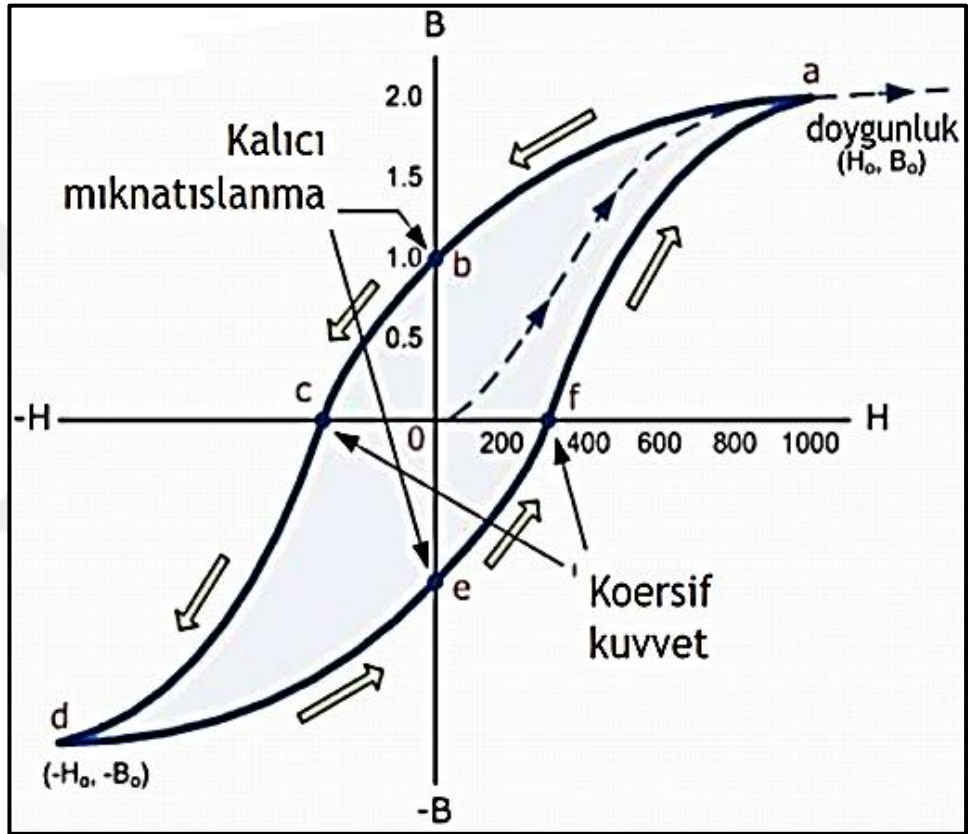


Şekil 2.5. Dış manyetik alanda histerize eğrisinin domeyn hareketine bağlı kademeli değişimi

H arttıkça B önce yavaşça daha sonra süratle artmaya başlar ve en sonunda bu artış sona erer ve B, H'den bağımsız hale gelmektedir. B'nin aldığı en yüksek değere doygunluk akı yoğunluğu (B_s), buna denk gelen miknatıslanmaya ise doygunluk miknatıslanması denir. B ve H eğrisinin eğimi manyetik geçirgenlik olduğundan, manyetik geçirgenlik H ile değişir ve ona bağlıdır. B ve H eğrisinin $H=0$ noktasındaki eğimi ilk geçirgenlik (başlangıç permeability) bir malzeme parametresidir. H alanı etkisi altında domeynler şekil ve boyut değiştirirler. Başlangıçta domeynlerin momentleri rastgele yönlenmiştir ve bu nedenle net bir miknatıslanma olmaz. Dışardan uygulanan alana paralel yönelen domeynler diğerlerinden daha fazla büyümektedir ve onların yerini almaktadır. Alan şiddetinin artması ile en sonunda parça alan ile aynı yönlenmede tek bir domeyn haline gelmektedir. Bu domeyn H alanı ile birlikte yönlendiğinde doygunluk gerçekleşmektedir.

Doygunluk noktasından itibaren H alan şiddeti alanın yönü değiştirilerek azaltıldığında B-H eğrisi orijinal çizgisini takip etmez. B alanının uygulanan H alanının gerisinde

kalması veya daha yavaş değişmesi ile bir histeresis etkisi oluşmaktadır. H alanı sıfırlandığında parçada hala bir miktar mıknatıslanma vardır. Buna remanens veya remanens akı yoğunluğu (B_r) denir. Bir dış manyetik alan (H) olmaksızın malzeme mıknatıslanmış olarak kalır. Mıknatıslanma alan ters yönde H_c (koersif kuvvet) değerine ulaştığında sıfırlanmaktadır.



Şekil 2.6. Manyetik histeresis eğrisinin bir tam dönüşü

Histeresis davranışı ve kalıcı mıknatıslanma domeyn sınırlarının hareketi ile açıklanabilir. Alan yönünün doygunluktan itibaren tersine döndürülmesi ile domeyn yapısının değişim süreci de tersine döner. İlk anda, tersine dönen alanla tek bir domeynin rotasyonu gerçekleşir. Daha sonra yeni alanla birlikte yönlenmiş manyetik momentleri olan domeynler oluşur ve bunlar daha önceki domeynlerin yerini alarak büyür. Bu mekanizmada kritik olan manyetik alanın ters yönde büyümesi sırasında domeyn sınırlarının hareketlenmesi direnç konusudur. B'nin H değişime ayak

uyduramaması ve geri kalmasının ve bir histerisiz etkisi ortaya çıkmasının nedeni bu dirençtir. Uygulanan alan sıfırlandığında yapıda hala hatırı sayılır miktarda daha önceki alana göre yönlenmiş domeynler bulunur. Remanens (B_r) bu şekilde ortaya çıkar. Parçadaki alanı sıfıra düşürmek için, orijinal alanınkine ters yönde, H_c şiddetinde bir dış H alanı uygulamak gerekir. H_c 'ye koersivite veya koersif kuvvet denir. Ters yönde alan uygulanmasına devam edildikçe en sonunda ters yönde doyunluk elde edilir. Alanın ikinci kez yön değiştirmesiyle tekrar ilk doyunluk mıknatıslanma noktasına ulaşılır ve B-H çevrimi bir histerisiz etkisi içerecek şekilde tamamlanmış olur. Bu çevrimde negatif remanens ($-B_r$) ve pozitif koersivite ($+H_c$) değerleri de mevcuttur. Ferro ve ferrimanyetik malzemelerdeki tipik lineer olmayan bir histerisiz davranışı iken, paramanyetik ve diamanyetik malzemelerde B'nin H ile değişimi lineerdir.

Gerek ferromanyetik gerek ferrimanyetik malzemeler histerisiz eğrilerinin karakterine göre ya sert ya da yumuşak olarak tanımlanırlar. Histerisiz eğrisi içinde kalan alan B-H çevriminde malzemenin birim hacminde manyetik enerji kaybını temsil eder. Bu manyetik enerji kaybı malzeme içinde ısınma şeklinde gerçekleşir ve malzeme sıcaklığı artar.

2.3. Yumuşak Manyetik Malzemeler

Histeresis eğrisi içinde kalan alan küçük olmalıdır ve tipik olarak bu eğri ince ve dar olmalıdır. Bu durumda yumuşak manyetik malzemeler yüksek bir erken geçirgenlik ve düşük koersivite sahibi olmalıdır. Bu özelliklere sahip bir malzeme oldukça zayıf bir alan uygulaması ile doyunluk manyetizasyonuna ulaşabilir (kolayca manyetize ve demanyetize olabilir). Kolay mıknatıslanır ve mıknatıslanmaları kolay kaybolur. Ayrıca manyetik geçirgenlikleri yüksektir, kalıcı mıknatıslanmaları düşüktür ve yok edici manyetik alan kuvvetleri küçüktür. Yumuşak manyetik malzemeler alternatif manyetik alanlara maruz kalan ve bu nedenle enerji kayıpları az olması gereken cihazlarda kullanılırlar. Genelde transformatörlerde, elektrik motorlarında, jeneratörlerde, dinamolarda ve anahtarlı devrelerde yaygın olarak kullanılırlar.

Demir metali, yumuşak manyetik bir malzemedir. Doygunluk akı yoğunluğu veya mıknatıslanma sadece malzeme bileşimi tarafından belirlenir. Örneğin kübik ferritlerde, FeO–Fe₂O’de Fe²⁺ metal iyonunun Ni²⁺ gibi divalent metal iyonu ile yer değiştirmesi doygunluk mıknatıslanmasını değiştirecektir. Ancak histerisiz eğrisinin şeklini belirleyen duyarlılık ve koersivite (H_c) bileşimden ziyade yapısal değişkenlerden etkilenir. Düşük bir koersivite değeri manyetik alanın şiddeti ve/veya yönü değiştiğinde domeyn sınırlarının kolayca hareket edebilmesi demektir. Manyetik malzemede manyetik olmayan bir fazın partikülleri veya boşlukları vb. yapısal hatalar domeyn sınırlarının hareketini engelleyerek koersiviteyi arttırlar. Dolayısıyla yumuşak manyetik malzemelerde bu gibi hatalar bulunmamalıdır. Yumuşak manyetik malzemeler için önemli bir diğer özellik elektrik direncidir.

Histeresis enerji kayıplarına ilave olarak, manyetik malzemelerde zamanla manyetik alan şiddeti ve yönündeki değişiklikle Eddy akımları oluşur ve enerji kaybına yol açar. Yumuşak manyetik malzemelerde Eddy akım kayıpları, elektriksel direnci arttırarak en aza indirgenebilir. Bu nedenle ferromanyetik malzemeler saf demir yerine katı eriyik alaşımlarından (Fe-Si ve Fe-Ni alaşımları) imal edilir. Doğal yalıtkan oldukları için seramik ferritler yumuşak manyetik malzemelere gerek duyulan uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar. Ancak oldukça küçük duyarlılıkları olduğu için kullanımları sınırlıdır. Yumuşak manyetik malzemelerin histerisiz kayıpları bazı uygulamalar için manyetik alanda bir ısıl işlemlerle daha da küçültülebilir.

Özellikle transformatör çekirdeklerinde kolayca mıknatıslanıp, bu mıknatıslanmayı kolayca kaybeden yumuşak manyetik malzemelerin kullanılması gerekir. İdeal olanı, manyetik anizotropik olan tek kristallerin kullanılmasıdır. Ancak tek kristallerin üretimi maliyetlidir. Bunun yerine haddeleme ile yönlenme sağlanmış elektrik sacları kullanılır. Hadde ile kolay mıknatıslanma yönü uygulanan manyetik alana paralel olacak şekilde üretilen elektrik sacları ile tek kristaller kadar olmasa da, çekirdek kayıpları sınırlıdır.

2.4. Sert Manyetik Malzemeler

Yüksek bir remanens, koersivite ve doygunluk akı yoğunluğuna ilave olarak düşük bir erken geçirgenlik ve geniş bir histerisize sahip olmalıdır. Bu malzemelerin kalıcı manyetiklikleri yüksektir, yok edici manyetik alan kuvvetleri büyüktür.

Sert manyetik malzemelerin mıknatıslanmaları kalıcı olduğu ve uzun zaman korunduğu, elektrik enerjisi kullanılmadığı ve ısınma yaşanmadığı için elektro mıknatıslardan çok daha üstündürler. Anizotropik yapıları sayesinde oldukça yüksek bir koersif kuvvete sahipler. Fakat enerji çarpanları düşüktür. Hammaddesinin bol olması, kolay bulunması ve ucuza maledilesi yönünden bu malzemeleri cazip hale getirmektedir.

Geleneksel kalıcı mıknatıs çeşitleri:

- **Çelik:** Karbon, alaşım ve paslanmaz türde çeşitleri vardır.
- **Alnico:** Alüminyum, Nikel ve Kobaltın demir esasıyla karıştırılması ile elde edilir.
- **Ferrit:** Fe_2O_3 ihtiva eder. Manyetik özellikleri çok kolay bir biçimde kullanılmasını mümkün kılar.
- **Mıknatıs taşı:** İlk kalıcı mıknatıs ve doğada Fe_3O_4 şeklinde bulunurlar.
- **Manyetik karbon çeliği:** Dömen hareketlerini sınırlamak üzere uygun ısıl işleme karbür çökeltileri oluşturmaları için W ve/veya Cr ile alaşımlanmış çeliklerdir.
- **Alnico Mıknatısları:** (Al, Co ve Ni) ilk modern mıknatıslardır. Yüksek Curie sıcaklıkları ($\sim 850^\circ C$) sayesinde günümüzde hala kullanılıyorlardır.
- **Kobalt Platin mıknatısları:** Daha üstün manyetik özellikleri ve korozyon dirençleri biyomedikal uygulamalarda kullanılmasını sağlar, fakat pahalıdırlar.
- **Sert ferritler:** ($BaFe_{12}O_{19}$ / $SrFe_{12}O_{19}$) son yıllarda en önemli ticari kalıcı mıknatıslardır.

Sert manyetik malzemelerin en önemli uygulama alanlarından biri motorlardır. Sert mıknatıs kullanan motorlar elektro mıknatıs kullananlardan çok daha küçüktür. Sert mıknatıslar küçük aletlerin motor uygulamalarında oldukça caziptir. Ayrıca, kablosuz

matkaplarda, vidalama ünitelerinde, otomobillerde cam silceklerinde, su püskürtücülerinde, kontak devrelerinde, havalandırma sistemlerinde, kayıt cihazlarında, saatlerde sert mıknatıslar tercih edilmektedir. Sert mıknatıslardan yararlanan diğer uygulamalar arasında audio sistemlerindeki hoparlörler, kulaklıklar, bilgisayar donanımları da vardır.

Bilgi depolama işlerinde manyetik malzemeler önemlidir. Dijital bilginin saklanması manyetik kayıtlar yegane teknoloji haline gelmiştir.

- Masaüstü ve diz üstü bilgisayarlar, ipod ve MP3 çalıcılar, yüksek tanımlı video kayıt cihazları, kredi kartları ve benzeri disk saklama ortamlarının yaygınlığı manyetik malzemelerin önemini ortaya koymaktadır.
- Bilgisayarlarda ise, öncelikli depolama işleri için yarıiletken malzemeler ön plandadır; manyetik hard diskler daha fazla bilgiyi daha ekonomik saklayabildikleri için ikincil depolama işlemlerinde kullanılırlar.
- Ancak manyetik kayıt ve depolama işinde transfer hızları daha yavaştır.
- Manyetik depolamada bilgiler + ve – mıknatıslanma seviyelerine denk gelecek şekilde “1” ve “0” olarak dijital olarak saklanırlar.
- Bu transfer (yazma) ve kaydedileni alma (okuma) işlemi okuma ve yazma kısımları olan bir kayıt sistemi tarafından gerçekleştirilir.

2.5. Demir Oksitli Bileşiklerin Özellikleri ve Farklı Fazları

Demir yeryüzünde en bol bulunan metaldir. Bu element, Antik çağda olduğu gibi, sayısız yapısal malzemenin temeli olarak medeniyetimizin gelişiminde rol oynamıştır. Demir oksitler (Pigment uygulamaları hariç (Schwertmann and Cornell 2007) ve ilgili korozyon prosesleri uzun süredir sıkıntı olarak görülmektedir. Bununla birlikte, son yıllarda, demir oksitler, tıp, (Vallet-Regi *et al.* 2003; Cheng *et al.* 2005) biyoloji, (Steinhoff *et al.* 1991; Levy *et al.* 2002) kataliz, (Duret 2005; Jorand Sartoretti *et al.* 2005) fotovoltaiik, [William *et al.* 2004] ve yanıcı gaz sensörleri (Chen *et al.* 2005; Hu *et al.* 2007) gibi çeşitli alanlarda son derece kullanışlı malzemeler olarak giderek daha

çok incelenen bir malzeme olmuştur. Oksitlenmiş demir susuz veya sulu olarak sınıflandırılabilir. On beş tane demir oksit vardır; oksit hidroksitler ve hidroksitler bugüne kadar bilinenlerdir. Demirin en yaygın susuz oksitlerinden biri, dört kristal faz oluşturan üç değerlikli demir oksitlerdir (Schwertmann and Cornell 2003). Doğada, demir (III) oksitler mineral hematit (α -Fe₂O₃) ve maghemit (γ -Fe₂O₃) olarak bulunurlar. Hem hematit hem de maghemit, bulk ve nanokristal formlarda bulunur (Petridis 2002). Doğada gözlenen nadiren diğer iki form, yalnızca nanokristal formda bulunan β -fazlı ve ϵ -fazlı Fe₂O₃'dür (Machala *et al.* 2011). Fe₂O₃'ün kristal fazlarının yanında, amorf Fe₂O₃ fazının da var olduğu bilinir (Petridis 2002). Üç değerlikli demir oksitlerin yanı sıra, demir (II) oksit (FeO) doğada wüstit mineral olarak görülür. Doğal olarak meydana gelen wüstit (FeO)[Fe₂O₃] veya Fe₃O₄ formülü ile manyetit adı verilen bir mineral oluşturmak için Fe₂O₃'e yapısına bağlanır. Suyun mevcudiyetinde ferrik oksitler Fe₂O₃·_x(OH)_{2x} genel formülü ile FeO (OH) veya FeOOH (Schwertmann and Cornell 2003) gibi basitleştirilmiş bir formülle verilir. Doğal oluşan mineraller olarak, hidratlı ferrik oksitler, termodinamik olarak tercih edilen α fazı (goetit), β fazı (akaganez) ve γ fazı (lepidokrosit) olarak bulunurlar. Feroksihyte adı verilen FeO'nun (OH) δ fazı, derin Pasifik Okyanusunun yüksek basınç ve düşük sıcaklık ortamında gözlenmiştir (Chukhrov *et al.* 1976). Feroksihyte, havaya maruz kalındığında kendiliğinden goetite dönüşür. Fe₅HO₈4H₂O'nun, ferrihidrit olarak adlandırılan zayıf kristal faz olarak var olduğu bilinmektedir. Demir oksit sisteminin bir özelliği, farklı evreler arasında olası karşılıklı değişimlerin çeşitliliğine sahiptir. Oksijen varlığında goetit ve hematit bu sistemde termodinamik olarak en kararlı bileşiklerdir ve bu nedenle birçok dönüşüm yolunun son üyesidir (Schwertmann and Cornell 2003). Fe₂O₃'ün dönüşümü mekanik veya ısı ile indüklenebilir. Mekanik aktivasyon, yüksek basınçlı muamele veya öğütme ile sağlanabilirken, ısı işlem izotermal veya dinamik ısıtmayı içermektedir. Fe₂O₃ dönüşümü mekanizması sadece uygulanan fiziko kimyasal koşullara değil aynı zamanda ferrik oksit örneğin (kristaller, nanopartikül, nanokompozit, ince film, kaplanmış partiküller vb.) yapısına bağlıdır (Machala *et al.* 2011). Dönüşümün sonucunda önemli bir etkiye sahip olan diğer faktörler arasında parçacıkların iç özellikleri ve kristalize derecesi bulunur. Kaplamalar, (Varadwaj *et al.* 2004) matrisler üzerine çökeltme, partikül topaklanma derecesi ve parçacıkların boyut dağılımı gibi dış parametreler de demir oksit faz geçişinde önemli bir rol oynamaktadır. Demir oksitlerin

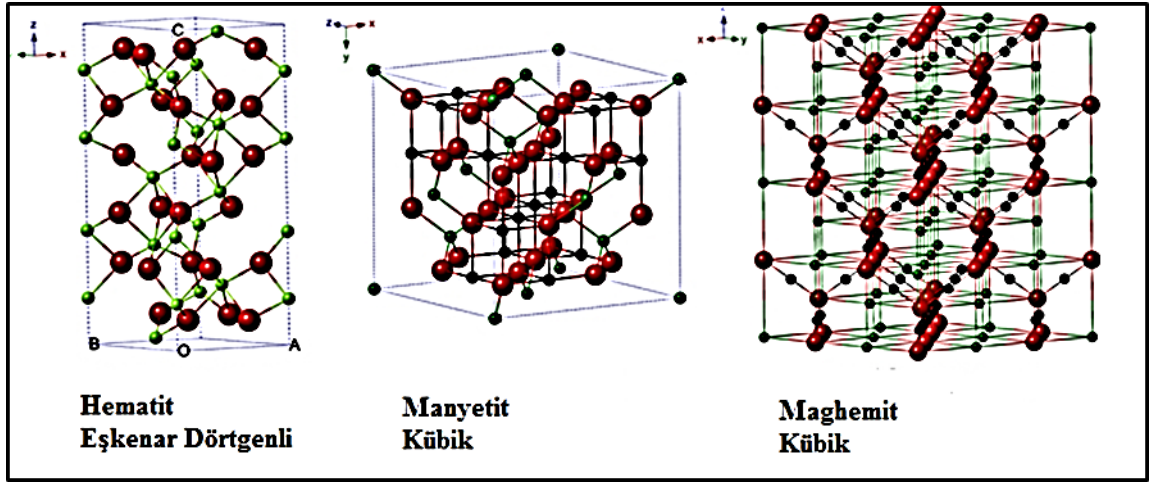
IR spektrumları, manyetizma ve çözülme gibi özellikleri morfoloji ve boyutlarından etkilenmiştir (Schwertmann and Cornell 2003; Schwertmann and Cornell 2007). Demir oksitler, belirli bir uygulama için ayarlanabilir. Bazı morfolojiler endüstriyel uygulamalar için tercih edilirler. Örneğin manyetik bantlar için maghemit iğneleri gereklidir, çünkü imalat işlemi sırasında güçlü bir manyetik alanda yönlendirilebilirler ve kayıt sırasında arka plandaki gürültüyü azaltırlar (Ludwig *et al.* 1993; Schwertmann and Cornell 2003). Öte yandan, boya maddelerinde kullanılan demir oksit pigmentleri, fırça darbesiyle kendilerini yönlendiren etkiye eğilimli olduklarından küp şekline olmalıdırlar. Demir oksitler tarafından ortaya konulan şekil ve ebat aralığı, büyüme ortamını, özelliklerini büyük ölçüde yansıtır (Schwertmann and Cornell 2003; Schwertmann and Cornell 2007).

2.5.1. Hematit (α -Fe₂O₃)

Mineralojik formunda, hematit çelik gri, beyazdan gri-beyaza, mavimsi tonlarda yansıyan ışıkta ise yansımalar ile karakteristik derin kan-kırmızı renktedir. α -Fe₂O₃ nanokristali kırmızıdır (Ling *et al.* 2011). α -Fe₂O₃ kristal yapısı korundum tipi rombohedral merkezli bir altıgen hücredir. α -Fe₂O₃, R3c uzay grubuna aittir (Petridis 2002; Schwertmann and Cornell 2003). α -Fe₂O₃ kristal yapısının taban düzlemi, iki adet birbirine nüfuz eden manyetik alt tabaka içermektedir. Morin eşiğinin ~250 K (TM) altında, yer alan katyon olmaksızın hem yığın (bulk) hem de saf α -Fe₂O₃, ideal bir antiferromanyetik olarak davranırlar ve manyetik momentler elektrik alan gradyanı boyunca uzanır (neredeyse α -Fe₂O₃ c-kristalografik eksen boyunca yönlendirilir). Yaklaşık 240°C'de, elektron spinleri yaklaşık olarak α -Fe₂O₃ asal düzleminde uzanacak şekilde ~90° ile yönlendirilir (Morin 1950; Artman *et al.* 1965). α -Fe₂O₃ ayrıca, (TM) Morin eşiğinin altındaki antiferromanyetik ve yaklaşık 950 K'lık Neel sıcaklığından (TN), önce sadece zayıf olarak ferromanyetiktir ve bundan sonra hematit paramanyetik hale gelir (Machala *et al.* 2011). α -Fe₂O₃, manyetik geçişlerin sıcaklık değerlerini de içeren manyetik özellikleri ve parçacık boyutları, basınç, dış manyetik alanlar, kafes kusurları, yabancı madde varlığı, yüzey fenomeni ve özellikle iyon değiştirme gibi birçok faktörden büyük ölçüde etkilenebilir (Petridis 2002). α -Fe₂O₃, eskiden beri

kırmızı bir pigment ve mücevher malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. α -Fe₂O₃, tüm demir oksitlerin en kararlı fazı olanıdır ve ortam koşullarında n-tipi bir yarıiletken olarak davranır (Wu 2006). Son yıllarda α -Fe₂O₃, oksijen gazının (Wu 2006) ve diğer uçucu organik bileşiklerin (VOC) saptanması gibi yeni uygulamalar için araştırılmıştır (Huo *et al.* 2005; Wu 2006; Machala *et al.* 2011). α -Fe₂O₃ esaslı sensörler, gazların varlığında yüzey direncini değiştirir; Bir su redoks katalizörü (Klahr *et al.* 2012) olarak ve diğerleri arasında bir fotovoltajik malzeme (Bjorksten *et al.* 1994) olarak kullanılabilir. α -Fe₂O₃, güneş pilleri için fotoelektrot olarak bazı önemli avantajlara sahiptir. Örneğin α -Fe₂O₃, yığın (bulk) halinde α -Fe₂O₃ için 2,2 eV ve nanokristalin form için 2,10 eV'lik bir bant aralığına sahiptir; α -Fe₂O₃, korozyona karşı çok dirençlidir ve ticari olarak nispeten düşük bir maliyetle bulunur.

α -Fe₂O₃'in yapısı altı oksijen atomu ile çevrelenmiş bir demir atomundan oluşan hexagonal kristal yapısına sahiptir. α -Fe₂O₃ yapısı görünür ışık bölgesinde sarı ışık bölgesinden, UV bölgeye kadar soğurma özelliğine sahiptir. Ayrıca α -Fe₂O₃ turuncu bölgeden kızılötesi bölgeye kadar geniş bir elektromanyetik ışık bölgesini soğurur. α -Fe₂O₃ örgü parametreleri, a=5,0356 nm, c=13,7489 nm olan korindon (Al₂O₃) yapısındadır. α -Fe₂O₃ içinde oksit iyonları (O²⁻) bir sıkı paket örgüde (001) düzlemi boyunca hexagonal yapıda düzenlenir. Oysa oktahedral boşlukların üçte ikisi (001) asal düzlemleri boyunca (Fe³⁺) katyonları tarafından işgal edilmektedir. Tetrahedral yerler işgal edilmemektedir. α -Fe₂O₃, C_{3v} simetri sergiler ve iki farklı Fe-O bağ uzunluğu bulunmaktadır (Chen *et al.* 2002; Cornell *et al.* 2003). Hematitin manyetik özellikleri fotoelektrokimyasal performansla direkt etki etmesede, demirin spin yapılandırması hematitin optoelektronik ve yük taşıma özelliklerini etkiler. α -Fe₂O₃ foton soğurması kızıl ötesi spektral bölgede başlar, (a, soğurma katsayısı, 10³ cm⁻¹) Fe³⁺ iyonu, kristal bölgesinde (Galuzza *et al.* 1998) iki d orbitali enerji seviyelerine ayrılır yakın zayıf soğurma bantları arasındaki elektron geçişi nedeniyle soğurma olur. Bant aralığı analizinde bir Tauc eğrisiyle α -Fe₂O₃ bant aralığı için d orbitalerinden d orbitalerine geçişler yapının doğasını gösterir ve yalnızca Fe (3d), için O (2p) doğrudan geçişi kapsayan bant aralığı >3,2 eV durumunda oluşur (Kennedy and Frese 1978; Marusak and Messier 1980; Debnath and Anderson 1982).



Şekil 2.7. Demir oksitin farklı yapıları

Genellikle, diğer demir oksit dönüşümlerinin son ürünüdür (Craik 1975; Bhowmik *et al.* 2010; Zhang *et al.* 2012; Yogi and Varshney 2013). Özellikle oksijenin 1400 K'de buharlaşması önemlidir ve α -Fe₂O₃ 1550 K sıcaklıkta manyetit yapıya dönüşmektedir (Craik 1975; Shwarsstein *et al.* 2009; Suresh *et al.* 2012; Monti *et al.* 2012; Kumar *et al.* 2013). α -Fe₂O₃ Morin sıcaklık olarak bilinen geçiş sıcaklığının altında antiferromanyetizma özellik göstermeye eğilimli olup, bu sıcaklığın üzerinde 0.1 gauss.cm³g⁻¹ doygunlukta zayıf parazit ferromanyetizma özellik göstermektedir. Güçlü bir etkileşim değişim alanına göre 10°C altında, eksen boyunca spin [111] yönünde hizalanmıştır. Morin sıcaklığı parçacık büyüklüğüne bağlıdır. Bu sıcaklık üzerinde anizotropi alanında asal düzlemine dönüşümü sınırlanmaktadır; bu durum anizotropi değişkeni çok az da olsa partikül boyutu azalması ile azalır. Hematit zayıf ferromanyetik özelliği nedeniyle oda sıcaklığında olan 0.4 Am²/kg ile eğimli spin manyetik doygunluğa sahiptir (Craik 1975). Antiferromanyetik durumuna göre 260 K'de (Morin sıcaklık TM) bir faz geçişine uğramaktadır. 956 K hematit Neel sıcaklığı yukarısında paramanyetik özellik göstermektedir (Craik 1975).

Hematitin manyetik özellikleri katyon yerleri, kristal büyüklüğü ve kristal boyutu gibi parametrelere bağlıdır. Kristal büyüklüğünün azalması Morin sıcaklığını düşürür ve en az 8-20 nm büyüklükte partiküller tamamen yok olur. Zayıf kristallenme katyon değiştirme Neel ve Morin sıcaklıklarını düşürür (Craik 1975).

Neel ve Morin sıcaklıkları arasındaki malzemenin elektriksel iletkenliği, katkı atomlarının olmadığı durumda çok kötüdür. Bu örgü yerleri arasında atlama termal aktivasyon gerektirir bu aralıktaki yük taşıyıcıların çok düşük sürüklenme hareketlilikleri sonucu olduğu düşünülmektedir. Hematit için iletkenlik oldukça anizotropik özelliğe sahiptir, aynı zamanda bu özellik deneysel ve teorik olarak doğrulanmıştır. Bu durum onun antiferromanyetik yapısı ile açıklanabilmektedir (Craik 1975; Shwarsstein *et al.* 2009; Iwata *et al.* 2009; Jiang *et al.* 2011; Suresh *et al.* 2012; Monti *et al.* 2012; Kumar *et al.* 2013; Akbar *et al.* 2015).

2.5.2. Maghemit (γ - Fe_2O_3)

Maghemit (γ - Fe_2O_3), kırmızı-kahverengi bir bileşiktir ve ikinci en kararlı Demir (III) oksit polimorfudur. Yığın (bulk) γ - Fe_2O_3 'ün bant aralığı 2,43 eV ve nanokristalin formun 2,22 eV dir. γ - Fe_2O_3 , en çok bilinen Fe_2O_3 polimorflarındandır, basit sentezi ve nano boyut indirgenmiş cisimlerinde ilginç manyetik karakteristikleri nedeniyle en önemli, faydalı ve pratik olarak kabul edilen malzemelerdendir (Machala *et al.* 2011). γ - Fe_2O_3 , doğal olarak topraklarda bulunan, yapısal olarak ilişkili olduğu manyetit (Fe_3O_4)'in yapısının hava koşulları etkisiyle oluşan ürünü olarak bulunur (Schwertmann and Cornell 2003). Fe_3O_4 gibi, maghemitte trahedral ve octahedral gibi iki eş değerlikli olmayan kristalografik pozisyonlarda katyonlar içerir: Fe_3O_4 'ün aksine, γ - Fe_2O_3 'ün kristal yapısı, boş katyon bölgelerini barındırır; Artan pozitif yükünü telafi etmek için genellikle oktahedral pozisyonlarda ortaya çıkar (Machala *et al.* 2011). Fe_3O_4 'te hem Fe^{+2} hem de Fe^{+3} katyonları mevcutken, γ - Fe_2O_3 tüm demir katyonları üç değerliklidir. Manyetit / maghemit hücrelerinin yük nötrallliği, katyon boşluklarının varlığı ile garanti altına alınır (Grau-Crespo *et al.* 2010) Bu nedenle, bu katyon boşluğu γ - Fe_2O_3 için en az üç farklı kristal simetriye neden olur: (i) kübik boşluk-düzensizliği, (ii) kübik boşluk-sıralılığı ve (iii) tetragonal yapıya sahip ve tetragonal yapı ile üç katlı c-eksen boyunca çiftlenmiş ve mükemmel dizilmiş boş yerlerden oluşur. Kübik boşluklu düzene sahip γ - Fe_2O_3 , spinel yapı ile aynı olan $Fd3m$ uzay grubuna (Wolski 1990; Morales *et al.* 1994) aittir ve $(\text{Fe}^{+3})_8[\text{Fe}^{+3}_{5/6} \square_{1/6}]_{16}\text{O}_{32}$, şeklindedir (Grau-Crespo *et al.* 2010). Burada \square boş bir konumdur. Kübik boşluk düzeni verilen γ - Fe_2O_3 'deki iki boşluk nedeniyle, γ -

Fe_2O_3 ilk kez Oosterhout ve Rooijmans tarafından maghemite en kararlı yapı olarak önerilmiş olan (P41212) uzay gruplarına aittir (Van Oosterhout 1958) ve Shmakov ve diğerleri tarafından deneysel olarak doğrulanmıştır (Kryukova 1990). Yoğunluk fonksiyonel araştırmaları ayrıca, tetragonal simetriye karşılık gelen P41212 uzay grubunun, komşu Fe^{+3} iyonları arasında ki en düşük Coulomb iticiliğine bağlı olarak dökme (bulk) malzemedeki termodinamik olarak en tercih edilen durum olduğunu kabul etmektedir (Grau-Crespo *et al.* 2010). Bununla birlikte, P41212 konfigürasyonundan sapmanın çok muhtemel olduğu bilinmelidir, çünkü $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ün düşük sıcaklıktaki büyümesi, kristallerin bir denge büyümesini öngörmemektedir ve nanokristallerdeki yüzey etkileri, boş yerler kristallerin ideal bir düzenden sapmalara katkıda bulunabilir (Petridis 2002; Grau-Crespo *et al.* 2010). Antiferromanyetik özellik gösteren hematitin aksine oluşturan yığın (bulk) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ferromanyetik özellik gösterir.

Kimyasal istikrar (stabilite) ve düşük maliyet ile birlikte, 1940'lı yılların sonlarından beri elektronik kayıt ortamında manyetik pigment olarak geniş uygulama alanına sahip olan faz, molekül başına 2,5 μB yüksek net manyetik momentle verilirler (Dronskowski 2001). Manyetik kayıt ortamı, tipik olarak, bir plastik şerit üzerinde daha az kaplanmış ferromanyetik parçacıkların bir emülsiyonunu içerir. Oda ve düşük sıcaklıklarda duyarlılık ve mıknatıslanma ölçümleri nanokristal maghemit için süperparamanyetik davranışı gösterir. Manyetik anizotropi, yığın (bulk) halinde $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ün manyetokristalin anizotropisinden iki kademe daha büyüktür ve toplam anizotropi enerjisinin manyetokristalin anizotropi dışındaki katkılardan (örneğin, strese bağlı) baskın olduğunu düşündürmektedir (Vassiliou *et al.* 1993). Nanokristal formdaki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ geri dönüşümsüz yüksek basınçlarda (21,3-26,4 GPa) hematite dönüştürülmüştür (Zhang *et al.* 2012). Nano boyutta $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'un özel manyetik özelliklerinden dolayı bu malzeme, manyetik rezonans görüntüleme gibi spesifik olarak hedeflenen manyetik tepkinin istenildiği uygulamalarda çok yararlı olduğunu kanıtladı.

2.5.3. Magnetit (Fe₃O₄)

Manyetit (Fe₃O₄), kübik ters spinel yapı içeren yaygın bir manyetik demir oksittir. Fcc sıkı paket (Fd3m uzay grubu ile) oluşturan oksijen, arayer tetrahedral ve oktahedral yerleri işgal eden Fe katyonlarını içerir (Schwertmann and Cornell 2003). Mineral formunda manyetit, siyah, gri ve yansıyan ışıkta kahverengimsi renklindedir. Magnetit hem iki değerli hem de üç değerli durumda demir içerir. Sonuç olarak, bileşik, oktahedral sitelerde Fe²⁺ ve Fe³⁺ arasındaki elektron transferine dayanan benzersiz elektriksel ve manyetik özellikleri sergilemektedir. Magnetit yarı kararlı ve tipik olarak 200°C civarında sıcaklıklara maruz bırakılarak maghemite dönüşür. 400°C'nin üzerine daha fazla ısıtma α-Fe₂O₃ üretecektir (De Faria 1994). Hematit hidrojen gazı ile yükseltilmiş sıcaklık ve basınçlarda reaksiyona girerek manyetite geri dönebilir (Mathews 1976). Manyetitin sadece termodinamik açıdan kararlı halde bulunduğu dikkat çekicidir (Hyeon *et al.* 2001). Parçacık dispersiyonları, döner mil sızdırmazlığında ferro-akışkan olarak salınım sönümlenmesi ve konum algılaması için yaygın olarak kullanılmaktadır (Raj and Moskowitz 1990). Doğru kaplanmış manyetit kullanımı klinik tıptaki nanoparçacıklar da yoğunlaşmıştır. Uygun yüzey kaplamayla, bu manyetik nanopartiküller suya dağılarak su bazlı süspansiyonlar oluşturabilir (Levy *et al.* 2002). Böyle bir süspansiyon, harici bir manyetik alanla etkileşebilir ve tıbbi tanı için manyetik rezonans görüntülemeyi kolaylaştıran belirli bir alana konumlandırılabilir (Steinhoff *et al.* 1991) ve AC manyetik alanı, destekli kanser tedavisi için uygulanır (Duret 2005). Tüm bu teknolojik ve tıbbi uygulamalar, nanoparçacıkların 20 nm'den küçük olması durumunda süperparamanyetik ve parçacıkların düzgün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması durumunda toplam tanecik boyutu dağılımının dar olmasını gerektirir.

2.5.4. Wüstit (Fe_xO)

Wüstit (Fe_xO), demir iki değerlikli olduğu durum için stoikometrik olmayan bir fazdır ve bilinen stabilite aralığı 560°C'nin üzerinde x=0,83 ile 0,96 arasındadır (Redl *et al.* 2004). FeO'nun neredeyse stoikometrik örneklerinin Fe/O atomları monoklinik kafesini

uzay grubu C2 / m ile düzenlediği bulunmuştur (Fjellvag *et al.* 2002). Ayrıca 75 GPa'nın üzerindeki basınçlarda, FeO'nun yeni bir monoklinik modifikasyonu gözlenir (uzay Grubu P21 / m için). Yüksek basınç yapısı kafesin bozulması olarak kübik sodyum klorürinkiyle yakından ilişkilidir (Kantor *et al.* 2008). Bu bileşiğin mineralojik biçimi genellikle hematit, maghemit ve sulu demir oksitlerin birikimleriyle birlikte bulunur. Doğal wüstit kahverenginden gri bir görünüme sahiptir. Nano ölçeğinde demir oksitlerin yapısal araştırmalarından önce, wüstit tipik olarak kapalı metal kaplarda demir ve manyetit ısıtılarak hazırlandığı ve sadece 560-570°C'nin üzerinde kararlı olduğu biliniyordu. Bu sıcaklığın altında iki aşamalı bir mekanizma ile α -Fe ve manyetit, Fe₃O₄'e ayrılır (Fjellvag *et al.* 1996; Fjellvag *et al.* 2002; Schwertmann and Cornell 2003). Wüstit stokiometrik olmadığından, Fe_xO'nun düzenli demir boşluk dağılımı ile

birçok kusur oluşması beklenir (Gavarri 1979). Fe_xO, manyetit ve son olarak da maghemite γ -Fe₂O₃'e okside dönüşebilir. Her üç bileşik de yüzey merkezli bir kübik oksijen yapısına dayanır. Üç farklı faz arasındaki dönüşümün, oksijen alt-bölmesindeki Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının difüzyonu ve farklı değerlikli demir iyonları arasındaki elektron transferi ile belirlendiği düşünülmektedir. Sistem çeşitliliği her üç fazda da stoikometrinin olmaması ile zenginleştirilmiştir.

2.5.5. Beta-Fe₂O₃

β -Fe₂O₃ çok nadir bulunan demir (III) oksit polimorfudur ve doğal bolluğu henüz olmadığı rapor edilmektedir. β -Fe₂O₃ vücut merkezli kübik bir yapı gösterir ve a = 9,393 Å ile Ia3 uzay grubunda kristal yapısına sahiptir. β -Fe₂O₃'te, Fe³⁺ iyonları iki eşdeğer olmayan oktahedral kristalografik alanları kaplarlar. β -Fe₂O₃ oda sıcaklığında paramanyetik davranış sergileyen tek demir (III) oksit polimorfudur; Neel manyetik geçiş sıcaklığı 100 ile 119 K arasındadır. Bu sıcaklığın altında, β -Fe₂O₃ antiferromanyetik olarak düzenlenmiştir. Termodinamik olarak dengesiz olduğu için, ya α -Fe₂O₃'e dönüşür (Zboril *et al.* 1999a; Zboril *et al.* 1999b; Sakurai *et al.* 2009) ya da γ -

Fe_2O_3 gibi nano partiküllerin hassas doğasına bağlı olarak değişebilir. Bugüne kadar β - Fe_2O_3 az sayıda uygulama bulmuştur.

2.5.6. Epsilon- Fe_2O_3

ϵ - Fe_2O_3 , demir (III) oksitin koyu kahverengi bir manyetik fazıdır (Tucek *et al.* 2010). ϵ - Fe_2O_3 , doğada genellikle gözlenmeyen bir fazdır. Sentetik olarak, ϵ -fazı, yalnızca, verim zenginliği düşük olma eğilimi gösteren nanoyapılar şeklinde oluşur (Petridis 2002). Popovici ve arkadaşları, bir silika matris gözeneklerinde 1600 K'ye kadar bir sol- jel sentezinin (>%93 verim) ile ϵ - Fe_2O_3 nanokürelerin stabilize edilebileceğini göstermiştir (Popovici *et al.* 2004). Epsilon polimorfu, bazı bitkilerde biyojenik nanopartiküller olarak görülmüştür (McClellan *et al.* 2001) ve almandin granatlarının (Barcova *et al.* 2001) ve demir açısından zengin killerin (Vanwonderghem *et al.* 1987) bir termal ayrışma ürünü olarak bulunmuştur (Vanwonderghem *et al.* 1987). ϵ - Fe_2O_3 'ün kristal yapısı, ortorombik bir yapıdadır (uzay grubu = Pna21). Asimetrik birim Fe_4O_6 'dan oluşur ve dört asimetrik birim, $\text{Fe}_{16}\text{O}_{24}$ olarak ifade edilen birim hücreyi içerir (Sakurai *et al.* 2005). ϵ - Fe_2O_3 'ün manyetik özellikleri henüz tam olarak anlaşılammıştır. ϵ - Fe_2O_3 'ün, oldukça büyük bir manyetik anizotropi sergilediği uzun süredir bilinmektedir (Yoshikiyo *et al.* 2012).

2.5.7. Amorf Fe_2O_3

Amorf Fe_2O_3 , demir (III) oksitin yarı karırlı bir fazıdır. Nano partikül haline getirilmiş amorf Fe_2O_3 hava altında ısıtılırsa, maghemit, düşük sıcaklıkta ısıtmadan ($\sim 290^\circ\text{C}$) sonra ana kristalleştirme ürünü olarak ortaya çıkar (Mashlan *et al.* 2004). Amorf Fe_2O_3 'ün daha yüksek sıcaklıklara ($>340^\circ\text{C}$) ısıtıldıktan sonra α - Fe_2O_3 (hematit) en çok bildirilen üründür (Machala *et al.* 2007). Amorf demir (III) oksit, <5 nm çapında çok küçük parçacıklardan oluşur (Ayyub 1988). Amorf Fe_2O_3 'te, Fe^{+3} iyonları oksijen sekiz yüzlü ile çevrilir ve ilgili simetri eksenleri periyodik olmayan bir kafeste rastgele yönlendirilir (Van Diepen and Pompa 1976). Mössbauer spektroskopisinden elde edilen sonuçlar ve manyetik duyarlılık ölçümleri, amorf Fe_2O_3 'ün atomunun $T_N=80$ K

üzerindeki sıcaklıklarda paramanyetik olduğunu ve atom demir başına 2,5 μB bir manyetik momenti olduğunu göstermektedir. Amorf Fe_2O_3 , son yıllarda, özellikle belirgin bir kristal yapı üzerinde büyük, mezo-gözenekli bir yüzey alanının istendiği uygulamalarda, ileri malzeme olarak çok ilgi çekmiştir. Amorf demir oksit, manyetik bellek saklama, yüzey emme, kataliz ve ince film güneş pillerinde önemli bir endüstriyel potansiyele sahiptir (Machala *et al.* 2007). Amorf Fe_2O_3 , güneş pillerinde bir ışık absorbe edici olarak kullanılması potansiyeline sahiptir. 295 ile 565 nm arasındaki ışığı absorbe eder, bu da (AM) 1,5 hava kütlesi bulunan fotonların %38'lik kısmını oluşturur (Bird *et al.* 1983).

2.5.8. Goethit Fe_2O_3

Johann von Goethe'den sonra adlandırılan goethit kayalarda ve küresel ekosistemin çeşitli yerlerinde bulunmaktadır. Goethit, diasporanın (HAlO_2) ortorombik yapısına sahiptir, bu nedenle goethitin yapısı altı yüzlü sıkı paketli O atomlarının bir düzenine dayalıdır ve Fe^{+3} iyonları oktahedral yerlerin yarısını kaplar (Gualtieri and Venturelli 1999) Goethit ayrıca $\alpha\text{-FeOOH}$ olarak bilinen Pbnm uzay grubunda bulunur (Lima-de-Faria 1963). Goethit ortam sıcaklığında termodinamik açıdan en kararlı demir oksitlerden biridir ve bu nedenle ya birinci oksit oluşur ya da birçok dönüşümün son elemanıdır. Masif kristal kümelenmelerinde, goethit koyu kahverengi veya siyahtır, oysa toz sarıdır ve birçok kayaç, toprak ve çorak birikintilerin renginden sorumludur (Schwertmann and Cornell 2003). Goethit, Neel sıcaklığı 400 K'dir (Degraeve and Vandenberghe 1986) ve bu nedenle oda sıcaklığında antiferromanyetik olarak bulunur. Goethit 280-290°C civarlarında hematite dönüşür (De Faria 2007).

2.5.9. Protohematit ve hydrohematit

Hematit, halen termodinamik olarak susuz demir oksitler içinde en çok tercih edilen faz, sentetik koşullardan ötürü numunenin kristalitesindeki kusurları, protohematit olarak adlandırılan hematit metastabil ve kötü kristal yapısı halinde bir fazının oluşmasına neden olabilir. Protohematit giden bir yol, goethitin stoikiyometrik su içeriğinin yarısından

daha azı atılmadan önce goethitin düşük sıcaklıklarda (>250°C) termal olarak ayrışmasıdır (Wolska and Schwertmann 1989). Basınç altında, mekanik, kimyasal aktivasyon veya 1100°C'nin üzerindeki ısı işlemi, (Burgina *et al.* 2004a) protohematit çok kristalli R3c uzay gruplu α -Fe₂O₃'e dönüşür. Protohematitin titreşim spektrumu, 308, 445 ve 530 cm⁻¹'te yoğun absorpsiyon bantları vasıtasıyla karakterize edilir (Burgina *et al.* 2004a). Protohematit tayfinin bilinen diğer spektrumlarıyla karşılaştırılması demir oksit modifikasyonları, bazı demir katyonlarının etkili bir tetrahedral çevreye sahip olduğunu düşündürmektedir. Protohematitin bu yapısı hematite kıyasla daha yüksek katalitik etkinliğinden sorumludur. Protohematit-hematit faz geçişi ~1000°C'nin üzerinde ısıtma, basınç uygulanması veya mekanokimyasal aktivasyon ile başlatılır (Burgina *et al.* 2004b). Bileşik olarak protohematitin izomorfü hidrohematitdir. Hidrohematit, goethitin hidrotermal ayrışmasının düşük sıcaklıkta bir ürünüdür. Hidrohematit, oksijen atomlarını elektro nötralitesini korumak için yeterli olan demir boşlukları ile değiştiren birçok kafes bağlı OH- grubunu içerir (Serna and Iglesias 1986). Hidrohematitin IR titreşim spektrumu zayıf OH gerilmesi ve deformasyon titreşimleri görüntüler. Fe-O temel titreşimleri düşük frekanslara kaymaktadır (Chernyshova *et al.* 2007).

