

**T.C.  
HARRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**II-IV TABANLI SEYRELTİLMİŞ MAGNETİK YARIİLETKEN İNCE  
FİLMLEİN YAPISAL, OPTİKSEL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Abdullah GÖKTAŞ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2013**



**T.C.  
HARRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**II-IV TABANLI SEYRELTİLMİŞ MAGNETİK YARIİLETKEN İNCE  
FİLMLEİN YAPISAL, OPTİKSEL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

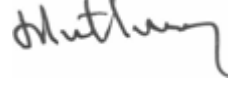
**Abdullah GÖKTAŞ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2013**

Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU danışmanlığında, Abdullah GÖKTAŞ'ın hazırladığı "II-IV Tabanlı Seyreltilmiş Magnetik Yarıiletken İnce Filmlerin Yapısal, Optiksel ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi" konulu çalışma 26/02/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

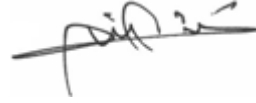
Danışman : Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU



Üye : Prof. Dr. Raşit TURAN



Üye :Doç. Dr. Hasan TÜRKMEN



Üye :Doç. Dr. Mahmut ULUSOY



Üye :Yrd. Doç. Dr. Maharram ZARBALİYEV



**Bu Tezin Fizik Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.**

**Prof. Dr. İbrahim BOLAT**  
**Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.**  
**Proje No: 1029**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirimlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	12
2.1. Yarıiletkenler .....	12
2.1.1. Yarıiletkenlerin temel prensipleri.....	13
2.1.2. Yarıiletkenlerin bant yapısı.....	14
2.1.3. Yarıiletkenlerin katkılandırılması.....	15
2.2. Yarıiletkenlerde Optik Soğurma.....	16
2.2.1. Yarıiletkenlerde optik geçişler.....	18
2.2.1.1. Direkt bant geçişi .....	20
2.2.1.2. İndirekt bant geçişi.....	21
2.3. Manyetizma ve Manyetik Materyaller.....	22
2.3.1. Elektronun spin ve yörünge hareketinin manyetik momenti.....	23
2.3.2. Manyetik malzemelerin sınıflandırılması.....	26
2.3.2.1. Diamagnetizma.....	27
2.3.2.2. Paramagnetizma.....	28
2.3.2.3. Ferromagnetizma.....	29
2.3.2.3.1. Antiferromagnetizma.....	33
2.3.2.3.2. Ferrimagnetizma.....	34
2.4. Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletkenler.....	35
2.4.1. Seyreltilmiş manyetik yarıiletkenlerin manyetizmasını tanımlayan teorik modeller.....	37
2.4.1.1. Süper değişim etkileşimi.....	38
2.4.1.2. Çift değişim etkileşimi.....	39
2.4.1.3. Ruderman-kittel-kasuya-yoshida mekanizması.....	40
2.4.1.4. Blombergen-rowland mekanizması.....	40
2.4.1.5. Zener ve ortalama alan (mean-field) davranışları.....	42
2.5. En Çok Çalışılan ZnO Tabanlı Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletkenler.....	44
2.5.1. Mn katkılı ZnO tabanlı seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler.....	45
2.5.2. Fe katkılı ZnO tabanlı seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler.....	49
2.5.3. Co katkılı ZnO tabanlı seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler.....	54
2.6. ZnS Tabanlı Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletkenler.....	56
3. METARYAL ve YÖNTEM.....	64
3.1. Giriş .....	64
3.2. Film Yapım Teknikleri .....	64
3.2.1. Sol-jel tekniği.....	64
3.2.1.1. Daldırma metodu.....	69
3.2.2. Sol-jel Tekniği ile Hazırlanan Çözeltiler.....	71
3.2.2.1. Zn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O çözeltilerinin hazırlanması.....	72
3.2.2.2. Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O çözeltilerinin hazırlanması.....	73
3.2.2.3. Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O çözeltilerinin hazırlanması.....	73
3.2.2.4. Zn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> S çözeltilerinin hazırlanması.....	74
3.2.2.5. Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> S çözeltilerinin hazırlanması.....	75
3.2.3. Sol-jel tekniği ile film büyütme ve tavlama işlemi.....	76
3.3. RF Magnetron Püskürtme Tekniği.....	78
3.3.1. Magnetron püskürtme tekniği ile hazırlanan filmler.....	84
3.4. İnce Film Karakterizasyonları.....	85
3.4.1. X-ışınları kırınımı analizi (XRD) ölçümleri.....	85
3.4.2. Alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve taramalı elektron	

mikroskobu (SEM) ölçümleri.....	87
3.4.3. Ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektroskopisi.....	89
3.4.4. Süperiletken kuantum girişim aygıtı (SQUID) ölçümleri.....	90
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	93
4.1. Giriş.....	93
4.2. Sol-jel Tabanlı İnce Filmler .....	93
4.2.1. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmleri.....	93
4.2.1.1. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları.....	93
4.2.1.2. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçüm sonuçları.....	96
4.2.1.3. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin EDX sonuçları.....	100
4.2.1.4. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin optik özellikleri.....	101
4.2.1.5. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin manyetik özellikleri.....	103
4.2.2. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmleri.....	111
4.2.2.1. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları.....	111
4.2.2.2. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmlerin EDX sonuçları.....	113
4.2.2.3. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmlerin SEM ölçüm sonuçları .....	115
4.2.2.4. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmlerin optik özellikleri.....	116
4.2.2.5. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmlerin manyetik özellikleri.....	118
4.2.3. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmleri.....	124
4.2.3.1. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları.....	124
4.2.3.2. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin EDX sonuçları.....	126
4.2.3.3. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin SEM ölçüm sonuçları.....	127
4.2.3.4. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin optik özellikleri.....	130
4.2.3.5. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin manyetik özellikleri.....	131
4.2.4. $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmleri.....	133
4.2.4.1. $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları.....	133
4.2.4.2. $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmlerin EDX sonuçları.....	135
4.2.4.3. $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmlerin SEM ölçüm sonuçları.....	136
4.2.4.4. $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmlerin optik özellikleri.....	137
4.2.4.5. $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmlerin manyetik özellikleri.....	139
4.2.5. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmleri.....	142
4.2.5.1. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları.....	142
4.2.5.2. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmlerin EDX sonuçları.....	144
4.2.5.3. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmlerin SEM ölçüm sonuçları.....	145
4.2.5.4. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmlerin optik özellikleri.....	147
4.2.5.5. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmlerin manyetik özellikleri.....	149
4.3. Magnetron Püskürtme Tekniğiyle Üretilen İnce Filmler.....	153
4.3.1. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmleri.....	153
4.3.1.1. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları.....	153
4.3.1.2. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin EDX sonuçları.....	155
4.3.1.3. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin SEM ölçüm sonuçları.....	156
4.3.1.4. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin optik özellikleri.....	157
4.3.1.5. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin manyetik özellikleri.....	159
4.3.2. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmleri.....	161
4.3.2.1. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları.....	161
4.3.2.2. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin EDX sonuçları.....	162
4.3.2.3. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin SEM ölçüm sonuçları.....	164
4.3.2.4. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin optik özellikleri.....	165
4.3.2.5. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin manyetik özellikleri.....	166
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	168
5.1. Giriş.....	168
5.2. Sonuçlar.....	168
5.2.1. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmleri.....	168
5.2.2. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmleri.....	170
5.2.3. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmleri.....	171
5.2.4. $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmleri.....	172
5.2.5. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmleri.....	173

5.3. Öneriler.....	174
KAYNAKLAR.....	176
ÖZGEÇMİŞ.....	184
EKLER .....	185
ÖZET.....	188
SUMMARY.....	189

## ÖZ

### Doktora Tezi

## II-IV TABANLI SEYRELTİLMİŞ MAGNETİK YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN YAPISAL, OPTİKSEL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Abdullah GÖKTAŞ

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU  
Yıl: 2013, Sayfa:191

Bu çalışmada, Mn, Fe ve Co katkılı ZnO ve ZnS seyreltilmiş magnetik yarıiletken ince filmleri, sol-jel daldırma ve magnetron püskürtme teknikleri ile ilk kez cam alttaş üzerine üretildi. Mn, Fe ve Co katkı oranının ve tavlama koşullarının filmlerin yapısal, optiksel ve magnetik özellikleri üzerine etkisi x-ışını kırınımı analizi (XRD), enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDX) içeren alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM\SEM), UV-görünür spektrometresi ve SQUID magnetometre (MPMS, Quantum Dizayn) ölçüm teknikleri ile incelendi. XRD sonuçları, filmlerin tek fazlı ve hazırlanma tekniğine göre (002) tercihli c eksenine yönünde çok yada az yönelimli hegzagonal yapıya sahip olduğunu gösterdi. (002) kırınım pikinin pozisyonu, geçiş metallere (GM'lerinin) değerliğine göre, GM katkı oranının artmasıyla birlikte daha düşük veya daha yüksek açılara kaydı. GM katkı oranının artırılmasıyla tüm filmlerin kristal kalitesi ve kristal/tane boyutlarının azaldığı gözlemlendi. UV-görünür spektrometresi sonuçlarından, GM katkı miktarının artırılmasıyla filmlerin optiksel yasak bant aralıkları azaldı veya arttı. Diğer taraftan sol-jel ile üretilen  $Zn_{1-x}A_xS$  ( $A=Mn, Fe$ ) ince filmlerinin yasak bant aralığı ( $E_g$ ) önce arttı. Daha sonra filmlerde MnS ve FeS ikincil fazlarının bulunabilme olasılığında tekrar azaldı. SQUID magnetometre sonuçları, sol-jel ile üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $pH=4.6$ ),  $Zn_{1-x}Mn_xS$ ,  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ( $x \leq 0.05$ ) ince filmlerinde oda sıcaklığı ferromagnetizması olduğunu belirledi. Yüksek Curie sıcaklığına sahip sol-jel ile üretilen  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ( $x \leq 0.05$ ) ince filmlerinde oda sıcaklığı üstü ferromanyetik davranışta gözlemlendi. Sol-jel ile üretilen filmlerden  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $x=0.2$ ) ince filmi 5K ve 100K'de ferromagnetik davranış,  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $pH=7.5$ ) ve  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmleri oda sıcaklığında paramagnetik davranış sergilemişlerdir. Ayrıca magnetron püskürtme tekniğiyle üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ve  $Zn_{1-x}Co_xO$  filmleri de oda sıcaklığında diamagnetik davranış göstermişlerdir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Mn-katkılı ZnO ince filmleri, Sol-jel,  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmleri, Magnetron püskürtme, Oda sıcaklığı ferromagnetizması



## ABSTRACT

PhD Thesis

### INVESTIGATION OF STRUCTURAL, OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF II-IV BASED DILUTED MAGNETIC SEMICONDUCTOR THIN FILMS

Abdullah GOKTAS

Harran University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU  
Year: 2013, Page:191

In this study, thin films of Mn, Fe and Co doped ZnO and ZnS diluted magnetic semiconductors were produced on glass substrates by the sol-gel dip coating and magnetic sputtering techniques for the first time. The influence of Mn, Fe and Co doping ratio and annealing conditions on the structural, optical and magnetic properties of the films were investigated by x-ray diffraction (XRD), field effective scanning electron microscope/scanning electron microscope (FESEM/SEM) with energy dispersive x-ray diffraction spectroscopy (EDX), UV-visible spectrometer and SQUID magnetometer (MPMS, Quantum Design). The XRD results exhibited that films are single phases and have hexagonal structure with the (002) highly or weakly preferential c-axis orientation depending on the film preparation techniques. The position of (002) diffraction peak was shifted to lower or higher degree side according to the valance state of transition metals (TMs) such as Mn, Fe and Co with increasing TM doping ratio. It was observed that the crystal quality and crystallite/grain size of the all films were decreased with the increment of TM doping concentration. From the UV-visible spectrometer results, the optical band-gap ( $E_g$ ) of the films was gradually increased or decreased with the increasing of TM-doping amount. On the other hand, firstly the  $E_g$  of the sol-gel derived thin films of  $Zn_{1-x}A_xS$  ( $A=Mn$  and  $Fe$ ) was increased and then it was decreased due to the possibility of the secondary  $MnS$  or  $FeS$  phase in the films. The SQUID magnetometer results indicated that the room temperature ferromagnetism in sol-gel derived  $Zn_{1-x}Mn_xO$  (pH of 4.6),  $Zn_{1-x}Mn_xS$ ,  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ( $x \leq 0.05$ ) thin films. Above room temperature ferromagnetic behavior was observed with the sol-gel derived  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ( $x \leq 0.05$ ) thin films which had the high Curie temperature. Among the sol-gel derived thin films,  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $x=0.2$ ) thin film was showed the ferromagnetic behavior at 5 and 100 K and  $Zn_{1-x}Mn_xO$  (pH of 7.5) and  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films were showed the paramagnetic behavior at room temperature. The magnetron sputtered thin films of  $Zn_{1-x}Mn_xO$  and  $Zn_{1-x}Co_xO$  were also showed diamagnetic behavior at room temperature.

**KEYWORDS:** Mn-doped ZnO thin films, Sol-gel,  $Zn_{1-x}Fe_xS$  thin films, magnetron sputtering, room temperature ferromagnetism

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın başarı ile tamamlanmasında, çok değerli hocam ve danışmanım sayın Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU' ya, 5 yıllık tez çalışmaları boyunca vermiş olduğu değerli öğütlerinden, sürekli rehberliğinden ve her türlü destekten dolayı sonsuz ve en samimi teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar için, 1 yılına gittiğim, Japonya' nin Shimane Üniversitesi Malzeme ve Fizik Mühendisliği Bölümündeki saygı değer ve kıymetli hocam, sayın Prof. Dr. Yasuji YAMADA' ya deneysel ölçümler sırasında bilgilerini ve tecrübelerini tereddütsüz ve en insancıl biçimde paylaştığı ve Japonya' da olduğum sürede vermiş olduğu her türlü rehberliği ve danışmanlığı için kendisine en kalbi teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim. Ayrıca, kendisine ait laboratuvar grubundaki arkadaşlardan, Dr. Funaki SHUHEI, yüksek lisans öğrencileri Nakayama FUMIYA ve Ichiyanagi SEIJI' ye deneysel ölçümler sırasındaki yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Harran Üniversitesinde, yapmış olduğum XRD ve SEM ölçümlerinde değerli vaktini ayırıp yardımcı olan, Harran Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi, Yrd. Doç. Dr. Ferhat ASLAN' a, Harran Üniversitesi Merkez Laboratuvarından, Eyyüp YAŞAR' a şükranlarımı sunarım.

Sevgili eşim ve aileme, çalışmalarım sırasında beni her an sabır ve anlayışla karşıladıkları, kendi ilgi alanları dışında olmasına rağmen, çalışmalarını ve gelişmeleri her zaman ilgi ile takip ettikleri ve sınırsız destekledikleri için kendilerine en derin ve en samimi duygularıyla sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca, bu tezin bütün insanlık alemine faydalı olabileceğini düşünerek, bu çalışmayla ilgili desteklerini, öğütlerini ve yardımlarını esirgemeyen yukarıda isimlerini belirttiğim ve belirtmediğim bütün dost ve arkadaşlara bir daha en büyük ve en sonsuz teşekkürlerimi sunmak isterim.

Bu tez çalışmasının %60' lık kısmı Harran Üniversitesinde, %40' lık kısmı ise Japonya'nın Shimane Üniversitesinde yapılmış olup, çalışma, Yüksek Öğretim Kurumu (YÖK)' ün deneysel çalışmalar için sağlamış olduğu bir yıllık yurtdışı (Japonya) doktora araştırma bursu ve Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (HÜBAK) tarafından 1029 nolu doktora projesi ile desteklenmiştir.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.1.	Data-Das transistör.....	4
Şekil 1.2.	DMS üyelerinin Curie sıcaklıkları.....	6
Şekil 2.1.	Yalıtkan (a), yarıiletken (b) ve metallerin (c) yük taşıyıcı yoğunluğu ve öz dirençleri...	13
Şekil 2.2.	Yalıtkan (a), yarıiletken (b) ve metallerin (c) enerji bant diyagramları.....	15
Şekil 2.3.	Özgün (a), n-tipi (b) ve p-tipi yarıiletkenlerde enerji bandı .....	16
Şekil 2.4.	Işığın t kalınlığındaki malzemede (a) ve yarıiletken bantlarında detaylı olarak soğrulması (absorbance) ve yayılması (emission).....	17
Şekil 2.5.	Enerji aralığı yasak bant enerjisinin altında ve üstünde olan fotonların soğrulması.....	18
Şekil 2.6.	Direkt (a), indirekt (b) yarıiletkenlerde bant aralığı.....	19
Şekil 2.7.	Direkt bantta soğrulma olayı.....	21
Şekil 2.8.	İndirekt bantta soğrulma olayı.....	22
Şekil 2.9.	Magnetik alan etkisi altında enerji seviyeleri değişimi $m_s = 1/2$ ve $m_s = -1/2$ spinlerine sahip iki elektron .....	25
Şekil 2.10.	Farklı manyetik özelliklere sahip malzemelerin, sıcaklığının $\chi$ (a) ve $1/\chi$ (b) ile değişimi.....	30
Şekil 2.11.	Ferromanyetik malzemelerin $B=0$ (a) ve $B \neq 0$ (b) durumunda elektronik bant yapıları.....	31
Şekil 2.12.	Paramagnetik, diamagnetik ve ferromagnetik malzemelerin alan bağımlılığı.....	32
Şekil 2.13.	GdCo <sub>5</sub> birim hücresinde manyetik momentlerin dizilimi.....	34
Şekil 2.14.	Yarıiletkenlerin üç tipi: (A) manyetik elementlerin periyodik dizilimini içeren manyetik yarıiletkenler, (B) manyetik ve manyetik olmayan yarıiletkenler arasındaki alaşım, seyreltilmiş yarıiletkenler ve (C) manyetik olmayan yarıiletkenler.....	35
Şekil 2.15.	Mn atomunun en düşük uyarılmış seviyesinin 3d <sup>5</sup> ( <sup>4</sup> G), temel seviye ( <sup>6</sup> S) Mn <sup>+2</sup> ve tetrahedral alan içerisindeki mümkün yarılama seviyelerine göre yarılanması.....	36
Şekil 2.16.	MnO antiferromagnetik bileşiğinde süper değişim etkileşimi.....	38
Şekil 2.17.	Çift değişim etkileşimi.....	39
Şekil 2.18.	Blomberg-rowland etkileşiminde temel geçişler.....	41
Şekil 2.19.	Manyetik polaronlar.....	43
Şekil 2.20.	Mümkün ZnO kristal yapıları; (a) Kübik NaCl (kaya tuzu) yapısı (B1), (b) hekzagonal zinc blend yapısı (B2), (c) hekzagonal wurtzite yapı (B4).....	44
Şekil 2.21.	Zn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O ince filmlerinde $(ahv)^2$ ile $(hv)$ değişimi ve E <sub>g</sub> ile Mn katkı oranının değişimi.....	45
Şekil 2.22.	Zn <sub>0,095</sub> Mn <sub>0,05</sub> O ince filminin 1 kOe manyetik alandaki M-T (FC ile ZFC bağımlı) eğrilerinin değişimi.....	46
Şekil 2.23.	Zn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O ince filminin 5 ve 300 K' deki M-H eğrileri.....	46
Şekil 2.24.	%2 ve %9 Mn katkılı Zn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O ince filmlerinin 300 K' deki M-H eğrileri .....	47
Şekil 2.25.	Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O ince filmlerinde $(ahv)^2$ ile $(hv)$ değişimi.....	50
Şekil 2.26.	%5 Fe katkılı ZnO (a) ve %8 Fe katkılı ZnO (b) nano kristallerin oda sıcaklığındaki M-H eğrileri.....	51
Şekil 2.27.	Zn <sub>0,093</sub> Fe <sub>0,07</sub> O ince filminin 100 Oe manyetik alandaki 1/M-T eğrisinin 150-300 K arası değişimi.....	52
Şekil 2.28.	Zn <sub>0,093</sub> Fe <sub>0,07</sub> O ince filminin 100 Oe manyetik alandaki M-T (FC ile ZFC bağımlı) eğrilerinin değişimi.....	52
Şekil 2.29.	Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O ince filminin farklı manyetik alanlardaki M-H eğrilerinin değişimi.....	53
Şekil 2.30.	Şekil 2.30. Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O ince filminin M-H eğrilerinin değişimi.....	54
Şekil 2.31.	Zn <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> O ve Zn <sub>0,92</sub> Co <sub>0,08</sub> O ince filminin M-T eğrileri. İçteki eğri Zn <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> O filminin 300 K' deki M-H eğrisi.....	55
Şekil 2.32.	Zn <sub>0,85</sub> Co <sub>0,15</sub> O ve Zn <sub>0,80</sub> Co <sub>0,20</sub> O ince filmlerinin 300K' deki M-H eğrileri.....	55
Şekil 2.33.	Farklı sıcaklıklarda hazırlanan ZnMn (S,O) ince filmlerinde $(ahv)^2$ ile $(hv)$ değişimi.....	57
Şekil 2.34.	Farklı sıcaklıklarda hazırlanan ZnMn (S,O) ince filmlerin M-H eğrileri değişimi.....	58
Şekil 2.35.	Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> S ince filmlerinin M-H eğrileri.....	59
Şekil 2.36.	Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> S ince filmlerinin farklı sıcaklık ve Co katkı oranlarındaki M-H eğrileri.....	61
Şekil 2.37.	673 K' de hazırlanan ZnCo(S,O) ince filminin M-T eğrisi.....	61

Şekil 2.38.	673 K' de hazırlanan ZnCo(S,O) ince filminin oda sıcaklığındaki M-H eğrisi.....	62
Şekil 3.1.	Sol-jel tekniğiyle üretilebilen bazı materyaller .....	66
Şekil 3.2.	Parçacık/Polimercek sol ve jel aracılığıyla oksit kristallerin, sol-jel süreciyle adım adım yapılanması.....	67
Şekil 3.3.	Alttaş sıvı banyosunda iken oluşan sıvı tabakalar; burada H sıvımın kalınlığı, S durgunluk noktası, $\delta$ katmanlar arası sınırları ve U sıvıdan çekiliş hızını ifade eder....	70
Şekil 3.4.	Daldırma işlemi sırasında jelleşme ve filmin oluşması.....	70
Şekil 3.5.	Sol-jel film büyütme sistemi.....	77
Şekil 3.6.	Tavlama sisteminin şematik gösterimi .....	78
Şekil 3.7.	Sol-jel tekniği ile hazırlanan ince filmler.....	79
Şekil 3.8.	Magnetron püskürtme sistemi.....	80
Şekil 3.9.	Magnetron püskürtme sisteminin şematigi.....	82
Şekil 3.10.	Ana çemberde plazma oluşma durumu.....	82
Şekil 3.11.	Ana çemberde filmin depolanması.....	83
Şekil 3.12.	Magnetron püskürtme ince filmleri için kullanılan kimyasallar.....	84
Şekil 3.13.	Kimyasal tozların tavlınmasında uygulanan ısı işlem.....	85
Şekil 3.14.	Magnetron püskürtme tekniği ile üretilen (a) $Zn_{1-x}Mn_xO$ ve (b) $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmleri.....	86
Şekil 3.15.	Bragg yasası şematik gösterimi.....	87
Şekil 3.16.	(a) Taramalı elektron mikroskobu (SEM), (b) Alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM).....	89
Şekil 3.17.	MPMS-XL 1822 model DC SQUID magnetometresi.....	92
Şekil 3.18.	MPMS-XL 1822 model DC SQUID magnetometrenin temel parçaları.....	92
Şekil 4.1.	Sol-jel daldırma metodu ile pH=4.6 (a) ve pH=7.5 (b) değerli çözeltilerden 600 °C'de hazırlanan $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmleri X-ışınları spektrumu.....	94
Şekil 4.2.	Sol-jel daldırma metodu ile pH=4.6 değerli çözeltilerden 600 °C' de hazırlanan $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerinin (a) x=0, (b) x=0.02, (c) x=0.05 SEM görüntüleri ve (d) x=0.02 EDX analiz sonucu.....	97
Şekil 4.3.	Sol-jel daldırma metodu ile pH=7.5 değerli çözeltilerden 600 °C' de hazırlanan $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerinin (a) x=0.01, (b) x=0.02, (c) x=0.03, (d) x=0.5, (e) x=0.1 ve (f) x=0.2 SEM görüntüleri.....	98
Şekil 4.4.	Sol-jel daldırma metodu ile pH=7.5 değerli çözeltilerden 600 °C' de hazırlanan $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerinin (a) x=0.01, (b) x=0.2 kalınlık SEM görüntüleri .....	99
Şekil 4.5.	Sol-jel daldırma metodu ile pH=4.6 değerli çözeltilerden 600 °C' de hazırlanan $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerinin (a) x=0, (b) x=0.02, (c) x=0.05 EDX analiz sonucu.....	100
Şekil 4.6.	Sol-jel daldırma metodu ile pH=4.6 (a) ve 7.5 (b) değerli çözeltilerden 600 °C' de hazırlanan $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları.....	102
Şekil 4.7.	Sol-jel daldırma metodu ile pH=4.6 (a) ve 7.5 (b) değerli çözeltilerden 600 °C'de hazırlanan $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerinin oda sıcaklığındaki hv enerjisinin fonksiyonu olarak $(\alpha h\nu)^2$ değişimi .....	103
Şekil 4.8.	Alttaşın 5 K (a), 100 K (b), 200 K (c), ve 300 K (d)' deki histerezis eğrileri.....	105
Şekil 4.9.	pH değeri 4.6 ve 600 °C' de hazırlanan $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$ ince filminin yüksek (a) ve düşük (b) magnetik alanlardaki histerezis eğrileri.....	106
Şekil 4.10.	pH değeri 4.6 ve 600 °C' de hazırlanan $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ ince filminin yüksek (a) ve düşük (b) magnetik alanlardaki histerezis eğrileri.....	107
Şekil 4.11.	pH değeri 7.5 ve 600 °C' de hazırlanan $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ (a) ve $Zn_{0.80}Mn_{0.20}O$ ince filmlerinin histerezis eğrileri.....	108
Şekil 4.12.	pH değeri 4.6 (a) ve 7.5 (b) olan 600 °C' de hazırlanan $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerinin M-T eğrileri. Ek: $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$ (a) ve $Zn_{1-x}Mn_xO$ (b) ince filmlerinde magnetizasyon tersinin sıcaklıkla değişimi.....	110
Şekil 4.13.	Sol-jel daldırma metodu ile 600 °C' de cam üstüne hazırlanan $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmleri XRD spektrumu.....	112
Şekil 4.14.	$Zn_{1-x}Fe_xO$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1 ve 0.2) ince filmlerinin EDX spektrumları... ..	114
Şekil 4.15.	$Zn_{1-x}Fe_xO$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1 ve 0.2) ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	115
Şekil 4.16.	$Zn_{1-x}Fe_xO$ (x=0.01 ve 0.2) ince filmlerinin kalınlık SEM görüntüleri.....	116
Şekil 4.17.	$Zn_{1-x}Fe_xO$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05 ve 0.1) ince filmlerinin optik soğrulma spektrumu	117

Şekil 4.18.	Sol-jel daldırma metodu ile 600 °C' de hazırlanan $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmlerinin oda sıcaklığındaki hv enerjisinin fonksiyonu olarak $(\alpha hv)^2$ değişimi .....	118
Şekil 4.19.	$Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$ ince filmlerinin 5 K (a) 100 K (b) ve 300 K (c)' deki histerezis eğrileri...	120
Şekil 4.20.	$Zn_{0.80}Fe_{0.10}O$ ince filmlerinin 5 K (a) 100 K (b) ve 300 K (c)' deki histerezis eğrileri....	121
Şekil 4.21.	$Zn_{1-x}Fe_xO$ (x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, ve 0.1) ince filmlerinin M-T eğrileri.....	122
Şekil 4.22.	$Zn_{0.80}Fe_{0.20}O$ ince filminin (a) 5K, (b) 100K, (c) 200K ve (d) 300K'deki histerezis eğrileri.....	124
Şekil 4.23.	Sol-jel daldırma metodu ile 600 °C' de cam üstüne hazırlanan $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmleri XRD spektrumu .....	125
Şekil 4.24.	$Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.01, 0.02, 0.05 ve 0.2) ince filmlerinin EDX spektrumları .....	127
Şekil 4.25.	$Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1 ve 0.2) ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	128
Şekil 4.26.	$Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.01 ve 0.2) ince filmlerinin kalınlık SEM görüntüleri.....	129
Şekil 4.27.	$Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05 ve 0.1) ince filmlerinin optik soğrulma spektrumu.....	130
Şekil 4.28.	$Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.00, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 ve 0.2) ince filmlerinin oda sıcaklığındaki hv enerjisinin fonksiyonu olarak $(\alpha hv)^2$ değişimi.....	131
Şekil 4.29.	$Zn_{1-x}Co_xO$ (x= 0.02, 0.03, ve 0.1) ince filmlerinin (a) 5 K, (b) 200 K ve (c) 300 K' deki histerezis eğrileri.....	132
Şekil 4.30.	$Zn_{1-x}Co_xO$ (x= 0.02, 0.03, ve 0.1) ince filmlerinin M-T eğrileri.....	133
Şekil 4.31.	Sol-jel daldırma metodu ile 600 °C' de cam üstüne hazırlanan $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmlerinin XRD spektrumu .....	134
Şekil 4.32.	$Zn_{1-x}Co_xO$ (x=0.01, 0.03, ve 0.1) ince filmlerinin EDX spektrumları.....	135
Şekil 4.33.	$Zn_{1-x}Mn_xS$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, ve 0.1) ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	137
Şekil 4.34.	$Zn_{1-x}Mn_xS$ (x=0.01, 0.02,0.03, 0.05 ve 0.1) ince filmlerinin optik soğrulma spektrumu	138
Şekil 4.35.	$Zn_{1-x}Mn_xS$ (x=0.00, 0.01, 0.02, 0.05 ve 0.1 ) ince filmlerinin oda sıcaklığındaki hv enerjisinin fonksiyonu olarak $(\alpha hv)^2$ değişimi .....	139
Şekil 4.36.	$Zn_{1-x}Mn_xS$ (x=0.02, 0.03, ve 0.1) ince filmlerinin (a) 5 K, (b) 300 K ve (c) 300 K ve düşük alanlardaki histerezis eğrileri.....	140
Şekil 4.37.	$Zn_{1-x}Mn_xS$ (x=0.02, 0.05, ve 0.1) ince filmlerinin M-T eğrileri .....	141
Şekil 4.38.	Sol-jel daldırma metodu ile 600 °C' de cam üstüne hazırlanan $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmlerinin XRD spektrumu .....	143
Şekil 4.39.	$Zn_{1-x}Fe_xS$ (x=0.01, 0.03, ve 0.1) ince filmlerinin EDX spektrumları .....	144
Şekil 4.40.	$Zn_{1-x}Fe_xS$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1 ve 0.2) ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	146
Şekil 4.41.	$Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmlerinin (a) x=0.01 ve (b) 0.2 kalınlık SEM görüntüleri .....	147
Şekil 4.42.	$Zn_{1-x}Fe_xS$ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05 ve 0.1) ince filmlerinin optik soğrulma spektrumu.	148
Şekil 4.43.	$Zn_{1-x}Fe_xS$ (x=0.00, 0.01, 0.02, 0.05 ve 0.1 ) ince filmlerinin oda sıcaklığındaki hv enerjisinin fonksiyonu olarak $(\alpha hv)^2$ değişimi .....	148
Şekil 4.44.	$Zn_{1-x}Fe_xS$ (a) x= 0.02, (b) x= 0.05 ve (c) x=0.2 ince filmlerinin 5 ve 300 K' deki histerezis eğrileri.....	150
Şekil 4.45.	$Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmlerinin (a) x=0.02, 0.05 ve (b) x=0.2 M-T eğrileri.....	152
Şekil 4.46.	$Zn_{0.80}Fe_{0.20}S$ ince filminin 350 K' deki histerezis eğrisi .....	153
Şekil 4.47.	Magnetron püskürtme tekniğiyle oda sıcaklığında cam üstüne hazırlanan $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerinin XRD spektrumu.....	154
Şekil 4.48.	$Zn_{1-x}Mn_xO$ (x=% 0.95, % 1.86, ve % 9.20) ince filmlerinin EDX spektrumları.....	156
Şekil 4.49.	$Zn_{1-x}Mn_xO$ (x=% 0, % 0.95, % 1.86 ve % 9.20) ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	157
Şekil 4.50.	Şekil 4.49. $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x=% 0, % 0.95, % 1.86 ve % 9.20) ince filmlerinin optik soğrulma spektrumu.....	158
Şekil 4.51.	$Zn_{1-x}Mn_xO$ (x=% 0, % 0.95, % 1.86, % 0.95 ve % 9.20) ince filmlerinin oda sıcaklığındaki hv enerjisinin fonksiyonu olarak $(\alpha hv)^2$ değişimi.....	158
Şekil 4.52.	$Zn_{1-x}Mn_xO$ (x= % 0.95, % 1.86, ve % 9.20) ince filmlerinin (a) 5K, (b) 100K ve (c) 300 K' deki histerezis eğrileri .....	160
Şekil 4.53.	$Zn_{1-x}Mn_xO$ (x= % 0.95, % 1.86, ve % 9.20) ince filmlerinin M-T eğrileri.....	161
Şekil 4.54.	Magnetron püskürtme tekniğiyle oda sıcaklığında cam üstüne hazırlanan $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerinin XRD spektrumu.....	162
Şekil 4.55.	$Zn_{1-x}Mn_xO$ (x=% 4.7, % 8.1, ve % 9.2) ince filmlerinin EDX spektrumları.....	163
Şekil 4.56.	$Zn_{1-x}Co_xO$ (x=% 0, % 4.7, % 8.2 ve % 9.1) ince filmlerinin SEM görüntüleri.....	164

Şekil 4.57. $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=% 0, % 3.4, % 4.7, % 8.20 ve % 9.10) ince filmlerinin optik soğrulma spektrumu.....	165
Şekil 4.58. $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=% 0, % 3.4, % 4.7, % 8.2 ve % 9.1) ince filmlerinin oda sıcaklığındaki hv enerjisinin fonksiyonu olarak $(\alpha hv)^2$ değişimi.....	166
Şekil 4.59. $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x= % 0.95, % 1.86, ve % 9.20) ince filmlerinin (a) 5 K ve (b) 300 K' deki histerezis eğrileri.....	167
Şekil 4.60. $Zn_{1-x}Co_xO$ (x=% 3.4 ve % 4.7) ince filmlerinin M-T eğrileri.....	168

## SİMGELER DİZİNİ

$P'$	Polarize olma derecesi
$D_E$	Durum yoğunluğu
$n_{\uparrow}$	Spin-yukarı
$n_{\downarrow}$	Spin-aşağı
DMS	Seyreltilmiş manyetik yarıiletken (diluted magnetic semiconductor)
$K_B$	Kristalik boyut
$E_g$	Yasak band aralığı enerjisi
$E_F$	Fermi enerjisi
$I_0$	Gelen ışık şiddeti
$I$	Geçen ışık şiddeti
$\alpha$	Soğurma katsayısı
$t$	Kesit kalınlığı
$A$	Soğurganlık
$E_d$	Elektronun değerlik bandındaki ilk enerjisi
$E_i$	Elektron iletkenlik bandındaki son durum enerjisi
$k_i$	Elektron değerlik bandındaki dalga vektörü
$q$	Foton dalga vektörü
$E_p$	Foton enerjisi
$\mu_B$	Bohr magnetronu
$\chi$	Magnetik alınganlık
$q_e$	Elektronun yükü
$m_e$	Elektronun kütlesi
$h$	Plank sabiti
$\ell$	Yörünge açısal momenti
$\mu_l$	Elektronun yörünge açısal momenti
$\mu_s$	Elektronun spin manyetik momenti
$L_s$	Spin açısal momenti
$J$	Toplam magnetik moment
$L$	Toplam yörünge açısal momenti
$S$	Toplam spin açısal momenti
$B$	Manyetik Alan
$H$	Manyetik indüksiyon
$\mu_0$	Boşluğun magnetik geçirgenlik katsayısı
$\mu$	Ortamın manyetik geçirgenliği
$I$	Akım
$\mu_R$	Bağıl manyetik geçirgenlik

M	Mıknatıslanma
$B_T$	Toplam manyetik alan
$B_m$	Manyetik malzemenin oluşturduğu alan
Z	Birim hacimdeki atom sayısı
C	Curie sabiti
$T_C$	Curie sıcaklığı
$\theta_{CW}$	Curie-Weiss sıcaklığı
$\langle R^2 \rangle$	Üç boyutta çekirdekten geçen alan eksenlerine göre elektronun dik uzaklığının karesinin ortalaması
$J_{ij}$	$i$ ve $j$ noktasında bulunan iki atomdaki, elektron spinlerinin değişim integrali
$S_i$	$i$ konumuna yerleşmiş atomun elektron spini
$S_j$	$j$ konumuna yerleşmiş atomun elektron spini
$U_{ij}$	$i$ ve $j$ noktasında bulunan iki atomdaki, elektron spinlerinin kuantum mekaniksel etkileşim enerjisi
$M_S$	Doyum magnetizasyonu
$M_r$	Kalıcı magnetizasyon
$H_C$	Manyetik koersivite
$T_N$	Neel sıcaklığı
GM	Geçiş metali



## 1. GİRİŞ

Malzeme bilimi, bilim ve teknolojideki modern değişimlerin ışığı altında sürekli olarak gelişmektedir. Birçok malzeme icat edilip, günlük yaşamımıza pratik kolaylıklar sağlamaktadır. Son yüzyılın en önemli malzemeleri başında yarıiletkenler gelmektedir. Yarıiletkenlerin keşif edilmesinden bu yana, bilginin depolanmasında, detektörlerde, birleşik devrelerde ve elektronik aygıtlarda olduğu gibi çok değişik uygulamalarda oldukça fazla kullanılmaktadırlar.

Fakat toplumlarda gelişmiş özelliklere sahip malzemelere olan ihtiyaç, zamanla artmaktadır. Bu artan ihtiyaçlar paralelinde, insanlar yarıiletkenlere daha gelişmiş fonksiyonlar kazandırmak amacıyla, yarıiletkenlerin özelliklerini kendi amaçları doğrultusunda değiştirme çabasındadırlar. Aynı nedenden dolayı bu tezin amacı, modern toplumların ihtiyaçlarını karşılayabilecek niteliklere sahip yeni malzemelerin üretilmesine katkıda bulunmaktır. İstenilen özelliklere sahip yeni malzeme elde etmek için, öncelikle temel amacı bilinmelidir. Temel amaç belirlendikten sonra istenen özelliklere ve fonksiyonlara sahip malzeme üretilebilir. Bu temel amaca dayalı olarak, bu tezde seyreltilmiş manyetik yarıiletken olarak bilinen DMS (Diluted Magnetic Semiconductor) yarıiletkenlerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi incelenmiştir.

DMS' ler, geleneksel yarıiletken tabanlı elektronikten farklı olarak, elektronun yükünü bilgi okunması, taşınması, depolanması veya yazdırılmasında kullanmaz. Bunun yerine elektronun spinini kullanır. Manyetik yarıiletkenlerdeki (örneğin, EuS, EuO ve  $CdCr_2(S,Se)_4$  veya spinel yarıiletkenler) manyetik iyonlara dış manyetik alan uyguladığında, önemli ölçüde bir tepki vermezlerken, buna karşın DMS' lerdeki manyetik iyonlara dış manyetik alan uygulandığında tepki verirler. Bu tepki sonucunda yasak bant aralığı ( $E_g$ ) ve safsızlık enerji seviyeleri gibi parametrelerde değişim olur. DMS' ler, iki alt örgünün manyetik iyonlarla oluşturulduğu manyetik yarıiletkenlerden farklıdırlar. DMS' lerdeki d kabuğu tamamlanmamış manyetik atomlar çeşitli özelliklerin ortaya çıkmasını sağlar. Bu atomların yerel manyetik

momentleri DMS' lerde önemli rol oynar. Dış manyetik alan altında DMS' ler spin-spin etkileşimine duyarlıdırlar. Spin-spin etkileşiminin büyük faraday etkileşmesine ve negatif GMR (Giant Magneto Resistance) gibi önemli karakteristiklere neden olduğu bilinir (Ohno ve ark., 1998). Bu nadir özellikler, DMS' leri sıradan manyetik yarıiletkenlerden ayırır. Dolayısıyla DMS' ler, basit bir bant yapısına, mükemmel magneto-optik ve manyetik geçiş özelliklerine sahip kristal yapılarda manyetik olayları inceleme fırsatı sunuyor. Buna ek olarak, bu malzemeler yüksek hızlı ve yüksek yoğunluklu hafıza uygulamalarında, kuantum ara yüzey ve magneto-optik cihazlarda kullanılabilme fırsatını meydana getiriyor.

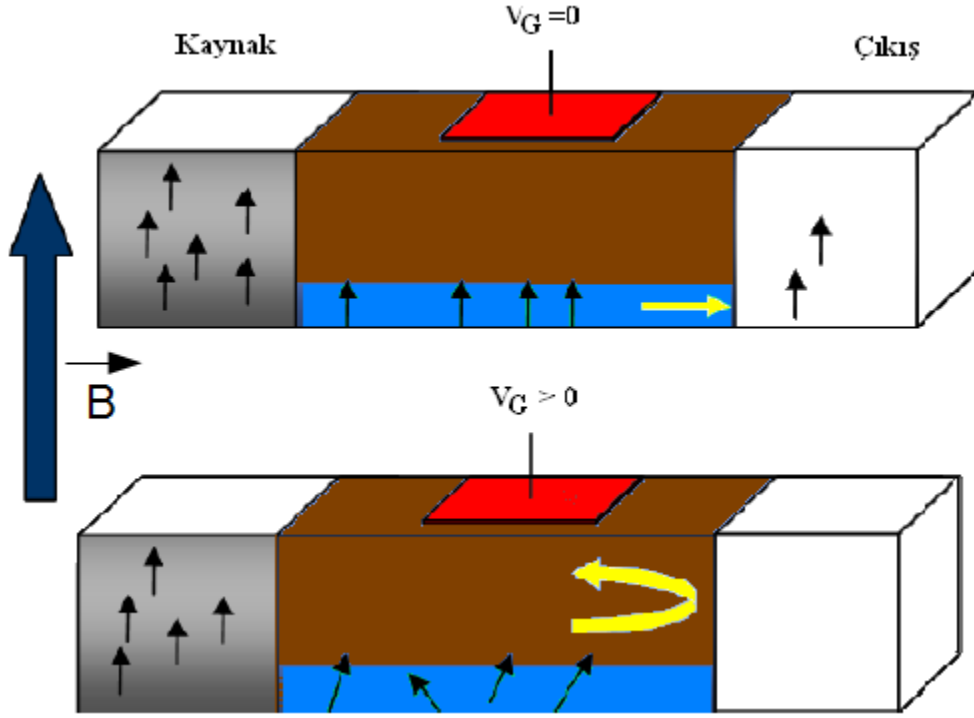
İleriki bölümlerde, DMS materyallerinin özellikleri, uygulama alanları, farklı yöntemlerle sentezlenmeleri ve karakterize edilmeleri tartışılacaktır.

Günümüzde elektronik aygıtlar (bilgisayarlar, cep telefonları v.b) daha hızlı işlevler yapmak için, boyut olarak küçülmeye devam etmektedir. Bu küçülme devam ettiği sürece, aygıt üretim parçaları öyle bir etkilenir ki; güncel olarak kullanılan aygıtlar içerisindeki boyutları küçülür (Chambers ve ark., 2002). Elektronik aygıtların büyüklüğünü, güç harcamalarını azaltmak ve materyallerin çoklu işlevlerini bir araya getirmek için birçok uzun süreli alternatifler düşünülmektedir. Bu yüzden, analog ve dijital elektroniğine yeni işlevler kazandırmak için materyallerin elektron, boşluk, çekirdek, iyonlarının ve hatta spinlerinin kullanılması beklenilir. Yarıiletkenlerden üretilen bütünleşmiş devreler ve yüksek frekanslı aygıtlar bilgi işlemlerinde elektronun yükünü kullanırken, manyetik kayıtlarda bilginin depolanması için ferromagnetik metallerdeki elektronların spini kullanılır (Ohno ve ark., 2002). Fakat yarıiletkenlerin teknolojesi, bilgi depolama ve bilgi işlemleri için yük ve spini bir arada kullanan, yarıiletken ve manyetizma birleşimi aygıtlar görebilir. Örneğin yarıiletken elektronik bütünleşmiş devreler yerine yarıiletken manyeto-elektronik bütünleşmiş devreler. Yakın gelecek birkaç yıl içerisinde, manyeto-elektronik bütünleşmiş devrelerin, kuantum bilgisayarlar da kullanılması beklenmektedir. Elektronik açıdan, manyeto-elektronik materyallerin doğal avantajı magnetin, kalıcı manyetizasyonu uzun süre korumasıdır. Bu yüzden endüstrideki, REM (Random Entry Memory) ile başlayarak yarıiletken tabanlı bilgisayarların, manyetik tabanlılarla yer değiştirmesi

ilgi çekmektedir. Yeni manyetik REM' ler, bilgisayarlar kapalı olduğunda bile verileri hafızada tutacaktır. Bu anlamda, en önemli avantaj, TV seti gibi hard diskten işlemciye bilgi akış sürecinde olan zaman kaybı ortadan kalkacaktır. Hafıza elementlerinin adreslerini içeren REM' de fark edilen bir değişim onların spinlerini yukarı veya aşağı yaparak, ikili bilgisayar hafızası 0 ve 1 üretir. Dolayısıyla biz ileride, hem bilgi işleme hem de bilgi depolama işlemlerini yapabilen elektronik aygıtlar görebiliriz. Bu tür aygıtlar "spintronik" aygıtlar olarak adlandırılacaktır (Das Sarma, 2001).

Spintronik olarak adlandırılan yeni teknoloji, bilginin taşınması ve işlenmesinde elektron yüküyle beraber, elektronun spinini de kullanmaktadır. Bu buluş, materyallerin manyetik özelliklerini ve spin-yük etkileşiminden kaynaklanan spinel bağımlılık etkisini, standart mikro elektroniğin birleşimi yeni nesil cihazları keşfetme fırsatı tanıyor. Spintronik materyaller, endüstrideki birçok yararlı uygulamalar ve yeni cihazların icadı için iyi bir gelecek vaat etmektedir.

Metal tabanlı spintronikler, hard disk ve okuyup-yazabilen magnetik başlıklarda kullanılmaktadır. Buna rağmen yarıiletken tabanlı spintronik aygıtlarda yeni işlevler elde edilebilir. Data-das spin modulatörü (Data ve ark., 1990), spintronik aygıtlara iyi bir örnektir. Şekil 1.1' de bu aygıt görünmektedir. Manyetik alan etkisiyle çalışan bu yapıda ferromagnetik kaynak ve çıkış (drain) kullanılmıştır. Kanala gönderilen taşıyıcılar spin-polarize olup, çıkışa kolaylıkla alınırlar. Bu açık durumuna sebep olur. Bununla birlikte eğer, girişe (gate) küçük miktarda bir ön gerilim uygulanırsa, gerilim altında olan yarıiletken spin-örgü etkileşmesinden dolayı spinler işlemeye veya dönmeye başlar. Spinler girişe vardıklarında spinlerin büyüklüğü orijinal konfigürasyondan daha uzun olmadığından, çıkış onları artık kabul etmeyecektir (kapalı durum). Bu aygıtın üstünlüğü, spinlerin işlemesi için, gerekli olan enerjinin, alan etkili metal-oksit yarıiletken transistörden (MOSFET) daha az olmasıdır. MOSFET durumunda kanalların inversiyon altında olması gerekir.



Şekil 1.1. Data-Das transistor (Data ve ark., 1990)

Spintroniğin anahtar öğeleri şunlardır; eklem, etkileme, transfer ve yarıiletken boyunca spin-polarize olmuş yükler. Bir ferromagnetik kaynak spin-polarize yüklerin üretilmesini gerektirir. Ferromagnetik materyaller Fermi enerjisi seviyesinde eşit olmayan spin-yukarı ( $n_{\uparrow}$ ) ve spin-aşağı ( $n_{\downarrow}$ ) durum yoğunluğu ( $D_E$ ) seviyelerine sahiptir. Polarize olma derecesi ( $P$ ), aşağıdaki ifade ile belirlenir.

$$P = \frac{(n_{\downarrow} - n_{\uparrow})}{(n_{\downarrow} + n_{\uparrow})} \quad (1)$$

Spintronik etkisi şimdiye kadar, entegre devreler, transistör ve lazerlerde fark edilemedi. Çünkü yapıldıkları Si ve GaAs manyetik özelliğe sahip değildir. Günlük kullanımlar için mümkün spin yönelimleri ( $n_{\uparrow}$  ve  $n_{\downarrow}$ ) arasındaki enerji farkının kullanışlı olabilmesi için çok yüksek magnetik alanlar uygulanmalıdır (Ohno, 1998). Manyetik elementlerin özelliğine sahip, manyetik yarıiletkenler (EuS, EuO ve  $\text{CdCr}_2(\text{S,Se})_4$ ) ve spinel yarıiletkenlerde vardır. Fakat bunların örgü yapıları, Si ve

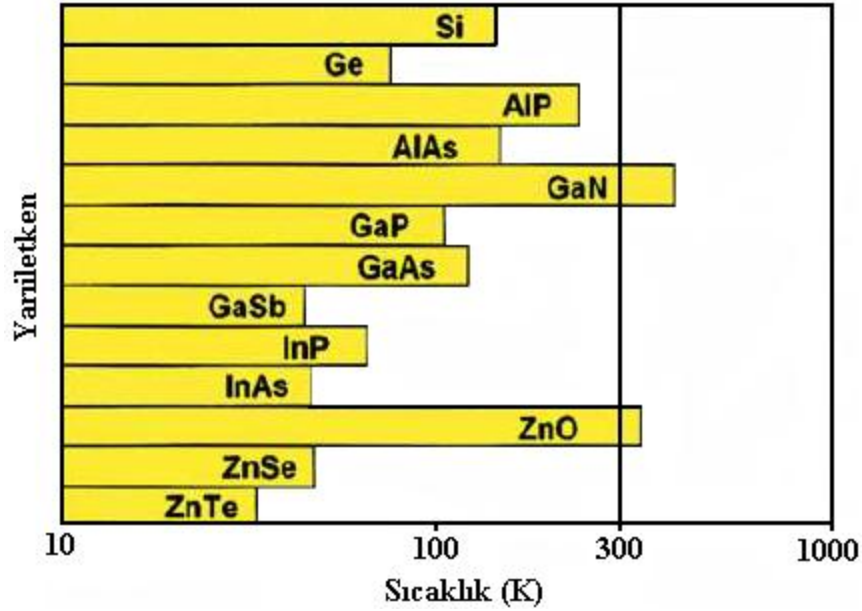
GaAs gibi yarıiletkenlerden tamamen farklıdır. Bu malzemelerin üretilmesi oldukça zor olup, buldukları sistem içerisindeki uyumsuzlukları yüzünden bu tür malzemeler spintronik aygıtlar için kullanışlı değildir.

Son zamanlarda spintronik aygıtlar için, bayağı ilgi çeken diğer en önemli bir grup DMS' lerdir. DMS' ler, manyetik olmayan yarıiletkenler ile manyetik elementler arasında yeni nesil bir manyetik yarıiletken grubudur. DMS' ler ZnO, ZnS, GaP, GaN ve InAs gibi yarıiletkenlere belirli oranda manyetik geçiş elementleri (Mn, Co, Ni, Cr, Fe v.b) katkılandırılarak elde edilir. Bu tip yarıiletkenlere, en erken 1980'de çalışıldı. Buradaki temel prensip, değişken bir ön gerilim vasıtasıyla yarıiletkendeki iletim elektronlarını, katkı atomun manyetik momentiyle etkileştirip, yarıiletkende spin-polarize olmuş yük taşıyıcıları üretmektir. Ultra-hızlı optik anahtarlar, optik yalıtıcılar, hafıza aygıtları, kalıcı bellekler, manyetik dedektörler, spinel ışık yayan diyotlar (spin-LED) ve transistörler gibi spintronik aygıtlarda kullanılan DMS' lerde oda sıcaklığında ferromagnetik özellik gözlemlemek için, yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Spintronik aygıtların en önemli avantajları; yüksek hızlı, yüksek verimli ve daha stabil olabilecekleridir. Ayrıca, spinlerin dönmesi için daha az miktarda enerji gerektirmeleri de, en önemli özelliklerden sayılabilir (Das Sarma, 2001). DMS' lerin diğer bir önemli konusu, bu yapılardaki ferromagnetik özellik yarıiletken örgüdeki iletken yük taşıyıcılarıyla manyetik geçiş elementinin d kabuğu elektron spinleri etkileşim içinde olmasıdır. Bu yüzden yarıiletkendeki iletim elektronları azaltılarak ferromagnetik düzen değiştirilebilir. Bu da giriş kontrollü ferromagnetizma (Koshihara ve ark., 1997) veya DMS' lerin optiksel değişimli ferromagnetizması (Ohno ve ark., 2000) gibi yeni olanaklara yol açar.

Spinlerin, yarıiletken örgü içerisindeki davranışları en erken 1960' larda EuO ve EuS kalkogenit diye bilinen bileşiklerde çalışıldı (Kasuya ve ark, 1968). Bu ancak 1980' lere kadar böyleydi. Çünkü 1980' lerde ilk kez manyetik geçiş metalleriyle katkılandırılmış DMS tabanlı, II-IV grubu ZnS bileşiğine çalışıldı. Katkı elementinin manyetik momentinin, ana bileşikteki serbest yük taşıyıcılarıyla olan etkileşiminin

anlaşılması için bayağı mesafe alınmıştır. Bununla birlikte, II-IV tabanlı DMS malzemelerinin geliştirilmesinde n veya p tipi yarıiletkenlerinin kontrol edilmesi zorluğu, düşük Curie sıcaklığı gibi engel teşkil eden problemler vardır. Buna rağmen, III-IV tabanlı potansiyel DMS malzemelerinin araştırılmasına ön adım olmuştur. İlk defa 1989’ da Ohno ve Munekata tarafından çalışılan Mn katkılı InAs, III-IV tabanlı yarıiletkenler içinde, DMS uygulamalarda teknolojik olarak önemli bir yere sahiptir. DMS uygulama alanları fark edildiğinden şimdiye kadar durmadan genişlemektedir. Buna rağmen, spintronik aygıtlar için daha iyi fiziksel parametrelere sahip DMS malzemelerin elde edilmesi için hala çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 1.2 DMS üyelerinin Curie sıcaklıkları (Dietl ve ark., 2000)

Geçmişte DMS’ ler üzerine yapılan çalışmaların çoğu Mn katkılı GaAs ve InAs üzerine yoğunlaşmıştı. Fakat bu malzemelerin MBE tekniği ile üretilen tek kristal örneklerinde en yüksek Curie sıcaklığı 172 K (Nazmul ve ark., 2003) olarak belirlenmiştir. Bunun üzerine oda sıcaklığında ferromagnetik özellik gösteren DMS malzemelerine yoğun ilgi olmuştur. Dietl ve ark., (2000) ZnO ve GaN katkılıdırılan Mn sayesinde, oda sıcaklığında bu malzemelerin ferromagnetik davranış gösterdiğini ve yüksek oranda hol konsantrasyonuna sahip olabildiğini teorik olarak tahmin etmişlerdir. Şekil 1.2’ de ortalama alan teorisinin de tahmin ettiği gibi manyetik geçiş

elementleri ile katkılandırılan ZnO, GaN ve InN gibi DMS' lerde Curie sıcaklıkları oda sıcaklığının üstündedir (Dietl ve ark., 2000). Dolayısıyla son zamanlarda yapılan çalışmalar, DMS elemanları üzerine yoğunlaşmıştır. Dietl' in tahmininden hemen sonra, manyetik geçiş elementleri katkılı ZnO üzerine çalışmalar ciddi olarak artmıştır. Farklı üretim teknikleri ve hazırlanma şartlarına göre oda sıcaklığında ferromagnetik, düşük sıcaklıklarda ferromagnetik veya paramagnetik özellik gösteren birçok ZnO tabanlı Mn, Fe ve Co katkılı ince film ve bulk (hacimli) formatında malzemeler hazırlanmıştır.

Örneğin, sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle silikon alttaşı üstüne kaplanıp, 600 ve 700 °C Azot (N<sub>2</sub>) atmosferinde tavlanan, %10, %20 ve %30 Mn katkılı ZnO ince filmlerde 39 K' de ferromagnetik davranış gözlemlenmiştir (Kim ve ark., 2004). Standart katıhal reaksiyon metodu ile yapılan ve farklı sıcaklıklarda (500~900 °C) tavlanan Mn katkılı ZnO bulk bileşiklerden, 500 °C hava atmosferinde tavlananlarda oda sıcaklığında ferromagnetik iken, 900 °C' de tavlanan bileşikler paramagnetik özellik göstermiştir (Zhang ve ark., 2005). Yine aynı çalışmada, vakum ortamında tavlanan bileşikler 45 K civarında ferromagnetik davranış göstermişlerdir. PLD (Pulsed Laser Deposition) tekniği ile üretilen ince filmlerden 10<sup>-1</sup> Torr O<sub>2</sub> vakumunda, 700 °C ve 800 °C sıcaklıkta tavlanan bileşikler, oda sıcaklığında ferromagnetik davranış gösterirlerken, aynı sıcaklıklarda fakat 10<sup>-3</sup> Torr O<sub>2</sub> vakumun ortamında tavlananlar oda sıcaklığında ferromagnetik davranış göstermemişlerdir (Shim ve ark., 2006). Sol-gel döndürerek kaplama yöntemiyle Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si alttaşı üstüne kaplanıp, hava atmosferinde 600 °C'de tavlanan, %0.8, %1, %3 ve %5 Mn katkılı ZnO ince filmlerde oda sıcaklığında yüksek direnç (10<sup>6</sup> Ω-cm) gözlemlenmiş olup, katkı oranı arttıkça dirençte artış gözlemlenmiştir (Chen ve ark., 2007). RF (Radio-frequency) MS (Magnetron sputtering) yöntemiyle 450 °C alttaşı sıcaklığı ve argon (Ar)-oksijen (O<sub>2</sub>) atmosferinde hazırlanan, %5, %10 ve %15 Mn katkılı ZnO ince filmlerde oda sıcaklığında ferromagnetik özellik gözlemlenmiş olup, ferromagnetik davranış en kuvvetli %5 katkılı olanda gözlemlenmiştir (Elanchezhian ve ark., 2008). Kimyasal püskürtme yöntemiyle hava atmosferinde ve 450 °C alttaşı sıcaklığında hazırlanan, %3, %5, %7 ve %10 Mn katkılı ZnO ince filmlerde, c örgü parametresi katkı miktarıyla orantılı olarak artarken, kristal boyutu (K<sub>B</sub>) azalmıştır.

Yasak bant aralığı enerjisi ( $E_g$ ), Mn konsantrasyonu arttıkça azalmıştır. Bu malzemeler oda sıcaklığında ferromagnetik özellik göstermemiştir. Fakat 5 K' de az da olsa ferromagnetik davranış göstermiştir (Singh ve ark., 2009). DC (Direct Current) MS yöntemiyle Ar-O<sub>2</sub> atmosferinde ve oda sıcaklığında, cam alttaş üzerine hazırlanan, %1, %2, %4, %9 ve %13 Mn katkılı ZnO ince filmlerde, c örgü parametresi katkı miktarıyla orantılı artarken,  $K_B$  azalmıştır.  $E_g$ , Mn konsantrasyonu arttıkça, artmıştır. Bu malzemelerin hepsinde, oda sıcaklığı ferromagnetik davranış gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığında, %2 Mn katkılı olan en kuvvetli ferromagnetik özellik gözlemlenmiştir (Wang ve ark., 2010). RF-MS yöntemiyle, oda sıcaklığında quartz alttaş üzerine Ar atmosferinde depolanan, %2, %4, %6 ve %8 Mn katkılı ZnO ince filmlerinde, c örgü parametresi katkı miktarıyla orantılı olarak artarken,  $K_B$  azalmıştır.  $E_g$ , Mn konsantrasyonu arttıkça artmıştır. Bu filmlerde katkı oranı arttıkça dirençte artış gözlemlenmiştir (Ruyan ve ark., 2011).

Mekanik alaşımlama yöntemiyle, Ar ortamında hazırlanan, %3, %5, %7 ve %9 Fe katkılı ZnO disk biçimli tozlarda, c örgü parametresi katkı miktarıyla orantılı olarak artarken,  $K_B$  azalmıştır. Bu malzemelerde, oda sıcaklığında ferromagnetik özellik gözlemlenmiştir (Lin ve ark., 2007). Sol-gel yöntemiyle hazırlanan, %5 ve %8 Fe katkılı ZnO nano kristallerde  $E_g$ , katkı oranının artmasıyla artmıştır. Oda sıcaklığında ferromagnetik özellik gözlemlenmiştir (Parra-Palomino ve ark., 2008). RF-MS yöntemiyle, oda sıcaklığı ve Ar atmosferinde hazırlanan, %1, %1.2, %2.5 ve %3.4 Fe katkılı ZnO ince filmlerde ferromagnetik özellik göstermiş olup, ferromagnetik davranış katkı oranıyla orantılı olarak artmıştır (L.M. Wang ve ark., 2009). MS yöntemiyle, 573 K alttaş sıcaklığı ve Ar-O<sub>2</sub> karışımı atmosferinde hazırlanan, %1.5, %2.8 ve %4.1 Fe katkılı ZnO ince filmlerde, c örgü parametresi katkı miktarıyla orantılı olarak artmıştır. Bununla ters orantılı olarak  $E_g$  azalmıştır. Katkı oranı %2.8' den küçük iken, oda sıcaklığında paramagnetik özellik gözlemlenmiştir. Fakat %2.8' den büyük iken, zayıf ferromagnetik özellik gözlemlenmiştir (Wang, 2009). Kimyasal püskürtme yöntemiyle O<sub>2</sub> atmosferinde ve 450 °C alttaş sıcaklığında, farklı oranlarda hazırlanan %3, %5, %7, %10 ve %15 Fe katkılı ZnO ince filmlerde,  $K_B$  ve  $E_g$  katkı oranıyla orantılı olarak artmıştır. Bu ince filmlerde, baskın olarak paramagnetik özellik gözlemlenmiştir (Soumahoro ve ark.,



2010). PLD yöntemiyle oksijen atmosferinde ve 450 °C alttaş sıcaklığında hazırlanan, %2.5 Fe katkılı ZnO epitaksiyel ince filmlerde, ferromagnetik özellik gözlemlenmiştir (Chattopadhyay ve ark., 2011).

Sol-gel ve RF-MS yöntemiyle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) alt taş üstüne kaplanıp, O<sub>2</sub> gazı atmosferinde 600 °C' de tavlanan filmlerden, %12 den daha az Co katkılı ZnO ince filmlerde paramagnetik davranış gözlemlenmesine karşın, %12 den daha fazla Co katkılı olanlarda oda sıcaklığı ferromagnetik özellik gözlemlenmiştir (Park ve ark., 2004). PLD yöntemiyle, Ar atmosferinde ve 600 °C' de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alttaş üstüne hazırlanan, %5 Co katkılı ZnO epitaksiyel ince filmler, düşük sıcaklıklarda ferromagnetik özellik gösterirken, buna karşın yüksek sıcaklıklarda paramagnetik özellik gözlemlenmiştir (Gacic ve ark., 2007). Kimyasal püskürtme yöntemiyle hazırlanan, %5 ve %10 Co katkılı ZnO ince filmlerde E<sub>g</sub> ve a örgü parametresi, katkı oranının artmasıyla azalmıştır. Oda sıcaklığında ferromagnetik özellik gözlemlenmiştir (Bhatti ve ark., 2008). RPRP (Rheological Phase Reaction-Precursor) yöntemiyle Ar veya hava ortamında 550 °C' de tavlanan nano kristallerden hava ortamında hazırlananlarda zayıf ferromagnetik davranışlar gözlemlenirken, buna karşın Ar ortamında hazırlananlarda belirgin olarak ferromagnetik davranış gözlemlenmiştir (Cong ve ark., 2009). Sol-gel döndürerek kaplama yöntemiyle 650 °C ve hava atmosferinde Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100) alttaş üstüne hazırlanan, %5, %10, %15 ve %20 Co katkılı ZnO filmlerinde, ferromagnetik özellik gözlemlenmiş olup, ferromagnetik davranış katkı oranıyla orantılı olarak azalmıştır. Kristallerin yönelim miktarına ve oksijen eksikliğine bağlı olarak ferromagnetik davranış artmıştır (Li ve ark., 2010).

Termal buharlandırma tekniğiyle silikon alttaş üstüne kaplanan, %2.41, %6.21, %13.6, %36 ve %55 Mn katkılı ZnS nano tellerde, a ve c örgü parametreleri Mn miktarıyla orantılı olarak artmıştır. Bu teller, paramagnetik davranış sergilemiştir (Yuan ve ark., 2004). Termal buharlandırma ile silikon alttaş üstüne 573 K' de hazırlanan, %10 ve %20 Mn katkılı ZnS ince filmlerde, c örgü parametresi ve E<sub>g</sub> katkı miktarıyla orantılı olarak artmıştır (Reddy ve ark., 2008). Beraber çöktürme tekniğiyle hazırlanan %1 ve %3 Mn katkılı ZnS nano parçacıklarda, örgü sabiti c, katkı miktarıyla orantılı olarak azalmıştır. Buna ters olarak E<sub>g</sub> artmıştır. Bu nano

parçacıklar oda sıcaklığında antiferromagnetik davranışla beraber diamagnetik davranış sergilemiştir (Kanmani ve ark., 2011). Kimyasal püskürtme tekniğiyle, 300 °C, 350 °C ve 400 °C' de hazırlanan %3.9, %7.1 ve %8.3 Mn katkılı ZnS ince filmlerde, örgü parametresi c katkı miktarıyla önce artıp sonra azalmıştır.  $E_g$  ise katkı miktarıyla orantılı olarak artmıştır. Bu ince filmlerden, 350 ve 400 °C' de hazırlananlar oda sıcaklığında ferromagnetik davranış sergilemiştir (Polat ve ark., 2011).

Elektrokimyasal depolama tekniğiyle, Ti (II) oksit üstüne kaplanan,  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmlerinde, örgü parametresi c ve  $E_g$  katkı miktarıyla orantılı olarak azalmıştır (Kashyout ve ark., 1995). Kimyasal püskürtme tekniğiyle, kuvars alttaş üstüne kaplanan, %14.8, %8.5, %2.4 ve %0.4 Fe katkılı ZnS ince filmlerinde, örgü parametresi c, katkı miktarıyla artmıştır.  $E_g$  ise katkı miktarıyla orantılı olarak azalmıştır (Deulkar ve ark., 2004). Kimyasal beraber çöktürme tekniğiyle 300 °C' de hazırlanan, %1, %2, %4 ve %6 Fe katkılı nano yapılu bulk örneklerde  $E_g$ , katkı miktarıyla orantılı olarak artarken örneklerdeki spin sayısı artmıştır (Sambasivam ve ark., 2008). MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) tekniğiyle, GaAs tek kristali üstüne 600 °C' de hazırlanan, Fe katkılı ZnS ince filmlerinde ferromagnetik davranış gözlemlenmiştir (Feng ve ark., 2010).

PLD yöntemiyle, Ar atmosferinde ve farklı sıcaklıklarda (200, 400 ve 600 °C) kuvars alttaş üstüne hazırlanan, %2.5 ve %5 Co katkılı ZnS ince filmlerde, hem düşük (5 K) hem de oda sıcaklığında ferromagnetik özellik gözlemlenmiştir (Patel ve ark., 2011). Islak kimyasal yöntemiyle,  $N_2$  atmosferinde ve oda sıcaklığında hazırlanan, 1%, 3%, 5%, 7%, 10% ve 16% Co katkılı ZnS nano tozlarda, düşük (2 K) sıcaklıklarda ferromagnetik özellik gözlemlenirken, yüksek sıcaklıklarda (>10 K) paramagnetik özellik gözlemlenmiştir (Vatankhah ve ark., 2010). Kimyasal püskürtme tekniğiyle, 573-723 K sıcaklığı aralığında hazırlanan %3 Co katkılı ZnS ince filmlerde, örgü parametresi c, tavlama sıcaklığıyla hafif olarak artmıştır.  $E_g$  ise tavlama sıcaklığıyla orantılı olarak azalmıştır. Bu ince filmlerden, 673 K' de hazırlanan oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıklarda ferromagnetik davranış sergilenmiştir (Polat ve ark., 2011).

Bu tezin amacı, oda sıcaklığı veya üstünde ferromagnetik özellik gösteren DMS yarıiletkenlerinin üretilmesidir. Teorik olarak öngörüldüğü gibi, deneysel olarak da bu tip yarıiletkenlerde oda sıcaklığında ferromagnetik davranış gözlemlenmek mümkündür. Bu malzemelerde oda sıcaklığı ferromagnetik davranış, yukarıdaki deneysel çalışmalarda da belirtildiği gibi sentezlenme tekniğine, koşullarına, katkı miktarına, tavlama sıcaklığına ve tavlama ortamının koşullarına bağlıdır. Bu yüzden oda sıcaklığı ferromagnetik davranış gözlemleyebilmek için bu tezde, ilk defa RF MS tekniği ve sol-jel gibi farklı teknikler ve hazırlanma koşullarında, II-IV tabanlı ZnO ve ZnS yarıiletkenlerini, Mn, Fe ve Co gibi magnetik geçiş elementleriyle katkılandırılarak üretmektir. Üretilen bu DMS yarıiletkenlerinin, yapısal, optiksel ve manyetik davranışları incelenecektir.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Yarıiletkenler

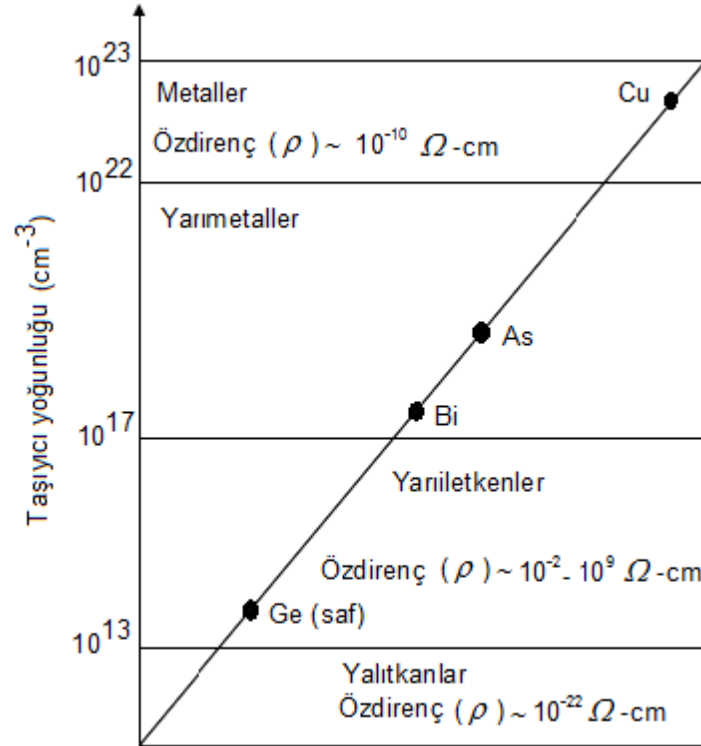
Son yüzyılım ikinci yarısından beri, yarıiletkenler, elektronik endüstrisinde önemli ölçüde rol oynamaktadırlar. Bunun nedeni, yarıiletkenlerin transistör (bilgisayar v.b. aygıtlar) ve lazerlerdeki uygulamaları, yeni yarıiletkenlerin üretilmesi ve güncel olarak kullanılan yarıiletkenlerin de geliştirilmesine büyük ölçüde katkı sağlamasındandır. Yarıiletkenin en önemli özelliği, katkılandırılarak özelliklerinin değiştirilebilmesi ve ayarlanabilmesidir. En yaygın olarak kullanılan yarıiletken kristaller, inorganik katılardır. Yarıiletkenler, periyodik tabloya göre sınıflandırılırlar ve içerdikleri atomlar buna göre belirlenir. Çizelge 2.1 en yaygın kullanılan yarıiletkenlerin listesi göstermektedir. Burada yarıiletkenlerin küçük bir kısmı verilmiştir. En yaygın çalışılan ZnO ve ZnS tabanlı DMS yarıiletkenlerine ait özellikler ileriki kısımlarda verilecektir.

Çizelge 2.1. Yaygın olan bazı yarıiletkenler

Grup IV Yarıiletkenler	III - IV Yarıiletkenler	II-IV Yarıiletkenler	Oksit Yarıiletkenler
Elmas (C)	Galyum arsenid (GaAs)	Cadmium selenid (CdSe)	ZnO
Silikon (Si)	Boron nitrit (BN)	Cadmium tellurid (CdTe)	TiO <sub>2</sub>
Germanyum (Ge)	İndiyum nitrit (İN)	Zinc sülfür (ZnS)	SnO <sub>2</sub>

### 2.1.1. Yarıiletkenlerin temel prensipleri

Çok düşük sıcaklıklarda (0 K), yarıiletkenler yalıtkan gibi davranırlarken, oda sıcaklığında iletkenlikleri iyidir. Yarıiletkenlerde, iletkenlerden farklı olarak mutlak sıcaklıkta (0 K) en yüksek enerjili seviye elektronlar tarafından tam doldurulmuştur. Fakat iletkenlerde kısmen doldurulmuştur. Yarıiletkenler, oda sıcaklığında termal olarak elektronlarını iletim bandına uyarabilecek kadar küçük yasak bant aralığı enerjisi ( $E_g$ )' ye sahip iken, yalıtkanlar sahip oldukları  $E_g$ ' den dolayı elektronlarını termal olarak iletim bandına geçirmesi, oda sıcaklığında imkansızdır. Tamamen saf germanyum (Ge), yalıtkan iken düzenli kristal yapısı bozulmayacak miktarda antimon (Sb) ile katkı edildiğinde, serbest elektronlar üretilir ve Ge' ye iletkenlik özelliği kazandırır. Benzer biçimde galyum (Ga) ile katkılındırıldığında yine iletkenlik özelliği kazanır. Fakat bu durumda yük taşıyıcıları boşluklardır. Çünkü Ga +3 değerlidir.

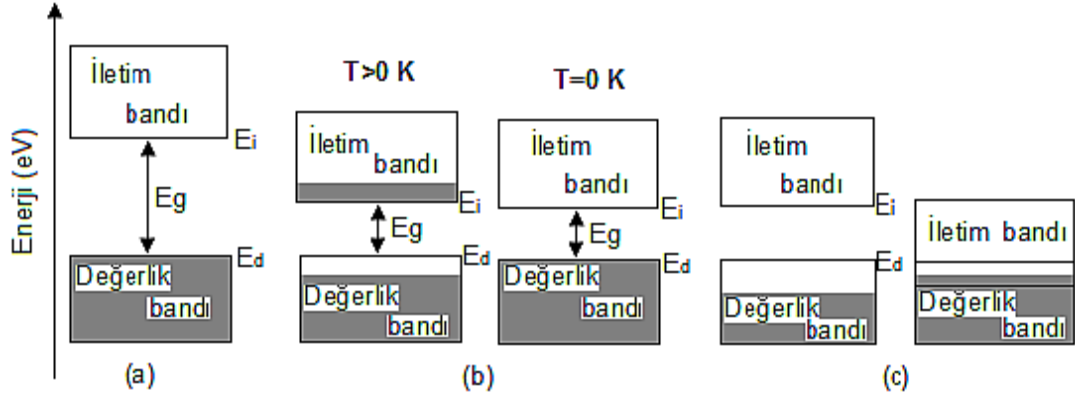


Şekil 2.1. Yalıtkan (a), yarıiletken (b) ve metallerin (c) yük taşıyıcı yoğunluğu ve özdirençleri ([www.semiconductors.co.uk](http://www.semiconductors.co.uk))

Yarıiletkenlerin, katkılandırılabilirliği oranı oldukça düşüktür. Bu da onların işletilebilmesi için önemli bir özelliktir. Metallerde, atom başına taşınan yük taşıyıcısı oranı bayağı yüksektir. Bu yüzden metallerde, materyalin büyük bir kısmının yalıtkanla çevrilebilmesi için çok büyük voltajlara ihtiyaç varken, yarıiletkenlerde atom başına yaklaşık bir milyon veya daha çok, bir yük taşıyıcısı düştüğü için, voltaj uygulanarak rahatlıkla yalıtkan elde edilebilir. Uygulanan voltaj yük taşıyıcılarının materyalin büyük bir kısmından elenmesi içindir. Şekil 2.1 yalıtkan, metal, yarı metal ve yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki yük taşıyıcı yoğunluğu ve öz dirençleri hakkında bilgi vermektedir.

### 2.1.2. Yarıiletkenlerin bant yapısı

Yarıiletkenler, mutlak 0 K' de değerlik bandı elektronlar tarafından tamamen doldurulmuş inorganik katılar olarak bilinirler. Mutlak 0 K' de, değerlik bandının üst enerjisi seviyesinde ve iletkenlik bandının alt enerjisi seviyesinde bulunan Fermi enerjisi ( $E_F$ ) elektron seviyeleri doldurulmuştur. Oda sıcaklığında, elektronların sahip oldukları bir enerji dağılımı vardır. Bu durumda elektronların küçük bir kısmı, değerlik bandının en üst seviyesinde bulunurlar, iletkenlik bandına geçmeleri için yeterli enerjiye sahiptirler. Bu yüzden elektronların, küçük bir uyarılma (ışık veya termal enerji) ile yarıiletken içerisindeki enerji dağılımı yeniden değişir. Bu olgu yarıiletkenlerde, iletkenliğe sebep olur. Yarıiletkenlerde  $E_g$  miktarı, değerlik bandının en üst seviyesinde bulunan elektronların uyarılması ve değerlik bandından iletkenlik bandına geçmeleri için gerekli olan enerji ile orantılıdır. Bu enerji miktarı, yarıiletkenler ile yalıtkanları birbirinden ayırt etmek için bir sınırdır. Bu sınır 4 eV' den daha azdır. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerin enerji bant diyagramları Şekil 2.2' de görülmektedir. Enerji bantları tamamen dolu veya boş ise malzeme yalıtkan gibi davranır. Çünkü elektrik alan uygulandığında, bant içerisinde boş yer olmadığından elektronlar hareket edemezler.



Şekil 2.2. Yalıtkan (a), yarıiletken (b) ve metallerin (c) enerji bant diyagramları (Streetmann, 1995)

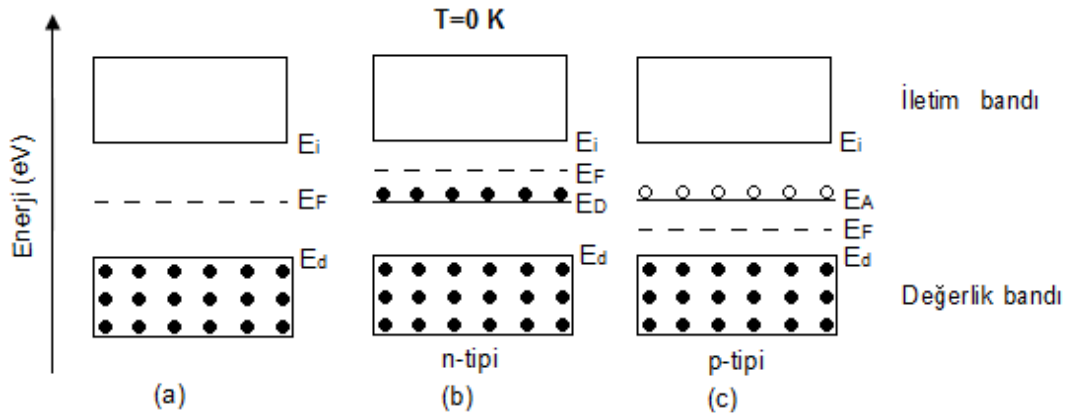
### 2.1.3. Yarıiletkenlerin katkılandırılması

Yarıiletkenler, elektronik devre uygulamaları için çok kullanışlıdır. Çünkü onların özellikleri, küçük miktarda safsızlık elementleri ilave edilerek kontrol edilebilir. Yüksek miktarda katkılandırılmış yarıiletkenlerin, iletkenliği büyük oranda artırılabilir. Yarıiletkenler, katkılandırılma türü anlamında ikiye ayrılabilir. Birincisi, özgün yarıiletkenler, ikincisi ise katkılı yarıiletkenlerdir. Birinci grup, tamamen saf yarıiletkenler olup, iletkenliği safsızlıklara bağlı olmadan, değerlik bandındaki elektronlar, termal ve optiksel yoldan iletkenlik bandına uyarılır. Eşit sayıdaki elektron ve boşluklar özgün yarıiletkenlerin betimleyicisidir. Özgün yarıiletkenlerde,  $E_F$  iletkenlik bandı ile değerlik bandının tam ortasındadır (Şekil 2.3.a) Özgün, yarıiletkenlerin yük taşıyıcı yoğunluğu, sıcaklıkla keskin olarak değişir.

Katkılı yarıiletkenler ise, safsızlıklarla katkılandırılarak yük taşıyıcısı miktarı ve türü değiştirilebilir. Yüksek oranda katkılandırılmış yarıiletkenlerde, katkı atomları yarıiletken atomlarının büyük kısmını oluşturuyorsa, bu tür yarıiletkenlere yozlaşmış yarıiletkenler denir. Yozlaşmış yarıiletkenler, yarıiletkenlerden çok metaller gibi davranır.

Yarıiletkenler, katkılandırılarak n-tipi ve p-tipi olmak üzere iki tür elde edilebilir. Bunlardan n-tipi, katkılandırılan materyalin yapısında elektron yük taşıyıcısı üretirken, p-tipi ise hol üretir. Örneğin, Germanyum (Ge) yapısını Fosfor (P) ile katkılandırdığımızda, P' nin yük taşıyıcısı miktarı, Ge' dan daha fazladır. Bu

durumda 4 adet Ge kovalent bağı P ile bağ kurar. Fakat P' nin bir elektronu boşa kalır ve atoma zayıfça bağlı olup, rahatlıkla iletkenlik bandına geçebilir. Oda sıcaklığında bu tür elektronlar, iletkenlik bandına uyarılabilir. Bu durumda çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar olup, hollerden daha fazladırlar. Bu durum n-tipi yarıiletken olarak bilinir. N-tipi yarıiletkenlerin enerji bandı Şekil 2.3.b' de görülmektedir. Bu durumda  $E_F$ , yük taşıyıcısı elektronlardan dolayı oluşan dönör (verici) enerji seviyesi ile iletkenlik bandının ortasındadır. P-tipi yarıiletkende ise çoğunluk yük taşıyıcıları hollerdir. Bu sefer, Ge' ye +3 değerlikli Ga katkı edildiğinde, Ge' nin kovalent bağlarından birisi boşa kalır. Bu da yük taşıyıcıları olarak hollere sebep verir. Yeterli miktarda Ga atomu ilave edildiğinde, hollerin sayısı termal olarak uyarılan elektronların sayısını aşar. Bu durumda çoğunluk yük taşıyıcıları hollerdir.  $E_F$ , hol taşıyıcılarından dolayı oluşan akseptör (alıcı) enerji seviyesi ile değerlik bandının ortasındadır (Şekil 2.3.c).



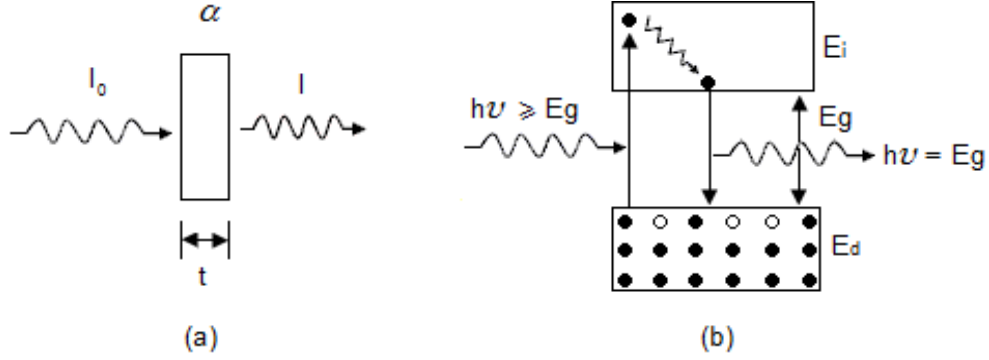
Şekil 2.3. Özgün (a), n-tipi (b) ve p-tipi yarıiletkenlerde enerji bandı (Brennan, 1999)

## 2.2. Yarıiletkenlerde Optiksel Soğurma

Bir yarıiletkende ısıl dengede iletim ve değerlik bandındaki taşıyıcıların yoğunluğu sıcaklığın bir fonksiyonudur. Yarıiletken bir dış etkiye (örneğin, ışık fotonları) maruz bırakıldığında, fotonlar ile yarıiletken atomlarının elektronlarının etkileşmesi sonucu, iletim ve değerlik bandında fazlalık yük taşıyıcıları oluşur (Şekil 2.4.b). Gelen ışığın bir kısmı bu şekilde soğrulurken, diğer kısımları da geçirgenlik, yansımaya ve kırılma gibi olaylarda harcanır (Askeland, 1998). Fazlalık yük taşıyıcıları ısıl dengede olmadıklarından tekrar birleşmeye çalışırlar. Soğrulma, elektromanyetik



dalganın tesir ettiği malzemenin içindeki elektriksel yük bulutlarıyla etkileşmesi sonucu, kaybettiği enerji miktarı olarak tanımlanabilir.



Şekil 2.4. Işığın t kalınlığındaki malzemede (a) ve yarıiletken bantlarında detaylı olarak soğrulması (absorbance) ve yayılması (emission) (b) (Brennan, 1999)

Kaybedilen bu enerji, yarıiletken atomları veya elektronları tarafından harcanır. Şekil 2.4.a' dan görüldüğü gibi t kesit kalınlığına sahip bir malzeme üzerine  $I_0$  şiddetinde bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, bir kısmı soğrulduktan sonra malzemenin dışına geçen ışık şiddeti I olarak çıkar. Soğrulma yasasına göre,  $I_0$  ışık şiddeti ile I arasındaki bağlantı,

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (2.1)$$

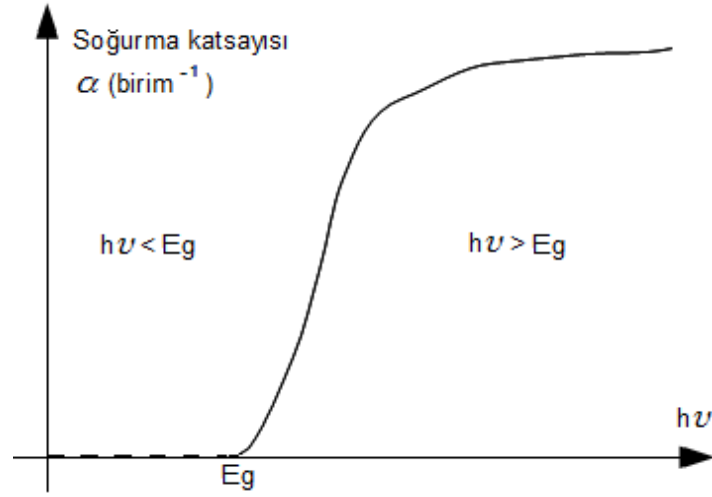
şeklindedir. Burada  $\alpha$  soğurma katsayısı, elektromanyetik dalganın tesir ettiği malzemenin cinsine bağlıdır. Bu denklemde her iki tarafın logaritması alınırsa  $\alpha$  katsayısı,

$$A = \log(I / I_0) \quad (2.2)$$

$$h\nu = 2.303A/t \quad (2.3)$$

denklemleri yardımıyla bulunur. Burada A katsayısı soğurganlık olarak ifade edilip, malzemenin türü,  $h\nu$  ve  $E_g$  gibi niceliklerle değişir (Nadeem, 2000). Bir yarıiletkenin sahip olduğu bant çeşidi ve enerji aralığı ile ilgili bilgi elde etmek için, soğurma

tekniki kullanılabilir. Soğurma için, yarıiletken üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın enerjisi ( $h\nu$ ), yarıiletkenin  $E_g$ ' sine eşit veya büyük olmalıdır (Şekil 2.4.b). Enerjisi  $E_g$ ' den küçük olan fotonlar yarıiletken tarafından soğrulmadan geçerken, enerjisi  $E_g$ ' ye eşit ve büyük olanlar şekil 2.5' te de görüldüğü gibi soğrulmaktadırlar. Şekil 2.5' te sürekli çizgiler soğrulmayı gösterirken, daimi olmayanlar çizgiler fotonların soğrulmadığını göstermektedir. Yarıiletkenlerin soğrulma spektrumundan faydalanılarak onların  $E_g$ ' leri belirlenir. Bunun için temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen  $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu)$  değişim grafiğinden  $E_g$  hesaplanır (Subramanyam, 1998).



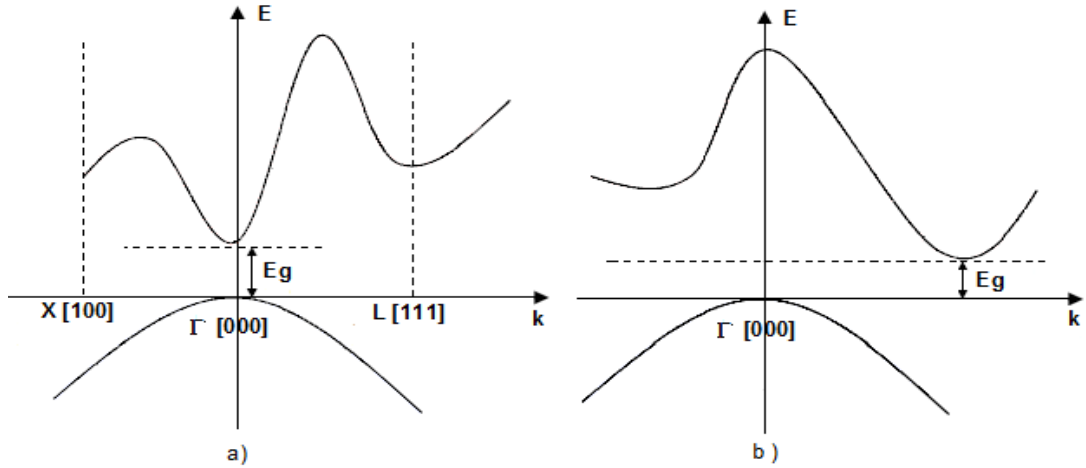
Şekil 2.5 Enerji aralığı yasak bant enerjisinin altında ve üstünde olan fotonların soğurulması (Subramanyam, 1998)

### 2.2.1. Yarıiletkenlerde optiksel geçişler

Yarıiletkenlerin soğurma sınır bölgeleri, elektromanyetik spektrumda yarıiletkenin  $E_g$  sine bağlı olarak morötesi, kızılötesi veya görünür bölgeye yakın, temel soğurma bölgelerine sahiptir. Yarıiletkenlerde soğurma, dış bir etki (foton) ile elektronların bantlar arası optiksel geçiş yaparak uyarılması olarak tanımlanabilir. Işıma ise, elektronun üst bantlardan alt bantlara geçerken dışarı verdiği enerji olarak tanımlanabilir. Herhangi bir katının soğurma spektrumu, katının bant yapısı ve geçiş durum yoğunluğunu verir. Bir atomun enerji seviyeleri arasındaki optiksel geçişler, soğurma veya yayılma spektrumlarında düz çizgilere neden olurlar. Geçiş enerjileri

ve salınım değerleri kuantum mekaniksel olarak hesaplanırsa, soğurma katsayısının frekansa bağımlı olduğu görülecektir.

Şekil 2.6' da bir yarıiletkene ait E-k grafiği görülmektedir. Bu grafiklere göre, yarıiletkenleri bant türüne göre iki sınıfa ayırabiliriz. Eğer iletim bandı ile değerlik bandı en düşük enerji değerine  $k=0$ ' da sahip oluyorsa (Şekil 2.6.a), bu yarıiletkenlere doğrudan aralıklı (direk bant aralığına sahip) yarıiletken denir. Örneğin, GaAs. Eğer, iletim bandı en düşük enerjiye  $\Delta k \neq 0$  da sahip ise bu tür yarıiletkenler de doğrudan aralıklı olmayan (indirekt bant aralığına sahip) yarıiletken denir (Şekil 2.6.b). Örneğin, Si veya Ge. Bir yarıiletkenin direkt veya indirekt bant aralığına sahip olması, optik özellikleri belirleyip, opto-elektronik uygulamaları için kullanılıp kullanılmayacağını en önemli ölçütüdür.



Şekil 2.6. Direkt (a), indirekt (b) yarıiletkenlerde bant aralığı (Brennan, 1999)

Şekil 2.4. b' de, herhangi bir yarıiletkene ait iletkenlik bandı, değerlik bandı ve yasak enerji aralığı görülmektedir. Mümkün optiksel geçişler olduğunda, alt banttaki bir elektron soğrularak üst banda geçiş yapar. Geçiş yapan elektron Pauli dışarlama ilkesine göre üst enerji seviyelerinden birine yerleşir. Geçiş yapan elektrona enerji korunum ilkesi uygulanırsa;

$$E_d = E_i + h\nu \quad (2.4)$$

burda  $E_d$  elektronun değerlik bandındaki ilk enerjisi,  $E_E$  elektronun iletkenlik bandındaki son durum enerji seviyesini betimlerken,  $h\nu$  elektronun soğrulması için harcanan enerjiyi betimler. Soğrulma esnasında buradaki  $E_g$  ve  $h\nu$  çok önemli olup bant geçiş çeşidine bağlıdır. Bu ifadeler soğrulamaya aşağıda belirtilen denklem ile bağımlıdır.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/M} \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte, A sınırlama genişliği parametresi, M ise elektron geçişlerine bağımlı olan bir sabit olup, direkt geçişler için 2 ve indirekt geçişlerde ise 2/3 değerini alır (Subramanyam, 1998).

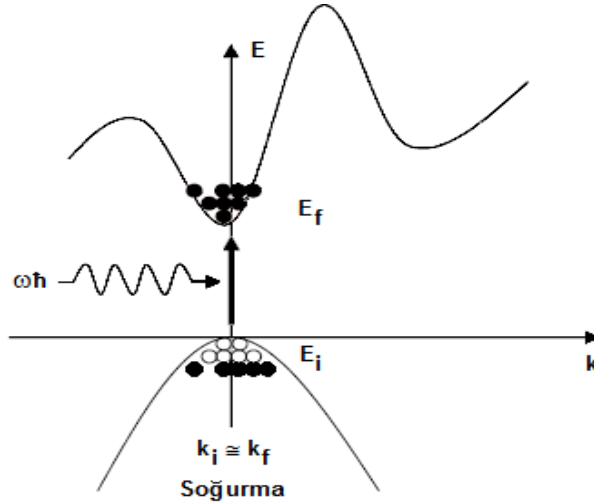
### 2.2.1.1. Direkt bant geçişi

Direkt bant yapısına sahip yarıiletkenlerde, iletkenlik bandının en alt kenarı ile değerlik bandının en üst kenarı enerji-momentum uzayında  $k=0$  değerine sahiptirler. Bu şartlara sahip yarıiletkenlerde elektron soğrulurken enerji ve momentum aşağıda verilen denklemlerde görüldüğü gibi korunur.

$$E_i + \omega\hbar = E_f \quad (2.6)$$

$$\hbar k_i + \hbar q = \hbar k_f \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.6 da sırasıyla  $E_i$ , elektronun değerlik bandındaki enerjisi  $\omega\hbar$ , gelen fotonun enerjisi ve  $E_f$  elektronun iletkenlik bandındaki enerjisini ifade etmektedir. Eşitlik 2.7 de ise  $k_i$  elektronun değerlik bandındaki dalga vektörünü,  $q$  fotonun dalga vektörünü ve  $k_f$  elektronun iletkenlik bandındaki dalga vektörünü ifade etmektedir. Ayrıca fotonik bölgede, fotonun momentumu çok küçük olduğu için ihmal edilebilir. Bu durumda yaklaşık olarak  $k_i=k_f$  alınabilir. Şekil 2.7' de direkt bant yapılı bir yarıiletkende soğrulma olayı görülmektedir.



Şekil 2.7. Direkt bantta soğrulma olayı (Brennan, 1999)

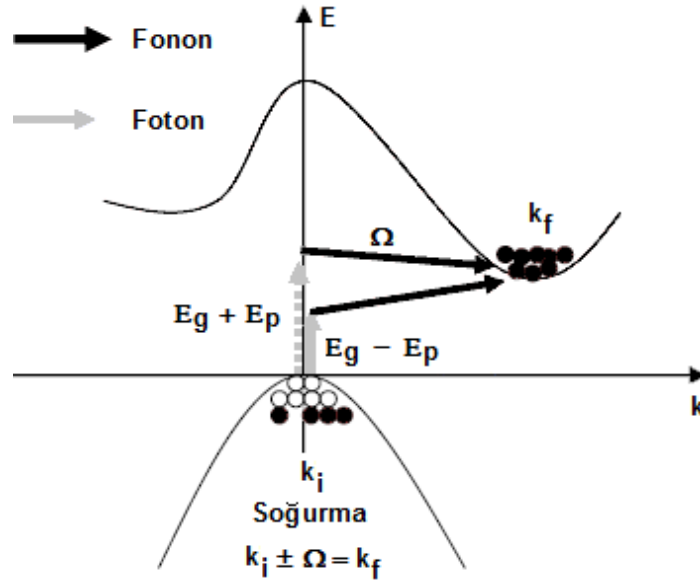
### 2.2.1.2. İndirekt bant geçişi

İndirekt bant yapısına sahip yarıiletkenlerde (Şekil 2.8' de), iletkenlik bandının en alt kenarı ile değerlik bandının en üst kenarı enerji-momentum uzayında farklı  $k$  değerine sahiptirler ( $\Delta k \neq 0$ ). Değerlik bandından iletim bandına geçen bir elektronun enerji ve momentumunun korunması gerekir. Fakat bu durumda elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için, bir fotonun soğrulması ve ardından da bir fononun salınması veya saçılması gerekir. Foton, elektronun iletim bandına geçebilmesi için, yarıiletkenin yasak enerji aralığı değeri kadar ya da bu değerden daha büyük olan gerekli enerjiyi sağlarken, fonon bu geçişte momentum korunması için gerekli momentumu sağlar. Bu tür bant yapısına sahip yarıiletkenlerde enerji ve momentum korunumu aşağıdaki eşitliklerde görülmektedir.

$$E_i + \omega\hbar = E_f \quad (2.8)$$

$$\hbar k_i + \hbar q \pm \hbar \Omega = \hbar k_f \quad (2.9)$$

Son eşitlikte,  $q$  fotonun dalga vektörünü,  $\Omega$  fononun dalga vektörünü temsil etmektedir. Eşitlikte  $+$  ve  $-$  işaretleri sırayla fonon oluşumu ve fononun soğrulmasını göstermektedir. Şekil 2.8' deki  $E_g$  ve  $E_p$  sırasıyla yasak bant aralığı ve foton enerjisini göstermektedir.



Şekil 2.8. İndirekt bantta soğrulma olayı (Brennan, 1999)

### 2.3. Manyetizma ve Manyetik Materyaller

Manyetizmanın orijini, çekirdek etrafında dönen elektronların, yörünge hareketine ilave olarak, elektronun kendi iç özelliğinden kaynaklanan spin hareketi ve bu elektronların birbirini etkilemesinde yatmaktadır. Malzemeler, manyetik alan içerisindeyken gösterdikleri tepki, onları birbirinden ayırabilmenin en kolay yoludur. Buradan yola çıkarak, bazı malzemelerin net atomik manyetik momentleri birbiriyle etkilemezken, buna karşın bazılarının net atomik manyetik momentleri birbiriyle etkileşir. Böylece fark belirlenir. Manyetik kuvvetin temel kaynağı, yüklü parçacıkların hareketindedir. Bu yüzden manyetik davranış, atomun yapısına dayandırılabilir. Atomda manyetik alan oluşmasının temel sebepleri vardır. 1) Hidrojen atomu gibi, bazı atomların çekirdekleri net bir spine sahip olduklarından çevrelerinde manyetik alan üretirler ve bu çekirdek spinini olarak bilinir. 2) Elektron spinini, klasik olarak elektronun iç elektromanyetik alanının açıl momentumu olarak tanımlanabilir. Aşağı ve yukarı yönlü iki yönetime sahiptir. 3) Elektronun çekirdek etrafındaki orbital hareketinden dolayı, manyetik alan üretilir. Bu da elektronun yörünge hareketidir. Bu manyetik alanların her biri birbirinden ve uygulanan manyetik alandan etkilenir. Çekirdek spininden kaynaklanan manyetik alanın dışarıdan uygulanan manyetik alanla etkileşmesi, diğerlerine nazaran çok küçük olduğu için ihmal edilebilir. Aktinitler grubu gibi bazı ağır elementlerin elektron

spinlerinin birbiriyle etkileşmesi, spin-spin çiftlenimi olarak bilinir ve çekirdek spininin manyetik alanla etkileşmesinden çok büyüktür. Bu ağır elementler için bazen spin-spin çiftlenimi, söz konusu elektronun enerji seviyesini değiştirmesine sebep olabilir. Benzer biçimde elektronun yörünge hareketi ve elektron spin hareketinin birbiriyle etkileşmesi ise spin-yörünge çiftlenimi olarak bilinir. Son çiftlenim, birçok inorganik bileşikteki orbital enerji seviyelerinin belirlenmesinde önemli rol almaktadır.

Bütün malzemeler eğer elektron ve atomlardan oluşuyorsa, onların hepsinin magnet olması beklenirdi. Fakat 1) Pauli dışarlama ilkesi, aynı kuantum sayılı iki parçacık aynı yörüngede bulunamaz yargısı, aynı yörüngedeki elektronların zıt spine sahip olmasına ve birbirini yok etmesine sebebiyet verir; 2) aynı zamanda, yörünge açılal momentleri de birbirini yok ederler. Eğer çiftleşmemiş elektronlar yoksa net manyetik moment sıfırdır. Bu iki ifade, bütün malzemelerin magnet olmasına bir sınır koyuyor.

### 2.3.1. Elektronun spin ve yörünge hareketinin manyetik momentini

Elektronun spin hareketinden dolayı, sahip olduğu manyetik momente, Bohr magnetronu ( $\mu_B$ ) denir. Değeri aşağıdaki eşitlikte tanımlandığı kadardır.

$$\mu_B = \frac{q_e \cdot h}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2 \quad (2.10)$$

Burada  $q_e$  ve  $m_e$  sırasıyla elektronun yükü ve kütlesi,  $h$  ise Plank sabitidir. Bohr magnetronu, en temel manyetik moment olarak bilinir. Çekirdek etrafında dönen elektronların işgal ettikleri enerji seviyeleri, Schrödinger dalga denklemi yardımıyla bulunabilir. Buna göre yörüngede dönen bir elektronun sahip olacağı yörünge açılal momentumu,  $\hbar l$  dir. Bu açılal momentum, elektronun manyetik momentini ile aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi ilişkilidir.

$$\vec{\mu} = -(|q|/2m)\hbar l = -\mu_l \cdot \vec{l} \quad (2.11)$$

Bu ifadede  $\ell$  yörünge açısai momentumu olup, kuantum mekaniği yasaları çerçevesinde kesikli değerler alır. Magnetik momentin, mutlak değeri kuantum mekaniğine göre aşağıdaki ifade ile verilir.

$$\left| \vec{\mu}_\ell \right| = \mu_B \cdot \sqrt{l(l+1)} \quad (2.12)$$

Bu ifadenin, magnetik alan yönündeki iz düşümü alınırsa;

$$\mu_{\ell_z} = m_\ell \cdot \mu_B \quad (2.13)$$

olur. Buradaki  $m_\ell$ , manyetik kuantum sayısını gösterip, yörünge orbital momentumunun  $\ell$ , özellikli yönelim bileşenini gösterir. Çoğu maddelerde aynı atomun zıt yönde dönen iki elektronun, manyetik momentleri birbirini yok edeceğinden, elektronun yörüngesel hareketinin meydana getirdiği manyetik etki sıfır veya çok küçüktür.

Atomun manyetik momentinin, aynı zamanda elektron spinini deneyen bir iç özelliğinden kaynaklandığını belirtmiştik. Bu momentin büyüklüğu, yörüngesel hareketten dolayı oluşan momentle aynı seviyededir. Kuantum teorisinin öngördüğu, spin açısai momentumun değeri  $\vec{L}_s = \hbar \cdot \vec{s}$  dir. Bir elektronun spininden kaynaklanan iç manyetik momentin değeri;

$$\vec{\mu}_s = (e/m) \cdot \vec{L}_s = -2\mu_B \cdot \vec{s} \quad (2.14)$$

olup, bu değer spin manyetik momentini olarak bilinir. Yörünge manyetik momentine benzer biçimde, manyetik alan yönündeki iz düşümünün büyüklüđu ise;

$$\mu_{sz} = -2m_s \cdot \mu_B \quad (2.15)$$

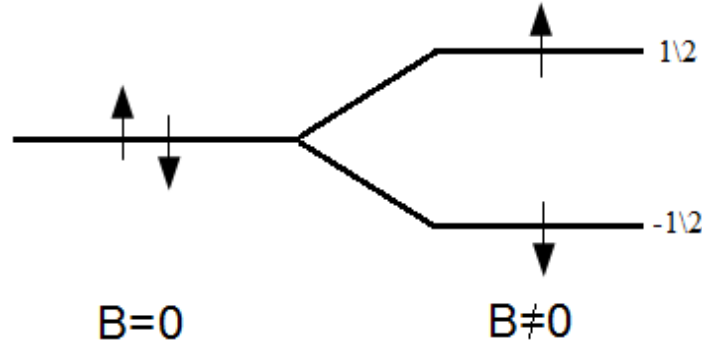


Herhangi bir maddenin toplam manyetik momenti, spin manyetik momenti ve yörüngesel açısal manyetik momentin toplamından oluşur. Dolayısıyla toplam manyetik momente  $J$  dersek,  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  ifadesi tüm malzemelere uygulanabilir. Buradaki  $L$  toplam yörünge açısal momentini temsil ederken,  $S$  de benzer biçimde toplam spin açısal momentini temsil etmektedir.

$B$  manyetik alanı içerisindeki  $\mu$  manyetik momentinin enerjisi, aşağıdaki hamiltonyenle belirlenebilir.

$$H = \mu_0 \cdot \vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.16)$$

Buradaki  $H$  manyetik indüksiyon ve  $\mu_0 = 4 \pi \times 10^{-7}$  mT/A, boşluğun manyetik geçirgenliği olarak tanımlanmıştır. En düşük enerji olan temel enerji seviyesine,  $H$ ,  $\mu$ 'ye paralel olduğunda ulaşılır. Manyetik alan olmadığında, aynı enerjiye sahip iki dejenere seviye görülür. Fakat uygulanan manyetik alan bu dejenereliği ortadan kaldırıp, Şekil 2.9' da görüldüğü gibi iki farklı enerjiye sahip seviyeye neden olur (Buschow, 2003).



Şekil 2.9. Magnetik alan etkisi altında enerji seviyeleri değişimi  $m_s = 1/2$  ve  $m_s = -1/2$  spinlerine sahip iki elektron (Buschow, 2004)

### 2.3.2. Manyetik malzemelerin sınıflandırılması

Manyetik malzemeler genel olarak manyetik alan içerisindeki tepkilerine göre sınıflandırılırlar. Fakat bu ifade onları birbirinden ayırt etmek için yeterli değildir. Onların arasındaki farkı daha iyi kavramak açısından sıcaklıkla davranışlarını detaylı olarak irdelemek gerekir. Ferromagnetik, antiferromagnetik veya ferrimagnetik malzemeler arasındaki farkı anlayabilmemiz için de kuantum mekaniğine dayalı direkt değişim etkileşimini (Direct Exchange Interaction) ileri kısımlarda inceleyebiliriz faydalı olacaktır. Fakat öncelikle temel manyetizma denklemlerini vereceğiz.