2.5.10. Ferrihidrit

Bilinen bir nanomineral olmasına rağmen (Hochella *et al.* 2008) ferrihidrit (Fh) bilinen kristalin laboratuarda oluşturulmuş veya doğada bulunmuş halinin muadilidir. Ferrihidrit ferrik oksihidroksitler grubuna aittir ve yüksek dağılım, zayıf kristallik ve düşük stabilite ile karakterize edilir (Schwertmann and Cornell 2003). Bu nedenle, temel kristal yapısı (Jambor and Dutrizac 1998) ve ferrihidritin fiziksel özellikleri kompozisyon, (Rancourt and Meunier 2008; Hiemstra and Van Riemsdijk 2009) ve manyetik özellikler de dahil olmak üzere (Guyodo *et al.* 2006; Berquo *et al.* 2009) tartışmalı olmaya devam etmiş ve belirli bir alan grubu ataması mümkün değildir. Ferrihidrit için çeşitli yapısal modeller önerilmiştir (Jambor and Dutrizac 1998) ancak geleneksel kristalografik tekniklerle tümünün açık bir şekilde teyit edilmesi zor olduğu kanıtlanmıştır. Bugüne kadar düzensiz ferrihidrit için en iyi stokiometri formül (Fe_{8.2}

$O_{8.5} (OH)_{7.4} + 3H_2O$ dir (Michel *et al.* 2010). Ferrihidrit $100^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda dahi dehidrasyona karşı dengesizdir (Schwertmann *et al.* 1999). Ferrihidrit, doğal ortamlarda sedimanlarda, topraklarda ve hava koşullarındaki kabuklarda bulunur; Fe-zengin oksitli çözeltilerden çökeltme yoluyla oluşur (Schwertmann and Cornell 2003).

2.6. Farklı Demir Oksit Kristal Formları Arasındaki Ayırt Edici özellikler

Demir Oksit kristalin formlarının farklılaştırılması için bulunmuş bazı yöntemler sıklıkla kullanılabilir. X-ışını toz difraksiyonu (XRD) bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısının yanı sıra atom sıraları arasındaki ortalama aralıkları tanımlamak için kullanılabilir.

Bununla birlikte, XRD genellikle çeşitli Fe_2O_3 fazlarının bir karışımını ayırt etmek için yeterli değildir çünkü hematit, maghemit ve manyetit, XRD kırınım deseninde çakışan üst noktalara sahiptir. XRD analizi, Raman spektroskopisi ile birleştirildiğinde, daha net kompozisyonsal resim ortaya çıkar ve kompozisyonu ayırt edilebilir (De Faria *et al.* 1994). Amorf faz Fe_2O_3 , XRD tarafından kesin olarak ayırt edilemez. Elektron kırınım analizi, kırınım halkalarının yokluğu ile kanıtlandığı üzere, küçük bir alana amorf bir fazın varlığını doğrulamak için de kullanılabilir (Prozorov *et al.* 1999). Amorf Fe_2O_3 ayrıca Mössbauer spektroskopisi ile kolaylıkla ayırt edilebilir (Machala 2007).

2.7. Demir Oksit İnce Filmlerin Elektriksel Aygıt Uygulamaları

Son yıllarda demir oksit ince filmler için gelişmiş uygulamalar, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı devam eden araştırmaların konusu haline gelmiştir (Maji *et al.* 2012). Hematit, wüstit, maghemit n-tipi yarı iletkenler iken manyetit metalik özellik gösterir (Schwertmann and Cornell 2003). Yarı iletken özelliklere sahip çoğu demir oksit durumunda, elektron uyarma işlemi, 620-560 nm ($\sim 2-2,2$ eV) dalga boylarının altında görünen ışığın ışınlanmasıyla elde edilebilir (Maji *et al.* 2012). Bu dolaylı band genişliği, Fe_2O_3 'ü 105 cm^{-1} 'i aşan maksimum soğurma ile görünüşte etkili bir ışık

toplayıcı yapar. Bununla birlikte, fotovoltaik uygulamalar için demir oksitin birleşmesi, bilinen düşük verimliliklerden dolayı engellenmektedir (Kay *et al.* 2006; Liao and Carter 2012). Fe_2O_3 foto anodlarının zayıf verimliliği, yüzeye sıkışmış hollerden dolayı düşük su oranı oksidasyon sabitine, (Martinson *et al.* 2011, Goodenough *et al.* 1980) suyun oksitlenmesi için arayüz elektrolit yakınında sadece hollerin oluşturulmasına izin veren Hematit içinde kısa (2-20 nm), hol yayılma uzunluğuna bağlanmaktadır (Goodenough *et al.* 1980). $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'teki ışık nüfuz uzunluğu 100 nm'dir (500 nm'de $\alpha = 1,6 \times 10^7 \text{m}^{-1}$) (Gardner *et al.* 1963), çoğu delik dökme (bulk) olarak oluşturuldu ve yüzeye ulaşmadan önce elektronlarla birleşecektir (Jorand Sartoretti *et al.* 2003). Ayrıca indirekt aralıktan daha büyük enerjili fotonlarının %90'ının toplanmasının nispeten kalın bir film ($\sim 1 \mu\text{m}$) gerektireceği ileri sürülmüştür (Martinson *et al.* 2011). Yine de, demir oksit bolluk, istikrar ve çevresel uyumluluk nedeniyle foto-anot olarak özellikle caziptir. Son yıllardaki araştırmalar, p-tipi katkı ile demir oksitlerin katkılanmasının (Lin *et al.* 2012; Ingler and Khan 2005), tek tabakalar üzerine çok sayıda ince tabakanın çökmesi (Kay *et al.* 2006) ile doğal olarak düşük olan fotoakımı artmıştır.

2.8. Kobalt, Nikel Oksitler ve Katkılı Demir Oksitler

Demir oksitler için mevcut birçok uygulama, diğer metal oksitler için de araştırılmış ve geliştirilmiştir. Karma metal oksitler filmlerinin fotoelektrik performansını araştırmak için son yıllarda yapılan çok sayıda araştırma çabası üzerinde durulmuştur. Kobalt iki yaygın oksit oluşturur: CoO ve Co_3O_4 . CoO , 600-700°C'ye kadar ısıtıldığında Co_3O_4 'e dönüşür. 900°C'nin üzerindeki ısıtma, Co_3O_4 'ü CoO 'ya dönüştürür (Glemser 1963). Bu iki kompozisyon bu nedenle dengede bulunur. Tek başına, kobalt oksitler Li + iyon pillerde (Li *et al.* 2005; Liu, and Yen 2007), CO oksidasyon katalizörü olarak (Xie *et al.* 2009), bir manyetik kayıt malzemesi olarak (Xu *et al.* 2001) ve gaz sensörleri de dahil olmak üzere geniş bir endüstriyel uygulama alanına sahiptir (Li *et al.* 2005; Xie *et al.* 2009). Kobalt oksitler p-tipi yarıiletkenlerdir. Çoğunlukla koyu mavi rengi olan CoO , 2,4 eV'lik bir bant aralığına sahiptir. Co_3O_4 , siyah renkli bir katıdır. 2,2 ve 1,5 eV olmak üzere iki optik bant boşluğu vardır. Co_3O_4 'ün ilk bant aralığı, $\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}^{2+}$ yük aktarım işlemi (temel optik bant boşluğu enerjisi veya valans bandından iletim bandı uyarımına)

ile ilişkili olabilirken ikincisi $O_2 \rightarrow Co^{3+}$ yük aktarımı (Co^{3+} seviyesi iletim bandından aşağıda bulunur). Kobalt oksitler, Fe_2O_3 ile birleştiğinde p-n birleşimi yapar ve normal olarak saf Fe_2O_3 'te bulunan zayıf foto-akımların arttırdığı gösterilmiştir. (Kay *et al.* 2006; Barroso *et al.* 2012). Nikel (II) oksit genellikle soluk yeşil bir tuz olarak bulunur. Yüksek termodinamik istikrarla nispeten ucuz bir materyaldir (Moore and Lee, 1952). Nikel oksitler, şarj edilebilir Li^+ pillerde kullanılmaktadır (Liu *et al.* 2011; Mai *et al.* 2012). Nikel oksit, bir elektrokromik madde olduğu için, camda (Nagai *et al.* 1999) ve akıllı pencerelerde (Niklasson and Granqvist 2007) bulunur. Bir başka önemli alan, Karbonat yakıt hücreleri de erimiş haldeki katot olarak nikel oksidin kullanılmasıdır (Ota *et al.* 1992; Li *et al.* 2002). NiO, formaldehit ve hidrojen gibi uçucu bileşiklerin algılanmasında da kullanılabilir (Dirksen *et al.* 2001; Garduno-Wilches and Alonso 2013). Elektriksel olarak, NiO 3,1-3,8 eV'luk bir bant aralığına sahiptir (Dry and Stone 1959). Ayrıca p-tipi yarı iletkenidir (Hakim *et al.* 2009; Li *et al.* 2012). Bir NiO- Fe_2O_3 örgüsünü içeren sistemler bir p-n eklemi oluşturur. NiO'nun, su oksidasyonu (Li *et al.* 2012) ve ince film güneş pilleri uygulamaları için fotoanod olarak kullanılan Fe_2O_3 ince filmi ile birlikte kullanımı mevcuttur. NiO- Fe_2O_3 sistemleri de kalın film gaz sensörleri olarak araştırılmıştır (Arshak and Gaidan 2006). Sonuç olarak, Co_xO_y ve NiO gibi katkı maddelerinin yanı sıra ardışık film katmanlama (Kay *et al.* 2006) dahil edilmesi, özellikle elektron-hole rekombinasyon kayıpları ile sınırlandırılan Fe_2O_3 fotoanodların performansını arttırmak için yeni tasarım stratejileri yaratır. P tipi katkılama, büyük omik kayıplar olmaksızın elektron çıkarılmasına izin vermek için film boyunca yeterli iletkenlik sağlamaya devam ederken, Fe_2O_3 fotoelektrot içerisindeki elektron boşalmasını artırır (Barroso *et al.* 2012; Gonzalez 2013).

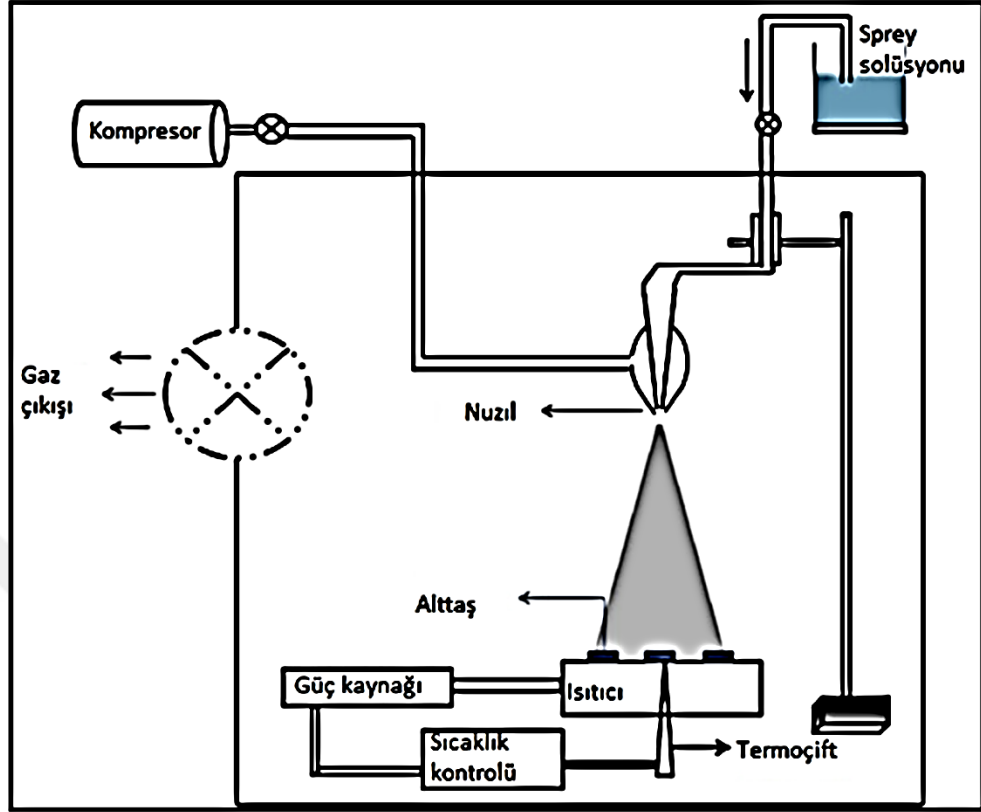
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kimyasal Püskürtme Yöntemi ile İnce Film Oluşumu

İnce filmlerin oluşması için kullanılan metotlar film büyütme işleminin doğasına bağlı olarak iki gruba ayrılabilir; bunlar fiziksel biriktirme ve kimyasal biriktirme metotlarıdır. Fiziksel metotlar; fiziksel buhar oluşumu, lazerle aşındırma, moleküler ışın epitaksisi, elektron ışın epitaksisi, plazma ile atom sökme ve kaplama gibi yöntemlerdir. Kimyasal metotlar ise gaz fazı oluşum metotları ile çözelti tekniklerini içerir. Gaz fazı metotları, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve atomik tabaka epitaksi (ALE) gibi teknikler iken, çözelti teknikleri püskürtme yöntemini, sol-gel ve dip coating kaplama yöntemleri gibi tekniklerdir.

Değişik yöntemler kullanılarak hazırlanabilir veya büyütülebilir olmasına rağmen hem ucuz hem de cm^2 mertebesinde büyük boyutlu filmler hazırlanmasına olanak tanınması, vakum gerektirmemesi nedeni ile kimyasal püskürtme (spray pyrolysis) tekniği özellikle sanayide tercih edilebilecek bir yöntemdir. Bununla beraber bu teknikle hazırlanan filmlerin kalınlıklarının düzgün olmaması ve filmi oluşturan atomların boyutlarının sınırlı olması ve büyütülecek filmin kimyasal çözeltisinin homojen olması zorunluluğu gibi bazı dezavantajları vardır.

Kimyasal püskürtme tekniği, ince ve kalın film hazırlama, seramik kaplama ve toz halde film elde etmek için araştırmalarda kullanılan bir tekniktir. Diğer birçok film hazırlama tekniklerinden farklı olarak, kimyasal püskürtme tekniği hem uygulanabilirlik olarak basit hem de malzeme fiyatları açısından düşük maliyetli bir teknik olup, herhangi bir bileşimde film hazırlamak için oldukça elverişlidir. Bu teknik, yüksek kalitede altlık veya kimyasal gerektirmez ve yoğun filmlerin, gözenekli filmlerin ve toz halde üretilen filmlerin oluşumu için yaygın olarak kullanılmıştır. Bu teknik kullanılarak çok tabakalı filmleri bile kolaylıkla hazırlamak mümkündür (Perednis and Gauckler 2004). Şekil 3.1'de kimyasal püskürtme tekniğinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1. Kimyasal püskürtme ünitesinin şematik gösterimi

Kimyasal püskürtme tekniğinde biriktirmek istenen malzemenin tuz formu alkol ya da su (veya ikisinin karışımı) gibi bir çözücünde çözülürük, ısıtılmış altlık üzerine belli bir mesafeden püskürtülür. Sıvı damlacıklarının sıcak altlığa ulaşmadan önce buharlaşmasına ya da altlığa ulaştıktan sonra reaksiyona girmelerine bağlı olarak bu yöntem bir CVD yöntemi olarak sınıflandırılabilir. Bu konuda çalışan bazı gruplar, taneciklerin altlık üzerinde heterojen reaksiyona girebilmeleri için, altlığa doğru ilerleyen damlacıkları 200-500°C arasında ısıtarak, damlacıkların içindeki çözücünün buharlaşmasını sağlamaktadırlar bu durumda püskürtme mesafesi önemli bir parametre olmaktadır. İri taneli damlacıkların altlığa ulaşmalarını engellemek amacıyla çeşitli geometrilerdeki Kimyasal püskürtme tekniği sistemleri kullanılarak daha iyi kalitede film elde edilmesine çalışılmaktadır. Kimyasal püskürtme tekniğinde çözücü olarak genelde su kullanılmasına rağmen, suyla beraber ya da tek başına etanol, metanol, propanol veya butyl asetat da kullanılmaktadır. Bu çözücülerin uçuculuğu fazladır ve

düşük yüzey gerilimine sahip olmaları hasebiyle altlık sıcaklığı ayarlanmaktadır. Altlık sıcaklığının düşük olduğu durumlarda çözücünün daha uçucu olması durumunda çok tercih edilmektedir. Çözeltiye az miktar hidroklorik asit veya aseton eklenmesi film kalitesini artırır. Taşıyıcı gaz olarak da azot (N_2), oksijen (O_2), argon (Ar) gazları ya da hava kullanılabilir özellikle oksit bileşiklerde oksijen miktarını ayarlayabilmek için asal gaz kullanımı mümkündür. Kimyasal püskürtme tekniği ile elde edilen filmlerdeki en önemli kontrol parametreleri; alttaşın cinsi ve alttaş sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu, çözeltinin ve itici gazın akış hızları, biriktirme süresi ve püskürtme başlığı ile alttaş arasındaki mesafedir. Yapılan araştırmalar sonucu film oluşumunda ve filmin mikroyapısındaki en önemli parametrenin alttaş sıcaklığı olduğu gösterilmiştir. Düşük sıcaklıklarda ($300\text{ }^\circ\text{C}$) biriktirilen filmlerin amorf yapıda olabileceği ifade edilmiştir. Alttaş sıcaklığının artırılması polikristal filmler elde edilmesine imkân sağlar. Alttaş sıcaklığı yükseltildiğinde tane büyüklüğü artar fakat tercihli yönelimin derecesi azalır. Alttaş sıcaklığının artmasıyla özdirencin artması, alkali iyonlar sebebiyle alttaşın kirlenmesi ya da stokiyometrinin artması ile açıklanabilir (Perednis and Gaucker 2004).

3.2. Cam Altlıkların Temizlenmesi

Çalışmamızda, ilk aşama olarak kullanacağımız cam altlıklar için özel bir kimyasal temizleme işlemi uygulanmıştır. Kimyasal temizlik işlemi için ‘Piranha’ alttaş temizleme prosesi kullanılmıştır. Bu işlem sırasıyla aşağıdaki prosedürler takip edilerek yapılmıştır.

- 1- Alttaş için gerekli olan cam kullanıma uygun olarak elmas kesici ile kesildi.
- 2- Deterjanlı bol su ile yıkandı
- 3- 15 dk deterjanlı suda ultrasonik temizlendi
- 4- Deiyonize su ile yıkandıktan sonra 15 dk ultrasonik temizlendi
- 5- Bire beş oranında sülfürik asit, hidrojen peroksit çözeltisinde 24 sa bekletildi.
- 6- Deiyonize su ile yıkandıktan sonra 15 dk deiyonize su ile ultrasonik olarak temizlendi daha sonra 24 sa deiyonize suda bekletildi.
- 7- Asetonda 15 dk ultrasonik temizlendi

8- Azot gazı ile kurutuldu. (Karakuşcu 2006)

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması ve Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ İnce Filmlerinin Kimyasal Püskürtme Metoduyla Üretilmesi

Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, gibi demir oksit ve geçiş metali katkılı demir oksit bileşikleri incelenmiştir. Filmlerin içerisinde bulunması istenilen elementleri içeren kimyasal tuzlar, deiyonize su içerisinde ayrı ayrı çözülerek belirli molaritelerde çözeltiler hazırlanmıştır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Kimyasal püskürtme yöntemiyle cam altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince fillerin büyütme parametreleri

Film	Kullanılan Kimyasal Tuzlar	Çözelti Molar Oranı	Alttaş Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	Taşıyıcı gaz	Büyütme Zamanı (dk)
Fe_2O_3	$FeCl_3 \cdot 6H_2O + FeCl_2 \cdot 4H_2O + NaOH$	1:2:0.25	320	Argon	35
$Zn_xFe_{3-x}O_4$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O + FeCl_2 \cdot 4H_2O + NaOH + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1:2:0.25:0.1:0.0 1	320	Argon	35
$Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O + FeCl_2 \cdot 4H_2O + NaOH + Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1:2:0.25:0.1:0.0 1	320	Argon	35
$Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O + FeCl_2 \cdot 4H_2O + NaOH + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1:2:0.25:0.1:0.0 1	320	Argon	35

Optimum şartlar için yapılan büyütmelemlerde altlık sıcaklığı, kullanılan tuzlar, nuzıl ile altlık arasındaki mesafe, çözücünün cinsi, molaritesi ve biriktirme süresi için birçok deneme yapılmıştır.

Kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen filmlerin optimizasyonu için çalışmalar yapıldı. Bu çalışmalarda kimyasal püskürtme tekniğinde önemli parametreler üzerinde yoğunlaşarak farklı özelliklere sahip filmler büyütüldü. İlk olarak aynı solüsyon için farklı altlık sıcaklıkları denendi. Filmdeki değişimler kayıt edildi. Aynı altlıklar kullanılarak farklı solüsyonlar kullanılarak demir oksit ince film elde edilmeye çalışıldı. Daha sonra kullanılan solüsyonların molariteleri değiştirilerek büyütmelemler tekrar edildi.

En uygun solüsyon ve en uygun molaritenin belirlenmesine ve en önemlisi, en ideal altlık sıcaklığı belirlenmeye çalışıldı. Kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen filmlere aynı zaman da farklı geçiş metalleri katkılanarak oluşan filmlerdeki değişimler elektrik, optik, yapısal, manyetik özelliklerinde ki değişimler dikkate alınarak incelendi ve değişimlerin kaynağı araştırıldı.

Cam altlık üzerine büyütülen ince filmlerin optik özellikleri, soğurma ölçümleri alınarak; yapısal özellikleri XRD, Raman Analizi, XPS, FEG-SEM, EDX ve AFM ölçümleri alınarak; elektrik ve manyetik özellikleri ise, Hall ölçüm sistemi ve VSM sistemleri kullanılarak incelenmiştir.

3.4. Karakterizasyon Sistemleri

Karakterizasyon sistemleri ilgili numunenin fiziksel, elektriksel, yapısal, kimyasal optik ve manyetik özellikleri gibi parametreler hakkında veri elde etmek amacıyla kullanılır. Karakterizasyon işleminden elde edilen veri sayesinde incelenen numuneler hakkında detaylı bilgiler elde edilir ve bilgilerin literatüre uygunluğuna, uygulamalar için yeterli olup olmayacağına dair değerlendirmeler yapılır.

Bu çalışmada büyütülen ince filmlerin karakterizasyonu çeşitli kategorilerde incelemiştir. Bunlar; optik, yapısal, topografik, elektriksel ve manyetik karakterizasyon gruplarıdır. Bu karakterizasyon analizleri kullanılarak üretilen ince filmler analiz edilmiştir.

3.4.1. Soğurma ölçüm sistemi

Yarıiletkenlerin optik soğurma aralığı ve yasak enerji aralığını belirlemede en çok kullanılan yöntemlerden birisi soğurma ölçüm metodudur. Soğurma ölçümleri esnasında numune zarar görmez, yani tahribatsız bir metodur. Malzeme üzerine ışın gönderildiğinde bu ışın malzemeden belli şartlarda yansiyabilir, geçebilir veya soğurulabilir. Soğurma, ışık soğurulma bölgesinde ilerlerken eğer ışığın frekansı

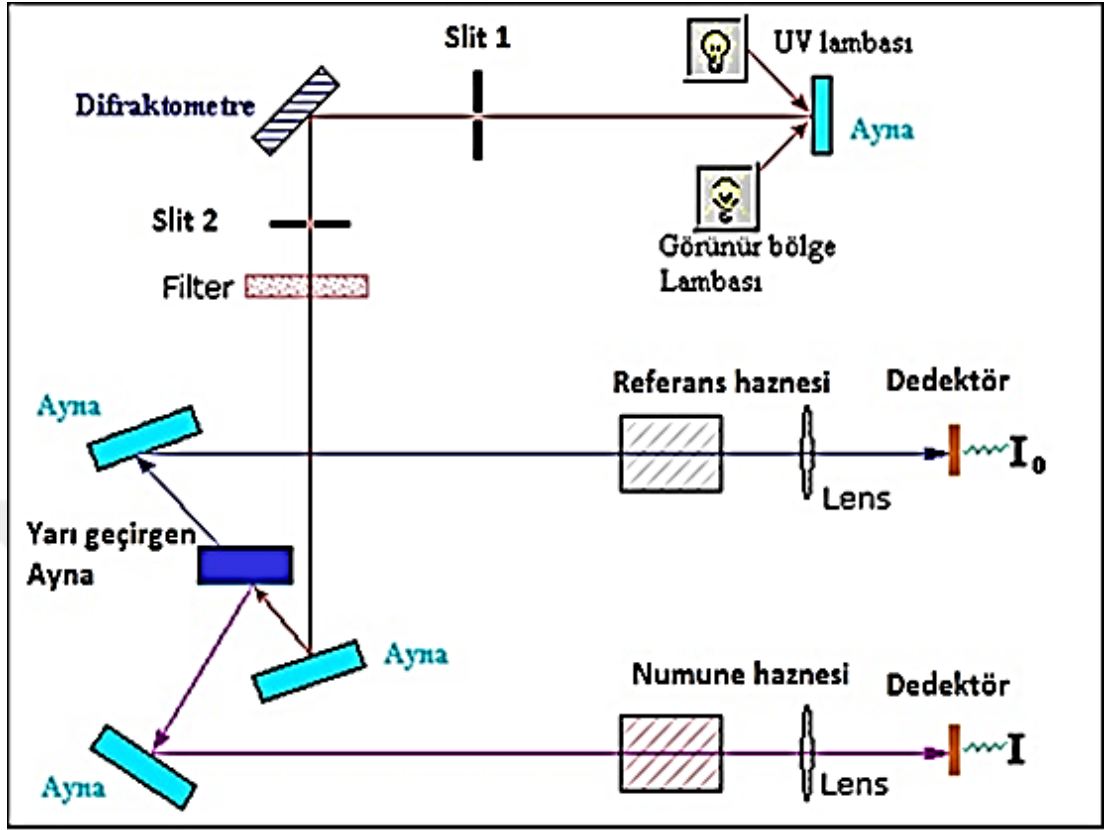
malzemenin atomlarının geçiş frekansıyla rezonansa gelirse oluşur (Fox 2001). Soğurma bir malzemenin içerisindeki elektriksel yüklerin malzeme üzerine düşürülen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır. Beer-Lambert yasasına göre; d kalınlığında herhangi bir malzeme, elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde soğurma, frekansının fonksiyonudur. Aynı zamanda ışığın soğurulma miktarı, soğurma katsayısı

$$I = I_0 e^{-ad} \quad (3.1)$$

eşitliğı ile verilir. Burada, I_0 ; malzeme üzerine gönderilen elektromagnetik dalganın şiddetini, I ; d kalınlığındaki materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddetini ve a ; soğurma katsayısını ifade etmektedir (Fox 2001). Şekil 3.2’de soğurma ölçüm sistemlerinin çalışma prensibi verilmiştir.

Bir yarıiletkenin sahip olduğu bant tipi ve yasak enerji aralığı hakkında bilgiyi bu yöntemle elde etmek mümkündür. Temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(ahv)^2 \sim hv$ değışim grafiğıyle yasak enerji aralığı hesaplanabilir. Bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun, hv eksenini $(ahv)^2 = 0$ ’da kestiğı noktanın enerji değıeri yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir (Bagde *et al.* 2003).

$\hbar\omega < E_g$, $a(\hbar\omega) = 0$, durumu için soğurma yoktur. $ahv = A(hv - E_g)^{1/n}$ durumu için, optik bant aralığı genelde bu eşitlikten hesaplanır. Eğer $n=0,5$ ise bant aralığı direk, $n=2$ ise bant aralığı indirektir (Otto *et al.* 2011).

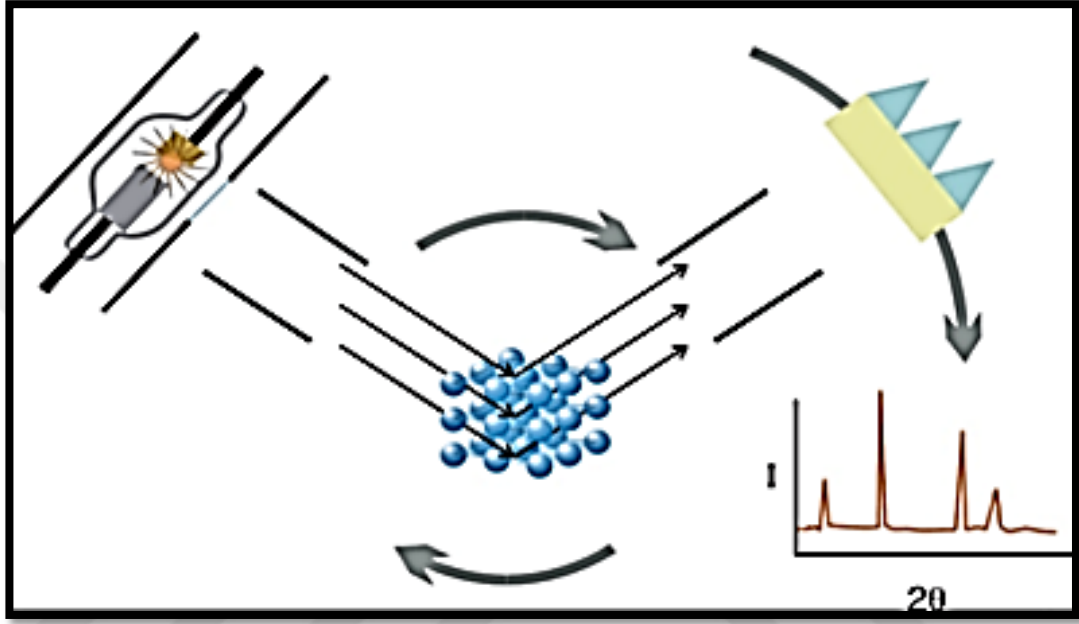


Şekil 3.2. Soğurma ölçüm sisteminin şematik gösterimi

3.4.2. XRD ölçüm sistemi

X-ışınları kırınım tekniği (XRD); malzemenin içerdiği fazları, nicel faz analizinde, sıcaklık, basınç v.s. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde, tanecik boyutu, tanecik yönelimi, kimyasal kompozisyonu ve örgü sabitlerini belirlemede kullanılan bir tekniktir. Kristal analizinde kullanılan en güçlü kırınım tekniği toz kristal metodudur. Bu metod için λ sabit, θ değişken olmakla beraber monokromatik X-ışını demeti örnek üzerine gönderilir. λ sabit olduğundan kristal düzlemi ile uygun θ açısı denk geldiğinde maksimum yansıma meydana gelir. Bu teknik özellikle gelişmiş polikristal örnekler söz konusu olduğunda çok kullanışlıdır (Cullity 1978) .

Şekil 3.3’de görüldüğü gibi numune üzerine gönderilen X-ışını difraksiyonu film üzerine kaydetmek yerine, difraksiyona uğramış ışınları bir dedektör ile sayarak tespit etmek mümkündür.



Şekil 3.3. XRD cihazı çalışma mekanizması

3.4.3. Raman spektroskopisi sistemi

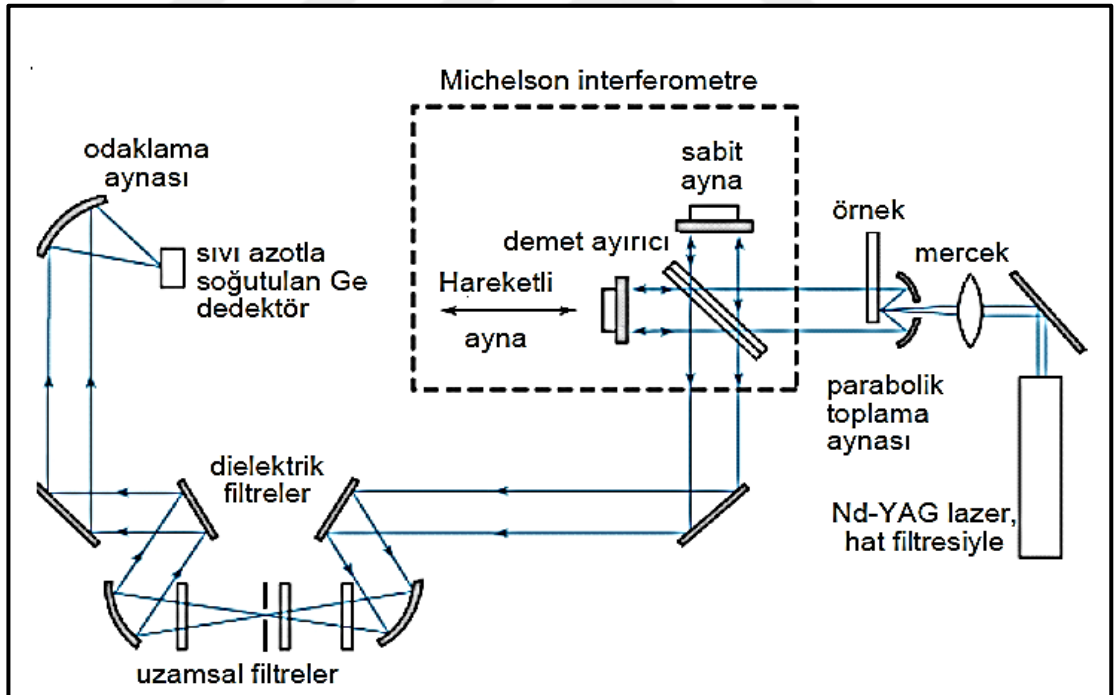
Işık madde ile etkileştiğinde fotonlar soğrulabilir, saçılabilir veya numune ile etkileşmeden geçebilirler. Eğer gelen fotonun enerjisi, molekülün taban ve uyarılmış enerji seviyeleri arasındaki farka eşitse, foton soğrulur ve molekül üst uyarılmış enerji seviyesine geçiş yapar. Fotonun molekül ile etkileşip, molekül tarafından saçılma uğraması da mümkündür. Bu durumda fotonun enerjisinin, molekülün iki enerji seviyesi arasındaki farka eşit olmasına gerek yoktur (Smith and Dent 2005). 1928 yılında C.V. Raman, Raman etkisi olarak bilinen diğer bir saçılma türünü bulmuştur (Colthup *et al.* 1990).

Raman spektrometresinde, madde genellikle spektrumun görünür bölgesindeki yoğun monokromatik ışık kaynağı ile ışınlanır. Genelde ışınımın frekansı titreşim

frekanslarından daha yüksek, elektronik frekanslardan daha düşüktür. Madde tarafından saçılan ışınım analiz edilir (Smith and Dent 2005; Skoog *et al.* 2006). Genellikle lazer gibi bir ışık kaynağından gelen tek renk ışık ile madde molekülleri arasındaki esnek olmayan saçılmaları inceler. Lazer ışığının fotonları numune tarafından soğrulur ve daha

sonra tekrar yayınlanır. Yayınlanan ışığın frekansı gelen ışığın frekansından büyük veya daha küçük olabilir. Bu olay Raman olayı olarak adlandırılır. Yani bu enerji farkında kaynaklanan moleküllerdeki dönme, titreşim ve frekans geçişleri hakkında bilgi verir. Diğer bir deyişle fotonların fononlarla olan etkileşmesidir (Aydoğan 2015).

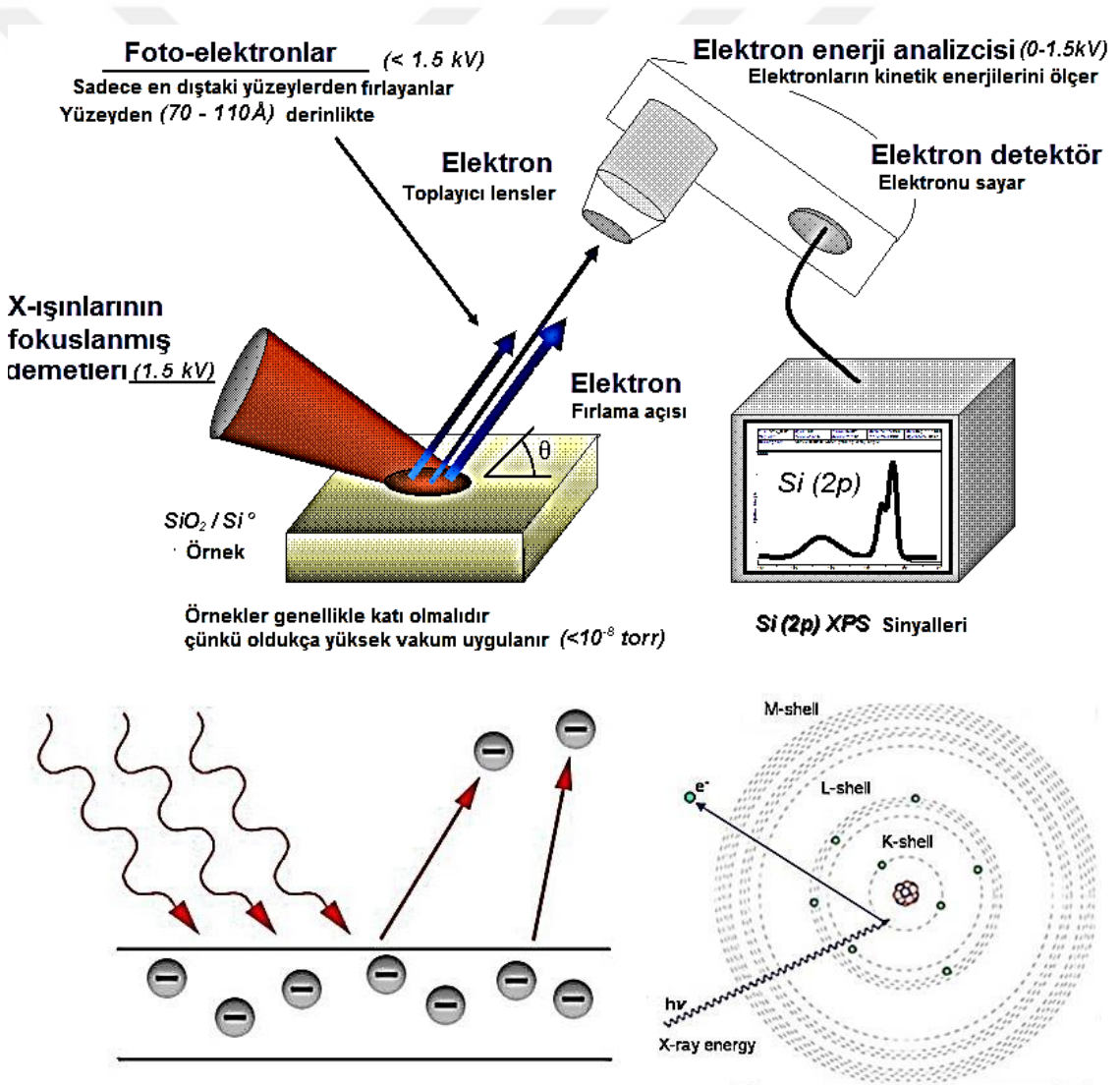
Şekil 3.4'de Michelson interferometresi kullanılan Fourier Dönüşüm Raman spektrofotometresinin çalışma mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Michelson interferometresi kullanılan Fourier Dönüşüm Raman spektrofotometresi çalışma mekanizması

3.4.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Karakterize yapacağımız örnek üzerine, hızlandırılmış bir X-ışını çarptığında çekirdeğe yakın olan tabakadan elektron koparılır. Bu kopan fotoelektronun enerjisi kendisini oluşturan hızlı elektronun veya X-ışını fotonunun enerjisine bağlıdır. Netice itibariyle her atomun fotoelektronları malzemenin ayırt edici özelliğidir. Bu fotoelektronların enerjisinin belirlenmesi ile kalitatif veya kantitatif yüzey analizi yapmak için kullanılan cihaza “X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi” (XPS) denir.



Şekil 3.5. XPS yönteminin çalışma mekanizması (Anonim 2016)

XPS tüm katı yüzeylerin elementel ve kimyasal hal bilgisinin analizi için kullanılır. Yüzeyden 10 nm derinde elementel ve kimyasal hal analizi yapabilirsiniz. Bu teknikte nümune, vakum ortamında monoenerjili X-ışınları gönderilerek uyarılır. Bunun sonucunda örneğin yüzeyinden saçılan elektronların kinetik enerjileri bir elektron spektrometresi yardımıyla örnek hakkında nitel ve nicel analizler yapılır. XPS ile nitel analizde, ölçülen bağlanma enerji değerleri ve kimyasal kayma değerleri dikkate alınır. Bu yöntem ile H ve He dışındaki tüm elementlerin nitel analizi yapılmaktadır.

Örneğe gönderilen X-ışınları birkaç 100 nm derinliğe ulaşabilmesine rağmen, örnekten fırlatılan elektronlar sadece 5 nm ilerleyebildikleri için, yüzeye sadece birkaç nm kadar yakın olan tabakaların nitel analizi mümkün olmaktadır.

3.4.5. Alan emisyon tabanlı taramalı elektron mikroskopisi (FEG-SEM) ve enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi (EDX)

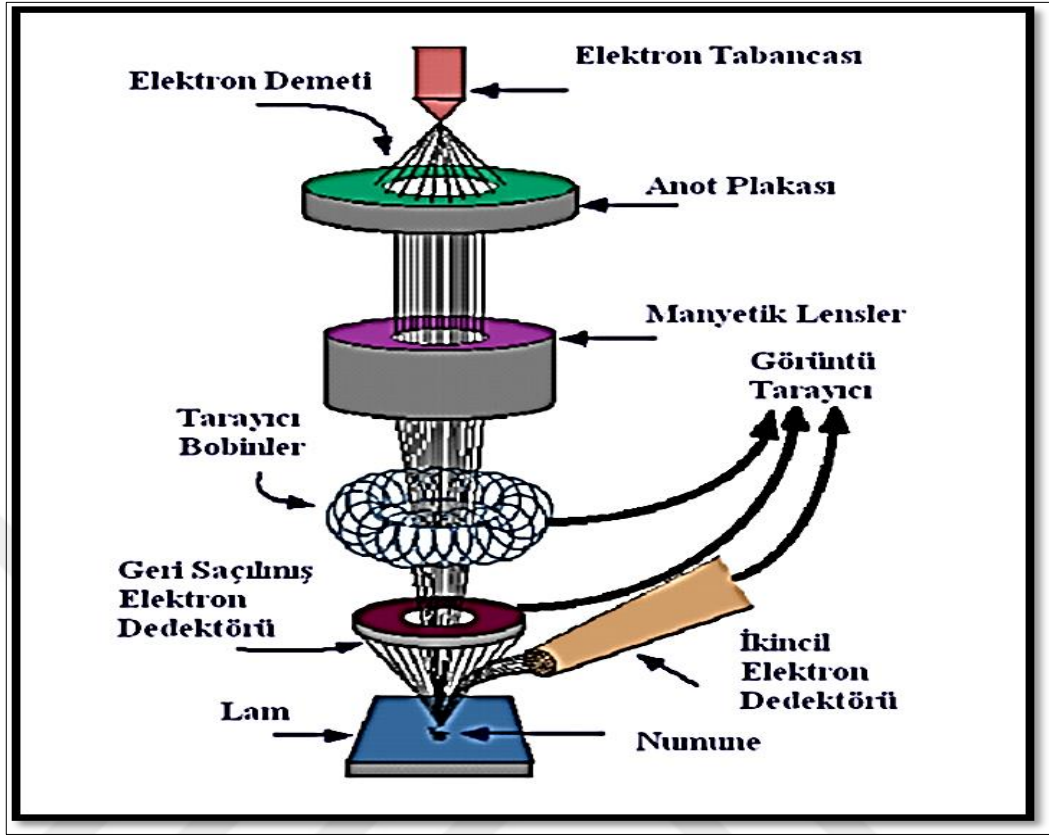
Taramalı elektron mikroskobu, tungsten, lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu (FEG) tabanca'dan ortaya çıkan elektronların incelenen malzeme yüzeyine gönderilmesi ile oluşan etkileşimlerden yararlanma esasına göre çalışır. SEM cihazında bu elektron enerjisi 200 eV dan 100 keV a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanan, objektif mercekle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir (Şekil 3.6). Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimlerde (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.

İncelenen malzemenin görüntüsü elde edilmesi için üç çeşit elektron dedekte edilmektedir. İlk olarak; malzemeye gönderilen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu ortaya çıkan ikincil elektronlardır. Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinlikte ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar

enerjileri düşük olduğundan kolay dedekte edilir ve fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanırlar ve böylece örneğin yüzey görüntüsü elde edilebilir.

Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları adı verilen elektronlardır. Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle foto katihal dedektörleri yardımıyla tespit edilir. Bu tür dedektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımın şiddetine göre çıkış sinyali verirler. Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir.

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşim ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesindedir). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilir. Bu X ışını bir Si (Li) dedektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını (ki bu ışının enerjisi her atoma özeldir), SEM'de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur.

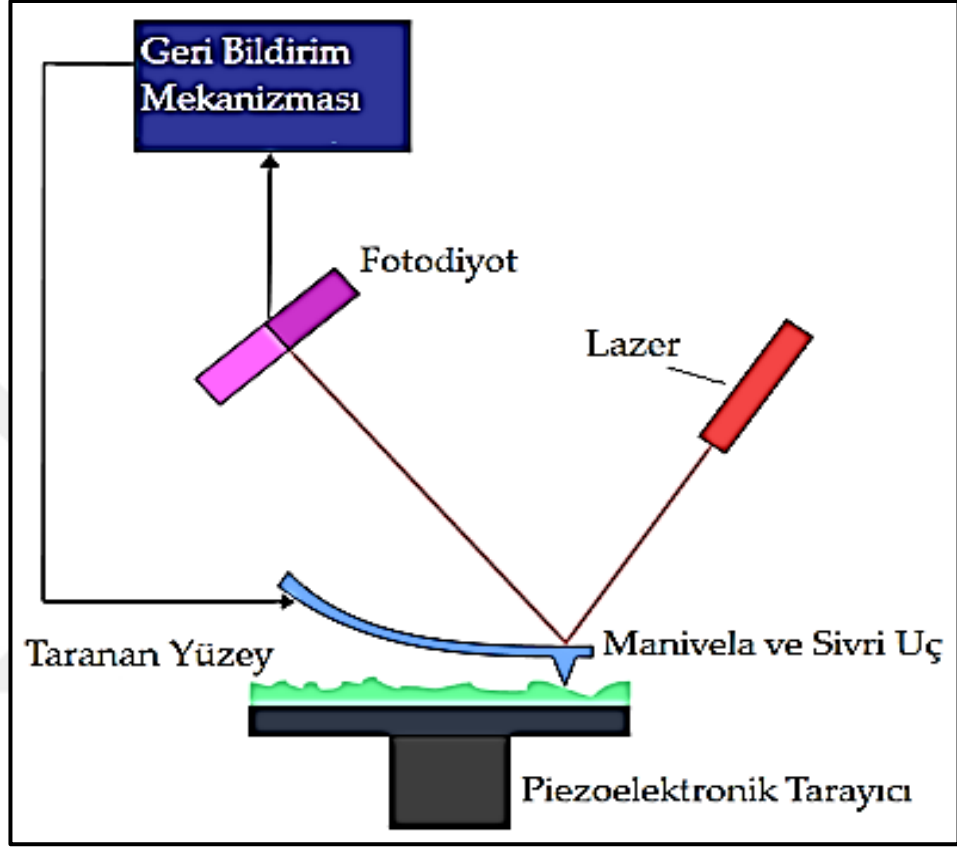


Şekil 3.6. SEM cihazının şematik görüntüsü

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir iğne ucu yardımıyla, yüzeyin yüksek çözünürlükte, üç boyutlu görüntülenmesini sağlayan çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobudur. Nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda gelişmiş araçlardan biridir.

Atomik Kuvvet Mikroskobu esnek bir manivela ve buna bağlı “tip” adı verilen yüzeyi sivri bir uçtan oluşur. Manivela çeşitli amaçlar için çeşitli malzemelerden üretilse de genellikle silikon, silikon nitrür ve silikon karbürdür. Malzeme ile temas halinde, hareketli uç ile malzeme arasında nano Newton büyüklüğünde kuvvet uygulanır ve bu kuvvet sabit tutulur. Böylece gezici uç herhangi bir engel veya çıkıntı ile karşılaştığında söz konusu kuvveti dengelemek için hareket eder ve kuvveti sabitler (Şekil 3.10). Manivela üzerine düşürülen lazer ışığı, tipin hareketi sonucu dört segmentli

fotodetektörde farklı bölgelere düşecektir. Dedektörden elde edilen elektriksel sinyaller ile yüzeyin 3 boyutlu görüntüsünü çıkarmak mümkündür (Anonim 2016).