L uzunluğunda, n sarım sayısına sahip bir telden I akımı geçiyorsa, bu telin meydana getireceği manyetik alana B (birim, A/m) dersek; bu alanın şiddeti, aşağıdaki bağlantı ile tanımlanabilir.

$$\vec{B} = n.I / L \quad (2.17)$$

manyetik akı yoğunluğu (indüklenme), ortamdaki alan çizgilerinin sayısı ile orantılıdır. Bu akı yoğunluğu H, (birimi, Wb/m<sup>2</sup>) uygulanan manyetik alana;

$$\vec{H} = \mu . \vec{B} \quad (2.18)$$

biçiminde orantılıdır. Buradaki  $\mu$ , ortamın spesifik bir özelliği olup, söz konusu maddenin veya ortamın manyetik geçirgenliği (permeabiliti, birimi Wb/A.m) olarak bilinir. Malzemenin manyetikleşmesinin ölçüsü genellikle bağıl manyetik geçirgenlik ( $\mu_R$ ) ile tanımlanır.  $\mu_R$ , boşluğun ve ortamın manyetik geçirgenliğine aşağıdaki ifade ile bağlıdır.

$$\mu_R = \mu / \mu_0 \quad (2.19)$$

Mıknatıslanma ( $M$ ) miktarı, uygulanan manyetik alana  $\vec{M} = \chi \cdot \vec{B}$  biçiminde bağlıdır. Herhangi bir cisim, bir dış  $\vec{B}$  manyetik alan içerisine konulduğunda, oluşan toplam manyetik alan  $\vec{B}_T$  olsun, bu durumda  $\vec{B}_T = \vec{B} + \vec{B}_\mu$  olur. Buradaki  $\vec{B}_\mu$  manyetik malzemenin oluşturduğu alandır. Bu katkı  $\vec{M}$  mıknatıslanmasına,  $\vec{B}_\mu = \mu_0 \vec{M}$  biçiminde bağlıdır. Mıknatıslanma  $\vec{M}$ , birim hacim başına manyetik moment olarak tanımlanır. Böylece manyetik malzemede oluşan toplam alan,

$$\vec{B}_T = \vec{B} + \mu_0 \vec{M} \quad (2.20)$$

şeklinde olur. Bu sırada manyetik alan şiddeti  $\vec{H}$  gibi başka bir alan şiddeti tanımlamak, kolaylık sağlayacaktır. Bu nicelik  $\vec{H} = (\vec{B}_T / \mu_0) - \vec{M}$  biçiminde veya

$$\vec{B}_T = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.21)$$

bağıntısı ile tanımlanabilir. Yukarıdaki eşitlikleri kullanarak manyetik alınganlık ile bağıl manyetik geçirgenlik arasında  $\chi = \mu_R - 1$  eşitliğinin olduğunu göreceğiz. Bu eşitliğe göre manyetik malzemeleri sınıflandırabiliriz.

### 2.3.2.1. Diamagnetizma

Çok zayıf manyetizmaya sahip bu manyetik düzen grubunun kalıcı bir manyetizmaları yoktur. Ancak manyetik alan altında manyetik etki gösterirler (Şekil 12.b' de manyetik alan bağımlılıkları görülmektedir). Bu gruptaki malzemelerin hemen hemen tüm elektronları çiftlenmiş olup, kendilerine uygulanan manyetik alana zıt yönde bir manyetik alan oluştururlar. Diamagnetiklerin  $\chi$  değeri negatif olup,  $10^{-5}$  mertebesindedir. Diamagnetiklerin,  $\chi'$  ları aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\chi = -Z.N.q^2 \langle R^2 \rangle / 6m \quad (2.22)$$

Bu eşitlikte  $Z$  birim hacimdeki atom sayısı,  $\langle R^2 \rangle$  atomdaki elektron dağılımını, göstermektedir. Diamagnetik etki az ya da çok hemen hemen malzemelerin çoğunda bulunur. Örneğin Cu, Ag, Si ve Al oda sıcaklığında diamagnetik etki gösterirler. Süper iletken malzemeler, diamagnetizmaya çok güzel örnek teşkil ederler. Bu gruptaki malzemelerin  $\chi'$  ları sıcaklık ile değişmez sabittir.

### 2.3.2.2. Paramagnetizma

Manyetik alan içerisine konulan malzemeler, eğer küçük pozitif ( $10^{-5} \sim 10^{-2}$ )  $\chi$ 'e sahipler paramagnetik olarak adlandırılırlar. Bu etki paramagnetizma olarak bilinir. Kendilerine uygulanan manyetik alanla pozitif yönde, ferromagnetiklere nazaran hafif kuvvetli pozitif manyetizasyon oluştururlar (Şekil 2.12.a' da manyetik alan bağımlılıkları görülmektedir). Buna rağmen, bu grubun malzemelerinin dipol manyetik momentleri birbiriyle etkileşmez. Manyetik alan olmadığında, rastgele dağılmış olan manyetik momentler nedeniyle net bir manyetizma oluşmaz. Fakat dış manyetik alan uygulandığında, dipol manyetik momentler, alan ile aynı yönde yönelip, net bir manyetizmaya sebep olurlar. Bu tür malzemelere uygulanan, manyetik alan kaldırıldığı gibi, manyetiklikleri kaybolur. Manyetik momentler, arasında etkileşme olmadığından, dipol manyetik momentleri alana paralel hale getirmek için, çok büyük manyetik alanlar ( $B > 1T$ ) uygulamak gerekir. Termal uyarılmanın, manyetik momentlerin rastgele dağılımına sebep olması nedeniyle, sıcaklıktaki artış manyetizmanın azalmasına sebep olur. Paramagnetik maddeler aşağıda verilen Curie yasasına uyarlar.

$$\chi = \frac{C}{T_C} \quad (2.23)$$

Bu eşitlikte  $C$ , Curie sabiti,  $T_C$  ise paramagnetik fazdan, ferromagnetik faza geçiş sıcaklığı olup, Curie sıcaklığı olarak bilinir. Cu, Si, Ag ve Al gibi maddeler oda sıcaklığında paramagnetik davranış sergilerler.  $T_C$ ' nin üstünde paramagnetik

malzemeler, bazı manyetik düzenler (ferromagnetik veya antiferromagnetik) gösterirler. Bu durumda Curie yasası yerini, aşağıdaki Curie-Weiss yasasına bırakır.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.24)$$

Buradaki  $\theta_{CW}$  paramagnetik Curie sıcaklığı veya Curie-Weiss sıcaklığı olarak bilinir. Bu durumda en yakın komşu manyetik momentler arasında etkileşimler gözlenir. Bu etkileşimler değişim etkileşimi (Exchange Interaction) ile açıklanır. Bu etkileşimde atomların birbirine olan mesafesi ve konumu çok önemlidir. Çünkü bu etkileşim, değişim integrali olan  $J$  nin işaretine etki eder. Bu da etkileşimin türünü belirler. Birbirine en yakın  $i$  ve  $j$  noktasında bulunan iki atomdaki, elektron spinlerinin kuantum mekaniksel etkileşim enerjisi aşağıdaki gibidir.

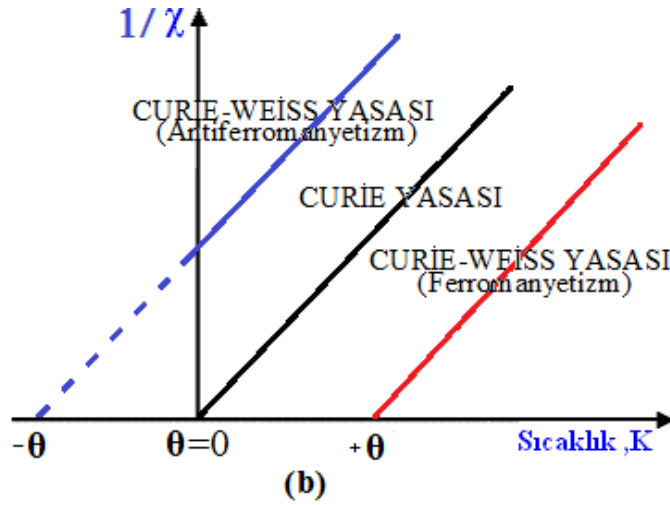
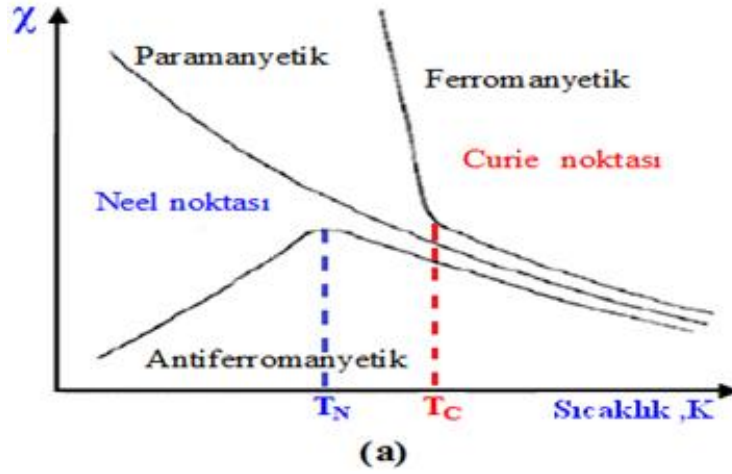
$$U_{ij} = -2J_{ij} \cdot S_i \cdot S_j \quad (2.25)$$

Bu eşitlikte,  $S_i$  ve  $S_j$   $i$  ve  $j$  konumuna yerleşmiş atomların elektron spinini,  $J_{ij}$  ise değişim integrali veya sabiti olup, aynı alt örgüdeki A veya B ya da farklı iki alt örgüdeki A ve B çiftleşmiş manyetik momentlerini ifade eder. Aynı alt örgü içerisindeki en yakın iki komşu spin arasındaki değişim sabitini  $J_{AA}$  veya  $J_{BB}$ , farklı alt örgülerdekileri de  $J_{AB}$  ile ifade edersek; etkileşim ferromagnetik ise,  $J_{AA} > 0$ , antiferromagnetik yada ferrimagnetik ise  $J_{AB} < 0$  olur. İlâveten, antiferromagnetikler için  $J_{AA} = J_{BB}$  iken, ferrimagnetikler için  $J_{AA} \neq J_{BB}$  dir.

### 2.3.2.3. Ferromagnetizma

Paramagnetik ve diamagnetik malzemeler manyetik olmayan maddeler olarak düşünülür. Çünkü manyetik alan yokluğunda kalıcı manyetizasyonları yoktur. Bazı malzemelerde ise, tam dolu olmayan enerjisi seviyesinde bulunan çiftlenmemiş manyetik dipollere sahip olduklarından, manyetik alan yokluğunda bile 0 K' de kalıcı manyetizasyona sahiptirler. Bu dipoller arasında değişim etkileşiminin varlığından dolayı, zayıf manyetik alanlarda bile rahatlıkla manyetik alana paralel duruma

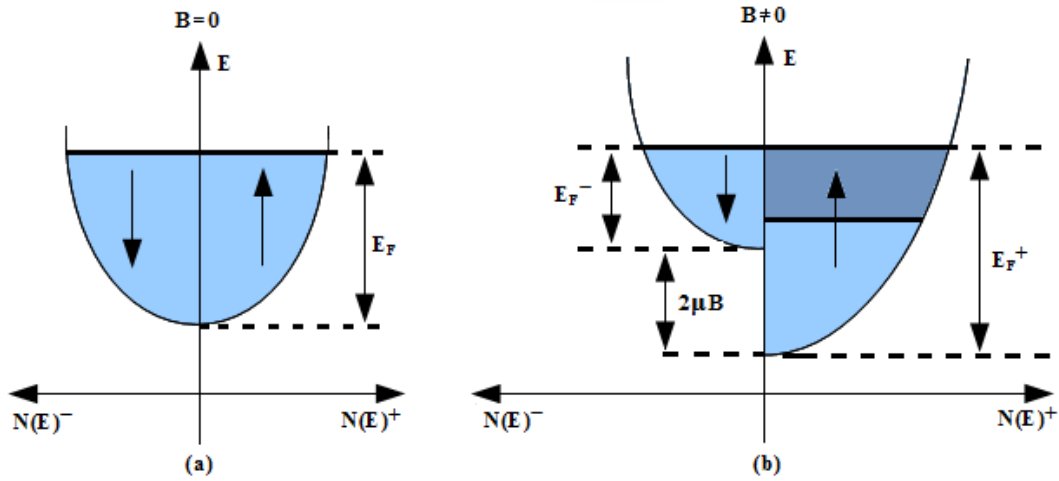
gelirler. Manyetik alınganlıkları yaklaşık olarak  $10^6$  civarındadır. Bu özelliklere sahip malzemelere ferromagnetik, etkiye ise ferromagnetizma denir. Ferromagnetik malzemelerin, bütün örgü noktalarında, değişim etkileşiminin değeri  $U_{AA}$  aynıdır ( $J_{AA}>0$ ). Fe, Co, Ni, Gd ve MnAs gibi maddeler ferromagnetizmaya örnek verilebilir.



Şekil 2.10. Farklı manyetik özelliklere sahip malzemelerin, sıcaklığının  $\chi$  (a) ve  $1/\chi$  (b) ile değişimi (www.chem.uwimona.edu.jm)

Şekil 2.10.a' da görüldüğü gibi  $T_C$ ' nin üstünde, ferromagnetik malzemeler, paramagnetik malzemeler gibi davranış gösterip; manyetik alınganlıkları, Curie-Weiss yasasına uyar. Bu yasaya göre,  $\theta$  önemli bir ifadeyi teşkil eder. Eğer  $\theta$  negatif ise malzeme antiferromagnetik; sıfır ise paramagnetik, pozitif ise ferromagnetik olduğu anlaşılır. Bu üç malzeme grubu için manyetik alınganlığın tersinin ( $1/\chi$ ),  $\theta$  ile

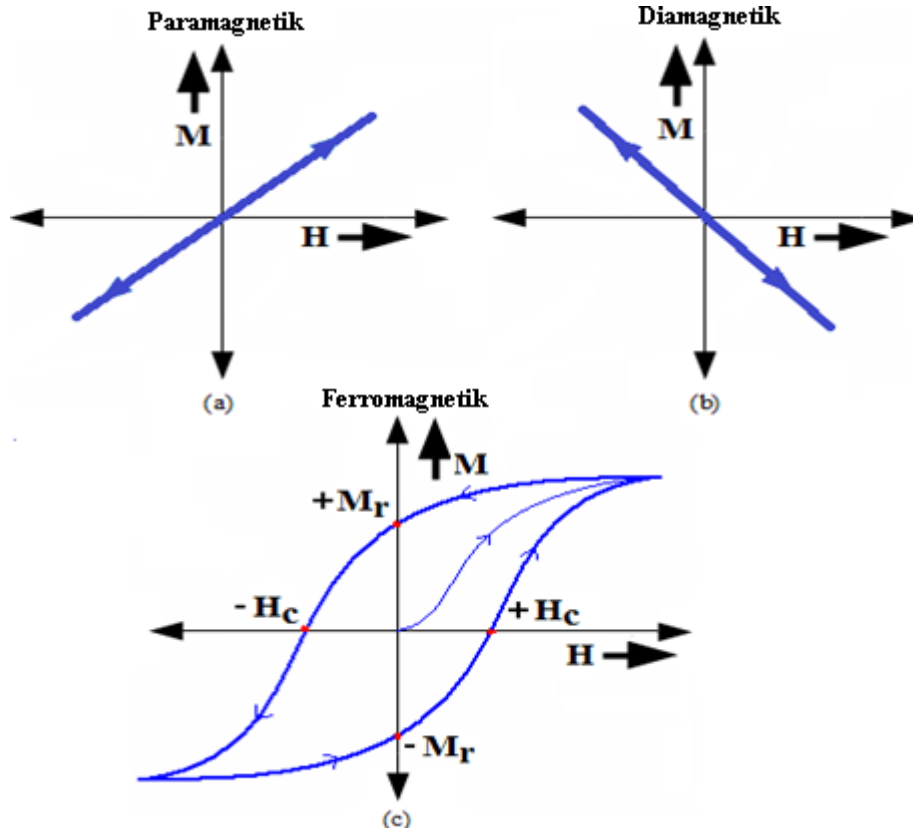
değişimi Şekil 2.10. b' de görülmektedir.  $T_C$  üstünde ferromagnetiklerin elektronik bant yapıları Şekil 2.11. a' da görülmektedir. Buna karşın  $T_C$  altında daha farklı olup Şekil 2.11.b' de görüldüğü gibidir. Örneğin, izole edilmiş Ni atomu ( $3d^84s^2$ ) elektronik konfigürasyonuna sahiptir. Metalik Ni de enerji bandı 3d orbitalinde  $E_F$  seviyesine kadar 9.46 elektron ile dolu iken üst üste binen 4s seviyelerinde ise 0.54 elektrona sahiptir. Ni paramagnetik durumdayken ( $T_C$  üstünde) spin-yukarı seviyeleri ile spin-aşağı seviyeleri eşit olarak doldurulur. Diğer taraftan Ni ferromagnetik durumdayken ( $T_C$  altında), manyetik alan spin-aşağı ve spin-yukarı seviyeleri arasında büyük bir fark yaratır. Bu fark uygulanan manyetik alanın şiddetine bağlıdır. Bu durumda spin-aşağı bandı tamamen 5 elektrona dolu iken, spin-yukarı bandında yalnızca 4.46 elektrona sahip olup, atom başına 0.54 elektron spininin çiftlenmemesine sebep olur.



Şekil 2.11. Ferromagnetik malzemelerin  $B=0$  (a) ve  $B \neq 0$  (b) durumunda elektronik bant yapıları (Markoç ve ark., 2007)

Ferromagnetik malzemeler, diğer manyetik malzeme gruplarından farklı olarak, kristal yapı içerisinde domain denen bölgelere sahiptirler. Her domain, aynı yönelimlere sahip manyetik momentler barındırır. Buda bu tür malzemelerin, kalıcı bir manyetizmaya sahip olmasını sağlar. Her domain, birbirinden domain sınırları veya duvarları ile ayrılmış olup, farklı yönelimlere sahip manyetik momentlere sahiptirler. Bu duvarlar, Bloch duvarları olarak bilinirler. Her domainin büyüklüğü yaklaşık  $50 \mu\text{m}$  civarında veya daha küçük iken, Bloch duvarlarının kalınlığı, yaklaşık  $100 \text{ nm}$  civarındadır. Manyetik alan olmadığında bu tür malzemelerin

domainleri içerisindeki manyetik momentler rastgele yönelmişlerdir. Bu, malzemenin sahip olduğu minimum serbest enerjiyi gösterir. Malzemenin ortalama manyetikleşmesi domain yapısıyla yakından ilişkilidir. Malzemeye manyetik alan uygulandığında, domain içerisindeki tüm manyetik momentler aynı yönde yönelime başlar. Uygulanan alan arttıkça, malzeme türüne bağlı olarak belirli bir alanda tüm domainler aynı yönde yönelmiş olurlar. Domainlerin büyümesi için domain sınırlarının ortadan kalkması gerekir, bu durumda manyetik alanın uyguladığı manyetik kuvvet devreye girer. Domain büyütme işlemi tamamlandıktan sonra, manyetik alanın daha da artırılmasıyla, domainler manyetik alan yönünde yönlendirilirler. Bu durumda malzeme doyum manyetizasyonuna ulaşmış olup, manyetik alandaki herhangi bir artış doyum manyetizasyonunu ( $M_S$ ) değiştiremez. Bu durumda malzemenin  $\mu_R$ ' si en küçüktür. Bu domainli yapılarından dolayı ferromagnetik malzemelerde, Şekil 2.12.c' de görüldüğü gibi manyetikleşme ve uygulanan alana bağlı olarak histerezis eğrisi oluşur.



Şekil 2.12. Paramagnetik, diamagnetik ve ferromagnetik malzemelerin alan bağımlılığı (Markoç ve ark., 2007)



Malzemeye uygulanan manyetik alan artırılarak  $M_S'$  e ulaşıldığında, uygulanan manyetik alan azaltılarak tekrar manyetizasyon azalmaya başlar. Uygulanan B alanı sıfır olduğunda malzemede kalıcı magnetizasyona ( $M_r$ ) ulaşılır.  $M_r'$  yi sıfıra getirmek için zıt yönde uygulanan manyetik alan değeri, manyetik koersivite (magnetic coercivity,  $H_C$ ) olarak bilinir. Histerezis eğrisinin alanı, her bir histerezis eğrisi tamamlandığında, malzemede kaybedilen enerjiyi gösterir. Malzemelerin  $H_C'$  si malzemenin mikro yapısına hassas bir özellik olup, bu mikro yapıya bağımlılık manyetik anizotropi olarak bilinir. Malzeme  $H_C'$  si, depo edilen bilgilerin silinmesi açısından, küçük olmalıdır. Diğer taraftan, dataların saklanması içinde büyük olması gerekir. Böyle malzemeler yarı-sert magnetler olarak bilinirler. Örneğin Ba,  $CrO_2$  ve  $\gamma-Fe_2O_3$  gibi spinel sert ferritler ve Co-Pt-Ta-Cr, Fe-Pt ve Fe-Pd gibi alaşımlar yarı sert magnetler olarak bilinirler.

Yumuşak magnetler düşük  $H_C'$  ye ve yüksek  $\mu_r'$  ye sahip olup, kolayca manyetikleştirilip, de-manyetikleştirilebilir. Bu tür malzemeler elektrik motorları, elektro magnetler, jeneratörler ve elektrikli cihazlarda kullanılırlar. Düşük karbon katkılı çelik, süper alaşım (%80 Ni-%5 Mo-%15 Fe), MnZn ferrite/ Ferroxcube A (%48  $MnFe_2O_4$ -%52  $ZnFe_2O_4$ ), Ferroxcube B (%36  $NiFe_2O_4$ -%64  $ZnFe_2O_4$ ) gibi malzemeler, bu gruba örnek olarak verilebilir.

Sert magnetler, yüksek  $H_C'$  ye ve yüksek  $M_r'$  ye sahip olup, aynı zamanda kalıcı magnetler olarak bilinirler. Otomobillerde, video ve ses kayıt cihazlarında, saatlerde, kulaklıklarda, bilgisayar donanımları gibi uygulamalarda kullanılırlar. Genellikle, geniş alanlı histerezislere sahiptirler. Örnek olarak Co-çelik,  $SmCo_5$ ,  $Nd_2Fe_{14}B$ , ferrit  $Ba_{0.6}Fe_2O_3$ , alaşım Cu-Ni-Fe (%60 Cu- %20 Ni-%20 Fe), alaşım ve Al-Ni-Co verilebilir. Ferromagnetik malzemeler, antiferromagnetik ve Ferrimagnetik olmak üzere iki alt gruba sahiptirler.

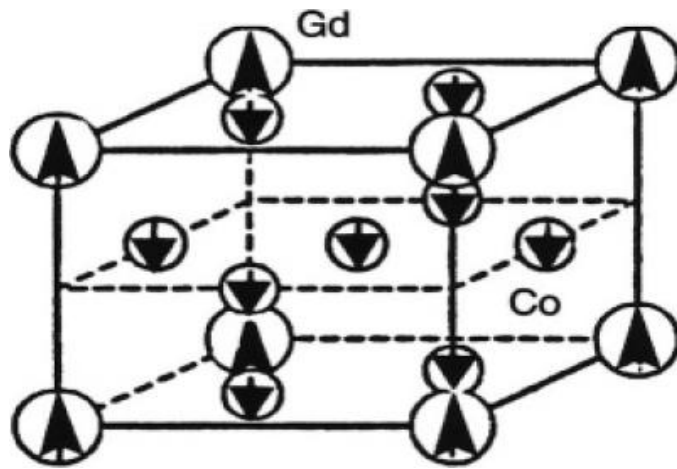
### 2.3.2.3.1. Antiferromagnetizma

Bu manyetik düzen grubunda, manyetik momentler 0 K' de, net manyetikleşme sıfır olacak şekilde, birbirine zıt olarak dizilirler. Böyle bir dizilimin temel sebebi, en

yakın komşu manyetik momentler arasındaki etkileşimlerdir. Bu etkileşim, daha önce de bahsettiğimiz değişim etkileşimidir. Bu durum için  $J_{AB} < 0$  olup, kristal örgü içerisindeki alt örgülerin herhangi birinde  $J_{AA}$  veya  $J_{BB}$  aynıdır. Ferromagnetiklerin manyetik spin momentleri birbirine zıt olduğunda, manyetik alınganlık küçük değerler alır. Antiferromagnetiklerin manyetik alınganlıkları, Neel sıcaklığında ( $T_N$ ) maksimum değerini alır. Bu sıcaklığın üstünde, malzeme paramagnetik duruma geçiş yapmıştır. Bu manyetik düzenin en güzel örnekleri, Mn, Cr, MnO, MnO<sub>2</sub>, CoO ve MnCl<sub>2</sub> v.b malzemelerdir.

### 2.3.2.3.2 Ferrimagnetizma

Ferrimagnetizma, antiferromagnetizmaya benzemekle beraber, bu manyetik düzen grubuna uyan malzemelerin, farklı atom veya iyonlarının spinleri birbirlerine anti-paralel olup, büyüklükleri aynı olmadığından, GdCo<sub>5</sub> örneğindeki gibi birbirlerini yok etmezler (Şekil 2.13). Böylece net manyetik momente sahip olurlar. Bu durum için  $J_{GdCo} < 0$  olup, kristal örgü içerisindeki alt örgülerin herhangi birinde  $J_{GdGd}$  ve  $J_{CoCo}$  değerleri birbirinden farklıdır. Neel sıcaklığının altında ferrimagnetik maddeler, ferromagnetikler gibi davranır. Manyetizasyonları, ferromagnetiklere nazaran daha küçüktür.  $T_N$  sıcaklığının, üstünde ise paramagnetikler gibi davranış sergilerler. Ferromagnetik malzemeler gibi,  $\chi'$  a manyetik alana bağımlılık gösterir.

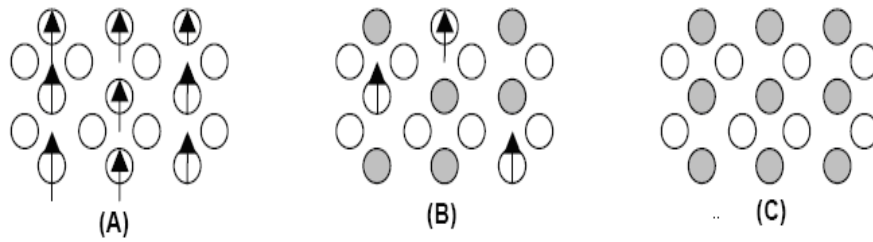


Şekil 2.13. GdCo<sub>5</sub> birim hücresinde manyetik momentlerin dizilimi (Bushcow, 2004)

Curie-Weiss yasasına uyan bu manyetik düzen grubu, iyi yalıtkan olup yüksek frekans transformatörleri gibi birçok cihazın uygulamasında kullanılmaktadırlar. Bu grubun en iyi bilinen örnekleri  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{Mn.Mg})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , yittriyum iron garnet (YIG) ve  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

#### 2.4. Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletkenler

Son yıllarda katıhal elektronik devrelerinde büyük değişimler olmuştur. Bunlar, en başta temel elektronik devre elemanlarının değişimi ve nihayetinde birçok devre elemanın tek yarıiletken çip (birleştirilmiş devre elemanı) içinde birleştirilmesidir. Manyetik materyal içeren temel devre elemanları artık geride kaldı (Prinz, 1990). Günümüz elektronik endüstrisinde yarıiletken ve manyetik materyaller içeren devre elemanları vazgeçilmezdir. Bu bağlamda, devre elemanlarının geliştirilmesi için yeni manyetik özellik gösteren yarıiletkenlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür özelliklere sahip yarıiletkenlerin yeni bir grubu, seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler (Diluted Magnetik Semiconductors, 'DMS') olarak bilinir. DMS yarıiletkenleri, Tablo 2.1' de verilen yarıiletkenlerin manyetik geçiş metali (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu v.b) ve nadir toprak elementleri (Gd, Eu, Er v.b) ile katkılandırılmasıyla elde edilir (Şekil 2.14). Bu tip yarıiletkenlerdeki manyetikleşme seviyesinin elektronik özellikleri değiştirmesi ve spin değişimi boyunca, yük taşıyıcıları ile yerel manyetik momentler arasında karşılıklı olan etkileşimler, en önemli olgulardandır.



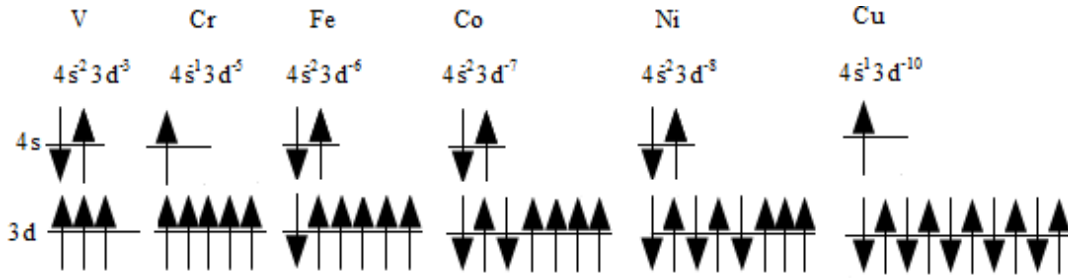
Şekil 2.14. Yarıiletkenlerin üç tipi: (A) manyetik elementlerin periyodik dizilimini içeren manyetik yarıiletkenler, (B) manyetik ve manyetik olmayan yarıiletkenler arasındaki alaşım, seyreltilmiş yarıiletkenler ve (C) manyetik olmayan yarıiletkenler.

ZnO ve GaN tabanlı DMS 'lerin, diğer DMS tabanlı gruplara nazaran (GaAs ve ZnTe) oda sıcaklığına kadar ferromagnetik özelliklerini korudukları, teorik olarak



spintronik aygıtlar için elverişlidir. ZnO, Mn ile katkılandırıldığında, Mn atomundaki iç geçişlerle ilgili soğrulma enerjileri, ZnO tetrahedral kristal alanı nedeniyle değişir. Bununla birlikte ZnO enerji geçiş seviyelerinde Mn nedeniyle etkilenir. Geçiş seviyelerinin özellikleri Mn' nın ZnO ile olan etkileşimine bağlıdır. İzole Mn' nın enerji seviyeleri ile ZnO ve GaN gibi kristal alan içerisindeki enerji seviyeleri Şekil 2.15' te görülmektedir. Şekilde verilen  $Mn^{+2}$  ( $d^5$ ) seviyelerinin ZnO s-p bantları ile hibritleşmesi ve d bantlarının genişlemesi beklenir.  $Mn^{+2}$ ' nin 3d bandı büyük ihtimalle yarısı 5 elektron tarafından doldurulmuş olup, diğer 5 durum boştur. Bu durumda dolu 5 seviye spin-yukarı ile diğer boş seviyeler spin aşağı arasında bir boşluk olacaktır. Diğer Fe, Co ve Ni gibi GM' ler için son bantlardaki (4s, 3d) durumları Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2. GM' lerin 3d ve 4s seviyelerine ait elektronik seviyeleri (Markoç ve ark., 2007)



#### 2.4.1. Seyreltilmiş manyetik yarıiletkenlerin manyetizmasını tanımlayan teorik modeller

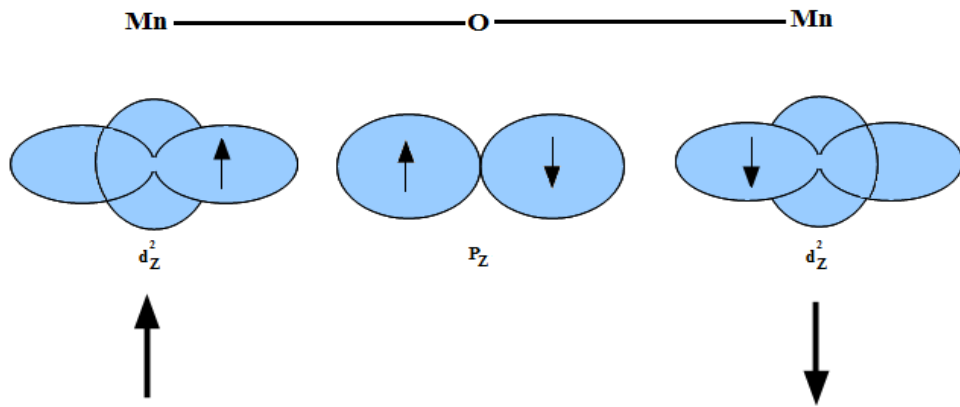
DMS'ler için en temel model, başlangıçta manyetik olmayan yarıiletkenlerin geçiş metalleriyle katkılandırılmasıdır. Böylece, katkılandırılan yarıiletken, elektron veya boşlukla katkılandırılmış gibi davranabilir. Örneğin, periyodik tablonun III-V grubu yarıiletkenlerinin, Mn ile katkılandırılmasıyla, manyetik iyonlar akseptör gibi, hollerin kaynağıymış gibi davranır. Lokalize manyetik spinlerin sayısı, genellikle taşıyıcıların sayısından daha azdır. DMS' lerdeki manyetik etkileşimler, sp-d değişim etkileşimiyle yürütülür. Bu etkileşim manyetik iyonların, taşıyıcılarla perdelenmesine neden olduğundan, çok büyük Faraday rotasyonuna ve sınırlı manyetik polaronlara neden olur. DMS materyallerinin, fiziksel davranışlarının açıklanması için birçok

model önerilmiştir. Teorisyenlerin çoğu, yarıiletken içerisinde aynı enerjiye sahip çiftlenmiş manyetik iyonların türünü ve malzeme parametrelerini değiştirerek, her atomik spin arasındaki etkileşim durum enerjisinin, ferromagnetik, antiferromagnetik veya spin camları mekanizmasına sebep olup, olmadığını tahmin edebilmek için uğraşmışlardır.

Manyetik-manyetik iyon etkileşimi veya geçiş metallerindeki d-d etkileşimi, ana sistemdeki (ZnO gibi) manyetik safsızlıkların yoğunluğuna bağlıdır. Manyetik iyonlar arasında spin-spin etkileşimine sebep olan, 4 mekanizma vardır. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKYY) etkileşmesinde s, p-d değişim etkileşimi, serbest elektronların polarize olmasına sebep olurken, Blombergen-Rowland etkileşiminde, bandın polarize olmasına neden olur. Her iki durumda da spin-spin etkileşimi, uyarılmış polarizasyondan kaynaklanır. Süper değişim (superexchange) ve çift değişim etkileşimleri durumunda ise, atomik boyutta pozitif iyon göbekleri (katyon) ile komşu anyonlar arasındaki geçişler olarak düşünülebilir.

#### 2.4.1.1 Süper değişim etkileşimi

Bazen, bileşik içerisindeki bileşenlerden birisi, manyetik dipole sahip iken, diğer bileşen manyetik özelliğe sahip olmayabilir. Bu durumda, bileşik içerisindeki iki manyetik bileşenin dalga fonksiyonları örtüşmemesine rağmen, bu tür bileşiklerin bir devamlı magnetizasyona sahip oldukları kabullenebilir.

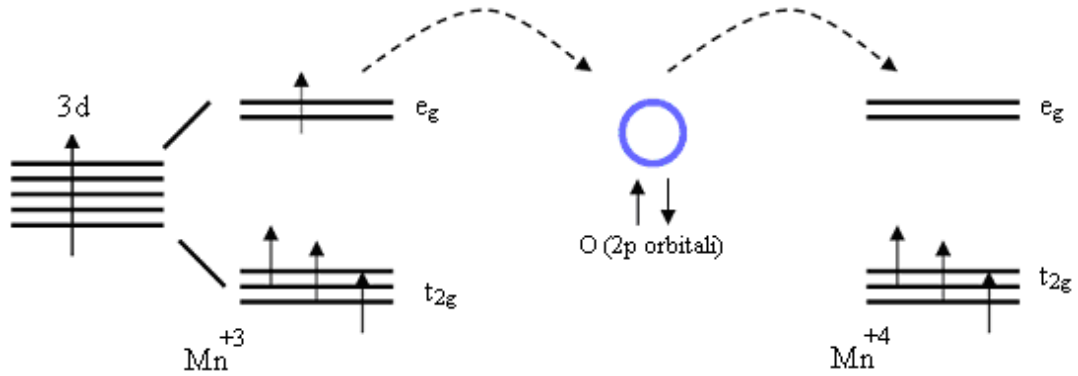


Şekil 2.16. MnO antiferromagnetik bileşiğinde süper değişim etkileşimi (Kramers, 1934)

Manyetik iyonların etkileşmesi, bir manyetik olmayan iyon aracılığı ile olur. Bu tür etkileşimlere, süper değişim etkileşimi denir. Etkileşim genellikle kuvvetli olup, antiferromagnetik iki katyonun manyetik olmayan anyon aracılığı ile etkileşmesini içerir. Örneğin MnO antiferromagnetik bileşiminde olduğu gibi (Şekil 2.16).

#### 2.4.1.2. Çift değişim etkileşimi

İlk kez, Clarence Zener (1951) tarafından bulunan bu manyetik etkileşim türü, farklı oksitlenme durumuna sahip iyonlar arasındaki etkileşimden kaynaklanabilir. Zener' in teorisine göre, iki enerji durumu kendi arasında değişim yapabilir. Aynı zamanda bu teori ferromagnetik ve antiferromagnetik malzemeler için önemli bir olgudur. Örneğin, aralarında 180 derece bağ açısı olan Mn-O-Mn sistemi düşünelim. Bu sistemde Mn  $e_g$  orbitalleri, O p orbitalleriyle direkt etkileşime girer. Burada Mn iyonlarından bir tanesi daha fazla elektrona sahiptir. Temel halde Mn iyonundaki elektronlar Şekil 2.17' deki gibi Hund kuralına göre dizilirler.



Şekil 2.17. Çift değişim etkileşimi (Zener, 1951)

Eğer O spin yukarı elektronunu  $Mn^{+4}$  'de bırakırsa, boş orbitali  $Mn^{+3}$  tarafından doldurulabilir. Bu değişim sonucunda, elektron spinini koruyarak komşu metal iyonları arasında hareket etmiş olur. Çift değişim mekanizması, atomlar arası hareket eden elektronun kabul edilen seviyedeki spinini değiştirmeden (Hund kuralını koruması için), hareketinin daha kolay olacağını öne sürmektedir. Elektronun atlayabilirliği (delokalize), kinetik enerjiyi azaltır. Böylece tüm enerjinin korunması,

komşu iyonların ferromagnetik dizilime sebep olabilir. Bu model yüzeysel olarak süper değişim mekanizması gibi olmakla beraber, süper değişim mekanizmasında aynı değerlik elektronu sayısına sahip ferromagnetik veya antiferromagnetik atomlar söz konusu iken, çift değişimde atomlar farklı sayıda değerlik elektronuna sahiptirler.

#### 2.4.1.3. Ruderman-kittel-kasuya-yoshida mekanizması

DMS sistemlerindeki manyetik davranışların anlaşılması için ilk yaklaşımlar, yerel manyetik momentlerin birbirleriyle etkileşiminin RKKY modeline dayandığı varsayılmıştır. Bu model orijinalde, özellikle serbest yük taşıyıcı yoğunluğunun fazla olduğu durumlarda iletkenlik elektronları aracılığıyla metallerin çekirdek spinleri arasındaki etkileşimleri açıklamak için geliştirilmiştir. Dolayısıyla DMS' lerdeki iyon-iyon etkileşimlerini tanımlamak için, gerçekte uygun olmamakla beraber, metal ve yüksek dejenere yarıiletkenlerde yük taşıyıcıları ile perdelenmiş iyonlar arası spin etkileşimlerinin temelini oluşturmaktadır. RKKY etkileşimi, birinci dereceden pertürbe olan s-d hamiltoniyeniyle tanımlanan, bant elektronları ile manyetik iyonlar arasındaki değişim çiftlenmesine dayanmaktadır. Bu çiftlenim, en yakın manyetik iyonlar veya en yakın komşu manyetik iyonlar arasında, etkileşen atomların dağılımına bağlı olarak paralel (ferromagnetik) veya anti paralel (antiferromagnetik) dizilime neden olur. PbSnMnTe bileşiğindeki ferromagnetizma, Mn spinleri ile lokalize olmayan taşıyıcılar arasındaki RKKY etkileşimi kullanılarak açıklanmıştır (Story ve ark., 1986). Buna rağmen, eğer taşıyıcılar Mn-d seviyelerinden kaynaklanıyor ve lokalize iseler (serbest elektronlar gibi değilseler). Bu durumda RKKY etkileşimi doğru olmayabilir.

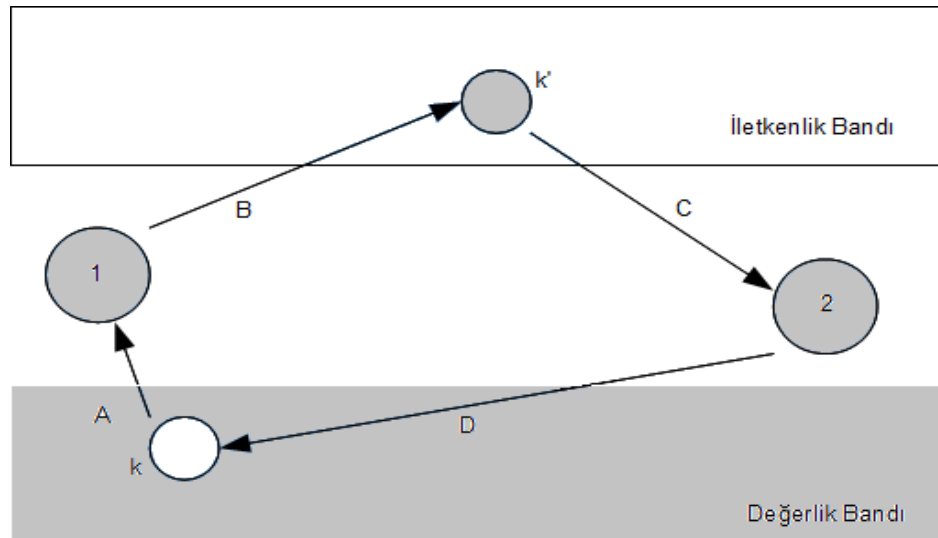
#### 2.4.1.4. Blombergen-rowland mekanizması

Bu mekanizma iletkenlik bandındaki s orbitali elektronu ve değerlik bandı p-orbitali elektronun aracılığıyla, iki iyonun etkileşmesinden kaynaklanan, spin bağımlı kinetik değişim etkileşimiyle, bu iki iyonun spinlerinin çiftlenmesi işlemidir. Bu mekanizma, süper değişim mekanizmasından farklı olarak, elektron ve iyonların



konumu arasındaki özellikler ve boş iletkenlik bandına geçişleri farklıdır. Şekil 2.18' de bu mekanizmanın işleyişi görülmektedir.

Bu mekanizma, süper değişim mekanizmasından daha az gerçekleşebilme olasılığına sahiptir. Çünkü özellikle geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerde, elektronun geçiş yolu çok karmaşıktır. Bu etkileşim, N tane elektrona sahip bir iyon ile N+1 elektrona ve değerlik bandındaki p orbitaline ait bir hole sahip diğer bir iyon arasındaki etkileşimi temsil etmektedir. Bu holün, iyonik d kabuğuna transfer edilen elektron tarafından yaratıldığı düşünülebilir. İletkenlik bandındaki belirsiz elektronun iletkenlik bandına, d kabuğu tarafından geçtiği anlaşılır. İkinci geçişten sonra (B geçişi), ara durum iki bandın arasında N tane elektrona sahip iki iyon, değerlik bandında bir hol ve iletkenlik bandında da bir elektrondan meydana gelir. Ya da bir iyon N-1, diğeri N+1 elektrona sahip, değerlik bandı holsüz ve iletkenlik bandı elektronsuz bir durumdan oluşabilir. Bu ara durum, ferromagnetik d-d etkileşimine teşvik edebilir. Hatta  $Mn^{+2}$  iyonu için bile bu etkileşim gerçekleşebilir. Buna rağmen, bu mekanizmanın, süper değişim mekanizmasından bir derece daha az etkili olduğu gözlenmiştir (Kacman, 2001). Bu etkileşimin, küçük yasak bant aralığına sahip bileşikler için daha etkili olabileceği beklenebilir.



Şekil 2.18. Blomberg-rowland etkileşiminde temel geçişler (Markoç ve ark., 2007)

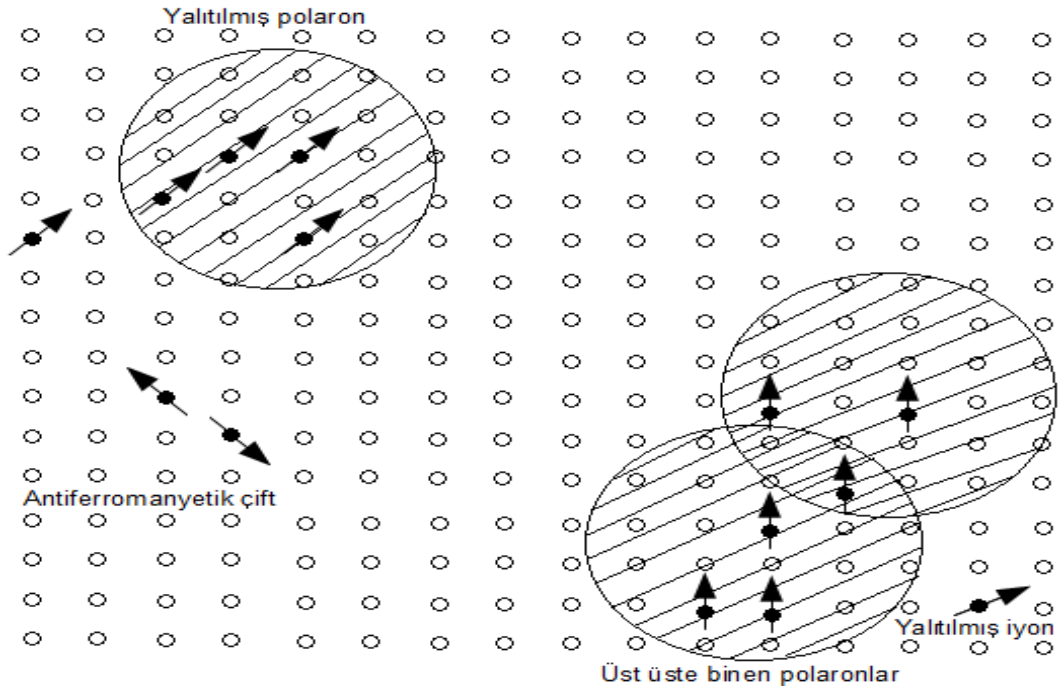
#### 2.4.1.5. Zener ve ortalama alan (mean-field) davranışları

Taşıyıcı yoğunluğu metallere daha düşük durumlar için, Dietl ve arkadaşları Mn-katkılı III-V ve II-IV DMS' lerde, çift veya RKKY etkileşimlerinin, taşıyıcıların neden olduğu ferromagnetizmayı açıklayamamasını göstermiştir. Bu durum için Zener, tetrahedral yapıya sahip yarıiletkenlerde ferromagnetik etkileşimlerin, serbest yük taşıyıcıları tarafından perdelenmesi mantığına dayanan modeli önerilmiştir. Zener modelinde, komşu Mn atomlarının d kabukları arasındaki direkt değişim (süper değişim) yarı dolu Mn d kabukları nedeniyle d kabuğu spinlerinin antiferromagnetik dizilimine neden olur. Diğer taraftan, iletkenlik elektronları ile spinlerin direkt olmayan çiftlenimi, tamamlanmamış d orbital spinlerinin ferromagnetik çiftlenişine sebep olur. Benzer biçimde ortalama alan teorisi yaklaşımı, malzemelerdeki serbest hollerle perdelenen Mn atomlarının, lokal manyetik momentleri arasındaki etkileşim aracılığıyla ferromagnetizmanın meydana geldiğini ileri sürmektedir. Spin-spin etkileşiminin de, uzun mesafelerde etkili olduğu zannedilmektedir. Bu da ortalama alan yaklaşımının kullanımına izin vermektedir. Mn iyonlarının dağılımından dolayı, ortalama alan teorisi etkin spin yoğunluğunu hesaplar. Direkt Mn-Mn etkileşimi antiferromagnetik olacak biçimde  $T_C$  sıcaklığı, belirli Mn yoğunluğuna ve hol konsantrasyonuna sahip bir materyal için (Mn akseptörlerinin veya katkı edilen akseptör seviyesinin yoğunluğundan elde edilir), ferromagnetik ve antiferromagnetik etkileşimlerinden daha etkili olanına göre belirlenir.

RKKY etkileşimi ile ortalama alan Zener modeli karşılaştırıldığında, Zener modeli, ana sistemdeki (ZnO) spin-yörünge çiftlenimi ile ilgili taşıyıcılarla perdelenmiş değişim etkileşiminin anizotropisini dikkate alır. Bu modelde,  $T_C$ ' nin büyüklüğünün belirlenmesinde değerlik bandındaki spin-yörünge etkileşiminin önemini ve p-tipi ferromagnetik yarıiletkenlerde kolay eksen yönünü açıklar. Bu modele dayanılarak, GM katkılı p-tipi ZnO ve GaN yarıiletkenlerinin ferromagnetik en etkin DMS üyeleri olduğu tahmin edilmiştir.

Yukarıda anlatılan modellere ek olarak, Mn manyetik momentlerin diziliminin söz konusu materyaldeki taşıyıcılardan kaynaklanmadığını, fakat lokalize GM

safsızlıklarından kaynaklandığını savunan alternatif modeller vardır (Berciu ve ark., 2001; Kaminski ve ark., 2001). Bundan ziyade, DMS' lerdeki ferromagnetizmanın bağlı manyetik polaronların sızmasından kaynaklandığını açıklayan diğer modellerde mevcuttur (Dietl ve ark., 2002; Kaminski ve ark., 2001; Warnock ve ark., 1985). Bağlı manyetik polaronlar sızması, lokalize taşıyıcıların sebep olduğu spin polarize manyetik momentlere dayanmaktadır. Olayın temeli Şekil 2.19' da gösterilmiştir. Polaronların lokalize holleri, kendilerini çevreleyen GM safsızlıkları üzerine etkimesiyle oluşan manyetik alan, bütün spinlerin dizilmesine sebep olur. Curie sıcaklığından daha yüksek durumlarda, yalıtıkana geçiş yük taşıyıcılarının (genellikle holler) lokalize olmasından kaynaklanır. Sıcaklık düştükçe, reaksiyon mesafesi büyür. Curie sıcaklığının altında, komşu manyetik polaronlar üst üste biner ve manyetik safsızlıklarla reaksiyon vererek, çiftleşmiş manyetik polaronları oluşturur.



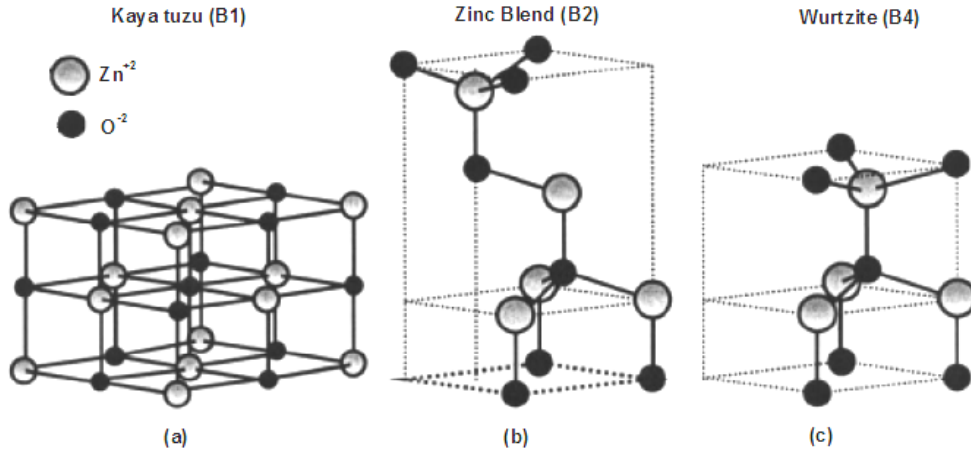
Şekil 2.19. Manyetik polaronlar (Coey ve ark., 2005)

Bu tip manyetik polaronların büyüklüğü, numune boyutlarıyla kıyaslanabilecek boyutlara gelince, ferromagnetik geçiş gözlemlenir. Bu modelde genellikle birçok elektronik oksitlerde olduğu gibi, düşük taşıyıcı yoğunluğuna sahip materyaller için daha ilgi çekicidir. Bağlı polaron modeli hem p-tipi hemde n-tipi materyallere

uygulanabilir (Das Sarma ve ark., 2003). Lokalize hollerin direkt değişim etkileşimleri antiferromagnetik olmasına rağmen, bağlı manyetik polaronlar yüksek konsantrasyonlu manyetik safsızlıklar durumunda ferromagnetik olabilirler. Bu, yalıtkan veya yarıiletkenlerde Mn iyonlarının ferromagnetik dizilimine sebep olabilir. Şekil 2.19, manyetik iyonların orbital yarıçapı yeteri kadar büyük ve manyetik iyon konsantrasyonu  $x=0,1$  yakın olduğu durumlar için tasarlanmıştır. Burada manyetik katyonlar küçük dairelerle gösterilip, Oksijen ise belirtilmemiştir. İşgal edilmeyen  $O_2$  durumları kare ile gösterilmiştir.

### 2.5. En Çok Çalışılan ZnO Tabanlı Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletkenler

Deneysel olarak, Mn katkılı p-tipi ZnO ve Co katkılı n-tipi ZnO tabanlı DMS sistemlerinde oda sıcaklığı üstü ferromagnetik davranış tahmin edildiği için, en çok çalışılan grup, ZnO tabanlı DMS materyali olmuştur. Bunun birçok sebebi vardır. Bunlar; (1) ZnO oda sıcaklığında geniş yasak bant aralığına (3.3 eV) sahiptir. Geniş bant aralığına sahip malzemeler, yüksek kırılma voltajı, düşük gürültü üretme, yüksek güç harcama ve yüksek elektrik alana dayanıklılık gibi özelliklere sahiptirler. (2) GM' lerinin ZnO sistemindeki çözünürlükleri %35' e kadar çıkmaktadır. Bu, spintronik materyaller için çok önemli bir özelliktir.



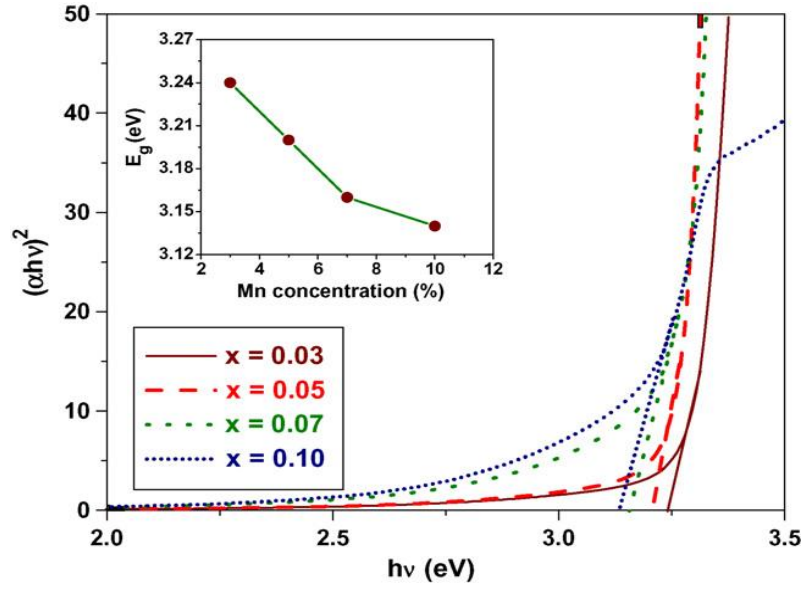
Şekil 2.20. Mümkün ZnO kristal yapıları; (a) Kübik NaCl (kaya tuzu) yapısı (B1), (b) hegzagonal Zinc blend yapısı (B2), (c) hegzagonal wurtzite yapı (B4) (www.sciencedirect.com)

(3) ZnO yüksek eksitonik bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir. Bu sayılan özelliklerden dolayı ZnO, birçok spintronik ve optik devre elemanları için vazgeçilmezdir. Genel olarak, elde edilen ZnO ince filmleri n-tipi özelliklere sahiptirler. ZnO, wurtzite hekzagonal yapı ( $P6_3mc$ , uzay grubu B4) biçiminde kristalleşir. Bununla birlikte, kübik kaya tuzu yapısında (B1) veya Hekzagonal zinc-blend yapısında (B2) da kristalleşebilir. Termodinamik olarak bulk (hacimli) kristallerde en son yapı stabil değildir. Bu yapılar Şekil 2.20' de görülmektedir.