Şekil 3.7. AFM'nin çalışma prensibi

3.4.6. Elektriksel analizler ve hall etkisi

Hall etkisi taşıyıcı yoğunluğunun direkt ölçülebildiği metotlardan biridir. Bu ölçümlerde aynı zamanda yarıiletkenin tipi de belirlenebilmektedir. İkisi akım ve ikisi voltaj olmak üzere dört prop yardımıyla alanın iletken ölçümü tekniğine Van der Pauw tekniği denir. Hall etkisi ölçümleriyle iletkenlik ölçümü Van der Pauw ile birleştirilerek aynı anda yarıiletkenin tipi, taşıyıcı yoğunluğu ve Hall mobilitesi belirlenir. Bir p-tipi yarıiletkenin Hall olayı ölçüm düzeneği Şekil 3.8'de görülmektedir. Bu düzende, x-doğrultusunda elektrik alan, z-doğrultusunda manyetik alan uygulayıp y-doğrultusunda (yarıiletkenin alt ve üst yüzeyinden) V_H Hall voltajı okunmaktadır. x-doğrultusunda

(elektrik alan doğrultusu) hareket eden boşluklara manyetik alan yukarı yönde (-y doğrultusu) bir Lorentz kuvveti uygular. Lorentz kuvvetinin etkisiyle, yarıiletkenin üst yüzeyinde pozitif yük birikimi alt yüzeyinde ise negatif yük birikimi olur. Bu yük birikimi sonucunda Hall alanı denilen bir E_y elektrik alanı oluşur. Denge durumunda y-doğrultusunda herhangi bir akım oluşmayacağından Hall alanından kaynaklanan elektrostatik kuvvet Lorentz kuvvetiyle dengelenir:

$$\vec{F}_L = q\vec{V} \times \vec{B} = qV\hat{i} \times B\hat{k} = -qVB\hat{j}$$

$$-qV_x B_z \hat{j} + qE_y \hat{j} = 0 \quad (3.1)$$

$$E_y = V_x B_z \quad (3.2)$$

(3.2) Eşitliği ile verilen ve yarıiletken içinde oluşan bu alana Hall alanı ve alanın oluşumuna Hall etkisi veya Hall olayı denir. $V_H = E_y d$ terminal gerilimi de Hall gerilimi olarak adlandırılır. (3.2) Eşitliğindeki V_x hızı, $J_p = qpV_p$ akım yoğunluğu denklemindeki V_p sürüklenme hızıyla aynı hızdır. $V_p = J_p / qp$ de V_x yerine yazılırsa;

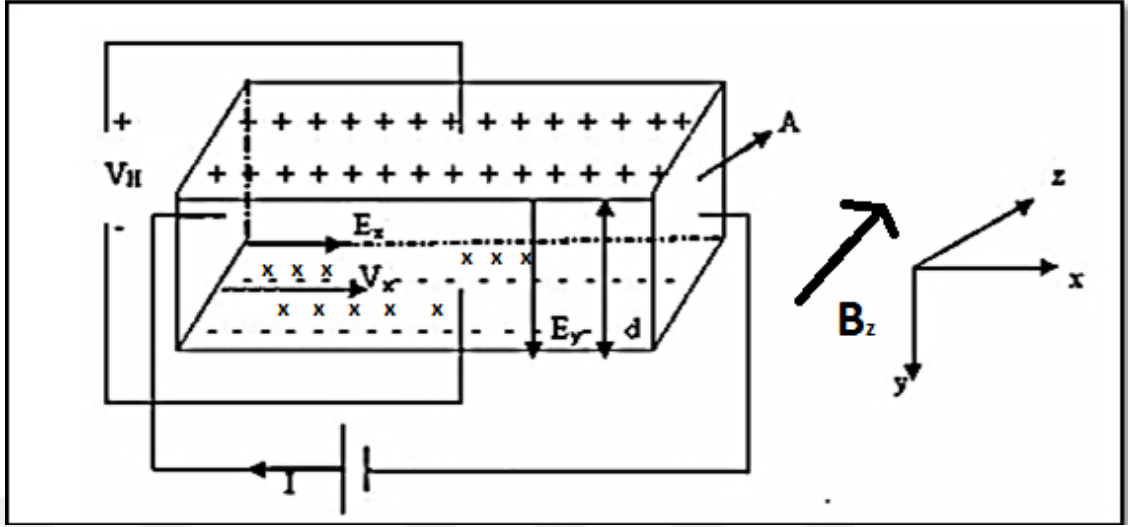
$$E_y = (J_p / qp) B_z = R_H J_p B_z \quad (3.3)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadede R_H ;

$$R_H = \frac{1}{qp} \quad (3.4)$$

şeklindedir ve Hall katsayısı olarak bilinir. n-tipi bir yarıiletken içinde bu yaklaşımla benzer sonuçlar elde edilir, n-tipi bir yarıiletkenin Hall katsayısı negatiftir:

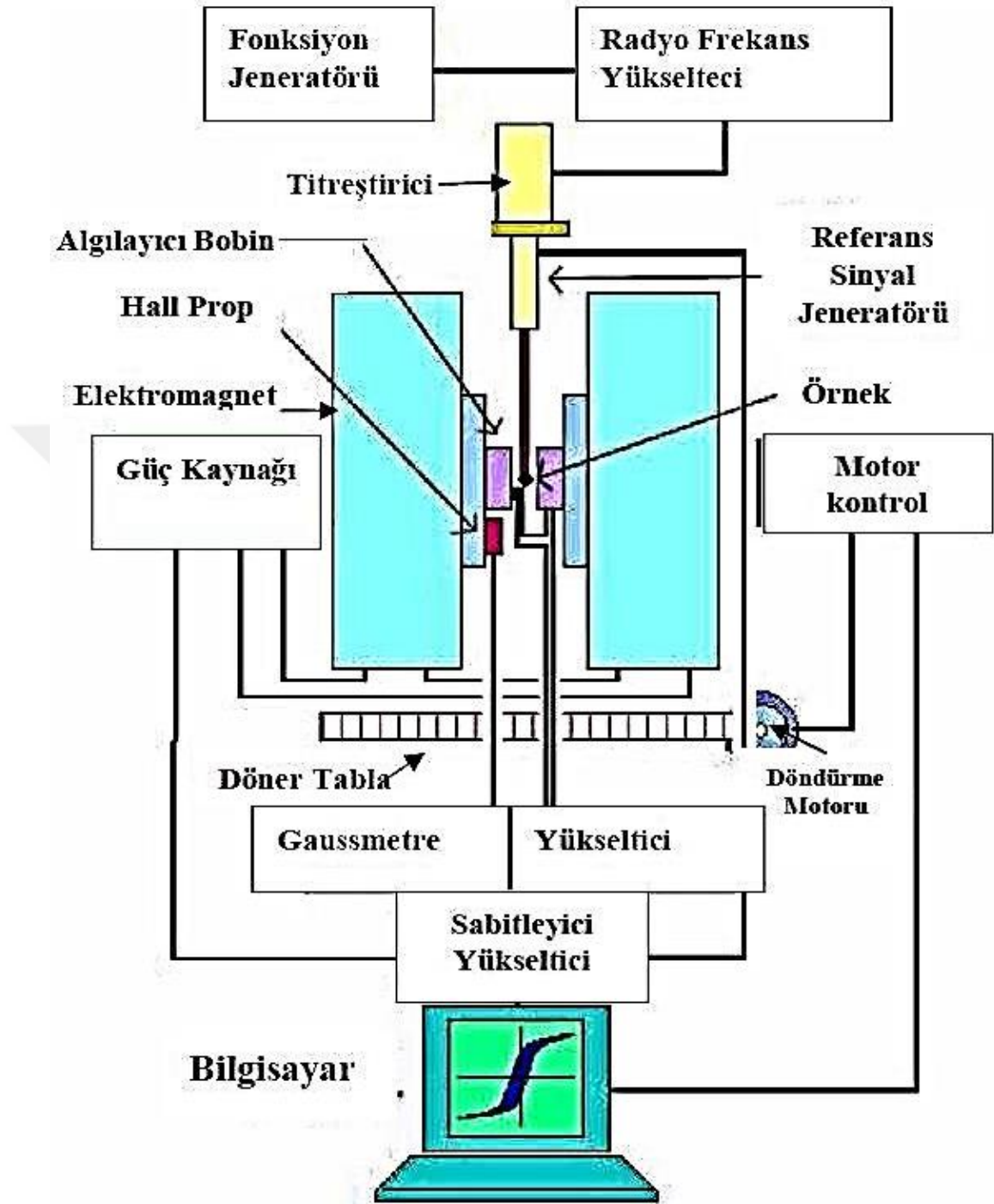
$$R_H = -\frac{1}{qn} \quad (3.5)$$



Şekil 3.8. p-tipi bir yarıiletkenin Hall olayı ölçüm düzeneği

3.4.7. Titreşimli örnek magnetometresi (VSM)

Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) ile incelenen numunenin manyetik karakterini belirlenmesi için kullanılan manyetizasyon eğrisi elde edilir. VSM sistemi, örnek titreştirici, elektromagnet gibi ölçüm kısımları, güç kaynağı, kontrol panelleri gibi elektronik kısımlar ile bunlara bağlanmış bir bilgisayardan oluşur (Şekil 3.9). Manyetizasyon ölçümleri ile malzemenin; manyetik özelliği, geçirgenlik (μ_r) ve duyarlılığı (χ) hakkında bilgiler elde edilir. Manyetik geçirgenlik birim hacimdeki manyetik momenti ile orantılıdır ($\mu_r = m/V$). Manyetik duyarlılık ise $\chi = M/H$ 'dir (O'Handley 1989; Balanis 2000).



Şekil 3.9. VSM sistemi blok şeması

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

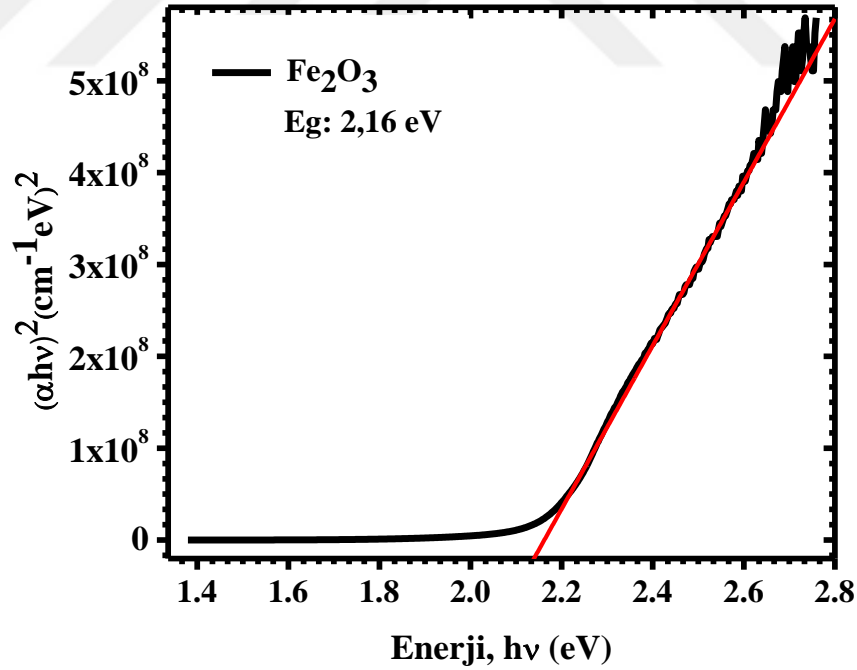
4.1. Giriş

Bu bölümde kimyasal püskürtme tekniği ile cam altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmlerinin optik, yapısal, elektrik ve manyetik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Üretilen ince filmlerin optik analizleri için Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü'nde Kristal Büyütme Laboratuvarı'nda yer alan Çift Işınlı UV-Vis Spektrometre (175-1100 nm) kullanılarak soğurma ölçümleri alındı. İnce filmlerin yapısal analizleri için Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Kristal Büyütme Labratuvarı'nda yer alan X-Işınları Kırınım Tekniği (XRD) Bruker D2 Phaser Sistem kullanıldı. Raman analiz ölçümleri WITec alpha 300 Series Raman High-Resolution Optical and Scanning Probe Microscopy Systems cihazı ile Raman ölçümleri alınmıştır. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri Specs-Flex XPS cihazı ile analizi yapılmıştır. Üretilen ince filmlerin morfolojik analizleri için Sigma 300 Model Zeiss Gemini marka FEG-SEM cihazı ile SEM görüntüleri ve EDX spectrum ölçümleri alınmıştır. Aynı zamanda üretilen ince filmlerin topografik görüntüleri Hitachi marka AFM 5000 II Model cihaz ile AFM (dinamik kuvvet modunda ölçüm alınmıştır) cihazıyla alınmıştır. Ölçümler Atatürk Üniversitesi DAYTAM bünyesinde yer alan Raman, XPS, FEG-SEM ve AFM ölçüm cihazlarıyla alınmıştır. İnce filmlerin elektriksel analizleri için Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü'nde yer alan Kristal Büyütme Laboratuvarı'nda bulunan kapalı devre helyum kryostat (4-600K) ile elektromagnet (0-3.5 T) tam otomasyonlu Hall ölçüm sistemi kullanılarak Hall ölçümleri ve Gebze Teknik Üniversitesi, Temel Bilimler Fakültesi, Fizik Bölümü'nde VSM PPMS9T model cihazı kullanılarak VSM ölçümleri alınmıştır.

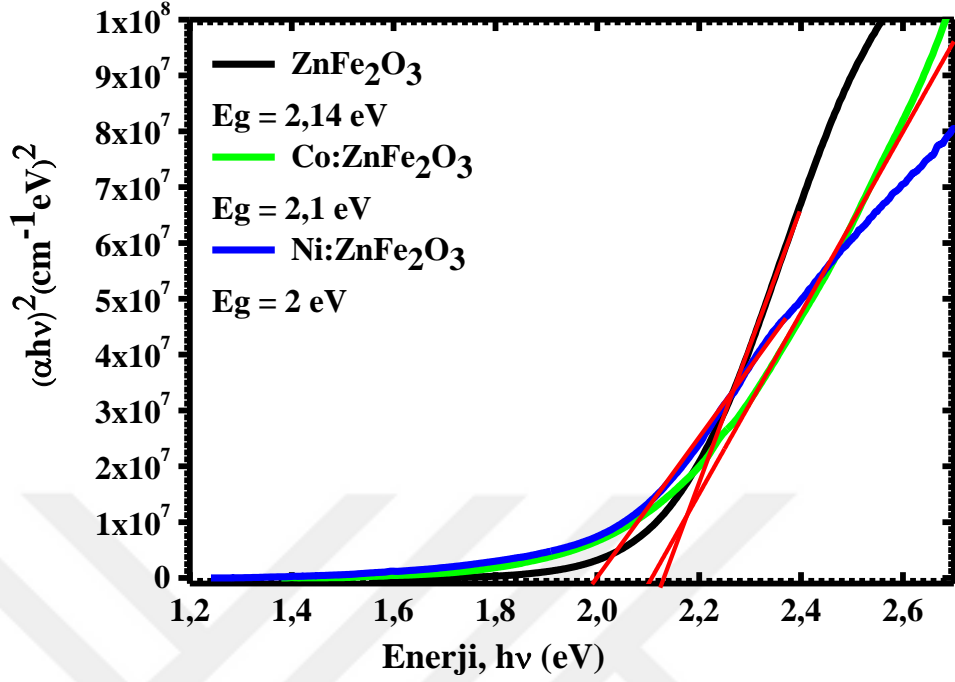
4.2. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ İnce Filmlerinin Soğurma Analizi

Yarıiletkenlerin optik soğurma kenarı ve yasak enerji aralığını belirlemede en çok kullanılan yöntemlerden birisi soğurma ölçüm metodudur. Cam altlık üzerindeki ince filmlerin soğurma ölçümleri oda sıcaklığında Perkin Elmer UV/Visible Lambda 2S spektrometresi yardımıyla alınmıştır. Kullanılan spektrometrik ölçüm aralığı 300–1100 nm'dir. Yapılan ölçümlerde malzemeye ait bant aralığı hakkında bilgi elde edilmiştir.

Şekil 4.1'de kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filmine ait $(\alpha h\nu)^2$ ($\text{cm}^{-1} \text{eV}^2$) karşı enerji grafiğinde çizilen fit ile yasak bant aralığı enerjisinin değeri 2,16 eV olarak hesaplanmıştır. Demir oksit filmine ait bu değer maghemit ve hematit fazı için literatür ile uyumludur.



Şekil 4.1. Kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filmine ait $(\alpha h\nu)^2$ ($\text{cm}^{-1} \text{eV}^2$) karşı enerji grafiği



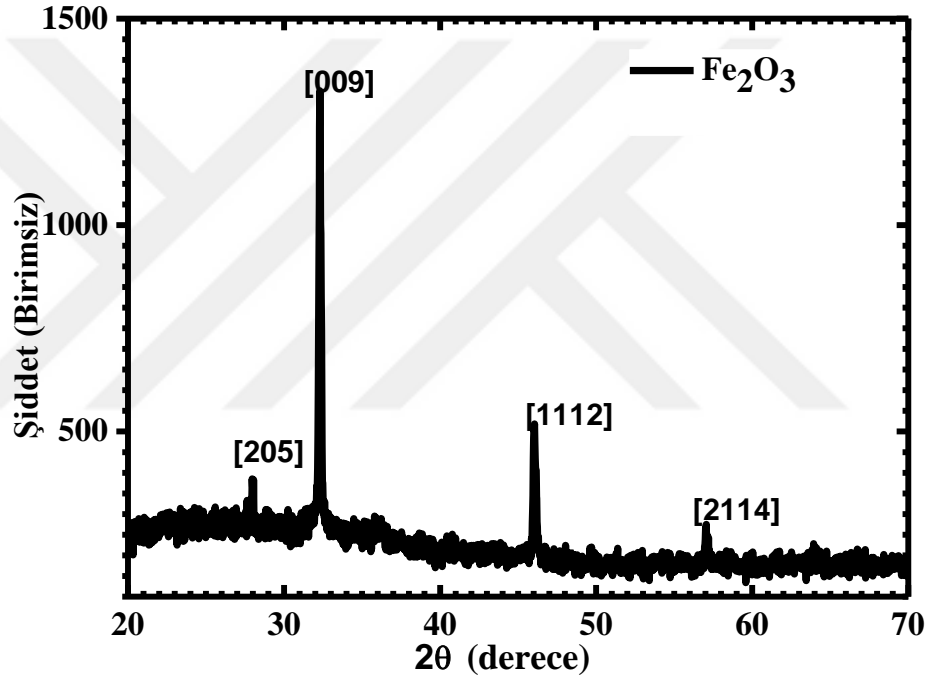
Şekil 4.2. Kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütülen $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmlerin $(\alpha hv)^2$ ($cm^{-1} eV^2$) karşı enerji grafiği

Fe_2O_3 ince filminin daha küçük dalga boylarında soğurma verirken katkılama sonucunda daha büyük dalga boylarında kaymalar görülmektedir. Bu aslında yapıda kusur oluşturan katkılar yasak bant kenarında geçiş olasılığı oluşturduğu için yasak enerji aralığının küçülmesine neden olduğu anlamına gelebilir.

Şekil 4.2’de kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütülen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ filminin yasak bant aralığı değeri 2,14 eV, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ filminin yasak bant aralığı değeri 2,00 eV, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ filminin yasak bant aralığı değeri 2,10 eV’dir. Fe_2O_3 bileşiğine ait yasak bant aralığının değeri $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ bileşimine göre daha büyüktür. Yapıya katılan çinko, nikel ve kobalt ile bant aralığı düşmektedir. Bu durum kobalt ve nikel iyonların demirden çok çinko ile etkileşip alaşım yapmış olması ile yani yapıda kusur oluşturması ile açıklanabilir.

4.3. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ İnce Filmlerinin XRD Analizi

Cam altlık üzerine büyüyen demir oksit yapısının XRD kırınım deseni Şekil 4.3’de verilmiş olup yapının tetragonal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Kafes sabitleri $a=b=8,33 \text{ \AA}$, $c=24,99 \text{ \AA}$ değerlerine sahiptir. Dört belirgin pik gözlenmiş olup bunlar içerisinde yöneliminde $32,30$ derece görülen karakteristik maghemit pikidir.



Şekil 4.3. Kimyasal püskürtme yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filminin XRD kırınım deseni

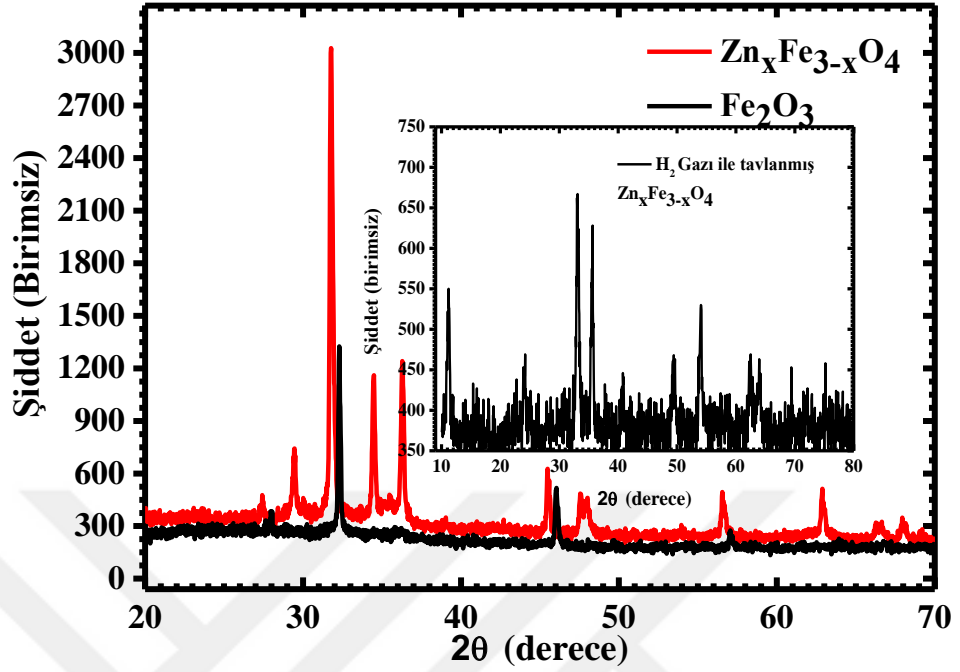
Çizelge 4.1’de cam altlık üzerine büyüyen demir oksit yapısının XRD analizi sonuçlarında elde edilen dört pike ait değerler verilmiş olup, polikristal yapı mevcuttur.

Çizelge 4.1. Fe₂O₃ ince filminin XRD kırınım desenlerinden elde edilen yapısal özellikleri

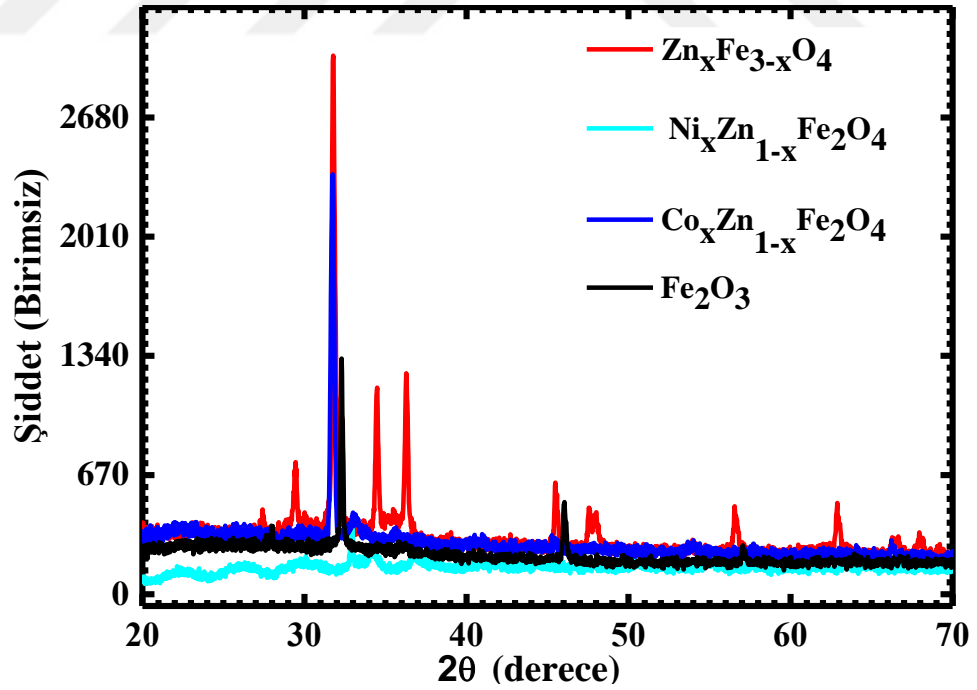
Literatür 2θ°	DeneySEL 2θ°	(hkl)	FWHM	Kafes Sabitleri	d- değeri (Å)	Kristal sistemi	Kimyasal formülü	Referans Kodu
27,71	28,14	205	0.071	a=b=8,33 c=24,99	3,21	Tetragonal	Fe ₂ O ₃	00-015-0615
31,94	32,30	009	0.437	a=b=8,33 c=24,99	2,79	Tetragonal	Fe ₂ O ₃	00-015-0615
46,11	46,02	1112	0.174	a=b=8,33 c=24,99	1,94	Tetragonal	Fe ₂ O ₃	00-015-0615
57,24	57,02	2114	0.001	a=b=8,33 c=24,99	1,60	Tetragonal	Fe ₂ O ₃	00-015-0615

Şekil 4.4'de Fe₂O₃, Zn_xFe_{3-x}O₄ ve H₂ gazı ile tavllanmış Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filmlerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir. Bu şekilden anlaşılacağı üzere Fe₂O₃ yapısı Zn_xFe_{3-x}O₄ yapısıyla karşılaştırıldığında XRD pikleri daha dar ve şiddetli olmasının yanında yeni oluşan yapıya ait pikler gözlenmekte olup oluşan yapı polikristal şeklindedir.

Çizelge 4.2'de Fe₂O₃ ve Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filmlerine ait XRD kırınım desenlerinden elde edilen yapısal özelliklerin belirtildiği parametrelerden görüleceği üzere genel itibariyle oluşan bu yapı kübik ZnFe₂O₄ yapısıdır. Oluşan FeZn_{6,67} alaşımı ve Fe₂O₃ bileşiği hexagonal yapıdadırlar. Oluşan FeZn_{6,67} yapısı bir alaşım olup demir yapısı içinde çinko kusurlarını ihtiva edildiği 27,45 ve 29,44 gibi küçük 2θ değerlerinde Fe₂O₃ bileşiği hexagonal yapıda olup büyük 2θ değerlerinde genel itibariyle ZnFe₂O₄ kübik yapı mevcuttur. Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filmlerin cam altlık üzerine kimyasal püskürtme yöntemi büyütülen filmlerin XRD kırınım desenlerine bakıldığında Zn_xFe_{3-x}O₄ bileşiğinin yapısının daha düzenli kübik yapıda olduğunu görüyoruz. Ni ve Zn elementlerinin Ni_{0,7}Zn_{0,3}O şeklinde yapıya katıldığı yerler olduğu gibi Zn ve Fe elementlerinin Fe_{2,27}Zn_{0,73}O₄ yerleştiği yapı olduğunu görüyoruz ayrıca Zn, Fe, Ni ve O₂'nin bulunduğu (Ni, Zn) Fe₂O₄ dörtlü yapıda mevcuttur. H₂ gazı ile tavllanmış Zn_xFe_{3-x}O₄ bileşiğinin XRD kırınım deseninde [110] yönelimli 11,63° 2θ değerinde demir oksit hidrat bileşiğine ait pik görülmektedir.



Şekil 4.4. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ve H_2 gazı ile tavlama işlemiyle işlenmiş $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filmlerinin XRD kırınım desenleri



Şekil 4.5. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmlerinin XRD kırınım desenleri

Çizelge 4.2. $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filminin XRD kırınım desenlerinden elde edilen yapısal özellikleri

DeneySEL 20°	(hkl)	FWHM	d-değeri (Å)	Kristal sistemi	Kimyasal adı	Kafes sabitleri	Referans kodu
27,45	015	0,150	3,24	Hexagonal	Fe ₂ O ₃	a=5,560 b=5,560 c=22,550	01-076-1821
29,44	007	0,135	3,03	Hexagonal	Fe ₂ O ₃	a=5,560 b=5,560 c=22,550	01-076-1821
31,77	220	0,171	2,81	Kübik	ZnFe ₂ O ₄	a=b=c=8,30	01-073-1963
34,50	311	0,001	2,59	Kübik	ZnFe ₂ O ₄	a=b=c=8,44	01-086-0507
36,28	222	0,191	2,47	Kübik	ZnFe ₂ O ₄	a=b=c=8,30	01-073-1963
45,49	249	0,100	1,99	Hexagonal	FeZn _{6,67}	a=12,80 b=12,80 c=57,26	00-045-1186
47,60	331	0,001	1,91	Kübik	ZnFe ₂ O ₄	a=b=c=8,30	00-016-0653
47,97	331	0,262	1,89	Kübik	ZnFe ₂ O ₄	a=b=c=8,30	00-016-0653
56,57	511	0,148	1,62	Kübik	ZnFe ₂ O ₄	a=b=c=8,30	00-016-0653
62,86	440	0,001	1,47	Kübik	ZnFe ₂ O ₄	a=b=c=8,35	01-073-1963
66,54	531	0,090	1,40	Kübik	ZnFe ₂ O ₄	a=b=c=8,35	01-073-1963
68,02	22-3	0,090	1,37	Hexagonal	Fe ₂ O ₃	a=5,560 b=5,560 c=22,550	01-076-1821
69,28	10 16	0,090	1,36	Hexagonal	Fe ₂ O ₃	a=5,560 b=5,560 c=22,550	01-076-1821

Çizelge 4.3. $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin XRD kırınım desenlerinden elde edilen yapısal özellikleri

DeneySEL 20°	(hkl)	FWHM	d-değeri (Å)	Kristal sistemi	Kimyasal adı	Kafes sabitleri	Referans kodu
29,94	220	0,283	2,94	Kübik	Fe _{2.27} Zn _{0.73} O ₄	a=b=c=8,43	01-086-0508
33,16	420	0,156	2,72	Kübik	(Ni,Zn)Fe ₂ O ₄	a=b=c=8,3990	00-008-0234
34,18	311	0,337	2,62	Kübik	Fe _{2.27} Zn _{0.73} O ₄	a=b=c=8,43	00-016-0653
36,97	111	0,47	2,44	Kübik	Ni _{0.7} Zn _{0.3} O	a=b=c=4,2140	01-075-0272
54,92	422	0,156	1,66	Kübik	(Ni,Zn)Fe ₂ O ₄	a=b=c=8,3990	00-008-0234

Şekil 4.5’de $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmlerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir. Bu XRD kırınım desenlerinden elde edilen yapısal parametreler ise Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.3’de verilen parametrelerinden anlaşılacağı üzere Ni ve Zn katkılanmış yapıların düzenli kübik yapıda olduğunu görüyoruz. Ni ve Zn elementlerinin Ni_{0.7}

$Zn_{0,3}O$ şeklinde yapıya katıldığı yerler olduğu gibi Zn ve Fe elementlerinin $Fe_{2,27}Zn_{0,73}O_4$ yerleştiği yapı olduğunu görüyoruz ayrıca Zn, Fe, Ni ve O'nin bulunduğu (Ni, Zn) Fe_2O_4 dörtlü yapıda mevcuttur.

Çizelge 4.4'de genel olarak $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ yapısı için elde edilen yapısal parametreler verilmiştir ve yapı genel olarak kübik yapıdadır ve en şiddetli pik 32,97 2θ değerinde Fe_2O_3 görülmekte olup rhombohedral yapıda hematit fazındadır. 31,71 2θ değerinde Zn, Co ve O'den $ZnCo_2O_4$ kübik yapısını oluştururken, daha büyük 2θ değerlerinde Zn, Fe ve O'den $(Zn_{0,54}Fe_{0,46})Fe_2O_4$ kübik yapısını oluşturmaktadır.

Çizelge 4.4. $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin XRD kırınım desenlerinden elde edilen yapısal özellikleri

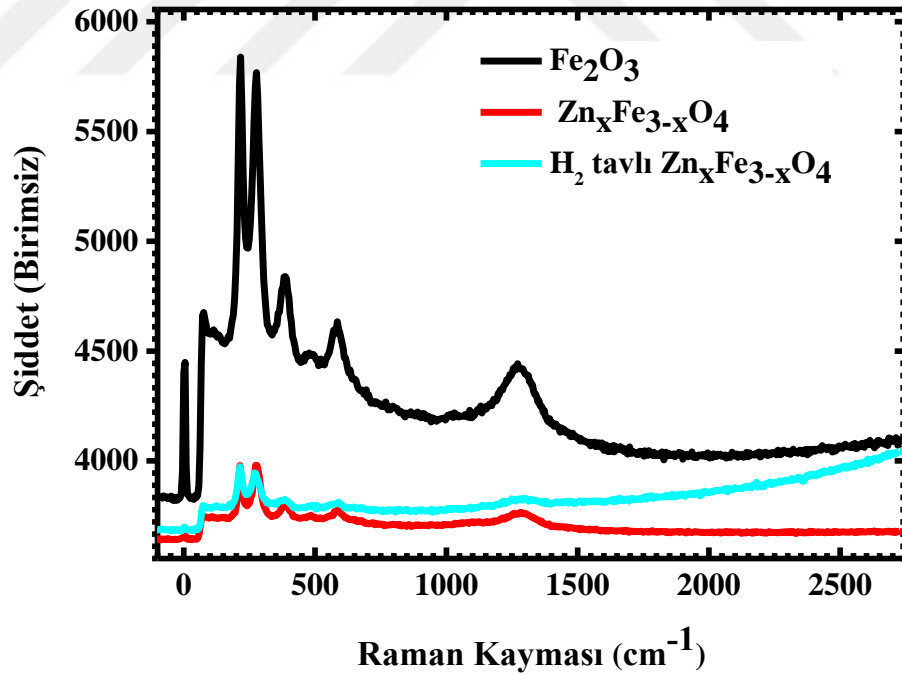
Deneysel $2\theta^\circ$	(hkl)	FWHM	d-değeri (Å)	Kristal sistemi	Kimyasal adı	Kafes sabitleri	Referans kodu
31,71	220	0,155	2,81	Kübik	$ZnCo_2O_4$	a= b=c=	00-001-1149
32,97	222	0,035	2,71		Fe_2O_3	a=b=5,0342 c=13,7460	01-079-1741
35,45	311	0,11	2,53	Kübik	$(Zn_{0,54}Fe_{0,46})Fe_2O_4$	a=b=c=8,4260	
66,29	442	0,090	1,41	Kübik	$(Zn_{0,54}Fe_{0,46})Fe_2O_4$	a=b=c= 8,4260	

4.4. Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ İnce Filmlerinin Raman Analizi

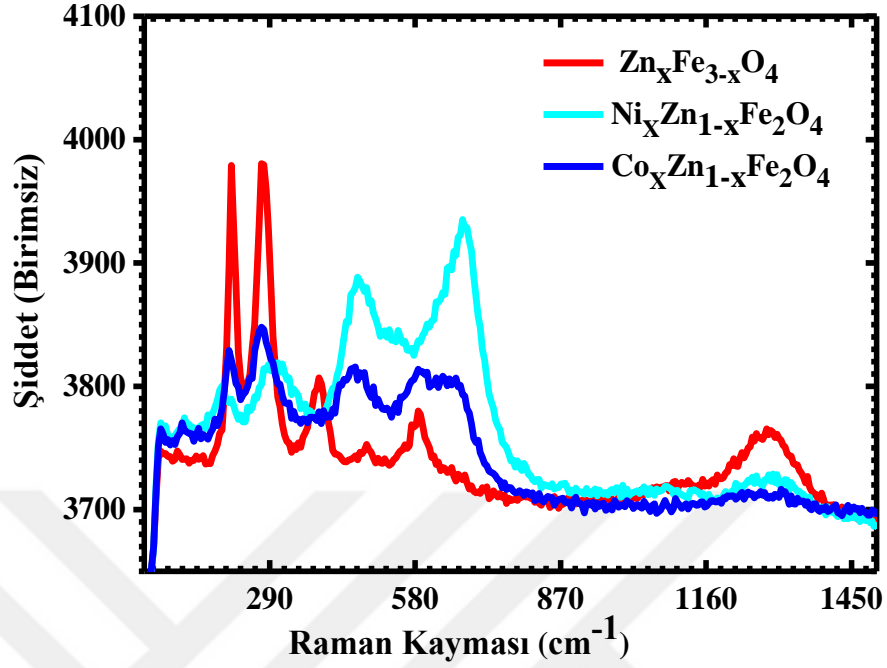
Kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ve H_2 gazı ile tavlanmış filmlerine ait Raman değişim grafiği Şekil 4.6'de ve Fe_2O_3 , $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ filmlerine ait Raman değişim grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmleri için Raman değişimleri ve modlarını gösteren Çizelge 4.5'e bakıldığında, Fe_2O_3 filmine ait stretching titreşim moduna ait Raman değişimlerini gösteren pikler görülmektedir. Bu piklerin nispeten dar ve şiddetli olduğunu, maghemit ve hematit fazına ait raman aktif durumlar görülmektedir (Gasparov *et al.* 2000; Jubb and Allen 2010). $Zn_xFe_{3-x}O_4$ bileşimde hematit fazına ait

raman değişim piklerinin şiddetinin düştüğü ve maghemit fazına ait piklerin yok olduğu görölmektedir.

Ayrıca $Zn_xFe_{3-x}O_4$ filmine ait stretching titreşim moduna ait raman değişimlerini gösteren yeni pikler görölmektedir. Bu piklerin daha yayvan ve şiddetinin düşük olması kristal yapının polikristal oluşmasından kaynaklı çoklu fazlar mevcut olmasından kaynaklanmaktadır (Singh *et al.* 2011; Rivero *et al.* 2016). Çizelge 4.5’de $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ bileşiklerinin Raman değişim sonuçlarına bakıldığı zaman 400-700 cm^{-1} aralığında yeni oluşan Raman değişim pikleri Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının tetrahedral yerlere yerleştiniğini göstermektedir. Bu durumda yapının Fe_2O_3 ’den $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ yapısına döndüğünü söyleyebiliriz (Waldron 1955). Bu durumu asıl demir oksit Raman değişim piklerinin neredeyse ortadan kaybolmasından da anlamamız mümkündür.



Şekil 4.6. Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ve H_2 gazı ile tavllanmış $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filmlerinin Raman değişimi grafiği



Şekil 4.7. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmlerinin Raman değişimi grafiği

Çizelge 4.5. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmlerinin Raman değişimleri ve modları

Bileşikler	Raman Değişimi (cm^{-1})	Mod
Fe_2O_3	217;277;	Hematit ; [(A1g) 225], [(A1g) 229], [(Eg) 247], [(Eg) 249], [(Eg) 295],[Eg) 302], [(Eg) 412], [(A1g) 500], [(Eg) 615],[Eu) 660 LO] (LO Boyuna optik),[(a- Fe_2O_3) 1320]
	388;584;	
	1284; 2891;	
		Maghemite ; [(Eg) 511], [(A1g) 700] , [(T2g) 365], [(Eg) 414],
		Magnetit ; [(T2g) 554],[(A1g) 672] , [(T2g) 310],[Gasparov <i>et al.</i> 2000; Chamritski and Burns 2005;Bersani <i>et al.</i> 1999; Jubb and Allen 2010)

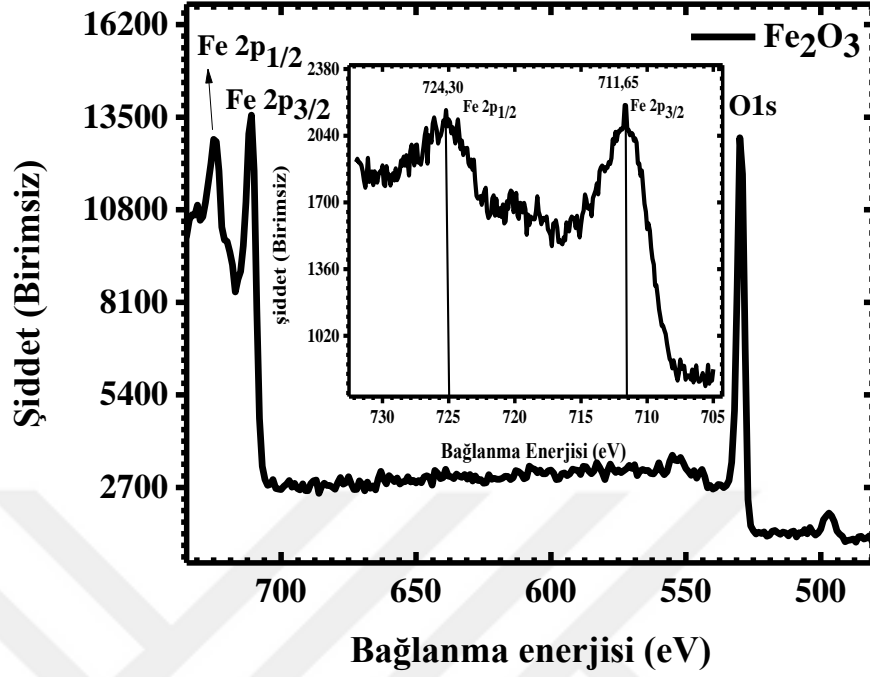
Çizelge 4.5. (devam)

$Zn_xFe_{3-x}O_4$	211;270;395; 578;1270	Zinc ferrit [F2g(2) 355] [F2g(3) 451],[A1g (647-667)] Hematit ; [249 (Eg)], [(Eg) 295], [(Eg) 302], [F2g(2) (336–342)], [F2g(3) (500–511)];[A1g (667–696)] [(A1g) 498],[(Eg) 613] (Singh <i>et al.</i> 2011; Faria <i>et al.</i> 1997; Rivero <i>et al.</i> 2016)
H₂ gazı ile tavllanmış $Zn_xFe_{3-x}O_4$	205;247;303; 550	Çinko ferrit [F2g(2) 355] [F2g(3) 451],[A1g (647-667)] Demir oksit hidrat [(A1g) 205], [(Eg) 247], [(Eg) 295], [(Eg) 302], [(T2g) 550]
$Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	120; 195; 211; 294; 464; 680; 1291	Hematit [249 (Eg)], [295 (Eg)], [302 (Eg)], Magnetit ; [310 (T2g)], [A1g ($Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$) (464-680)], [(a-Fe2O3) 1320] (Rahimi <i>et al.</i> 2013;Newalkar <i>et al.</i> 2001; Waldron 1955),
$Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	117; 145; 206; 273; 464; 591; 656; 1286	Hematit [(A1g) 229], [(Eg) 247],[A1g) 225] [A1g ($Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$) (464-656)] , [(a-Fe2O3) 1320] (Rahimi <i>et al.</i> 2013)

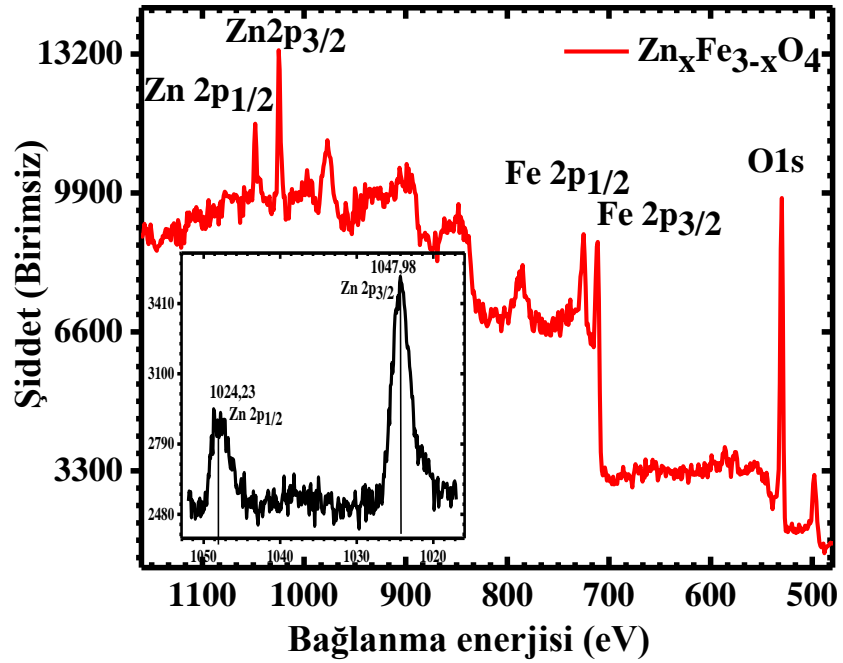
4.5. Fe₂O₃, Zn_xFe_{3-x}O₄, Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ ve Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ İnce Filmlerinin XPS Analizi

XPS incelenen yüzeylerin elementel ve kimyasal hal bilgisinin analizi için kullanılır ve yaklaşık olarak yüzeyden 10 nm derinde yapılabilmektedir. İncelenen numunenin kimyasal bağlara katılmış iyonlarını ve bağ enerjilerini tespit edebilmektedir.

Kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen Fe₂O₃ filmine ait XPS analizi grafiği Şekil 4.8'de ve Zn_xFe_{3-x}O₄ filmine ait grafik Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Kimyasal püskürtme yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülen Fe₂O₃ ince filminin XPS analizi



Şekil 4.9. Kimyasal püskürtme yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülen Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filminin XPS analizi

Bu analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilen literatür ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Çizelge 4.7'de elde edilen Fe, Co, Ni, Zn elementleri ve Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} iyonlarına ait orbitallere göre bağlanma enerjisi değerleri verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.8'de sentezlenen bileşiklerde ki iyonların bağ yaptığı orbital, pik şiddetini ve yapıdaki elementlerin atomik yüzdesi verilmiştir. Yapılan geniş çaplı incelemenin literatür ile uyumlu olduğu yapıdaki arayer ve yer alan iyon kusurları ve oksijen boşlukları hakkında da bilgi elde edilmiştir.

Şekil 4.8'de ve Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi Fe^{3+} (Fe_2O_3) iyonu için $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ orbitallerine ait bağlanma enerjisi sırasıyla 711 ve 724 eV'tur. O^{2-} iyonuna ait 1s orbitali bağlanma enerjisi 531 eV'tur. Bağ yapan elektron sayılarının bir göstergesi olan pik şiddetleri bir birine oldukça yakın olup bağ yapmayan elektron sayısının az olduğu bunun yalıtkan özellik göstermesinin nedeni olarak görülebilir.

Ayrıca atomik yüzde oranı 65.96 olan oksijen miktarının fazla olması ve iletkenliğe neden olan oksijen boşluklarının az olmasına sebep olduğu için iletkenliğinin düşük olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 4.9'da ve Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi $Zn_xFe_{3-x}O_4$ bileşiğinin Fe^{3+} , Zn^{2+} ve O^{2-} iyonlarına ait bağlanma enerjilerini gösteren grafikte atomik olarak oksijen miktarı Fe_2O_3 bileşiğindeki ile neredeyse aynı olmasına rağmen bağ yapan oksijen elektron sayısında dolayısıyla pikin şiddetinde düşme olmuştur. Bu durumun nedeni Zn'nin Fe_2O_3 bileşi ile bağ yapmış olduğu gibi bir miktar Zn'nin de O ile bağ yapmış olabileceği düşünülebilir.

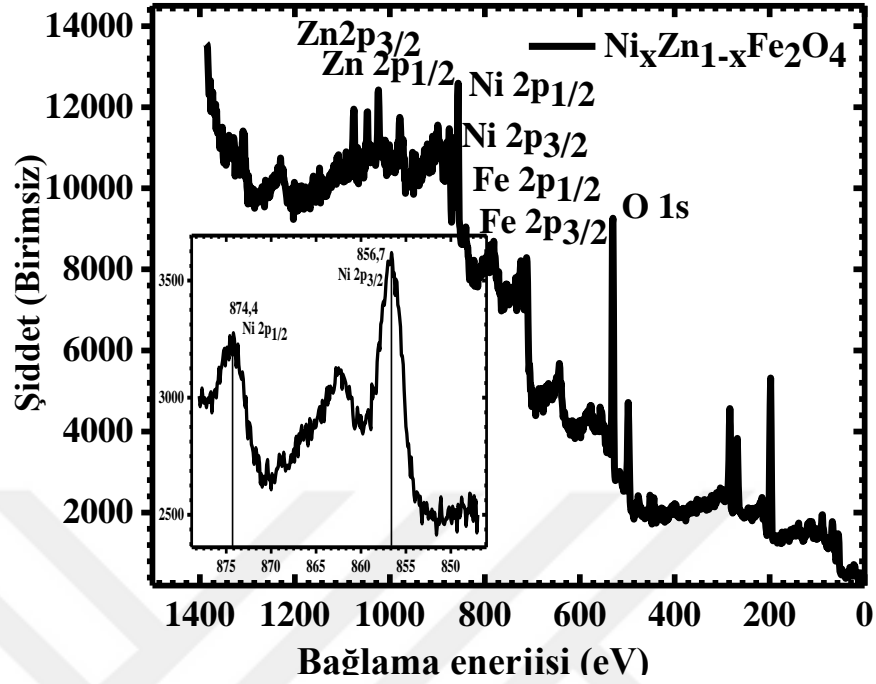
Zn'nin Fe ile alaşım haline geçme ihtimalide mevcut olup bilindiği gibi alaşım meydana geldiği zaman genellikle bir elementin diğer elementin yapısında kusur oluşturması durumu meydana gelir. Fe_2O_3 bileşiğinde bağ yapan Fe sayısının $Zn_xFe_{3-x}O_4$ bileşiğinde azalmasının nedeni yapıya katılan Zn'den dolayı olduğu söylenebilir. Bu durumu XRD sonuçları da desteklemektedir. $Fe^{3+}(Fe_2O_3)$ iyonu için $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ orbitallerine ait

bağlanma enerjisi sırasıyla 711,65 eV ve 724,30 eV'tur. O^{-2} iyonuna ait 1s orbitalli bağlanma enerjisi 530 eV'tur.

Zn^{+2} iyonu için $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ orbitallerine ait bağlanma enerjisi sırasıyla 1024,23 ve 1047,98 eV'tur. Bağ yapan oksijen miktarındaki düşme yapıda oksijen boşluklarına yorumlanabileceğini düşünürsek yapının iletkenliğindeki artmanın nedeni belli olacaktır.

Kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ filmine ait XPS analizi grafiği Şekil 4.10'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.16'da büyütülen $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ filmine ait derinliğe bağlı profil analizi yapılmıştır.

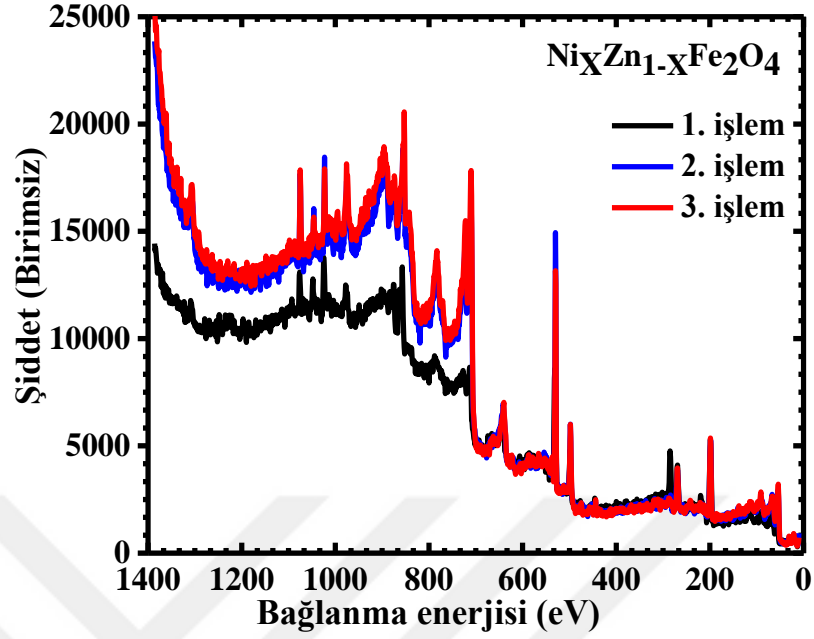
Şekil 4.10'de ve Çizelge 4.7.'de görüldüğü gibi $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ bileşiğinin Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{+2} ve O^{-2} iyonlarına ait bağlanma enerjilerini gösteren grafikte atomik olarak oksijen miktarı Fe_2O_3 bileşiğindeki ile neredeyse aynı olmasına rağmen bağ yapan oksijenin elektron sayısında yani pikin şiddetinde azalma olmuştur ayrıca $Zn_xFe_{3-x}O_4$ bileşiği ile de karşılaştırılacak olursa bu pik şiddetinde azalma daha fazladır. Yapıya dahil olan Ni^{+2} iyonuna ait $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ orbitallerinin bağlanma enerjisi ise sırayla 856,70 ve 874,40 eV tur. C1s bağlanma enerjisi 284,5 eV (Nowak and McCreery 2004) olup 4404 şiddetine sahiptir. Pik şiddetlerine bakıldığı zaman oksijen pikindeki düşme devam etmiş olup, Fe iyonunda da bir miktar azalma mevcut olduğu görülmektedir. Bu yapıda neredeyse Ni kadar Zn yapıya katılmıştır.



Şekil 4.10. Kimyasal püskürtme yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülen $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin XPS analizi

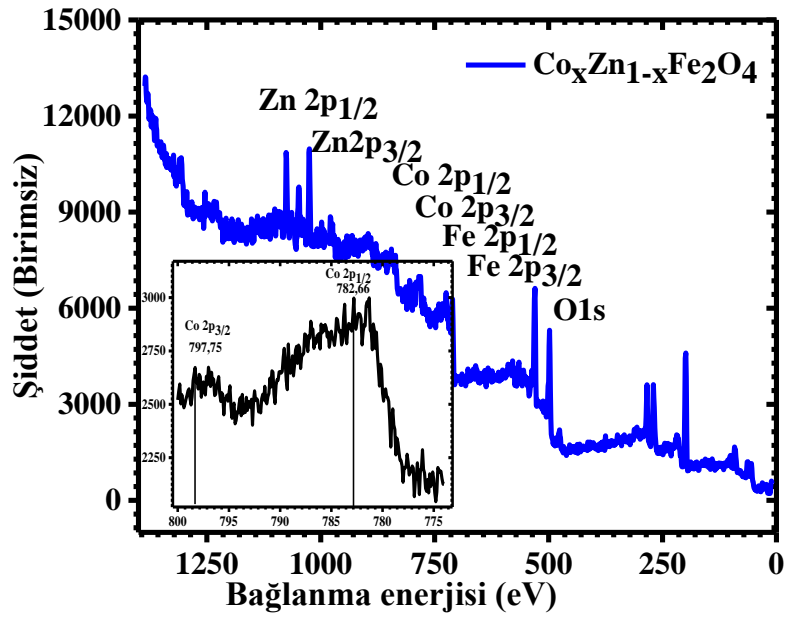
Büyütülen $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ filmine ait XPS sonuçlarında görülen oksijen miktarındaki yüksek değerin, yüzeyde oluşan doğal oksit tabakası olduğu düşünülmesi ve karbon miktarını tespit etmek ve analiz güvenilirliğini artırmak için derinliğe bağlı profil analizi yapılmıştır. Derinliğe bağlı analiz işlemi için filmlerin yüzeyi sputter (plazma yardımı ile yüzeyden atom koparma) edilmiştir. Sistem içinde ki asal gazlar gerilim yardımıyla plazma haline getirilip yüzey üzerine gönderilirler ve filme çarpan plazma, yüzeyden atom koparabilmektedir ve böylece film yüzeyi tabaka tabaka alınabilmektedir.

Bilindiği üzere XPS tüm katı yüzeylerin elementel ve kimyasal hal bilgisinin analizi için kullanılır. Yüzeyden 10 nm derinde elementel ve kimyasal hal analizi yapılabilir. Şekil 4.11’de görüldüğü gibi derinliğe bağlı profil analizi sonucunda, C ve O piklerinde düşüş görülürken Fe, Ni ve Zn pikleri daha keskin ve daha şiddetli olarak belirmiştir.



Şekil 4.11. Kimyasal püskürtme yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülen $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin işlemlere (sputter) bağlılığı olarak XPS analizi

Kimyasal püskürtme tekniği ile büyütülen $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ filmine ait XPS analizi grafiği Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12. Kimyasal püskürtme yöntemi ile cam altlık üzerine büyütülen $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin XPS analizi

Şekil 4.12’de ve Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bileşiğinin Fe^{3+} , $\text{Zn}^{2+}\text{Co}^{2+}$ ve O^{2-} iyonlarına ait bağlanma enerjilerini gösteren grafikte atomik olarak oksijen miktarı Fe_2O_3 bileşiğindeki ile neredeyse aynı olmasına rağmen bağ yapan oksijen elektron sayısında yani pikin şiddetinde düşme olmuştur ayrıca $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ve $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bileşiği ile de karşılaştırılacak olursa bu pik şiddetinde düşme devam etmektedir. Yapıya dahil olan Co^{2+} iyonu için $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ orbitallerinin bağlanma enerjisi ise sırayla 782.60 ve 797,75 eV tur. C1s bağlanma enerjisi 284,5 eV olup 3624 eV şiddetine sahiptir. Burada kobalt elementinin atomik yüzdesi en küçük olmasına rağmen piklerin şiddetine baktığımız Fe iyonu kadar bağ yapmış olduğunu görebiliyoruz. Ayrıca Zn iyonun daha fazla bağ yaptığı görülmektedir.

Çizelge 4.6. Literatürde verilen Fe, Co, Ni, Zn elementleri ve Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} iyonlarına ait orbitallere göre bağlanma enerjisi değerleri (Wagner 1979).

Elementler	Literatür Elementel Bağlanma Enerjisi (eV)		Literatür İyon Bağlanma Enerjisi (eV)		
	2p _{1/2}	2p _{3/2}	İyon	2p _{1/2}	2p _{3/2}
Fe	719,95	706,75	$\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	724,30	710,70
Co	792,95	777,90	$\text{Co}^{2+}(\text{CoO})$	795,5	780
Ni	869,70	852,30	$\text{Ni}^{2+}(\text{NiO})$	871,70	853,30
Zn	1044,55	1021,45	$\text{Zn}^{2+}(\text{ZnO})$	1044,7	1021,70

Çizelge 4.7. Fe, Co, Ni, Zn elementleri ve Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} iyonlarına ait orbitallere göre bağlanma enerjisi XPS ölçüm sonuçları

Deneysel İyonlar	Deneysel İyon Bağlanma Enerjisi (eV)	
	2p _{1/2}	2p _{3/2}
$\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	724,30	711,65
$\text{Co}^{2+}(\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4)$	797,75	782,66
$\text{Ni}^{2+}(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4)$	874,40	856
$\text{Zn}^{2+}(\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4)$	1047,98	1024,23

Çizelge 4.8. Bileşiklerde iyonların bağ yaptığı orbital, pik şiddetini ve yapıdaki elementlerin atomik yüzdesi

Bileşik	Orbital	Şiddet	% Atomik
Fe₂O₃	O 1s	12969	65.96
	Fe 2p _{3/2}	13470	34.04
Zn_xFe_{3-x}O₄	O 1s	9847	67.39
	Fe 2p _{3/2}	8718	27.93
	Zn 2p _{3/2}	13377	4.67
Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄	O 1s	9272	65.76
	C 1s	4404	9.86
	Zn 2p _{3/2}	12517	3.68
	Ni 2p _{3/2}	12573	3.46
	Fe 2p _{3/2}	8337	17.25
Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄	O 1s	6687	66.35
	C 1s	3672	9.87
	Zn 2p _{3/2}	10934	4.08
	Co 2p _{3/2}	6809	1.81
	Fe 2p _{3/2}	6624	17.08

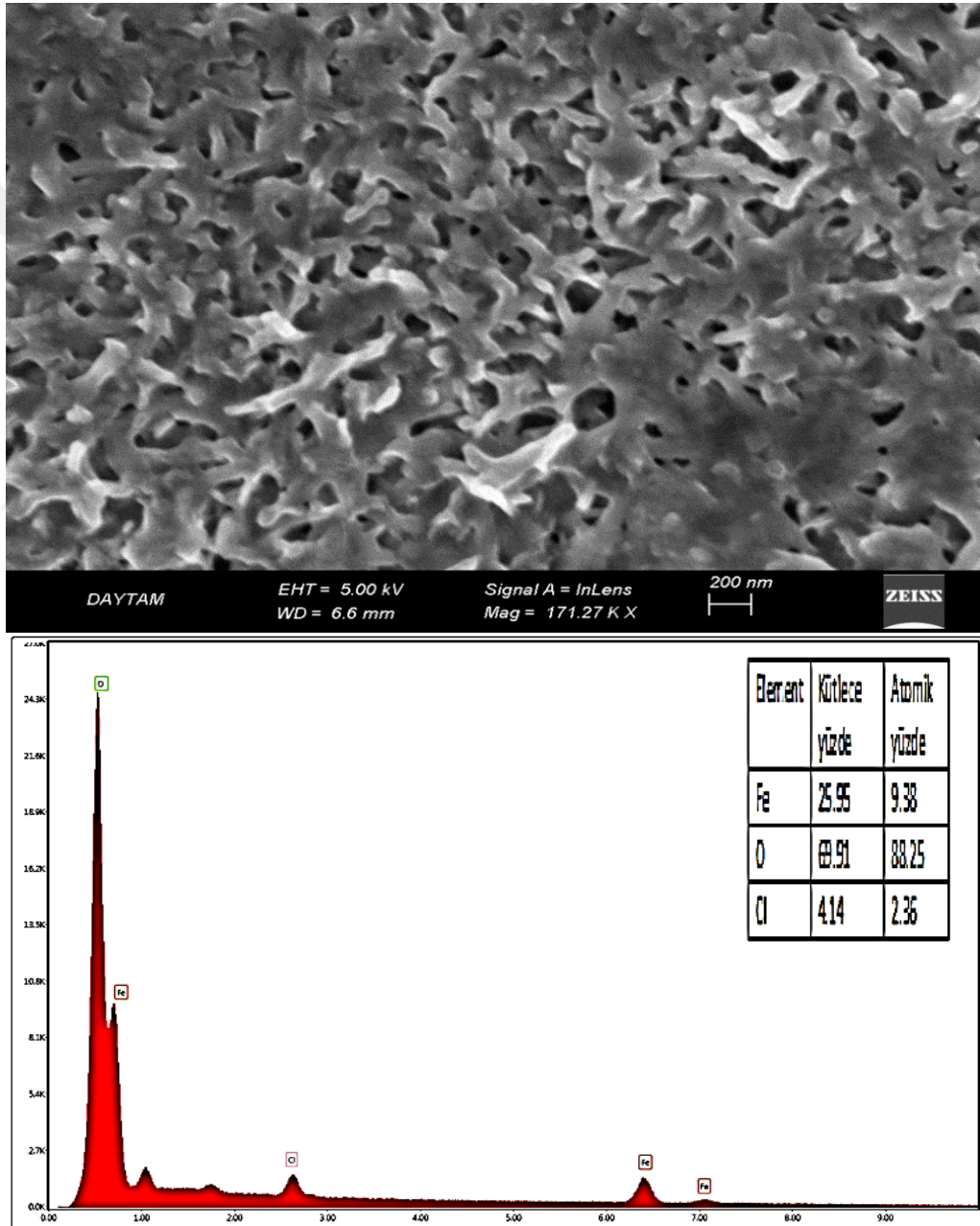
4.6. Fe₂O₃, Zn_xFe_{3-x}O₄, Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ ve Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ İnce Filmlerinin FEG-SEM ve EDX Analizi

Şekil 4.13'de saf Fe₂O₃ bileşiğinin inlens dedektör ile 6.6 mm çalışma mesafesinde alınmış yaklaşık 171.000 büyütmede 200 nm ölçekli SEM görüntüsü verilmiştir. Bu şekilden görüleceği üzere yığılmış yaprak şeklinde bir görüntünün mevcut olduğu yüzey/hacim oranının oldukça büyük olduğu ve gaz sensörü uygulaması için yaygın kullanılan bir malzeme (Pawar *et al.* 2012) olacağı söylenebilir.

Şekil 4.13'de verilen EDX analizine bakıldığı zaman beklenen O ve Fe elementleri haricinde Cl elementine de rastlanmış olup, bu durum elementin hazırladığımız solüsyonda mevcut olmasından kaynaklanmaktadır. Altlık sıcaklığının düşük olması, Cl'un solüsyondan tamamen buharlaşması için yeterli olmadığını göstermiştir.

Şekil 4.14'de Zn_xFe_{3-x}O₄ bileşiğinin 400.000 büyütmede SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüden bileşiğin yüzeyde homojen dağıldığını ve nano gözenekli yapının var

olduğunu söylemek mümkündür. Ancak Fe_2O_3 ince filmi için hazırlanan çözeltiliye çinko nitrat çözeltisi eklenerek büyütülen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ bileşik filmlerindeki nano gözenekli yapıda azalma olduğu bu azalmanın da Zn elementinin yapıya daha çok karışarak gözenekleri kapandığı belirlenmiştir. Bu nano gözenekli yapının, birçok nano çubuk yapısını oluşturmada uygun altlık malzeme olarak kullanılabilmesi mümkündür.



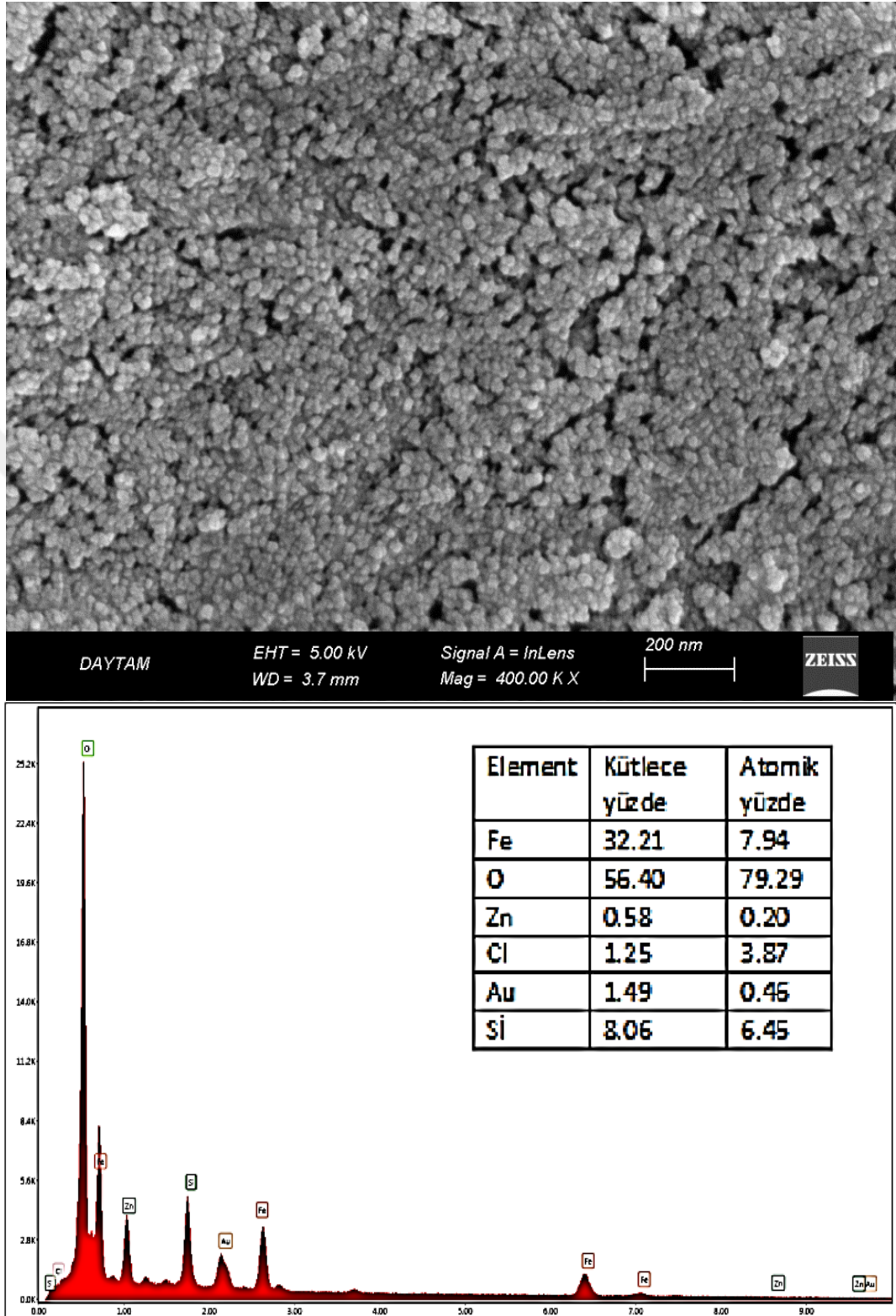
Şekil 4.13. Kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütülen Fe_2O_3 ince filminin FEG-SEM görüntüsü ve EDX sonuçları

Şekil 4.14’da görülen EDX tablosunda Fe, O, Zn elementleri var olduğu görülmektedir ve ayrıca hazırladığımız sölüsyonda var olan Cl elementi bu ölçüde de görülmüştür. SEM cihazı çalışma mekanizmasından bilindiği üzere düşük elektriksel iletkenliği olan veya yalıtkan malzemelerden görüntü alınmasını sağlamak için ince bir Au tabakası ile kaplanması gerekmektedir. Bu ince kaplama malzemenin iletkenliğini artırıp elektron tabancasından gelen elektronların film yüzeyinde birikmesine engel olmaktadır. Böylece yüzeydeki parlamalar engellenmiş olur, bu da görüntü çözünürlüğünü artırmaktadır. Görüntüsü alınan numunelerin düşük elektriksel iletkenliğinden dolayı ince bir Au tabaka ile kaplanmıştır. EDX ölçülerinde dedekte edilen Au’nun bu durumdan kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca dedekte edilen Si elementinin altlık olarak kullanılan camdan kaynaklandığını söyleyebiliriz.

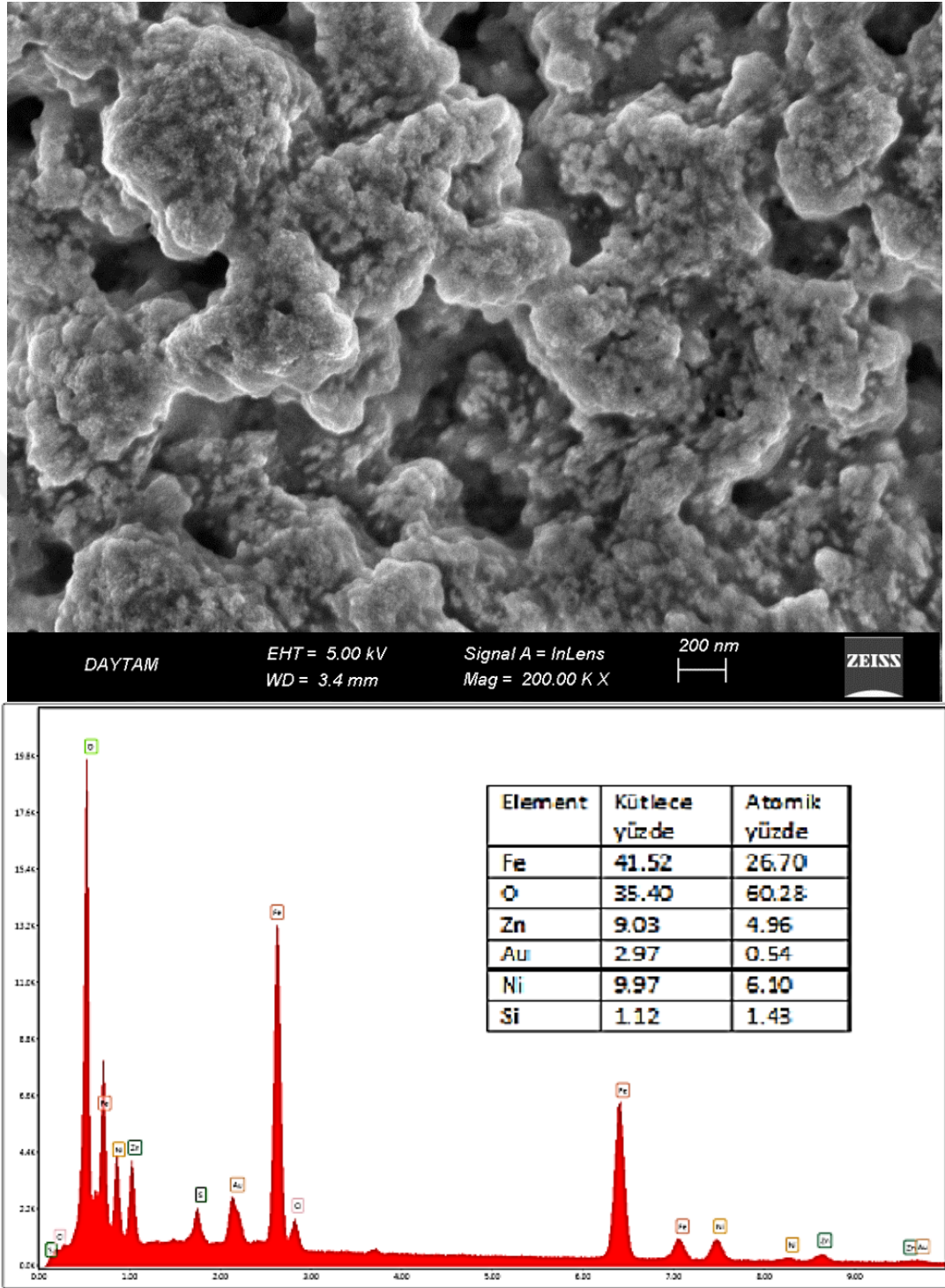
Şekil 4.15’de verilen $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ bileşiğinin 200.000 büyütmedeki SEM görüntüsü bileşiğin yüzeyde homojen dağıldığını ve gözenekli yapının var olduğunu göstermektedir. Burada Zn ve Ni elementlerinin yapıya karıştığı görülmektedir.

Şekil 4.15’de ki EDX tablosunda Fe, O, Zn, Ni, Au, Si elementleri var olduğu görülmektedir. Son olarak silisyum elementi ise altlığın cam olmasından kaynaklanmaktadır. Büyüttüğümüz filmlerin Şekil 4.21’de ki EDX tablosunda Fe, O, Zn, Co, Au, Cl elementleri var olduğu görülmektedir.

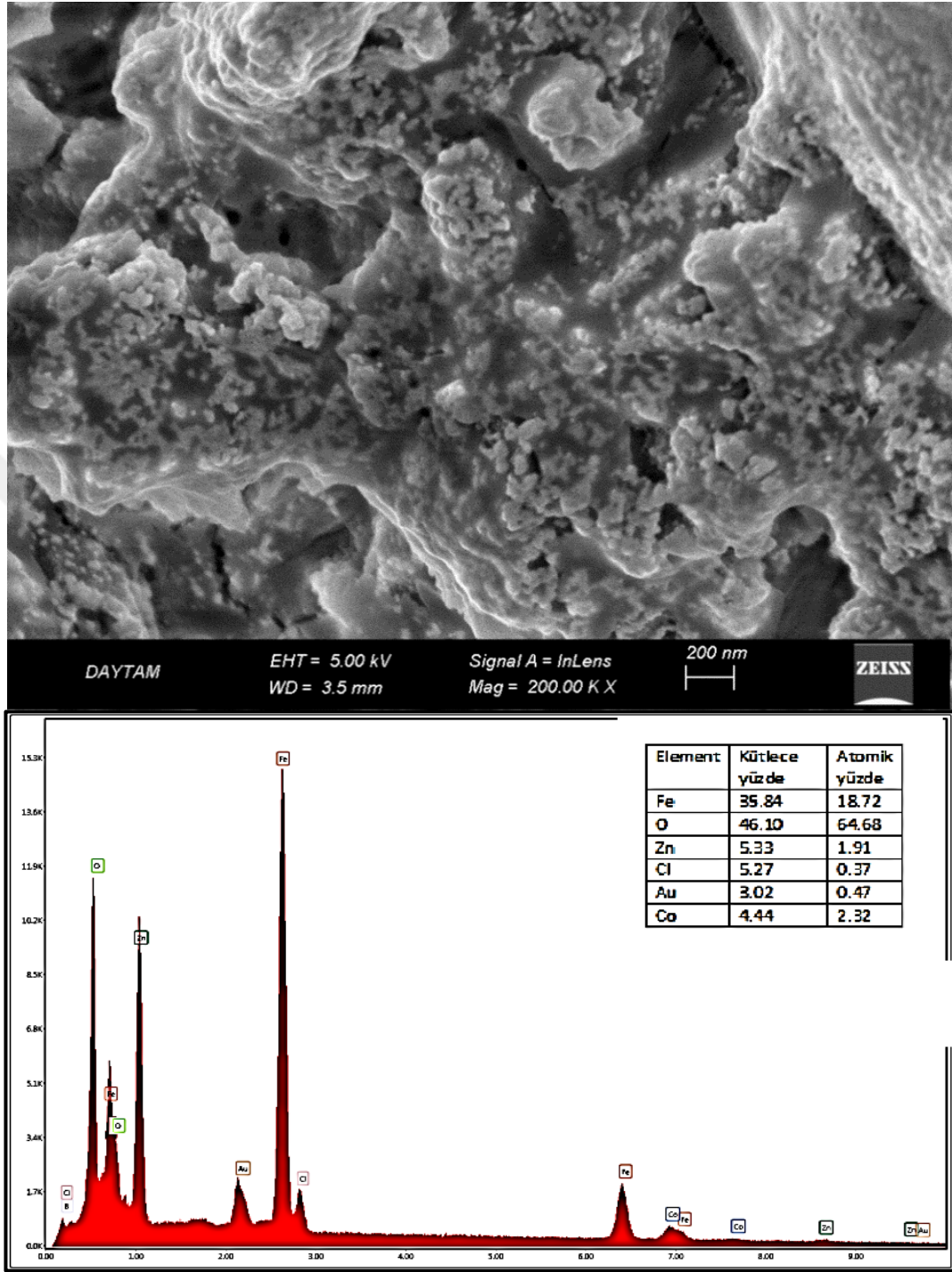
Şekil 4.16’de $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ bileşiğinin 200.000 büyütmede SEM görüntüleri bileşiğin yüzeyde homojen dağıldığını ve var olan gözenekli yapının kaybolmak üzere olduğunu görebiliyoruz burada Zn elementinin yapıya karıştığı görülmektedir.



Şekil 4.14. Kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütilen büyütilen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filminin FEG-SEM görüntüsü ve EDX sonuçları



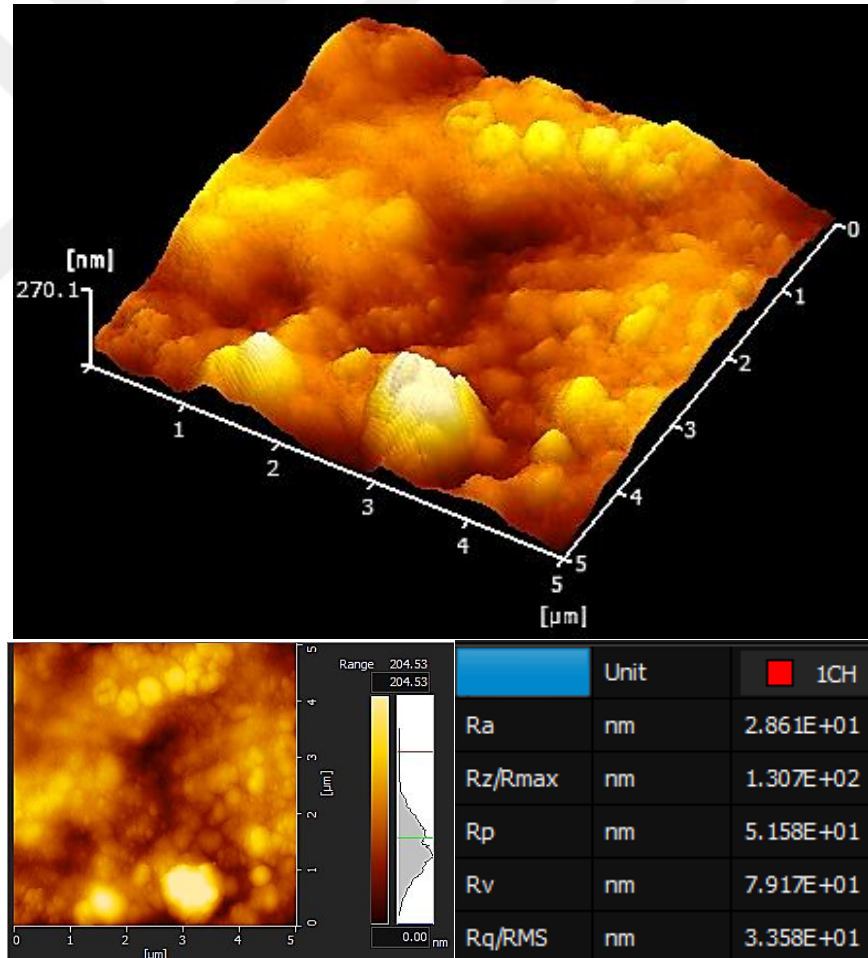
Şekil 4.15. Kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütülen $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin FEG-SEM görüntüsü ve EDX sonuçları



Şekil 4.16. Kimyasal püskürtme tekniği ile cam üzerine büyütülen $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin FEG-SEM görüntüsü ve EDX sonuçları

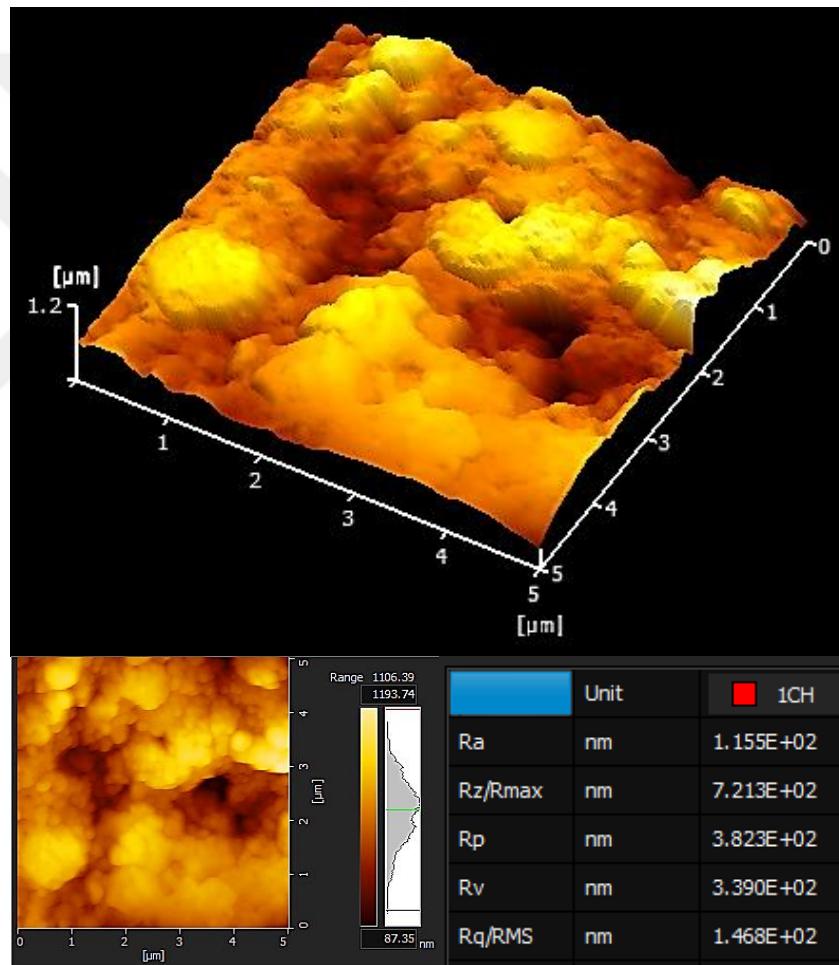
4.7. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ İnce Filmlerinin AFM Analizi

Şekil 4.17’de Fe_2O_3 ince filminin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. Görüleceği üzere yer yer tepecikler oluşmuş olup, topaklanmaya benzer daire şeklinde yumrular düzenli bir şekilde yerleşmiştir. Pürüzlülük değeri yaklaşık 28 nm olup, maksimum yükseklik 51 nm ve maksimum derinlik 79 nm’dir. Ortalama pürüzlülük değeri olarak kabul edebileceğimiz R_q /RMS değeri ise 33 nm olup hemen hemen çizgisel pürüzlülük değeri ile uyumludur.

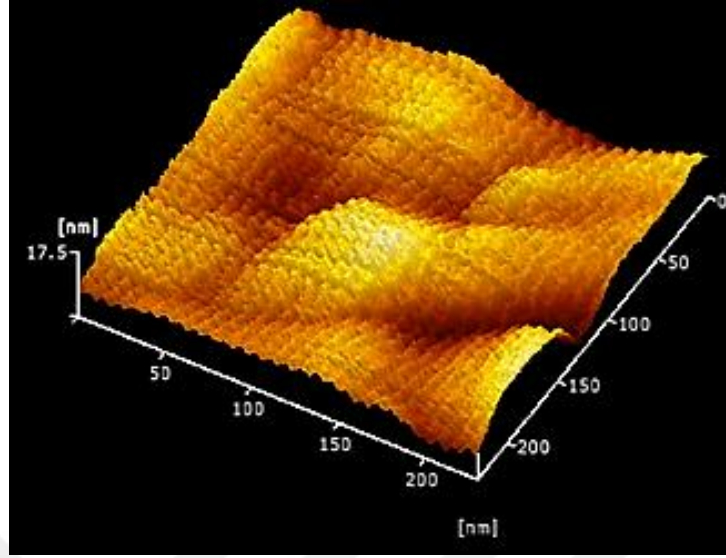


Şekil 4.17. Fe_2O_3 ince filminin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsü

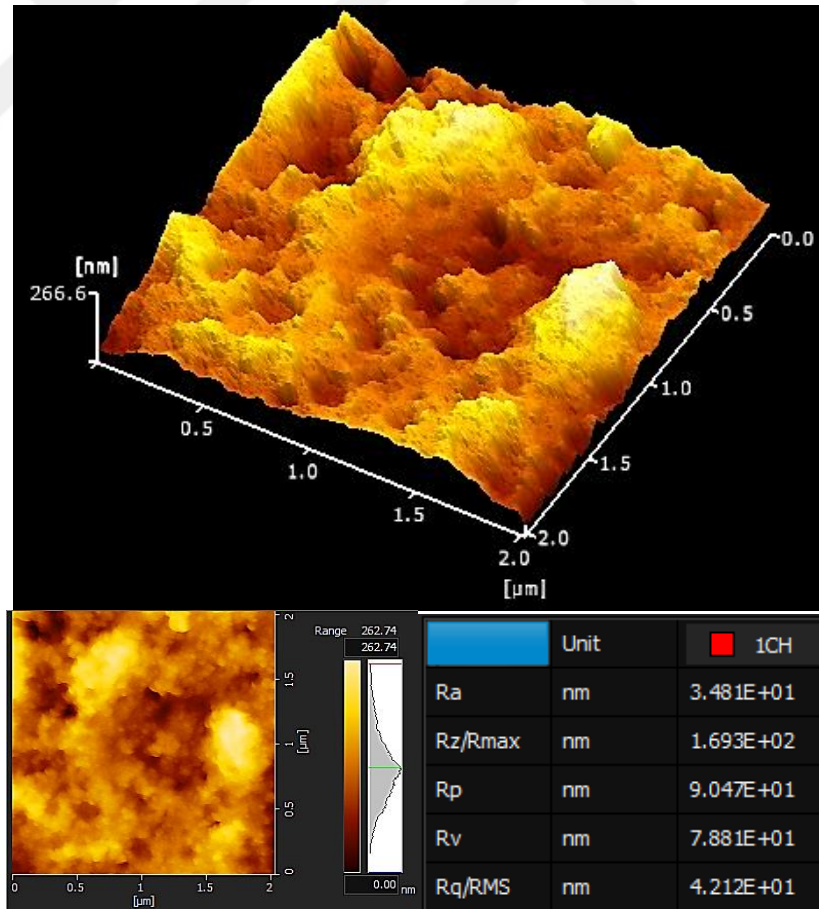
Şekil 4.18’de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filmlerin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. Görüleceği üzere yer yer tepeler ve çukurlar görülmektedir. Yapının büyük taneciklerden oluştuğu yüzeyinde yapı yığılmalara benzer daha sıkı bir yapı mevcut olduğu görülmektedir. Pürüzlülük değeri yaklaşık 115 nm olup, maksimum yükseklik 382 nm ve maksimum derinlik 339 nm’dir. Ortalama pürüzlülük değeri olarak kabul edebileceğimiz Rq \RMS değeri ise 146 nm’dir. Ayrıca kalınlık artıkça mikron boyutunda yapılar oluşmuştur.



Şekil 4.18. $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filminin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsü



Şekil 4.19. $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filminin üç boyutlu AFM görüntüsü (5 dakikalık büyütme)

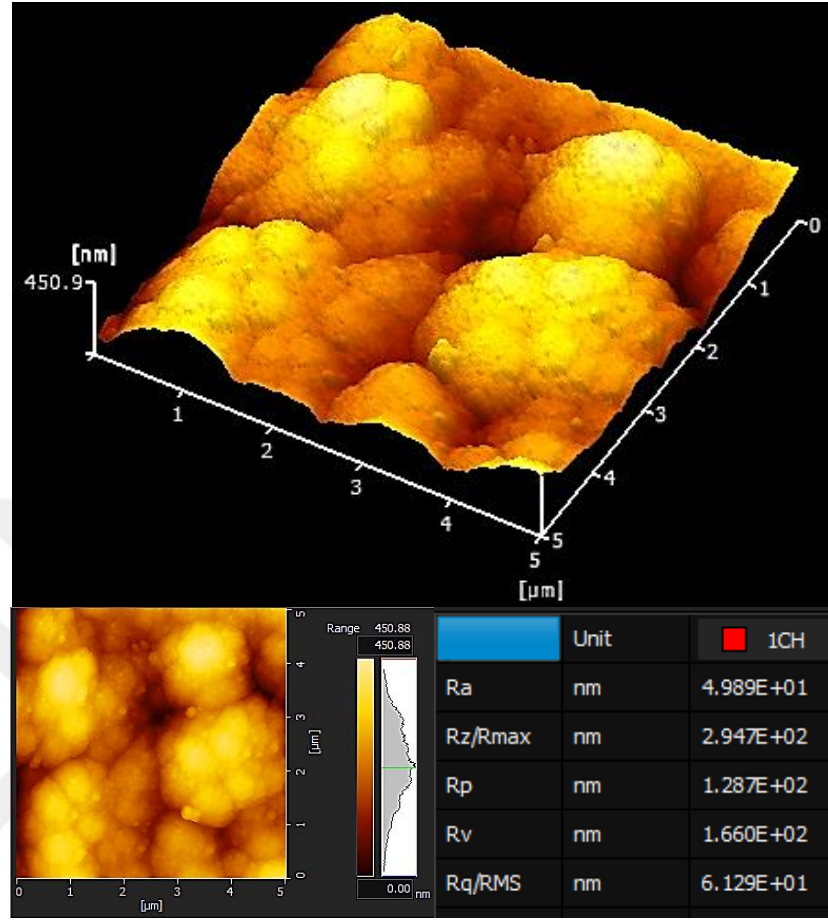


Şekil 4.20. $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsü

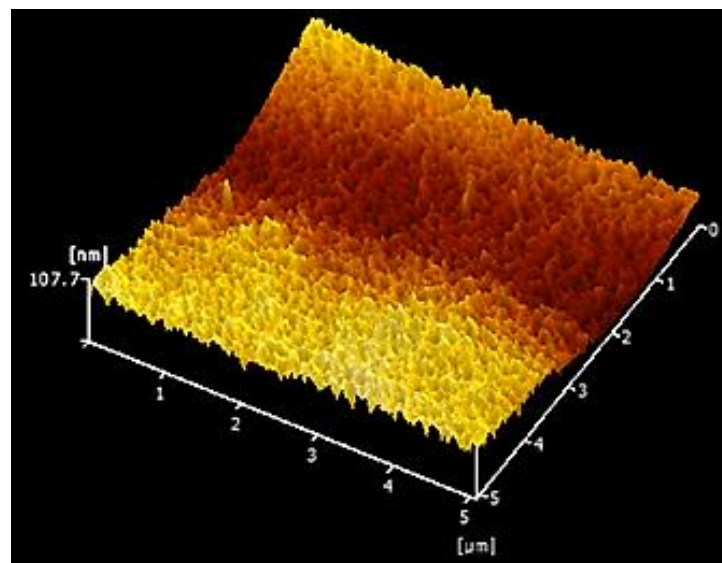
Şekil 4.19'da 5 dakikalık bir büyütme ile $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filminin üç boyutlu AFM görüntüsünde, çok düzenli nano boyutta sivri uçlu yüzey alanı büyük bir yapının oluştuğu ve kalınlığı artıkça Şekil 4.18'de görüleceği üzere var olan morfolojinin ortadan kalktığını görülmüştür. Burada büyük bir yüzey alanının oluştuğu görülmekte olup, pürüzlülük değeri 2.2 nm'dir. Bu derece az pürüzlü $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filmlerinin gaz sensörü uygulaması için ideal bir malzeme olduğu düşünülebilir (Yuan *et al.* 2017).

Şekil 4.20'de $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ filmi için elde edilen iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsünden yapıdaki taneciklerin daha sivri bir görüntü sergilediği gözlenmiştir. Kraterlere benzeyen görüntünün neredeyse her yerinde çukurlar ve tepeler mevcuttur. Pürüzlülük değeri yaklaşık 34 nm olup, maksimum yükseklik 90 nm ve maksimum derinlik 78 nm'dir. Ortalama pürüzlülük değeri olarak kabul edebileceğimiz R_q RMS değeri ise 41 nm olup çizgisel pürüzlülük değeri ile neredeyse uyumludur. Reng tonunun oldukça değişken olması topografideki yükseklik farkının büyük olduğunu göstermektedir. Yüzeyin çoğunlukla tepeler ve çukurlardan oluştuğunu söylemek mümkündür.

Şekil 4.21 ve 4.22'de verilen $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ yapısının SEM görüntülerinde tespit edilen nano gözenekler, film ince iken (Şekil 4.22) belirgin bir şekilde sivri uçlu bir dizilim gösterirken, Şekil 4.21'de görüldüğü gibi kalınlık artıkça yapıda bileşik arası çekimden kaynaklı olarak yoğunlaşmış yumru şeklinde bölgeler oluşmuştur. Yapı ince iken ki etkileşmeler kalınlık artıkça değişmektedir. Şekil 4.22'de 107 nm lik bir maksimum yüksekliğe ve 6.9 nm'lik bir pürüzlülüğe sahip düzgün bir AFM görüntüsü görülmekle birlikte yapıda kalınlık artıkça kristal büyüklüğü çok daha fazla artmak da hatta birikmeler mevcut olmaktadır. Şekil 4.21'de görüleceği gibi pürüzlülük değeri yaklaşık 49 nm olup, maksimum yükseklik 128 nm ve maksimum derinlik 169 nm'dir. Ortalama pürüzlük değeri olarak kabul edebileceğimiz R_q RMS değeri ise 61 nm'dir.



Şekil 4.21. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsü

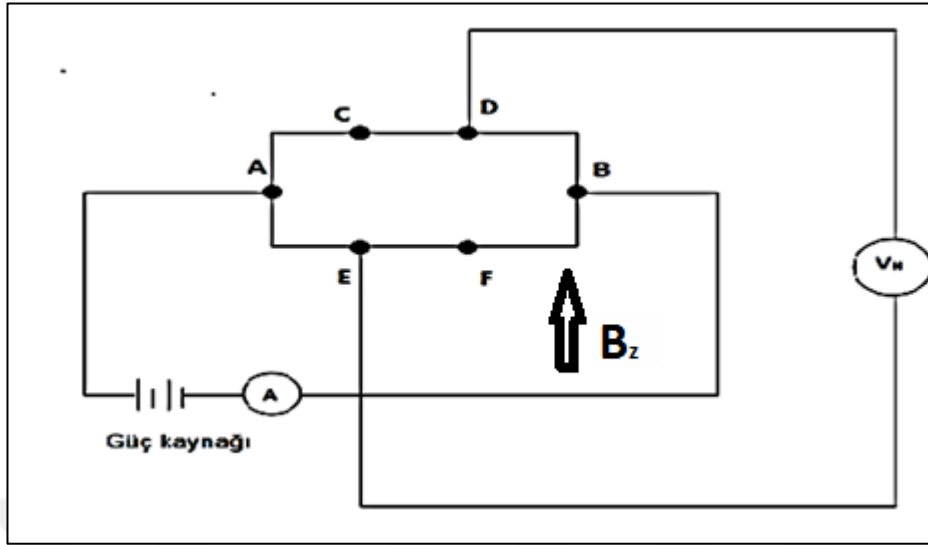


Şekil 4.22. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmlerin üç boyutlu AFM görüntüsü (5 dakikalık büyütme)

4.8. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ İnce Filmlerinin Elektrik ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

4.8.1. Hall ölçüm analizi

İkisi akım ve ikisi voltaj olmak üzere dört prop yardımıyla alınan iletkenlik ölçümü tekniğine Van der Pauw tekniği denir. Hall etkisi ölçümleriyle iletkenlik ölçümü Van der Pauw ile birleştirilerek aynı anda yarıiletkenin tipi, taşıyıcı yoğunluğu ve Hall mobilitesi belirlemek mümkündür. Manyetik direnç ölçümleri için kullanılan deneysel sistemin omik kontak yerleşiminin şematik gösterimi Şekil 4.23'de verilmiştir. Gerekli kontak çalışmaları yapıldıktan sonra dikdörtgen şeklinde kesilerek numune tutucuya yerleştirilen numune, elektromıknatısın iki kutbu arasına yerleştirilir. Numunenin komşu iki köşesine akım uygulanırken çapraz karşı iki köşesindeki potansiyel farkı ölçülür. Elektromıknatıslara potansiyel farkı uygulandığında, kutuplar arasında bir manyetik alan oluşur ve numune bu manyetik alanın etkisinde kalır. İlk olarak manyetik alan sıfırdan başlayarak en üst değerine kadar çıkartılıp numunenin doyuma gelmesi sağlanır. Daha sonra manyetik alan ± 2.5 Tesla arasında taranarak bu alanlarda numunenin uçlarındaki potansiyel farkı belirlenir. Manyetik alan numuneden geçen akıma hem paralel hem de dik olarak uygulanarak her iki durum içinde direnç ölçümü yapılır. Böylece numunelerin magnetorezistans eğrisi elde edilir. Bu eğriler numunelerin ne tür magnetorezistans etkisi gösterdiğinin belirlenmesinde ve manyetik direncin büyüklüğü hakkında bilgi verir.