ZnO yapısı  $Zn^{+2}$  ve  $O^{-2}$  alt örgülerinin birleşimi ile kolaylıkla oluşturulabilir. Bu yapıda her iyon, diğer 4 iyon tarafından tetrahedral yapıda kristalleşir. Yapı, birim hücre başına 4 atom olacak biçimde, hekzagonal bravais örgüye sahiptir. Bu örgü özelliklerine sahip yapı Şekil 2.20.c' de verilmiştir. Tetrahedral alan ZnO yapısının hekzagonal eksenlere göre polar olmasına neden olur. Bu özellik, ZnO yapısının piezoelektrik ve devamlı polarizasyona sahip olmasını sağlamaktadır.

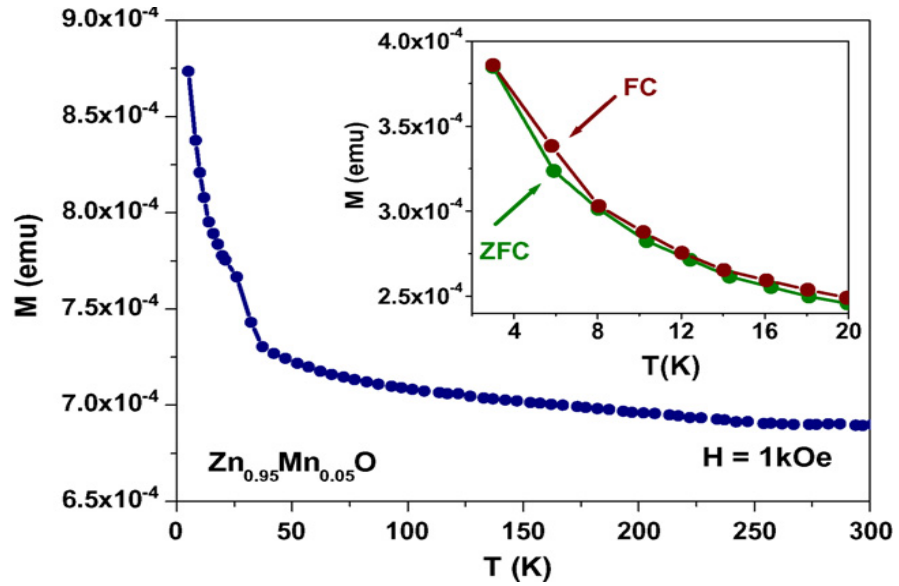
### 2.5.1 Mn katkılı ZnO tabanlı seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler

Kimyasal püskürtme yöntemiyle, hava atmosferinde ve 450 °C altta sıcaklığında hazırlanan, %3, %5, %7 ve %10 Mn katkılı ZnO ince filmlerde, c örgü parametresi katkı miktarıyla orantılı olarak artarken,  $K_B$  azalmıştır.  $E_g$  Mn konsantrasyonu arttıkça, azalmıştır (Şekil 2.21). Bu malzemelerden  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$  ince filminin kOe manyetik alandaki M-T eğrisi, Şekil 2.22' de görülmektedir. Bu şekle göre eğri, Curie-Weiss davranışı göstermiştir. Bu eğrideki düşük sıcaklık bölgesindeki geçiş, film içinde ikincil bir faz ( $Zn_{2-x}Mn_xO_3$ ) olduğunu işaret ediyor.

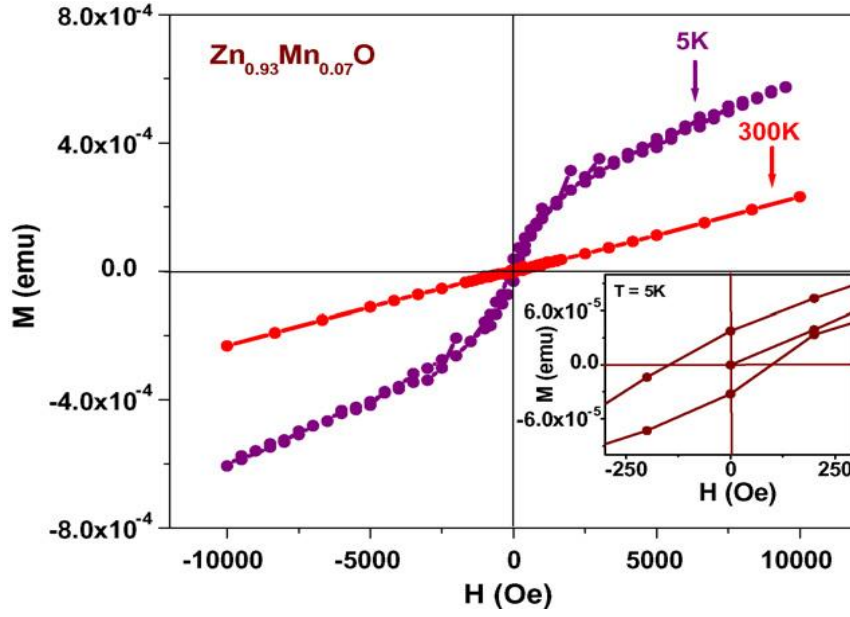


Şekil 2.21.  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinde  $(\alpha hv)^2$  ile  $(hv)$  değişimi ve  $E_g$  ile Mn katkı oranının değişimi (Singh ve ark., 2009)

Bu şekil içerisine yerleştirilmiş FC (field cooling) ve ZFC (zero field cooling) eğrisi ise bu spinel fazı doğrulamaktadır. Bu malzemeler oda sıcaklığında, Şekil 2.23' de görüldüğü gibi ferromagnetik özellik yoktur. Fakat 5 K' de azda olsa ferromagnetik davranış görülmüştür (Singh ve ark., 2009).



Şekil 2.22.  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$  ince filminin 1 kOe manyetik alandaki M-T (FC ile ZFC bağımlı) eğrilerinin değişimi (Singh ve ark., 2009)

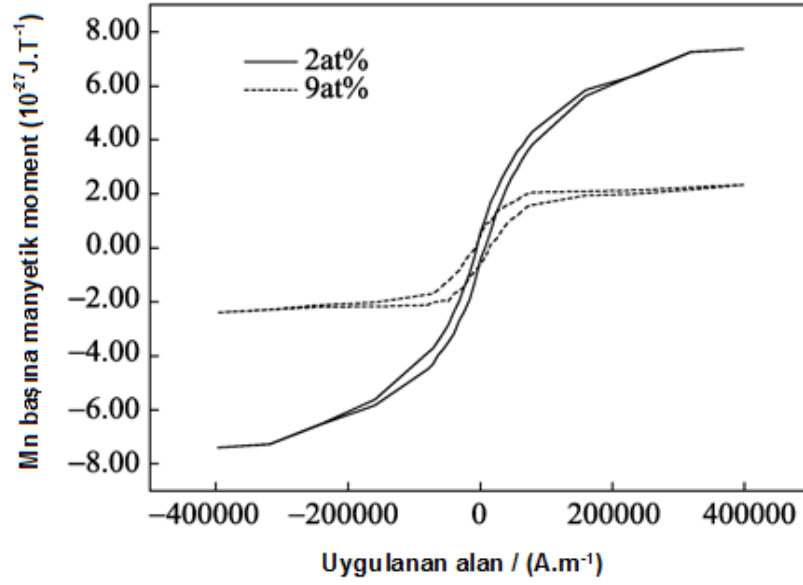


Şekil 2.23.  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filminin 5 ve 300 K' deki M-H eğrileri (Singh ve ark., 2009)

DC MS yöntemiyle, Ar-O<sub>2</sub> karışımı ortamında ve oda sıcaklığında, cam alttaş üzerine hazırlanan, %1-13 Mn katkılı ZnO ince filmlerde, d örgü parametresi, katkı miktarıyla orantılı olarak artarken,  $K_B$  azalmıştır. Bu değişimler Çizelge 2.3' te görülmektedir. Bu malzemelerin hemen hemen hepsinde, oda sıcaklığı ferromagnetik davranış gözlemlenmiş olup, oda sıcaklığında en kuvvetli ferromagnetik özellik %2 Mn katkılı olanda gözlemlenmiştir (Wang ve ark., 2010). Şekil 2.24' te %2 ve %9 Mn katkılı filmlerin M-H eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerden filmlerin oda sıcaklığında ferromagnetik olduğu açıktır.

Çizelge 2.3. DC-MS yöntemiyle hazırlanan  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinde katkı miktarıyla c örgü sabiti ve  $K_B$  değişimi (Wang ve ark., 2010)

Mn Katkı oranı (%)	Örgü sabiti (d/nm)	Kristal büyüklüğü (nm)
0	0.2633	27.4
1	0.2661	22.1
2	0.2648	23.6
4	0.2670	22.1
9	0.2682	11.7
13	0.2676	23.6



Şekil 2.24. %2 ve %9 Mn katkı Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O ince filmlerinin 300 K' deki M-H eğrileri (Wang ve ark., 2010)

Farklı teknikler ve hazırlanma koşulları ile üretilen Mn katkı ZnO filmlerinin özellikleri, manyetik davranışları ve hazırlanma koşullarına ait bilgiler Çizelge 2.4' te verilmiştir.



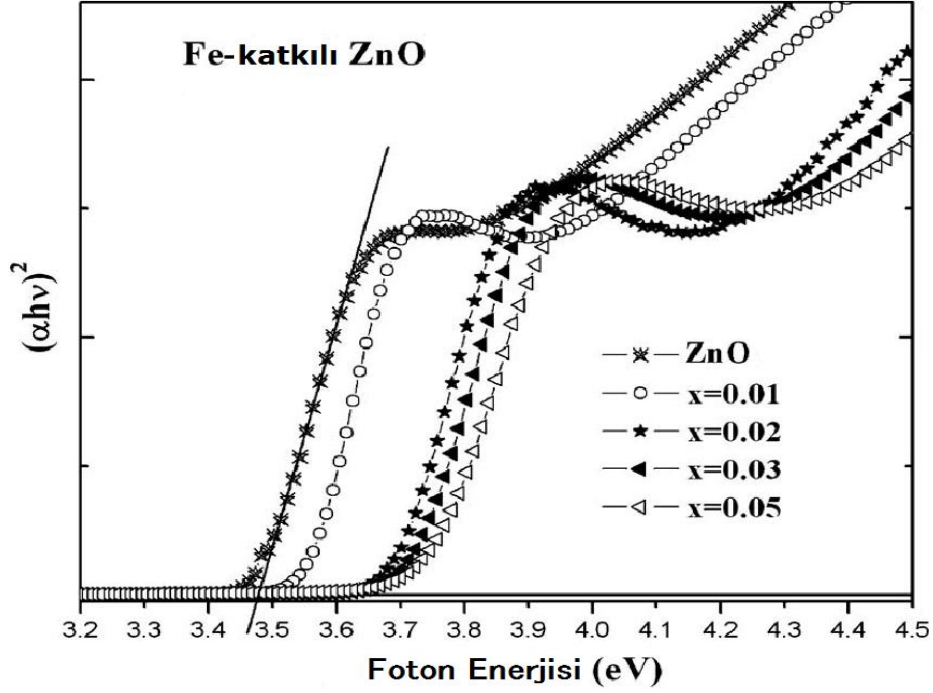
Çizelge 2.4. Bazı Mn katkılı ZnO DMS malzemelerinin hazırlanma koşulları ve manyetik özellikleri

Mn miktarı	İnce film (Alttas) veya bulk	Yapım tekniği	Büyütme sıcaklığı (°C) ve ortamı	Tavlama sıcaklığı ve ortamı	T <sub>C</sub>	Referans /Oda sıcaklığı ferromagnetizma*
x≤0.36	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PLD	610, O <sub>2</sub>	-----	-----	Tiwari ve ark., 2002/Yok Paramagnetik
x=0.022	Kuvars	PLD	400, O <sub>2</sub>	-----	>425K	Sharma ve ark., 2003/Var Ferromagnetik
x≤0.30	Silikon	Sol-jel	500, O <sub>2</sub>	600~700, N <sub>2</sub>	39K	Kim ve ark., 2004/Yok Paramagnetik
x≤0.05	Bulk	Katihal yöntemi	400, O <sub>2</sub>	500 ~900 hava veya vakum	45K	Zhang ve ark., 2005/Var Ferromagnetik
x=0.26	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PLD	700~800, O <sub>2</sub> (10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-3</sup> Torr)	-----	45K	Shim ve ark., 2006/Var Ferromagnetik
x≤0.15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	RF-MS	450, Ar-O <sub>2</sub> karışımı	-----	-----	Elanchezhiyan ve ark., 2008/Var, Ferromagnetik
x≤0.10	Cam	Kimyasal püskürtme	450, hava	-----	-----	Singh ve ark., 2009/Yok Paramagnetik
x≤0.13	Cam	DC-MS	Oda sıcaklığı, Ar-O <sub>2</sub> karışımı	-----	-----	Wang ve ark., 2010/Var Ferromagnetik
-----	Silikon	Kimyasal Depolama	820, hava	600, hava	-----	Chang ve ark., 2011/Var Ferromagnetik
x=0.26	Si (100) Si (111)	RF-MS	450, Ar-O <sub>2</sub> karışımı	-----	-----	Gopalakrishnan ve ark., 2012/Var, Ferromagnetik

### 2.5.2 Fe katkılı ZnO tabanlı seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan, x≤% 8 Fe katkılı ZnO nano kristallerde E<sub>g</sub>, katkı oranının artmasıyla artmıştır (Şekil 2.25). Bu şekilde görüldüğü gibi, bandın soğurma kenarının enerji değeri (eV) artmaktadır. Oda sıcaklığında ferromagnetik özellik gözlemlenmiştir (Parra-Palomino ve ark., 2008).

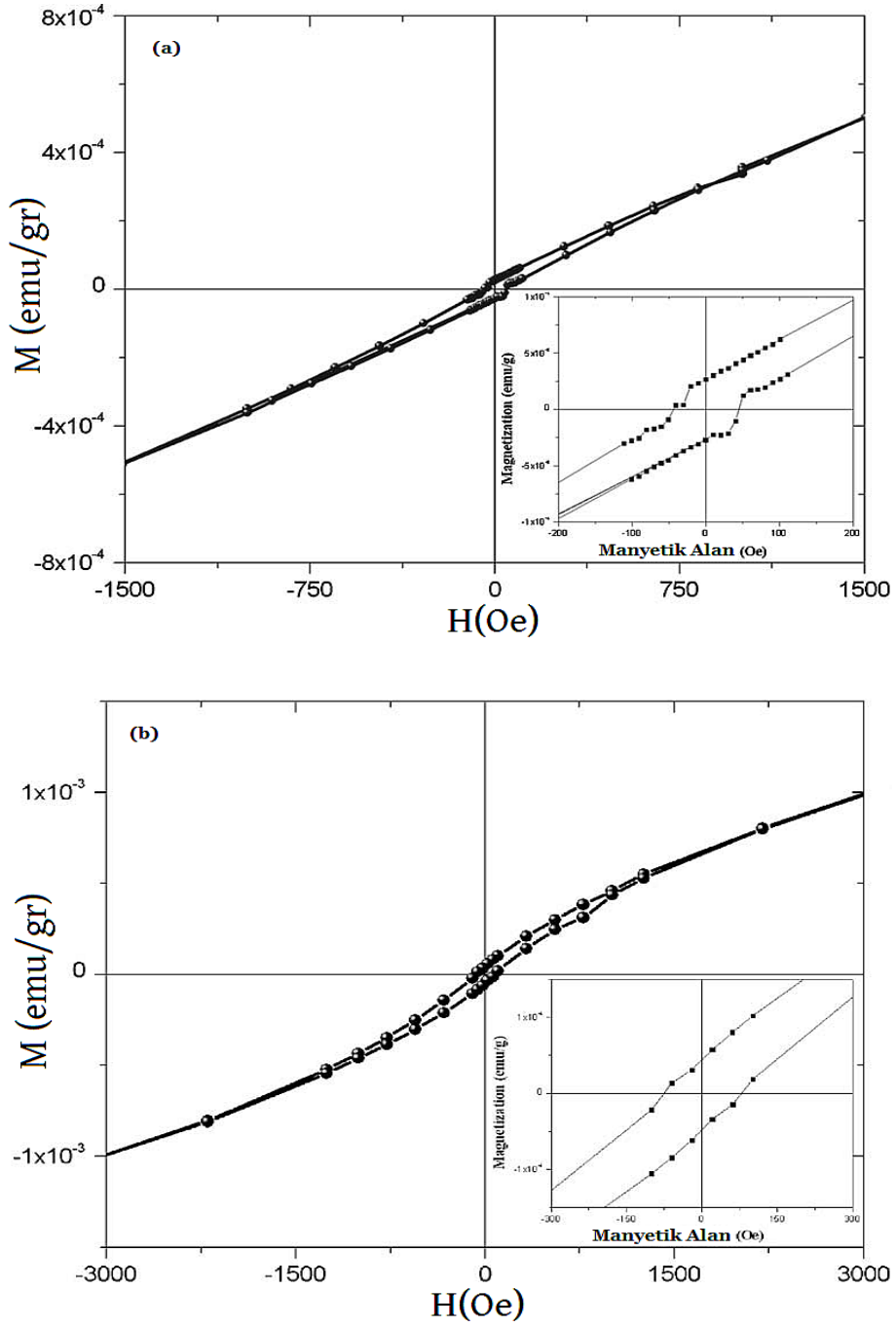
Yapılan manyetik ölçümlerden, oda sıcaklığında ferromagnetik davranış gözlemlenmiştir (Şekil 2.26.a ve 2.26.b). Bu nanokristallerde  $T_C$  'nin, 450 °C üstünde olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2.25.  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ince filmlerinde  $(\alpha hv)^2$  ile  $(hv)$  değişimi (Parra-Palomino ve ark., 2008)

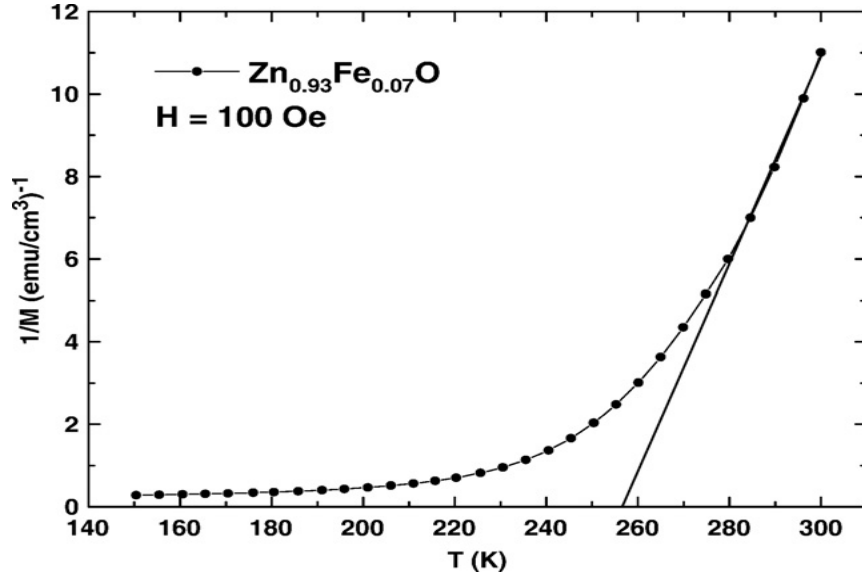
Şekil 2.26.a oda sıcaklığında 24 saat bekletilen çözültiden hazırlanan %5 Fe katkılı ZnO nano kristallere ait ferromagnetik histerezis görülmekteyken, Şekil 2.26.b' de oda sıcaklığında 15 gün bekletilen çözültiden hazırlanan %8 Fe katkılı ZnO nano kristallere ait daha net ferromagnetik histerezis görülmektedir. Bu durum, çözültinin bekletilme süresinin, daha net ferromagnetik davranışa sebep olduğunu göstermektedir.

Kimyasal püskürtme yöntemiyle oksijen atmosferinde ve 450 °C alttaş (cam) sıcaklığında, farklı oranlarda hazırlanan %3, %5, %7, %10 ve %15 Fe katkılı ZnO ince filmlerde,  $K_B$  ve  $E_g$ , katkı oranıyla orantılı olarak artmıştır. Bu ince filmlerde baskın olarak paramagnetik özellik gözlemlenmiştir (Soumahoro ve ark., 2010). Düşük Fe katkı oranları için hiçbir safsızlık görülmezken, yüksek katkı oranlarında,  $Fe_2O_3$  fazı gözlemlenmiştir. Filmlerinin  $T_C$  'si 265 K civarındadır (Şekil 2.27). Buna rağmen, oda sıcaklığında ferromagnetik özellik görülmemiştir.

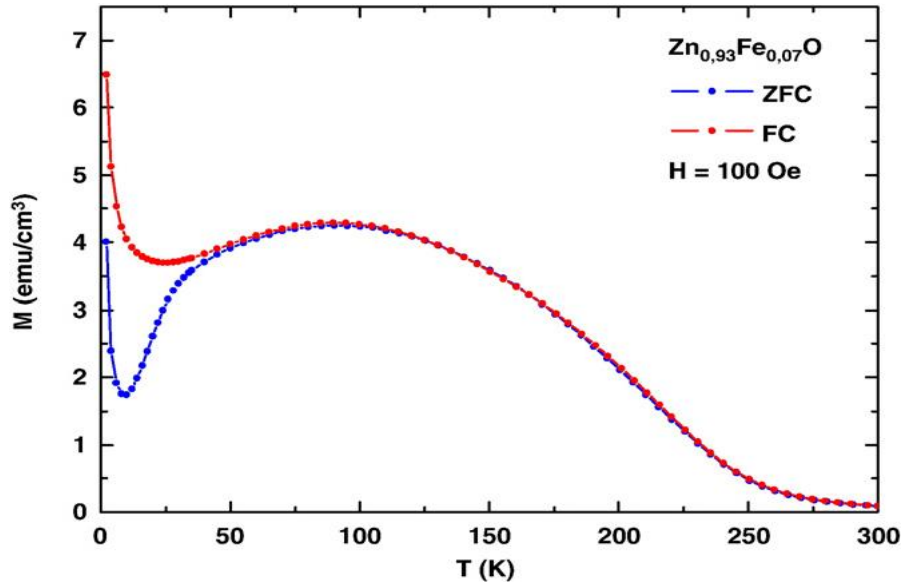


Şekil 2.26. %5 Fe katkılı ZnO (a) ve %8 Fe katkılı ZnO (b) nano kristallerin oda sıcaklığındaki M-H eğrileri (Parra-Palomino ve ark., 2008)

Düşük sıcaklıklarda FC ve ZFC eğrileri arasındaki fark, yapı içerisinde spinel bir fazın olduğunun göstergesidir. Şekil 2.28' de 0.1 T manyetik alanda, FC ve ZFC eğrilerini görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda eğriler arasındaki fark, 5 K' de ölçülen M-T eğrileri ferromagnetik olduğunu yansıtır (Şekil 2.29). Şekil 2.29 bu örneklerin,

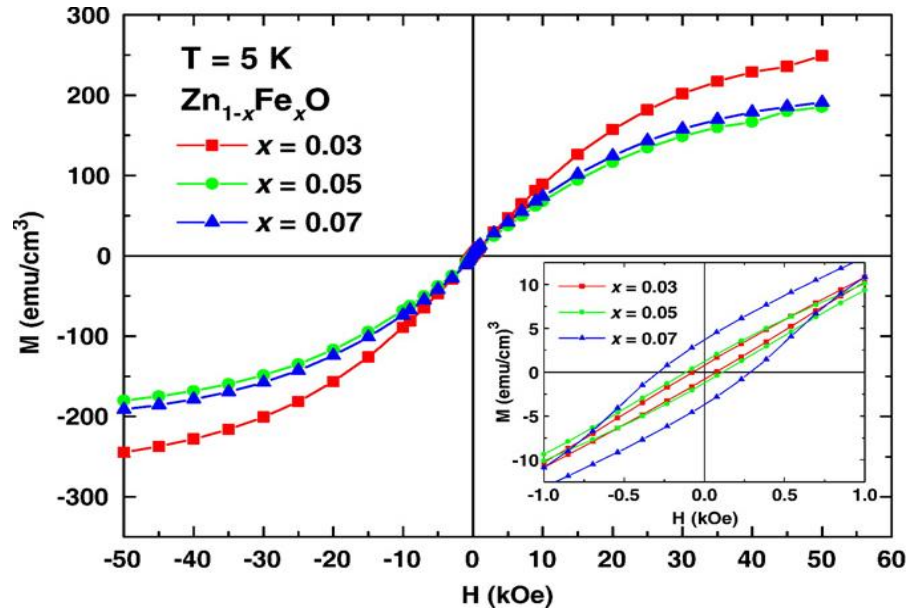


Şekil 2.27.  $Zn_{0.93}Fe_{0.07}O$  ince filminin 100 Oe manyetik alandaki  $1/M$ -T eğrisinin 150-300 K arası değişimi (Soumahoro ve ark., 2010)



Şekil 2.28.  $Zn_{0.93}Fe_{0.07}O$  ince filminin 100 Oe manyetik alandaki M-T (FC ile ZFC bağımlı) eğrilerinin değişimi (Soumahoro ve ark., 2010)

M-H eğrilerini elde etmek için, farklı alanlar uygulanarak (Büyük eğri için 60 kOe, bu eğri içine yerleştirilen küçüğüne 1kOe alan uygulanmıştır.) ölçüldüğünü göstermektedir. Buna göre, en iyi ferromagnetik eğri %7 Fe katkılı ZnO filminde, gözlemlenmiştir.



Şekil 2.29.  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ince filminin farklı manyetik alanlardaki M-H eğrilerinin değişimi (Soumahoro ve ark., 2010)

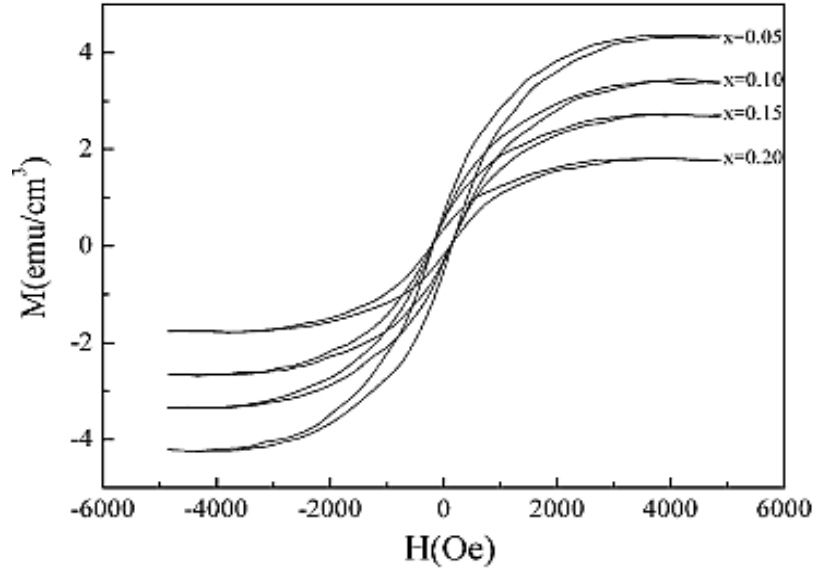
Birçok farklı yöntem ve hazırlanma koşulları ile üretilen Fe katkılı ZnO filmlerinin, ferromagnetik davranış göstermeleri katkı oranına, tavlama koşullarına ve ortamına bağlı olduğu Çizelge 2.5' ten görülmektedir. Bu çizelge, aynı zamanda üretilen malzemelerin manyetik davranışlarını ve özelliklerini de içermektedir.

Çizelge 2.5. Bazı Fe katkılı ZnO DMS malzemelerinin hazırlanma koşulları ve manyetik özellikleri

Fe miktarı	İnce film (Alttas) veya bulk	Yapım tekniği	Büyütme sıcaklığı (°C) ve ortamı	Tavlama sıcaklığı ve ortamı	$T_C$	Referans /Oda sıcaklığı ferromagnetizma*
$x \leq 0.05$	Bulk	MA	Oda sıcaklığı, Ar	-----	<600 K	Lin ve ark., 2007/Var Ferromagnetik
$x \leq 0.08$	Cam	Sol-gel	Oda sıcaklığı, Hava	-----	<450 K	Parra-Palomino ve ark., 2008/Var, Ferromagnetik
$x \leq 0.034$	Cam	RF-MS	350~500, Ar (1m Torr)	----- --	-----	L.M. Wang ve ark., 2009/Var, Ferromagnetik
$x \leq 0.15$	Cam	Kimyasal püskürtme	450, O <sub>2</sub>	-----	265 K	Soumahoro ve ark., 2010/Yok
$x \leq 0.025$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	PLD	300~600 O <sub>2</sub> (10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-5</sup> Torr)	450, O <sub>2</sub> (10 <sup>-5</sup> Torr)	-----	Chattopadhyay ve ark., 2011/Var, Ferromagnetik

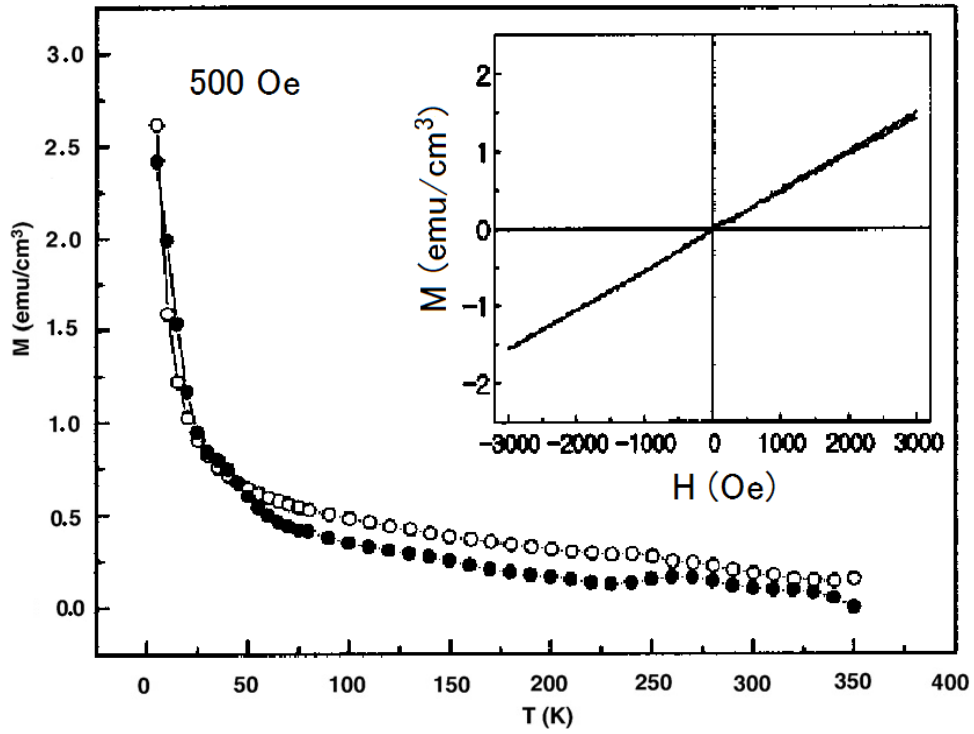
### 2.5.3. Co katkılı ZnO tabanlı seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler

Sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle 650 °C hava ortamında Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100) alttaş üstüne hazırlanan %5, %10, %15 ve %20 Co katkılı ZnO ince filmlerde, ferromagnetik özellik gözlemlenmiş olup, ferromagnetik davranış, katkı oranıyla orantılı olarak azalmıştır (Şekil 2.30). Kristallerin yönelim miktarına ve oksijen eksikliğine bağlı olarak, ferromagnetik davranış artmıştır (Li ve ark., 2010). Şekil 2.30' da görüldüğü gibi en kuvvetli ferromagnetik davranış %5 Co katkılı ZnO ince filmde alınmıştır.

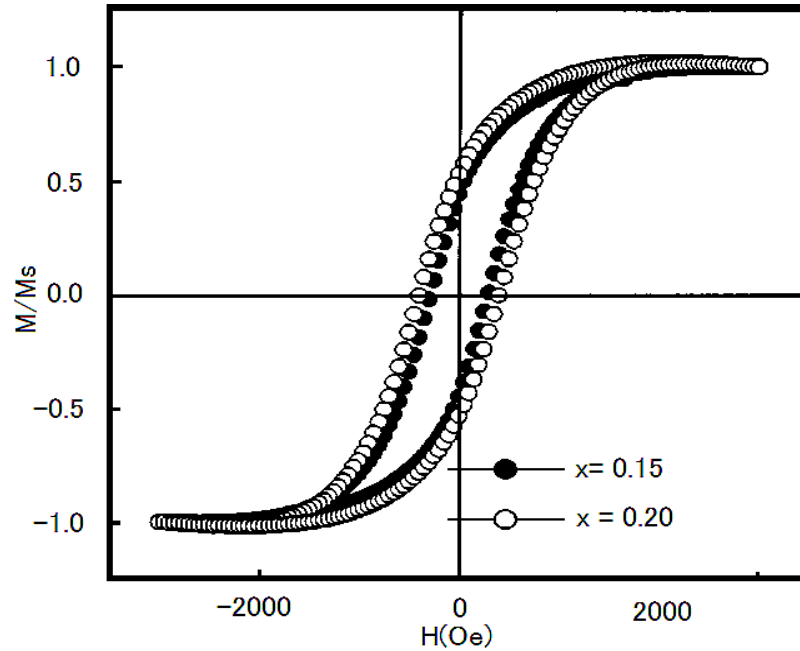


Şekil 2.30. Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O ince filminin M-H eğrilerinin değişimi (Li ve ark., 2010)

Sol-jel ve RF MS yöntemiyle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) alttaş üstüne kaplanıp, O<sub>2</sub> gazı atmosferinde 600 °C' de tavlanan filmlerden, %12 den daha az Co katkılı ZnO ince filmlerde, paramagnetik davranış gözlemlenmesine karşın, %12 den daha fazla Co katkılı olanlarda, oda sıcaklığı ferromagnetik özellik gözlemlenmiştir (Park ve ark., 2004). Şekil 2.31'de Zn<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O ve Zn<sub>0,92</sub>Co<sub>0,08</sub>O ince filmlerinin M-T eğrileri, tipik Curie-Weiss davranışı göstermektedir. Bu şekil içine yerleştirilmiş M-H eğrisi, Zn<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O filmine ait olup, oda sıcaklığında paramagnetik davranış betimlemiştir. Fakat Co oranı %12 veya daha fazla olduğunda, oda sıcaklığı ferromagnetik davranış göstermişlerdir (Şekil 2.32).



Şekil 2.31.  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}$  ince filminin M-T eğrileri. İçteki eğri  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  filminin 300K'deki M-H eğrisi (Park ve ark., 2004)



Şekil 2.32.  $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}$  ve  $\text{Zn}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}$  ince filmlerinin 300K' deki M-H eğrileri (Park ve ark., 2004)

$Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerinde yapılan çalışmalarda, oda sıcaklığı ferromagnetik davranış gözlemleyen birçok araştırma grubu vardır. Bu araştırmacıların yaptıkları çalışmada, Co katkılı ZnO ince film veya bulk (hacimli) malzemelerde başlangıç koşulları, hazırlama sıcaklığı, hazırlama ortamı (Ar,  $N_2$  veya  $O_2$ ) ve bu ortamların basıncıda çoğu zaman bu malzemelerde oda sıcaklığı ferromagnetizmasına neden olur. Bu çalışmalardan bazılarının, hazırlama koşulları ve diğer bilgileri Çizelge 2.6' da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Bazı Co katkılı ZnO DMS malzemelerinin hazırlanma koşulları ve manyetik özellikleri

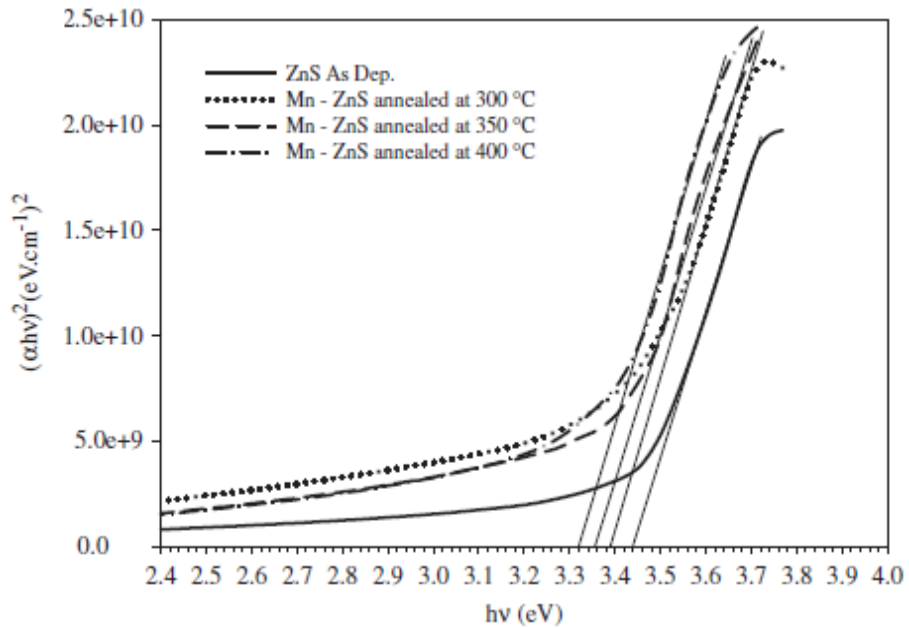
Co miktarı	İnce film (Alttaş) veya bulk	Yapım tekniği	Büyütme sıcaklığı ( $^{\circ}C$ ) ve ortamı	Tavlama sıcaklığı ve ortamı	$T_C$	Referans /Oda sıcaklığı ferromagnetizma*
$x \leq 0.20$	c- $Al_2O_3$ (001)	Sol-gel ve RF-MS	500 $O_2$ (RF-MS)	600 , $10^{-2}$ Torr (Sol-gel)	-----	Park ve ark., 2004/Var Ferromagnetik ( $x \leq 0.12$ )
$x=0.05$	c- $Al_2O_3$	PLD	600, Ar	-----	-----	Gacic ve ark., 2007/Yok Ferromagnetik (düşük sıcaklıklarda)
$x \leq 0.30$	Kuvars ve Cam	Kimyasal püskürtme	380	-----	-----	Bhatti ve ark., 2008/Var Ferromagnetik
$x \leq 0.10$	Nano kristaller	Katıhal yöntemi		550 Hava ve Ar	-----	Zhang ve ark., 2005/Var Ferromagnetik
$x \leq 0.20$	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si (100)	Sol-gel	200~350 15dk hava	650, Hava	-----	Li ve ark., 2010/Var Ferromagnetik.

## 2.6. ZnS Tabanlı Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletkenler

ZnS wurtzite hegzagonal yapı ( $P6_3mc$ , uzay grubu B4) veya hegzagonal zinc-blend yapısında (B2) da kristalleşebilir. ZnS' de ZnO gibi, geniş yasak bant aralığına (3.7 eV, bulk) ve yüksek eksitonik bağlanma enerjisine (40 meV) sahiptir. Bununla birlikte ZnS, lüminesant malzemesi olarak da bilindiği için, ince panel ekranlar, lazer ve dedektörlerde geniş kullanım alanı bulmaktadır (Sorokina ve ark., 2002). Bu özellikler, oda sıcaklığı ferromagnetizmasıyla birleştiğinde, ZnS yarıiletkenin, DMS tabanlı malzemelerde geniş yer alacağı beklenilir.



Termal buharlandırma tekniğini kullanarak, 575 °C' de silikon alttaş üzerine kaplanan Mn ( $x \leq 0.55$ ) katkılı ZnS nano teller, paramagnetik davranış göstermiştir (Yuan ve ark., 2004). Beraber çöktürme (co-precipitation) tekniğini kullanarak hazırlanan, %1 ve %3 Mn katkılı ZnS nano parçacıklarda, örgü parametreleri katkı miktarıyla orantılı olarak azalmıştır. Buna ters orantılı olarak  $E_g$  artmıştır. Bu nano parçacıklarda, oda sıcaklığı antiferromagnetik davranış ve diamagnetik davranış beraber gözlemlenmiştir (Kanmani ve ark., 2011). Kimyasal püskürtme yöntemiyle, 300 °C, 350 °C ve 400 °C' de elde edilen Mn ( $3.9 \leq x \leq 8.3$ ) katkılı ZnS ince filmlerde, örgü parametresi  $c$ , katkı miktarıyla önce artıp, sonra azalmıştır.  $E_g$  ise katkı miktarıyla orantılı olarak artmıştır (Şekil 2.33). Bu ince filmlerden 350 °C ve 400 °C' de hazırlananlar, oda sıcaklığında ferromagnetik davranış sergilemiştir (Polat ve ark., 2011).

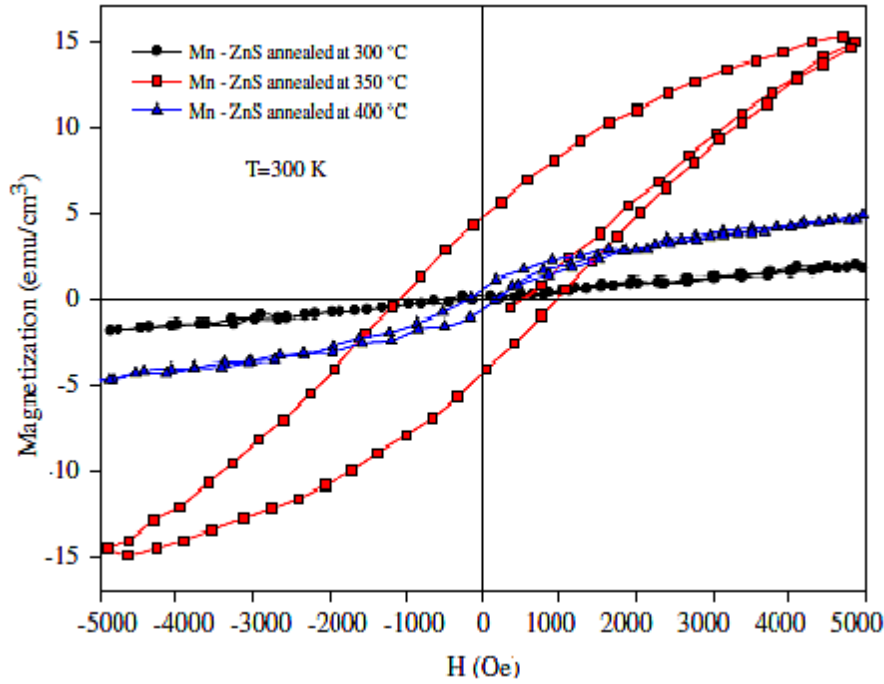


Şekil 2.33. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan ZnMn (S,O) ince filmlerinde  $(\alpha hv)^2$  ile  $(hv)$  değişimi (Polat ve ark., 2011)

Aynı çalışmada, oda sıcaklığında, 5000 Oe uygulanarak ölçülen M-H eğrilerinden, 300 °C' de hazırlanan filmler paramagnetik iken, 350 ve 400 °C' de hazırlananlar, ferromagnetik davranış göstermişlerdir (Şekil 2.34).

Çizelge 2.7. Kimyasal yöntemle hazırlanan  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ince filmlerinin  $E_g$  ve  $K_B$  değerleri (Chauhan ve ark., 2012)

Mn (%)	0	3	5	10
400°C üretilen filmlerin $E_g$ değeri	2.95	2.95	2.9	2.85
400°C üretilen filmlerin $K_B$ değeri	4	3	3	2



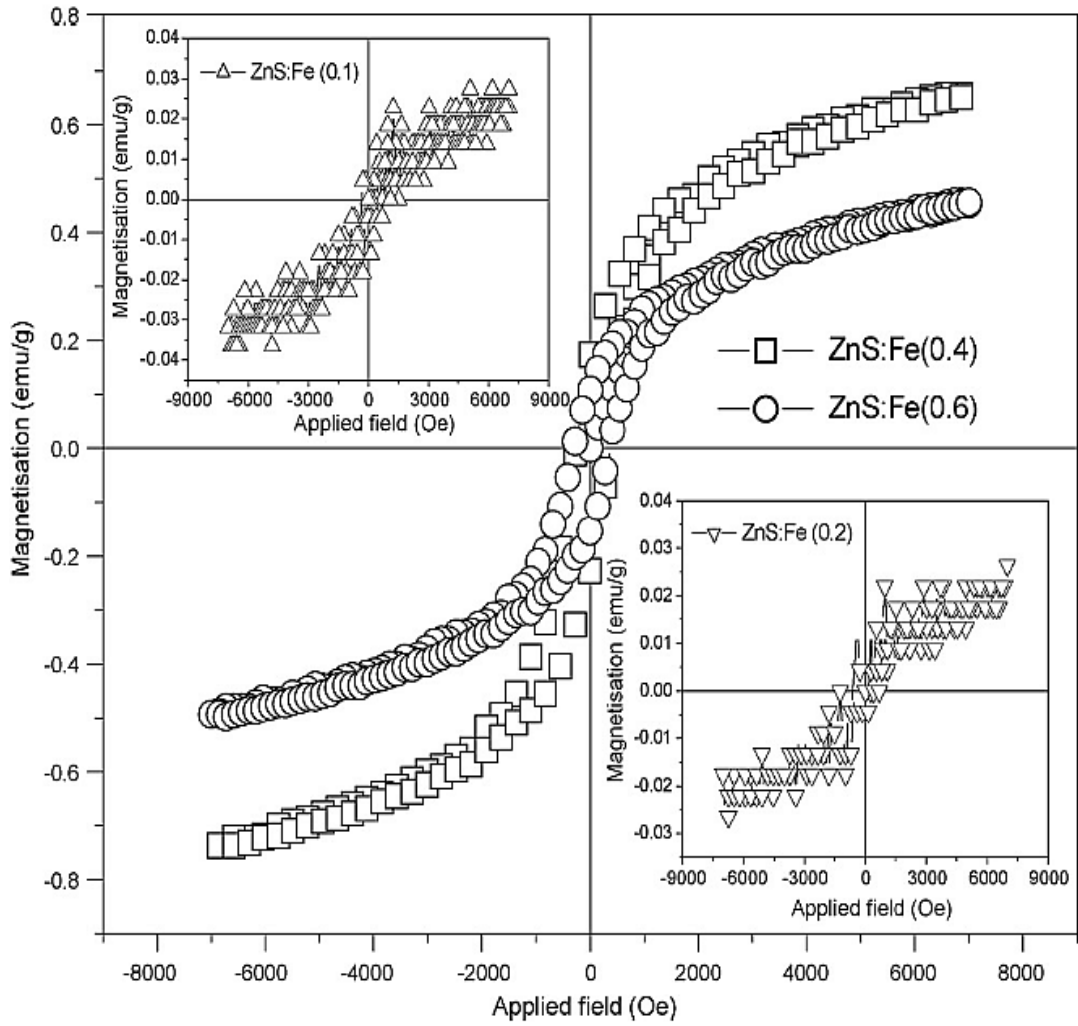
Şekil 2.34. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan ZnMn (S,O) ince filmlerin M-H eğrileri değişimi (Polat ve ark., 2011)

Kimyasal yöntemle hazırlanan  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ince filmlerinde Mn miktarı arttıkça, Çizelge 2.7' de görüldüğü gibi,  $E_g$  ve  $K_B$ ' si azalmaktadır (Chauhan ve ark., 2012).

Kimyasal püskürtme tekniğiyle, kuvars alttaş üstüne kaplanan, %14.8, %8.5, %2.4 ve %0.4 Fe katkılı ZnS ince filmlerinde, örgü parametresi  $c$ , katkı miktarıyla artmıştır.  $E_g$  ise katkı miktarıyla orantılı olarak azalmıştır (Deulkar ve ark., 2004). Kimyasal beraber çöktürme tekniğiyle 300 °C' de hazırlanan, %1, %2, %4 ve %6 Fe katkılı nano yapı bulk örneklerde,  $E_g$  katkı miktarıyla orantılı olarak artarken örneklerdeki spin sayısı artmıştır (Sambasivam ve ark., 2008). Bu çalışmada, yapılan manyetik ölçümler, ZnS bileşiğinin diamagnetik, %1, %2 Fe katkılı ZnS bileşiklerini süperparamagnetik davranışla birlikte zayıf ferromagnetizma davranış göstermiştir.

Buna karşın, %4 ve %6 Fe katkılı ZnS bileşiklerinin ferromagnetik davranışa sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 2.35).

PLD tekniğiyle, Ar atmosferinde ve farklı sıcaklıklarda (200, 400 ve 600 °C) kuvars alttaş üstüne hazırlanan, %2.5 ve %5 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>S ince filmlerde, hem düşük (5 K) hem de oda sıcaklığında (300 K) ferromagnetik özellik gözlemlenmiştir (Patel ve ark., 2011).

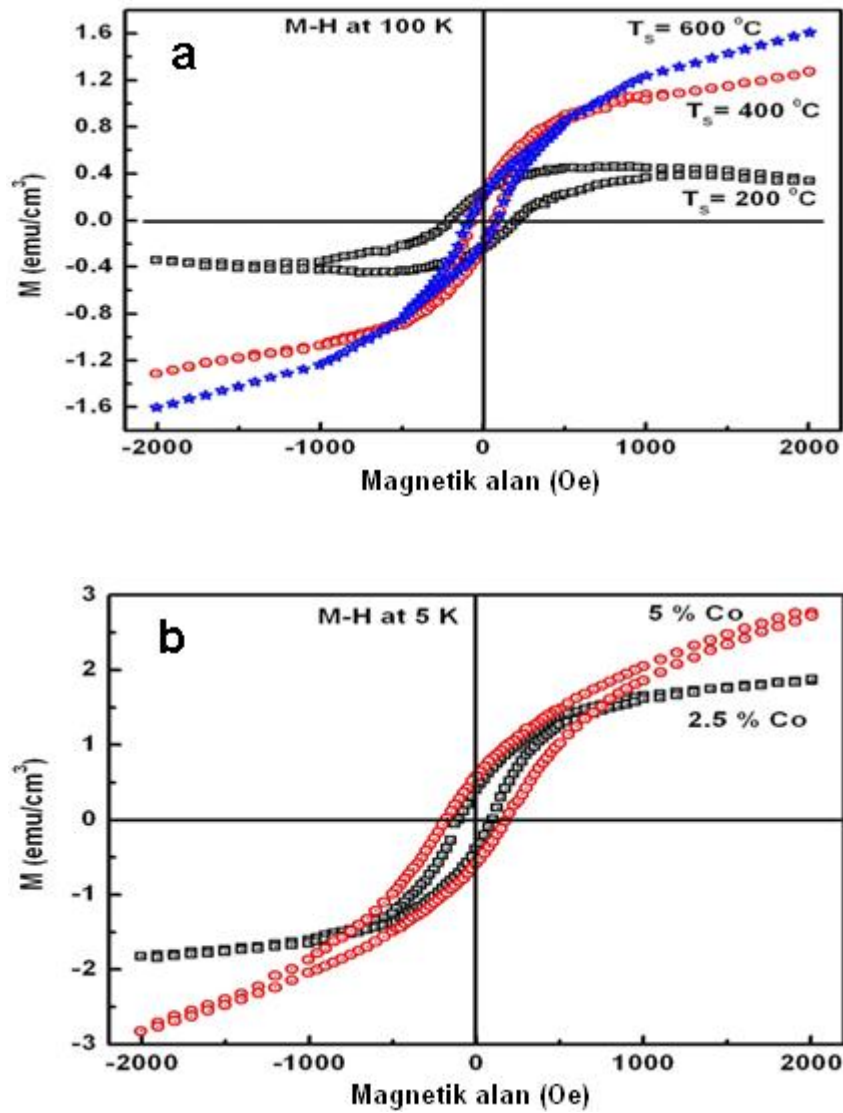


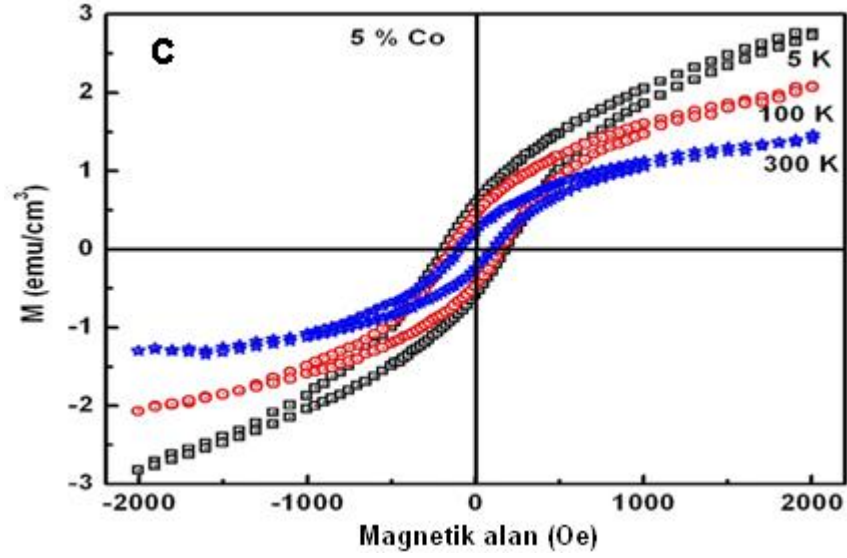
Şekil 2.35. Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S ince filmlerinin M-H eğrileri (Sambasivam ve ark., 2008)

Yapılan çalışmada, %2.5 Co katkılı ZnS filminin 100 K' deki M-H eğrisinden, M<sub>S</sub>, tavlama sıcaklığı ile artmıştır (Şekil 2.36.a). 5 K' de ise %5 katkılı Co ZnS filminin, daha yüksek M<sub>S</sub>' e sahip olduğu açıktır (Şekil 2.36.b).

Oda sıcaklığında, %5 Co katkıli ZnS filmlerinde 5, 100 ve 300 K' de açıkça, ferromagnetik davranış vardır (Şekil 2.36.c).