Şekil 4.23. Manyetik direnç ölçümünde kullanılan sistemin şematik gösterimi

Galvanomagnetik ölçümlerin alınabilmesi için ince filmlerin yüzeylerine omik kontaklar yapılmıştır. Şekil 4.23’de görüldüğü üzere A ve B kontaklarından DC akımı sürülerek ampermetre yardımıyla ölçülmektedir. Manyetik alana dik olarak yerleştirilecek olan numunenin E-D veya C-F noktaları arasında potansiyel farkları ölçülmektedir. Bu değerler hesaplamalarda uygun şekillerde kullanılarak Hall ve magnetorezistans katsayıları hesaplanmaktadır. Galvanomagnetik ölçümünden elde edilecek Hall katsayısı ile taşıyıcı yoğunluğu, öz direnç, mobilite ve ayrıca magnetorezistans katsayısı ile magnetorezistans mobilitesi ve relaksasyon zamanı belirlenebilir. Galvanomanyetik deneysel veriler kullanılarak magnetitin band yapısı ve enerjinin dalga vektörüne bağlı ifadesi teorik olarak hesaplanabilir.

Çizelge 4.9. Deneysel çalışma sırasında uygulanan ve ölçülen akım, voltaj ve manyetik alan değerini ve işaretini belirten notasyonlar

$I_{akım(+)}$			$I_{akım(-)}$		
$B=0\text{ T}$	$B=+2.5\text{ T}$	$B=-2.5\text{ T}$	$B=0\text{ T}$	$B=+2.5\text{ T}$	$B=-2.5\text{ T}$
$VE_{0+}(V)$	$VE1(V)$	$VE2(V)$	$VE_{0-}(V)$	$VE3(V)$	$VE4(V)$

Çizelge 4.10. Deneysel çalışma sırasında elde edilen voltaj değerleri için yapılan hesaplamalar ve elde edilen parametreler

Enine sıfır voltaj: E_{sv}	$E_{sv} = 1/2[(VE_{0+}(V) - VE_{0-}(V))]$
Enine manyetik alanda voltaj: E_{mv}	$E_{mv} = 1/4[(VE1(V) + VE2(V)) - (VE3(V) + VE4(V))]$
Enine magnetorezistans katsayısı: Emk	$Emk = \frac{\left(\frac{E_{mv}}{E_{sv}}\right) - 1}{(B*B)} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0 B*B}$
Hall voltajı (Enine): HE_v	$HE_v = 1/4[(VE1(V) - VE2(V)) - (VE3(V) - VE4(V))]$
Hall katsayısı: H_k	$H_k = \frac{HE_v * d}{(B*I)10^{-3}}$
Elektron Taşıyıcı konsantrasyonu: n	$n = \frac{r}{H_k * e} * 10^{-6}$
İletkenlik: σ	$\sigma = n * e * H_m * 10^6$
Magnetorezistans etki : $MaRE$	$MaRE = \left(\frac{Emv}{Esv}\right) - 1$
Hall Mobilitesi : H_m	$H_m = \frac{H_k * I * L *}{A * Esv} 10^{-3}$
Boşluk Taşıyıcı Konsantrasyonu: p	$p = \frac{r}{H_k * e}$
Özdirenç : ρ	$\rho = \frac{1}{n * e * H_m * 10^6}, \Delta\rho = \rho_{Bz} - \rho_0$

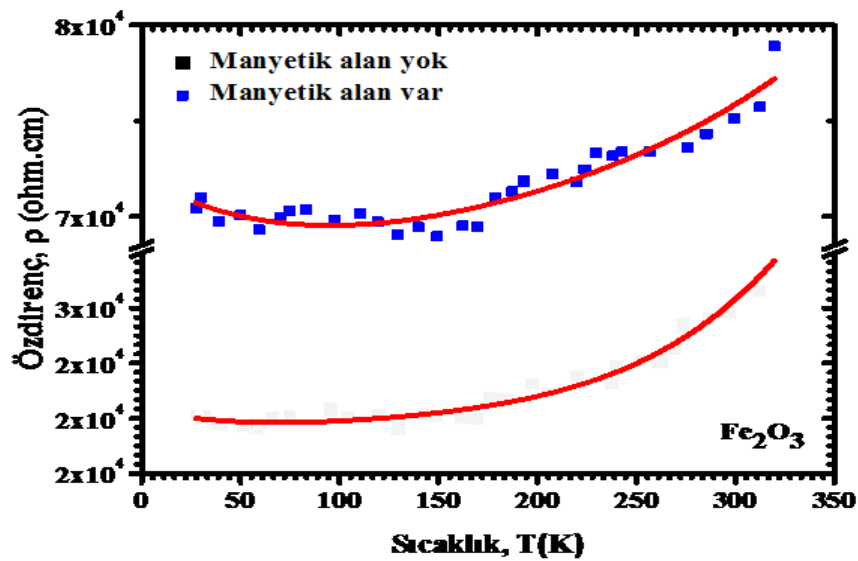
Çizelge 4.11. Oda sıcaklığında (300K) yapılan magnetorezistans ve Hall ölçüleri sırasında elde edilen önemli parametreler

Bileşik	Hall katsayısı (cm^3 / C)	Elektron taşıyıcı yoğunluğu (cm^{-3})	Magnetorezistans Etki
Fe_2O_3	+ 145	$4,09 * 10^{10}$	0.013
$Zn_x Fe_{3-x} O_4$	+0,84	$7,28 * 10^{12}$	0,109
H_2 tavlı $Zn_x Fe_{3-x} O_4$	+168,37	$3,66 * 10^{10}$	0.0006
$Ni_x Zn_{1-x} Fe_2 O_4$	+586,039	$9,65 * 10^9$	0,062
$Co_x Zn_{1-x} Fe_2 O_4$	+1,622 * 10^3	$3,80 * 10^9$	0,262

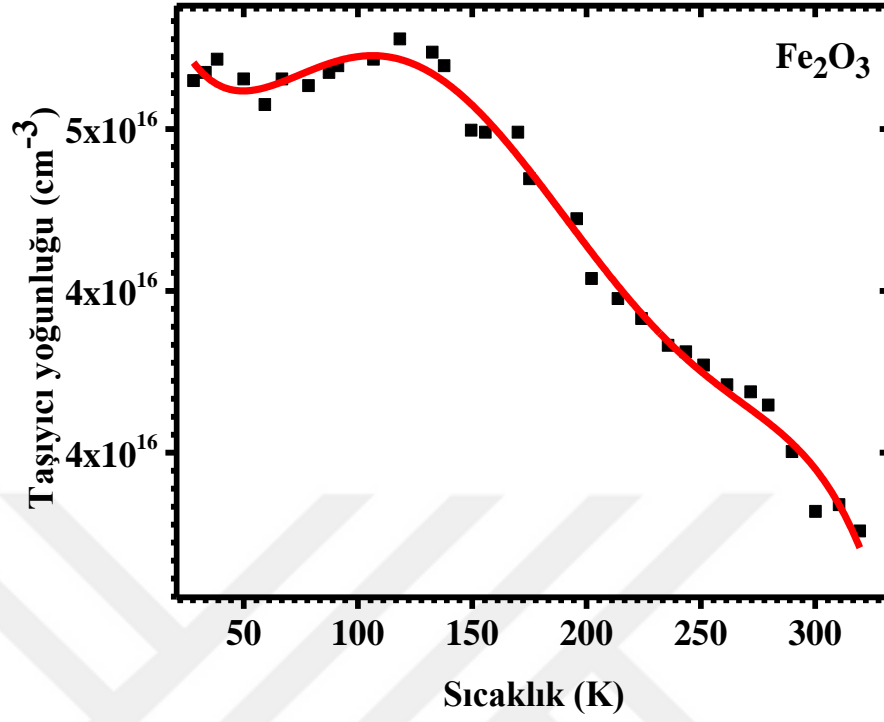
Özdirenç her bir malzemenin türüne ve sıcaklığına bağlıdır. Fakat dış manyetik alanın etkisi de göz önünde alınır, özdirenç önemli şekilde dış manyetik alana bağlı değişir. Manyetik özellikler taşımayan yarıiletkenlerde genellikle özdirenç dış manyetik alanın etkisiyle artış gösterir oysa manyetik yarıiletkenlerde özdirenç dış manyetik alana bağlı tek değerli davranış sergilemez; artabilir, azalabilir (Nagayev 1975; Shapira *et al.* 1972).

Şekil 4.24'da p-tipi özellik sergileyen Fe_2O_3 ince filminin manyetik alan varken ve manyetik alan yokken öz direnç değişimi grafiğinde verilmiş ve artan sıcaklığa bağlı olarak öz direncin arttığını görülmektedir. Manyetik alan uygulandığı zaman sıcaklığa bağlı rejim değişmemiş olup öz direnç artmıştır. Öz direnç 40 K-130 K sıcaklık aralığında, artan sıcaklıkla neredeyse değişmezken 130 K sıcaklığından sonra artmaya başlamıştır. Genelde yarıiletken malzemelerde öz direnç artan sıcaklık ile azalırken burada öz direnç artan sıcaklık ile artmıştır.

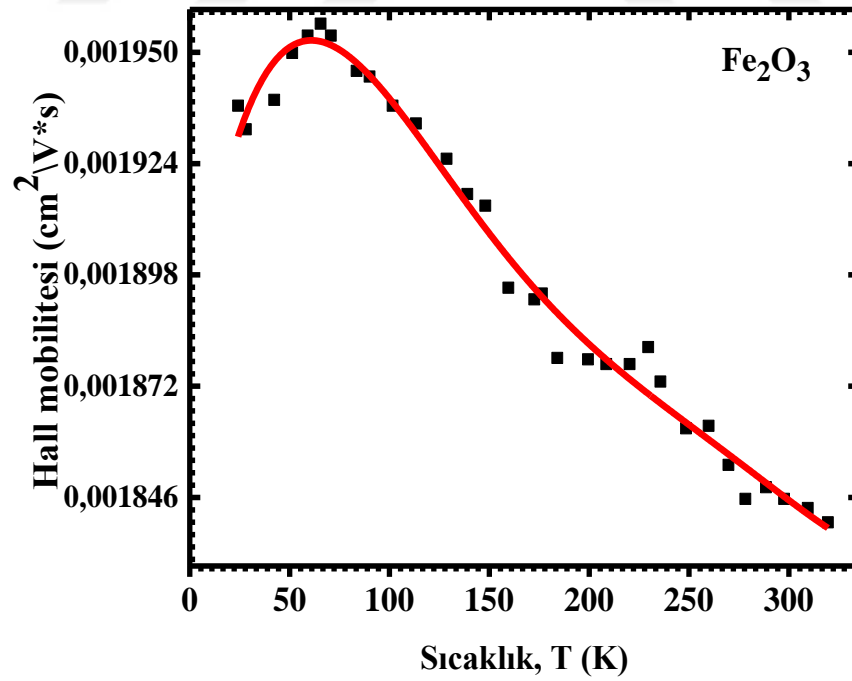
Şekil 4.25'de p tipi Fe_2O_3 yarıiletken ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Taşıyıcı yoğunluğu 100 K-120 K arasında neredeyse değişmemiş olup 120 K'den sonra düşmeye başlamıştır. Yarıiletken ince filmlerde artan sıcaklıkla taşıyıcı yoğunluğunun artması gerekirken grafikte azaldığı görülmektedir. Şekil 4.26'de Fe_2O_3 ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesinin azaldığı görülmektedir. Sıcaklık 50 K-90 K arasında Hall mobilitesi artış göstermiş olup 90 K sıcaklığından sonra düşmeye başlamıştır. Şekil 4.27'de Fe_2O_3 ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistans katsayısının değişimini gösteren grafikte sıcaklık arttıkça magnetorezistans katsayısının azaldığı fakat 300 K den sonra bir miktar arttığı görülmektedir.



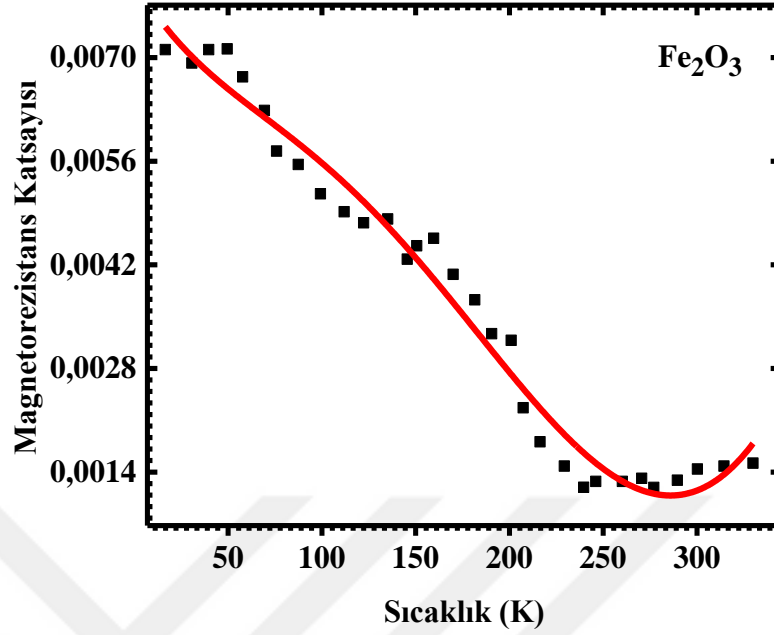
Şekil 4.24. Fe_2O_3 ince filminin sıcaklığa bağlı olarak manyetik alan varlığında ve yokluğunda öz direnç değişimi



Şekil 4.25. Fe_2O_3 ince filminin sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu



Şekil 4.26. Fe_2O_3 ince filminin sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesi



Şekil 4.27. Fe₂O₃ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistans katsayısı

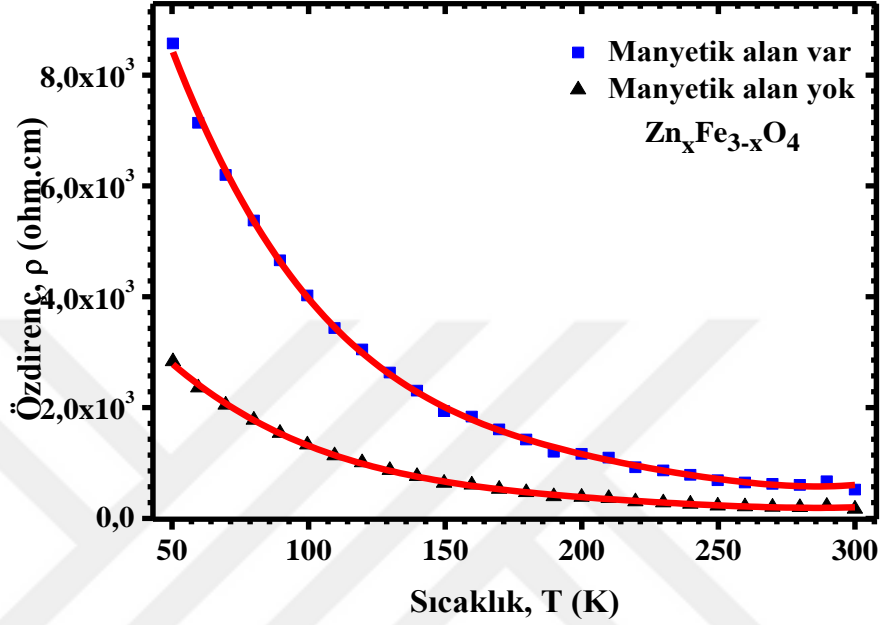
Şekil 4.28’de görüldüğü gibi p tipi özellik sergileyen Zn_xFe_{3-x}O₄ yarıiletken bileşiğine ait artan sıcaklığa bağlı (50 K-300 K) olarak Hall ölçümü sonuçlarında yarıiletken davranış sergilediği görülmekte olup, sıcaklık artışı ile öz direnç azalmaktadır. Ayrıca manyetik alan varlığında malzemenin öz direncimanyetik alanın olmadığı duruma göre daha büyük olarak edilmiştir.

Özdirencin ve taşıyıcı yoğunluğunun kuvvetli bir şekilde birbirine bağlı olduğu göz önünde bulundurulduğunda akseptör enerji düzeyindeki boş yerlere değerlik bandında ki elektronların ısısal uyarılma ile yerleşmesi sonucu p-tipi taşıyıcı sayılarının arttığını söylemek mümkündür. Böylece taşıyıcı yoğunluğunun artması iletkenliği arttırmakta ve artan sıcaklık ile öz direnç azalmaktadır.

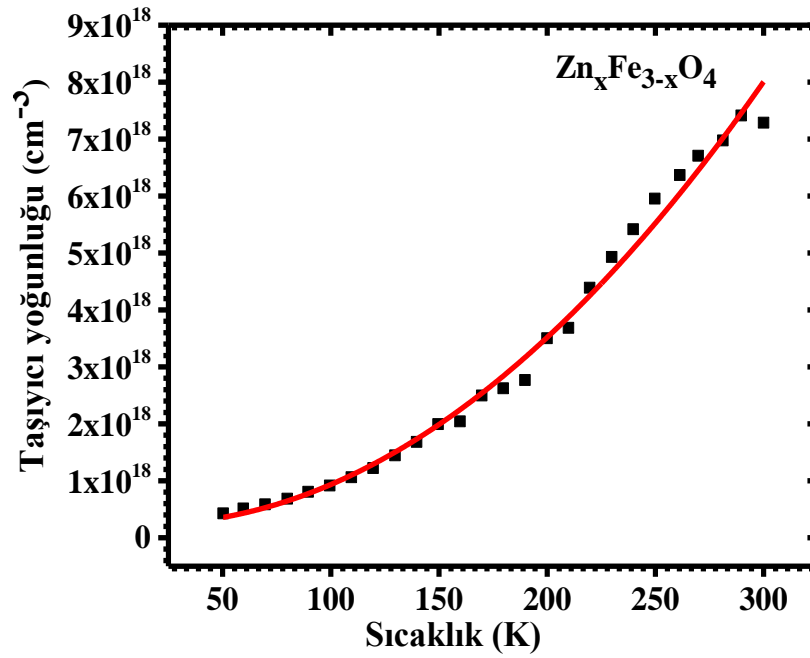
Şekil 4.29’de p tipi Zn_xFe_{3-x}O₄ yarıiletken ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğunun arttığı görülmektedir.

Şekil 4.30’de Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.36’de Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak

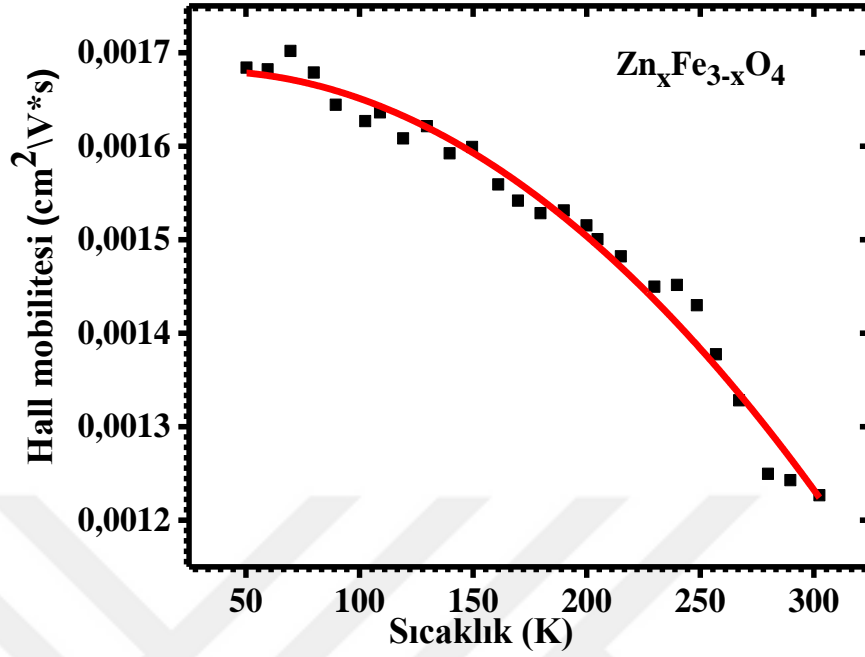
magnetorezistans katsayısı grafiğinde zaman zaman magnetorezistans katsayısının arttığı görülsede genel olarak azalmaktadır.



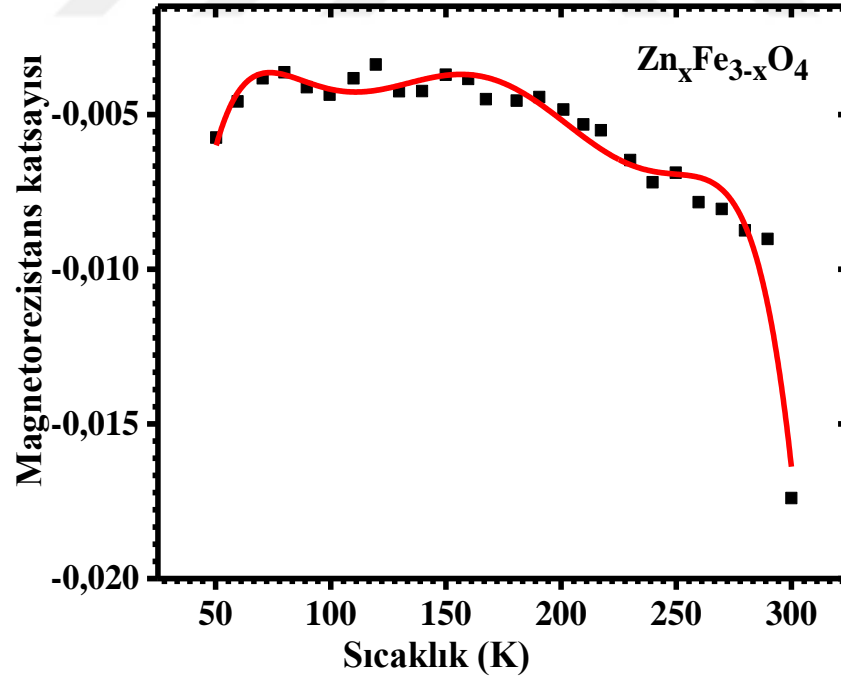
Şekil 4.28. $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak manyetik alan varlığında ve yokluğunda öz direnç değişimi



Şekil 4.29. $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu

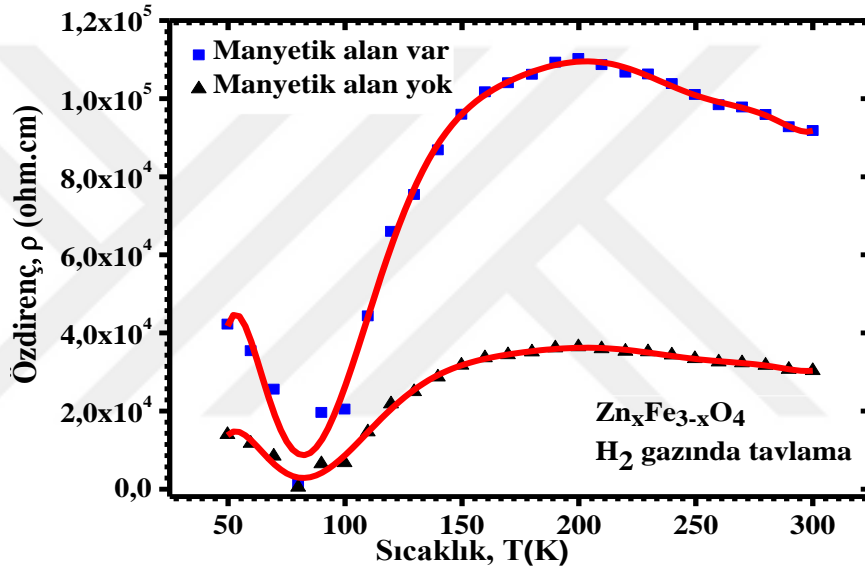


Şekil 4.30. $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesi



Şekil 4.31. $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistans katsayısı

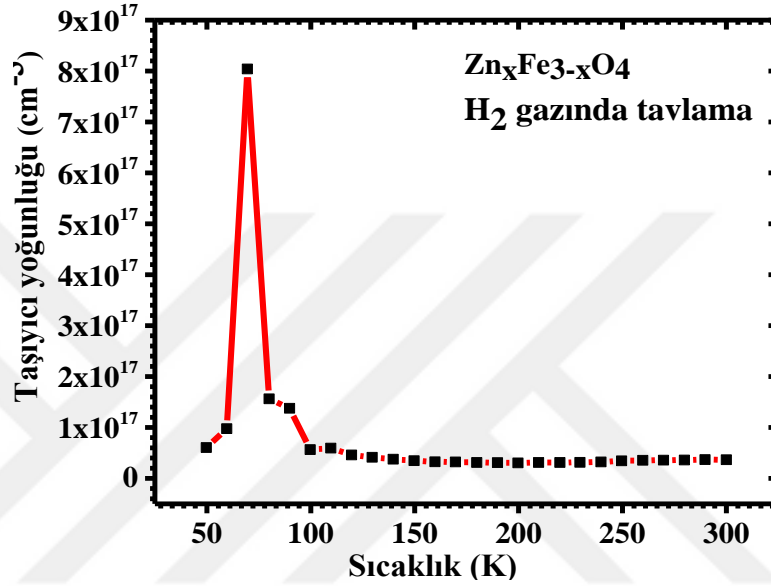
Şekil 4.32’de H_2 gazı ortamında tavlanan p-tipi özellik sergileyen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ yarıiletken ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak manyetik alan varlığında ve yokluğunda özdirenç değişimi grafiğine bakıldığında; 50 K-70 K sıcaklığı arasında özdirenç azalmakta olup 70 K sıcaklığından sonra artan sıcaklık ile özdirenç 200 K’e kadar artmıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra 300 K’ne kadar özdirenç bir miktar düşmüştür. Manyetik alan varken sıcaklık ile aynı özdirenç rejimini göstermiştir fakat manyetik alan uygulandığında özdirenç değeri artmıştır.



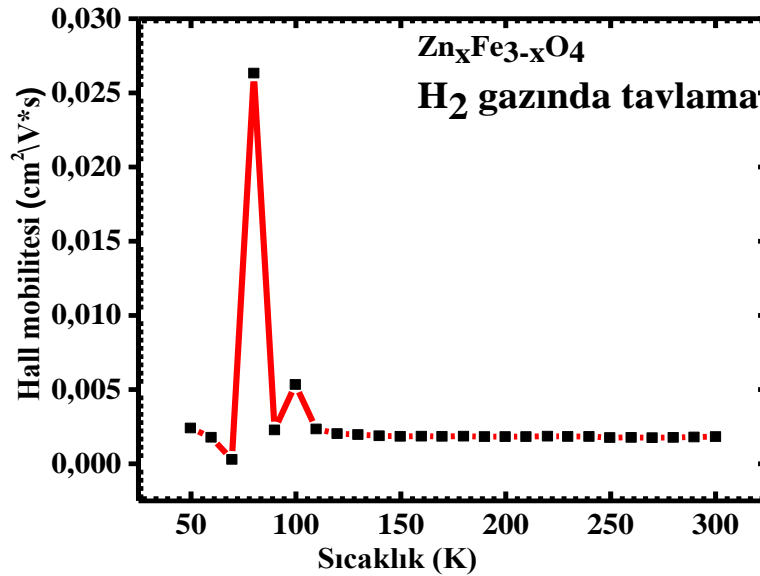
Şekil 4.32. H_2 gazı ortamında tavlanan $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak manyetik alan varlığında ve yokluğunda özdirenç değişimi

Şekil 4.33’de H_2 gazı ortamında tavlanan p tipi $Zn_xFe_{3-x}O_4$ yarıiletken ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu grafiğinde 50 K–80 K arasında sıcaklık artışıyla taşıyıcı yoğunluğu hızlı bir şekilde artmıştır. Grafikten görüldüğü üzere 80 K’den sonra 100 K’e kadar taşıyıcı yoğunluğu hızlı bir düşüş göstermiş. 100 K-300 K arasında taşıyıcı yoğunluğundaki azalma hızı düşmüş ve neredeyse sabit olmuştur. Şekil 4.34’de H_2 gazı ortamında tavlanan $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesi grafiğinde 50 K–80 K arasında sıcaklık artışıyla Hall mobilitesi hızlı bir şekilde artmıştır. Grafikten görüldüğü gibi 80 K’den sonra 100 K’ne kadar Hall mobilitesi hızlı bir düşüş göstermiş. 100 K-300 K arasında Hall mobilitesi neredeyse sabittir. Şekil 4.35’de H_2 gazı ortamında tavlanan $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filminin artan

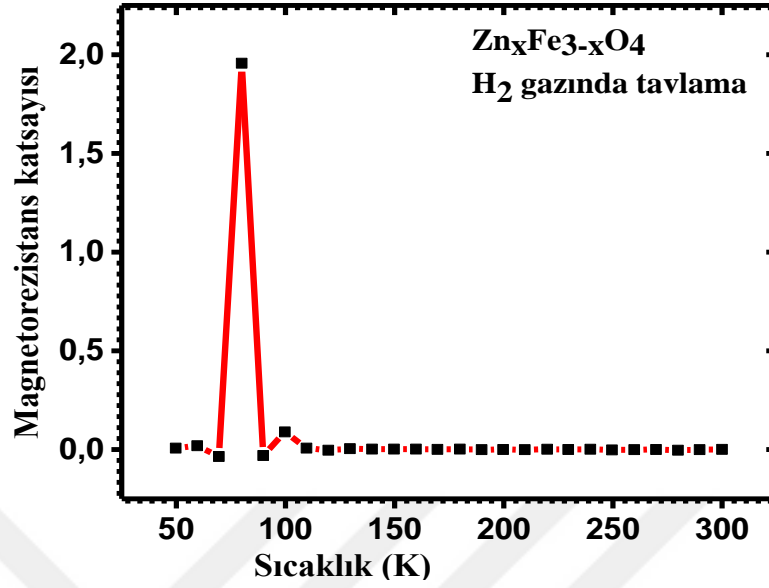
sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistan katsayısı grafiğinde 50 K–80 K arasında sıcaklık artışıyla magnetorezistan katsayısı hızlı bir şekilde artmıştır. Grafikten görüldüğü gibi 80 K'den sonra 100 K'ne kadar magnetorezistan katsayısı hızlı bir düşüş göstermiştir. 100 K-300 K arasında magnetorezistan katsayısı neredeyse sabittir.



Şekil 4.33. H₂ gazı ortamında tavlanan Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu



Şekil 4.34. H₂ gazı ortamında tavlanan Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesi

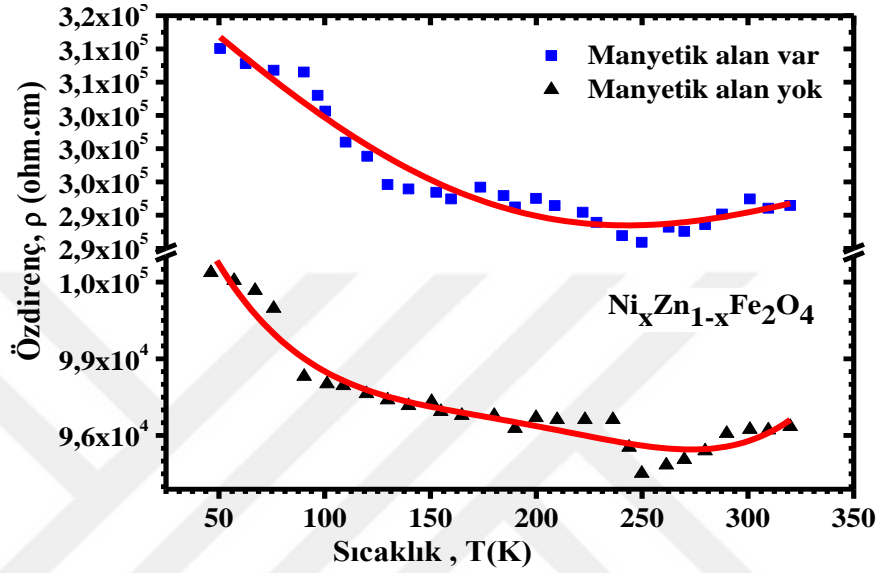


Şekil 4.35. H_2 gazı ortamında tavlanan $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistans katsayısı

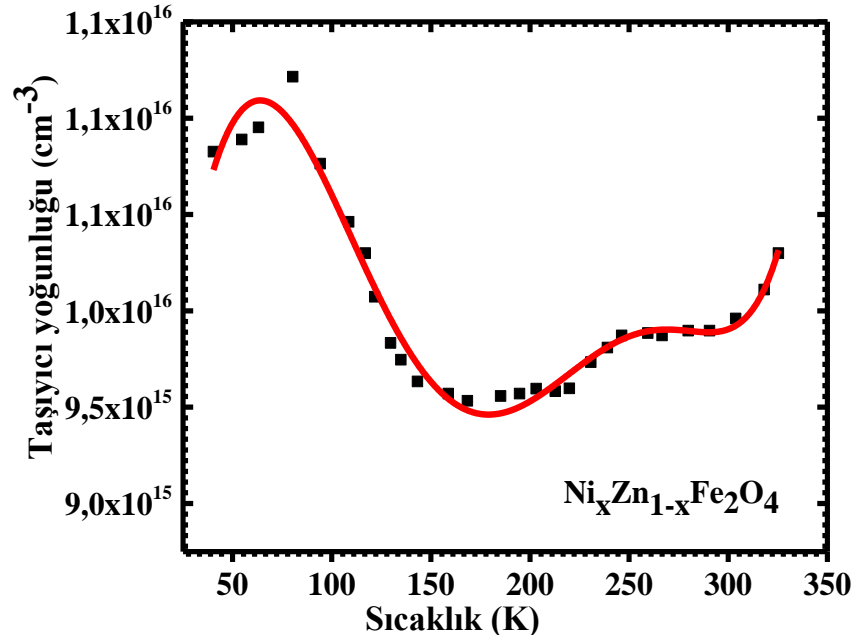
Şekil 4.36'de p-tipi özellik sergileyen $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O$ yarıiletken ince filmine ait artan sıcaklığa bağlı manyetik alanda ve alan yokken ki özdirenç değişimi ve Hall ölçümü sonucunda malzeme yine yarıiletken özellik göstermekte yani artan sıcaklık ile özdirenç azalmaktadır. Bu bileşiğin manyetik alandan nispeten daha çok etkilendiği ve manyetik alanda özdirencin daha çok arttığı gözlemlenmiştir.

Şekil 4.37'de p-tipi $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ yarıiletken ince filminin sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu grafiğine bakıldığında 50 K-70 K arasında artan sıcaklık ile taşıyıcı yoğunluğu artmış, 70 K-170 K arasında taşıyıcı yoğunluğu azalmış olup 170 K'de bir minimum değere ulaşmıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra 170 K-320 K arasında artan sıcaklık ile tekrar taşıyıcı yoğunluğu artmıştır. Şekil 4.38'de $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesi grafiğine bakıldığında 50 K-70 K arasında artan sıcaklık ile Hall mobilitesi azalmıştır, 70 K-230 K arasında Hall mobilitesi artmış ve 230 K'de maksimum değere ulaşmıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra 230 K-320 K arasında artan sıcaklık ile tekrar Hall mobilitesi azalmıştır. Şekil 4.39'de $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistans katsayısı grafiğine bakıldığında 50 K-70 K arasında artan sıcaklık ile magnetorezistans katsayısı azalmıştır, 70 K-150 K arasında magnetorezistans katsayısı artmış ve 150 K'de maksimum değere

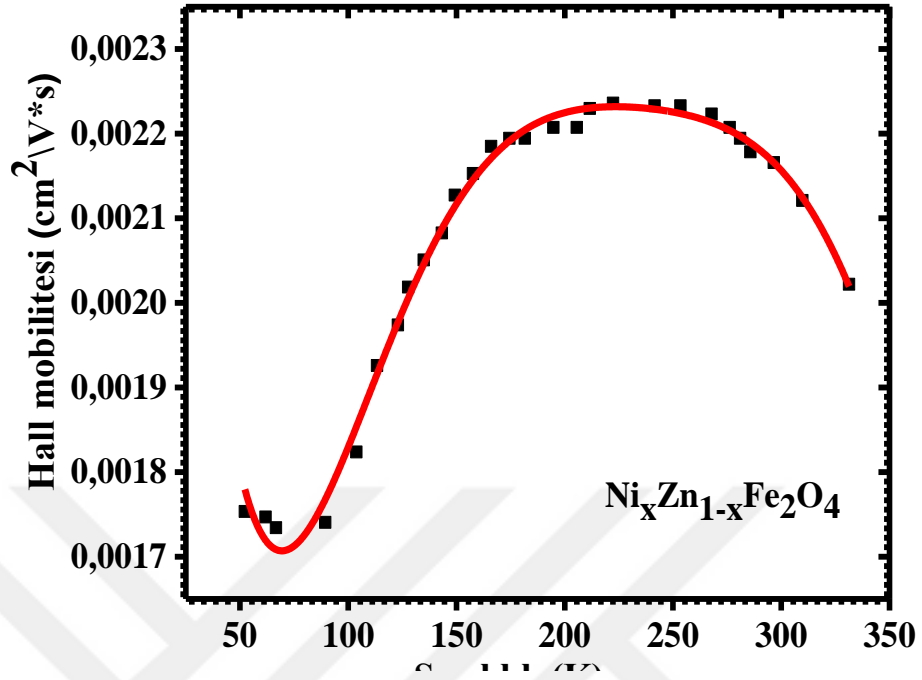
ulaşmıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra 150 K-240 K arasında artan sıcaklık ile magnetorezistan katsayısı azalmıştır. 240 K-300 K arasında magnetorezistan katsayısı tekrar artmış olup 300 K'den sonra azalmıştır.



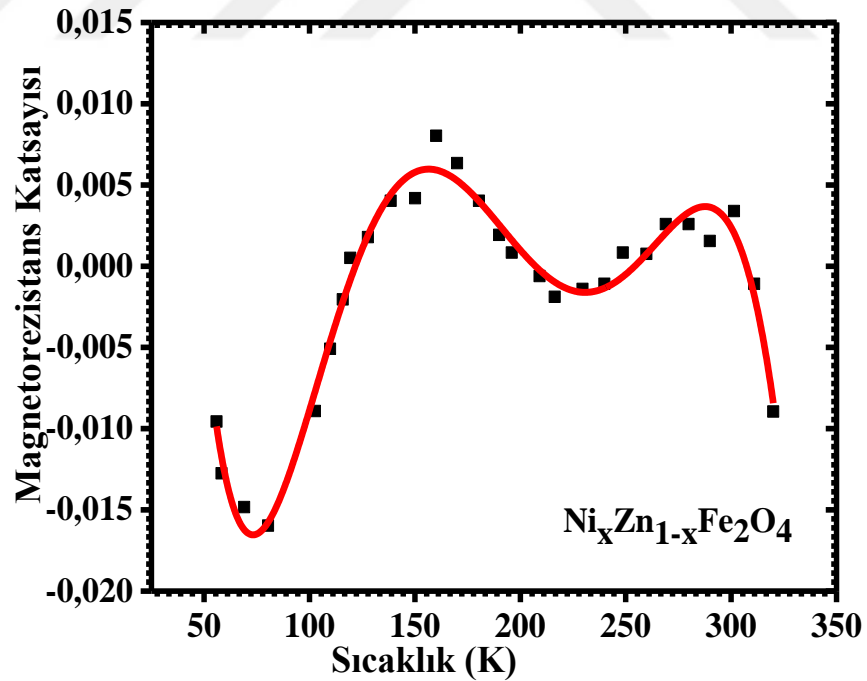
Şekil 4.36. $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak manyetik alan varlığında ve yokluğunda öz direnç değişimi



Şekil 4.37. $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu



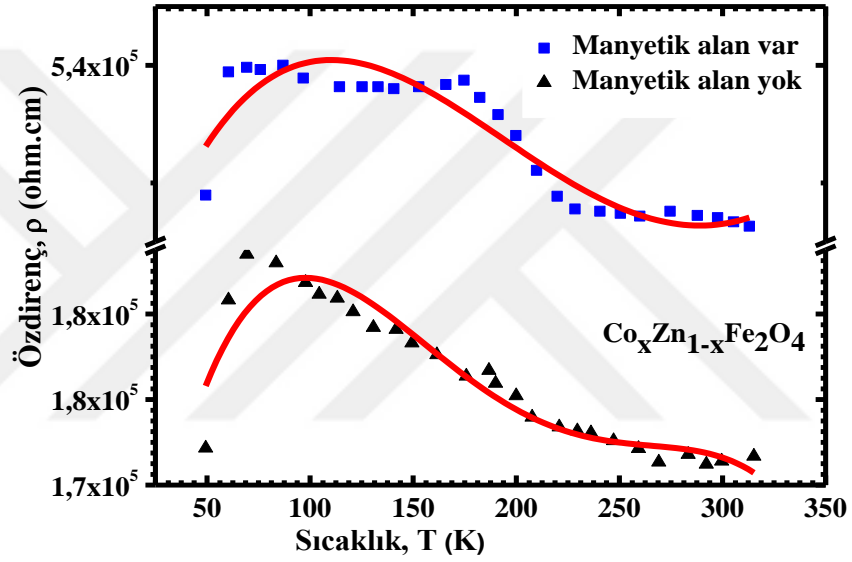
Şekil 4.38. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesi



Şekil 4.39. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistan katsayısı

Şekil 4.40'de p-tipi özellik sergileyen $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ yarıiletken ince filmine ait artan sıcaklığa bağlı manyetik alan varlığında ve yokluğunda öz direnç değişimi grafiği

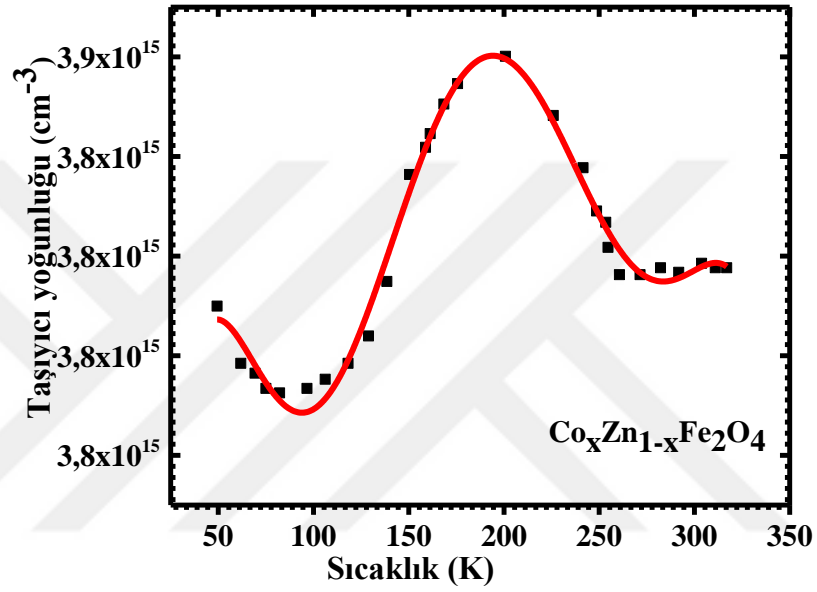
malzemenin yine yarıiletken özellik göstermekte olduğunu, artan sıcaklık ile öz direncin azaldığını göstermektedir. 50 K- 100 K arasında $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bileşiğinde metalik özelliğin kendini gösterdiği, yani artan sıcaklık ile öz direncin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça öz direnç düşmektedir fakat 50 K- 100 K sıcaklıkta aralığında malzeme farklı davranış sergilemektedir. Bileşiğin manyetik alandan daha çok etkilendiği ve manyetik alan varlığında öz direncin daha çok arttığı gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda öz direncin sıcaklığa bağlı değişimi üstel olarak elde edilmiştir.



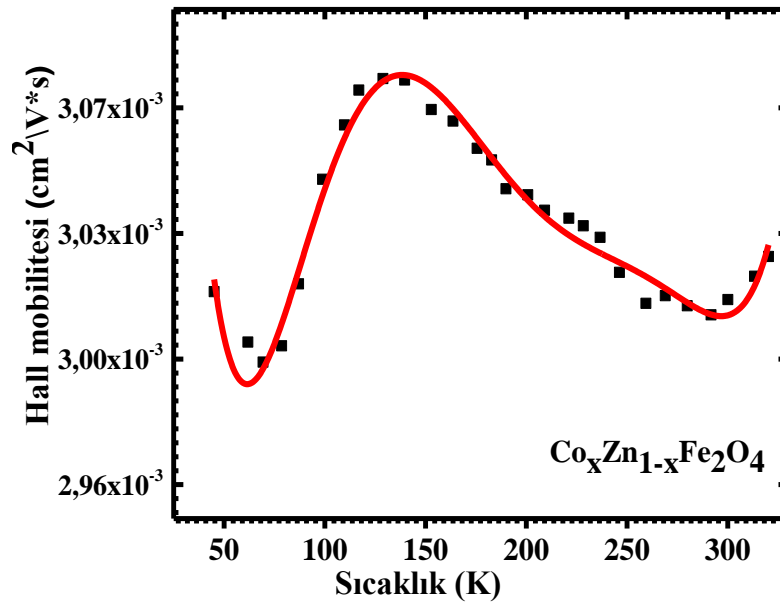
Şekil 4.40. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait sıcaklığa bağlı manyetik alan varlığında ve yokluğunda öz direnç değişimi

Şekil 4.41'de p tipi $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ yarıiletken ince filmine ait artan sıcaklığa bağlı taşıyıcı yoğunluğu grafiği incelendiğinde 50 K-100 K arasında artan sıcaklık ile taşıyıcı yoğunluğu azalarak 100 K'de minimum değer almıştır. 100 K-200 K arasında taşıyıcı yoğunluğu artmış ve 200 K'de maksimum değer almıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra 200 K-300 K arasında taşıyıcı yoğunluğu azalmış, 300K'den sonra hemen hemen sabit kalmıştır. Şekil 4.42'de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait sıcaklığa bağlı Hall mobilitesi grafiği incelendiğinde 50 K-70 K arasında artan sıcaklık ile Hall mobilitesi azalmıştır, 70 K-150 K arasında Hall mobilitesi artmış ve 150 K'de maksimum değer almıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra 150 K-300 K arasında Hall mobilitesi azalmış ve 300 K'den sonra yeniden bir artış görülmüştür. Şekil 4.43'de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait

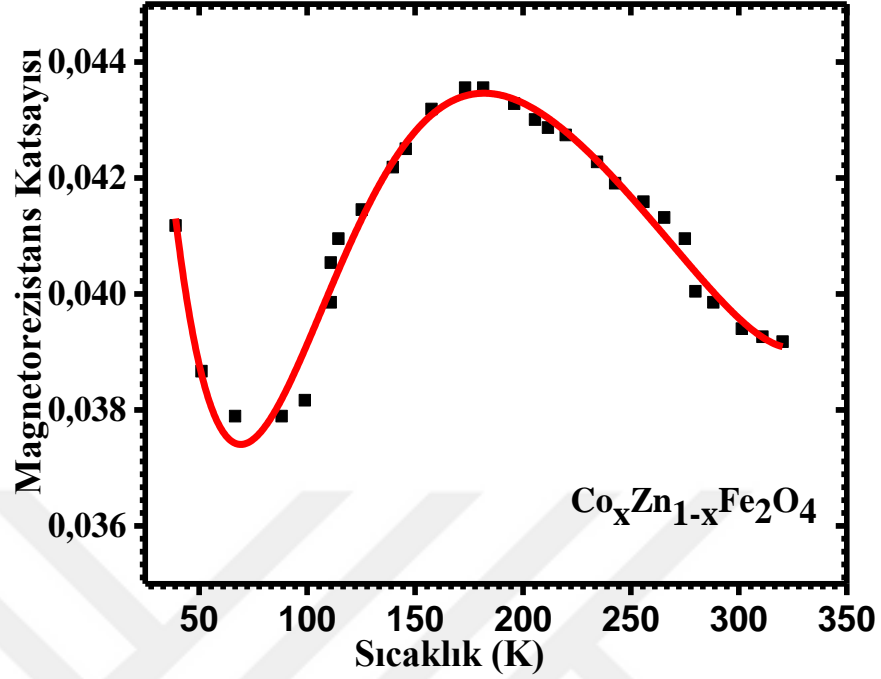
sıcaklığa bağlı magnetorezistans katsayısı grafiği incelendiğinde 50 K-70 K arasında artan sıcaklık ile magnetorezistans katsayısı azalmış, 70 K’de minimum değer almıştır, 70 K-170 K arasında Hall mobilitesi artmış ve 170 K’de maksimum değer almıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra 170 K-310 K arasında artan sıcaklık ile magnetorezistans katsayısı azalmıştır.