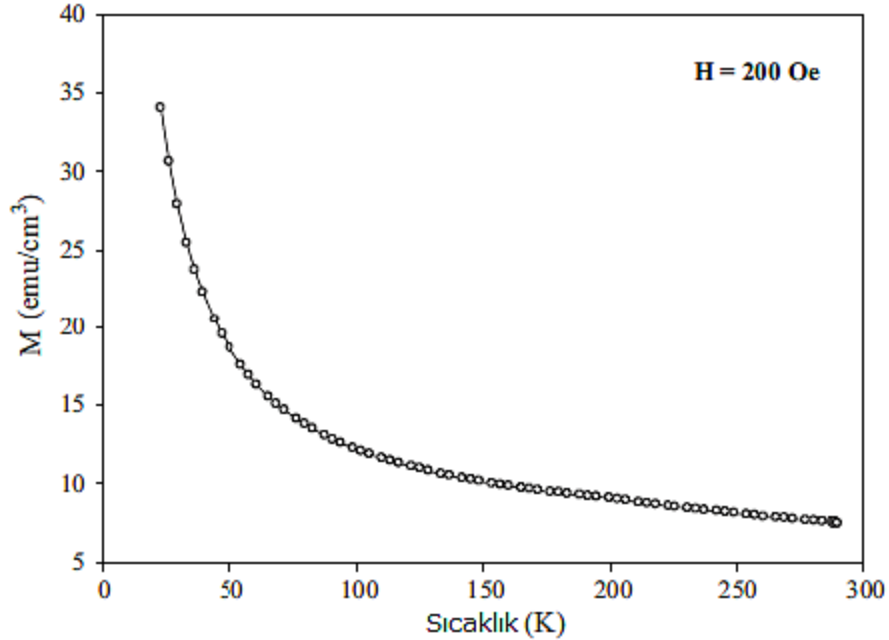
Kimyasal püskürtme tekniğiyle 573-723 K aralığında hazırlanan, %3 Co katkıli ZnS ince filmlerde, örgü parametresi  $c$ , tavlama sıcaklığıyla, çok az olarak artmıştır.  $E_g$  ise tavlama sıcaklığıyla orantılı olarak azalmıştır. Bu ince filmlerden 673 K' de hazırlananlarda, oda ve düşük sıcaklıklarda ferromagnetik davranış sergilenmiştir (Polat ve ark., 2011).



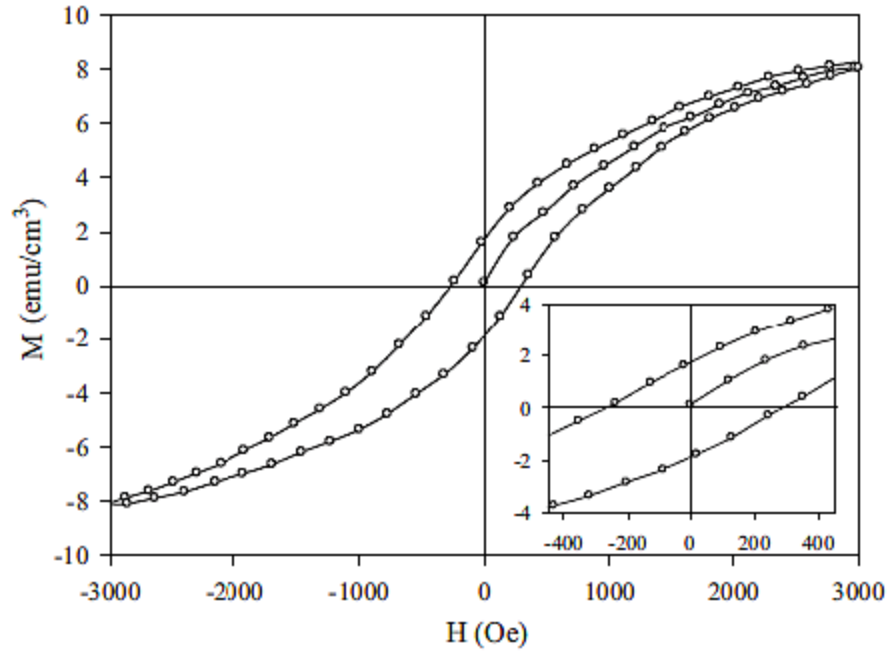


Şekil 2.36.  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$  ince filmlerinin farklı sıcaklık ve Co katkı oranlarındaki M-H eğrileri (Patel ve ark., 2011)

Aynı çalışmada, 200 Oe manyetik alanda ve 0-300 K aralığında yapılan M-T ölçümlerinde  $\text{ZnCo}(\text{O,S})$  ince filmleri, Curie-Weiss davranışı göstermiştir (Şekil 2.37). Bununla beraber, 673 K' de tavlanan filmlerde, net olarak oda sıcaklığı ferromagnetizması gözlemlenmiştir (Şekil 2.38).



Şekil 2.37. 673 K' de hazırlanan  $\text{ZnCo}(\text{S,O})$  ince filmlerinin M-T eğrisi (Polat ve ark., 2011)



Şekil 2.38. 673 K' de hazırlanan  $\text{ZnCo(S,O)}$  ince filminin oda sıcaklığındaki M-H eğrisi (Polat ve ark., 2011)

Farklı film hazırlama yöntemleri ve hazırlanma koşullarıyla üretilen Mn, Fe veya Co katkılı ZnS filmlerinin özellikleri, manyetik davranışları ve hazırlanma koşullarına ait bazı bilgiler Çizelge 2.8' de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Bazı Mn, Fe veya Co katkılı ZnS DMS malzemelerinin hazırlanma koşulları ve manyetik özellikleri

Mn, Fe veya Co miktarı	İnce film (Alttas) veya bulk	Yapım tekniği	Büyütme sıcaklığı (°C) ve ortamı	Tavlama sıcaklığı ve ortamı	T <sub>C</sub>	Referans /Oda sıcaklığı ferromagnetizma*
0.024≤x≤0.55, Mn	Silikon	Termal buharlandırma	500, Ar	-----	-----	Yuan ve ark., 2004/Yok Paramagnetik
0.0039≤x≤0.083, Mn	Cam	Kimyasal püskürtme	300/350/400, O <sub>2</sub>	-----	-----	Polat ve ark., 2011/Var Ferromagnetik
x=0.01 ve x=0.03, Mn	Bulk	Kimyasal beraber çöktürme	40, O <sub>2</sub>	-----	-----	Kanmani ve ark., 2011/Yok Diamagnetik ve antiferromagnetik
0.00≤x≤0.06, Fe	Bulk	Kimyasal Beraber Çöktürme	25, Hava	300, Vakum	-----	Sambasivam ve ark., 2005/Var Ferromagnetik
ZnFeS	GaAs tek kristal	MOCVD	600, H <sub>2</sub>	-----	270K	Feng ve ark., 2010/Var Ferromagnetik
0.01≤x≤0.16, Co	Bulk	Islak kimyasal yöntem	25, N <sub>2</sub>	-----	-----	Vatankhah ve ark., 2010/Var, Ferromagnetik
x=0.025 ve x=0.05, Co	Kuvars	PLD	200, 400 ve 600, Ar	-----	250K	Patel ve ark., 2011/Var Ferromagnetik
x=0.03, Co	Cam	Kimyasal püskürtme	493, Hava	300, 350, 400 ve 450, Vakum (10 <sup>-5</sup> Torr)	-----	Polat ve ark., 2011/Var Ferromagnetik

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Giriş**

Bu bölüm, ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan malzeme ve tekniklerin özellikleri ile filmlerin karakterize edilmesinde kullanılan yöntemlerden oluşur. Bilindiği gibi, kullanılan materyal, yapım tekniği ve başlangıç koşulları, hazırlanan materyallerin genel özellikleri üzerinde önemli değişikliklere sebep olmaktadır. Bu tezde, sol-jel ve magnetron püskürtme (sputtering) teknikleri kullanılmıştır. Her bir tekniğin kendine özgü farklı özellikleri, avantajları ve dezavantajları vardır. Bunlar aşağıdaki kısımlarda detaylı olarak verilecektir. İnce filmlerin üretim aşamasında ise, sol-jel tabanlı ince filmlerde, çözelti pH değerlerinin, filmlerin karakteristik özelliklerini önemli derecede etkilediğini göreceğiz. Her iki teknik ile hazırlanan filmlerde ayrıca, tavlama sıcaklığının ve ortamının, filmlerin yapısal, optiksel ve manyetik özellikleri üzerinde önemli bir etken olduğunu anlayacağız.

#### **3.2. Film Yapım Teknikleri**

##### **3.2.1. Sol-jel tekniği**

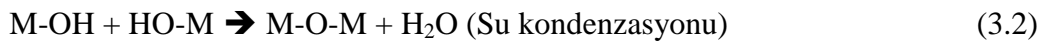
Sol-jel tekniğinde, materyaller hazırlanan çözeltilerin jelleştirilmesinden üretilmektedir. Bu teknik, materyallerin (film, seramik, fiberler, kompozitler, cam v.b.) parametrelerinin ayarlanmasında daha hassastır. Buna benzer diğer teknikler de (kimyasal püskürtme v.b.) mevcuttur. Fakat sol-jel tekniği ile üretilen materyaller içerisindeki bileşen elementlerinin yüksek derecedeki saflığı ve homojenliği, nano boyutta taneciklerin elde edilebilirliği, uygun işlem (hazırlanma sıcaklığı v.b.) şartları, süreci (jelleşme süresinin az olması) ve diğer tekniklerde elde edilemeyen eşsiz saf malzemeler, bu tekniği araştırmacılar için hala çekici kılmaktadır. Bu teknik ilk olarak 1800 yıllarında asidik şartlarda TEOS (tetraethyl orthosilicate)' un hidroliz edilmesiyle çalışıldı (Ebelman ve Graham, 1800). Ticari olarak 1930' dan beri kullanılmaktadır. Fakat bilimsel olarak yaygın kullanılması 1970' de jel monolitlerin



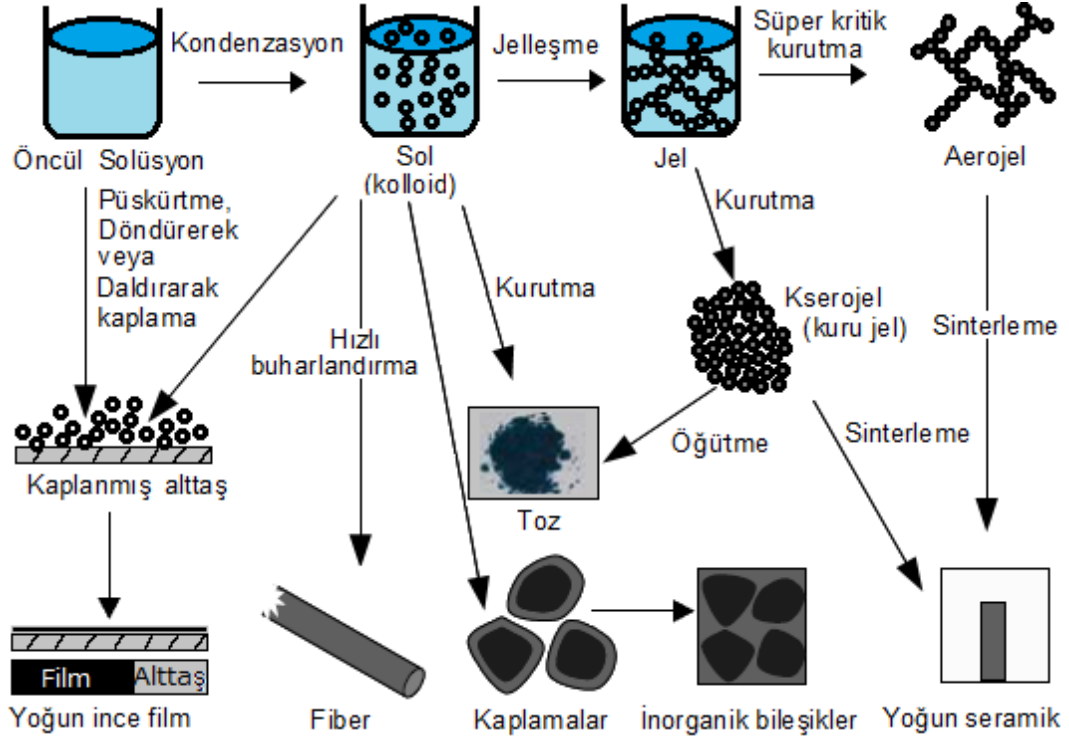
(tek parça), oksitli yapısına, şeklini koruyarak geçebilmeleri (Yoldas, 1975; Yamane ve ark., 1978) ve alkoksit öncülleri kullanımının düşük tavlama sıcaklıklarına elverişli olmasından önce değildir. Bu tarihten beri, monolitler sol-jel sentezinin en az önemli olanaklarını açığa çıkarmasına rağmen, diğer açılardan (ince film, oksit-cam, fiber, kaplamalar ve seramik yapımları) güncelliğini korumaktadır. Son zamanlarda sol-jel tekniği birçok laboratuarda ince film, seramik, nanomateryaller, oksit cam, biyodedektörler, soğurucular ve katalizörler gibi endüstri malzemelerinin yapımında kullanılmakla beraber, konuyla ilgili birçok makale, kitap, dergi ve web sitesi vardır (Goktas ve ark., 2012; Gencer ve ark., 2008; Adhikari ve ark., 1994; Brinker ve ark., 1990; Journal of sol-jel and technology; www. sol-jel.com).

Sol-jel materyallerinin sentezlenmesi iki ana kategoriye ayrılır: (1) öncü malzemelerin (metal-alkoksitler  $M(OR)_n$ , asetatlar (organik tuz) ve nitratlar (inorganik tuz)) hidroliz ve kondenzasyon edilmesiyle oluşan solüsyonlar. Bu solüsyonların reaksiyon hızına, pH, sıcaklık ve reaksiyon zamanı, başlangıç malzemelerinin derişimi, katalizör cinsi ve yaşlandırma sıcaklığı gibi faktörler etki eder. Solüsyonların yoğunlaştırılmasıyla elde edilen kristal olmayan jel yapısı, fazlalık çözücülerin ve reaksiyona girmeyen öncülerin buharlaştırılması ile sağlanır. Bunun için bir kaç işlem gerekir (karıştırma veya ısıtma). (2) İstenilen oksit yapının elde edilmesi için ön ısıtma işlem ve tavlama. Ön ısıtma işlem, istenmeyen organiklerin (C, H, N) ve çözücülerin buharlaşmasına yardımcı olur. Tavlama sıcaklığı malzemenin kristalleşme sıcaklığına göre değişir.

Sol-jel sürecinde öncül malzemeler, solüsyon içerisinde kolloid denilen nano parçacıklar birbirlerine bağlantıyı, hidroliz ve kondenzasyon (yoğunlaşma) gibi reaksiyonlarıyla sağlayıp, sol formatını oluştururlar. Sol, bu kolloid parçacıkların solüsyon içerisindeki kararlı durumu olarak da bilinir. Aşağıda sol fazı oluşmadan önceki hidroliz ve kondenzasyon denklemleri verilmiştir.



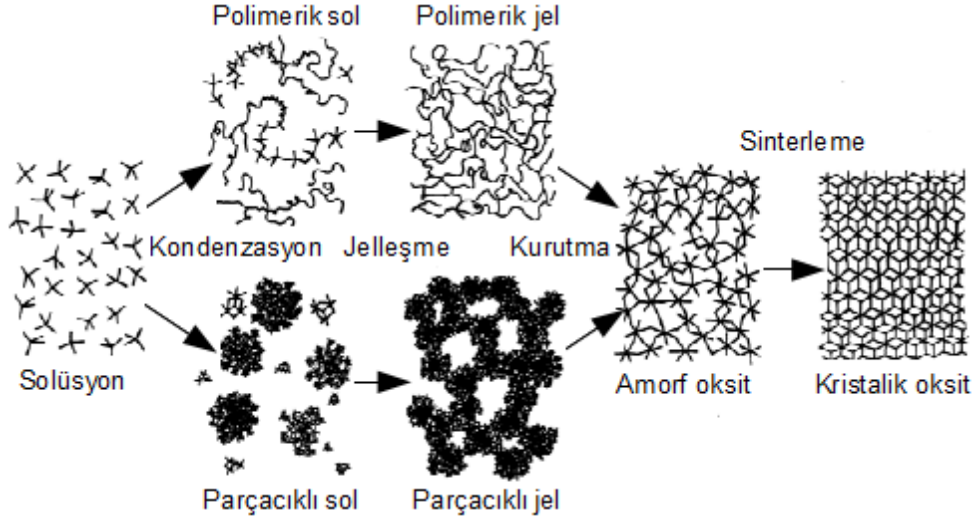
Şekil 3.1' de sol ve jel durumlarına ait parçacıkların, solüsyon içindeki durumu gösterilmiştir. Sol, bazen kendi kendine öncül solüsyon olarak tanımlanabildiği için, jel-filmler, döndürerek veya daldırarak kaplama ve püskürtme teknikleri kullanarak elde edilebileceği gibi, film veya fiber yapımı boyunca, jel kıvamına gelebilecek solüsyonun, hızlı buharlandırılmasıyla fiberler de oluşturulabilir.



Şekil 3.1. Sol-jel tekniğiyle üretilen bazı materyaller

Jel, sol fazının yoğunlaşarak kolloidlerin solüsyon içerisinde birbirleriyle daha fazla sayıda bağlanmasıyla makro boyutta katı parçacıkların oluşması fazına denir. Hazırlanma koşullarına bağlı olarak, jel parçacık veya polimerik yapıya sahip olabilir (Şekil 3.2). Jelin düşük sıcaklıklarda (25-100 °C, oda koşulları basıncı) kurutulmasıyla kserojel (kuru jel) elde edilir. Süperkritik kurutulmasıyla (belirli basınç ve sıcaklıkta) da aerogel (boşluklu jel) oluşur. Bu iki ürünün tavlınmasıyla yoğun seramik ve filmler elde edilebilir (Şekil 3.1). Boşluklu yapıya sahip sıvı jelin buharlandırılması, kılcal basınç kuvveti ve ilerleyen kondenzasyon reaksiyonu nedeniyle, katı örgünün önemli derecede istiflenmesi ve büzülmesine sebep olur.

Genellikle jel kurutulduktan sonra, malzemenin katı örgüsü içerisinde çok sayıda boşluğun bulunma ihtimali yüksektir.



Şekil 3.2 Parçacık/polimerik sol ve jel aracılığıyla oksit kristallerin, sol-jel süreciyle adım adım yapılanması (Westin, 1994)

Süper kritik kurutma ile kılcal basınç elenerek, çatlaksız jel çözücüden ayrıştırılarak, arojeller elde edilebilir. Bir arojel, soldan buharlaştırılan sıvı fazın hava ile yer değiştirdiği işlemdeki jelden, direkt olarak elde edilir. Eğer jel, sıvı formda şekillenirse, elde edilen yarı katı durum hidrojel olarak adlandırılır. Hidrojel içerisindeki su organik bir çözücü ile kurutulabilir. Eğer jel alkol fazındaysa, ortaya çıkan yarı katı madde “alkojel” olarak adlandırılır ve direkt olarak kuruyabilir. Bu durum, jelin içindeki çözücü fazın sıcaklık ve basıncının artmasıyla birlikte gerçekleştirilir. Süper kritik ayrışma ortamı, sıvı ve katı gözenek yüzeyler arasındaki yüzey gerginliğini düşürür. Belirli kritik sıcaklık derecelerinin üstündeki sistemin basıncısızlaşması, gözenek yapısını gazla doldurur. Süper kritik kurutma işlemi, sıvı küçük gözeneklerden buharlaştığı zaman büyük basınçları önler. Ortam basıncına yakın koşulda bir jeli kurutmaya “kserojel” süreci denir. Kserojel, süper kritik sıcaklıklarda kurutularak elde edilen arojel malzemedir, tipik olarak daha yoğun arojeller üretir (Peri, 1966). Çatlaksız jel elde etmenin diğer bir yöntemi, hidroksil gruplarının elenmesidir. Böylelikle daha yoğun jeller elde edilmiş olur.

Monolit jellerin çatlaksız oksit yapılara dönüşmesi olasılığı, karmaşık yapılı materyallerin hazırlanabilmesine olanak verir. Bu tür bir malzemenin diğer tekniklerde üretilmesi çok zordur. Bu da, sol-jel tekniğini, diğer film hazırlama

tekniklerinden üstün kılan en önemli avantajlardan biridir. Bu bağlamda, sol-jel tekniğinin en zor yönü, işlem sürecinin çok uzun olması, jellerin kurutulması ve tavlama sırasında çatlamasıdır. Fakat jelleşmeden önce, hedef fazın dolgu tozu kullanılarak, çatlakların azaltılması sağlanabilir.

Sol-jel tekniğinde istenilen karmaşık yapı, sol veya jel fazına farklı işlemler uygulanarak (Şekil 3.1), film, toz, seramik, fiber gibi birçok malzeme formu hazırlanabilir. Bundan ziyade, bu tekniğin uygun işlem şartları, organik-inorganik, biyo-inorganik hibrid (biyosensör v.b.), katalizörler ve kimyasal ayrıştırıcılar gibi birçok farklı kompozit materyallerin üretilebilirliğine olanak verir. Hibridin organik kısmı, inorganik örgüye kovalent olarak bağlanabilir veya inorganik örgü tarafından örgü içerisine alınmış olabilir. Organik kısım, küçük bir metil grubu veya büyük bir biyo-aktif molekül (enzim, canlı hücre v.b.) gibi herhangi bir boyutta olabilir.

Sol-jel tekniğinin avantajları şöyle sıralanabilir: (1) işlenmemiş başlangıç materyallerinden, mükemmel homojenlik ve saflıkta malzemeler elde edilebilir. Bu özellik, optiksel cihazlar (optik dalga kılavuzları) için, yüksek saflıkta opto ve elektro seramik ve camların üretimine olanak sağlaması açısından, bu tekniği eşsiz kılmaktadır. Ayrıca bu özellik sol-jel tekniğini, yüksek saflıkta materyal elde etmek için kullanılan mekaniksel yöntemlerden daha üstün kılar. Çünkü öğütme sırasında meydana gelen tozların neden olduğu kirlilik ve bazen kullanılan materyalin cinsine göre radyoaktif tozlar meydana gelebilir; (2) düşük sıcaklıklarda hazırlanabilmesi; (3) kristal olmayan ham başlangıç katılarından, yeni kristallik fazlar elde edilebilir; (4) ince film veya fiber gibi özel malzemeler elde edilebilir (Mackenzie, 1982); (5) CVD (Chemical Vapour Deposition), ALD (Atomic Layer Deposition) ve PVD (Physical Vapour Deposition) gibi film hazırlama teknikleri ile karşılaştırıldığında, gerekli donanım oldukça basit ve ucuzdur; (6) Geniş yüzeyler ve birçok karmaşık şekilli tüp ve fiberler kolaylıkla kaplanabilir. Bu da, sol-jel tekniğini, endüstriyel uygulamalar (güneş pilleri, detektörler ve biyo materyaller) için cazip hale getiriyor.

Bu tekniğin dezavantajları ise şöyle sıralanabilir: (1) başlangıç materyallerinin pahalı olması; (2) işlem sürecinde meydana gelen çatlaklar; (3) kalıntı uygun

boşluklar; (4) geriye kalan hidroksil ve karbon grupları; (5) organik çözeltilerin sağlığı tehdit etmesi ve (6) uzun işlem süreci, jelleşme bazen günlerce sürebilir.

Sol-jel tekniğinde alttaş daldırma, döndürme ve püskürtme gibi temel metotlarla kaplanabilir. Daldırma metodu, diğer iki metoda göre geniş ve karmaşık şekilli alttaşın kaplanması açısından tercih sebebidir. Bu çalışmada da daldırma metodunu tercih ettiğimiz için, daha çok bu metot üzerinde durulacaktır.

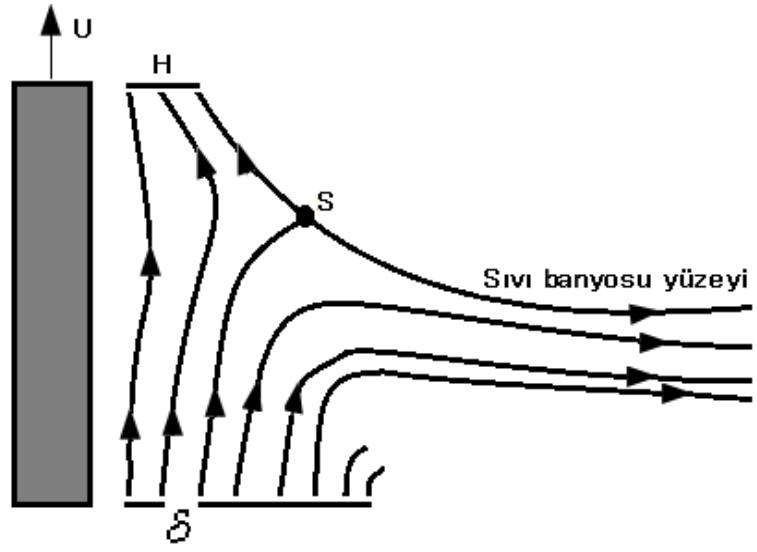
### 3.2.1.1. Daldırma metodu

Daldırarak kaplama metodunda kullanılan solüsyon, alttaşın bütün yüzeyine homojen olarak dağılır. Alttaş çözeltiden geri çekilirken sistem titreşimsiz olmalıdır. Daldırma işlemi esnasında, yüzey ve solüsyon sıcaklığı sabit olmalıdır. Hareketli alttaş sıvı banyosu üzerinde oluşan sınırlanmış sıvı mekanik tabakalarını, sıvı banyosu içerisinde hareket ettirir (Şekil 3.3). Alttaş üzerinde biriken solüsyon henüz buharlaşma ve kuruma olmadan önce akışkan film ucu,  $x=0$  da, tanımlanmış kuruma çizgisindedir (Şekil 3.4).

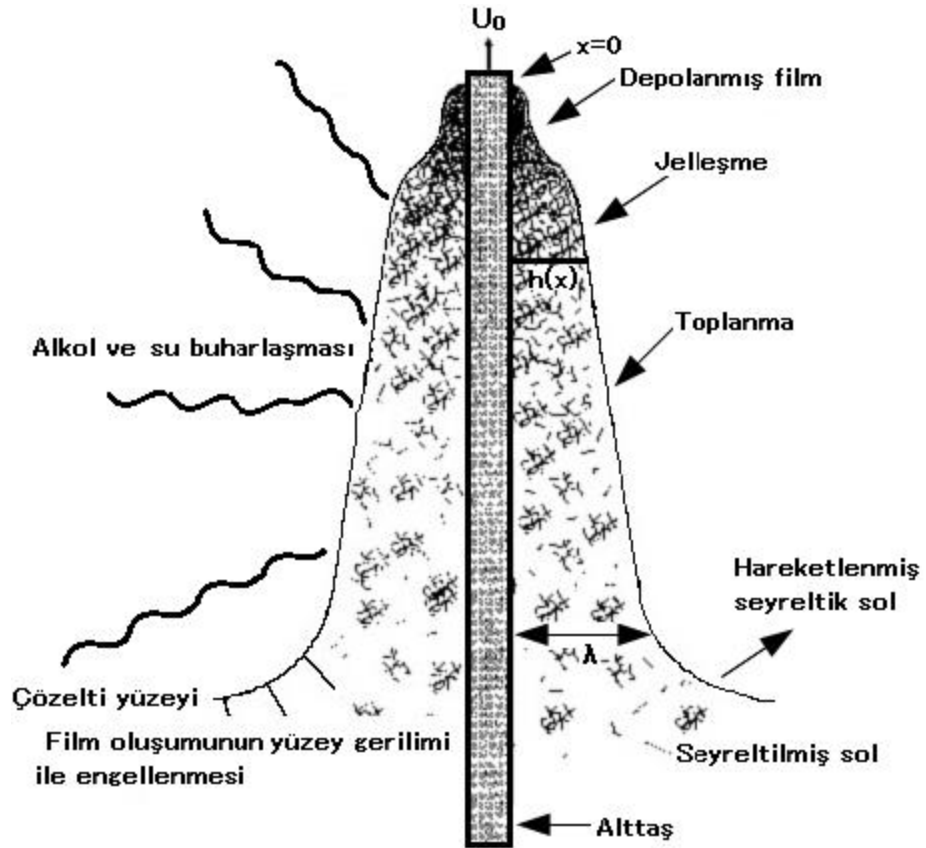
En yakın kuruma çizgilerindeki düzensiz buharlaşma (geometrik faktörlerin, sıvı yüzeyinden buharlaşma dağılımını etkilemesi yüzünden) sonucu parabolik bir film kalınlığı meydana gelir. Oluşan bu parabolik film kalınlığı  $x$ 'e bağlı olarak  $h(x)$ ;

$$h(x) \approx x^{1/2} \quad (3.1)$$

denklemleri ile tanımlanır.



Şekil 3.3. Alttaş sıvı banyosunda iken oluşan sıvı tabakalar; burada H sıvının kalınlığı, S durgunluk noktası,  $\delta$  katmanlar arası sınırları ve U sıvıdan çekiliş hızını ifade eder.



Şekil 3.4. Daldırma işlemi sırasında jelleşme ve filmin oluşması (www.sol-jel.com)

Oluşturulan yüzeyin kalınlığı “K”, çözelti derişimi ( $\rho$ ), sıvı yüzey gerilimi ( $\gamma_{LV}$ ), yerçekimi ( $g$ ), sıvı viskozitesi ( $\eta$ ), alttaşın çözülden geri çekilme hızı ( $U_0$ ) (Şekil 3.4) ve geri çekme açısına ( $\phi$ ) bağlıdır. Geri çekme açısı genellikle  $90^\circ$  dir. Kaplama kalınlığını etkileyen diğer etkenler, solüsyonun kaplama banyosu üstündeki nem ve buhar basıncıdır. Reaksiyon ortamının temizliği ve hava akımları da film yüzeyine etkir. Oluşturulan filmin kalınlığı “ $\lambda$ ” Landau ve Levich (1942) tarafından aşağıdaki denklem ile ifade edilmiştir. Denklemdaki  $c_1$  çözültiye göre değişen bir katsayıdır.

$$K = c_1 \cdot (\eta \cdot U_0)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2} \cdot \sin(\phi) \quad (3.2)$$

### 3.2.2. Sol-jel Tekniğı ile Hazırlanan Çözültiler

Bu çözültiler, Çizelge 3.1.’de görülen kimyasallar kullanılarak hazırlanmıştır. Bütün kimyasallar, Alfa-Aeiser, Aldrich ve Merck firmalarında mevcut olanlardan temin edilmiştir. Çözültileri istenilen sıcaklık ve hızda hazırlamak için, Heidolp 3000 marka manyetik karıştırıcı, toz kimyasalları tartmak için, Precisa marka 0.0001gr hassasiyetli analitik terazi ve çözültinin pH değerini belirlemek için, portatif tip pH metre ile ölçülmüştür. Bütün çözültiler çeker ocak içerisinde hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1.  $Zn_{1-x}A_xB$  (A=Mn, Fe veya Co, B=O veya S) çözültilerinin başlangıç kimyasalları

Kimyasal	Formülü
Çinko (II) acetate dihidrat	$(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ (%99.99)
Manganez (II) nitrat tetrahidrat	$Mn(NO_2)_3 \cdot 4H_2O$ (%99.99)
Demir (II) nitrat nanohidrat	$Fe(NO_2)_3 \cdot 9H_2O$ (%99.99)
Kobalt (II) nitrat heksahidrat	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (%99.99)
Tiyöüre	$CS(NH_2)_2$
Metanol	$CH_3OH$
2-Metoksietanol	$C_3H_8O_2$
Trietanolamin	$(C_2H_5OH)_3N$

### 3.2.2.1. Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O çözeltilerinin hazırlanması

Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O ince filmlerinin hazırlanması için, Çizelge 3.1' deki çinko (Zn) iyon kaynağı olarak çinko (II) acetate dihidrat ve manganez (Mn) iyon kaynağı olarak manganez (II) nitrat tetrahidrat kullanılmıştır. Çözeltilerdeki (%) Mn oranına ve pH' a bağlı olarak toplam 13 grup çözelti hazırlanmıştır. Bu oranlar ve pH değerleri Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çözeltilerin hazırlanmasında, öncelikle çinko (II) acetate dihidrat ve manganez (II) nitrat tetrahidrat ayrı beherler içerisinde metanol de 30 dakika çözdürüldükten sonra aynı beher içerisinde birbirine karıştırılıp, pH ayarı için trietanolamin kullanılmıştır. Daha sonra bu şekilde hazırlanan her çözelti, jel kıvamına gelmesi için oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldıktan sonra kaplanmaya hazır hale gelmiştir. Elde edilen çözeltiler düşük Mn katkı oranlarında açık kırmızımsı iken, Mn miktarı arttıkça çözelti renkleri koyu kırmızımsılaştı.

Çizelge 3.2. Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O ince filmleri için hazırlanan çözeltiler; pH ve Mn katkı oranları

Çözelti	Zn (%)	Mn (%)	pH
ZnO	100	0	4.6
ZMO-7	98	2	4.6
ZMO-13	95	5	4.6
ZMO-14	90	10	4.6
ZMO-15	85	15	4.6
ZMO-17	80	20	4.6
ZMO-23	75	25	4.6
ZMO-K-1	99	1	7.5
ZMO-K-2	98	2	7.5
ZMO-K-3	97	3	7.5
ZMO-K-4	95	5	7.5
ZMO-K-5	90	10	7.5
ZMO-K-6	80	20	7.5



### 3.2.2.2. $Zn_{1-x}Fe_xO$ çözeltilerinin hazırlanması

$Zn_{1-x}Fe_xO$  ince filmlerinin hazırlanması için, Çizelge 3.1' deki çinko (Zn) iyon kaynağı olarak çinko (II) acetate dihidrat ve demir (Fe) iyon kaynağı olarak  $Fe(NO_2)_3 \cdot 9H_2O$  kullanılmıştır. Çözeltilerdeki (%) Fe oranına ve pH' a bağlı olarak toplam 6 grup çözelti hazırlanmıştır. Bu oranlar ve pH değerleri Çizelge 3.3' te verilmiştir.

Çözeltilerin hazırlanmasında, öncelikle çinko (II) acetate dihidrat ve demir (II) nitrat nanohidrat ayrı beherler içerisinde 2-metoksietanolle 30 dakika çözdürüldükten sonra aynı beher içerisinde birbirine ilave edilerek, pH ayarı için trietanolamin kullanılmıştır. Daha sonra bu şekilde hazırlanan her çözelti, jel kıvamına gelmesi için oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldıktan sonra kaplanmaya hazır hale gelmiştir. Elde edilen çözeltiler düşük Fe katkı oranlarında açık sarımsı iken, Mn miktarı arttıkça çözelti renkleri sapsarılaştı.

Çizelge 3.3.  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ince filmleri için hazırlanan çözeltiler; pH ve Fe katkı oranları

Çözelti	Zn (%)	Fe (%)	pH
ZFO-C-1	99	1	7.53
ZFO-C-2	98	2	8.03
ZFO-C-3	97	3	7.75
ZFO-C-4	95	5	7.65
ZFO-C-5	90	10	7.61
ZFO-C-6	80	20	7.55

### 3.2.2.3. $Zn_{1-x}Co_xO$ çözeltilerinin hazırlanması

$Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerinin hazırlanması için, Çizelge 3.1' deki çinko (Zn) iyon kaynağı olarak çinko (II) acetate dihidrat ve kobalt (Co) iyon kaynağı olarak  $Co(NO_2)_3 \cdot 6H_2O$  kullanılmıştır. Çözeltilerdeki (%) Co oranına ve pH'a bağlı olarak toplam 6 grup çözelti hazırlanmıştır. Bu oranlar ve pH değerleri çizelge 3.4' te verilmiştir.

Çözeltilerin hazırlanmasında, öncelikle çinko (II) acetate dihidrat ve kobalt (II) nitrat heksahidrat ayrı ayrı beherler içerisinde metanolla 30 dakika çözdürüldükten sonra aynı beher içerisinde birbirine karıştırılıp, pH ayarı için trietanolamin kullanılmıştır. Daha sonra bu şekilde hazırlanan her çözelti, jel kıvamına gelmesi için oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldıktan sonra kaplanmaya hazır hale gelmiştir. Elde edilen çözeltiler düşük Co katkı oranlarında açık mor iken, Co miktarının artmasıyla çözelti renkleri koyu morlaştı.

Çizelge 3.4.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmleri için hazırlanan çözeltiler; pH ve Co katkı oranları

Çözelti	Zn (%)	Co (%)	pH
ZCO-B-1	99	1	7.64
ZCO-B-2	98	2	7.93
ZCO-B-3	97	3	7.83
ZCO-B-4	95	5	7.9
ZCO-B-5	90	10	7.63
ZCO-B-6	80	20	7.74

#### 3.2.2.4. $Zn_{1-x}Mn_xS$ çözeltilerinin hazırlanması

$Zn_{1-x}Mn_xS$  ince filmlerinin hazırlanması için, Çizelge 3.1' deki kimyasallardan, çinko (Zn) iyon kaynağı için çinko (II) acetate dihidrat, sülfür kaynağı için  $CS(NH_2)_2$  ve manganez (Mn) iyon kaynağı olarak da  $Mn(NO_2)_3 \cdot 4H_2O$  kullanıldı. Çözeltilerdeki (%) Mn katkı oranına ve pH' a bağlı olarak toplamda, 7 değişik çözelti grubu hazırlanmıştır. Bu çözeltilerdeki Zn:S oranı 1:3'tür. Bu katkı oranları ve pH değerleri Çizelge 3.5' te verilmiştir.

Çözeltilerin hazırlanmasında, ilk olarak çinko (II) acetate dihidrat, manganez (II) nitrat tetrahidrat ayrı beherler içerisinde metanolla 30 dakika çözdürüldükten sonra, bu üç ayrı solüsyon aynı beher içerisinde birbirine karıştırılıp, pH ayarı için trietanolamin kullanılmıştır. Daha sonra bu şekilde hazırlanan her çözeltinin, jel kıvamına gelmesi için oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldıktan sonra kaplanmaya hazır hale gelmiştir. Elde edilen çözeltiler düşük Mn katkı oranlarında açık sarı iken, Mn miktarı arttıkça çözelti renkleri koyu sarılaştı.

Çizelge 3.5.  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ince filmleri için hazırlanan çözeltiler; pH ve elementel katkı oranları

Çözelti	Zn (%)	Mn (%)	S (%)	pH
ZnS	50	0	50	6.83
ZMS-C-1	24.75	1	74.25	7.64
ZMS-C-2	24.5	2	73.5	7.93
ZMS-C-3	24.25	3	72.75	7.83
ZMS-C-4	23.75	5	71.25	7.9
ZMS-C-5	22.5	10	67.5	7.63
ZMS-C-6	20	20	60	7.74

### 3.2.2.5. $Zn_{1-x}Fe_xS$ çözeltilerinin hazırlanması

$Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmlerinin hazırlanması için, Çizelge 3.1' deki kimyasallardan, çinko (Zn) iyon kaynağı için çinko (II) acetate dihidrat, sülfür kaynağı için  $CS(NH_2)_2$  ve demir (Fe) iyon kaynağı olarak da  $Fe(NO_2)_3 \cdot 9H_2O$  kullanıldı. Çözeltilerdeki (%) Fe katkı oranına ve pH' a bağlı olarak toplamda, 6 değişik çözelti grubu hazırlandı. Bu çözeltilerdeki Zn:S oranı 1:3' tür. Katkı oranları ve pH değerleri Çizelge 3.6' da verilmiştir.

Çözeltilerin hazırlanmasında, çinko (II) acetate dihidrat, demir (II) nitrat nanohidrat ayrı beherler içerisinde metanolla 30 dakika çözdürüldükten sonra, bu üç ayrı solüsyon aynı beher içerisinde birbirine karıştırılıp, pH ayarı için trietanolamin kullanılmıştır. Daha sonra bu şekilde hazırlanan her çözelti, jel kıvamına gelmesi için oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldıktan sonra kaplanmaya hazır hale gelmiştir. Elde edilen çözeltiler düşük Fe katkı oranlarında açık sarı iken, Fe miktarı arttıkça çözelti renkleri koyu sarılaştı.

Çizelge 3.6.  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmleri için hazırlanan çözeltiler; pH ve elementel katkı oranları

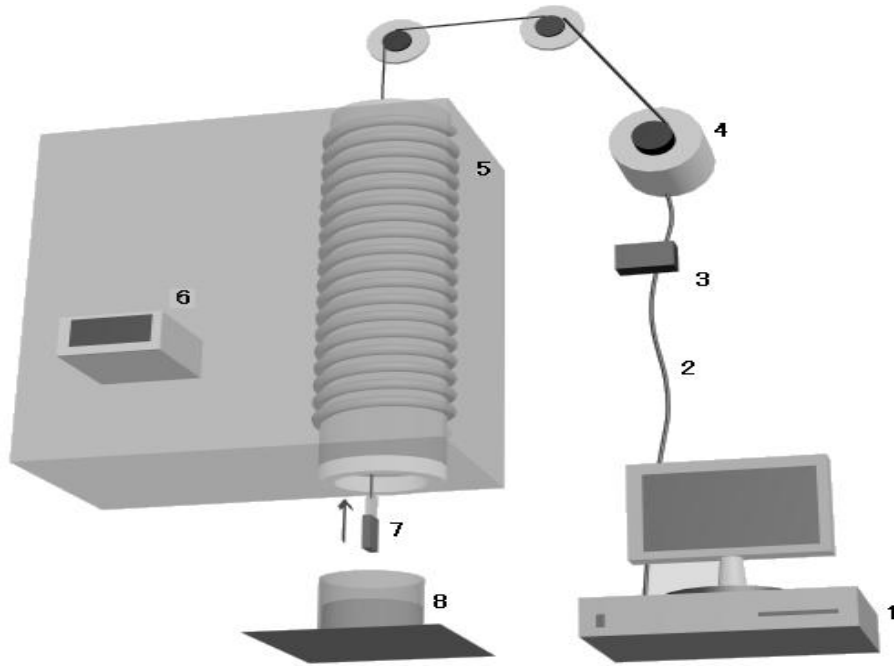
Çözelti	Zn (%)	Fe (%)	S (%)	pH
ZFS-C-1	24.75	1	74.25	10.22
ZFS-C-2	24.5	2	73.5	10.14
ZFS-C-3	24.25	3	72.75	10.32
ZFS-C-4	23.75	5	71.25	10.21
ZFS-C-5	22.5	10	67.5	10.1
ZFS-C-6	20	20	60	9.93

### 3.2.3. Sol-jel tekniği ile film büyütme ve tavlama işlemi

$Zn_{1-x}A_xB$  (A=Mn, Fe ve Co, B=O,S) ince filmleri, cam alttaşlar üzerinde büyütülmüştür. Bu alttaşların kullanılmasında ucuz olması, piyasada rahat erişilebilir olması etkili olmuştur. Filmler, alttaşlar (1cm x 5cm) üzerine büyütülmeden önce aseton, etanol ve ultrasonik banyoda temizlenmiştir.

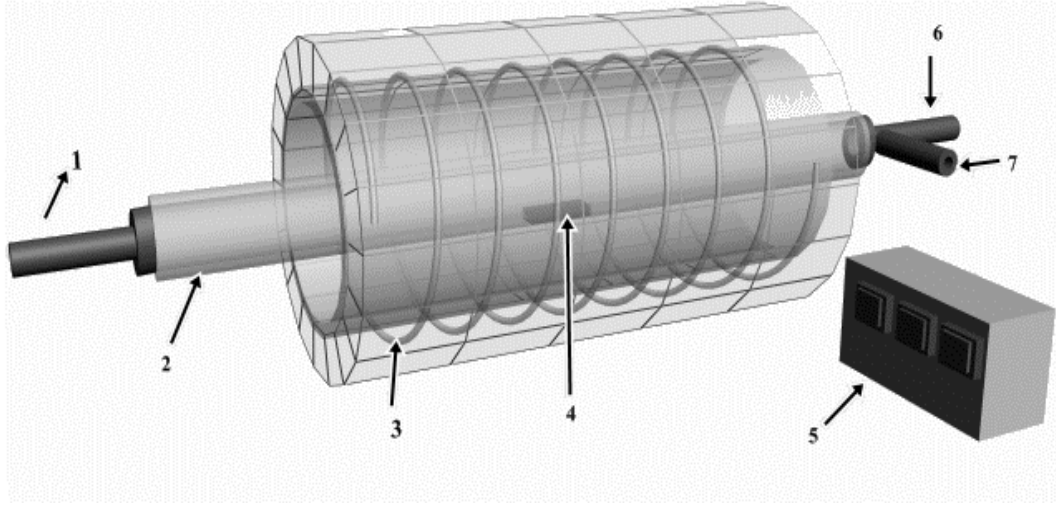
Film büyütme işlemine, çözeltiler ve altlıklar hazırlandıktan sonra geçilmiştir. Filmler ilk olarak 120 cm uzunluğundaki dikey fırının (Şekil 3.5) içerisinde büyütülmüştür. İnce film büyütme sistemi, bilgisayar (1), adım motoru bağlantı kablosu (2), adım motoru kontrol devresi (3), kontrol edilebilir adım motoru (4), rezistans sarım (5), sıcaklık kontrol ünitesi (6), numune (7) ve çözelti (8) gibi ana kısımlardan meydana gelmektedir. Fırının sıcaklık değişimi, aşağıdan yukarıya doğru artmakta olup, oda sıcaklığından 1000 °C' ye kadar ayarlanabilir kapasiteye sahiptir. Fırının aşağıdan yukarıya doğru bir kaç noktasında ısı çifti (thermocouple) ile sıcaklık ölçümü yapılarak sıcaklıkları belirlenmiştir. Altlıklar çözeltilere daldırıldıktan sonra 20cm /dk hızla yukarı doğru çekilmiştir. Filmler, bu geri çekme hızıyla 500 °C (ZnO tabanlılar için) ve 300 °C' (ZnS tabanlılar için) deki fırının içinden, ıslak çözelti ile kaplı filmler yaklaşık 3 dakika yukarı ve 3 dakika da aşağıya doğru çekilerek kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Filmlerin kalınlığı, çözeltideki manyetik geçiş metallerinin (GM) katkı oranına göre değişmiştir. Bu çalışmada alttaşlar her çözeltilere yaklaşık 20 kez daldırılarak farklı GM katkı oranlarında  $Zn_{1-x}Mn_xO$ ,  $Zn_{1-x}Fe_xO$ ,  $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ve  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ve ince filmleri elde edilmiştir.

Hazırlanan bu filmler kristalleşme sıcaklığına, film kalınlığına ve kurutma sıcaklığına göre amorf olabilir. Yukarıda belirtilen film kurutma sıcaklıklarında, hazırlanan filmlerin amorf olduğu, x-ray analiz sonuçlarından anlaşılmıştır. Bu yüzden ZnO tabanlılar 600 °C' de 2 saat hava ortamında tavlaniırken, ZnS tabanlılar ise aynı sıcaklıkta fakat argon atmosferinde 1 saat tavlanimıştır. Tüm örnekler için belirlenen sıcaklığa 4°C/dk hızla ulaşılmıştır. Argon atmosferinin kullanılması oksitlenmeleri önlemek içindir. Tavlama sıcaklığı, camın erime sıcaklığı ile yakın olmasına rağmen, camda bir erimeye rastlanmamıştır.



Şekil 3.5. Sol-jel film büyütme sistemi (Aslan, 2011)

Filmlerin tavlendiği yatay fırın (Şekil 3.6) 3 bölmeli ısıtmaya sahiptir. İstenilen sıcaklıklar, sıcaklık kontrol ünitesinden ayarlanabilir. Sülfürlü bileşikler için fırının içi basit bir vakum pompası ile vakumlanıp, daha sonra Ar gazı ile doldurulmuştur. Böylece oksitlenmeler önlenerek, sülfürlü bileşikler elde edilmiştir. Yapılan x-ray analiz sonuçlarında ve diğer ölçümlerde herhangi bir ikinci fazın bulunmaması yapılan vakumun yeterli olduğunu göstermektedir. Şekil 3.6' da sırasıyla argon gazı girişi (1), kuartz boru (2), rezistans tel (3), numune (4), sıcaklık kontrol ünitesi (5), argon gazı çıkışı (6) ve vakum alma vanası (7) ile ifade edilmektedir.

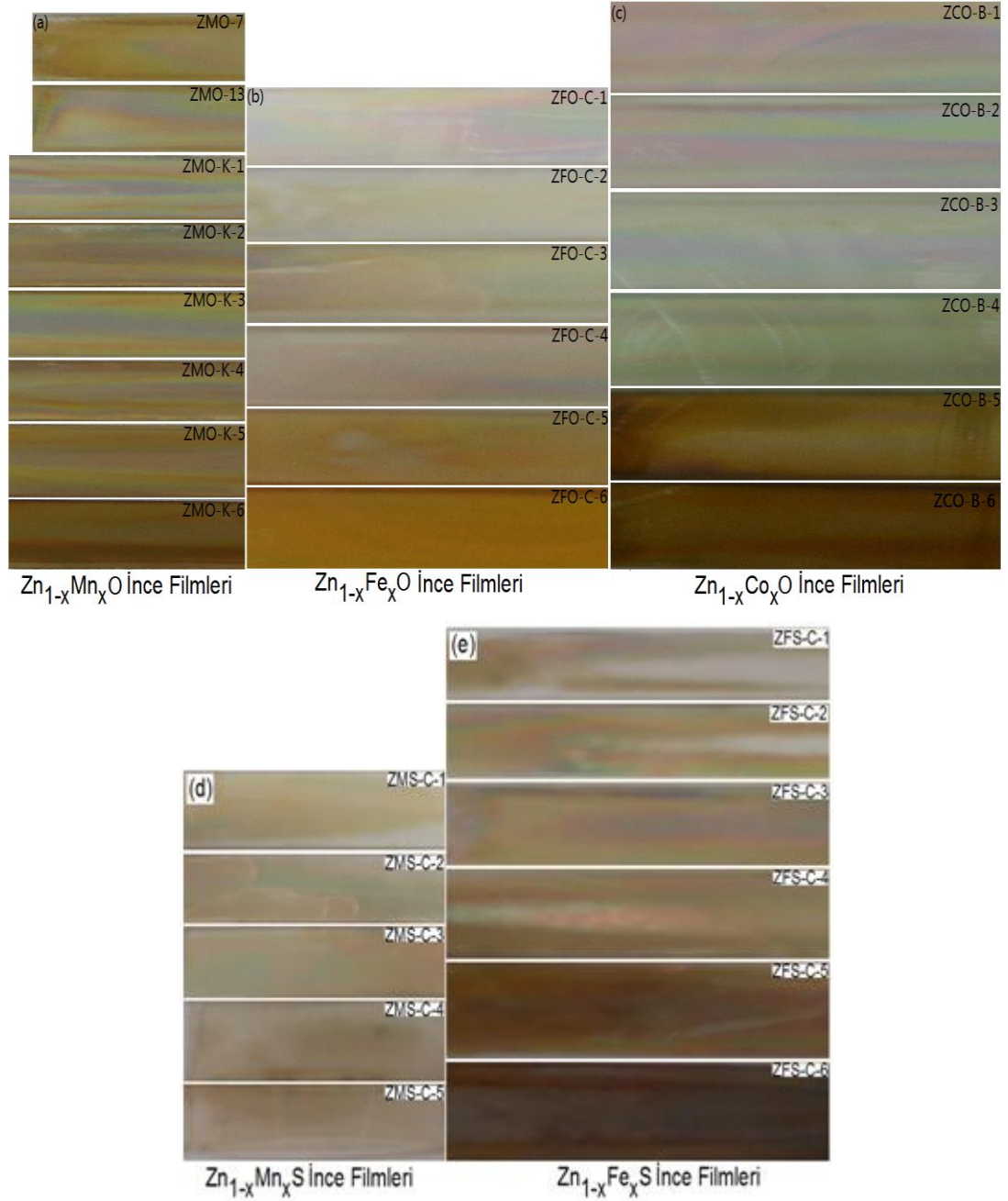


Şekil 3.6. Tavlama sisteminin şematik gösterimi (Aslan, 2011)

Sol-jel tekniğiyle hazırlanan ince filmlerin tavlamadan sonraki resimleri, Şekil 3.7.a-e' de görülmektedir. Şekilde,  $Zn_{1-x}Mn_xO$  (3.7.a),  $Zn_{1-x}Fe_xO$  (3.7.b),  $Zn_{1-x}Co_xO$  (3.7.c),  $Zn_{1-x}Mn_xS$  (3.7.d) ve  $Zn_{1-x}Fe_xS$  (3.7.e) ince filmleri görülmektedir.

### 3.3. RF Magnetron Püskürtme Tekniği

Püskürtme depolama tekniği, ilk kez 1852 yılında W.R. Grove tarafından keşfedildi. Püskürtme tekniği, fiziksel bir buharlandırma süreci olup, ince filmlerin depolanmasında kullanılmaktadır. Püskürtmeden kasıt, hedef malzemedan (katot) materyal koparıp, alttaş üstüne (anot) depolandırılmasıdır. Hedef malzeme (target), depolanması istenen materyal kaynağıdır (Behrisch, 1981). Alt taşlar vakum çemberinin içerisine yerleştirildikten sonra, vakum çemberi belirli bir basınca kadar pompalanarak, film depolama işlemi için hazırlanır.



Şekil 3.7. Sol-jel tekniği ile hazırlanan ince filmler

Düşük basınçlarda ( $\sim 10^{-2}$  Pa), asal gaz (Ar v.b) vakum çemberine gönderilir. Püskürtme, hedef malzemesine negatif voltaj uygulanarak plazma oluşturulduğu anda başlar. Plazmadaki, Ar gazı uygulanan yüksek elektrik alan sayesinde iyonlaşmış haldedirler. Bu pozitif yüklü iyonlar, negatif yüklü hedef materyal üzerine yüksek enerjilerle (10-100 eV) çarptırılarak, hedef materyalden atomik boyutta parçacıklar koparılır. Bu parçacıklar, alttaş yüzeyinde ince film olarak depolanır.

Püskürtme, yarıiletkenler endüstrisinde birleşik devrelerde kullanılmak üzere, çeşitli ince film materyallerinin üretilmesinde, yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu teknik opto-elektronik uygulamalar için, cam üstüne yansıtıcı olmayan katmanların üretilmesinde de kullanılmaktadır. Bu metot, oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda film üretmeye müsait olduğundan, ince-film transistörler için metal kontakların üretilmesinde de kullanılabilir. Buna ilave olarak, bu teknik aynı zamanda ince film dedektörler, güneş pilleri ve metallere arası ince bağlantıların hazırlanmasına da olanak verir (Minami ve ark., 1984; Compaan ve ark, 2004).



Şekil 3.8. Magnetron püskürtme sistemi

Şekil 3.8' de, bu tezdeki ince filmlerin üretilmesinde kullanılan magnetron püskürtme sistemi görülmektedir (Anelva SPF-210H, Shimane üniversitesi). Bu sistem ana çember (200 mm yarıçap, 130 mm yükseklik), mekanik pompa, difüzyon pompası, basınç kontrol paneli (sağdaki), güç uygulama paneli (soldaki) gibi ana parçalardan oluşmaktadır. Bu sistemde, filmin alttaş yüzeyine yapışmasını arttırmak için, alttaş 400 °C' ye kadar ısıtılabilir. Sistemin katot kısmında, 3 adet düz mıknatıs yer almaktadır. Sistemde, difüzyon pompasının üst kısmına (ana çember ile birleştiği

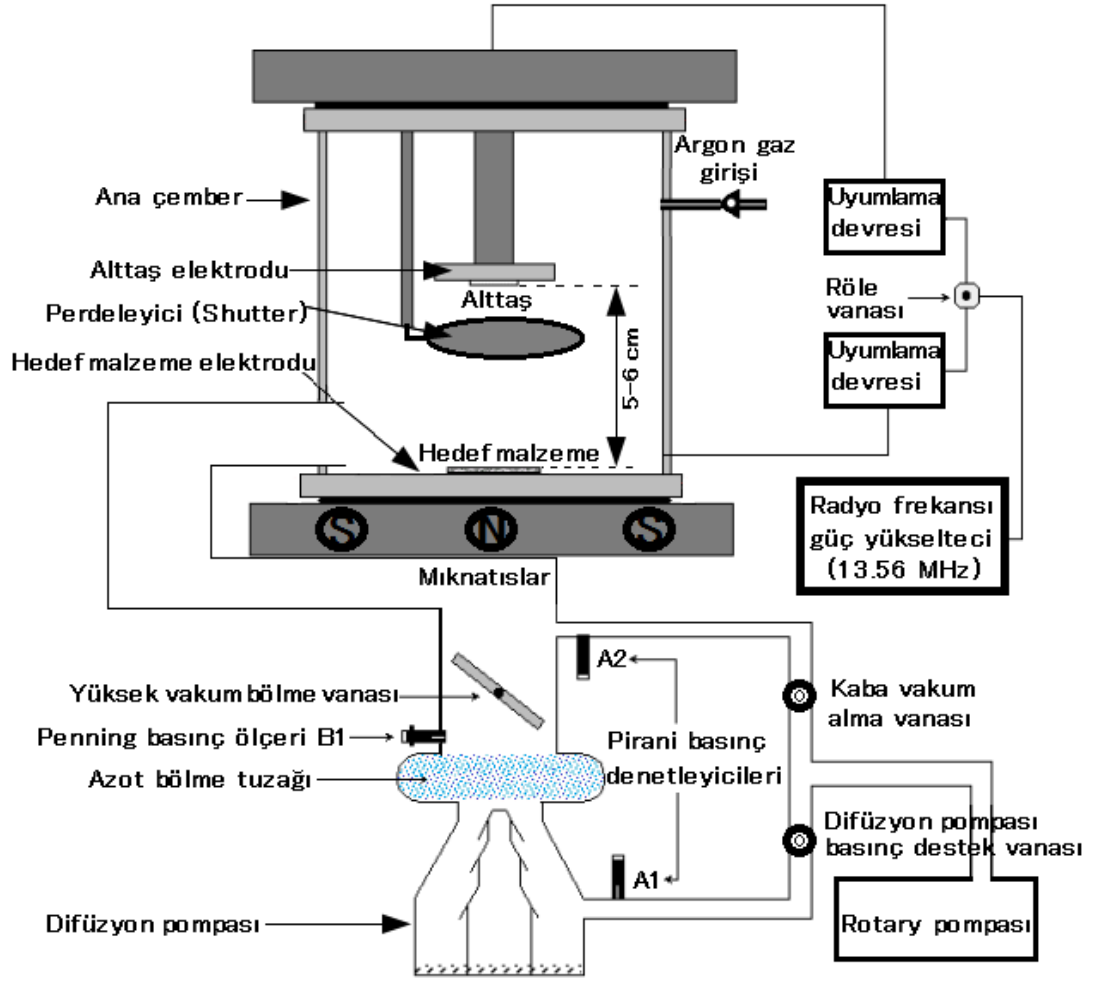


yere) sıvı azot tuzaklanarak, basınç  $2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-7}$  torr kadar düşürülebilir.

Magnetron püskürtme tekniği, DC veya RF mod olmak üzere iki türdür. Bu çalışmada  $Zn_{1-x}A_xO$  ( $A=Fe, Mn$  ve  $Co$ ) ince filmleri, RF modda hazırlandığı için bu teknik üzerinde daha çok duracağız. DC püskürtme tekniği, genellikle iletken malzemeler ile yapılır. Eğer hedef malzeme (target) iletken değilse, materyal üzerinde bir pozitif yük oluşacaktır ve sonunda püskürtme duracaktır. RF püskürtme ise, hem iletken hem de yalıtkan materyallerle yapılabilir. Burada, magnetler, iyonlaşma olayında rol alan elektronların yüzdesini, dolayısıyla Ar atomlarıyla olan çarpışmalarını arttırmak ve başka nedenlerden dolayı kullanılmaktadır.

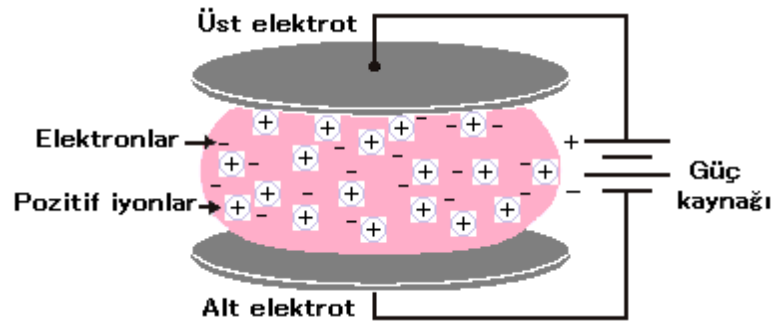
Kullandığımız magnetron püskürtme sistemi (Şekil 3.9) görülmektedir. Burada rotari pompası (mekanik pompa), ana çemberin basıncını ve difüzyon pompasının çalışabilmesi için ( $\sim 10^{-2}$  torr) gerekli ön basınçları sağlar. Difüzyon pompasının çalışabilmesi için, gerekli ön basınç ayarlandıktan sonra çalıştırılır. Difüzyon pompası, mekanik pompaya göre daha düşük basınçlar ( $\sim 10^{-5}$  torr) sağlar. Difüzyon pompasının üst kısmına azot bölme tuzağı kurularak daha da düşük basınçlar elde edilebilir. Difüzyon pompası, magnetler ve elektrotlarda meydana gelen ısılar, sistem içerisine önceden kurulmuş su düzeneği ile soğutulur.

Film depolanması, ana çember içinde plazma oluştuğu andan sonra başlar. Plazma, düşük basınçtaki Ar gazının uygulanan yüksek gerilim (elektriksel alan) sayesinde iyonize edilmesiyle, çok sayıda pozitif ve negatif iyonlar (elektron) bir arada oluşturularak elde edilir (Şekil 3.10). Plazmanın sürekliliğini koruması, hızlandırılan elektronların nötr Ar iyonları ile çarpışmaları ve yeni iyonlaşmalara sebep olmalarıyla sağlanır. Bir yüzeye çarpan hızlandırılmış elektronlar, iyonlar ve fotonlar çıkartır. İşte bu elektronlara ikincil elektronlar adı verilmektedir. Bunlar,

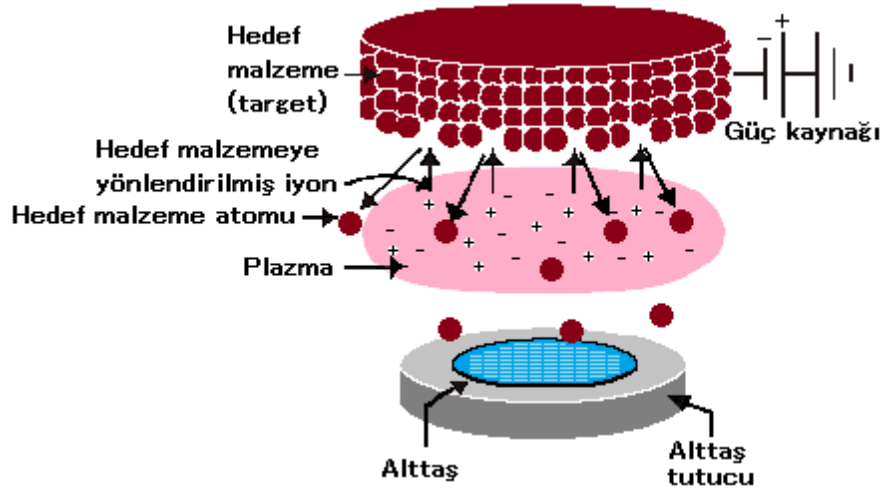


Şekil 3.9. Magnetron püskürtme sisteminin şematiği

yolları boyunca nötr atomları iyonize eder veya iyonlarla tekrar birleşerek nötr atomlar oluştururlar. Bu olaylar dizisinin devamı plazmanın sürekliliğini önemle etkilemektedir.



Şekil 3.10. Ana çemberde plazma oluşma durumu



Şekil 3.11. Ana çemberde filmin depolanması

Şekil 3.11' de hedef malzemenin alttaş üstüne nasıl yönlendiği görülmektedir. Plazmadaki iyonlar çok yüksek enerjili hızlarla, hedef malzemesi üzerine (anoda) yönlendirilerek hedef malzemedan atomlar koparılır ve bu atomlar alttaş üzerine depolanır. Anot, iyonlardan ziyade aynı zamanda elektronlar ve fotonlarla da bombardıman edilmektedir. Bunların çoğu plazmadan gelmekte olup, çok hızlı elektronlar ise plazma ile etkileşmeden katoddan hızlanarak gelmektedirler. Bu yüzden hızlı elektronlar anotta önemli bir etkiye yol açarlar. Depolanmakta olan filmi tekrar püskürtürler (resputtering effect). Anotta ikincil elektronlar hızlanarak tekrar plazmaya dönerler ve plazmadaki iyonları buradan hızlandırarak anot veya oradaki alttaş üzerine gönderirler. Bu da depolanmakta olan film üzerinde ikinci bir püskürtme (resputtering) olayına sebep olabilir (Tepe ve ark., 2007).

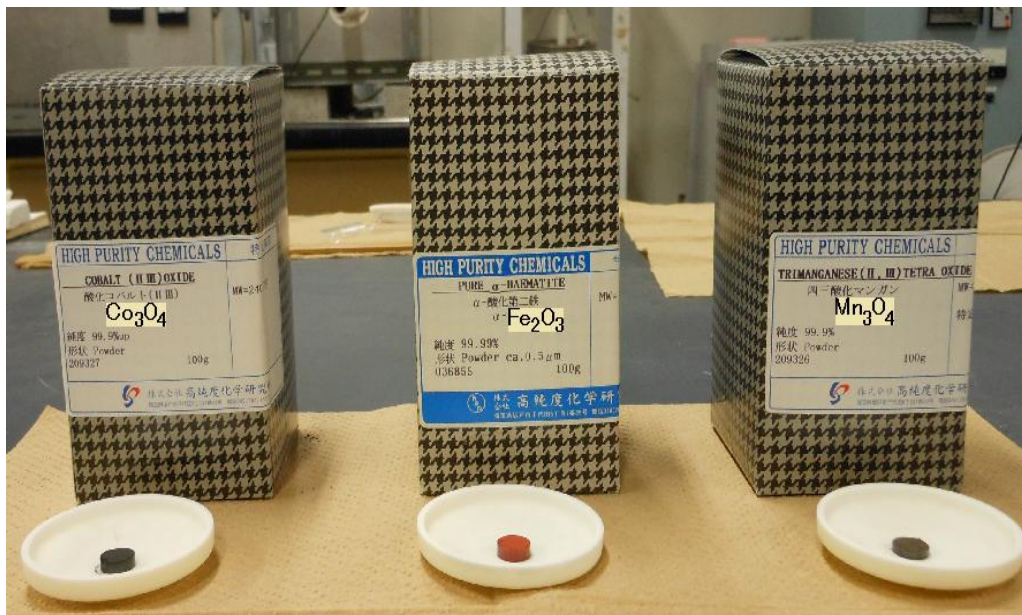
Püskürtme sistemlerinde manyetik alanın kullanımı oldukça yaygındır. Bu püskürtme hızında ve sistemin işlevsel aralığındaki genişlemeler açısından bazı avantajlar sağlamaktadır. Bunlardan önemli olanı, alttaş üzerindeki elektron bombardımanının azaltılmasıdır. Elektrik yükü  $q$  ve hızı  $v$  olan bir taneciğin bir  $B$  manyetik alan içerisinde hissettiği kuvvet  $F=qv \times B$  dir. Bu kuvvetin yönü hem manyetik alana hem de taneciğin  $v$  hızına dik doğrultudadır. Bu kuvvetin oluşturacağı hızlanma taneciğin kütlesiyle ters orantılıdır. Püskürtme sistemlerinde kullanılan manyetik alandan yalnızca elektronlar etkilenmektedir. Diğer iyonların

kütleleri çok büyük olduğu için etkilenmemektedirler. Bir püskürtme sisteminde manyetik alan kullanımının sebepleri şöyle sıralanabilir: (1) elektronların daha etkin olarak kullanımını sağlamak, (2) daha fazla iyonizasyon yaratmak, (3) elektronların film yüzeyinde bombardımanını azaltarak filmdeki ısınmaları önlemek ve (4) daha az voltaj uygulanarak plazma oluşumunun sağlanması (Tepe ve ark., 2007).

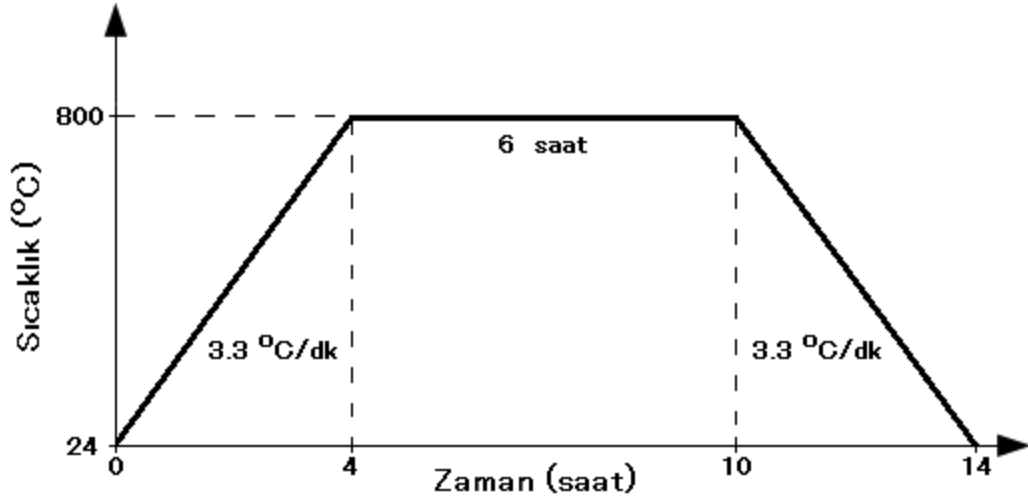
Termal buharlandırma tekniğine kıyasla, Bu tekniğin avantajları; daha yüksek enerjili atomlar, alttaş yüzeyine daha iyi yapışma, daha düşük vakum alanı, daha çok çarpışma (elektronlar ile Ar atomları arasında), filmde daha küçük tane boyutları ve birçok yönlendirilmiş tane bölgeleri olarak sayılabilir.

### 3.3.1. Magnetron püskürtme tekniği ile hazırlanan filmler

Bu teknik ile hazırlanan filmler için kullanılan kimyasallar Şekil 3.12' de görülmektedir. Bu kimyasallara ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  % 99.9) önce oda sıcaklığında  $100 \text{ kg-f/cm}^2$  basınç uygulanarak paletinize edilmişlerdir. paletinize edilen kimyasal tozların daha iyi kristalize edilebilmesi için  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 6 saat tavlansmıştır. Bu tavlama sırasında uygulanan ısıl işlem süresi ve ısıtma hızı grafiği Şekil 3.13' te verilmiştir.



Şekil 3.12. Magnetron püskürtme ince filmleri için kullanılan kimyasallar



Şekil 3.13. Kimyasal tozların tavlama sürecinde uygulanan ısıl işlem

Hazırlanan paletinize edilmiş disk biçimli tozlar, eşit 4 parçaya bölünerek magnetron püskürtme sisteminin ana çemberindeki ZnO (% 99.99) hedef malzemesi üzerine merkezden 1 cm ve 2 cm olacak şekilde simetrik olarak yerleştirilerek  $Zn_{1-x}A_xO_3$  (A= Mn, Fe veya Co) ince filmleri (Şekil 3.14) elde edilmiştir.

### 3.4. İnce Film Karakterizasyonları

#### 3.4.1. X-ışınları kırınımı analizi (XRD) ölçümleri

X-ışınları kırınımı tekniği, tahrip edici olmayan analitik tekniklerin bir tanesi olup, ince film ve materyallerin fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşiklerin kristallik yapıları hakkında bilgi sağlar. Bu teknik, kırılma açısı, polarizasyon ve enerji veya dalga boyunun fonksiyonu olarak numune üzerine etki eden X-ışın demetlerinin kırınımının gözlenmesine ve uzun erimli düzene sahip yapılardan, X-ışınlarının elastik olarak saçılmasına dayanır.

Kırınım, bütün dalgaların ortak özelliği olup, nesnelere etkileşen dalgalar veya ışığın davranışının değişimi olarak tanımlanabilir. Eğer, bir X-ışını demeti atomun üstüne etki ederse, elektronlar enerjiyi yutar ve kendi konumlarında titreşim hareketi

yaparlar. Bu elektronlar yavaşladıklarında, X-ışınları yayarlar. Elektromanyetik radyasyonun emilmesi ve tekrar yayılması süreci kırınım olarak bilinir. Bu kırınım dalgaları, her yönde yayılırlar. Bu dalgalar, yapıcı olarak etkileştiğinde saçılma meydana gelir. Maddelerin yüzeyinden yansıyan X-ışını kristal içerisindeki atomların düzlemlerinden yansıyan X-ışınından daha az mesafede yayılırlar.



Şekil 3.14. Magnetron püskürtme tekniği ile üretilen (a)  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ve (b)  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmleri

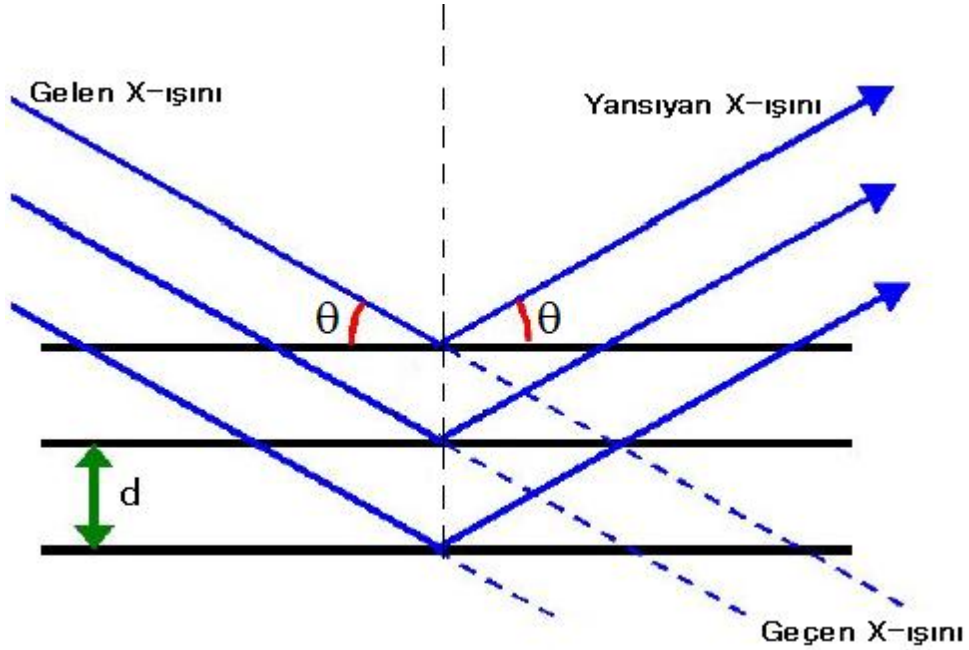
Yansıyan ve gelen X-ışınları, materyal içerisinde aynı mesafede yol alırlar. X-ışınlarının materyal içerisinde aldığı yol, düzlemlerin dağılımına ve X-ışının geliş açısına bağlıdır (Massa ve Gould, 2004). Gelen X-ışının, yüzeyden yansıyan X-ışını ile aynı fazda olması, materyal içerisinde dalga boyunun katları ile yol almasını gerektirir (Şekil 3.15). Bu yasa Bragg tarafından şöyle ifade edilmiştir;

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

burada  $n$ ,  $\lambda$ ,  $d$  ve  $\theta$  sırasıyla; X-ışının yansıdığı düzlemin mertebesi (yapıcı girişim oluştuğunda tam sayı  $n=1,2,3,\dots$ ), X-ışının dalga boyu, düzlemler arası uzaklık ve X-

ışının gelme veya yansıma açısını belirtmektedir.

Bu çalışmada üretilen ince filmlerin X-ışını kırınım analizi, Rigaku Ultima III (CuK $\alpha$ , 40 kV, 40 mA, 1.54 Å) difraktometresi kullanılarak numunelerin X-ray kırınım analiz spektrumu elde edildi. Ölçümler oda sıcaklığında ve  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  aralığında  $0,02^\circ$  lik adımlarla yapıldı.



Şekil 3.15. Bragg yasası şematik gösterimi (Basting, 2005)

#### 3.4.2. Alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri

Alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yapıya zarar vermeyen, incelenen yüzey ve materyallerin morfolojileri ve bileşimleri hakkında bilgi sağlayabilen çok amaçlı tekniklerdir. FESEM ve SEM arasındaki temel fark, yayıcı kaynak olarak kullanılan emitörlerin (yayıcılarının) farklı olmasıdır. FESEM’ de alan yayıcı kaynak kullanılırken, SEM’ de termo iyonik yayıcı kaynak kullanılır. Termo iyonik kaynak, düşük parlaklık, katot materyalinin buharlaşması ve operasyon sırasında ısı değişimi gibi dezavantajlara sahiptir. FESEM’ de kullanılan alan yayıcının ürettiği elektronlar, bu problemleri aşmıştır. Bu kaynak filamentini ısıtmayıp, düşük enerjili örnek görüntülerinin



alınmasına izin verir. Bu tekniğin en önemli avantajı, iletken olmayan numunelerin yüzeyleri iletken tabakalarla kaplanmadan alınabilmesidir. FESEM ve SEM teknikleri, yüksek enerjili (3~50 keV) elektron demetiyle örneğin taranması sonucu numune yüzeylerinden yüksek çözünürlükte 3 boyutlu görüntü alabilme işlevine sahiptirler. FESEM' de çözünürlük daha yüksek ve görüntüler daha nettir.

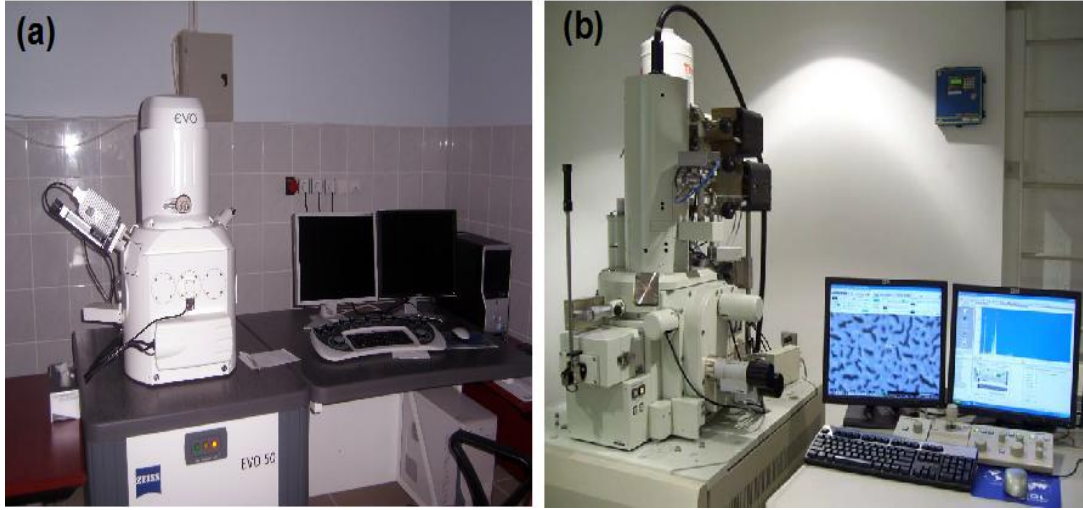
Her iki teknolojiye de elektronlar katottan, anoda doğru hızlandırılırlar. Katot genellikle Tungsten (W) veya Lantanyum Hekzaborid ( $LaB_6$ ) gibi maddelerden üretilir. Tungsten, metaller içerisinde en yüksek erime sıcaklığına ve en düşük buharlaşma basıncına sahip olduğu için, ısıtmaya elverişli en uygun elektron yayma kaynağıdır. Tipik bir SEM elektron mikroskobunda elektron demetinin enerjisi, bir kaç keV ile 50 keV arasında değişir. Elektron demeti yoğunlaşan lensler aracılığıyla, çok uygun boyutlu (1~5 nm) alanlara odaklanılır. Bu elektron demeti, görüntü merceklerindeki çift tarama kanallarından geçer. Böylece elektron demeti, örnek yüzeyindeki dikdörtgen biçimli alan üzerinden dijital görüntüye çevrilir. Bu saçılma olayları boyunca, primer elektron demeti taranan yüzey içinde etkin bir şekilde yayılır ve 100 nm ile 10  $\mu$ m arasında genişler. Bu yüzey bölgesindeki etkileşimler, sonraki elektronların yayılmasına neden olup, yeni görüntüler üretmeye hazır olurlar.

FESEM veya SEM aynı zamanda enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX, EDS) ile donatılmışlardır. Bu analiz, ince film veya diğer tür numunelerdeki elementlerin yüzdelik oranlarını saptamaya yarar. FESEM veya SEM ile numune, elektron demeti ile bombardıman edilirken, elektronlar örneğin yüzeyindeki atomlardan koparılır. Oluşan elektron boşlukları, bir üst seviyedeki elektronlar tarafından doldurulur ve enerji farkından dolayı bir X-ışını yayılır. Yayınlanan X-ışını, örnekteki elementlerin karakteristik bir özelliği olduğu için her element birbirinden rahatlıkla ayırt edilebilir. Bu yayınlanan enerji (X-ray) miktarı ile orantılı olarak, elementlerin oranı belirlenir.

Bu çalışmada, sol-jel tekniği ile üretilen filmlerin yüzey yapılarını incelemek için Harran üniversitesindeki Zeiss Evo 50 SEM kullanılmıştır. İnce filmlerin elementsel stokiyometrik oranlarını belirlemek için SEM' e bağlı Bruker AXS Microanalysis GmbH marka EDX cihazı ile 30 keV altında tüm numuneler



incelenmiştir (Şekil 3.16.a). Diğer taraftan, Magnetron püskürtme tekniği ile üretilen ince filmler için, yüzey ve elementsel stokiometrik oranların saptanmasında, Shimane üniversitesindeki JEOL JSM-7401F FESEM (Şekil 3.16.b) kullanılmıştır.



Şekil 3.16. (a) Taramalı elektron mikroskobu (SEM), (b) Alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM)

### 3.4.3. Ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektroskopisi

Ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektroskopisinde kullanılan aygıt, UV-Vis spektro fotometresi olarak adlandırılır. Bu aygıt, malzeme üzerine etkiyen ışığın, malzemeden geçtikten sonraki şiddetini ( $I$ ) ölçerek, bu ışık şiddeti ile ışığın malzemeden geçmeden önceki şiddetini ( $I_0$ ) kıyaslar. Bu iki şiddetin birbirine oranı ( $I/I_0$ ) geçirgenlik olarak bilinir. Genellikle % T olarak ifade edilir. Absorpsiyon ( $A$ ), temel olarak, geçirgenlik ile aşağıdaki bağıntı ile orantılıdır.

$$A = -\log (\%T) \quad (3.2)$$

Bir spektrometrenin temel parçaları, ışık kaynağı (görünür dalga boyları için akkor lamba veya döteryum ark lambası), numune tutucu kısım, ışığın farklı dalga boylarını birbirinden ayırt etmek için monokromatör ve dedektördür (foto diyot). Foto diyotlar, ışığı süzerek, tek dalga boyunun dedektöre ulaşmasını sağlayan

monokrometreler ile kullanılırlar.

UV-Vis, oksit yarıiletkenlerin elektronik yasak enerji bant aralıklarının ( $E_g$ ) hesaplanmasında kullanılabilir. Klasik bir yarıiletken, enerjisi  $E_g$ ' den küçük olan fotonlar için minimum absorpsiyon gösterirken, enerjisi  $E_g$ ' den büyük olan fotonlar için yüksek absorpsiyon gösterir. Bu yüzden absorpsiyon spektrometresinde,  $E_g$  enerjisine yakın enerjilerde keskin artışlar gözlenir. Bu keskin artışların görüldüğü kısım, absorpsiyon kenarı olarak bilinir.

Hazırlanan ince filmlerin geçirgenlik veya absorpsiyon ölçümleri, Perkin Emler 45 UV-VIS (Harran üniversitesi) ve Shimadzu 2450 UV-VIS (Shimane üniversitesi) spektro fotometreleri kullanılarak 300-900 nm aralığında yapılmıştır.

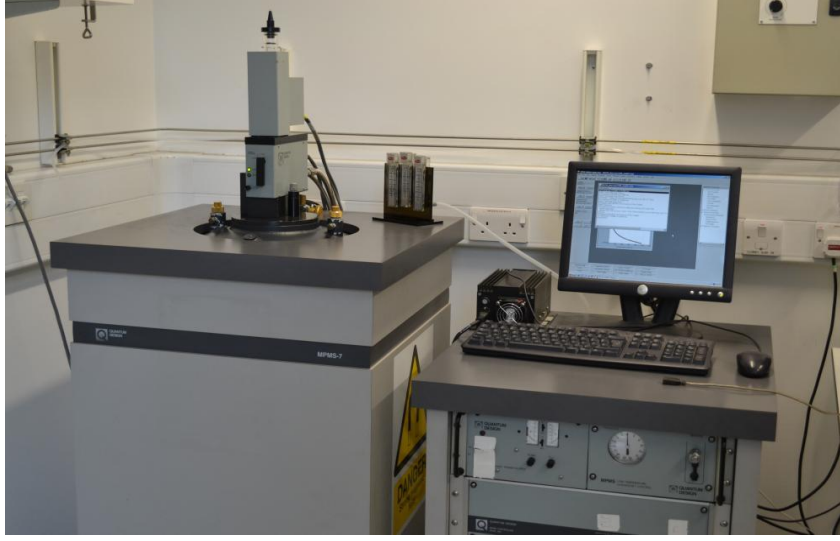
#### 3.4.4. Süper iletken kuantum girişim aygıtı (SQUID) ölçümleri

Süper iletken kuantum girişim aygıtı (SQUID), küçük magnetik alanları ölçme hassasiyetine sahiptir. Bu teknik, süper iletken materyallerin ve Josephson eklemesinin birleşimini kullanarak yaklaşık  $10^{-14}$  kG veya daha yüksek magnetik alanları ölçebilir. SQUID magnetometreler, hassas ölçümler alınması gerektiren birçok test amacıyla, mühendislik, tıp ve jeolojik donanımlarda kullanılır. Çünkü bu tip magnetometreler, magnetik alandaki çok hassas değişimleri ölçüp, test edilen sistemle bağlantıya girmek durumunda değildirler.

SQUID magnetometreler, Josephson eklemesini kullanarak, pusula iğnelerinde hareket eden elektromagnetik enerjiden 100 milyar kat daha zayıf enerjileri saptayabilir. Josephson eklemi, aralarında elektronların geçebileceği kadar ince (bu incelik, elektronun dalga boyu ile kıyas edilebilir mertebede olmasını gerektirir) bir yalıtkan ile birbirinden ayrılmış iki adet süperiletkenden meydana gelir. SQUID magnetometre, süperpozisyonu (her elektronun iki yönde de aynı anda hareketi) sağlamak için, Josephson eklemesini kullanan küçük süper iletken halkalardan meydana gelir. SQUID magnetometreler genellikle, kurşun alaşım (% 10 altın veya indiyum) veya niobiyumdan yapılır. Çoğunlukla, taban elektrodu niobiyum ve üst elektrodu kurşun alaşımları arasında tünel engelli katman biçimindedir.

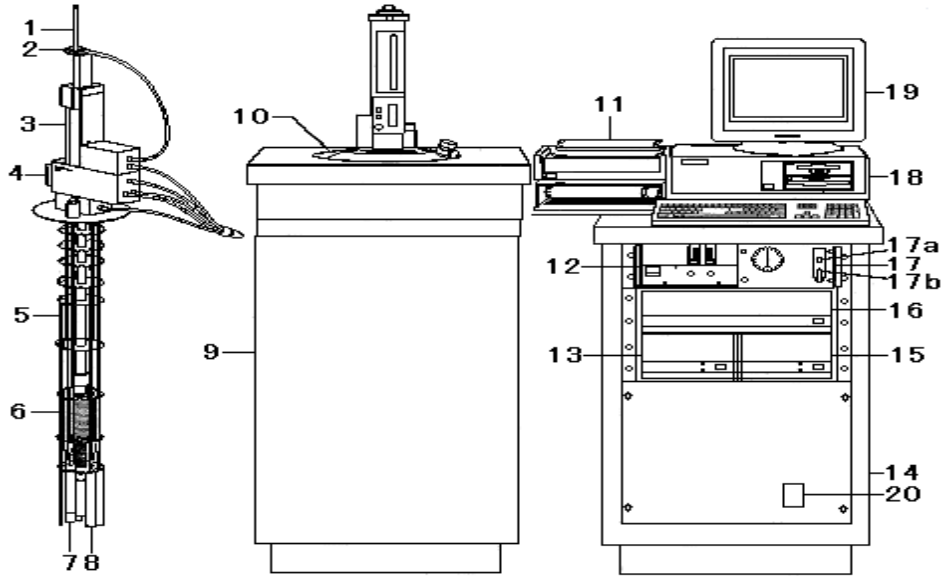
Radyo frekans (RF) SQUID magnetometre, süper iletken halka üzerine monte edilmiş, bir Josephson ekleminden meydana gelir. Devreye bir dış değişken akım uygulandığında, süper iletken halka ile eklem arasındaki etkileşimden dolayı bir gerilim meydana gelir. Bu etkileşim bir magnetik akıya neden olup, bu akı daha sonra detektör tarafından ölçülür. Bu arada, doğru akım (DC) SQUID magnetometre, RF SQUID magnetometreden çok daha hassastır. DC SQUID magnetometre birbirine paralel iki tane Josephon ekleminden oluşur. Böylece elektronlar, devreye uygulanan magnetik alanın kuvvetine bağlı olarak, eklem boyunca tünelleşerek kuantum girişim olayını gösterirler. Bu hassasiyetlerinden dolayı, DC SQUID magnetometreler en küçük magnetik ( $10^{-9}$  T) alandaki değişimlerden bile etkilenirler.

Üretilen numunelerin, sıcaklığa ve uygulanan manyetik alana bağımlı magnetizasyon (M-T ve M-H) ölçümleri, kuantum dizayn MPMS-XL 1822 model bir DC SQUID magnetometre (Shimane üniversitesi) sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerde kullanılan sistem, 5-400 K sıcaklık aralığında ve  $\pm 7$  Tesla manyetik alan değişimi altında ölçüm yapabilme kapasitesindedir. Sistemin sıcaklık kontrolü, kapalı çevrime sahip sıvı helyum ile sağlanmakta ve manyetik alan çift kutuplu güç kaynağı ile beslenen süper iletken selenoid tarafından üretilmektedir. Şekil 3.17' de kullanılan sisteminin fotoğrafı görülmektedir. Bu sistemin bütün parçaları Şekil 3.18' de detaylı olarak verilmiştir. Bu şekilde verilen parçalar sırasıyla; (1) numune çubuğu, (2) numune döndürücüsü, (3) numune nakil bölgesi, (4) bağlantı probu, (5) helyum seviyesi kontrolcüsü, (6) süper iletken



Şekil 3.17. MPMS-XL 1822 model DC SQUID magnetometresi

selenoid, (7) akışkan basınç ölçme birimi (8) magnetik kaplı squid kapsül, (9) dewar izolasyon birimi, (10) dewar (termos), (11) yazıcı, (12) magnetik güç uygulama birimi, (13) sıcaklık denetleyicisi, (14) destek dolabı, (15) trafo, (16) MPMS denetleyicisi, (17) gaz-magnet kontrol ünitesi, (17a) gaz açma/kapama düğmesi, 17 (b) magnet açma/kapama düğmesi, (18) bilgisayar, (19) monitör ve (20) vakum denetleme ünitesini ifade etmektedir.



Şekil 3.18. MPMS-XL 1822 model DC SQUID magnetometrenin temel parçaları

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Giriş

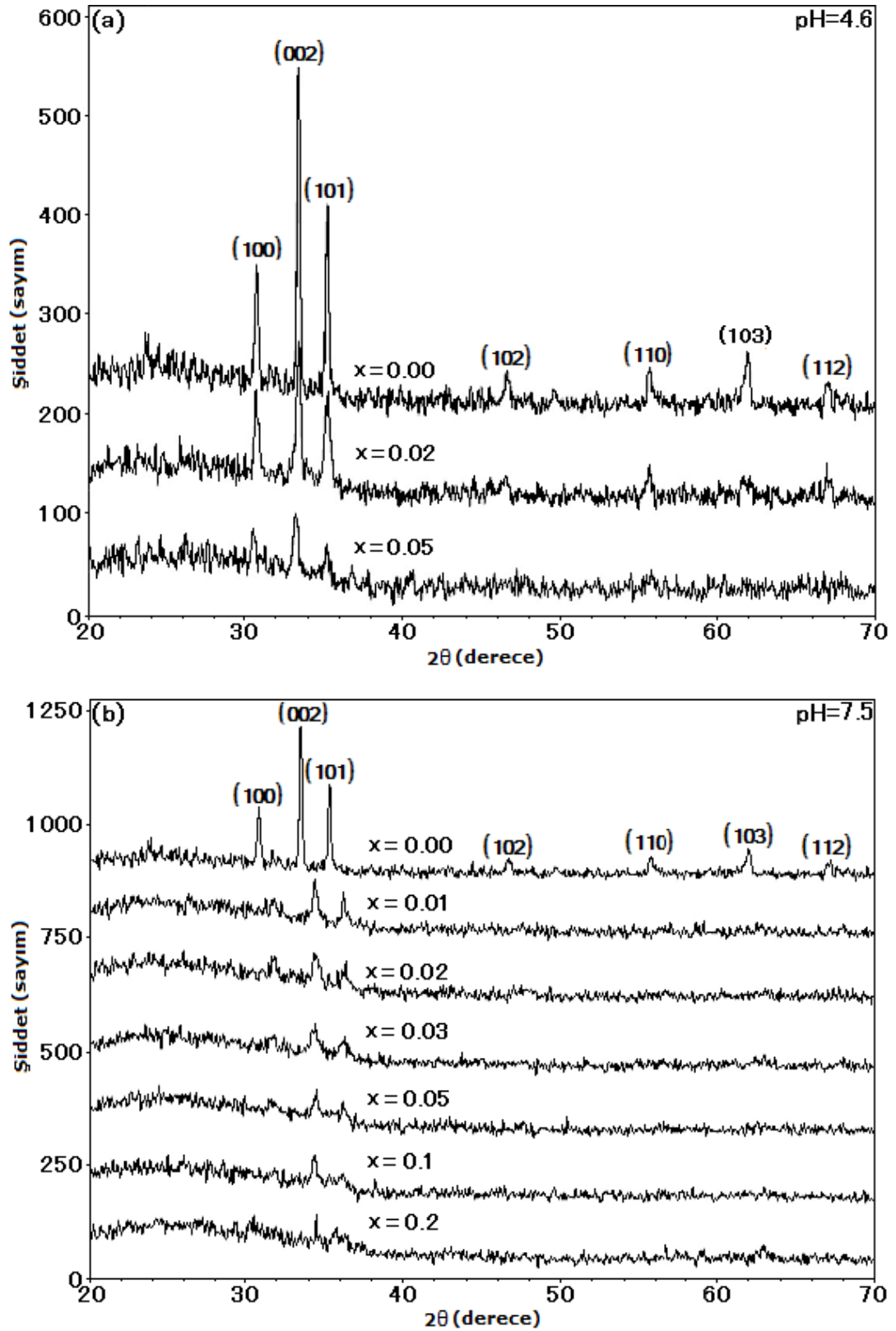
Bu bölümde, sol-jel ve magnetron püskürtme metotları ile cam üzerine 600 °C' de ve oda sıcaklığında sırasıyla hava ve argon ortamında hazırlanan  $Zn_{1-x}A_xO$  ve  $Zn_{1-x}A_xS$  ( $0 \leq x \leq 0.20$  ve  $A=Mn, Fe$  veya  $Co$ ) filmlerinin yapısal, optik ve manyetik özelliklerini tartışmaya ve kavramaya yönelik çalışmalar sunulmuştur. Bu filmlerden  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmleri için pH ve Mn katkı oranı etkisinin, yukarıda belirtilen özellikler üzerine etkisi incelenmişken, diğer tüm numunelerde Mn, Fe veya Co katkı oranının etkisi incelenmiştir. Bu kısımda öncelikle sol-jel tabanlı ince filmlerinin yapısal, optik ve manyetik özellikleri sunulacaktır. Sonra magnetron püskürtme tekniği ile üretilen filmlerin yapısal, optik ve manyetik özellikleri verilecektir.

### 4.2. Sol-jel Tabanlı İnce Filmler

#### 4.2.1. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmleri

##### 4.2.1.1. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları

Sol-jel daldırma tekniği ile pH' 4.6 (Şekil 4.1.a) ve 7.5 (Şekil 4.1.b) olan çözeltilerden hazırlanan,  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) ince filmlerinin XRD spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. Spektrumlarda (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine ait piklerin polikristal hegzagonal ZnO (JCPDS kart no. 071-5959) yapısına ait olduğu saptanmıştır. Şekil 4.1' de görüldüğü gibi (002) düzlemine ait pikin, bütün filmler için en şiddetlisi olduğu saptanmıştır. Bütün filmler için, Mn katkı miktarının artırılmasıyla pik şiddetlerinde önemli derecede bir azalma görülürken, (002), (100) ve (101) piklerinin yavaş yavaş azaldığı ve en yüksek Mn katkı oranına ( $x=0.2$ ) kadar tamamen kaybolduğu, fakat (002) pikinin hala devam



Şekil 4.1. Sol-jel daldırma metodu ile pH=4.6 (a) ve pH=7.5 (b) değerli çözeltilerden 600 °C' de hazırlanan Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O ince filmleri X-ışınları spektrumu (Goktas, 2013)

ettiği saptanmıştır. Bu olgu, filmlerin, film yüzeyine dik olan c eksenini yönünde büyüdüğünü yansıtmaktadır (Tortosa ve ark., 2008; Mollar ve ark., 2009).

$Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinden pH değeri 4.6 olanlarda (002) düzlemine ait pikin, Mn katkı oranının 0'dan 0.05 yükseltilmesiyle, pozisyonunun 33.46°'den 33.32°'ye yavaşça kaydığı belirlenmiştir. Bu kayma, Çizelge 4.1' de görüldüğü gibi, c örgü sabitinin artmasına sebep olmuştur. Diğer taraftan, buna zıt olarak pH' ı 7.5 olan filmlerde pik pozisyonu yüksek açılara daha hızlı kayıp, c örgü sabitinin azalmasına sebep olmuştur. Bu zıtlık farklı pH' lardan dolayı ZnO örgüsüne yerleşen Mn iyonlarının atomik yarıçaplarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum, ilk defa bu çalışmada fark edilmiştir. Teorik olarak,  $Mn^{+3}$  (0.66°A),  $Mn^{+4}$  (0.60°A), ve  $Mn^{+2}$  (0.80°A) iyonik yarıçapları,  $Zn^{+2}$  (0.74°A) iyonik yarıçapından daha küçük ya da büyük olduğu için, (002) düzlemine ait pikin, saf ZnO pikine göre daha küçük veya büyük açılara kayması beklenilir. Bu bağlamda, pH değeri 4.6 olan filmler için,  $Mn^{+2}$  ile  $Zn^{+2}$ 'nin yer değiştiği anlaşılabilir. Çünkü  $Mn^{+2}$ 'nin iyonik yarıçapı (0.80°A)  $Zn^{+2}$ 'nin iyonik yarıçapından (0.74°A) daha büyüktür. Aynı zamanda bu yargı, magnetik ölçümlerde gözlenen MnO safsızlığı ile desteklenmiştir. Fakat pH değeri 7.5 olan filmler için,  $Zn^{+2}$ 'nin yerine  $Mn^{+3}$  veya  $Mn^{+4}$  iyonlarından herhangi biri, iyonik yarıçapları  $Zn^{+2}$ 'den daha küçük olduğu için yerleşmiş olabilir. Çünkü bu durumda c örgü sabiti azalmaktadır. Örgü sabitinin artması, aynı nedenlerden dolayı literatür ile uyum içerisindedir (Kim ve ark., 2004). Fakat azalması ilk defa bu çalışmada saptanmıştır.

Bilindiği gibi pH, sol-jel ile üretilen malzemelerin yapısal ve diğer özellikleri üzerine önemli derecede etki etmektedir. Özellikle, malzemelerin kristalleşmesine etki etmektedir (Jiamin ve ark., 2010). Bu bağlamda,  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinden pH değeri 4.6 olanların, 7.5 olanlardan daha iyi kristalleşmeye sahip olduğu Şekil 4.1' den görülmektedir. Bu çalışmada üretilen filmler için, pH değeri 4.6 iken ZnO örgü yapısının negatif yüzey yükü miktarı az olduğundan,  $Mn^{+2}$  iyonunun ZnO örgüsüne yerleşmesi kısıtlanmıştır. Bu nedenden dolayı bu gruptaki, ince filmler için, Mn miktarı  $x > 0.05$  ile üretilenlerin amorf yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan pH değeri 7.6 olan ince filmler için, yüksek pH değerinden dolayı daha fazla

negatif yüke sahip olması beklenilir. Bu etki, daha fazla  $Mn^{+2}$  miktarının ZnO örgüsüne alınımına ve  $Mn^{+2}$  iyonunun  $Mn^{+3}/Mn^{+4}$  şeklinde yükseltgenmesine sebep olur. Bu ifade, pH değeri 7.6 filmlerde (002) pik konumunun daha yüksek açılara kaymasını desteklemektedir.  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinde, pH etkisi ilk defa bu çalışmada tespit edilmiştir.

Filmlerin kristallik boyutları hesaplamak için, Scherrer bağıntısı kullanılmıştır (Cullity, 1978).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

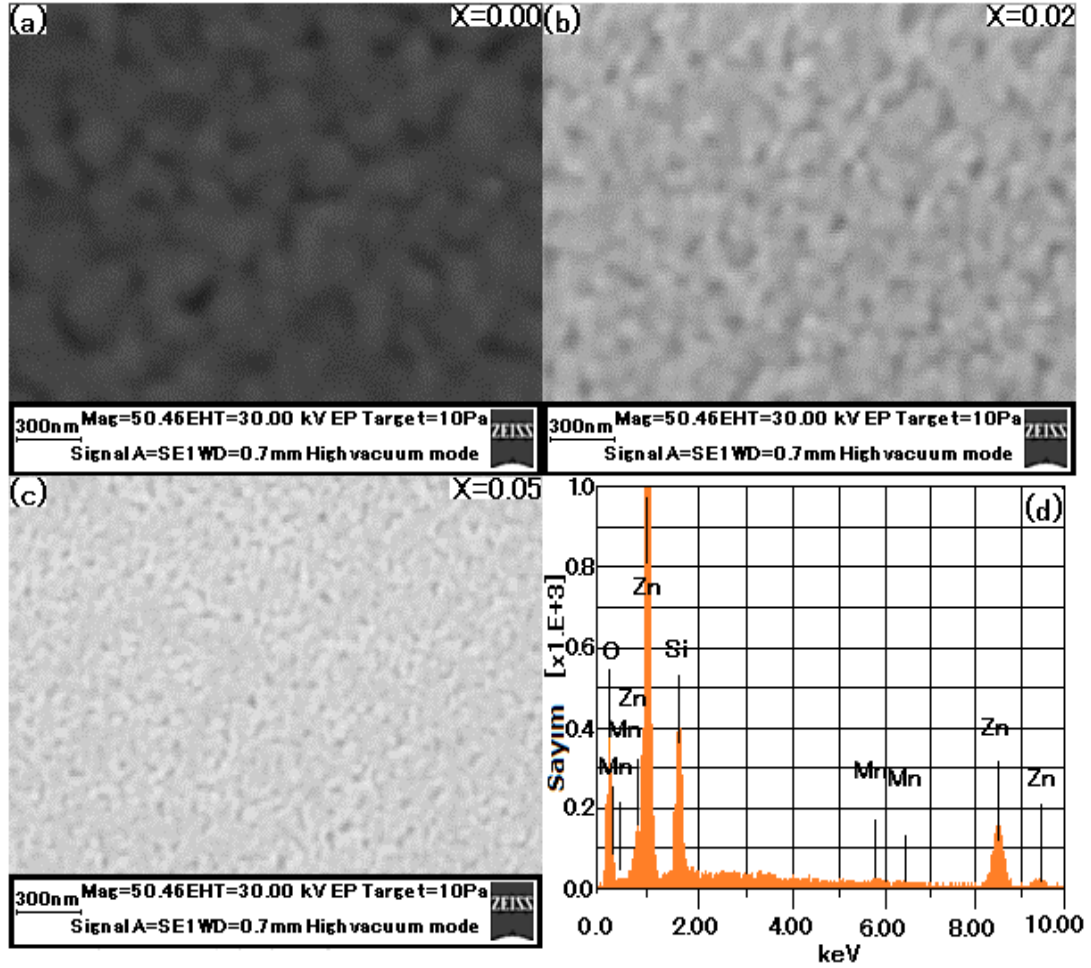
Burada sırasıyla D, kristallik boyut ( $K_B$ );  $\lambda$ , kullanılan x-ışını kaynağının dalga boyu (0.154 nm)  $\beta$ , pik şiddetinin maksimum yarı yükseklik genişliği (FWHM) k, kristallik büyüklüğü hesaplanan filmle ilgili bir sabit (0.89) ve  $\theta$ , Bragg kırınım açısıdır.  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin kristallik boyutları Çizelge 4.1' de verilmiştir. Bu çizelgeden kristallik boyutlar, Mn katkı miktarının artmasıyla, SEM görüntülerindeki tane boyutlarının azaldığı gibi, azalmaktadır.

#### 4.2.1.2. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçüm sonuçları

Hazırlanan  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) ince filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.2. (a-c, pH=4.6) ve Şekil 4.3.(a-f, pH=7.5)' de verilmiştir. Bu görüntülerden, film yüzeylerinin homojen, yoğun ve tanelerin düzgün olarak dağıldığı, tane boyutlarının Mn katkı miktarı ile azaldığı görülmektedir. Benzer davranış WANG ve ark., (2010) tarafından gözlemlenmiştir. Tane sınırları net olmadığı için, tane boyutları tam olarak tahmin edilememiştir. Filmlerin yan kesitlerinden yapılan SEM çalışmalarında, film kalınlıkları ölçülmüştür. Bu ölçüm sonuçları Çizelge 4.1' de verilmiştir. Çizelgeden film kalınlıklarının Mn katkı miktarıyla arttığı görülür. Şekil 4.2.d' de, Mn katkı miktarı (0.02) olan ince filmin EDX analiz sonucu görülmektedir. Burada Zn, Mn, O ve Si piklerinden başka herhangi bir safsızlık elementinin pikine rastlanılmamıştır.