Şekil 4.41. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait sıcaklığa bağlı taşıyıcı yoğunluğu

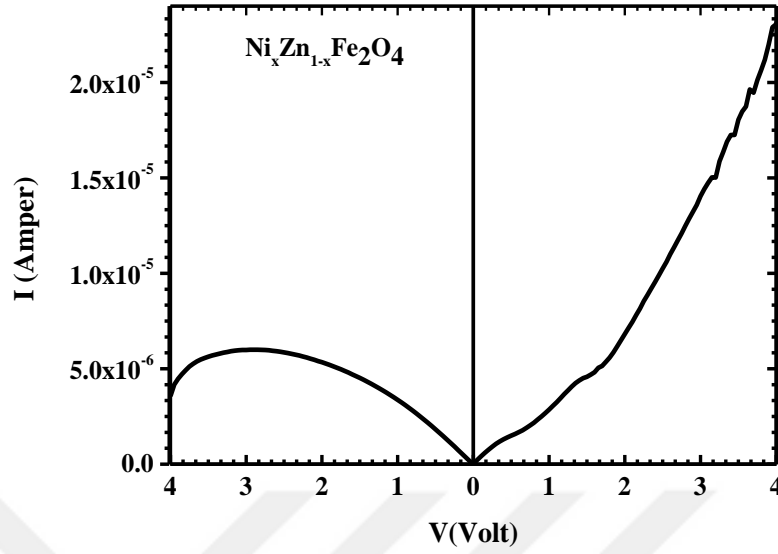


Şekil 4.42. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait sıcaklığa bağlı Hall mobilitesi



Şekil 4.43. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nce filmine ait sıcaklığa bağlı magnetorezistans katsayısı

Şekil 4.44'de görüldüğü gibi ölçü için kullandığımız altın kontaklar $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bileşiği için doğrultma etkisi göstermiş ve yapılan Hall ölçümünde dikkatte alınması gereken bir durumdur. Yapılan Hall ölçüsünde manyetik alan pozitif iken akım yönüne göre ve voltaj işaretine göre 4 ölçü ve manyetik alan negatif yönde iken 4 ölçü olmak üzere toplam 8 ölçünün ortalaması alındığı için voltaj işareti değiştiğinde akım değerindeki değişimin çok farklı olmaması gerekir. Bundan dolayı ölçüm için yapılan kontaktların omik özellik taşıması gerekir. Tüm ölçüleri karşılaştırmak için aynı kontaklı kullanma durumundan dolayı Ni katkılı çinko ferrit için altın kontak kullanmamız durumunda kontakın omik karakter taşımadığı yapılan akım voltaj ölçülerinde görülmektedir. Kontakta ait akım voltaj değişimini gösteren Şekil 4.45'de ki grafikten görüldüğü gibi kontak doğrultma özelliği göstermiştir. Ölçüm alınacak tüm kontaktarım omik karakter taşıması gerektiği göz önünde bulundurularak, numuneye Al kontak işlemi yapılmıştır.



Şekil 4.44. $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin oda sıcaklığında akım voltaj grafiği

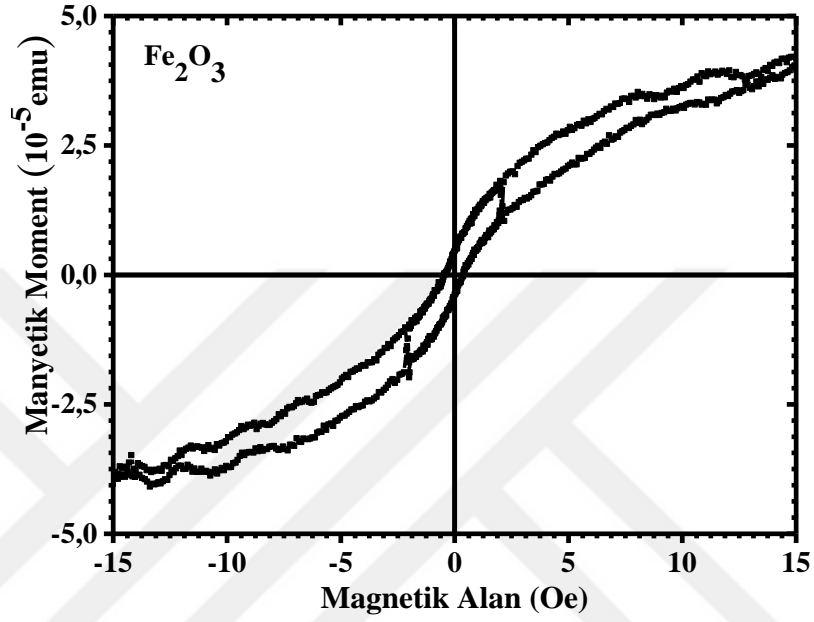
4.8.2. VSM ölçüm analizi

Şekil 4.45’de Fe_2O_3 ince filmine ait manyetik histeresis eğrisine bakıldığı zaman eğrinin nispeten daha dar olduğu görülmektedir. Doyum manyetik moment değeri $4,41 \cdot 10^{-5}$ emu olup bu değer $15,78$ Oe değerine karşılık gelmektedir. Ayrıca koerstif kuvveti $-0,66$ Oe ve remanens manyetik momenti $0,74 \cdot 10^{-5}$ emu değerine sahiptir. Bu değerler ışığında, Fe_2O_3 bileşiğinin yumuşak mıknatıs özelliğine sahip olduğun belirlenmiştir.

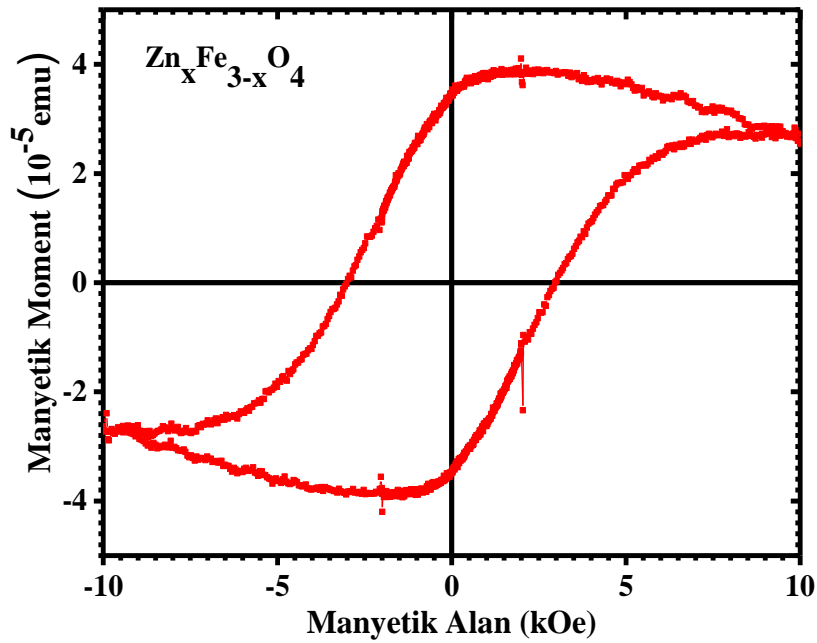
Zn katkısının $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filmlerinin spinel oksit elektronik yapıları üzerinde manyetik doyumluk etkisini incelemişlerdir (Takaobushi *et al.* 2007; Venkateshvaran *et al.* 2009; Venkateshvaran *et al.* 2009; Yuan *et al.* 2016). Jedrecy *et al.* (2014) tarafından çeşitli yüzeylere büyütülen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ yapılı ince filmlerin detaylı olarak manyetik ve magnetotransport incelemesi yapılmıştır (Cheng *et al.* 2011). Bu çalışmada da $Zn_xFe_{3-x}O_4$ yapısının incelenmesinin yanı sıra Ni ve Co katkısı da incelenmiştir.

Şekil 4.46’de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filmine ait manyetik histeresis eğrisine bakıldığı zaman eğrinin nispeten geniş olduğu görülmektedir. Doyum manyetik moment değeri $3,94 \cdot 10^{-5}$ emu olup bu değer $1,72$ kOe değerine karşılık gelmektedir. Ayrıca koerstif kuvveti -

2.98 kOe ve remanens manyetik momenti $3.31 \cdot 10^{-5}$ emu değerine sahiptir. Histeresis eğrisi göz önüne alındığı zaman malzemenin sert mıknatıs özelliği gösterdiği ve demanyetize etmenin zor olduğu söylenebilir.



Şekil 4.45. Fe_2O_3 ince filmine ait VSM ölçüsü ile elde edilen manyetik histeresis eğrisi



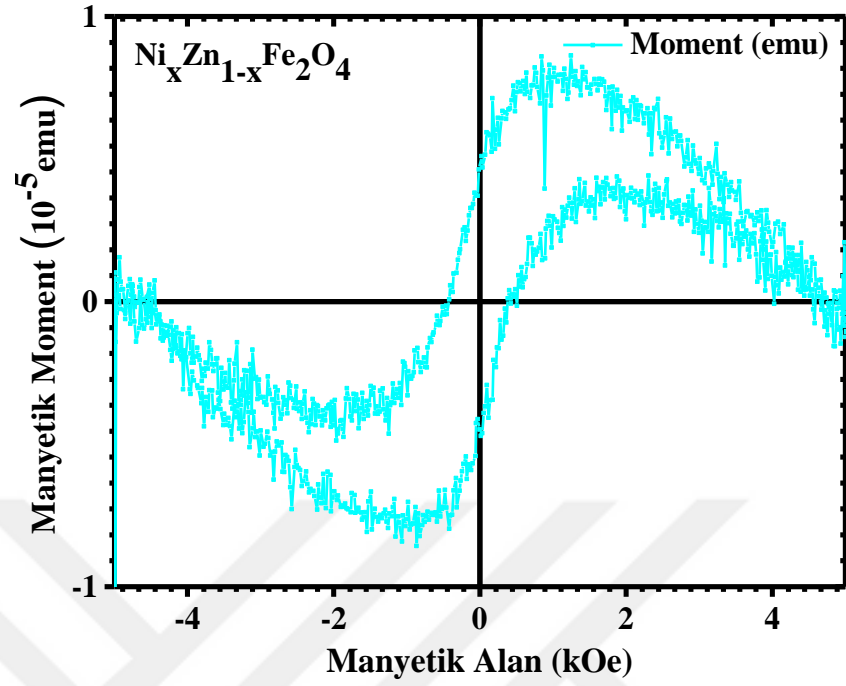
Şekil 4.46. $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filmine ait VSM ölçüsü ile elde edilen manyetik histeresis eğrisi

Şekil 4.47’de $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmine ait manyetik histeresis eğrisine bakıldığı zaman eğrinin nispeten geniş olduğu fakat $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filmine ait manyetik histerize eğrisine göre daha dar olduğu gözlenmektedir. Doyum manyetik moment değeri $0.83 \cdot 10^{-5}$ emu olup bu değer 0.94 kOe değerinde ulaşmıştır. Ayrıca koerstif kuvveti - 0.42 kOe ve remanens manyetik momenti $0.44 \cdot 10^{-5}$ emu değerine sahiptir. Histeresis eğrisine bakıldığı zaman malzemenin sert mıknatıs özelliği gösterdiğini söyleyebiliriz. Film belli bir manyetik alandan sonra tekrar sıfır net manyetik değere sahip olmaktadır. Manyetik alan ters çevrildiğinde bir koerstif kuvvete ve remanens manyetik momente sahip olmaktadır.

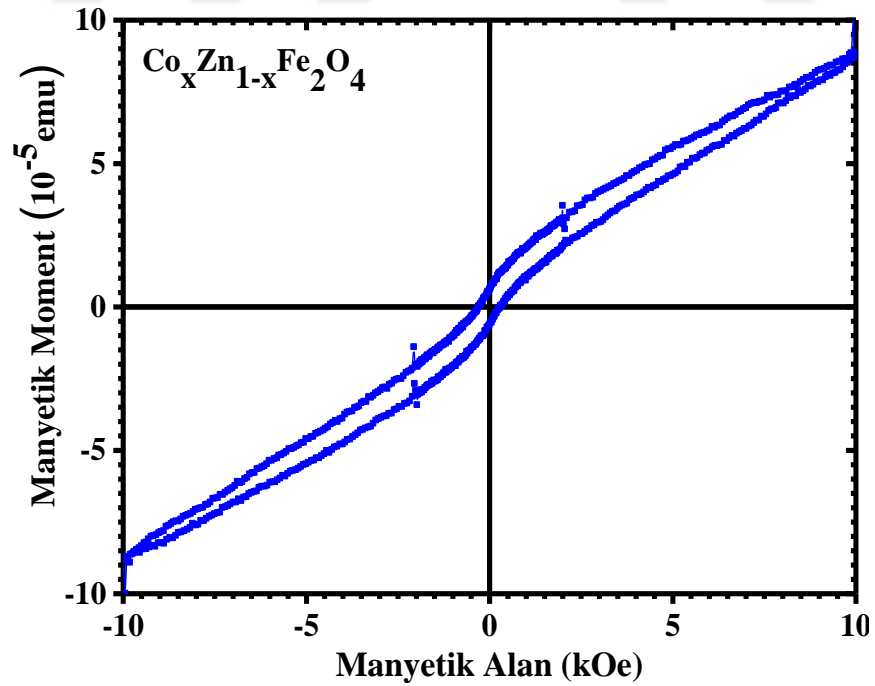
Şekil 4.48’da $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmine ait manyetik histeresis eğrisine bakıldığı zaman eğrinin nispeten daha dar olduğu görülmektedir. Doyum manyetik moment değeri $0,69 \cdot 10^{-5}$ emu olup bu değer 10,09 kOe değerine karşılık gelmektedir. Ayrıca koerstif kuvveti -0.25 kOe ve remanens manyetik momenti $3,31 \cdot 10^{-5}$ emu değerine sahiptir. Fe_2O_3 yapısı gibi yumuşak mıknatıs özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.49’de Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmlerine ait oda sıcaklığında manyetik alana karşı net manyetik moment değerini gösteren VSM ölçüsü ile elde edilen manyetik histerize eğrisi malzemenin mıknatıslanma özellikleri hakkında detaylı bilgi vermektedir.

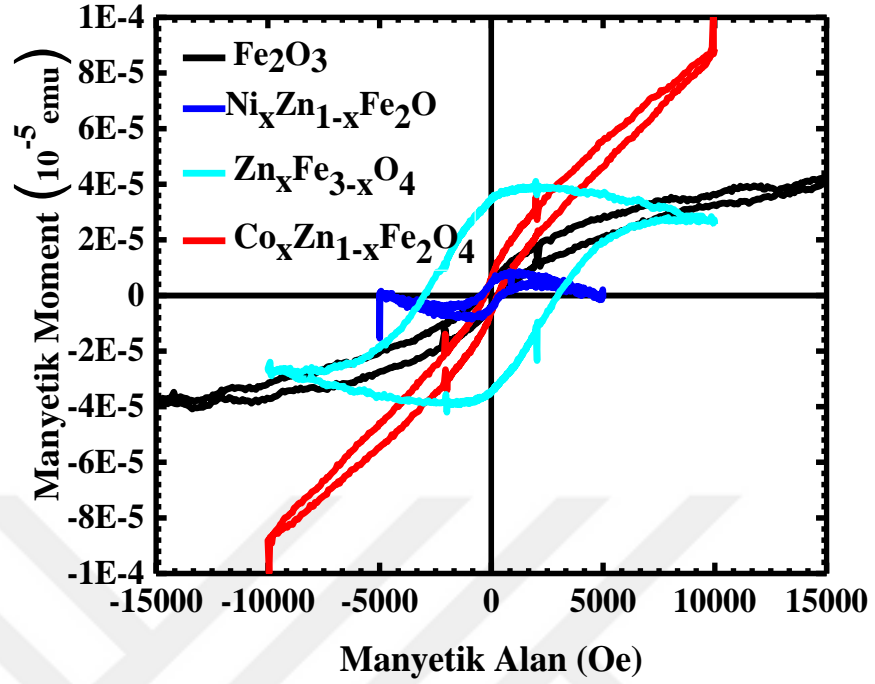
$Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin histeresis eğrisini $Zn_xFe_{3-x}O_4$ filminin genişliğinden daha dar olup manyetik momenti daha küçüktür. Aynı zamanda $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmine göre de eğri genişliği daha fazladır. Bu durum sert mıknatıs ve yumuşak mıknatıs özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.50’da görüldüğü gibi manyetik histeresis eğrilerinin bir birine göre durumunda en sert mıknatıs özelliği $Zn_xFe_{3-x}O_4$ filmine ait iken en yumuşak mıknatıs özelliği Fe_2O_3 filmine aittir.



Şekil 4.47. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait VSM ölçüsü ile elde edilen manyetik histeresis eğrisi



Şekil 4.48. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait VSM ölçüsü ile elde edilen manyetik histeresis eğrisi

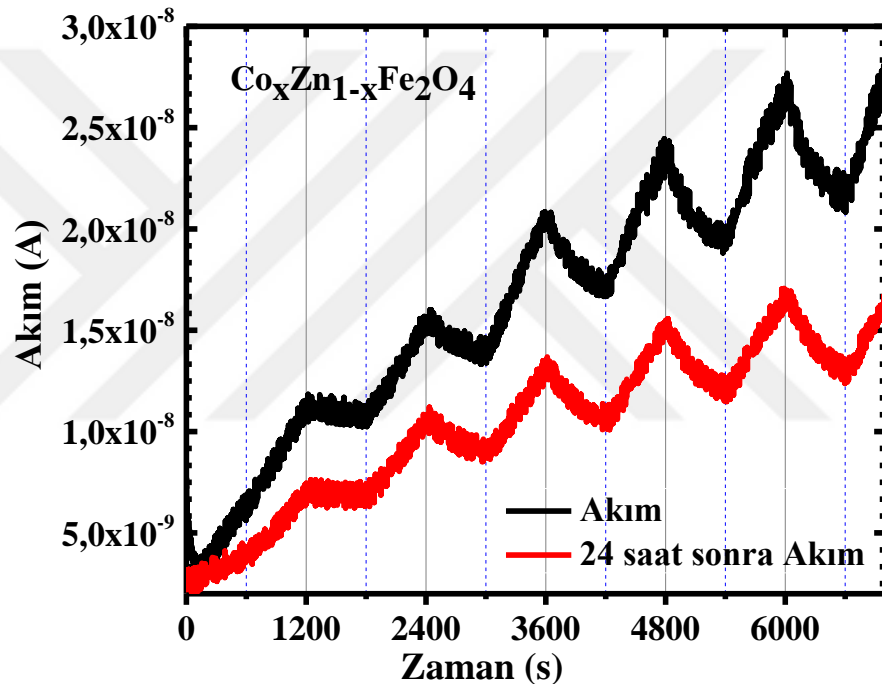


Şekil 4.49. Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmlerine ait oda sıcaklığında VSM ölçüsü ile elde edilen manyetik histerize eğrileri

4.8.3. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bileşiğinin gaz sensörü uygulaması

Daha öncede belirtildiği gibi literatürde $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bileşiğine ait gaz sensörü uygulaması vardır. Genellikle manyetik özelliklerinden dolayı spintronik uygulamalar için kullanılmasının yanında 100 nm ve üzeri kalınlıklarda malzemenin sivri uçlu, büyük yüzey alanından dolayı gaz sensörü uygulaması içinde kullanımı mevcuttur (Panda ve Nath 2016). Şekil 4.50’de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin hidrojen gazına gösterdiği tepkinin zamanla değişimini göstermekte olup ölçüm periyodik olarak 600 sn azot ve 600 sn hidrojen gazı 200°C sisteme verilmiştir. İnce filmin hidrojen gazına tepkisini değerlendirmek için yapılmış olup filmin hidrojen gazına tepkisinin %80 civarında olduğu görülmüştür. Hidrojen gazına oda sıcaklığında tepki vermeyen film 200°C ’de tepki göstermiştir. Süpürme gazı olarak azot kullanılmıştır. İlk 600 sn 500 ppm azot ile süpürülen sisteme daha sonra 100 ppm hidrojen gazı verilmiştir ve sistemin çektiği akım miktarında artma görülmüş tekrar içeri azot ile süpürüldüğünde çekilen akım düşmüştür fakat eski seviyesine inmemiştir yani malzemenin geri dönüşümü düşüktür. Bu durum hidrojenin bir kısmının yapıda kaldığı anlamına gelmektedir. İkinci

çevirimde içeri 600 sn boyunca 500 ppm üçüncü çevirimde içeri 600 sn boyunca 1000 ppm verilmiş ve çekilen akım değerinin de hidrojen değeri ile arttığı görülmektedir. Aynı ölçüler 24 saat sonra tekrarlanmış olup daha düşük düzeyde hidrojen tutunduğunu gösterir ki bu da hidrojenin yapıya depolandığı anlamına gelmekte olup aradan geçen süre boyunca hidrojen yapıdan çok az miktarda ayrılmış olup gaz sensörü uygulaması için geliştirilebilir bir malzeme olmasının yanında hidrojen depolama uygulamaları için umut vaat etmektedir.



Şekil 4.50. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin hidrojen gazına gösterdiği tepkinin zamanla değişimi

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Kimyasal püskürtme (KP) tekniği kullanılarak demir oksit bileşiği ve Zn, Ni, Co metalleri katkılı; ikili, üçlü ve dördü demir oksit bileşikleri büyütülmüştür. Büyütülen Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ bileşiklerinin yapısal, optik, elektriksel ve manyetik özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Optik özellikleri için soğurma ölçüm tekniği; yapısal analiz için XRD, XPS, Raman, SEM-EDAX ve AFM ölçüm teknikleri; elektrik ve manyetik özellikleri için Hall ve VSM ölçüm teknikleri kullanılmıştır.

KP tekniğiyle yapılan büyütmelede optimum şartları sağlamak için altlık, altlık sıcaklığı, kullanılacak tuzlar, püskürtme mesafesi, çözücünün cinsi, molaritesi ve biriktirme süresi gibi birçok parametre dikkate alınmıştır. Çözelti için $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, NaOH, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ kimyasal tuzları kullanılmıştır. Çözeltiler 100 ml deiyonize suda 0.1 M olarak hazırlanmış ve altlık olarak kullanılan camlar piranha solüsyonu ile temizlenmiştir. Film büyütme sürecinde nuzul ile altlık arasındaki mesafeler yani püskürtme mesafesi 25 cm olarak belirlenmiş ve yaklaşık 35 dakikalık büyütme yapılmıştır. Büyütme sistemi vakum ortamında olmadığından dolayı oksijen miktarını kontrol etmek mümkün olmamıştır. Püskürtme gazı olarak öncelikle kuru hava kullanılmış oksit miktarının fazla olmasından dolayı kristal yapıdan ziyade amorf yapı olduğu XRD sonuçlarında görülmüştür. Bu durum göz önünde bulundurularak püskürtme gazı olarak asal gaz olan argon gazı kullanılmıştır. Film büyütme sürecinde farklı altlıklar da denenmiştir. Piranha prosesi ile temizlenmiş camlar üzerine ZnO ve MgO ince filmleri kimyasal püskürtme yöntemi ile büyütüldü. Aynı proses ile temizlenmiş camlar termal buharlaştırma yöntemiyle Al ve In ile kaplandı. ZnO, MgO, n tipi Si, p tipi Si, alüminyum oksit, indiyum oksit ve cam alttaş üzerine demir oksit bileşiği kimyasal püskürtme tekniği ile büyütüldü. Yapılan bu çalışma ile en uygun alttaş belirlenmeye çalışıldı. Yapılacak Hall ölçüleri, soğurma, Raman ve XPS sonuçlarında alttaş etkisini elimine etmek için tüm ölçülerin aynı şartlarda olması için filmler yalıtkan olan cam üzerine büyütülmüştür.

Optik özellikleri incelemek için ilk olarak soğurma ölçüsü alınmıştır. Yarıiletkenlerin optik soğurma kenarı ve yasak enerji aralığını belirlemede en çok kullanılan yöntemlerden birisi soğurma ölçüm metodudur. Yapılan ölçümlerde malzemeye ait soğurma, geçirgenlik ve bant aralığı hakkında bilgi elde edilebilir. Optik özellikleri bakıldığında soğurma ölçümlerinde elde edilen $(ah\nu)^2$ ($\text{cm}^{-1} \text{eV}^2$) karşı enerji grafiğinde çizilen fit ile yasak bant aralığı enerjisinin değerleri Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ filmlere göre sırasıyla 2,16 eV, 2,14 eV, 2,00 eV, 2.10 eV'dur. En yüksek bant aralığına sahip yapı 2.16 eV ile Fe_2O_3 'dür, ayrıca en düşük bant aralığına sahip yapı 2,00 eV ile $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ yapısıdır. Fe_2O_3 bileşiğine ait yasak bant aralığının değeri $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bileşiklerine göre daha büyüktür. Yapıya katılan Zn, Ni ve Co ile bant aralığının düştüğü görülmektedir.

Büyütülen filmlerin latis parametreleri, düzlemler arası mesafenin ve kristal yapıları hakkında bilgi edinmek için yapısal analize XRD analizi ile başlanmıştır. XRD analizinde Fe_2O_3 filmi tetragonal, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ filmi ağırlıklı kübik, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ kübik polikristal yapı sergilemiştir. Büyütülen filmlere katılan elementlere göre XRD piklerinin yönelimi ve şiddeti değişmiştir. Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4'de ince filminin XRD kırınım desenlerinden elde edilen yapısal özelliklerini belirten parametreler ayrıntı olarak verilmiş olup yapıdaki değişim kademeli olarak gösterilmiştir. Tetragonal kristal yapısıyla başlayan filmler en sonunda daha düzenli olan kübik yapıya dönüşmüşlerdir. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminde Ni ve Zn elementlerinin $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}$ şeklinde yapıya katıldığı yerler olduğu gibi Zn ve Fe elementlerinin $\text{Fe}_{2.27}\text{Zn}_{0.73}\text{O}_4$ yerleştiği yapı olduğunu görüyoruz. Ayrıca Zn, Fe, Ni ve O'nin bulunduğu (Ni, Zn) Fe_2O_4 dörtlü yapıda mevcuttur. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminde Co ve O'den ZnCo_2O_4 kübik yapı oluştururken, daha büyük açılarda Zn, Fe ve O'den $(\text{Zn}_{0.54}\text{Fe}_{0.46})\text{Fe}_2\text{O}_4$ kübik yapı oluşmuştur.

XPS incelenen yüzeylerin elementel ve kimyasal hal bilgisinin analizi için kullanılır. Yüzeyden 10 nm derinde elementel ve kimyasal hal analizi yapılabilmektedir. İncelenen numunenin kimyasal bağlara katılmış iyonları ve bağ enerjileri tespit edebilmektedir. Bu analiz sonuçları, Çizelge 4.6'de verilen literatür bilgileri ile

karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Çizelge 4.7'da elde edilen Fe, Co, Ni, Zn elementleri ve Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} iyonlarına ait orbitallere göre bağlanma enerjisi değerleri verilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.8'de sentezlenen bileşiklerde ki iyonların bağ yaptığı orbital, pik şiddetini ve yapıdaki elementlerin atomik yüzdesi verilmiştir. Yapılan geniş çaplı incelemenin literatür ile uyumlu olup yapıdaki arayer ve yer alan iyon kusurları ve oksijen boşlukları hakkında da bilgi elde edilebilmiştir.

XPS sonuçlarında Fe^{3+} (Fe_2O_3) iyonunun ait $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ orbitallerine ait bağlanma enerjisi sırasıyla 711 ve 724 eV'tur. O^{2-} iyonuna ait 1s orbitalli bağlanma enerjisi 531 eV'tur; Zn^{2+} ($Zn_xFe_{3-x}O_4$) iyonu $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ orbitallerine ait bağlanma enerjisi sırasıyla 1024 ve 1047 eV'tur. Ni^{2+} ($Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$) iyonu $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ orbitallerinin bağlanma enerjisi sırayla 856 ve 874 eV'tur. Son olarak Co^{2+} ($Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$) iyonu $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ orbitallerinin bağlanma enerjisi ise sırayla 782 ve 797 eV'tur.

Fe_2O_3 , $Zn_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmlerin Raman değişimleri ve modlarını gösteren Çizelge 4.5'e bakıldığında Fe_2O_3 filmine ait stretching titreşim moduna ait raman değişimlerini gösteren pikler görülmektedir. Bu piklerin nispeten dar ve yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Hematit ve maghemit fazına ait raman aktif durumlar görülmektedir. Şekil 4.12'de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ bileşinde hematit ve maghemit fazına ait Raman değişim piklerinin şiddetinin düştüğü görülmektedir. Ayrıca $Zn_xFe_{3-x}O_4$ filmine ait stretching titreşim moduna ait Raman değişimlerini gösteren yeni pikler görülmektedir. Bu piklerin daha yayvan ve şiddetinin düşük olması kristal yapısının polikristal yapının oluşmasından kaynaklı çoklu fazlar mevcut olmasından kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.5'de $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ bileşiklerinin Raman değişim sonuçlarına bakıldığı zaman 400-700 cm^{-1} aralığında yeni oluşan Raman değişim pikleri Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının tetrahedral yerlere yerleştiğini göstermektedir. Yapının Fe_2O_3 den $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ yapısına döndüğünü söyleyebiliriz. Bu durumu asıl demir oksit Raman değişim piklerinin neredeyse ortadan kaybolmasından da anlamamız mümkündür. Sonuç olarak Raman analizi sonucunda Fe_2O_3 (217 cm^{-1} , 275 cm^{-1}), $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (382 cm^{-1} , 483 cm^{-1}), $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (462 cm^{-1} ,

677 cm^{-1}) ve $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (459 cm^{-1} , 612 cm^{-1}) bileşiklerine ait karakteristik Raman değişimi pikleri stretching modunda bulunmakta olduğunu söyleyebiliriz.

Fe_2O_3 , $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmlerin inlens dedektör ile 200 nm ölçekli SEM görüntüsünde bileşiğin yüzeyde homojen dağıldığını ve nano gözenekli yapının var olduğu gözlemlendi. SEM-EDAX analizinde yapıya ait kristal yapısı ve tanecik sınırları belirgin bir şekilde görülmekte olup kristal oluşumu desteklemektedir. Ayrıca EDAX analizinde bileşikteki elementler eksiksiz olarak tespit edilmiştir. Yapıda ortaya çıkan Au, Si ve Cl deney ve ölçüm şartlarında görülen kirlilikler olarak değerlendirilmektedir. Özellikle hazırlanan solüsyonda var olan Cl kirliliği altlık sıcaklığının düşük olması, Cl'un solüsyondan tamamen buharlaşmasına yetmediğini göstermektedir. $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bileşiğinin inlens dedektör ile 200 nm ölçekli SEM görüntüsünde bileşiğin yüzeyde homojen dağıldığını ve gözenekli yapının var olduğunu görebiliyoruz burada Zn ve Ni elementlerinin yapıya karıştığı görülmektedir. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin Sem görüntüleri bileşiğin yüzeyde homojen dağıldığını ve var olan gözenekli yapının kaybolmak üzere olduğunu görebiliyoruz burada Zn ve Co elementlerinin yapıya karıştığı görülmektedir.

AFM sonuçlarında yapılar da yer yer tepeler ve çukurlar mevcut olup kısmen homojendir ayrıca 28 nm-115 nm arasında pürüzlülüğe sahiptirler. Fe_2O_3 ince filmlerin iki boyutlu ve üç boyutlu 5 mikronluk AFM görüntülerinde yer yer tepelikler oluşmuş olup, topaklanmaya benzer daire şeklinde yumrular düzenli bir şekilde yerleşmiştir. Çizgi boyu pürüzlülük değeri yaklaşık 28 nm olup, maksimum yükseklik 51 nm ve maksimum derinlik 79 nm'dir. Ortalama pürüzlülük değeri olarak kabul edebileceğimiz R_q RMS değeri ise 33 nm olup pürüzlülük değeri ile hemen hemen uyumludur. $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ince filmlerin iki boyutlu ve üç boyutlu 5 mikronluk AFM görüntüsünde görüldüğü gibi yer yer tepeler ve çukurlar görülürken çok ince yapıyla karşılaştırıldığında yapının var olan ince uçlu sivri yapısının ortadan kalktığı ve yapının daha büyük taneciklerden olup yüzeyindeki yapı yığılmalara benzer daha sıkı bir yapı mevcuttur. Pürüzlülük değeri yaklaşık 115 nm olup, maksimum yükseklik 382 nm ve maksimum derinlik ise 339 nm'dir. Ortalama pürüzlülük değeri olarak kabul edebileceğimiz R_q RMS değeri

ise 146 nm olup pürüzlülük değeri ile uyumlu denilebilir. Ayrıca kalınlık artıkça mikron boyutunda yapılar oluşmuştur.

$Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ filmine ait iki boyutlu ve üç boyutlu 5 mikronluk AFM görüntülerinde kraterlere benzeyen görüntünün neredeyse her yerinde çukurlar ve tepeler mevcuttur. Pürüzlülük değeri yaklaşık 34 nm olup, maksimum yükseklik 90 nm maksimum derinlik ise 78 nm'dir. Ortalama pürüzlülük değeri olarak kabul edebileceğimiz $Rq\backslash RMS$ değeri ise 41 nm olup pürüzlülük değeri ile uyumlu denilebilir. Renk tonunun oldukça değişken olması topografideki yükseklik farkının büyük olduğunu göstermektedir. Yüzeyin çoğunlukla tepeler ve çukurlardan oluştuğunu söyleyebiliriz.

$Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ yapısının SEM görüntüsünde tespit edilen nano gözenekler, film ince iken belirgin bir şekilde sivri üçlü bir dizilim gösterirken Şekil 4.21'de görüldüğü gibi kalınlık artıkça yapıda bileşik arası çekimden kaynaklı olarak yoğunlaşmış yumru şeklinde bölgeler oluşmuştur. Yapı ince iken ki etkileşimler kalınlık artıkça değişmektedir. Şekil 4.22'de 107 nm'lik bir maksimum yüksekliğe ve 6.9 nm lik bir pürüzlülüğe sahip AFM görüntüsü görülmektedir. Yapı çok düzenli dizilmiş olup şekilde belirgin olarak gözlenmektedir. Yapıda kalınlık artıkça kristal büyüklüğü çok daha fazla artmakta hatta birikmeler mevcuttur. Şekil 4.21'de görüldüğü gibi pürüzlülük değeri yaklaşık 49 nm olup, maksimum yükseklik 128 nm ve maksimum derinlik ise 169 nm'dir. Ortalama pürüzlülük değeri olarak kabul edebileceğimiz $Rq\backslash RMS$ değeri ise 61 nm olup pürüzlülük değeri ile uyumludur. Genellikle manyetik özelliklerinden dolayı spintronik uygulamalar için kullanılmasının yanında 100 nm ve üzeri kalınlıklarda malzemenin sivri uçlu büyük yüzey alanından dolayı gaz sensörü uygulaması içinde kullanımı mevcuttur. Özellikle filmin kalınlığı arttığında mikron boyutunda yapılar belirmeye başlamaktadır.

Van der Pauw tekniği kullanılarak Hall etkisi ölçümleriyle, iletkenlik ölçümünün yanı sıra yarıiletkenin tipi, taşıyıcı yoğunluğu ve Hall mobilitesi belirlemek mümkündür. Özdirenç her bir malzemenin türüne ve sıcaklığına bağlıdır. Fakat dış manyetik alanın etkisi de göz önünde alınır, özdirenç önemli şekilde dış manyetik alana bağlı değişir.

Manyetik özellikler taşımayan basit yarıiletkenlerde genellikle özdirenç dış manyetik alanın etkisiyle artış gösterir oysa manyetik yarıiletkenlerde özdirenç dış manyetik alana bağlı tek değerli davranış sergilemez; artabilir veya azalabilir (Nagayev 1975; Shapira *et al.* 1972).

Şekil 4.24'de p-tipi Fe_2O_3 yarıiletken ince filminin manyetik alan varlığında ve yokluğunda özdirenç değişimi grafiğinde artan sıcaklığa bağlı olarak özdirençin arttığı görülmektedir. Manyetik alan uygulandığı zaman sıcaklığa bağlı rejim değişmemiş olup özdirenç artmıştır.

Şekil 4.35'de p tipi Fe_2O_3 yarıiletken ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Taşıyıcı yoğunluğu 100 K-120 K arasında bir artış göstermiş olup 120 K'den sonra düşmeye başlamıştır. Yarıiletken ince filmlerde artan sıcaklıkla taşıyıcı yoğunluğun artması gerekirken grafikte azaldığı görülmektedir. Elektron taşıyıcı yoğunluğu n , hol taşıyıcı yoğunluğu p olmak üzere $n \cdot p = k$ (sabit) olduğunu biliyoruz. p-tipi yarıiletken ince filmlerin genelde artan sıcaklık ile taşıyıcı yoğunluğunun artması ve özdirençin düşmesi gerekmektedir. Yarıiletken malzemelerde valans bandında bulunan taşıyıcılar ısısal uyarılma ile akseptör seviyelerine geçip iletkenliğe katkıda bulunması beklenirken p-tipi Fe_2O_3 ince filmine ait Hall ölçümü sonuçlarına bakıldığında; büyütülen filmde taşıyıcı yoğunluğu azalmış ve özdirenç artmıştır. Bu durum p tipi bir yarıiletken olan malzemenin valans bandında bulunan hollerin donor tipi kusurlar ve kirlilikler nedeniyle telafi (kompanse) edildiğini ve bu yüzden hol taşıyıcı yoğunluğunun düştüğünü söyleyebiliriz. Taşıyıcı yoğunluğunun düşmesi ile özdirençin artması uyumluluk göstermektedir.

Şekil 4.36'de Fe_2O_3 ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesinin azaldığı görülmektedir. Sıcaklık 50 K-90 K arasında Hall mobilitesi artış göstermiş olup 90 K'den sonra düşmeye başlamıştır. Yarıiletkenlerde H_m Hall mobilitesi olmak üzere l_e ortalama serbest yol olup T^{-1} ile orantılıdır, ifadeye bir bütün olarak bakıldığında H_m formül (5.1)'de görüldüğü gibi $T^{-3/2}$ ile orantılıdır.

$$H_m = \frac{e \cdot l_e}{m_e^{1/2} (3KT)^{1/2}} \quad (5.1)$$

Bu durumda artan sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesinin azalması literatür ile uyumludur. Sıcaklık ile kafes iyonlarını titreşim genliği arttığından taşıyıcıların fonon saçılması baskın hale gelmektedir. Bu da ortalama serbest yolun azalmasıyla sonuçlanabilir.

Şekil 4.27’de, Fe₂O₃ ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistans katsayısının değişimini gösteren grafikte sıcaklık arttıkça magnetorezistans katsayısının azaldığı fakat 300 K den sonra bir miktar arttığı görülmektedir. Manyetik alanda öz direncin arttığını Şekil 4.24’da Fe₂O₃ ince filminin manyetik alan varlığında ve yokluğunda öz direnç değişimi grafiğinde görüyoruz. Bu durum aynı zamanda manyetik alan varken öz direncin daha fazla arttığını da göstermiştir. Bu artışın hızı zamanla azalmaktadır. Bu da magnetorezistans katsayısının değişimi grafiğimiz ile uyumludur.

Şekil 4.28’de görüldüğü gibi p-tipi Zn_xFe_{3-x}O₄ yarıiletken bileşiğine ait artan sıcaklığa bağlı (50 K-300 K) Hall ölçüsü sonuçlarında yarıiletken karakter sergilediği görülmekte olup, sıcaklık artışı ile öz direnç azalmaktadır. Ayrıca manyetik alanda malzemenin öz direnci artmakta ve pozitif magnetorezistans etkisi göstermektedir. Elde edilen sonuçların beklenen doğrultuda olup birbiriyle uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 4.29’de p-tipi Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğunun arttığı görülmektedir. p-tipi yarıiletkendede ısıl uyarılma ile valans bandında holl taşıyıcılarının sayısında normal şartlarda artış görülebilir. Şekil 4.30’de Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.31’de Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filminin sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistans katsayısı grafiğinde zaman zaman magnetorezistans katsayısının arttığı görülsede genel itibariyle azalmaktadır. Artan sıcaklık ile öz direnç, taşıyıcı yoğunluğu, Hall mobilitesi ve magnetorezistans etkisi gibi parametrelerin incelendiği grafiklerin literatür ile uyumlu olduğu söylenebilir (Jeyadevan *et al.* 1994; Hamdeh *et*

al. 1997; Druska and Steinike 1999; Shim *et al.* 2006; Singh *et al.* 2008; Slatineanu *et al.* 2012; Sutka *et al.* 2013a; Lazarevi'c *et al.* 2015; Balagurova *et al.* 2015; Sutka and Gross 2016).

Şekil 4.32'de H₂ gazı ortamında tavlanan p-tipi Zn_xFe_{3-x}O₄ yarıiletken ince filminin artan sıcaklığa bağlı özdirenç değişimi manyetik alan varlığında ve yokluğunda ki durum gösterilmiştir. Bu grafikte 50 K-70 K sıcaklığı arasında artan sıcaklık ile özdirenç azalmakta olup 70 K - 200 K sıcaklık aralığında artmıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra 300 K'ne kadar özdirenç bir miktar düşmüştür. Manyetik alan varken sıcaklık ile aynı özdirenç rejimini göstermiştir fakat manyetik alan uygulandığında özdirenç değeri artmıştır.

Şekil 4.33'de H₂ gazı ortamında tavlanan Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu grafiğinde 50 K – 80 K arasında sıcaklık artışıyla taşıyıcı yoğunluğu hızlı bir şekilde artmıştır. Grafikten görüldüğü üzere 80 K'den sonra 100 K'ne kadar taşıyıcı yoğunluğu hızlı bir düşüş göstermiş, 100 K-300 K arasında taşıyıcı yoğunluğundaki azalma hızı düşmüştür. H₂ gazı ortamında tavlanan Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filminin Hall ölçümü sırasındaki parametrelerini tavlınmamış Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filmi ile karşılaştırdığımızda; tavlınmamış filmin holl taşıyıcı yoğunluğu $7,28 \cdot 10^{18}$ ve tavlınmış filmin holl taşıyıcı yoğunluğu $3,36 \cdot 10^{16}$ olduğunu görüyoruz. Burada tavlınmamış filmin taşıyıcı yoğunluğu iki merteye daha yüksektir. Özdirenç ve taşıyıcı yoğunluğunun sıcaklık ile değişimi birbiri ile uyumlu görülmektedir. 50 K- 80 K sıcaklık aralığında hem özdirenç hemde taşıyıcı yoğunluğunun yarıiletken karakteristiğine uygun davranış sergilediği söylenebilir. Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'de, 80 K sıcaklığından sonra p-tipi Zn_xFe_{3-x}O₄ yarıiletken ince filmin yarıiletken karakteristiği dışında bir değişim sergilemektedir. H₂ gazı ortamında tavlanan p-tipi Zn_xFe_{3-x}O₄ yarıiletken ince filminde H'nin yapıya yerleşmiş olması muhtemel görünmektedir. Dönör tipi kusur oluşturarak taşıyıcı yoğunluğunda düşmeye sebep oldu diyebiliriz. Bu durum XRD ve Raman ölçülerinde de görülmektedir. H'nin yapıda olduğu p tipi Zn_xFe_{3-x}O₄ yarıiletken ince filminde 70 K'den sonra taşıyıcı yoğunluğunun azalmaya başlaması 200 K'den sonra tekrar azalmanın durması H'nin yasak enerji aralığında

donor tipi bir kirlilik oluşturduğunu göstermektedir. 200 K'e kadar iyonize olan bu donörler p-tipi malzemede taşıyıcı yoğunluğunu azaltacaktır. Bu sonuçun özdirenci dolaylı olarak artıracağı beklenebilir.

Şekil 4.34'de H₂ gazı ortamında tavlanan p tipi Zn_xFe_{3-x}O₄ yarıiletken ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesi grafiğinde 50 K – 80 K arasında sıcaklık artışıyla Hall mobilitesi hızlı bir şekilde artmıştır. Grafikten görüldüğü gibi 80 K'den sonra 100 K'ne kadar Hall mobilitesi hızlı bir düşüş göstermiş. 100 K-300 K arasında Hall mobilitesi neredeyse sabittir. Yarıiletkenlerde l_e ortalama serbest yol olup T^{-1} ile orantılıdır bu durumda H_m formül (5.1)'de görüldüğü gibi $T^{-3/2}$ ile orantılıdır. Sıcaklığın artması ile manyetik momentin yönelimi bozulabileceği gibi kafes içindeki iyon titreşim hareketi artabilmektedir. Bu oluşan kaos ortamında iletkenliği sağlayacak olan taşıyıcıların saçılması artıracaktır ki, bu da özdirenci artıracak ve ortalama serbest yolu azaltacaktır denilebilir.

Şekil 4.35'da H₂ gazı ortamında tavlanan p tipi Zn_xFe_{3-x}O₄ yarıiletken ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistans katsayısı grafiğinde 50 K– 80 K arasında sıcaklık artışıyla magnetorezistans katsayısı hızlı bir şekilde artmıştır. Grafikten görüldüğü gibi 80 K'den sonra 100 K'ne kadar magnetorezistans katsayısı hızlı bir düşüş göstermiştir. 100 K-300 K arasında magnetorezistans katsayısı neredeyse sabittir. Manyetik özelliğe sahip yarıiletken malzemelerde düşük sıcaklıklarda manyetik moment yönelimlerinin baskın olduğu ve sıcaklığın artması ile bu düzenin bozulacağı literatürde verilmiş olup magnetorezistans değerindeki bu değişim karakteri malzemenin çoklu ferrit karakter sergileyebileceği ve bu değişiminde manyetik faz dönüşümü olabileceğini söyleyebiliriz. Literatürde bu durumu gösteren çalışmalar mevcut olup, elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur (Shin and Oh 1993; Verma *et al.* 2002, 2003; Yüzcelik 2003; Jiu *et al.* 2004; Meshram *et al.* 2004; Penga *et al.* 2004; Chen *et al.* 2004, 2007; Peng *et al.* 2005; Xie *et al.* 2007; Lima *et al.* 2008; Bueno *et al.* 2008; Zhao *et al.* 2009; Li *et al.* 2009; Zhao *et al.* 2009).

Şekil 4.36'de p tipi $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O$ yarıiletken ince filmine ait artan sıcaklığa bağlı manyetik alan varlığında ve yokluğunda öz direnç değişimi ve Hall ölçümü sonucunda malzeme yine yarıiletken özellik göstermekte, yani artan sıcaklık ile öz direnç azalmaktadır. Fakat bu özellikte düşüş olduğu gözlenmektedir. Özellikle bu bileşiğin manyetik alandan nispeten daha çok etkilendiği ve manyetik alandan öz direncin daha çok arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç VSM ölçüm sonuçları ile de uyumludur.

Şekil 4.37'de p tipi $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ yarıiletken ince filminin sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu grafiğine bakıldığında 50 K-70 K arasında artan sıcak ile taşıyıcı yoğunluğu artmış, 70 K-170 K arasında sıcaklık artışı ile taşıyıcı yoğunluğu azalmış olup 170 K'de bir minimum değere ulaşmıştır. Bu durum Ni elementinin yasak enerji aralığında donör tipi enerji seviyeleri oluşturmuş olup bu seviyede ki taşıyıcıların sıcaklık etkisi ile uyarılıp p-tipi malzemenin taşıyıcı yoğunluğunu telafi (kompanse) ettiğini söyleyebiliriz. Bu sıcaklık değerinden sonra 170 K-320 K arasında artan sıcaklık ile tekrar taşıyıcı yoğunluğu artmıştır.

Şekil 4.38'de p tipi $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ yarıiletken ince filminin sıcaklığa bağlı olarak Hall mobilitesi grafiğine bakıldığında 50 K-70 K arasında artan sıcak ile Hall mobilitesi azalmış, 70 K-230 K arasında artmış olup 230 K'de maksimum değere ulaşmıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra 230 K-320 K arasında artan sıcaklık ile tekrar Hall mobilitesi azalmıştır ki bu durum literatürdeki çeşitli çalışmalar ile uyumludur (Wohlfarth and Buschow 1980; Adam *et al.* 1990; Venzke *et al.* 1996; Johnson *et al.* 1999; Ponpandian *et al.* 2002; Son *et al.* 2002; Kale *et al.* 2004; Luders *et al.* 2006; Chinnasamy *et al.* 2007; Datta *et al.* 2010; 2012; Iliev *et al.* 2011).

Şekil 4.39'de p tipi $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ yarıiletken ince filminin artan sıcaklığa bağlı olarak magnetorezistans katsayısı grafiğine bakıldığında 50 K-70 K arasında artan sıcaklık ile magnetorezistans katsayısı azalmış, 70 K-150 K arasında artmış olup, 150 K'de maksimum değere ulaşmıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra 150 K-240 K arasında artan sıcaklık ile magnetorezistans katsayısı azalmıştır. 240 K-300 K arasında artan sıcaklık ile magnetorezistans katsayısı tekrar artmış olup 300 K'den sonra azalmıştır elde edilen

bu sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir (Wohlfarth and Buschow 1980; Adam *et al.* 1990; Venzke *et al.* 1996; Samarasekara *et al.* 1996; Venzke *et al.* 1996; Johnson *et al.* 1999; Johnson *et al.* 1999; Ponpandian *et al.* 2002; Son *et al.* 2002; Kale *et al.* 2004; Luders *et al.* 2006; Chinnasamy *et al.* 2007; Rigato *et al.* 2007; Kadu *et al.* 2009; Datta *et al.* 2010, 2012; Iliev *et al.* 2011; Park *et al.* 2010; Datta *et al.* 2012; Sutka and Gross 2016).

Şekil 4.40'da $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filmine ait artan sıcaklığa bağlı manyetik alan varlığında ve yokluğunda özdirenç değişimi sonucunda malzeme yine yarıiletken özellik göstermekte, yani artan sıcaklık ile özdirenç azalmıştır. Hatta 50 K-100 K arasında $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bileşiğinde metalik özelliğin kendini gösterdiği görülmüştür yani artan sıcaklık ile özdirenç artmıştır. Sıcaklık arttıkça özdirenç düşmektedir fakat çok düşük sıcaklıkta malzeme karakter değiştirmektedir. Özellikle bileşiğin manyetik alandan daha çok etkilendiği ve manyetik alandan özdirencin daha çok arttığı gözlemlenmiştir.