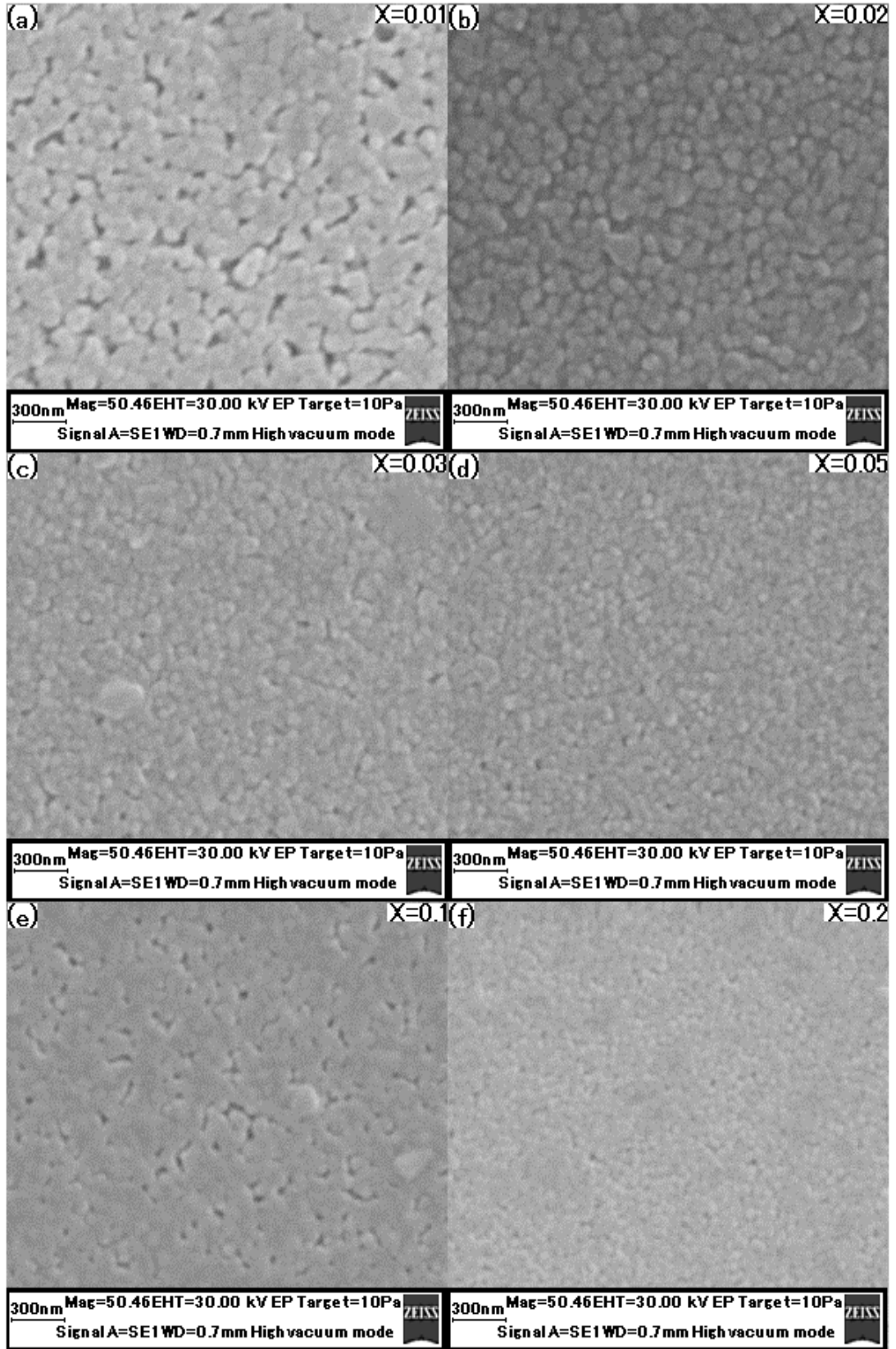
Element analiz sonuçları, başlangıç solüsyonunda kullanılan Mn katkı oranını tam olarak göstermemektedir. Bu durum muhtemelen, camda ve filmde oksijen atomunun bulunmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.2. Sol-jel daldırma metodu ile pH=4.6 değerli çözeltilerden 600 °C' de hazırlanan  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.02$ , (c)  $x=0.05$  SEM görüntüleri ve (d)  $x=0.02$  EDX analiz sonucu (Goktas, 2013)

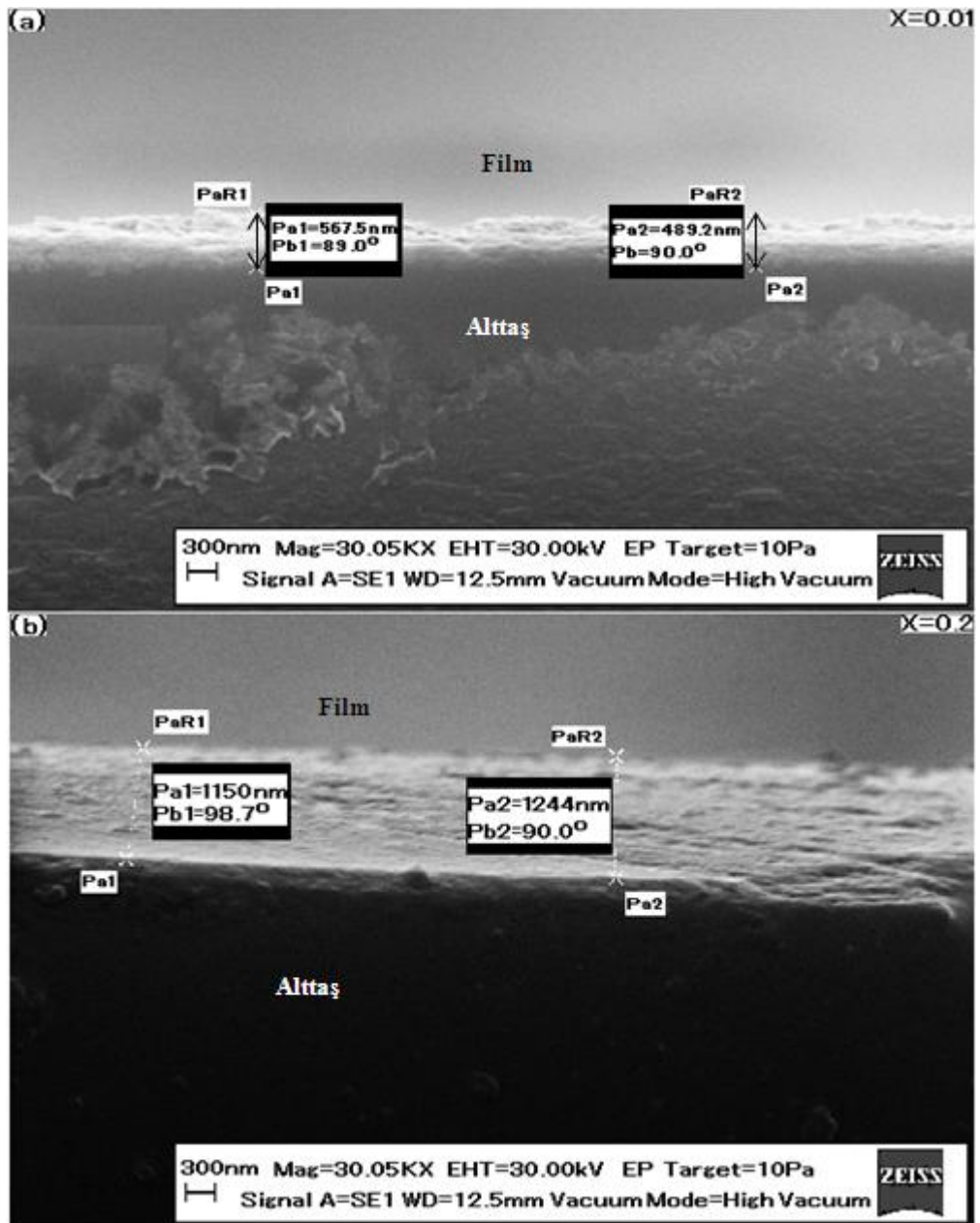
Çizelge 4.1. Cam üzerine 600 °C' de sol-jel tekniğiyle üretilen ve farklı pH değerlerine sahip  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin bazı yapısal özellikleri (Goktas, 2013)

Film kalınlığı (nm)	Mn katkı miktarı (x)	(002) Pik konumu(2θ)	Örgü sabiti c (nm)	Kristalik boyut (nm)	Çözelti pH değeri
430	0.00	33.46	0.5348	41	4.6
500	0.02	33.40	0.5358	29	4.6
590	0.05	33.32	0.5371	13	4.6
490	0.01	34.12	0.5245	24	7.5
510	0.02	34.14	0.5242	18	7.5
550	0.03	34.16	0.5239	15	7.5
610	0.05	34.18	0.5236	12	7.5
715	0.1	34.20	0.5233	8	7.5
1240	0.2	34.24	0.5226	5	7.5



Şekil 4.3. Sol-jel daldırma metodu ile pH=7.5 değerli çözeltilerden 600 °C' de hazırlanan  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin (a) x=0.01, (b) x=0.02, (c) x=0.03, (d) x=0.05, (e) x=0.1 ve (f) x=0.2 SEM görüntüleri (Goktas, 2013)

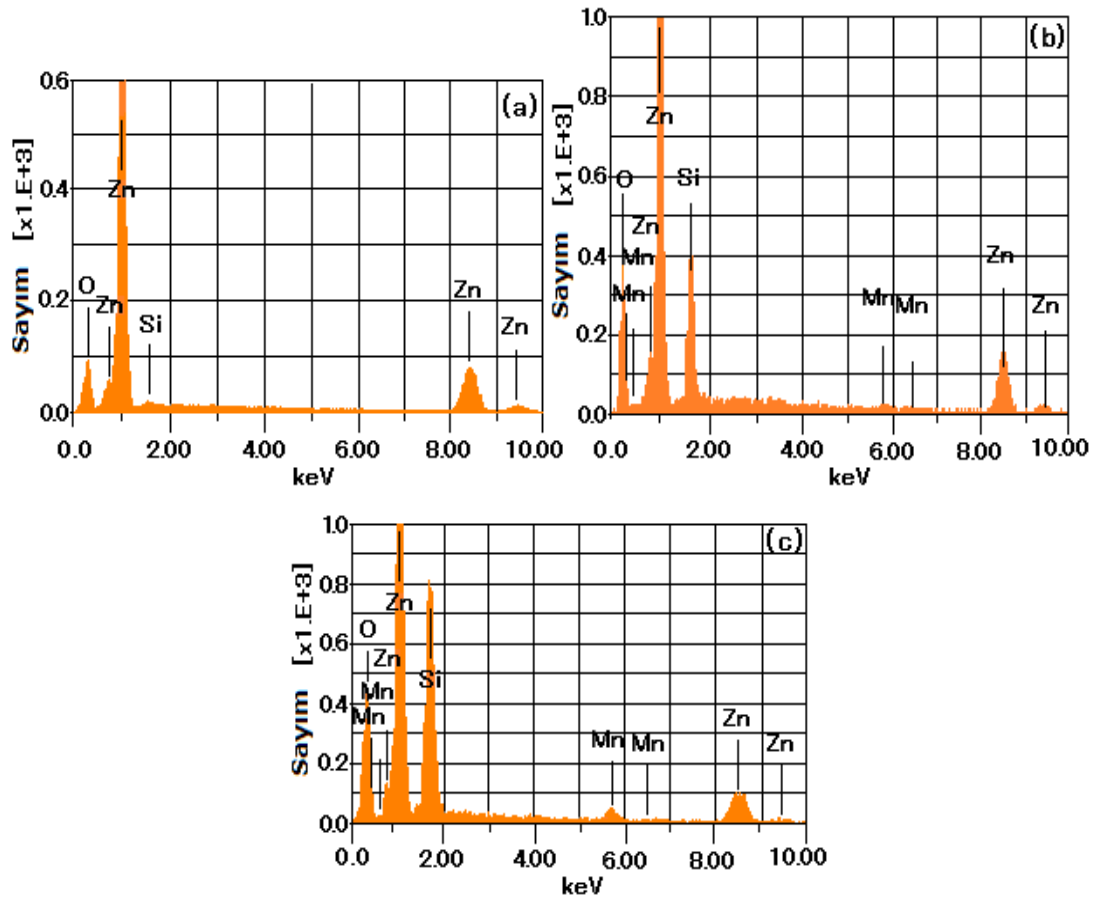
Çizelge 4.1' de görüldüğü gibi, (002) pik konumunun, c örgü sabiti ve kristallik boyutun, Mn katkı miktarının artması ile değiştiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.4 (a) ve 4.4 (b)' de sırasıyla 0.01 ve 0.2 Mn katkı miktarlarına ait filmlerin (pH=7.5) kalınlıkları verilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü gibi %1 Mn katkılı filmin kalınlığı yaklaşık 490 nm civarındayken, %20 Mn katkılı ise yaklaşık 1240 nm civarındadır. Diğer filmler için yapılan kalınlık ölçümleri Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, Mn katkı miktarıyla orantılı olarak, filmlerin kalınlığı artmaktadır.



Şekil 4.4. Sol-jel daldırma metodu ile pH=7.5 değerli çözeltilerden 600 °C' de hazırlanan Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O ince filmlerinin (a) x=0.01, (b) x=0.2 kalınlık SEM görüntüleri

#### 4.2.1.3. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin EDX sonuçları

Sol-jel daldırma tekniğiyle 600 °C tavlama sıcaklığında hazırlanan filmlerin, (pH=4.6) element analizi için EDX yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.5' te sırasıyla (a), (b) ve (c) grafiklerinde 0.00, 0.02 ve 0.05 Mn katkı oranına ait analizler verilmiştir. Bu analizlerden Mn katkı oranlarının giderek arttığı görülmektedir. Bu filmlerden elde edilen element analiz sonuçları ise Çizelge 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.5. Sol-jel daldırma metodu ile pH=4.6 değerli çözeltilerden 600 °C' de hazırlanan  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.02$ , (c)  $x=0.05$  EDX analiz sonucu

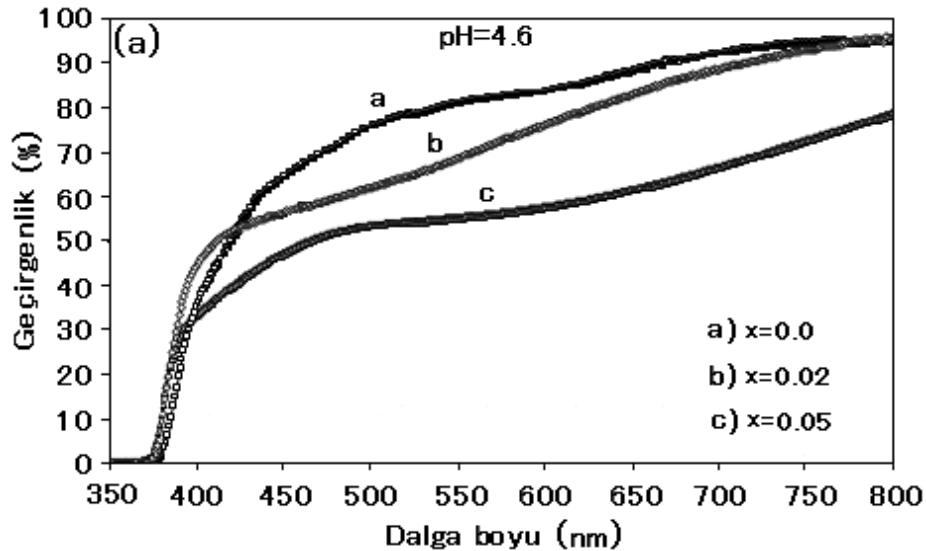
Diğer gruptaki (pH=7.5) ince filmler için yapılan EDX element analizlerinde benzer spektrumlar alınmıştır. Mn miktarı gitgide artmıştır (Çizelge 4.2). Camdaki oksijen elementinden dolayı, solüsyon için kullanılan başlangıç Mn miktarları elde edilememiştir.

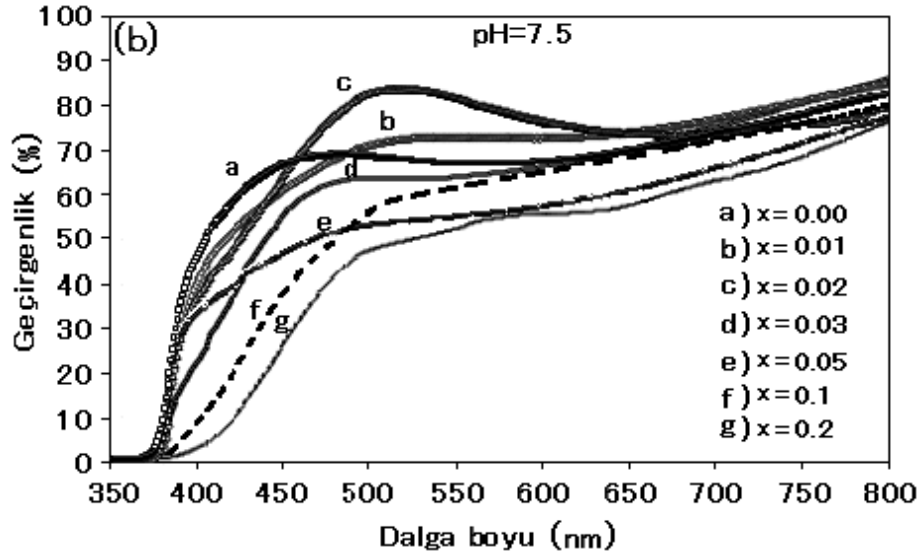
Çizelge 4.2.  $Zn_{1-x}Mn_xO$  filmlerinin EDX analiz sonuçları

pH	Zn miktarı	Mn katkı miktarı (x)	O miktarı	Spektrum Serisi
4.6	92.7	0	7.30	K
4.6	84.50	2.05	13.45	K
4.6	83.60	5.03	11.37	K
7.5	79.62	0.85	19.53	K
7.5	85.96	1.57	12.47	K
7.5	87.86	3.10	9.04	K
7.5	76.68	5.00	11.31	K
7.5	78.89	6.57	14.53	K
7.5	76.44	13.84	9.72	K

#### 4.2.1.4. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin optik özellikleri

$Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) ince filmlerinin pH bağı olarak optik geçirgenlik spektrumları verilmiştir (Şekil 4.6.a ve 4.6.b). Bu spektrumlardan anlaşılacağı gibi filmlerin optik geçirgenlikleri yaklaşık %70~90 civarında değişmektedir. Şekillerden görülebildiği gibi geçirgenlik, pH değeri 4.6 olan numune örnekleri için yüksek enerjilere kayarken, pH' ı 7.5 olanlar düşük enerji değerlerine kaymaktadır. Bu farklılık yapılan çalışmada, pH' ın  $Mn^{+2}$  iyonunun yüksek pH değerine (7.6), yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu değişim, ilk kez bu çalışmada, Mn katkılı ZnO ince filmlerinde fark edilmiştir.

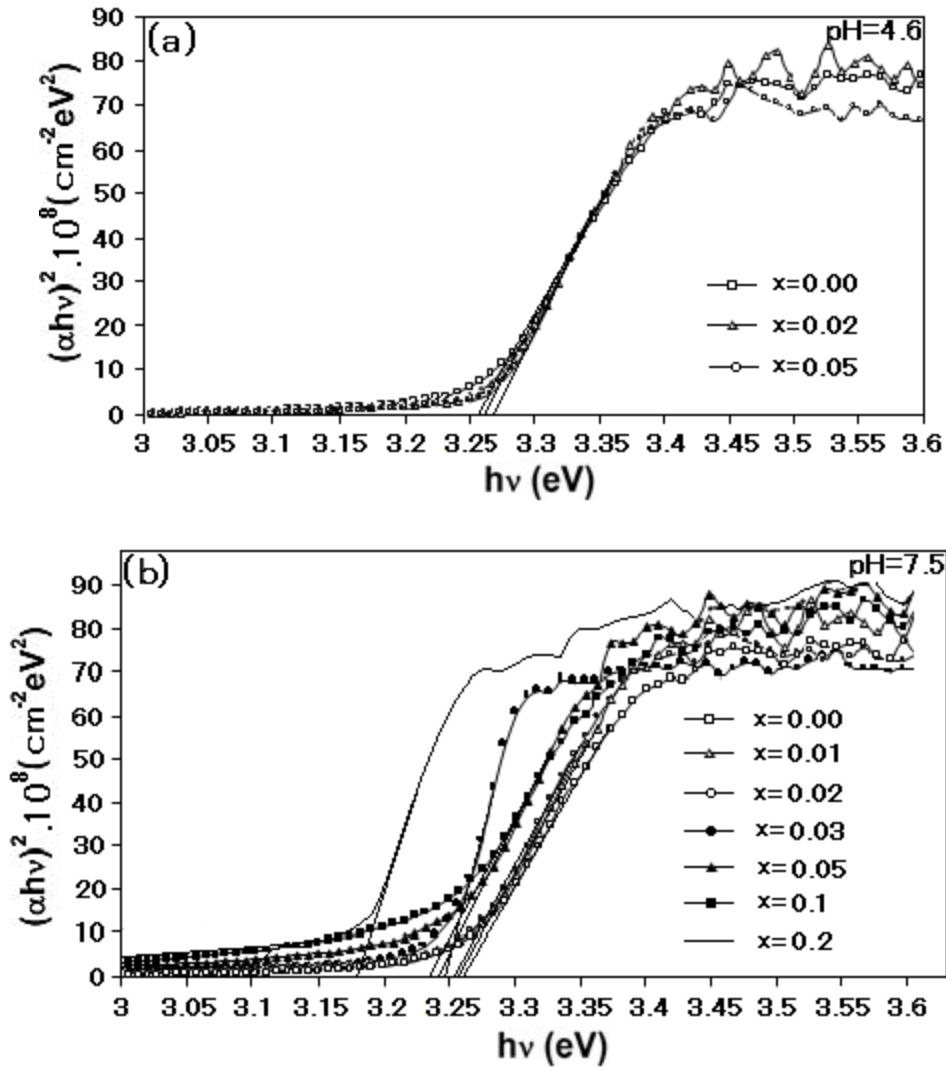




Şekil 4.6. Sol-jel daldırma metodu ile pH=4.6 (a) ve 7.5 (b) değerli çözeltilerden 600 °C' de hazırlanan  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları (Goktas, 2013)

$Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) ince filmlerinin farklı pH (4.6 ve 7.5) değerlerine göre yasak bant aralıkları ( $E_g$ ),  $h\nu$  enerjisinin fonksiyonu olarak  $(\alpha h\nu)^2$  değerlerinin grafiğe aktarılmasıyla hesaplanmıştır. Bu noktadan filmlerin  $E_g$  değerleri,  $(\alpha h\nu)^2$  e karşı  $h\nu$  enerji değişiminin lineer kısmının  $\alpha h\nu=0$  noktasına gittiği kısımdan ekstra bir eğri çizilerek (Şekil 4.7.a ve 4.7.b) hesaplanabilir. Bu grafiklerden pH değeri 4.6 olan filmler için  $E_g$  değerleri 3.256 eV' den 3.268 eV' ye Mn miktarının artırılmasıyla kaydığı saptanmıştır (Şekil 4.7.a). Yasak bant aralığındaki bu artış, maviye kayma olarak bilinmektedir. Benzer davranış Fukumura ve ark., (1999) ve Kim ve ark., (2008) tarafından da gözlemlenmiştir.

Diğer taraftan, pH değeri 7.5 olan filmlerde, Mn katkı miktarının (x) 0' dan 0.2' ye artırılmasıyla,  $E_g$  değerlerinin 3.256 eV' den 3.176 eV' ye azaldığı gözlemlendi (Şekil 4.7.b). Bu değişim, kırmızıya kayma olarak bilinir. Singh ve ark., (2009) tarafından sprej püskürtme tekniği ile hazırlanan  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) ince filmlerde de benzer davranış kaydedilmiştir. Burada vurgulamak gerekir ki; pH etkisine bağlı olarak gözlenen maviye veya kırmızıya kayma, şimdiye kadar hiç bir çalışmada gözlenmemiştir. Her iki duruma da sebep olan olay, ZnO örgüsüne ilave edilen Mn iyonunun d elektronları ile bant elektronlarının sp-d spin değişim etkisine bağlanıldı (Mandal ve ark., 2006).



Şekil 4.7. Sol-jel daldırma metodu ile pH=4.6 (a) ve 7.5 (b) değerli çözeltilerden 600 °C'de hazırlanan  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin oda sıcaklığındaki  $h\nu$  enerjisinin fonksiyonu olarak  $(\alpha h\nu)^2$  değişimi (Goktas, 2013)

#### 4.2.1.5. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin manyetik özellikleri

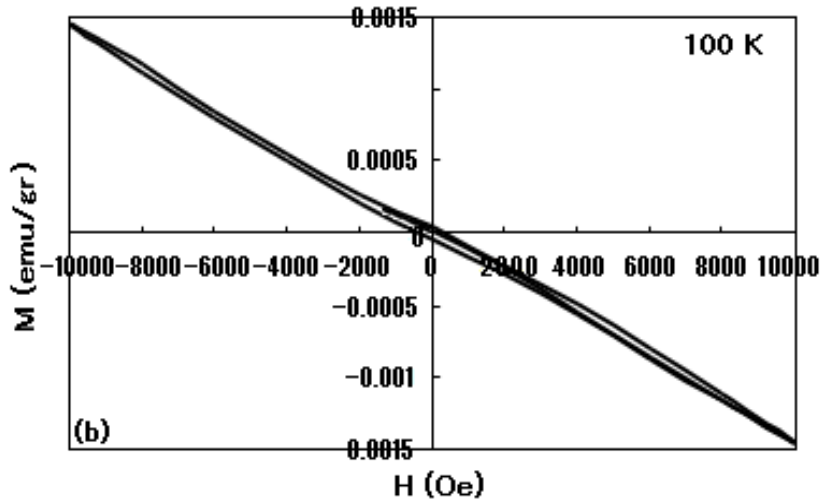
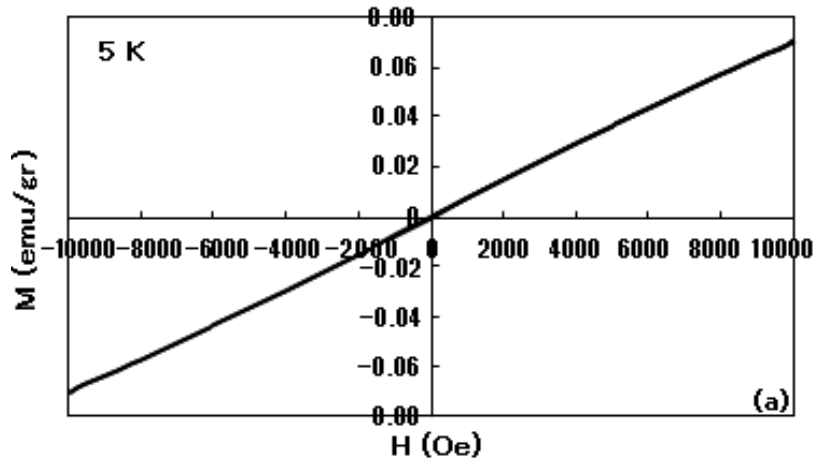
Sol-jel daldırma tekniği ile cam alttaş üzerine üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) ince filmlerinin histerezis eğrileri, 1T ( $10^4$  Oe) manyetik alan uygulanarak, farklı sıcaklıkta (5, 100, 200 ve 300 K) ölçüldü. Ölçümlerin manyetik davranışlarının iyice anlaşılması için, filmlerin sıcaklığa bağımlı FC (Field Cooling) modundaki manyetik özellikleri, 5-300 K aralığında, film yüzeyine 500 Oe alan paralel uygulanarak yapıldı. Bu çalışmada kullanılan alttaş (cam), Şekil 4.8' deki gibi düşük sıcaklıklarda (5 K) paramagnetik ve yüksek sıcaklıklarda diamagnetik davranış sergilediği için, bu



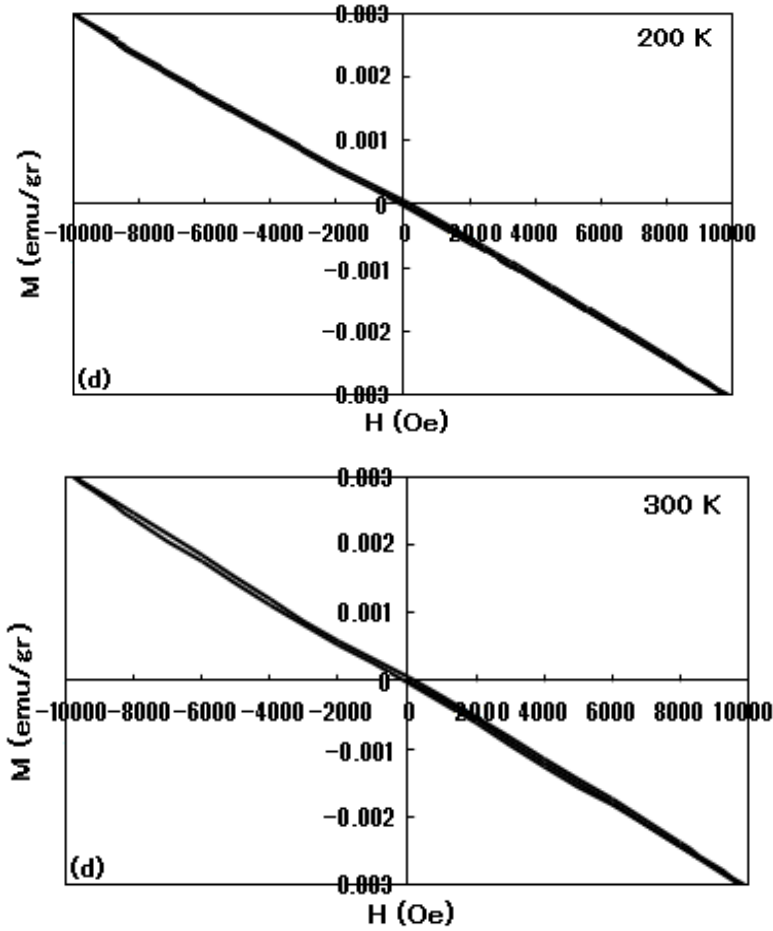
magnetik katkılar, filmlerin net magnetizasyonunun elde edilmesi için aşağıdaki formül kullanılarak elenmiştir.

$$M_F(H) = M_{F+S}(H) - \chi_S \cdot H \quad (4.2)$$

Burada sırasıyla  $M_F(H)$  filmin, altaşın katkısı çıkarıldıktan sonraki magnetik momentini,  $M_{F+S}(H)$  film ve altaşın toplam magnetik momentini ve  $\chi_S$  altaşın manyetik alınganlığını temsil etmektedir.

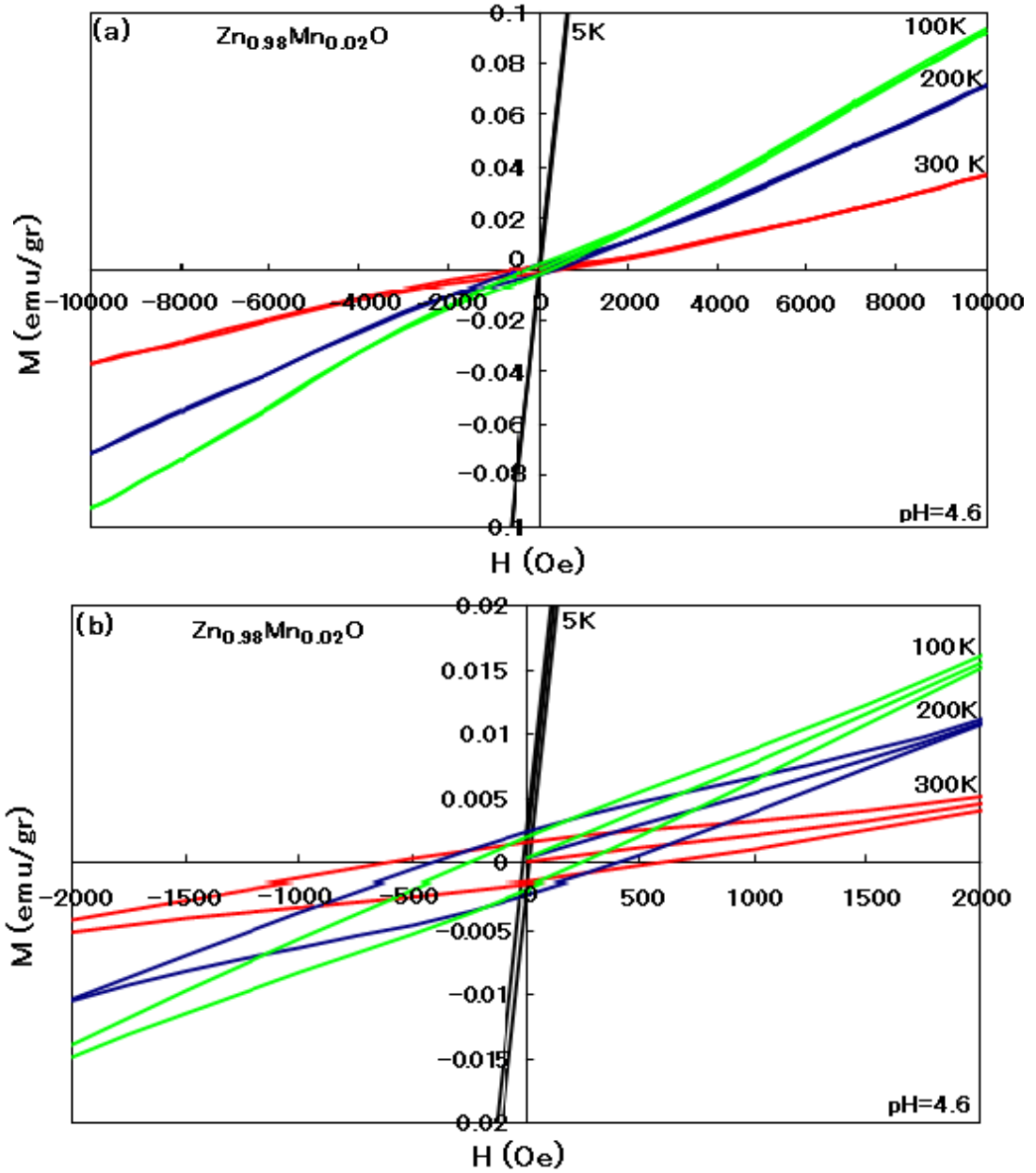






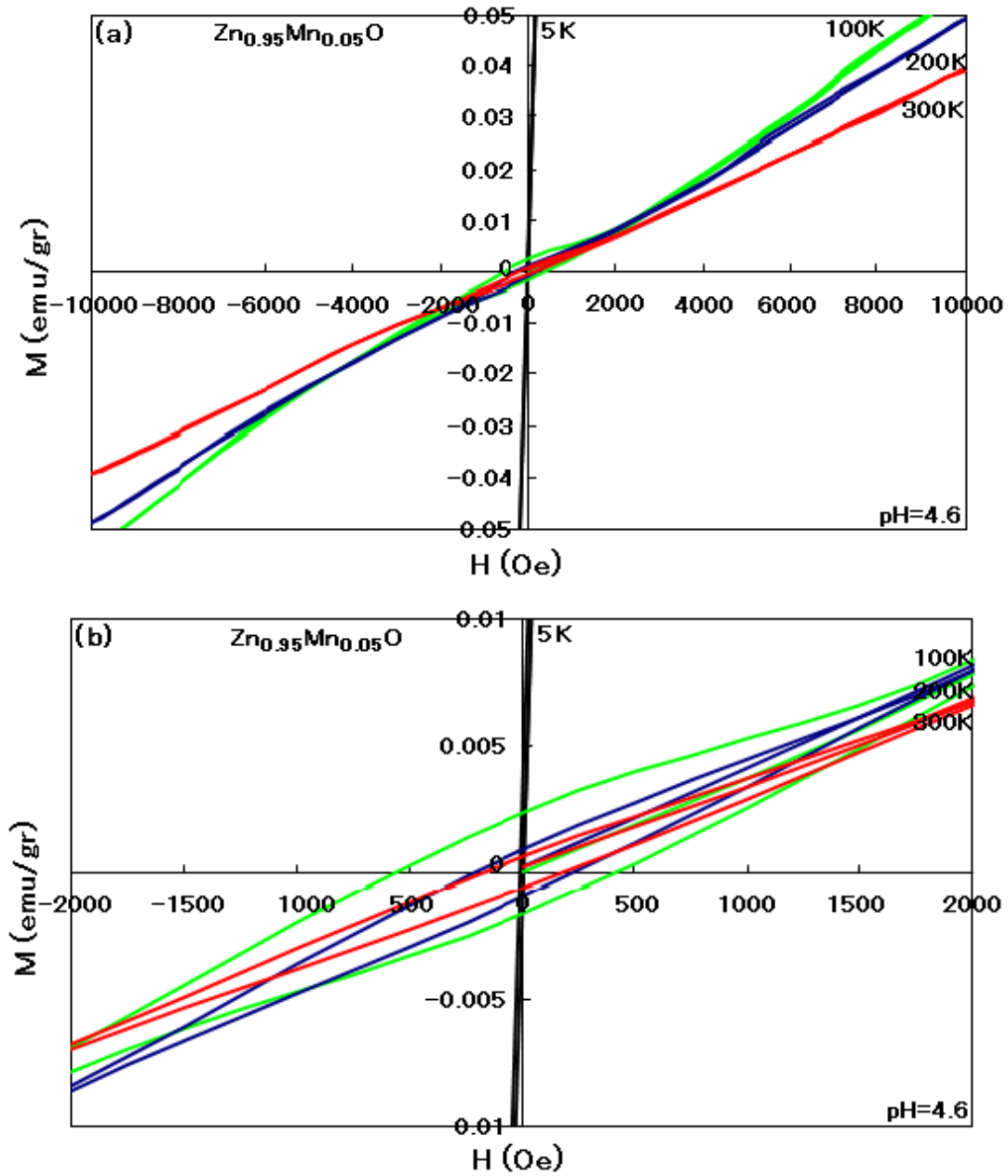
Şekil 4.8. AlGaIn 5 K (a), 100 K (b), 200 K (c), ve 300 K (d)'deki histerezis eğrileri

Şekil 4.9.a ve 4.9.b' de pH değeri 4.6 olan ince filmlerin histerezis eğrileri, filmlerin 5 K' de paramagnetik, 100 K, 200 K ve 300 K' de ferromagnetik olduğunu göstermektedir. Oda sıcaklığı ferromagnetik özellik, RF magnetron püskürtme (Elanchezhiyan ve ark., 2008) ve termal buharlandırma (Chang ve ark., 2011) tekniği ile hazırlanan Mn katkılı ZnO ince filmlerde de gözlenmiştir. Fakat bu güne kadar yayınlanan raporlara göre, Mn katkılı ZnO ince filmlerinin, oda sıcaklığında veya düşük sıcaklıklarda ferromagnetik (Singh ve ark., 2006), antiferromagnetik (Rao ve ark., 2005), paramagnetik (Kim ve ark., 2004) veya spin camları davranışı (Pearson ve ark.,) betimlemesi, sonuçların gerçekten birbiriyle uyum içerisinde olmadığını yansıtmaktadır. Bu uyumsuzlukların, genellikle farklı film hazırlama teknikleri ve sentezlenme koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.9. pH değeri 4.6 ve 600 °C' de hazırlanan Zn<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>O ince filminin yüksek (a) ve düşük (b) magnetik alanlardaki histerezis eğrileri (Goktas, 2013)

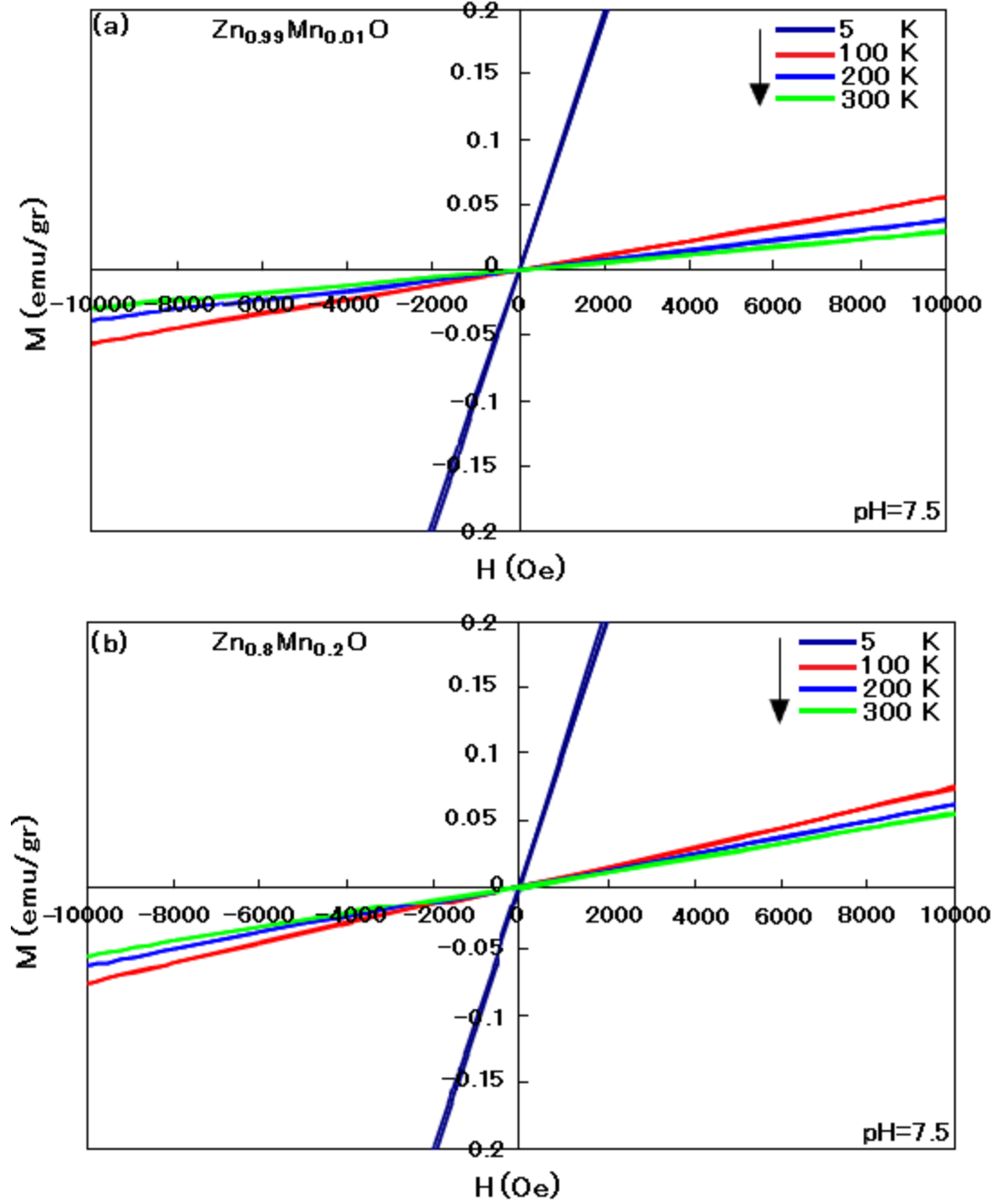
Benzer şekilde, aynı pH değerli %5 Mn katkılı ZnO ince filmlerinde de, düşük sıcaklıklarda (5 K) paramagnetik ve yüksek sıcaklıklarda (100 K, 200 K ve 300 K) ferromagnetik davranış gözlemlenmiştir (Şekil 4.10.a ve 4.10.b). Şekil 4.9.b 'den görüldüğü gibi, % 2 Mn katkılı ZnO ince filmleri 100 K, 200 K ve 300 K' de sırasıyla; 300 Oe, 420 Oe ve 560 Oe manyetik koersiviti (H<sub>c</sub>) ve 16x10<sup>-3</sup> emu/gr, 11x10<sup>-3</sup> emu/gr ve 5x10<sup>-3</sup> emu/gr doyum manyetizasyonu (M<sub>s</sub>) değerlerine sahiptir.



Şekil 4.10. pH değeri 4.6 ve 600 °C' de hazırlanan  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$  ince filminin yüksek (a) ve düşük (b) magnetik alanlardaki histerezis eğrileri (Goktas, 2013)

Diğer taraftan, Şekil 4.10.b 'den görüldüğü gibi, % 5 Mn katkılı ZnO ince filmleri için 100 K, 200 K ve 300 K' de sırasıyla 540 Oe, 270 Oe ve 220 Oe  $H_c$  ve  $85 \times 10^{-4}$  emu/gr,  $79 \times 10^{-4}$  emu/gr ve  $68 \times 10^{-4}$  emu/gr  $M_s$  değerleri saptanmıştır. Buradan % 2 Mn katkılı ZnO filminin doyum magnetizasyon değerlerinin, % 5 Mn katkılı ZnO ince filmlerinden daha yüksek  $M_s$  değerlerine sahip olduğu anlaşılır. Benzer davranış, Sharma ve ark., (2003) tarafından gözlemlenmiştir. Bu sonuç, Mn-Mn mesafesinin azalmasından ferromagnetik davranışın Mn iyonlarının ferromagnetik davranışının

azalmasına sebep olan, Mn iyonlarının gruplaşmasından kaynaklandığı, şeklinde yorumlanabilir. Bu gruptaki (pH=7.5) diğer filmlerde, benzer davranış gösterdiler.



Şekil 4.11. pH değeri 7.5 ve 600 °C' de hazırlanan Zn<sub>0.99</sub>Mn<sub>0.01</sub>O (a) ve Zn<sub>0.80</sub>Mn<sub>0.20</sub>O ince Filmlerinin histerezis eğrileri (Goktas, 2013)

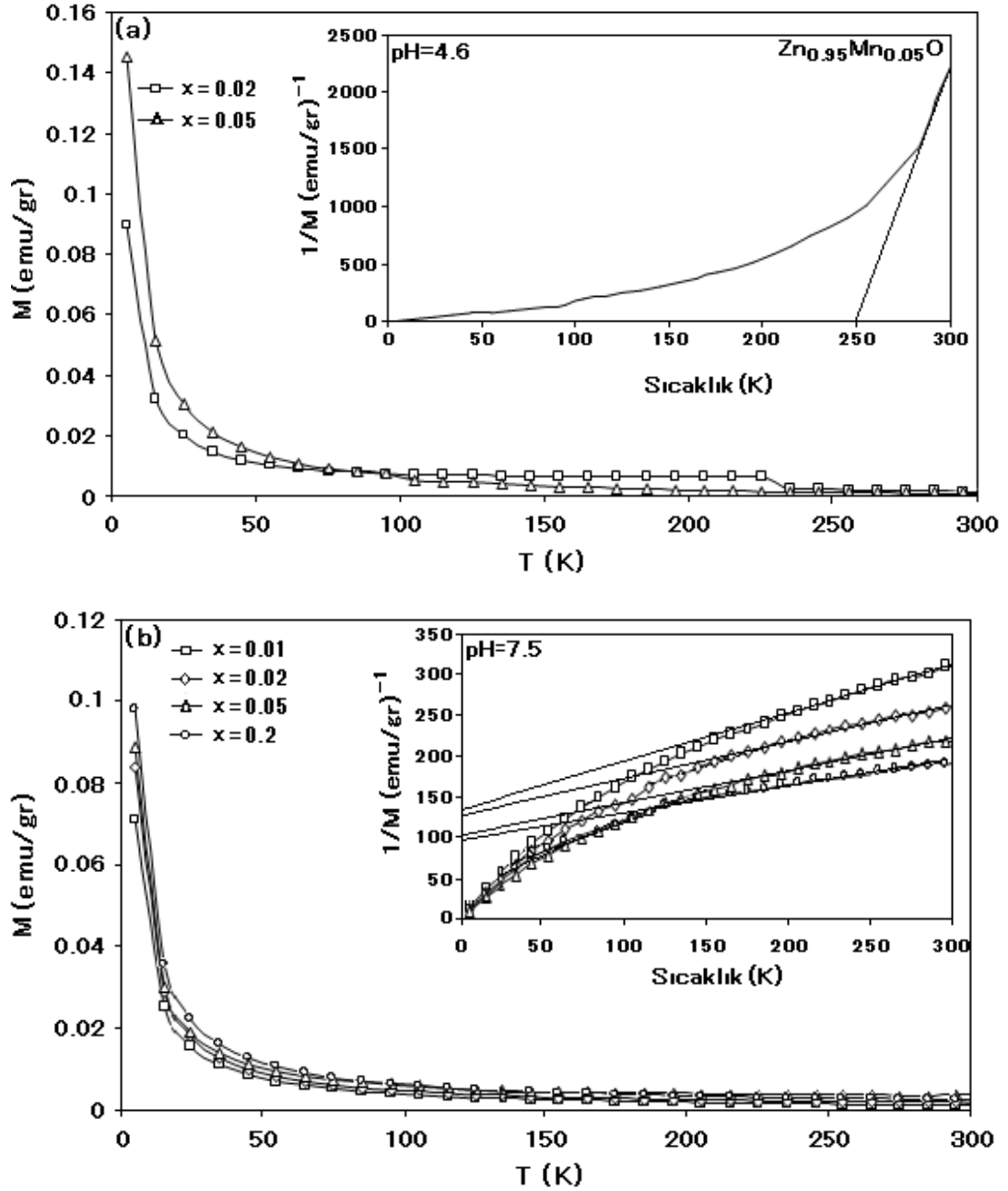
Şekil 4.11.a ve 4.11.b' de pH değeri 7.5 olan ince filmlerin histerezis eğrileri, filmlerin 5 K, 100 K, 200 K ve 300 K' de paramagnetik olduğunu yansıtmaktadır. Benzer sonuç, Kim ve ark., (2004) tarafından gözlemlenmiş olup, Mn-Mn iyon etkileşimlerinin perdelenmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Yukarıdaki sonuçları daha iyi anlamak için bu filmlerin magnetizasyonlarının sıcaklığa bağımlılıkları 5-300 K aralığında, film yüzeylerine paralel olarak 500 Oe manyetik alan uygulanarak incelenmiştir. İnce filmlerden pH değeri 4.6 olan filmler için Şekil 4.12.a ve pH değeri 7.5 olanlar Şekil 4.12.b' deki gibi, manyetizasyon her iki durum için de 300 K' den 50 K' e doğru yavaş yavaş artarken, 50 K' den sonra hızlı olarak artmaktadır. Bu davranışlar paramagnetik davranışa benzemektedir. Fakat pH değeri 4.6 olan filmler, sadece 5 K' de paramagnetik davranış gösterdiler. Diğer sıcaklıklarda (100, 200 ve 300 K) ferromagnetik oldukları, yukarıda kanıtlandı. Dahası, Şekil 4.12.a' nın içindeki magnetizasyonun tersinin sıcaklıkla değişimi, % 5 Mn katkılı filmlerde Curie-Weiss sıcaklığı 250 K civarında olduğunu göstermektedir. Bu da % 5 Mn katkılı ZnO ince film yapısının içerisinde kuvvetli ferromagnetik etkileşim olduğunu kanıtlamaktadır.

Bununla beraber, pH değeri 4.6 olan filmlerden % 2 Mn katkılılarda 96 K civarında ve % 5 Mn katkılılarda 230 K civarında birer geçiş olması bu filmlerde ikincil fazlar olduğuna işaret etmektedir. ZnO örgüsünün Mn ile katkılanmasıyla oluşabilecek tüm muhtemel fazlara (metalik Mn, MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) baktığımızda; Mn, MnO, MnO<sub>2</sub> ve ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sırasıyla 100, 96, 84 ve 200 K civarında antiferromagnetik Neel geçiş sıcaklığına (T<sub>N</sub>) sahip oldukları için elenebilirler. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ise 40-50 K civarında ferromagnetik Curie sıcaklığına (T<sub>C</sub>) sahip olduğu için bu filmlerde gözlemlenen oda sıcaklığı ferromanyetizmasını açıklayamazlar (Kim ve ark., 2004; Pradhan ve ark., 2005).

Oda sıcaklığı ferromagnetik davranışın orijini, manyetik geçiş metali katkılı ZnO yapılarında hala tartışmalı bir konudur. Geleneksel süper değişim ve çift değişim etkileşimleri, % bir kaç magnetik iyon katkı oranında, uzun erimli manyetik düzenler üretmezler. Yapılan bir kaç çalışmada, oda sıcaklığı ferromanyetizmasının ikincil

fazlardan, magnetik iyonlar ile örgü kusurları arasındaki etkileşimler veya oksijen eksiklikleri v.b. etkilere kaynaklandığı açıklanmıştır (Eriksson ve ark., 2004; Paerton ve ark., 2005).



Şekil 4.12. pH değeri 4.6 (a) ve 7.5 (b) olan 600 °C' de hazırlanan Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O ince filmlerinin M-T eğrileri. Ek: Zn<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>O (a) ve Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O (b) ince filmlerinde magnetizasyon tersinin sıcaklıkla değişimi (Goktas, 2013)

Yaptığımız çalışmada, yukarıda bahsettiğimiz sebeplerden dolayı, oda sıcaklığı ferromanyetizmasının ikincil fazlardan kaynaklanması muhtemel değildir. Fakat

üretile filmler düşük sıcaklık (600 °C) ve hava ortamında hazırlandığı için yapı içerisinde oksijen eksiklikleri ve kusurları olabilir. Bu yüzden bizim yaptığımız filmlerde, Mn iyonlarının, oksijen kusurları veya eksiklikleri ile etkileşimi, oksijen eksikliklerinden kaynaklanan oksijen-eksikliği-istikrarlı faz  $Zn_xMn_{2-x}O_{3-d}$  (Kundaliya ve ark., 2004) veya Mn iyonlarının gruplaşması gözlenen oda sıcaklığı ferromagnetik davranışın kaynağı olabilir.

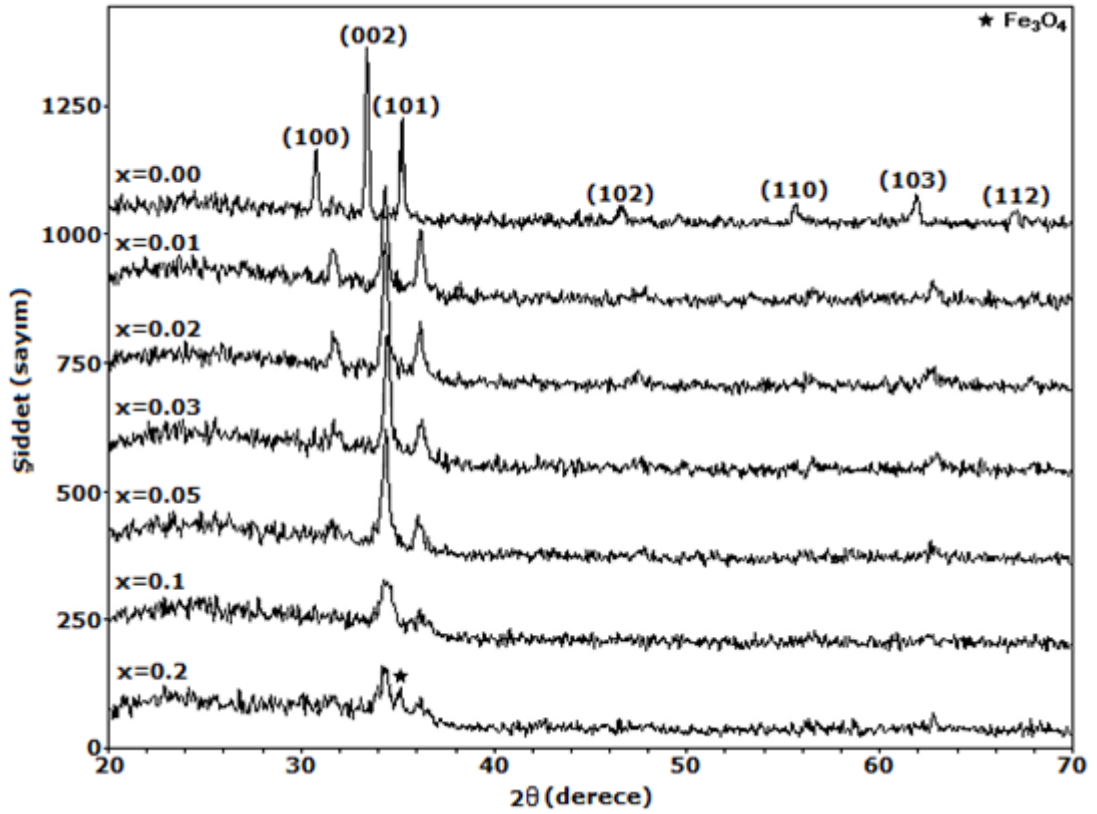
Şekil 4.12.b' de görüldüğü gibi filmlerdeki Mn miktarı arttıkça, manyetizasyon da artmaktadır. Bununla beraber bu gruptaki filmlerin, pH değeri 4.6 olan filmlerden daha düşük manyetizasyonlara sahip olduğu görülmektedir. Bu şekil içerisine ilave edilen manyetizasyonun tersinin sıcaklıkla değişim eğrileri, bu numunelerdeki Mn miktarı arttıkça, Curie-Weiss sıcaklıklarının -223, -240, -286 ve -295 arttığını göstermiştir. Benzer biçimde yüksek negatif Curie-Weiss sıcaklıkları Singh ve ark., (2009) tarafından da gözlenmiştir. Bu negatif Curie-Weiss sıcaklıkları numune içerisindeki Mn-Mn iyonları arasında kuvvetli antiferromagnetik etkileşimlerinde olduğunu göstermektedir. Bu filmlere ait genel özellikler Ek 1'de verilmiştir.