Şekil 4.41'de p-tipi $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ yarıiletken ince filmine ait artan sıcaklığa bağlı taşıyıcı yoğunluğu grafiğine bakıldığında 50 K-100 K arasında artan sıcaklık ile taşıyıcı yoğunluğu azalmış, 100 K'de minimum değere ulaşmıştır. 100 K-200 K arasında sıcaklık artışı ile taşıyıcı yoğunluğu artmış olup 200K'de maksimum değere ulaşmıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra 200 K-300 K arasında artan sıcaklık ile taşıyıcı yoğunluğu azalmıştır. 300K'den sonra taşıyıcı yoğunluğu değeri neredeyse sabittir. 50K-100K arası ve 200K-300K arasında artan sıcaklık ile taşıyıcı yoğunluğu azaldığı görülmekte olup bu azalma yasak enerji aralığında oluşan donör seviyelerinin ısıl olarak uyarılması sonucu p tipi yarıiletken taşıyıcı yoğunluğunu telafi (kompanse) ettiğini söyleyebiliriz.

Şekil 4.42'de p tipi $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ yarıiletken ince filmine ait sıcaklığa bağlı Hall mobilitesi grafiğine bakıldığında 50 K-70 K arasında artan sıcaklık ile Hall mobilitesi azalmış. 70 K-150 K arasında artmış ve 150 K'de maksimum değere ulaşmıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra 150 K-300 K arasında artan sıcaklık ile Hall mobilitesi azalmıştır. Yarıiletkenlerde l_e ortalama serbest yol olup T^{-1} ile orantılıdır bu durumda

$H_m T^{-3/2}$ ile orantılıdır. Sıcaklığın artması ile manyetik momentin yönelimini bozulabileceği gibi kafes içindeki iyon titreşim hareketi artabilmektedir. Bu oluşan kaos ortamında iletkenliği sağlayacak olan taşıyıcıların saçılması artacaktır ki, bu da öz direnci artıracak ve ortalama serbest yolu azaltacaktır. Bu azalmanın doğrudan Hall mobilitesi ile orantılı olduğu söylenebilir. 300K'den sonra Hall mobilitesi değerinde tekrardan bir artış görülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur (Cheng *et al.* 1999; Selim *et al.* 1999; Kitamoto *et al.* 1999; Kahn and Zhang 2001; Zhai *et al.* 2003; Abo El Ata *et al.* 2004; Akbar *et al.* 2015; Panda and Nath 2016;).

Şekil 4.43'de $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmine ait sıcaklığa bağlı magnetorezistans katsayısı grafiği incelendiğinde 50 K-70 K arasında artan sıcaklık ile magnetorezistans katsayısı azalmış 70 K'de minimum değer almıştır, 70 K-170 K arasında sıcaklık artışı ile magnetorezistans katsayısı artmış ve 170 K'de maksimum değere ulaşmıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra, 170 K-310 K arasında artan sıcaklık ile magnetorezistans katsayısı azalmıştır. Manyetik özelliğe sahip yarıiletken malzemelerde düşük sıcaklıklarda manyetik moment yönelimlerinin baskın olduğu ve sıcaklığın artması ile bu düzenin bozulacağı literatürde verilmiş olup magnetorezistans değerindeki bu değişim sebebinin manyetik faz dönüşümü olabileceği söylenebilir.

$Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ve $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmine ait Hall ölçümü ve magnetorezistans ölçülerine bakıldığı zaman magnetorezistans katsayısının nispeten daha büyük olduğu ve bu durum, öz direncin manyetik alandan daha fazla etkilendiğinin göstergesi olabilir. Ayrıca ferrit yapıların genel olarak $M^{2+}O^{2-}[Fe^{3+}_2O^{2-}_3]$ veya $Fe^{3+}[M^{2+}Fe^{3+}]O_4$ ile gösterildiğini (Sickafus *et al.* 1999) düşündüğümüzde (Sickafus *et al.* 1999) (M^{+2} , +2 değerlikli bir geçiş metalidir) burada tetragonal ve oktahedral yerlere yerleşmiş olan kationların malzemenin spinel özelliklerini belirlediğini söyleyebiliriz. Burada demir oksit yapısına 2+ ve 3+ değerlikli geçiş metallerinin yapının tetragonal ve oktahedral bölgelere yerleştiğini biliyoruz. Zn gibi metaller oktahedral bölgelere yerleşirken Ni ve Co gibi metaller tetragonal yerlere yerleşmektedir. Zn metali manyetik özellikleri zayıflatırken Ni ve Co gibi metaller ferromanyetik etkileşmeyi artırmaktadır. Bu durum

manyetik alanda malzeme atomlarının net manyetik momentlerinin sıcaklık etkisine karşı koyacak manyetik özellik gösterdiğini görüyoruz.

Manyetik özellikli yarıiletkenlerin manyetik alandan etkilenmeleri çeşitli şekillerde olabilir. Malzemenin yapısındaki iyonların manyetik momentlerinin yönelimleri ve iyon kafes titreşimlerinden elektronları saçılma mekanizması özderinci etkilemektedir. İkinci etkileşme malzemenin aktivasyon enerjisini düşürerek taşıyıcıların iletkenliğe katkısını etkileyebilmektedir. Yani yasak bant aralığı değerini değiştirebilmektedir. Bu durumlar çeşitli saçılma mekanizmaları ile de açıklanabilmektedir.

Özellikle yapılan çalışmalarda manyetik alanda manyetik momentlerin alan yönünde yönelip elektronların manyetik iyonlardan saçılma ihtimalinin düşürdüğü rapor edilmiştir. Fakat büyütmüş olduğumuz filmlerin yapısının düzensizliği ve manyetik alanın düşük olmasından dolayı özderincin düşmediği, aksine arttığını söyleyebiliriz. Yani manyetik alan, iyonların manyetik momentlerini manyetik alan yönünde çevirmeye yetecek büyüklükte olmadığı için iyonların titreşim hareketinden dolayı elektronların iyonların spin dalgalarından ve fononlardan saçılma ihtimali daha yüksektir bu durum ile ilgili çeşitli çalışmalar literatürde mevcuttur (Shapira *et al.* 1972; Nagayev 1975; Wolf and Treger 2000; Hartman 2000; Ziese 2001; Wolf *et al.* 2001; Das Sarma *et al.* 2000a, 2000b, 2001; Rashba 2002; Maekawa and Shinjo 2002; Zutic 2002; Zutic *et al.* 2004; Gross *et al.* 2006).

Büyütülen filmlerin manyetik özelliklerini inceleyecek olursak; Fe₂O₃ ince filmine ait manyetik histeresis eğrisine bakıldığı zaman eğrinin nispeten daha dar olduğu görülmektedir. Fe₂O₃ ince filminin histeresis eğrisine bakıldığı zaman doyum manyetik moment değeri 4,41.10⁻⁵ emu olup bu değere 15.78 Oe değerinde ulaşmaktadır. Ayrıca koerstif kuvveti -0.66 Oe ve remanens manyetik momenti 0.74. 10⁻⁵ emu değerine sahiptir. Yumuşak mıknatıs özelliğine sahip olduğunu söyleyebiliriz.

Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filmine ait manyetik histerize eğrisine bakıldığı zaman eğrinin nispeten geniş olduğu görülmektedir. Zn_xFe_{3-x}O₄ ince filminin histeresis eğrisine bakıldığı zaman

doyum manyetik moment değeri $3.94 \cdot 10^{-5}$ emu olup bu değere 1.72 kOe değerine ulaşmıştır. Ayrıca koerstif kuvveti -2.98 kOe ve remanens manyetik momenti $3.31 \cdot 10^{-5}$ emu değerine sahiptir. Histerize eğrisine bakıldığı zaman malzemenin sert mıknatıs özelliği gösterdiğini söyleyebiliriz. Bu durum genel olarak manyetik özelliği bulunmayan Zn kusurlarının domen hareketlerini zorlaştıracak çivilenmelere neden olmaktadır diyebiliriz. Geç bir geçirgenlik değerine sahip olup büyük bir doyum manyetik momente sahiptir. Ayrıca bu bileşiği demanyetize etmek daha zordur.

$Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmine ait manyetik histeresis eğrisine bakıldığı zaman eğrinin nispeten geniş olduğu fakat $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ince filmine ait manyetik histerize eğrisine göre daha dardır. $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin histeresis eğrisine bakıldığı zaman doyum manyetik moment değeri $0.83 \cdot 10^{-5}$ emu olup bu değere 0.94 kOe de ulaşılmıştır. Ayrıca koerstif kuvveti -0.42 kOe ve remanens manyetik momenti $0.44 \cdot 10^{-5}$ emu değerine sahiptir. Malzemenin sert mıknatıs özelliği gösterdiğini söyleyebiliriz. Film belli bir manyetik alandan sonra tekrar sıfır net manyetik değere sahip olmaktadır. Manyetik alan ters çevrildiğinde bir koerstif kuvvete ve remanens manyetik momente sahip olmaktadır. Bu durum ferromanyetik özellikli bileşiklerin manyetik momentlerinin karşılıklı değiş-tokuş etkileşmesinden kaynaklanıyor olabilir.

$Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filmine ait manyetik histeresis eğrisine bakıldığı zaman eğrinin nispeten daha dar olduğu görülmektedir. $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ince filminin histerize eğrisinde doyum manyetik moment değeri $0,69 \cdot 10^{-5}$ emu olup bu değere 10,09 kOe değerinde ulaşmaktadır. Ayrıca koerstif kuvveti -0.25 kOe ve remanens manyetik momenti $3,31 \cdot 10^{-5}$ emu değerine sahiptir. Yumuşak mıknatıs özelliğine sahip olduğu söylenebilir.

VSM ölçümü sonucunda histeresis eğrisinin büyüklüğüne göre küçükten büyüğe doğru sıralanacak olursak Fe_2O_3 , $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Zn_xFe_{3-x}O_4$ şeklinde olduğunu söyleyebiliriz. Mıknatıslanma durumunu göz önüne aldığımızda en sert mıknatıslanma özelliğini $Zn_xFe_{3-x}O_4$ filmi, en yumuşak mıknatıslanma özelliğini Fe_2O_3 filmi göstermektedir. Burada manyetik özelliği olmayan Zn'nin yapıda kusur

oluşturması domenlerin hareketini zorlaştıran çivilenmelere neden olduğunu söyleyenebilir.

Daha önce literatürde $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bileşiğine ait gaz sensörü uygulaması olduğu belirtilmişti. Genellikle manyetik özelliklerinden dolayı spintronik uygulamalar için kullanılmasının yanında 100 nm ve üzeri kalınlıklarda malzemenin sivri uçlu yüksek yüzey alanından dolayı gaz sensörü uygulaması içinde kullanımı mevcuttur. Bu tez çalışmasında ince filmin hidrojen gazına tepkisini değerlendirmek için ayrıca ölçüm alınmıştır. Filmin hidrojen gazına tepkisinin %80 civarında olduğu görülmüştür. Hidrojen gazına oda sıcaklığında tepki vermeyen film 200°C 'de tepki göstermiştir. Şekil 4.56'da $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ince filminin hidrojen gazına gösterdiği tepkinin zamanla değişimini göstermekte olup, ölçüm periyodik olarak 600 sn azot ve 600 sn hidrojen gazı 200°C 'de sisteme verilmiştir. Süpürme gazı olarak azot kullanılmıştır. İlk 600 sn 500 ppm azot ile süpürülen sisteme daha sonra 100 ppm hidrojen gazı verilmiştir ve sistemin çektiği akım miktarında artma görülmüş tekrar içeri azot ile süpürüldüğünde çekilen akım düşmüştür fakat eski seviyesine inmemiştir yani malzemenin geri dönüşümü düşüktür. Bu durum hidrojenin bir kısmının yapıda kaldığı anlamına gelmektedir. İkinci çevirimde içeri 600 s boyunca 500 ppm üçüncü çevirimde içeri 600 s boyunca 1000 ppm verilmiş ve çekilen akım değerinin de hidrojen değeri ile arttığı görülmektedir. Aynı ölçüler 24 saat sonra tekrarlanmış olup daha düşük düzeyde hidrojen tutunduğunu gösterir ki bu da hidrojenin yapıya depolandığı anlamına gelmekte olup aradan geçen süre boyunca hidrojen yapıdan çok az miktarda ayrılmış olup gaz sensörü uygulaması için geliştirilebilir. Hidrojen depolama uygulamaları için umut vaad etmektedir (Park and Akbar 2003; Sutka and Gross 2016).

Yapılan tez çalışmasında büyütmüş olduğumuz filmlere ait geniş çaplı inceleme yapılmış olup ayrıca filmlerin uygulama alanları ile ilgili önemli sonuçlar elde edilmiştir.

Kimyasal püskürtme (KP) tekniği kullanılarak büyütülen filmleri uygulamaları açısından değerlendirdiğimizde; $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ filminin gaz sensörü, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

filminin manyetik doğrultucu kontak, Fe_2O_3 ve $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (Lüders *et al.* 2006; Ramos *et al.* 2008) filmlerinin de spintronik uygulamalar için uygun olduğu söylenebilir.



KAYNAKLAR

- Abbas, S.M., Chandra, M., Verma, A., Chatterjee, R., Goel, T.C. 2006. Complex permittivity and microwave absorption properties of a composite dielectric absorber. *Composites: Part A*, 37, 2148-2154.
- Abbas, S.M., Dixit, A.K., Chatterjee, R., Goel, T.C. 2007. Complex permittivity, complex permeability and microwave absorption properties of ferrite-polymer composite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 309, 20-24.
- Abo El Ata, A.M., Attia, S.M., Meaz, T.M. 2004. AC conductivity and dielectric behavior of $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. *Solid State Sciences*, 6, 61-69.
- Adam, J.D., Krishnaswamy, S.V., Talisa, S.H., Yoo, K.C. 1990. Thin-film for microwave and millimetre-wave applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 83, 419-424.
- Agbogbo, A.N.C., Orji, M.P., Ekwealor, A.B.C. 2016. Effects of temperature on the optical properties of iron oxide (Fe_2O_3) thin films synthesized by chemical bath deposition. *Optik*, 127, 9865-9870.
- Akbar, A., Bashir, S., Riaz, S., Naseem, S. 2015. Magnetic properties of Co-doped Fe_2O_3 thin films. *Materials Today: Proceedings* 2, 5674-5678.
- Akbar, A., Riaz, S., Nairan, A., Naseem, S. 2014. Magnetic and magnetization properties of Co-doped Fe_2O_3 thin films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50, 2200704.
- Alvarado, S.F., Eib, W., Meier, F., Pierce, D.T., Sattler, K., Siegmann, H.C., Remeika, J.P. 1975. Observation of spin-polarized electron levels in ferrites. *Physical Review Letters*, 34, 319.
- Anonim, 2016. <http://www.aku.edu.tr/> Malzeme Karakterizasyon Teknikleri Atomik Kuvvet Mikroskobu
- Anonim, 2016. https://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik_kuvvet_mikroskobu
- Anonim, 2016. www.gazi.academia.edu/ibrahimuslu. XPS ders notları
- Arabatzi, I.M., Stergiopoulos, T., Andreeva, D., Kitova, S., Neophytides, S.G., Falaras, P. 2003. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO_2 thin films for azo-dye degradation. *Journal of Catalysis*, 220, 127-135.
- Aronniemi, M., Lahtinen, J., Hautajarvi, P. 2004. Characterization of iron oxide thin films. *Surface and Interface Analysis*, 36, 1004-1006.
- Aronniemi, M., Saino, J., Lahtinen, J. 2008. Characterization and gas-sensing behavior of an iron oxide thin film prepared by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 5 (16), 6110-6115.
- Arshak, K.; Gaidan, I. 2006. $\text{NiO/Fe}_2\text{O}_3$ polymer thick films as room temperature gas sensors. *Thin Solid Films*, 495, 286.
- Artman, J. O.; Murphy, J. C.; Foner, S. *Phys. Rev.* 1965, 138, A912. Magnetic Anisotropy in Antiferromagnetic Corundum-Type Sesquioxides
- Atul, W.V., Gaikwad, G.S., Dhonde, M.G., Khaty, N.T., Thakare, S.R. 2013. Removal of organic pollutant from water by heterogenous photocatalysis: a review. *Journal of Chemistry and Environment*, 17 (1), 84-94.

- Aydin, C.; Mansour, S. A.; Alahmed, Z. A.; Yakuphanoglu, F. 2012. Structural and optical characterization of sol-gel derived boron doped Fe₂O₃ nanostructured films. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 62, 397.
- Aydoğan, Ş., 2015. *Katıhal Elektronik*, 4. Bölüm, Optik Karakterizasyon Metotları, Nobel Yayınları .ISBN 978-605-320-345-2. p.79.
- Ayub, I., Berry, F.J., Bilsborrow, R.L., Helgason, O., Mercader, R.C., Moore, E.A., Stewart, S.J., Wynn, P.G. 2001. Influence of zinc doping on the structural and magnetic properties of α -Fe₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 156, 408-414.
- Ayyub, P. M., M.; Barma, M.; Palkar, V. R.; Vijayaraghavan, R. 1988. Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe₂O₃. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21, 2229.
- Bagde, G.D., Sartale, C.D., Lokhande, C.D. 2003. Deposition and annealing effect on lanthanum sulfide thin films by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 445, 1-6.
- Balagurova, A.M., Bobrikov, I.A., Pomjakushin, V.Y., Sheptyakov, D.V., Yushankhai, V.Y. 2015. Interplay between structural and magnetic phase transitions in copper ferrite studied with high-resolution neutron diffraction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 591-599.
- Balanis, C.A. 2000. *Advanced Engineering Electromagnetics*. John Wiley and Sons, 170, 178-250.
- Balouria, V., Kumar, A., Samanta, S., Singh, A., Debnath, A.K., Mahajan, A., Bedi, R.K., Aswal, D.K., Gupta, S.K. 2013. Nano-crystalline Fe₂O₃ thin films for ppm level detection of H₂S. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181, 471-478.
- Bandgar, D.K., Navale, S.T., Khuspe, G.D., Pawar, S.A., Mulik, R.N., Patil, V.B. 2014. Novel route for fabrication of nanostructured α -Fe₂O₃ gas sensor. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 17, 67-73.
- Bandgar, D.K., Navale, S.T., Mane, A.T., Gupta, S.K., Aswal, D.K., Patil, V.B. 2015. Ammonia sensing properties of polyaniline/ α -Fe₂O₃ hybrid nanocomposites. *Synthetic Metals*, 204, 1-9.
- Barcova, K.; Mashlan, M.; Zboril, R.; Martinec, P.; Kula, P. 2001. Thermal decomposition of almandine garnet: Mössbauer study. *Czech J. Phys.*, 51, 749.
- Barrero, C.A., Arpe, J., Sileo, E., Sanchez, L.C., Zysler, R., Saragovi, C. 2004. Ni- and Zn-doped hematite obtained by combustion of mixed metaloxinates. *Physica B*, 354, 27-34.
- Barroso, M., Mesa, C.A., Pendlebury, S.R., Cowan, A.J., Hisatomi, T., Sivula, K., Grätzel, M., Klug, D.R., Durrant, J.R. 2012. Dynamics of photogenerated holes in surface modified α -Fe₂O₃ photoanodes for solar water splitting. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109 (39), 15640-15645.
- Barroso, M.; Mesa, C. A.; Pendlebury, S. R.; Cowan, A. J.; Hisatomi, T.; Sivula, K.; Grätzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. 2012. Dynamics of photogenerated holes in surface modified α -Fe₂O₃ photoanodes for solar water splitting. *R. PNAS*, 109, 15640.
- Barsan, N., Koziej, D., Weimar, U. 2007. Metal oxide-based gas sensor research: how to? *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121, 18-35.
- Belkhedkar, M.R., Ubale, A.U. 2014. Preparation and characterization of nanocrystalline α -Fe₂O₃ thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction method. *International Journal of Materials Chemistry*, 4 (5), 109-116.

- Bellido-Aguilar, D.A., Tofanello, A., Souza, F.L., Furini, L.N., Constantino, C.J.L. 2016. Effect of thermal treatment on solid–solid interface of hematite thin film synthesized by spin-coating deposition solution. *Thin Solid Films*, 604, 28–39.
- Berkowitz, A.E., Lahut, J.A., Meiklejohn, W.H., Skoda, R.E., Wang, J.M. 1982. “A High Speed Magnetic Printer. *IEEE Trans. on Mag.*, 18, 1796-1803.
- Berquo, T. S.; Erbs, J. J.; Lindquist, A.; Penn, R. L.; Banerjee, S. K. 2009. Magnetic properties of synthetic six-line ferrihydrite nanoparticles. *J. Phys.-Condes. Matter*, 21, 176005.
- Bersani, D.; Lottici, P. P.; Montenero, A. 1999. Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol–gel syntheses. *J. Raman Spectrosc.* 30, 355–360.
- Bhimani, Z., Wilson, B. 1997. Multiple-Length-Scale Small-Angle X-Ray Scattering Analysis on Maghemite Nanocomposites. *Ind Lubr Tribol*, 49, 288-290.
- Bhowmik R.N., Saravanan A. 2010. Surface magnetism, Morin transition, and magnetic dynamics in antiferromagnetic α -Fe₂O₃ (hematite) nanograins. *Journal of Applied Physics*, 107, 053916-053916-10.
- Bird, R. E.; Hulstrom, R. L.; Lewis, L. 1983. Terrestrial solar spectral data sets. *J. Sol. Energy*, 30, 563.
- Bjorksten, U.; Moser, J.; Gratzel, M. 1994. Photoelectrochemical Studies on Nanocrystalline Hematite Films. *Chem. Mater.*, 6, 858.
- Bogoyevitch, M.A., Kendrick, T.S., Barr, R.K. 2002. Taking The Cell by Stealth or Storm? Protein Transduction Domains (PTDs) as Versatile Vectors for Delivery. *DNA Cell Biol*, 21, 879-894.
- Bogush, V. 2005. Application of Electroless Metal Deposition for Advanced. Composite Shielding Materials. *J. Optoelec. and Adv. Mat.*, 7, 1635-1642.
- Bora, D.K., Hu, Y., Thiess, S., Erat, S., Feng, X., Mukherjee, S., Fortunato, G., Gaillard, N., Toth, R., Gajda-Schranz, K., Drube, W., Grätzel, M., Guo, J., Zhu, J., Constable, E.C., Sarma, D.D., Wang, H., Braun, A. 2013. Between photocatalysis and photosynthesis: synchrotron spectroscopy methods on molecules and materials for solar hydrogen generation. *Journal of Electron Spectroscopy*, 190, 93-105.
- Bozorth, R.M. 1959. *Magnetic Properties of Metals and Alloys*; American Society for Metals, 1-349.
- Brabers, V.A.M. 1995. Progress in spinel ferrite research, in: K.H.J. Buschow (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*. North Holland, 189–324.
- Brunsmann, E.M., Sutton, R., Bortz E., Kirkpatrick, S., Midelfort, K. 1994. Magnetic Properties of Carbon Coated, Ferromagnetic Nanoparticles Produced by a Carbon Arc Method. *J. App. Phys.*, 75, 5882-5884.
- Bueno, A.R., Gregori, M.L., No' brega, M.C.S. 2008. Microwave absorbing properties of Ni_{0.5-x}Zn_{0.5-x}Me_{2x}Fe₂O₄ (Me=Cu,Mn,Mg) ferrite-wax composite in X band frequencies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 864-870.
- Burgina, E. B.; Kustova, G. N.; Isupova, L. A.; Tsybulya, S. V.; Kryukova, G. N.; Sadykov, V. A. 2000 . Investigation of the structure of protohematite—metastable phase of ferrum (III) oxide. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 158, 257.
- Burgina, E.; Kustova, G.; Tsybulya, S.; Kryukova, G.; Litvak, G.; Isupova, L.; Sadykov, V. J. *Struct. Chem.* 2000, 41, 396. Investigation of the structure of protohematite—metastable phase of ferrum (III) oxide

- Chamritski, I.; Burns, G. 2005. Infrared-and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study. *J. Phys. Chem. B*, 109, 4965–4968.
- Chang, B.M., Chou, L., Hsieh, C., Chueh, Y., Wang, Z.L., Murakami, Y., Shindo, D. 2007. Magnetic and electrical characterizations of half-metallic Fe₃O₄ nanowires. *Advanced Materials*, 19, 2290-2294.
- Chang-Bai, L., Ying, H., Sheng-Lei, W. 2015. Excellent ethanol sensing properties based on Er₂O₃-Fe₂O₃ nanotubes. *Chinese Physics B*, 24 (11), 118501.
- Chen J., Xu L. N., Li W. Y. and Gou X. L. 2005. α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. *Adv. Mater.* 17pp.582-586.
- Chen, L.F., Ong, C.K., Neo, C.P., Varadan, V.V., Varadan, V.K. 2004. Microwave electronics measurement and materials characterization. John Wiley & Sons, Ltd. 175-205.
- Chen, L.X., Liu, T., Thurnauer, M.C., Csencsits, R., Rajh, T. 2002. Surface restructuring of nanoparticles: an efficient route for ligand-metal oxide crosstalk. *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 8539–8546.
- Chen, N., Mu, G., Pan, X., Gan, K., Gu, M. 2007. Microwave absorption properties of SrFe₁₂O₁₉/ZnFe₂O₄ composite powders. *Materials Science and Engineering B*, 139, 256-260.
- Chen, Y., Xia, H., Lu, L., Xue, J. 2012. Synthesis of porous hollow Fe₃O₄ beads and their applications in lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 5006-5012.
- Cheng, F. Y.; Su, C. H.; Yang, Y. S.; Yeh, C. S.; Tsai, C. Y.; Wu, C. L.; Wu, M. T.; Shieh, D. B. 2005. Characterization of aqueous dispersions of Fe(3)O(4) nanoparticles and their biomedical applications. *Biomaterials*, 26, pp.729.
- Cheng, F.X. , Jia, J.T., Xu, Z.G., Zhou, B., Liao, C.S., Yan, C.H., Chen, L.Y., Zhao, H.B. 1999. Microstructure, magnetic, and magneto-optical properties of chemical synthesized Co-RE (RE = Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ferrite nanocrystalline films. *Journal of Applied Physics*, 86, 2727.
- Cheng, Y.H., Li, L.Y., Wang, W.H., Liu, H., Ren, S.W., Cui, X.Y., Zheng, R.K. 2011. Tunable electrical and magnetic properties of half-metallic Zn_xFe_{3-x}O₄ from first principles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 21243-21247.
- Chernyshova, I. V.; Hochella, M. F., Jr.; Madden, A. S.. 2007, Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition *Phys. Chem*9, 1736-52.
- Chinnasamy, C.N., Yoon, S.D., Yang, A., Baraskar, A., Vittoria, C., Harris, V.G. 2007. Effect of growth temperature on the magnetic, microwave, and cation inversion properties on NiFe₂O₄ thin films deposited by pulsed laser ablation deposition. *Journal of Applied Physics*, 101, 09M517-09M517-3.
- Cho, I.S., Chen, Z., Forman, A.J., Kim, D.R., Rao, P.M., Jaramillo, T.F., Zheng, X. 2011. Branched TiO₂ nanorods for photoelectrochemical hydrogen production. *Nano Letters*, 11, 4978-4984.
- Chukhrov, F. V.; Zvyagin, B. B.; Yermilova, L. P.; Gorshkov, A. I. 1976. Mineralogical criteria in the origin of marine iron-manganese nodules. *Miner. Deposita*, 11, 24.
- Chung, D.D.L. 2001. Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Materials. *Carbon*, 39, 279-285.

- Coey, J.M.D., Venkatesan, M. 2002. Half-metallic ferromagnetism: example of CrO_2 (invited). *Journal of Applied Physics*, 91, 8345.
- Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E. 1990. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press, USA.
- Comini, E., Guidi, V., Frigeri, C., Riccò, I., Sberveglieri, G. 2001. CO sensing properties of titanium and iron oxide nanosized thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77 (1–2), 16-21.
- Concepcion, J.J., House, R.L., Papanikolas, J.M., Meyer, T.J. 2012. Chemical approaches to artificial photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109 (39), 15560-15564.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim.
- Costello, B.P.J.D.L., Ewen, R.J., Gunson, H.E., Ratcliffe, N.M., Spencer-Phillips, P.T.N. 2000. The development of a sensor system for the early detection of soft rot in stored potato tubers. *Measurement Science and Technology*, 11, 1685-1691.
- Craik, D.J. 1975. *Magnetic Oxides*, John Wiley & Sons, New York.
- Cullity, B.D., Graham, C. D. 2009. *Introduction to Magnetic Materials*; Wiley&Sons Inc. Publication.
- Cullity, B.D. 1967. *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Comp. Inc., Reading, Massachusetts, 2, 29-54.
- Cullity, B.D., Graham, C.D. 2009. *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed. (IEEE, Hoboken, NJ.)
- Da Costa G.M., Van San, E., De Grave, E., Vandenberghe, R.E., Barro' n, V., Datas, L. 2002. Al hematites prepared by homogeneous precipitation of oxinates: material characterization and determination of the Morin transition. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29, 122-131.
- Darshane, S., Mulla, I.S. 2010. Influence of palladium on gas-sensing performance of magnesium ferrite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 119, 319-323.
- Darshane, S.L., Suryanvanshi, S.S., Mulla, I.S. 2009. Nano structured nickel ferrite: a liquid petroleum gas sensor. *Ceramics International*, 35, 1793-1797.
- Das Sarma, S., Fabian, J., Hu, X., Zutic, I. 2000a. Spintronics: electron spin coherence, entanglement, and transport. *Superlattices Microstruct* 27, 289-295.
- Das Sarma, S., Fabian, J., Hu, X., Zutic, I. 2000b. *IEEE Trans Magn* 36, 2821-2826
- Das Sarma, S., Fabian, J., Hu, X., Zutic, I. 2001. Spin electronics and spin computation. *Solid State Communications*, 119, 207-215.
- Datta, R., Kanuri, S., Karthik, S.V., Mazumdar, D., Ma, J.X., Gupta, A. 2010. Formation of antiphase domains in NiFe_2O_4 thin films deposited on different substrates. *Applied Physics Letters*, 97 (7), 071907-071910.
- Datta, R., Loukya, B., Li, N., Gupta, A. 2012. Structural features of epitaxial NiFe_2O_4 thin films grown on different substrates by direct liquid injection chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 345, 44-50.
- Daughton, J.M. 1997. Magnetic tunneling applied to memory. *Journal of Applied Physics*, 81, 3758-3763.
- Dax, M. 1997. The non-volatile Memory CHallenge. *Semiconductor International*, 20, 84-92.

- De Faria, D. L. A., Silva S. V. , De Oliveira, M. T. 1997. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *J. Raman Spectrosc.* 28, 873–878.
- De Faria, D. L. A.; Lopes, F. N. 2007. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them?. *Vib. Spectrosc.* 45, 117.
- De Faria, D. L. A.; Silva, S. V.; de Oliveira, M. T. 1997. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *J. Raman Spectrosc.*, 28, 873.
- Deardolf, D.D. and Johnson, D.L. 1984. Magnetic Refrigeration Development. *TDA Progress Report*, 42-78, 49-58.
- Debnath, N.C., Anderson, A.B.1982. Optical spectra of ferrous and ferric oxides and the passive film: a molecular orbital study. *J. Electrochem. Soc.* 129. 2169–2174.
- Degrave, E.; Vandenberghe, R. 1986. ^{57}Fe Mössbauer effect study of well-crystallized goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). *E. Hyperfine Interact.*, 28, 643.
- Dezsi, I.; Coey, 1973. Magnetic and thermal properties of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *J. Phys. Status Solidi A-Appl. Res.*, 15, 681.
- Dirksen, J. A.; Duval, K.; Ring, T. A. 2001. NiO thin-film formaldehyde gas sensor . *Sens. Actuator B-Chem.*, 80, 106.
- Dosoudil, R., Usakova, M., Franek, J., Gruskova, A., Slama, J. 2008. Dispersion of complex permeability and EM-wave absorbing characteristics of polymer-based composites with dual ferrite filler. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 849-852.
- Dronskowski, R. 2001. The little maghemite story: A classic functional material. *Adv. Funct. Mater.*, 11, 27.
- Druska, P., Steinike, U. 1999. Surface structure of mechanically activated and ofmechanosynthesized zinc ferrite. *Journal of Solid State Chemistry*, 146, 13-21.
- Dry, M. E.; Stone, F. S. 1959. Oxidation reactions catalyzed by doped nickel oxide. *Discuss. Faraday Soc.*, 28, 192.
- Duan, H., Gnanaraj, J., Chen, X., Li, B., Liang, J. 2008. Fabrication and characterization of Fe_3O_4 -based Cu nanostructured electrode for Li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 185, 512-518.
- Duret, A. G. 2005. Visible Light-Induced Water Oxidation on Mesoscopic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Films Made by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry B* , 36, 17184.
- Eerenstein, W., Palstra, T.T.M., Saxena, S.S., Hibma, T. 2002. Origin of the increased resistivity in epitaxial Fe_3O_4 films. *Physical Review B*, 66, 201101.
- Ekwealor, A.B.C., Ezema, F.I. 2013. Effects of precursor concentration on the optical and structural properties of Fe_2O_3 thin films synthesized in a polymer matrix by chemical bath deposition. *Journal of Ovonic Research*, 9 (2), 35–43.
- Evans, B.J., Hafner, S. 1968. Mössbauer resonance of Fe^{57} in oxidic spinels containing Cu and Fe. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29, 1573-1588.
- Facile synthesis of cobalt doped hematite nanospheres: Magnetic and their electrochemical sensing properties. *Materials Chemistry and Physics*, 136, 590-596.
- Fjellvag, H.; Gronvold, F.; Stolen, S.; Hauback, B. 1996. On the crystallographic and magnetic structures of nearly stoichiometric iron monoxide. *J. Solid State Chem.*, 124, 52.
- Fjellvag, H.; Hauback, B. C.; Vogt, T.; Stolen, S. 2002. Monoclinic nearly stoichiometric wüstite at low temperatures. *Am. Mineral.*, 87, 347.

- Fox, M. 2001. *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, 305, Newyork.
- Gallagher, W.J., Parkin, S.S.P., Lu, Y., Bian, X.P., Marley, A., Roche, K.P., Altman, R.A., Rishton, S.A., Jahnes, C., Shaw, T.M., Xiao, G. 1997. Microstructured magnetic tunnel junctions. *Journal of Applied Physics*, 81, 3741-3746.
- Galuzza, A.I., Beznosov, A.B., Eremenko, V.V. 1998. Optical absorption edge in α -Fe₂O₃: α -Fe₂O₃: The exciton-magnon structure. *Low Temp. Phys.* 24.726-729
- Gardner, R. F. G.; Tanner, D. W.; Sweett, F. 1963. The electrical properties of alpha ferric oxide (II) Ferric oxide of high purity. *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1183.
- Garduno-Wilches, I.; Alonso, J. C. 2013. Hydrogen sensors fabricated with sprayed NiO, NiO: Li and NiO: Li, Pt thin films. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 4213.
- Gasparov, L. V.; Tanner, D. B.; Romero, D. B.; Berger, H.; Margaritondo, G.; Forro, L. 2000. Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater.Phys.* 62 (12), 7939-7944.
- Gavarri, J. R.; Carel, C.; Weigel, D. 1979. Contribution To Structural Study Of Solid Wustite At High-Temperature . *J. Solid State Chem.*, 29, 81.
- Ghaddab, B., Berger, F., Sanchez, J.B., Menini, P., Mavon, C., Yoboue, P., Potin, V. 2011. Benzene monitoring by micro-machined sensors with SnO₂ layer obtained by using micro-droplet deposition technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 152, 68-72.
- Ghosh, K., Ogale, S.B., Pai, S.P., Robson, M., Li, E., Jin, I., Dong, Z.W., Greene, R.L., Ramesh, R., Venkatesan, T., Johnson, M. 1998. Positive giant magnetoresistance in a Fe₃O₄ SRTIO₃/LA_{0.7}SR_{0.3}MNO₃ heterostructure. *Applied Physics Letters*, 73, 689-691.
- Glasscock, J.A., Barnes, P.R.F., Plumb, I.C., Bendavid, A., Martin, P.J. 2008. Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition. *Thin Solid Films*, 516, 1716-1724.
- Glemser, O. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*; Academic Press: New York, 1963.
- Gonzalez, J.P., 2013. Synthesis And Characterization Of Iron Oxide Thin Films For Use In Electrical Devices. In *Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Master of Science in Chemistry*. pp. 69
- Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Dare-Edwards, M. P.; Campet, G.; Wright, R. D. 1980. Inorganic materials for photoelectrolysis. *Surf. Sci.*, 101, 531.
- Gopal, C.V., Manorama, S.V., Rao, V.J. 1990. Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 55, 90-95.
- Gorter, E.W. 1954. Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides. *Philips research reports*, 9, 295-298.
- Goyal, R.N., Kaur, D., Pandey, A.K. 2009. Growth and characterization of iron oxide nanocrystalline thin films via low-cost ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 116, 638-644.
- Grau-Crespo, R. A. B., Asmaa, Y.; Saadoune, I.; De Leeuw, N. H. 2010. Vacancy ordering and electronic structure of γ -Fe₂O₃ (maghemite): a theoretical investigation. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22, 7.
- Gross, R. 2006. Magnetic tunnel junctions based on half-metallic oxides. *Nanoscale Devices-Fundamentals and Applications*, 49-110.

- Gualtieri, A.; Venturelli, P. 1999. In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. *Am. Mineral.*, 84, 895.
- Gunawan, P., Mei, L., Teo, J., Ma, J., Highfield, J., Li, Q., Zhong, Z. 2012. Ultrahigh sensitivity of Au/1D α -Fe₂O₃ to acetone and the sensing mechanism. *Langmuir*, 28(39), 14090-14099.
- Guo, J., Gu, H., Wei, H., Zhang, Q., Haldolaarachchige, N., Li, Y., Young, D.P., Wei, S., Guo, Z. 2013. Magnetite-polypyrrole metacomposites: dielectric properties and mag-netoresistance behavior. *Journal of Physical Chemistry C*, 117, 10191-10202.
- Guo-ying, Z., Chun-sheng, L.I., Fang-yi, C., Jun, C. 2007. ZnFe₂O₄ tubes: synthesis and application to gas sensors with high sensitivity and low-energy consumption. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 120, 403-410.
- Guyodo, Y.; Banerjee, S. K.; Penn, R. L.; Burleson, D.; Berauo, T. S.; Seda, T.; Solheid, P. 2006. Magnetic properties of synthetic six-line ferrihydrite nanoparticles. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 154, 222.
- Hakim, A.; Hossain, J.; Khan, K. A. 2009. Temperature effect on the electrical properties of undoped NiO thin films. *Renew. Energy*, 34, 2625.
- Hamdeh, H.H., Ho, J.C., Oliver, S.A., Willey, R.J., Oliveri, G. 1997. Magnetic properties of partially-inverted zinc ferrite aerogel powders. *Journal of Applied Physics*, 81, 1851-1857.
- Hamdeh, H.H., Ho, J.C., Oliver, S.A., Willey, R.J., Oliveri, G., Busca, G. 1997. Magnetic properties of partially-inverted zinc ferrite aerogel powders. *Journal of Applied Physics*, 81, 1851-1857.
- Han, Q.; Liu, Z. H.; Xu, Y. Y.; Chen, Z. Y.; Wang, T. M.; Zhang, H. 2007. Growth and properties of single-crystalline γ -Fe₂O₃ nanowires. *J. Phys. Chem. C*, 111, 5034.
- Hartman, U. 2000. *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance*. Springer, Berlin
- He, J., Wang, C.H., Cheng, Y.H., Liu, M.Y., Wang, W.C., Wang, W.H., Lu, F., Gao, K.H., Li, Z.Q., Liu, H. 2016. Tunable electric properties of half-metallic Zn_xFe_{3-x}O₄ and the characteristics of Zn_xFe_{3-x}O₄/n-type Si interfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49, 095301.
- Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H. 2009. A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 4423.
- Ho, J.J., Fang, Y.K., Wu, K.H., Hsieh, W.T., Chen, C.H., Ju, M.S., Lin, J.J., Hwang, S.B. 1998. High sensitivity ethanol gas sensor integrated with a solid-state heater and thermal isolation improvement structure for legal drink-drive limit detecting. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 50, 227-233.
- Hochella, M. F., Jr.; Lower, S. K.; Maurice, P. A.; Penn, R. L.; Sahai, N.; Sparks, D.L. 2008. Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems ; Twining, B. S. *Sci.*, 319, 1631.
- Hong, J.P., Lee, S.B., Jung, Y.W., Lee, J.H., Yoon, K.S., Kim, K.W., Kim, C.O., Lee, C.H., Jung, M.H. 2003. Room temperature formation of half-metallic FeO thin films for the application of spintronic devices. *Applied Physics Letters*, 83, 1590-1592.

- Hsueh, T.J., Chang, S.J., Hsu, C.L., Lin, Y.R., Chen, I.C. 2007b. Highly sensitive ZnO nano-wire ethanol sensor with Pd adsorption. *Applied Physics Letters*, 91, 053111–053113.
- Hsueh, T.J., Hsu, C.L., Chang, S.J., Chen, I.C. 2007a. Laterally grown ZnO nano wire ethanol gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126, 473-477.
- Hu, X. L.; Yu, J. C.; Gong, J. M.; Li, Q.; Li, G. S. 2007. α -Fe₂O₃ Nanorings Prepared by a Microwave-Assisted Hydrothermal Process and Their Sensing Properties. *Adv. Mater.*, 19, 2324.
- Huang, X.J., Choi, Y.K. 2007. Chemical sensors based on nanostructured materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 122, 659-671.
- Huo, L., Li, Q., Zhao, H., Yu, L., Gao, S., Zhao, J. 2005. Sol-gel route to pseudo cubic shaped-Fe₂O₃ alcohol sensor :preparation and characterization. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107, 915-920.
- Hyeon, T.; Lee, S. S.; Park, J.; Chung, Y.; Na, H. B. 2001. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12798.
- Ichimura, T., Fujiwara, K., Tanaka, H. 2014. Dual field effects in electrolyte-gated spinel ferrite: electrostatic carrier doping and redox reactions. *Scientific Reports*, 4, 5818.
- Iliev, M.N., Mazumdar, D., Ma, J.X., Gupta, A., Rigato, F., Fontcuberta, J. 2011. Monitoring B-site ordering and strain relaxation in NiFe₂O₄ epitaxial films by polarized Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 83, 014108.
- Inglér Jr, W. B.; Khan, S. U. M. 2005. Photoresponse of spray pyrolytically synthesized copper-doped p-Fe₂O₃ thin film electrodes in water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30, 821.
- Ishihara, T.; Kometani, K.; Hashida, M.; Takita, Y. 1991. Application of mixed oxide capacitor to the selective carbon dioxide sensor I. Measurement of carbon dioxide sensing characteristics. *J. Electrochem. Soc.*, 138,173.
- Iwata, J.M., Chopdekar, R.V., Wong, F., Cheeseman, B.N., Arenholz, E., Suzuki, Y. 2009. Enhanced magnetization in CuCr₂O₄ thin films by substrate-induced strain. *Journal of Applied Physics*, 105, 07A905.
- Jambor, J. L.; Dutrizac, J. 1998. . Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *E. Chem. Rev.*, 98, 2549
- Jedrecy, N., Hebert, C., Perriere, J., Nistor, M., Millon, E. 2014. Magnetic and magnetotransport properties of Zn_xFe_{3-x}O_{4-y} thin films. *Journal of Applied Physics*, 116, 213903.
- Jeyadevan, B., Tohji, K., Nakatsuka, K. 1994. Structure analysis of coprecipitated ZnFe₂O₄ by extended X-ray-absorption fine structure. *Journal of Applied Physics*, 76, 6325-6327.
- Ji, G.B., Tang, S.L., Ren, S.K., Zhang, F.M., Gu, B.X., Du, Y.W. 2004. Simplified synthesis of single-crystalline magnetic CoFe₂O₄ nanorods by a surfactant-assisted hydrothermal process. *Journal of Crystal Growth*, 270, 156-161.
- Jiang, W., Lai, K.L., Hu, H., Zeng, X.B., Lan, F., Liu, K.X., Wu, Y., Gu, Z.W. 2011. The effect of [Fe³⁺]/[Fe²⁺] molar ratio and iron salts concentration on the properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in the water/ethanol/toluene system. *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 5135-5145.

- Jiang, W., Lai, K.L., Hu, H., Zeng, X.B., Lan, F., Liu, K.X., Wu, Y., Gu, Z.W. 2011. The effect of $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ molar ratio and iron salts concentration on the properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in the water/ethanol/toluene system. *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 5135-5145.
- Jiu, J.R., Itoh, M., Jiang, J., Machida, K. 2004. A GHz range electromagnetic wave absorber with wide bandwidth made of $\text{FeCo}/\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 271, 147-152.
- Johnson, M.T., Kotula, P.G., Carter, C.B. 1999. Growth of nickel ferrite thin films using pulsed-laser deposition. *Journal of Crystal Growth*, 206, 299-307.
- Jorand Sartoretti, C.; Ulmann, M.; Alexander, B. D.; Augustynski, J.; Weidenkaff, A. 2003. Photoelectrochemical oxidation of water at transparent ferric oxide film electrodes. *Chemical Physics Letters*, 376, pp. 194.
- Jubb, A. M. and Allen, H. C. 2010. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition *Applied materials and interface*. VOL. 2 . NO 10. 2804–2812.
- Julliere, M. 1975. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54, 225-226.
- Kadu, A.V., Jagtap, S.V., Chaudhari, G.N. 2009. Studies on the preparation and ethanol gas sensing properties of spinel $\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanomaterials. *Current Applied Physics*, 9, 1246-1251.
- Kahn, M.L., Zhang, Z.J. 2001. Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles doped with lanthanide ions. *Applied Physics Letters*, 78, 3651-3653.
- Kakirde, A., Sinha, B., Sinha, S.N. 2008. Development and characterization of nickel–zinc spinel ferrite for microwave absorption at 2.4 GHz. *Bulletin of Materials Science*, 31, 767-770.
- Kale, A., Gubbala, S., Misra, R.D.K. 2004. Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 277 (3), 350-358.
- Kamiyama, S., Okamoto, K., Oyama, T. 2002. Study on Regulating Characteristics of Magnetic Fluid Active Damper. *Energy Convers Manage*, 43, 281-287.
- Kang, J.S., Kim, G., Lee, H.J., Kim, D.H., Kim, H.S., Shim, J.H., Lee, S., Lee, H., Kim, J.Y., Kim, B.H., Min, B.I. 2008. Soft X-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism study of the valence and spin states in spinel MnFe_2O_4 . *Physical Review B*, 77, 035121.
- Kantor, I.; Kurnosov, A.; McCammon, C.; Dubrovinsky, L. Z. 2008. Monoclinic FeO at high pressures. *Kristallogr.*, 223, 461.
- Kapse, V.D., Ghosh, S.A., Raghuvanshi, F.C., Kapse, S.D. 2009. Nanocrystalline spinel $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$: a novel material for H_2S sensing. *Materials Chemistry and Physics*, 113, 638-644.
- Kapse, V.D., Ghosh, S.A., Raghuvanshi, F.C., Kapse, S.D. 2009. Nano crystalline spinel $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$: a novel material for H_2S sensing. *Materials Chemistry and Physics*, 113, 638–644.
- Karakuşcu, A., 2006. Characterization of maghemite thin films prepared by sol-gel processing, M.S. Thesis, Supervisor Prof. Dr. Macit Özenbaş, Middle East Technical University, Turkey.

- Kay, A.; Cesar, I.; Grätzel, M. J. *Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 15714. New benchmark for water photooxidation by nanostructured α -Fe₂O₃ films
- Kennedy, J.H., Frese, K.W. 1978. Photooxidation of Water at α -Fe₂O₃ Electrodes *J. Electrochem. Soc.* 125 709–714.
- Khana, U., Akbar, A., Yousaf, H., Riaz S., Naseem, S. 2015. Ferromagnetic properties of Al-doped Fe₂O₃ thin films by solgel. *Materials Today: Proceedings*, 2, 5415-5420.
- Khojier, K., Savaloni, H., Zolghadr, S. 2014. On the dependence of structural and sensing properties of sputtered MoO₃ thin films on argon gas flow. *Applied Surface Science*, 320, 315-321.
- Kim, H.J., Lee, J.H. 2014. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: overview. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 192, 607-627.
- Kim, S.S., Jo, S.B., Gueon, K.I., Choi, K.K., Kim, J.M. and Chum, K.S. 1991. Complex permeability and permittivity and microwave absorption of ferrite-rubber composite in X-band frequencies. *IEEE Transactions on Magnetics*, 27, 5462-5464.
- Kitamoto, Y., Kantake, S., Shirasaki, F., Abe, M., Naoe, M. 1999. Co ferrite films with excellent perpendicular magnetic anisotropy and high coercivity deposited at low temperature. *Journal of Applied Physics*, 85, 4708.
- Kohl, D. 1990. The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1, 158–165.
- Kohl, D. 1990. The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1, 158-165.
- Kong, J., Franklin, N.R., Zhou, C., Chapline, M.G., Peng, S., Cho, K., Dai, H. 2000. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science* 287, 622–625.
- Korotcenkov, G. 2007. Metal oxides for solid-state gas sensors: what determines our choice? *Materials Science and Engineering: B*, 139, 1-23.
- Kovtunenkov, P.V. 1997. Defect formation in spinels in oxygen non-stoichiometry. *Glass and Ceramics*, 54, 143–148.
- Kronawitter, C. X.; Mao, S. S.; Antoun, B. R. 2011. Doped, porous iron oxide films and their optical functions and anodic photocurrents for solar water splitting. *Appl. Phys. Lett.*, 98, 092108.
- Kryukova, G. N.; Chuvilin, A. L.; Sadykov, V. A. 1990. On the γ -Fe₂O₃ superstructure observation by high resolution electron microscopy. *J. Solid State Chem.*, 89, 208.
- Kumar, P., Singh, R. K., Rawat, N., Barman, P. B., Katyal, S. C., Jang, H., Lee, H.N., Kumar, R. 2013. A novel method for controlled synthesis of nanosized hematite (α -Fe₂O₃) thin film on liquid–vapor interface. *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1532.
- Kumar, P., Singh, R.K., Rawat, N., Barman, P.B., Katyal, S.C., Jang, H., Lee, H.N., Kumar, R. 2013. A novel method for controlled synthesis of nanosized hematite (α -Fe₂O₃) thin film on liquid–vapor interface. *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1532.
- Lange, U., Roznyatovskaya, N.V., Mirsky, V.M. 2008. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Analytica Chimica Acta*, 614, 1-26.
- Langevin, P. 1905. Magnetisme et theorie des electrons. *Annales de Chimie et de Physique*, 5, 70-127.

- Lartigue, L., Innocenti, C., Kalaivani, T., Awwad, A., Del Mar Sanchez Duque M., Guari, Y., Larionova, J., Guérin, C., Georges Montero, J.L., Barragan-Montero, V., Arosio, P., Lascialfari, A., Gatteschi, D., Sangregorio, C. 2011. Water-dispersible sugar-coated iron oxide nanoparticles. An evaluation of their relaxometric and magnetic hyperthermia properties. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 10459.
- Lazarevic, Z.Z., Milutinovic, A.N., Jovalekic, C.D., Ivanovski, V.N., Daneu, N., Madarevic, I., Romcevic, N.Z. 2015. Spectroscopy investigation of nanostructured nickel-zinc ferrite obtained by mechano chemical synthesis. *Materials Research Bulletin*, 63, 239-247.
- Lee, S.P., Chen, Y.J., Ho, C.M., Chang, C.P., Hong, Y.S. 2007. A study on synthesis and characterization of the core-shell materials of $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ -polyaniline. *Materials Science and Engineering B*, 143, 1-6.
- Levy, L.; Sahoo, Y.; Kim, K. S.; Bergey, E. J.; Prasad, P. 2002. *Nanochemistry: Synthesis and Characterization of Multifunctional Nanoclinics for Biological Applications. Nomination of Abrasive Blasting Agents*, 14, pp. 3715.
- Li, F.; Chen, H. Y.; Wang, C. M.; Hu, K. A. 2002. A novel modified NiO cathode for molten carbonate fuel cells. *J. Electroanal. Chem.*, 531, 53.
- Li, J. T.; Meng, F. K.; Suri, S.; Ding, W. Q.; Huang, F. Q.; Wu, N. Q. 2012. Photoelectrochemical performance enhanced by a nickel oxide-hematite p-n junction photoanode. *Chem. Commun.*, 48, 8213.
- Li, W. Y.; Xu, L. N.; Chen, J. 2005. Co₃O₄ nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors. *Adv. Funct. Mater.*, 15, 851.
- Li, X.W., Gupta, A., Xiao, G., Qian, W., Dravid, V.P. 1998. Fabrication and properties of heteroepitaxial magnetite (Fe₃O₄) tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 73, 3282-3284.
- Li, Y., Yi, R., Yan, A., Deng, L., Zhou, K., Liu, X. 2009. Facile synthesis and properties of ZnFe₂O₄ and ZnFe₂O₄/polypyrrole core-shell nanoparticles. *Solid State Sciences*, 11, 1319-1324.
- Lian, L.X., Deng, L.J., Han, M. 2007. Microwave Electromagnetic and Absorption Properties of Nd₂Fe₁₄B/ -Fe Nanocomposites in the 0.5–18 and 26.5–40 GHz Ranges. *J. App. Phy.*, 101, 09M520.
- Liao, P., Toroker, M.C., Carter, E.A. 2011. Electron transport in pure and doped hematite. *Nano Letters*, 11, 1775-1781.
- Liao, P.; Carter, E. A. 2012. Hole transport in pure and doped hematite. *J. Appl. Phys.*, 112, 13701.
- Lim, K.M., Kim, M.C., Lee, K.A., Park, C.G. 2003. Electromagnetic wave absorption properties of amorphous alloy-ferrite-epoxy composites in quasi- microwave band. *IEEE Transactions on Magnetics*, 39, 1836-1841.
- Lima, U.R., Nasar, M.C., Nasar, R.S., Rezende, M.C., Araujo, J.M. 2008. Ni-Zn nanoferrite for radar-absorbing material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 1666-1670.
- Lima-de-Faria, J. 1963. Dehydration of goethite and diaspore. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Mater.*, 119, 176
- Lin L., Chai, Y., Zhao, B., Wei, W., He, D., He, B., Tang, Q. 2013. Photocatalytic oxidation for degradation of VOCs. *Open Journal of Inorganic Chemistry*, 3, 14-25.

- Lin, Y. X., Yang Mayer, Matthew T. Simpson, Zachary I. McMahon, Gregory Zhou, Sa Wang, Dunwei J. 2012. Growth of p-type hematite by atomic layer deposition and its utilization for improved solar water splitting. *Am. Chem. Soc.*, 134, 5508.
- Lindgren, T., Wang, H., Beermann, N., *et al.*, 2002. Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 71, 231-243.
- Ling, Y.; Wang, G.; Wheeler, D. A.; Zhang, J. Z.; Li, Y. *Nano Lett.* 2011, 11, 2119. Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting.
- Liu, H. C.; Yen, S. K. 2007. Characterization of electrolytic Co₃O₄ thin films as anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 166, 478.
- Liu, H.; Wang, G.; Liu, J.; Qiao, S.; Ahn, H. 2011. Highly ordered mesoporous NiO anode material for lithium ion batteries with an excellent electrochemical performance. *J. Mater. Chem.*, 21, 3046.
- Liu, X., Lu, H., He, M., Wang, L., Shi, H., Jin, K., Wang, C., Yang, G. 2014. Thickness dependence of magnetic and magneto-transport properties of polycrystalline Fe₃O₄ films prepared by reactive sputtering at room temperature. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47, 105004.
- Liu, Y., Yu, Y.X., Zhang, W.D. 2012. Photoelectrochemical properties of Ni-doped Fe₂O₃ thin films prepared by electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 59, 121-127.
- Liu, Y.L., Wang, H., Yang, Y., Liu, Z.M., Yang, H.F., Shen, G.L., Yu, R.Q. 2004. Hydrogensulfide sensing properties of NiFe₂O₄ nanopowder doped with noble metals. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 102, 148-154
- Liu-fang, Y., Yong-an, X., He-yun, Z., Xing-hui, W., Yu-de, W. 2005. Preparation and gas- sensing properties of NiFe₂O₄ semiconductor materials. *Solid State Electron*, 49, 1029-1033.
- Llobet, E. 2013. Gas sensors using carbon nanomaterials: a review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 179, 32-45.
- Lu, A., Salabas, E.L., Schüth, F. 2007. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 1222-1244.
- Ludwig, M.; Halova, J.; Subrt, J.; Tlaskal, J.; Zak, P. 1993. Relationship between the morphology of maghemite and the properties of magnetic tapes *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 18, 221.
- Lüders, U., Barthélémy, A., Bibes, M., Bouzehouane, K., Fusil, S., Jacquet, E., Contour, J.P., Bobo, J.F., Fontcuberta, J., Fert, A. 2006. NiFe₂O₄: a versatile spinel material brings new opportunities for spintronics. *Advanced Materials*, 18, 1733.
- Machala, L. Z., Radek; Gedanken, A. 2007. Amorphous iron (III) oxide a review. *J. Phys. Chem. B*, 111, 4003.
- Machala, L.; Tucek, J.; Zboril, R. 2011.. Polymorphous Transformations of Nanometric Iron(III) Oxide: A Review. *Chem. Mater.*, 23, 3255.
- Maeda, K., Domen, K. 2007. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (22), 7851-7861.
- Maekawa, S., Shinjo, T. 2002. (eds) Spin dependent transport in magnetic nanostructures. Taylor and Francis, New York

- Mai, Y. J.; Shi, S. J.; Zhang, D.; Lu, Y.; Gu, C. D.; Tu, J. P. 2012. NiO–graphene hybrid as an anode material for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 204, 155.
- Maji, S. K.; Mukherjee, N.; Mondal, A.; Adhikary, B. 2012. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ nanoparticles. *Polyhedron*, 33, 145.
- Martinson, A. B. F.; DeVries, M. J.; Libera, J. A.; Christensen, S. T.; Hupp, J. T.; Pellin, M. J.; Elam, J. W. 2011. Atomic layer deposition of Fe₂O₃ using ferrocene and ozone. *J. Phys. Chem. C*, 115, 4333.
- Marusak, L.A., Messier, R., White, W.B. 1980. Optical absorption spectrum of hematite, α -Fe₂O₃ near IR to UV. *J. Phys. Chem. Solids* 41. 981–984.
- Mashlan, M.; Zboril, R.; Machala, L.; Vujtek, K.; Walla, J.; Nomura, K. 2004. Mössbauer spectroscopy in study of thermally induced crystallization of amorphous Fe₂O₃ nanoparticles. *JNJM*, 20, 641
- Mathew, D.S., Juang, R.S. 2007. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, 129, 51–65.
- Mathews, A. 1976. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Am. Mineral.*, 6, 927
- Mayer, M.T., Du, C., Wang, D. 2012. Hematite/Si nanowire dual-absorber system for photoelectrochemical water splitting at low applied potentials. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 12406-12409.
- McClellan, R. G. S., Marvin A.; Kean, William F.; Sommer, Cynthia V.; Robertson, Donald P.; Toth, D.; Gajdardziska-Josifovska, M. 2001. Botanical iron minerals correlation between nanocrystal structure and modes of biological self-assembly. *Eur. J. Mineral.*, 13, 1235.
- Meisen, U., Kathrein, H.J. 2000. Maghemite Polymer Nanocomposites with Modulated Magnetic Properties. *Imaging Sci Technol*, 44, 508-514.
- Meshram, M.R., Agrawal, N.K., Sinha, B., Misra, P.S. 2004. Characterization of m-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 271, 207-214.
- Michel, F. M.; Barron, V.; Torrent, J.; Morales, M. P.; Serna, C. J.; Boily, J. F.; Liu, Q. S.; Ambrosini, A.; Cismasu, A. C.; Brown, G. E. 2010. Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 107, 2787.
- Minakov, A.A., Shvets, I.V. 1990. On the possibility of resolving quantization axes of surface spins by means of a scanning tunneling microscope with a magnetic tip. *Surface Science* 236 (3), L377-L381.
- Mishra, M., Chun, D.M. 2015. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*, 498, 126–141.
- Miyazaki, T., Tezuka, N.J. 1995. Giant magnetic tunnelling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 139, L231-L234.
- Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J.J., Zhao, R. 2009. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: a literature review. *Atmospheric Environment*, 43, 2229-2246.
- Monti, M., Santos, B., Mascaraque, A., Fuente, O.R., Nino, M.A., Montes, T.O., Locatelli, A., McCarty, K.F., Marco, J.F., Figuera, J. 2012. Magnetism in nanometer-thick magnetite. *Physical Review B*, 85, 020404.
- Moodera, J.S. Nassar, J., Mathon, G. 1999. Spin-tunneling in ferromagnetic junctions. *Annual Review of Materials Science*, 29, 381-432.

- Moodera, J.S., Kinder, L.R., Wong, T.M., Meservey, R. 1995. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Physical Review Letters*, 74, 3273-3276.
- Moodera, J.S., Kinder, L.R., Wong, T.M., Meservey, R. 1995. Large magnetoresistance at room-temperature in ferromagnetic thin-film tunnel-junctions. *Physical Review Letters*, 74, 3273-3276.
- Moodera, J.S., Mathon, G. 1999. Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 248-273.
- Moodera, J.S., Nowak, J., Van De Veerdonk, R.J.M. 1998. Interface magnetism and spin wave scattering in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions. *Physical Review Letters*, 80, 2941-2944.
- Moore, W. J.; Lee, J. K. 1952. Kinetics of the formation of oxide films on nickel foil. *Trans. Faraday Soc.*, 48, 916.
- Morales, M. P.; Pecharroman, C.; Carreñ, T. G.; Serna, C. J. 1994. Magnetic properties of uniform γ -Fe₂O₃ nanoparticles smaller than 5 nm prepared by laser pyrolysis. *J. Solid State Chem.*, 108, 158.
- Morin, F. J. *Phys. Rev.* 1950, 78, 819. Electrical Properties of α -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ Containing Titanium
- Nagai, J. 1993. Characterization of evaporated nickel oxide and its application to electrochromic glazing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 31, 291.
- Nagai, J.; McMeeking, G. D.; Saitoh, Y. 1999. Durability of electrochromic glazing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 56, 309.
- Nagayev, Y.L., 1975. Magnetic Poluprovodniki. *UFN*, (11):40-80
- Naito, Y., Suetake, K. 1971. Application of ferrite to electromagnetic wave absorber and its charactersitic. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 19, 65-72.
- Navale, S.T., Bandgar, D.K., Nalage, S.R., Khuspe, G.D., Chougule, M.A., Kolekar, Y.D., Senc, S., Patil, V.B. 2013. Synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles for nitrogendioxide gas sensing applications. *Ceramics International*, 39, 6453–6460.
- Neel, L. 1932. Influence des fluctuations des champs moleculaires sur les proprietes magnetiques des corps. *Annales de Physique*, 18, 5-105.
- Néel, L. 1948. Propriétés magnétiques des ferrites. Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Annals of Physics*, 3, 137-198.
- Newalkar, L.B., Komarneni, S., Katsuki, H. 2001. Microwave–hydra thermal synthesis and characterization of barium titanate powders. *Mater.Res.Bull.*36.2347.
- Ney, A., Pampuch, C., Koch, R.K., Ploog, H. 2003. Programmable computing with a single magnetoresistive element. *Nature*, 425, 485-487.
- Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., Sumathy, K. 2007. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 401-425.
- Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G. 2007. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *J. Mater. Chem.*, 17, 127.
- Nowak, A.M., McCreery, R.L. 2004. Characterization of carbon-nitroazobenzenetitanium molecular electronic junction with photoelectron and Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 76, 1089-1097.

- O'Handley R.C. 1989. *Modern Magnetic Materials*. John Wiley and Sons, Inc, 25, 352-388.
- Olsson, R.T., Azizi Samir, M.A.S., Salazar-Alvarez, G., Belova, L., Ström, V., Berglund, L.A., Ikkala, O., Nogués, J., Gedde, U.W. 2010. Making flexible magneticaerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils astemplates. *Nature Nanotechnology*, 5, 584–588.
- Ota, K.; Mitsushima, S.; Kato, S.; Asano, S.; Yoshitake, H.; Kamiya, N. 1992. Solubilities of nickel oxide in molten carbonate. *J. Electrochem. Soc.*, 139, 667.
- Otto, K., Katerski, A., Mere, A., Volobujeva, O., Krunk, M. 2011. Spray pyrolysis deposition of indium sulphide thin films. *Thin Solid Films*, 519, 3055-3060.
- Panda, J., Nath, T.K. 2016. Low temperature junction magnetoresistance properties of $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ magnetic diode like heterostructure for spin-electronics. *Thin Solid Films*, 601, 111–118.
- Park, C.O., Akbar, S.A. 2003. Ceramics for chemical sensing. *Journal of Materials Science*, 38, 4611-4637.
- Park, J.H., Jeong, Y.K., Ryu, S., Son, J.Y., Jang, H.M. 2010. Electric-Field-Control of Magnetic Remanence of NiFe_2O_4 Thin Film Epitaxially Grown on $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$. *Applied Physics Letters*, 96, 192504-1-192504-3.
- Park, J.H., Vescovo, E., Kim, H.J., Kwon, C., Ramesh, R., Venkatesan, T. 1998. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, 392, 794-796.
- Parkin, S.S.P., Jiang, X., Kaiser, C., Panchula, A., Roche, K., Samant, M. 2003. Magnetically engineered spintronic sensors and memory. *Proceedings of the IEEE*, 91, 661-680.
- Parkin, S.S.P., Roche, K.P., Samant, M.G., Rice, P.M., Beyers, R.B., Scheuerlein, R.E., O'Sullivan, E.J., Brown, S.L., Bucchigano, J., Abraham, D.W., Lu, Y., Rooks, M., Trouilloud, P.L., Wanner, R.A., Gallagher, W.J. 1999. Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory. *Journal of Applied Physics*, 85, 5828.
- Parkin, S.S.P., Roche, K.P., Samant, M.G., Rice, P.M., Byers, R.B., Scheuerlein, R.E., O'Sullivan, E.J., Brown, S.L., Bucchigano, J., Abraham, D.W., Yu, L., Rooks, M., Trouilloud, P.L., Wanner, R.A., Gallagher, W.J. 1999. Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory. *Journal of Applied Physics*, 85, 5828-5833.
- Pavasupree, S., Jitputti, J., Ngamsinlapasathian, S., Yoshikawa, S. 2008. Hydrothermal synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of mesoporous anatase TiO_2 nanopowders. *Materials Research Bulletin*, 43, 149-157.
- Pawar, N. K., Kajale, D. D., Patil, G. E., Wagh, V. G., Gaikwad, V. B., Deore M. K., Jain, G. H. 2012. Nanostructured Fe_2O_3 thick film as an ethanol sensor. *International Journal On Smart Sensing And Intelligent Systems* Vol. 5, No. 2,
- Peng, C.H., Hwang, C.C., Wan, J., Tsai, J.S., Chen, S.Y. 2005. Microwave- absorbing characteristics for the composites of thermal-plastic polyurethane (TPU)-bonded NiZn-ferrites prepared by combustion synthesis method. *Materials Science and Engineering B*, 117, 27-36.
- Penga, C.H., Wang, H.W., Kan, S.W., Shen, M.Z., Wei, Y.M., Chen, S.Y. 2004. Microwave absorbing materials using Ag–NiZn ferrite core–shell nanopowders as fillers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 284, 113-119.

- Penza, M., Martucci, C., Cassano, G. 1998. NO_x gas sensing characteristics of WO₃ thin films activated by noble metal (Pd,Pt,Au) layers. *Sensors and Actuators B: Chemical B*, 50, 52–59.
- Perednis, D., Gauckler, L.J. 2004. Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis. *Solid State Ionics*, 166 (3,4), 229–239.
- Petridis, R. Z. M. 2002. Impedimetric humidity sensor based on α -Fe₂O₃ nanoparticles. *Chem. Mater.*, 14, 969.
- Ponpandian, N., Balaya, P., Narayanasamy, A. 2002. Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline NiFe₂O₄ spinel. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (12), 3221.
- Popovici, M.; Gich, M.; Niznansky, D.; Roig, A.; Savii, C.; Casas, L.; Molins, E.; Zaveta, K.; Enache, C.; Sort, J.; de Brion, S.; Chouteau, G.; Nogues, J. 2004. Optimized synthesis of the elusive ϵ -Fe₂O₃ phase via sol-gel chemistry. *Chem. Mater.* 16, 5542–5548
- Prinz, G.A. 1998. Magnetoelectronics. *Science*, 282, 1660-1663.
- Prozorov, R. Y., Y.; Prozorov, T.; Gedanken, A. 1999. Magnetic irreversibility and relaxation in assembly of ferromagnetic nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 59, 6956.
- Qian, X., Zhang, X., Bai, Y., Li, T., Tang, X., Wang, E., Dong, S. 2000. Photoelectrochemical characteristics of α -Fe₂O₃ nanocrystalline semiconductor thin film. *Journal of Nanoparticle Research*, 2 (2), 191-198.
- Rabenau, A. 1985. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 24 (85), 1026-1040.
- Rahimi, M., Kameli, P., Ranjbar, M., Hajhashemi, H., Salamati, H. 2013. The effect of zinc doping on the structural and magnetic properties of Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄. *J. Mater. Sci.* 48.2969–2976.
- Raj, K.; Moskowitz, R. 1990. Commercial applications of ferrofluids. *J. Magn. Magn. Mater.*, 85, 233.
- Ramos, A.V., Santos, T.S., Miao, G.X., Guittet, M.J., Moussy, J.B., Moodera, J.S. 2008. Influence of oxidation on the spin-filtering properties of CoFe₂O₄ and the resultant spin polarization. *Physical Review B*, 78, 180402.
- Rancourt, D. G.; Meunier, J. F. 2008. Constraints on structural models of ferrihydrite as a nanocrystalline materia. *Am. Mineral.*, 93, 1412. L
- Rao, P., Godbole, R.V., Bhagwat, S. 2016. Nanocrystalline Pd:NiFe₂O₄ thin films: A selective ethanol gas sensor. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416, 292–298.
- Rashba, E.I. 2002. Spintronics: Sources and Challenge. *Journal of Superconductivity*, 15, 13-17.
- Redl, F. X.; Black, C. T.; Papaefthymiou, G. C.; Sandstrom, R. L.; Yin, M.; Zeng, H.; Murray, C. B.; O'Brien, S. P. 2004. Magnetic, electronic, and structural characterization of nonstoichiometric iron oxides at the nanoscale. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 14583.
- Riaz, S., Akbar, A., Naseem, S. 2013. Structural electrical and magnetic properties of iron oxide thin films. *Advanced Science Letters*, 19, 828-833.
- Riaz, S., Akbar, A., Naseem, S. 2014. Controlled nanostructuring of multiphase core-shell iron oxide nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50, 23002041-1-23002041-4.

- Riaz, S., Bashir, M., Naseem, S. 2014. Iron oxide nanoparticles prepared by modified co-precipitation method. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50, 4003304.
- Rigato, F., Estrad, S., Arbiol, J., Peiro, F., L uders, U., Marti, X., Sanchez, F., Fontcuberta, J. 2007. Strain-induced stabilization of new magnetic spinel structures in epitaxial oxide heterostructures. *Materials Science and Engineering: B*, 144, 43.
- Rivero, M., Campo, A. Del., Mayoral, A., Mazario, E., Sanchez- Marcos J., Munoz-Bonilla, A. 2016. Synthesis and structural characterization of $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ferrite nanoparticles obtained by an electrochemical method. *Royal Society of chemistry*. 6, 40067–40076
- Sakale, G., Knite, M., Teteris, V. 2011. Polyisoprene-nanostructured carbon composite (PNCC) organic solvent vapour sensitivity and repeatability. *Sensors and Actuators A: Physical*, 171, 19-25.
- Sakurai, S.; Namai, A.; Hashimoto, K.; Ohkoshi, S. 2009. First observation of phase transformation of all four Fe_2O_3 phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase). *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 18299.
- Samarasekara, P., Rani, R., Cadieu, F.J., Shaheen, S.A. 1996. Variable texture $NiOFe_2O_3$ ferrite films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics* 79 (8), 5425-5427.
- Sanchez, C., Julian, B., Belleville P. and Popall, M. 2005. Applications of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 15, 3559-3592.
- Sato, M., Kobayashi, K. 1997. Spin-valve-like properties and annealing effect in ferromagnetic tunnel junctions. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1* 36, 200.
- Sawatzky, G. A.; Allen, J. W. 1984. Magnitude and origin of the band gap in NiO. *Phys. Rev. Lett.*, 53, 2339.
- Schedin, F., Geim, A.K., Morozov, S.V., Hill, E.W., Blake, P., Katsnelson, M.I., Novoselov, K.S. 2007. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6, 652-655.
- Schwertmann, U.; Cornell, R. M. 2007. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*; Wiley: New York,
- Schwertmann, U.; Cornell, R. M. C. U. *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; Wiley: Weinheim, 2003.
- Schwertmann, U.; Friedl, J.; Stanjek, H. 1999. From Fe (III) ions to ferrihydrite and then to hematite. *J. Colloid Interface Sci.*, 209, 215.
- Science; Miglierini, M., Petridis, D., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Berlin, ;Vol. 66, pp 49-56.
- Seifikar, S., Tabei, A., Sachet, E., Rawdanowicz, T., Bassiri-Gharb, N., Schwartz, J. 2012. Growth of (111) oriented $NiFe_2O_4$ polycrystalline thin films on Pt (111) via sol-gel processing. *Journal of Applied Physics*, 112, 063908.
- Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K., Nagatani, M. 1962. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*, 34, 1502–1503.
- Selim, M.S., Turky, G., Shouman, M.A., El-Shobaky, G.A. 1999. Effect of Li_2O doping on electrical properties of $CoFe_2O_4$. *Solid State Ionics*, 120, 173-181.

- Seneor, P., Fert, A., Maurice, J.L., Montaigne, F., Petroff, F., Vaurès, A. 1999. Large magnetoresistance in tunnel junctions with an iron oxide electrode. *Applied Physics Letters*, 74, 4017-4019.
- Serna, C. J.; Iglesias, J. E. J. *Mater. Sci. Lett.* 1986, 5, 901. Nature of protohaematite and hydrohaematite
- Sertkol, M., Köseoglu, Y., Baykal, A., Kavas, H., Basaran, A.C. 2009. Synthesis and magnetic characterization of $Zn_{0.6}Ni_{0.4}Fe_2O_4$ nanoparticles via apolyethylene glycol-assisted hydrothermal route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 157-162.
- Shapira, Y., Reed, T. B., 1972. Resistivity and Hall effect of EuS in fields up to 140 kOe. *Physical Review B*, v.5, n.12, p.4877
- Shi, J., Hara, Y., Sun, C., Anderson, M.A., Wang, X. 2011. Three-dimensional high-density hierarchical nanowire architecture for high-performance photoelectrochemical electrodes. *Nano Letters*, 11, 3413- 3419.
- Shigi, H., Yamamoto, Y., Yakabe, H. 2003. Electrical Property and Water Repellency of a Networked Monolayer Film Prepared from Au Nanoparticles”, *Chemical Communications*, 9, 1038-1039.
- Shim, J.H., Lee, S., Park, J.H., Han, S.J., Jeong, Y.H., Cho, Y.W. 2006. Coexistence of ferrimagnetic and antiferromagnetic ordering in Fe-inverted zinc ferrite investigated by NMR. *Physical Review B*, 73, 064404.
- Shin, J.Y., Oh, J.H. 1993. The microwave absorbing phenomena of ferrite microwave absorbers. *IEEE Transactions on Magnetics*, 29, 3437-3439.
- Shinde, S.S., Bansode, R.A., Bhosale, C.H., Rajpure, K.Y. 2011. Physical properties of hematite $-Fe_2O_3$ thin films: application to photoelectrochemical solar cells. *Journal of Semiconductors*, 32 (1), 013001-013008.
- Shwarsstein, A.K., Hu, Y.S., Forman, A.J., Stucky, G.D., McFarland, E.W. 2009. Electrodeposition of $\alpha-Fe_2O_3$ doped with Mo or Cr as photoanodes for photocatalytic water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 15900-15907.
- Sickafus, K.E., Wills, J.M., Grimes, N.W. 1999. Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 3279-3292.
- Singh, A.K., Mandal, K. 2015. Engineering of high performance supercapacitor electrode based on Fe-Ni/ Fe_2O_3 -NiO core/shell hybrid nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 117, 105101-1-105101-8.
- Singh, B., Sherman, D.M., Gilkes, R.J., Wells, M., Mosselmanns, J.F.W. 2000. Structural chemistry of Fe, Mn, and Ni in synthetic hematites as determined by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 48, 521-527.
- Singh, C., Narang, S.B., Hudiara, I.S., Bai, Y., Marina, K. 2009. Hysteresis analysis of Co-Ti substituted M-type Ba-Sr hexagonal ferrite. *Materials Letters*, 63 (22), 1921-1924.
- Singh, J. P., Srivastava, R. C., Agrawal, H. M., Kumar, R. 2011. Micro-Raman investigation of nanosized zinc ferrite: effect of crystallite size and fluence of irradiation. *J. Raman Spectrosc.* 42, 1510-1517.
- Singh, J.P., Srivastava, R.C., Agrawal, H.M., Kushwaha, R.P.S., Chand, P., Kumar, R. 2008. EPR study of nanostructured zinc ferrite. *International Journal of Nanoscience*, 7, 21-27.

- Singhal, S., Singh, J., Barthwal, S.K., Chandra, K. 2005. Preparation and characterization of nanosize nickel-substituted cobalt ferrites ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$). *Solid State Chem.* 178, 3183-3189.
- Sivula, K., Le Formal, F., Grätzel, M. 2011. Cover picture: solar water splitting: progress using hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) photoelectrodes. *ChemSusChem*, 4, 432-449.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. 2006. Principles of instrumental analysis (6th ed.). Cengage Learning.
- Slatineanu, T., Diana, E., Nica V., Oancea, V., Caltun, O.F., Iordan, A.R., Palamaru M.N. 2012. The influence of the chelating/combustion agents on the structure and magnetic properties of zinc ferrite. *Central European Journal of Chemistry*, 10, 1799-1807.
- Smith, E., Dent, G. 2005. Modern Raman Spectroscopy. John Wiley & Sons, England.
- Sokolik, I.N., Toon, O.B. 1999. Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths. *Journal of Geophysical Research*, 104, 9423-9444.
- Son, S., Taheri, M., Carpenter, E., Harris, V.G., McHenry, M.E. 2002. Synthesis of ferrite and nickel ferrite nanoparticles using radio-frequency thermal plasma torch. *Journal of Applied Physics*, 91, 7589.
- Sonawane R.S., Dongare, M.K. 2006. Sol-gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 243, 68-76.
- Sorescu, M., Mihaila-Tarabasanu, D., Diamandescu, L. 1998. Mössbauer and magnetic study of substituted magnetites. *Applied Physics Letters*, 72, 2047-2049.
- Sousa, R.C., Sun, J. J., Soares, V., Freitas, P.P., Kling, A., De Silva M.F., Soares, J.C. 1999. Temperature dependence and annealing effects on spin dependent tunnel junctions. *Journal of Applied Physics*, 85, 5258-5260.
- Stearns, M.B., 1977. Simple explanation of tunneling spin-polarization of Fe, Co, Ni and its alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 5, 167-171.
- Steinhoff, D.; Mohr, U.; Hahnemann, S. 1991. For Chronic Inhalation Studies in Rats. *Exp. Pathol*, 43, pp.189.
- Sugimoto, M. 1999. The past, present, and future of ferrites. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 269-280.
- Sun, H.T., Cantalini, C., Faccio, M., Pelino, M., Catalano, M., Tapfer, L. 1996. Porous silica-coated $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ceramics for humidity measurement at elevated temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 79 (4), 927-937.
- Sun, K., Jing, Y., Li, C., Zhang, X., Aguinaldo, R., Kargar, A., Madsen, K., Banu, K., Zhou, Y., Bando, Y., Liu, Z., Wang, D. 2012. 3D branched nanowire heterojunction photoelectrodes for high-efficiency solar water splitting and H₂ generation. *Nanoscale*, 4, 1515-1521.
- Sun, P., Wang, C., Zhou, X., Cheng, P., Shimanoe, K., Lu, G. Yamazoe, N. 2014. Cu-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hierarchical microcubes: Synthesis and gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193, 616-622.
- Sun, S., Wang, W., Zeng, S., Shang, M., Zhang, L. 2010. Preparation of ordered mesoporous Ag/WO₃ and its highly efficient degradation of acetaldehyde under visible-light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 427-433.
- Sun, X., Guo, S., Liu, Y., Sun, S. 2012. Dumbbell-like PtPd-Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced electrochemical detection of H₂O₂. *Nano Letters*, 12, 4859-4863.

- Suresh, R., Prabu, R., Vijayaraj, A., Giribabu, K., Stephen, A., Narayanan, V. 2012.
- Sutka, A., Gross, K.A. 2016. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 222, 95-105.
- Sutka, A., Mezinskis, G., Lusiš, A., Jakovlevs, D. 2012. Influence of iron non-stoichiometry on spinel zinc ferrite gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171–172, 204–209.
- Sutka, A., Mezinskis, G., Zamovskis, M., Jakovlevs, D., Pavlovska, I. 2013b. Monophasic ZnFe_2O_4 synthesis from a xerogel layer by auto combustion. *Ceramics International*, 39, 8499–8502.
- Sutka, A., Pärna, R., Zamovskis, M., Kisand, V., Mezinskis, G., Kleperis, J., Maiorov, M., Jakovlev, D. 2013a. Effect of antisite defects on the magnetic properties of ZnFe_2O_4 . *Physica Status Solidi (A)*, 210, 1892-1897.
- Takaobushi, J., Ishikawa, M., Ueda, S., Ikenaga, E., Kim, J., Kobata, M., Takeda, Y., Saitoh, Y., Yabashi, M., Nishino, Y., Miwa, D., Tamasaku, K., Ishikawa, T., Satoh, I., Tanaka, H., Kobayashi, K., Kawai, T. 2007. Electronic structures of $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \frac{1}{4} \text{Mn, Zn}$) spinel oxide thin films investigated by x-ray photoemission spectroscopy and x-ray magnetic circular dichroism. *Physical Review B*, 76, 205108.
- Takaobushi, J., Tanaka, H., Kawai, T., Ueda, S., Kim, J.J., Kobata, M., Ikenaga, E., Yabashi, M., Kobayashi, K., Nishino, Y., Miwa, D., Tamasaku, K., Ishikawa, T. 2006. $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ thin film as tunable high Curie temperature ferromagnetic semiconductor. *Applied Physics Letters*, 89, 242507.
- Takaobushi, J., Tanaka, H., Kawai, T., Ueda, S., Kim, J.J., Kobata, M., Ikenaga, E., Nishino, Y., Yabashi, M., Kobayashi, K., Nishino, Y., Miwa, D., Tamasaku, K., Ishikawa, T. 2006. $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ thin film as tunable high Curie temperature ferromagnetic semiconductor. *Applied Physics Letters*, 89, 242507-242509.
- Tambolia, S.H., Rahmana, G., Joo, O.S. 2012. Influence of potential, deposition time and annealing temperature on photoelectrochemical properties of electro-deposited iron oxide thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 520, 232-237.
- Tehrani, S., Engel, B., Slaughter, J.M., Chen, E., DeHerrera, M., Durlam, M., Naji, P., Whig, R., Janesky, J., Calder, J. 2000. Recent developments in magnetic tunnel junction MRAM. *IEEE Transactions on Magnetics*, 36 (5), 2752-2757.
- Tripathy, D., Adeyeye, A.O., Boothroyd, C.B., Piramanayagam, S.N. 2007. Magnetic and transport properties of Co-doped Fe_3O_4 films. *Journal of Applied Physics*, 101, 013904.
- Tucek, J.; Zboril, R.; Namai, A.; Ohkoshi, S. I. 2010. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling. *Chem. Mater.*, 22, 6483.
- Valenzuela, R. 1994. *Magnetic Ceramics*, 1st ed., Cambridge, Melbourne, Valenzuela, R., Fuentes, M.C., Parra, C., Baeza, J., Duran, N., Sharma, S.K., Knobel, M., Freer, J. 2009. Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) by the co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 488, 227-231.
- Vallet-Regi, M.; Ragel, C. V.; Salinas, A. J. 2003. Glasses with Medical Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp.1029.

- Van Der Zaag, P.J., Bloemen, P.J.H., Gaines, J.M., Wolf, R.M., Van Der Heijden, P.A.A., Van De Veerdonk, R.J.M., De Jonge, W.J.M. 2000. On the construction of an Fe₃O₄-based all-oxide spin valve. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 211, 301-308.
- Van Diepen, A. M. P.; Pompa, T. J. A. 1976. Mössbauer effect and magnetic properties of an amorphous Fe₂O₃. *J. Phys. Colloques.*, 37, 755.
- Van Oosterhout, G. W. R. 1958. A New Superstructure in Gamma-Ferric Oxide. *Nature*, 181, 44.
- Vanwongerghem, J.; Morup, S.; Villadsen, J.; Koch, C. J. W. 1987. Formation and stability of γ -iron in high-temperature treated nontronite. *J. Mater. Sci.*, 22, 438.
- Varadwaj, K. S. K.; Panigrahi, M. K.; Ghose, J. 2004. Effect of capping and particle size on Raman laser-induced degradation of γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *J. Solid State Chem.*, 177, 4286.
- Varshney, D., Yogi, A. 2010. Structural and transport properties of stoichiometric and Cu²⁺-doped magnetite: Fe_{3-x}Cu_xO₄. *Materials Chemistry and Physics*, 123, 434-438.
- Vassiliou, J. K.; Mehrotra, V.; Russell, M. W.; Giannelis, E. P.; McMichael, R. D.; Shull, R. D.; Ziolo, R. F. 1993. Magnetic and optical properties of γ -Fe₂O₃ nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, 73, 5109.
- Venkateshvaran, D., Althammer, M., Nielsen, A., Gepréags, S., Rao, M.S.R., Goennenwein, S.T.B., Opel, M., Gross, R. 2009. Epitaxial Zn_xFe_{3-x}O₄ thin films: a spintronic material with tunable electrical and magnetic properties. *Physical Review B*, 79, 134405.
- Venzke, S., Van Dover R.B., Phillips, J.M., Gyory, E.M., Siegrist, T., Chen, C.H., Werder, D., Fleming, R.M., Felder, R.J., Coleman, E., Opila, R. 1996. Epitaxial growth and magnetic behaviour of NiFe₂O₄ thin films. *Journal of Materials Research*, 11, 1187-1198.
- Verma, A., Mendiratta, R.G., Goel, T.C., Dube, D.C. 2002. Microwave Studies on Strontium Ferrite Based Absorbers. *Journal of Electroceramics*, 8, 203-208.
- Verma, A., Saxena, A.K., Dube, D.C. 2003. Microwave permittivity and permeability of ferrite-polymer thick films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 263, 228-234.
- Vinu, R., Madras, G. 2010. Environmental remediation by photocatalysis. *Journal of the Indian Institute of Science*, 90 (2), 189-230.
- Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F. 1979. Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy. Perkin Elmer Corporation physical electronics division. Minnesota 55344.
- Waldron, R.D. 1955. Infrared spectra of ferrites, *Phys.Rev.* 991727-1735.
- Wang, C., Daimon, H., Sun, S. 2009a. Dumbbell-like Pt-Fe₃O₄ nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction. *Nano Letters*, 9, 1493-1499.
- Wang, H.W., Kung, S.C. 2004. Crystallization of nanosized Ni-Zn ferrite powders prepared by hydrothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 270, 230-236.
- Wang, L., Neoh, K.G., Kang, E.T., Shuter, B., Wang, S.C. 2009b. Superparamagnetic hyperbranched polyglycerol-grafted Fe₃O₄ nanoparticles as a novel magnetic resonance imaging contrast agent: an in vitro assessment. *Advanced Functional Materials*, 19, 2615.

- Wang, P., Kakol, Z., Wittenauer, M., Honig, J.M. 1990. Electrical properties of zinc ferrites $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ with $0 \leq x < 0.3$. *Physical Review B*, 42, 4553-4558.
- Wang, S., Wang, L., Yang, T., Liu, X., Zhang, J., Zhu, B., Zhang, S., Huang, W., Wu, S. 2010. Porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hollow micro spheres and their application for acetone sensor. *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 2869–2876.
- Wang, S., Zhang, J., Chen, C. 2010. Fe_3O_4 submicron spheroids as anode materials for lithium-ion batteries with stable and high electrochemical performance. *Journal of Power Sources*, 195, 5379-5381.
- Wang, W., Soulis, J., Yang, Y.J., Biswas, P. 2014. Comparison of CO_2 photoreduction systems: A Review. *Aerosol and Air Quality Research*, 14, 533-549.
- Weiss, P. 1906. La variation du ferromagnetisme avec la temperature. *Comptes Rendus des Sceances de l'Academie des Sciences*, 143, 1136-1139.
- Weiss, P. 1907. L'hypothese du champ moleculaire et la propriete ferromagnetique. *Journal de Physique*, 6, 66-690.
- William, B.; Ingler, J. P. B.; Shahed, U. M.; Khan, S. 2004. Photoresponse of p-type zinc-doped iron(III) oxide thin films. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 10238.
- Wohlfarth, E.P., Buschow, K.H.J., *Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances* (North-Holland, Amsterdam, 1980).
- Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., Von Molnar, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger, D.M. 2001. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294, 1488-1495.
- Wolf, S.A., Treger, D. 2000. Spintronics: A New Paradigm for the New Millennium. *IEEE Trans Magn* 36, 2748-2751
- Wolf, W.P. 1961. *Ferrimagnetism*. Clarendon Laboratory, Oxford, 213-286.
- Wolska, E.; Schwertmann, U. Z. 1989 . Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite. *Kristallogr.*, 189, 223.
- Wolski, W. 1990. Ordered Maghemite in Rust Corrosion 46 (9):743-745.
- Wu, H.B., Chen, J.S., Hng, H.H., Lou, X.W. 2012. Nanostructured metal oxide-based materials as advanced anodes for lithium-ion batteries. *Nanoscale* 4, 2526-2542.
- Wu, K.H., Ting, T.H., Liu, C.I., Yang, C.C., Hsu, J.S., 2008. Electromagnetic and microwave absorbing properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /Bamboo charcoal core-shell nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 68, 132-139.
- Wu, P. Y. C.; Zhu, X.; OuYang, C.; Xie, Y. 2006. Synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanorods: diameter-size and shape effects on their applications in magnetism, lithium ion battery, and gas sensors. *J. Phys. Chem. B*, 110, 17806.50.
- Wu, X.J., Zhang, Z.Z., Liang, Q.S., Meng, J. 2012. Evolution from (110) Fe to (111) Fe_3O_4 thin films grown by magnetron sputtering using Fe_2O_3 target. *Journal of Crystal Growth*, 340, 1-74.
- Xiangfeng C., Dongli, J., Chenmou Z. 2007. The preparation and gas-sensing properties of NiFe_2O_4 nanocubes and nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123, 793-797.
- Xie, J.L., Han, M., Chen, L., Kuang, R., Deng, L. 2007. microwave absorbing properties of NiCoZn spinel ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 314, 37-42.

- Xie, X. W.; Li, Y.; Liu, Z. Q.; Haruta, M.; Shen, W. 2009. Morphology control of cobalt oxide nanocrystals for promoting their catalytic performance. *J. Nature*, 458, 746- 53.
- Xiu-Tao, G. 2001. Effect of Ag⁺ doped on the conductance and gas-sensing properties of CdFe₂O₄. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 14, 485-490.
- Xu, B.; Motohashi, K.; Onodera, S.; Doyle, W. D. 2001. Magnetic characteristics and recording properties of thin Co-CoO metal evaporated tapes. *IEEE Trans. Magn.*, 37, 1630.
- Yamanaka, S., Kanki, T., Kawai, T., Tanaka, H. 2011. Enhancement of spin polarization in a transition metal oxide ferromagnetic nanodot diode. *Nano Letters*, 11, 343-347.
- Yamazoe, N. 1991. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 5, 7-19.
- Yamazoe, N. 1991. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 5, 7-19.
- Yang, G.W., Xu, C.L., Li, H.L. 2008. Electrodeposited nickel hydroxide on nickel foam with ultrahigh capacitance. *Chemical Communications*, 0, 6537-6539.
- Yogi, D., Varshney, J. 2013. Magnetic and structural properties of pure and Cr-doped haematite: α -Fe_{2-x}Cr_xO₃ (0 ≤ x ≤ 1). *Journal of Advanced Ceramics*, 2, 360-369.
- Yoshikiyo, M.; Yamada, K.; Namai, A.; Ohkoshi, S. 2012. Study of the Electronic Structure and Magnetic Properties of ϵ -Fe₂O₃ by First-Principles Calculation and Molecular Orbital Calculations. *J. Phys. Chem. C*, 116, 8688.
- Yuan, H., Zheng, J.G., Yin, Y., Liu, E., Huang, Z., Zhai, Y., Du, J., Zhai, H. 2017. Effect of Zn substitution in (111)-textured Zn_xFe_{3-x}O₄ thin films on magnetization Dynamics. *Journal of Alloys and Compounds*, 690, 369-375.
- Yuan, H.L., Liu, E., Yin, Y.L., Zhang, W., Wong P.K.J., Zheng, J.G., Huang, Z.C., Ou, H.L., Zhai, Y., Xu, Q.Y., Du, J., Zhai, H.R. 2016. Enhancement of magnetic moment in Zn_xFe_{3-x}O₄ thin films with dilute Zn substitution. *Applied Physics Letters*, 108, 232403.
- Yuzcelik, C.K. 2003. Radar Absorbing Material Design. Yüksek Lisans Tezi, Naval Postgraduate School, Monterey, California, 1-32.
- Zboril, R. M.; Krausova, D. 1999. The Mechanism of β -Fe₂O₃ Formation of Solid-State Reaction Between NaCl and Fe₂(SO₄)₃. In *Moessbauer Spectroscopy in Materials*
- Zboril, R.; Mashlan, M.; Krausova, D.; Pikal, P. 1999. Iron (III) oxides from thermal processes synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications . *Hyperfine Interact.*, 121, 497. 51
- Zeng, W., Liu, T.M., Wang, Z.C. 2010. UV light activation of TiO₂-doped SnO₂ thick film for sensing ethanol at room temperature. *Materials Transactions*, 51, 243-245.
- Zhai, J.Y., Cai, N., Lin, Y.H., Nan, C.W. 2003. Dielectric behavior and magnetoelectric properties of lead zirconate titanate/Co-ferrite particulate composites. *Materials Science and Engineering: B*, 99, 329.
- Zhang T., Gu F.B., Han D.M., Wang Z.H., Guo G.S. Synthesis, characterization and alcohol-sensing properties of rare earth doped In₂O₃ hollow spheres. *Sensors and Actuators B*, 177, 1180-1188.

- Zhang, D. M.; Zang, C. H.; Zhang, Y. S.; Han, Y. H.; Gao, C. X.; Yang, Y. X.; Yu, K. 2012. Electrical property of nanocrystalline γ -Fe₂O₃ under high pressure. *Physica B*, 407, 1044.
- Zhang, J., Zhang, X.G., Han, X.F. 2012. Spinel oxides: Delta(1) spin-filter barrier for a class of magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 100, 222401.
- Zhang, X.H., Chen, J., Wu, Y., Xie, Z., Kang, J., Zheng, L. 2011. A simple route to fabricate high sensibility gas sensors based on erbium doped ZnO nanocrystals. *Colloid Surface A*, 384, 580–584.
- Zhao, D.D., Zhou, W.J., Li, H.L. 2007. Effects of deposition potential and anneal temperature on the hexagonal nanoporous nickel hydroxide films. *Chemistry of Materials*, 19, 3882–3891.
- Zhao, D.L., Li, X., Shen, Z.M. 2009. Preparation and electromagnetic and microwave absorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*, 471, 457–460.
- Zhao, Y., Fang, J., Wang, H., Wang, X., Lin, T. 2010. Magnetic liquid marbles: manipulation of liquid droplets using highly hydrophobic Fe₃O₄ nanoparticles. *Advanced Materials*, 22, 707–710.
- Zhao, Z., Sun, X., Mao, C., Du, J. 2009. Preparation and microwave-absorbing properties of NiFe₂O₄-polystyrene composites. *Physica B*, 404, 69–72.
- Zhen, L., He, K., Xu, C.Y., Shao, W.Z. 2008. Synthesis and characterization of single-crystalline MnFe₂O₄ nanorods via a surfactant-free hydrothermal route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 2672–2675.
- Zhi-peng, S., Lang, L., Dian-zeng, J., Wei-yu, P. 2007. Simple synthesis of CuFe₂O₄ nanoparticles as gas-sensing materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125, 144–148.
- Zhixiang Ye, Ting Wang, Shuang Wu, Xiaohong Ji, Qinyuan Zhang. 2017. Na-doped ZnO nanorods fabricated by chemical vapor deposition and their optoelectrical properties. *Journal of Alloys and Compounds* Volume 690, 189–194.
- Zhou, H.S., Mito, A., Kundu, D., Honma, I. 2000. Nonlinear optical susceptibility of Fe₂O₃ thin film synthesized by a modified sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19 (1/3), 539–541.
- Ziese, M., Thornton, M.J. 2001. *Spin Electronics*. Springer, New York
- Zolghadr, S., Khojier, K., Kimiagar, S. 2015. Ammonia sensing properties of α -Fe₂O₃ thin films during post-annealing process. *Procedia Materials Science*, 11, 469–473.
- Zolghadrn, S., Khojier, K., Kimiagar, S. 2016. Study of sensitivity and selectivity of α -Fe₂O₃ thin films for different toxic gases and alcohols. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 54, 6–13.
- Zutic, I., Fabian, J., Das Sarma, S. 2004. *Spintronics: Fundamentals and applications*. *Reviews of Modern Physics*, 76, 323–410.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Iğdır'da doğdu. Lise öğretimini MEB Iğdır Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'den mezun oldu. 2007-2010 öğretim yılında Yüzüncü Yıl Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisansını tamamladı. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Doktora yapmaya hak kazandı.