#### 4.2.2. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmleri

##### 4.2.2.1. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları

$Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) ince filmlerinin XRD spektrum sonuçları Şekil 4.13' de verilmiştir. (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine ait piklerin polikristal hegzagonal ZnO yapısına ait olduğu saptanmıştır. Şekil 4.13' de görüldüğü gibi (002) düzlemine ait pik, bütün filmler için en şiddetlisidir. Bütün filmler için, Fe katkı miktarının artırılmasıyla, pik şiddetlerinde önemli derecede bir azalma görülürken, (002), (100) ve (101) piklerinin yavaş yavaş azaldığı ve en yüksek Fe katkı oranına ( $x=0.2$ ) kadar tamamen kaybolduğu, fakat (002) pikinin hala gözlemlendiği saptanmıştır. Bu olgu, filmlerin, film yüzeyine dik olan c eksenine yönünde büyüdüğünü yansıtmaktadır. Fe katkılı ince filmlerinde (002) düzlemine ait pikin, Fe katkı oranının 0' dan 0.2 yükseltilmesiyle, pozisyonunun 33.46 açısından daha yüksek 34.32' ye kaydığı belirlenmiştir. Bu kaymanın sebebi,  $Zn^{+2}$  (74 pm)

iyonunun yerine iyonik yarıçapı daha küçük olan  $\text{Fe}^{+3}$  (68 pm) iyonunun, yerleşmesinden olabilir. Benzer kayma Kim ve ark., (2004) tarafından da gözlemlendi. Bu kayma, Çizelge 4.3' te görüldüğü gibi, c örgü sabitinin azalmasına sebep olmuştur. Bu ince filmler için Shererr bağıntısı kullanılarak hesaplanan kristallik boyutlar, Fe miktarının artırılmasıyla beraber azalmıştır (Çizelge 4.3). Bu kristallik boyutlardaki azalma, SEM görüntülerindeki tanecik boyutlarının azalması ile desteklenmiştir (Çizelge 4.3).



Şekil 4.13. Sol-jel daldırma metodu ile 600 °C' de cam üstüne hazırlanan Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O ince filmleri XRD spektrumu (Goktas, 2013)



Çizelge 4.3. Sol-jel tekniğiyle üretilen  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ince filmlerinin bazı yapısal Özellikleri (Goktas, 2013)

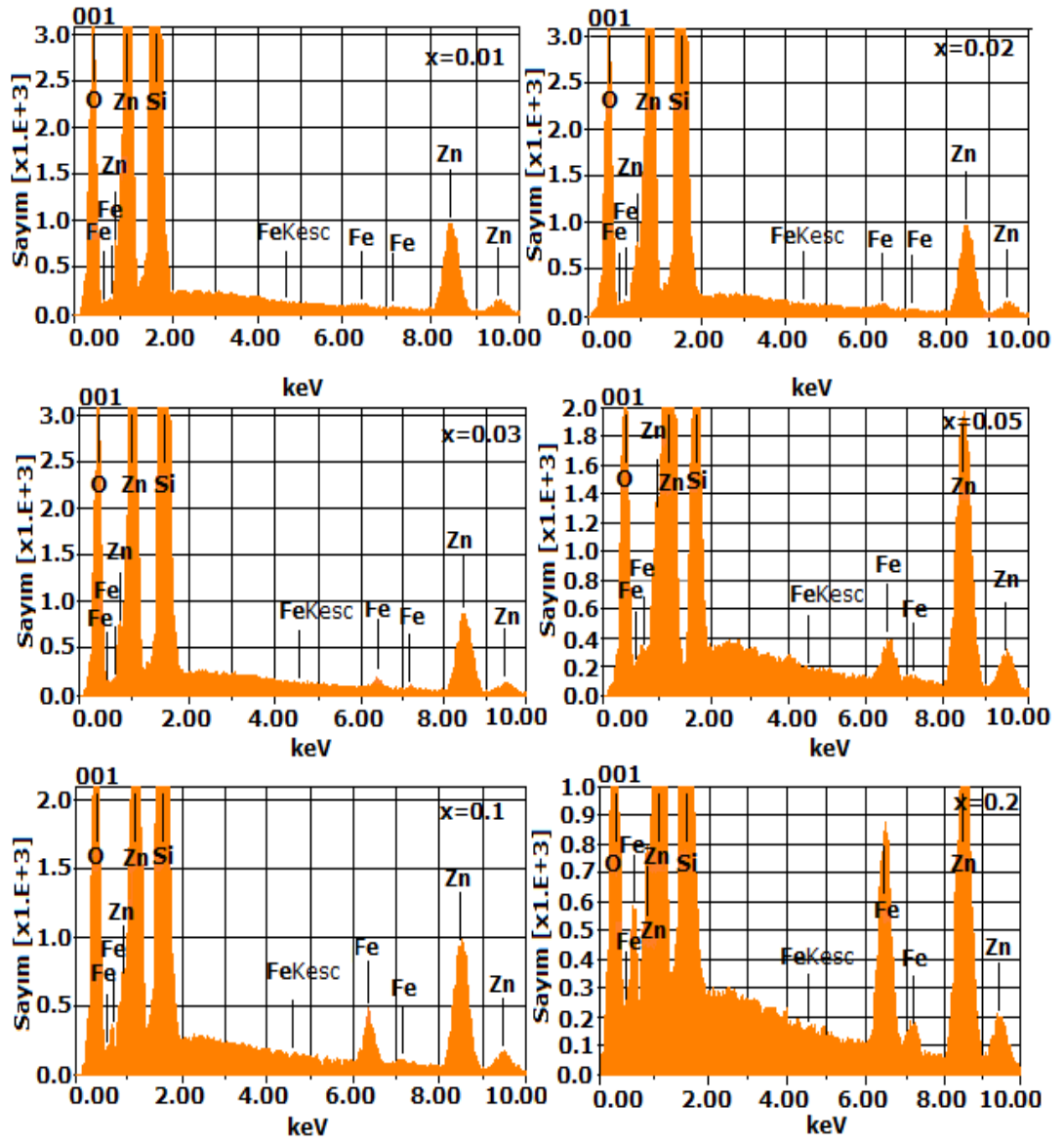
Film kalınlığı (nm)	Fe katkı miktarı (x)	kristallik boyut (nm)	(002) pik konumu ( $2\theta$ )	c örgü sabiti ( $\text{Å}$ )
430	0.00	41	33.46	5.35
230	0.01	25	34.36	5.213
245	0.02	30	34.38	5.210
255	0.03	27	34.52	5.188
280	0.05	23	34.44	5.20
310	0.1	21	34.28	5.225
335	0.2	16	34.24	5.231

#### 4.2.2.2. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmlerin EDX sonuçları

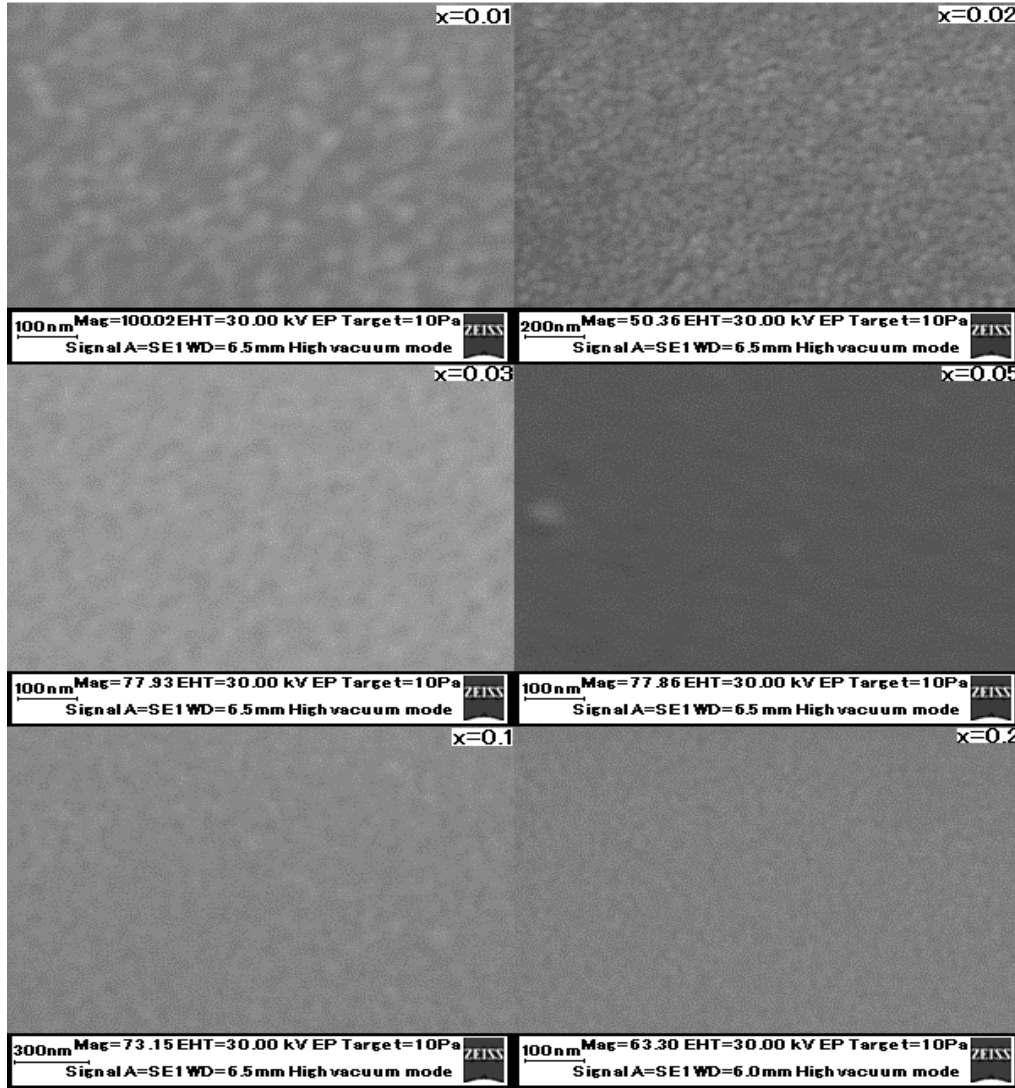
Sol-jel metoduyla  $600\text{ }^\circ\text{C}$  tavlama sıcaklığında üretilen  $Zn_{1-x}Fe_xO$  filmlerinin, element analiz sonuçları Şekil 4.14' de verilmiştir. Bu analizlerden, Fe katkı oranlarının giderek arttığı görülmektedir. Bu filmlerden elde edilen element analiz sonuçları Çizelge 4.4' te verilmiştir.

Çizelge 4.4.  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$  ve  $0.2$ ) filmlerinin EDX analiz sonuçları

Zn miktarı	Fe katkı miktarı (x)	O miktarı	Toplam	Spektrum Serisi
92.7	0	7.30	100	K
79.40	0.50	20.10	100	K
79.30	0.90	19.79	100	K
87.98	2.40	9.62	100	K
87.56	3.50	8.94	100	K
73.08	6.72	20.20	100	K
71.99	14.02	13.99	100	K



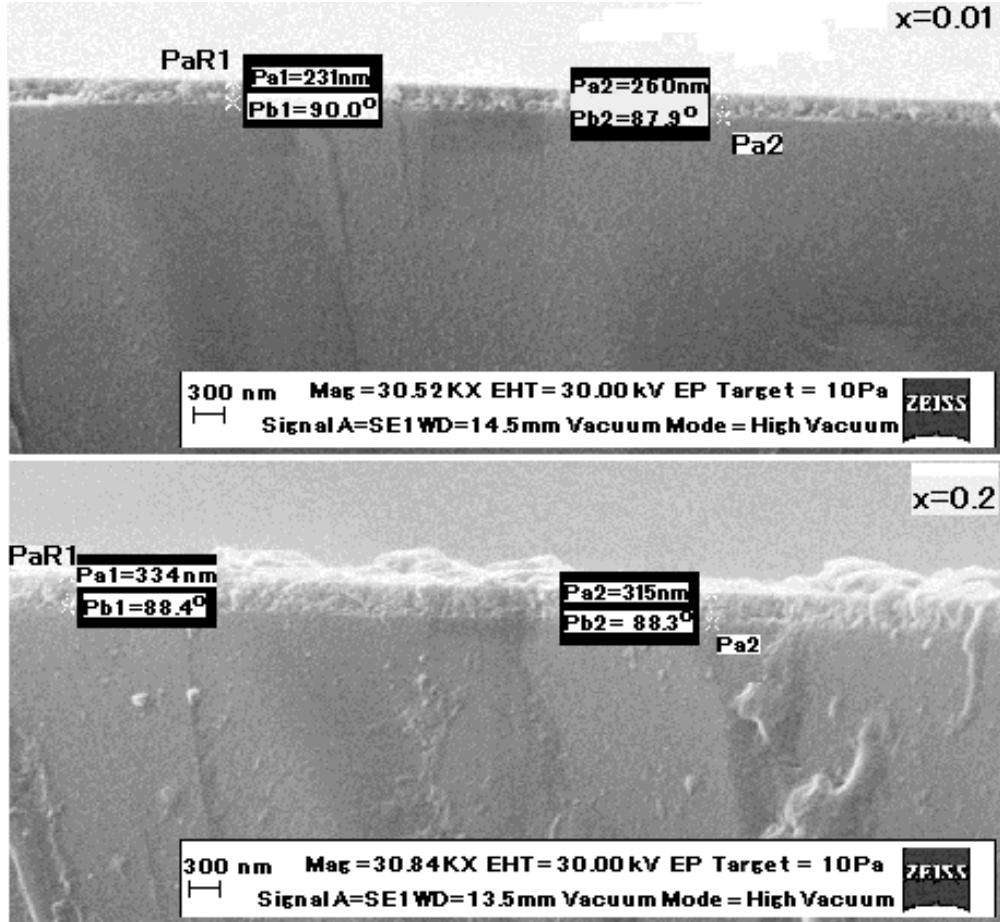
Şekil 4.14. Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1 ve 0.2) ince filmlerinin EDX spektrumları (Goktas, 2013)

4.2.2.3.  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ince filmlerin SEM ölçüm sonuçları

Şekil 4.15.  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$  ve  $0.2$ ) ince filmlerinin SEM görüntüleri (Goktas, 2013)

$Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) ince filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.15'tedir. Bu görüntülerde, film yüzeylerinin homojen, yoğun ve tanelerin düzgün olarak dağıldığı, tane boyutlarının Fe katkı miktarı ile azaldığı görülmektedir. Görüntüler tam net olmadığı için, tane boyutları tam olarak tahmin edilememiştir. Filmlerin yan kesitlerinden yapılan SEM çalışmalarında, film kalınlıkları ölçülmüştür (Şekil 4.16). Film kalınlıklarının, Fe katkı miktarıyla arttığı gözlemlenmiştir (Çizelge 4.3). Şekil 4.14'te,  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ince filmlerinin EDX analiz sonucu görülmektedir. Burada Zn, Fe, O ve Si piklerinden başka bir safsızlık elementin pikine rastlanılmamıştır. Element analiz sonuçları, başlangıç solüsyonunda kullanılan Fe katkı oranını tam

olarak göstermemektedir. Bunun sebebi muhtemelen, camda ve filmde Oksijen atomunun bulunmasından ve başlangıç çözeltisinin buharlaşırken uçmuş olmasından kaynaklanabilir.

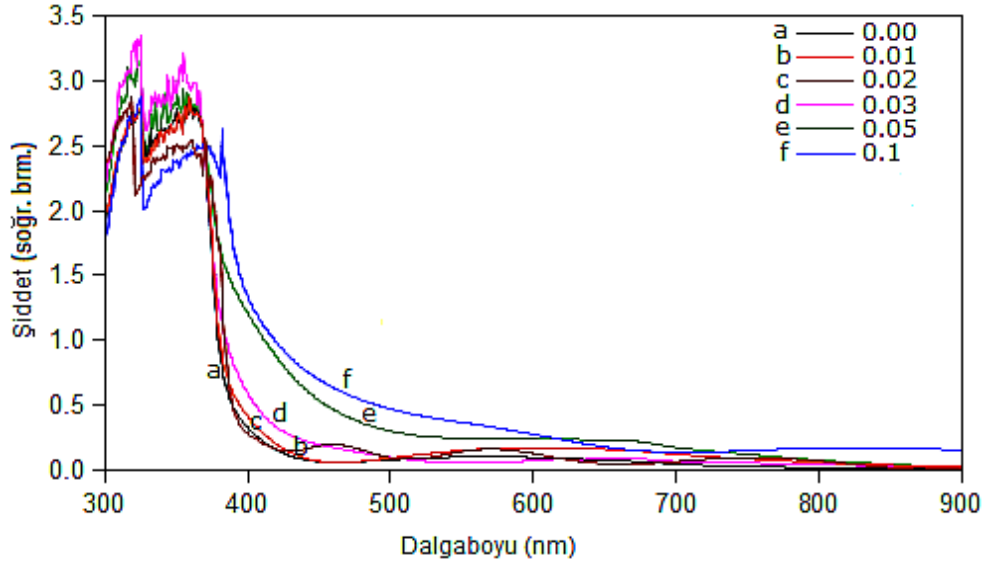


Şekil 4.16. Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O (x=0.01 ve 0.2) ince filmlerinin kalınlık SEM görüntüleri

#### 4.2.2.4. Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O ince filmlerin optik özellikleri

Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05 ve 0.1) ince filmlerinin soğrulma spektrumu (300-900 nm) Şekil 4.17' de verilmiştir. Bu spektrumdan, Fe katkılı ZnO ince filmlerinin görünür bölgede düşük soğrulmaya ve 400 nm altında ise yüksek soğrulmaya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu artışın sebebi elektronların direkt geçişlerinin neden olduğu iç soğrulmadan kaynaklanmaktadır (Wang ve ark., 2009). Filmlerin optik soğrulma kenarlarının Fe katkı oranı arttıkça, daha yüksek dalga boylarına veya daha düşük enerjilere kaydığı görülmektedir. Soğrulma kenarının

daha yüksek dalga boylarına (kırmızıya kayma) kayması, kusurlardan ve kristallik boyutlardan ötürü,  $E_g'$  deki azalmadan kaynaklanmaktadır.

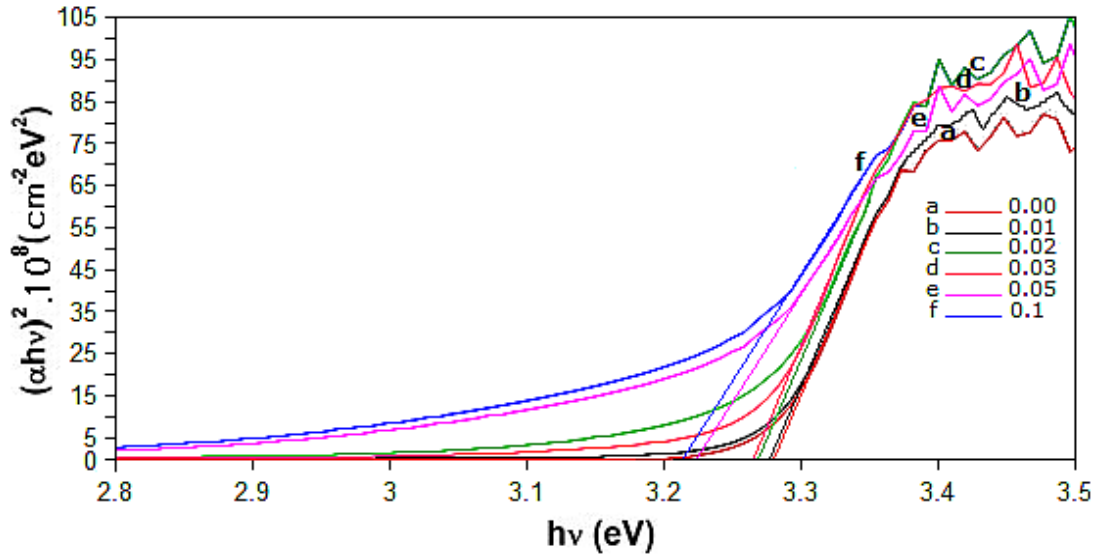


Şekil 4.17.  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05$  ve  $0.1$ ) ince filmlerinin optik soğrulma Spektrumu (Goktas, 2013)

$Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05$  ve  $0.1$ ) ince filmlerinin yasak bant değerleri aşağıdaki Tuac eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (4.3)$$

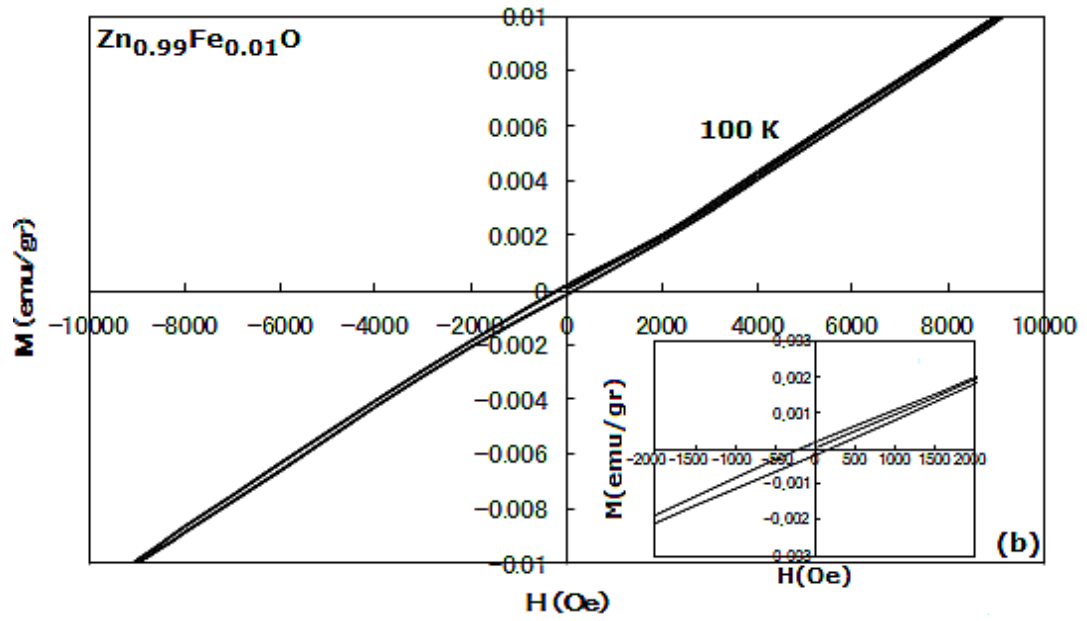
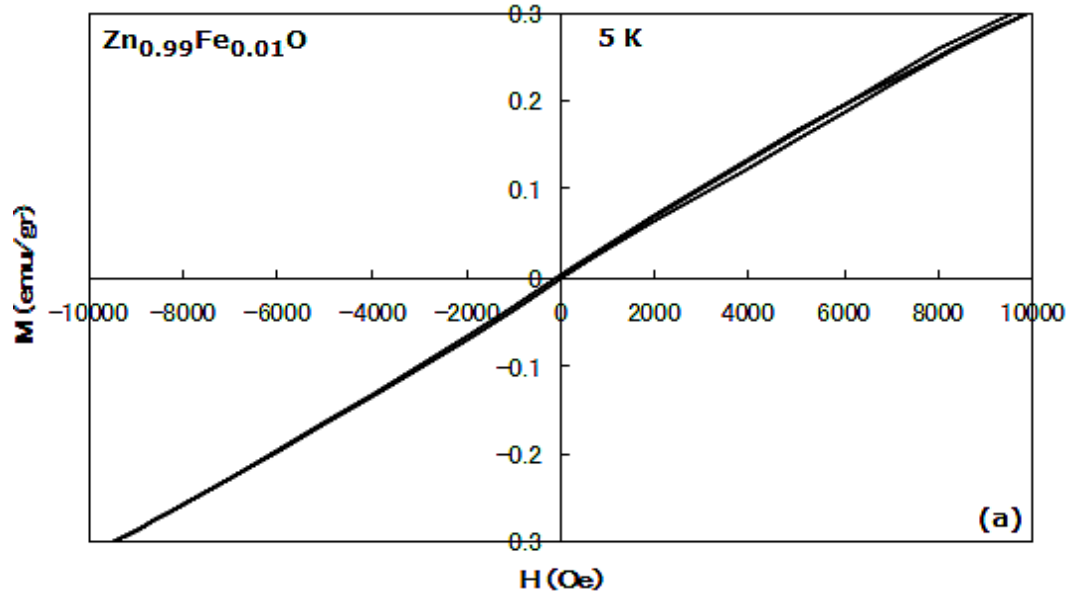
Burada  $n=1/2$  veya  $2$  sırasıyla direkt ve direkt olmayan bant aralığına sahip malzemeler için kullanılır.  $A$ , ilgili geçişlerle ilgili karakteristik bir parametredir.  $E_g$ ,  $hv$  ve  $\alpha$  sırasıyla, yasak bant aralığı enerjisi, foton enerjisi ve soğrulma katsayısını ifade etmektedir.  $E_g$  değerleri  $(\alpha hv)^2$  karşı  $hv$  enerji değişiminin lineer kısmının  $\alpha hv=0$  noktasına gittiği kısımdan ekstra bir eğri çizilerek (Şekil 4.18) hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlardan  $E_g'$  nin ( $3.274, 3.270, 3.264, 3.260, 3.180$  ve  $3.100$ ), Fe ( $0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$  ve  $0.1$ ) katkı miktarı arttıkça, azaldığı görülmüştür. Benzer sonuçlar, RF magnetron ve sprej püskürtme ince film tekniklerini kullanarak Chen ve ark., (2007) ve Alver ve ark., (2007) tarafından da alınmıştır.

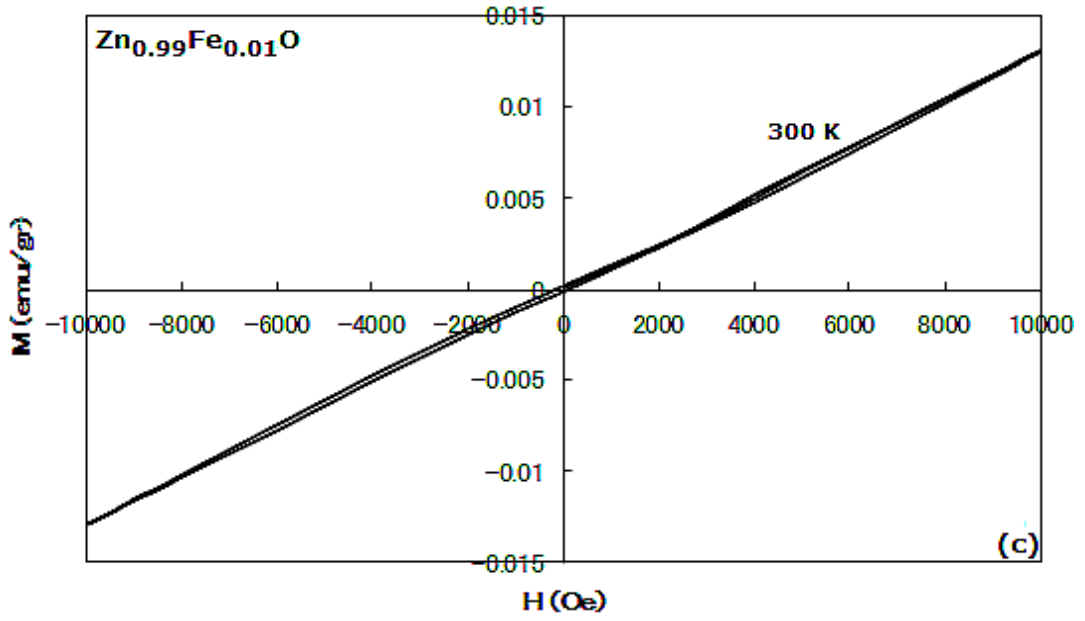


Şekil 4.18. Sol-jel daldırma metodu ile 600 °C' de hazırlanan  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ince filmlerinin oda sıcaklığındaki  $h\nu$  enerjisinin fonksiyonu olarak  $(\alpha h\nu)^2$  değişimi (Goktas, 2013)

#### 4.2.2.5. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmlerin manyetik özellikleri

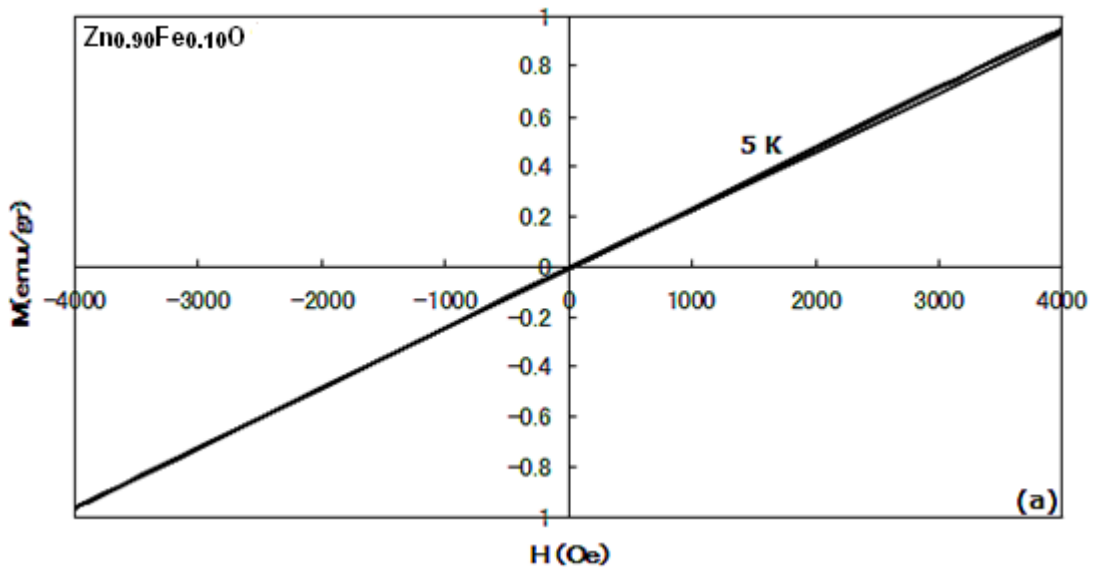
Şekil 4.19 (a-c)' de  $Zn_{0.99}Fe_{0.01}O$  ince filmlerin histerezis eğrileri, filmlerin 5 K' de paramagnetik, 100 K' de çok zayıf bir ferromagnetik sinyale ve 300 K' de ise paramagnetik olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde oda sıcaklığı paramagnetik davranış birçok araştırmacı grubu tarafından da gözlenmiştir. Örneğin, Soumahoro ve ark., (2010) püskürtme piroliz (sıcaklığın etkisiyle erime) tekniğiyle ürettikleri  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ince filmlerinde düşük sıcaklıklarda ferromagnetik davranış gözlemlerken, filmlerde baskın olarak paramagnetik davranış olduğunu rapor etmişlerdir. RF magnetron püskürtme tekniğiyle üretilen ince filmlerin, ferromagnetik davranışla beraber paramagnetik davranışa da sahip oldukları saptanmıştır (Seo ve ark., 2010). Gözlemlenen paramagnetik davranışın  $Fe^{+3}$  iyonunun spin durumundan (singlet state) kaynaklandığı rapor edilmiştir. Bizim hazırladığımız  $Zn_{1-x}Fe_xO$  filmlerinde de  $Fe^{+3}$  iyonunun varlığı, XRD sonuçlarından tahmin edildi. Dolayısıyla gözlemlenen paramagnetik davranışın kaynağı  $Fe^{+3}$  iyonunun spin durumundandır.



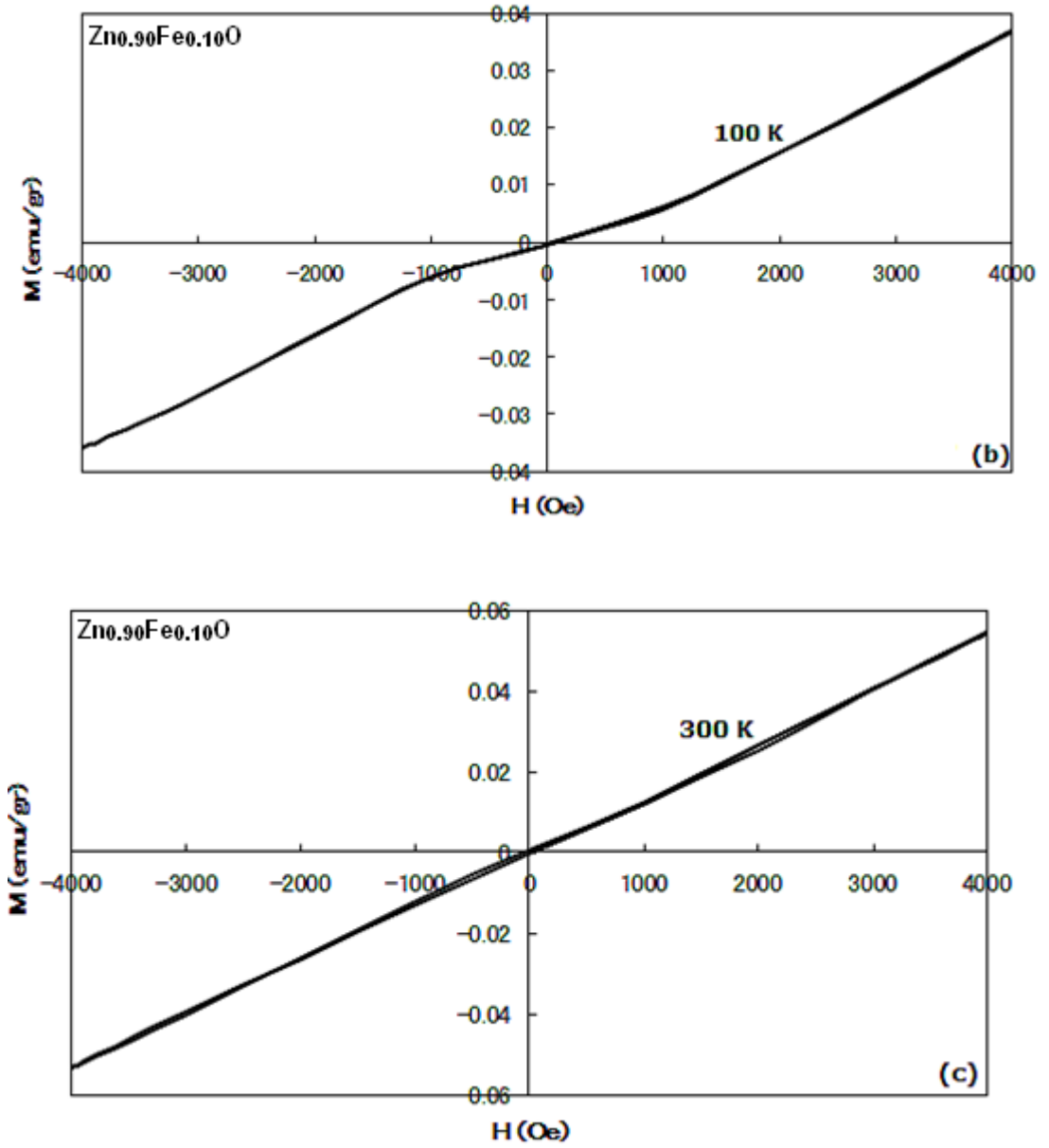


Şekil 4.19. Zn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O ince filmlerinin 5 K (a) 100 K (b) ve 300 K (c)'deki histerezis eğrileri (Goktas, 2013)

Zn<sub>0.80</sub>Fe<sub>0.10</sub>O ince filmlerinde de benzer şekilde baskın olarak paramagnetik davranış gözlenmiştir (Şekil 4.20). Hazırlanan diğer Fe katkı miktarlarındaki (0.02, 0.03, 0.05 ve 0.2) ince filmlerde 5, 200 ve 300 K' de paramagnetik davranış, 100 K' de zayıf ferromagnetik eğriler gözlenmiştir.



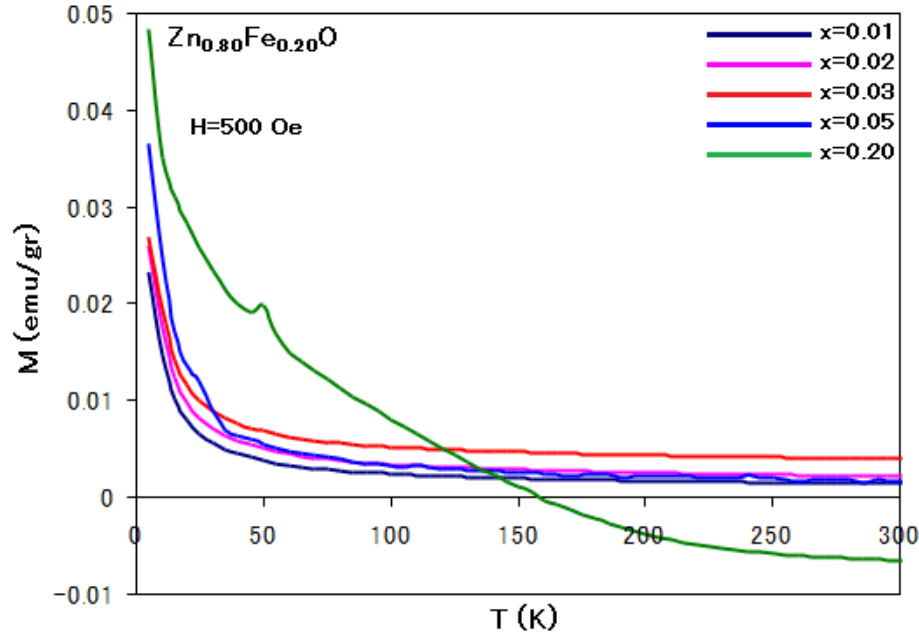




Şekil 4.20. Zn<sub>0.80</sub>Fe<sub>0.10</sub>O ince filmlerinin 5 K (a) 100 K (b) ve 300 K (c)' deki histerezis eğrileri (Goktas, 2013)

Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O ince filmlerin magnetizasyonlarının, sıcaklığa bağımlılıkları 5-300 K aralığında, film yüzeylerine paralel 500 Oe manyetik alan uygulanarak incelenmiştir. Şekil 4.21' de görüldüğü gibi, manyetizasyon, bütün Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O filmleri için 300 K' den 20 K' e doğru yavaş yavaş artarken, 20 K' den sonra hızlı olarak artmaktadır. Bu davranışlar paramagnetik davranışa benzemektedir. Yukarıdaki histerezis eğrilerinde de paramagnetizmanın baskın olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca Fe katkı miktarı arttıkça, magnetizasyonun değeri de artmaktadır. Bu da filmlerin içerisinde, XRD ve

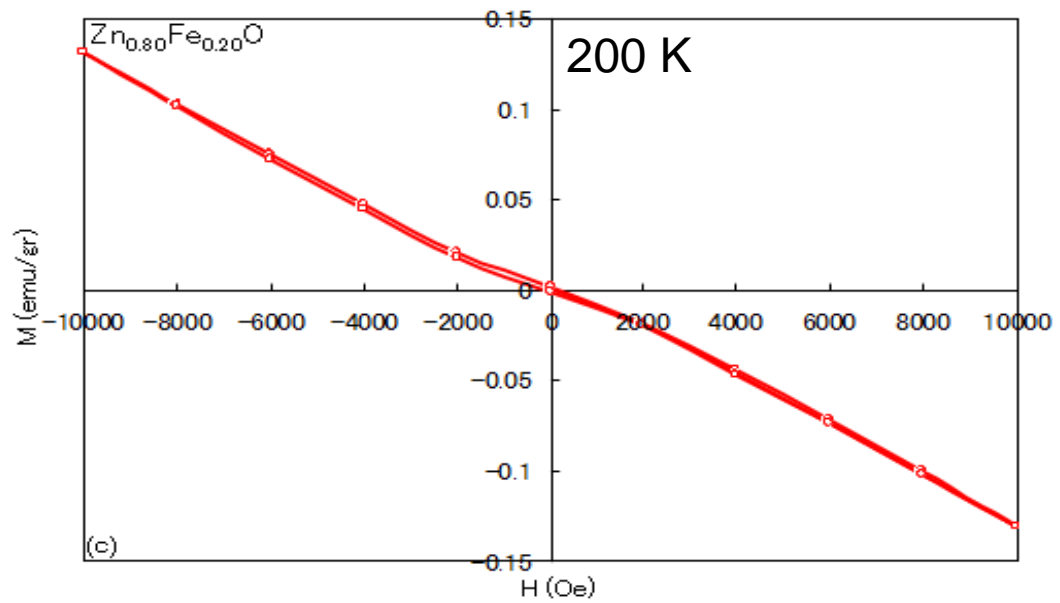
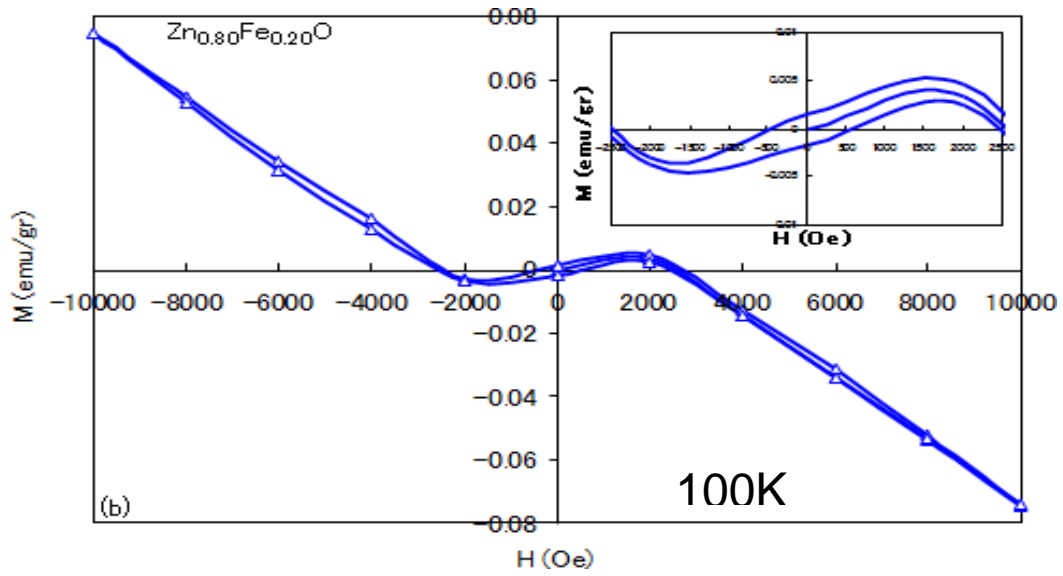
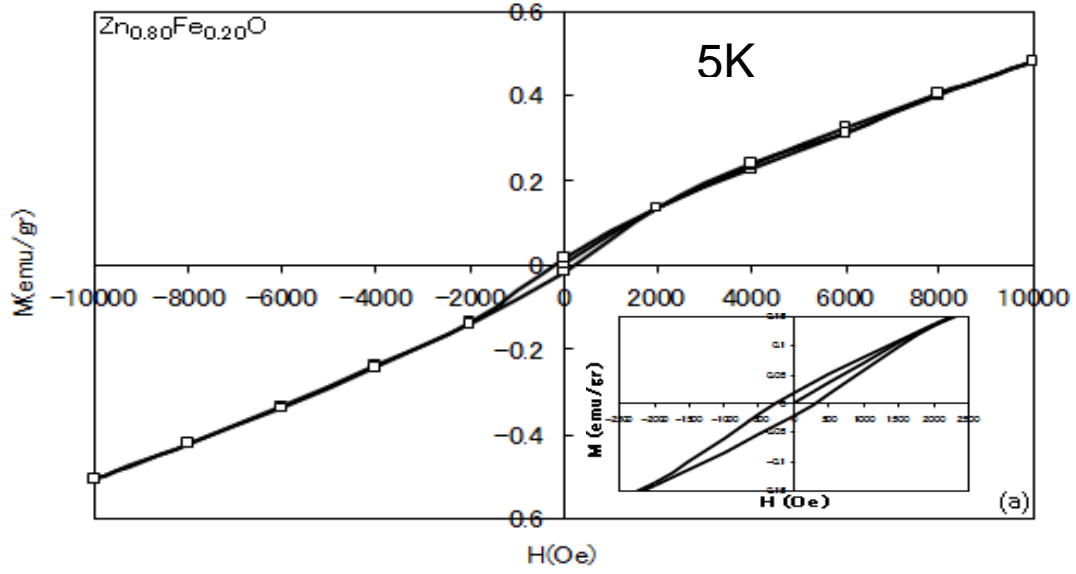
diğer ölçümlerden alınan sonuçlardan anlaşılamayacak kadar az miktarda ikincil fazların olduğunu ve miktarlarının katkı oranıyla arttığını gösterir.

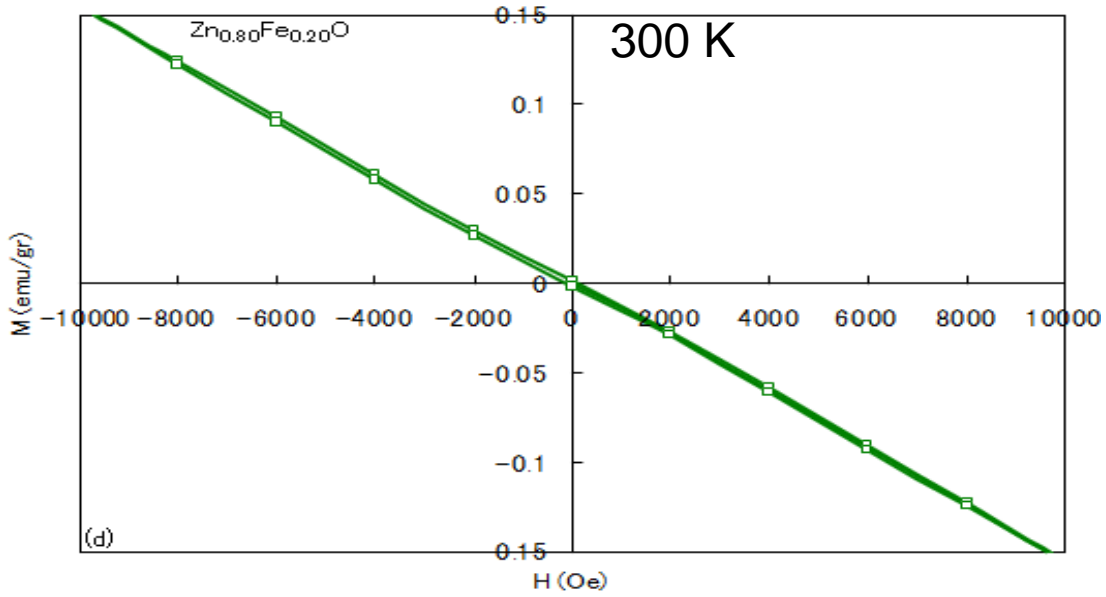


Şekil 4.21.  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $x= 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$  ve  $0.1$ ) ince filmlerinin M-T eğrileri (Goktas, 2013)

Şekil 4.21' deki eğrilerin Curie-Weiss yasasına uydukları açıkça görülmektedir. Magnetizasyonun tersi değerleri kullanılarak alınan  $1/M$ -T eğrilerinden, filmlerin Curie-Weiss sıcaklıklarının yaklaşık sıfır olduğu saptanmıştır. Bu da filmlerin paramagnetik davranışa uyduğunu kanıtlamaktadır.

Ayrıca bu çalışmada, üretilen en yüksek Fe katkılı ( $x=0.20$ ) ince film diğer filmlerden farklı olarak 5K (Şekil 4.22.a) ve 100 K' de (Şekil 4.22.b) açıkça ferromagnetik davranış gösterirken; 200 K' de (Şekil 4.22.c) baskın diamagnetik davranışla beraber zayıf ferromagnetik davranış ve 300 K' de (Şekil 4.22.d) tamamen diamagnetik davranış sergilemiştir. Bu filmlere ait genel özellikler Ek 1'de verilmiştir.



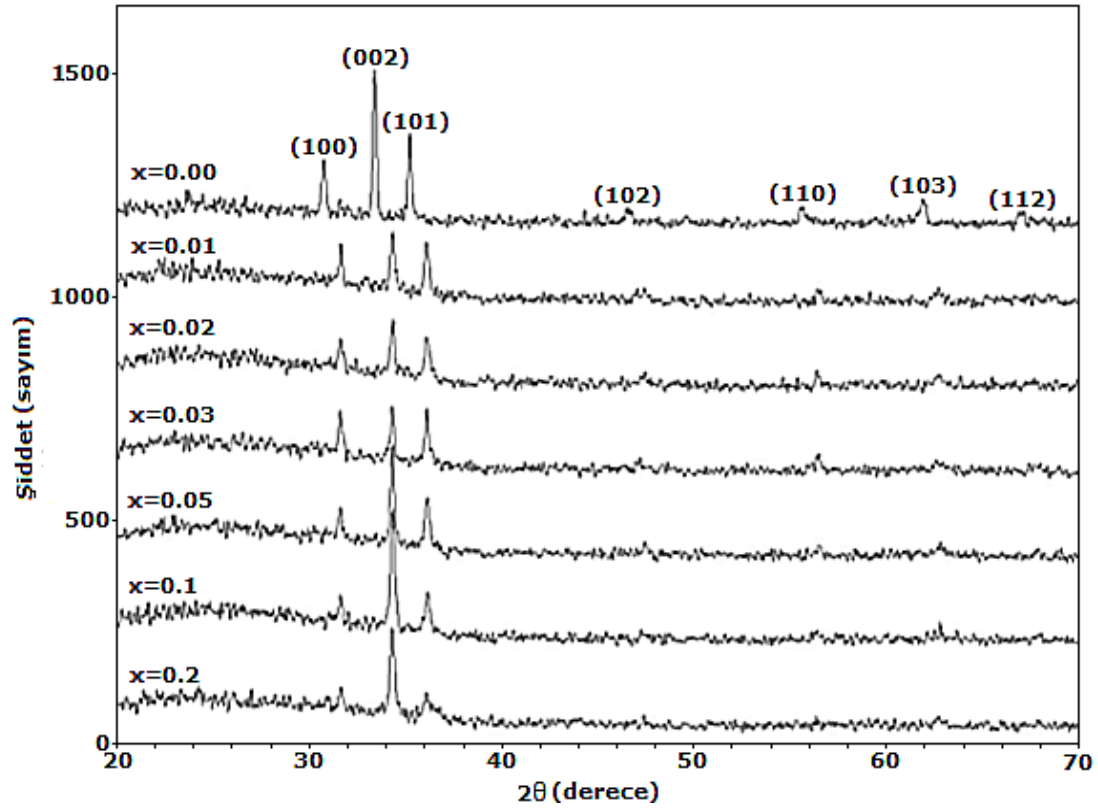


Şekil 4.22.  $Zn_{0.80}Fe_{0.20}O$  ince filminin (a) 5K, (b) 100K, (c) 200K ve (d) 300K'deki histerezis Eğrileri (Goktas, 2013)

### 4.2.3. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmleri

#### 4.2.3.1. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları

Şekil 4.23' te  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) ince filmlerinin XRD spektrumları verilmiştir. (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine ait piklerin polikristal hekzagonal ZnO yapısına ait olduğu saptanmıştır. Şekil 4.23' te görüldüğü gibi (002) düzlemine ait pik, bütün filmler için en şiddetlisidir. Bu filmlerde, Co katkı miktarının artırılmasıyla pik şiddetlerinde önemli derecede bir azalma görülürken, (002), (100) ve (101) piklerinin yavaş yavaş azaldığı ve en yüksek Co katkı oranına ( $x=0.2$ ) kadar tamamen kaybolduğu, fakat (002) pikinin hala gözlemlendiği saptanmıştır. Bu olgu filmlerin film yüzeyine dik c eksenine yönünde büyüdüğünü yansıtmaktadır. Fakat pik şiddetlerinin  $x=0.05$  oranında tekrar arttığı (en şiddetlisi  $x=0.1$ ) ve yine azaldığı görülmektedir. Benzer davranış Xu ve ark. (2010) tarafından sol-jel döndürme tekniğiyle hazırlanan Co katkılı ZnO filmlerinde de gözlemlenmiştir. Bu filmlerin, kristal kalitesinin yeniden arttığını yansıtmaktadır.



Şekil 4.23. Sol-jel daldırma metodu ile 600 °C' de cam üstüne hazırlanan  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmleri XRD spektrumu

Co katkılı ince filmlerinde (002) düzlemine ait pikin, Co katkı oranının 0'dan 0.2 yükseltilmesiyle, pozisyonunun  $\theta=33.46$  açısından daha yüksek 34.32' ye kaydığı belirlenmiştir. Bu kayma, Çizelge 4.5' te görüldüğü gibi c örgü sabitinin azalmasına sebep olmuştur. Bu azalma,  $Zn^{+2}$  ( $0.60 \text{ \AA}$ ) yerine yalnızca  $Co^{+2}$  ( $0.58 \text{ \AA}$ ) şeklinde tetrahedral kombinasyonda yerleşebilen,  $Co^{+2}$  iyonunun daha küçük iyonik yarıçapa sahip olmasından kaynaklanabileceği gibi, ZnO örgüsüne yerleşen Co miktarı arttıkça, meydana gelebilecek farklı safsızlıkların atomik yarıçaplarından da kaynaklanabilir. Ek olarak, film ile alttaşın termal genleşme katsayılarının farklı olması da, örgü sabitinin değişimine neden olabilecek diğer muhtemel olgulardandır. Benzer azalma, Yang ve ark., (2010), Bhatti ve ark., (2008) tarafından da gözlemlenmiştir. Hesaplanan örgü sabitleri, ZnO ince filminin örgü sabitine nazaran azaldığı için filmlerdeki örgü gerilmesinin arttığına işaret etmektedir. Bu filmler için, Sherer bağıntısıyla elde edilen kristallik boyutlar, Co miktarının artırılmasıyla, beraber azalmıştır (Çizelge 4.5). Fakat  $x=0.05$  Co katkı miktarından sonra pik

şiddetinin artmasıyla beraber, pik şiddeti yarı yükseklik genişliğinin (FWHM) tekrar azaldığı için, kristallik boyutlar yeniden artmaya başlamıştır.

Çizelge 4.5. Cam üzerine 600 °C' de sol-jel tekniğiyle üretilen  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerinin bazı yapısal özellikleri

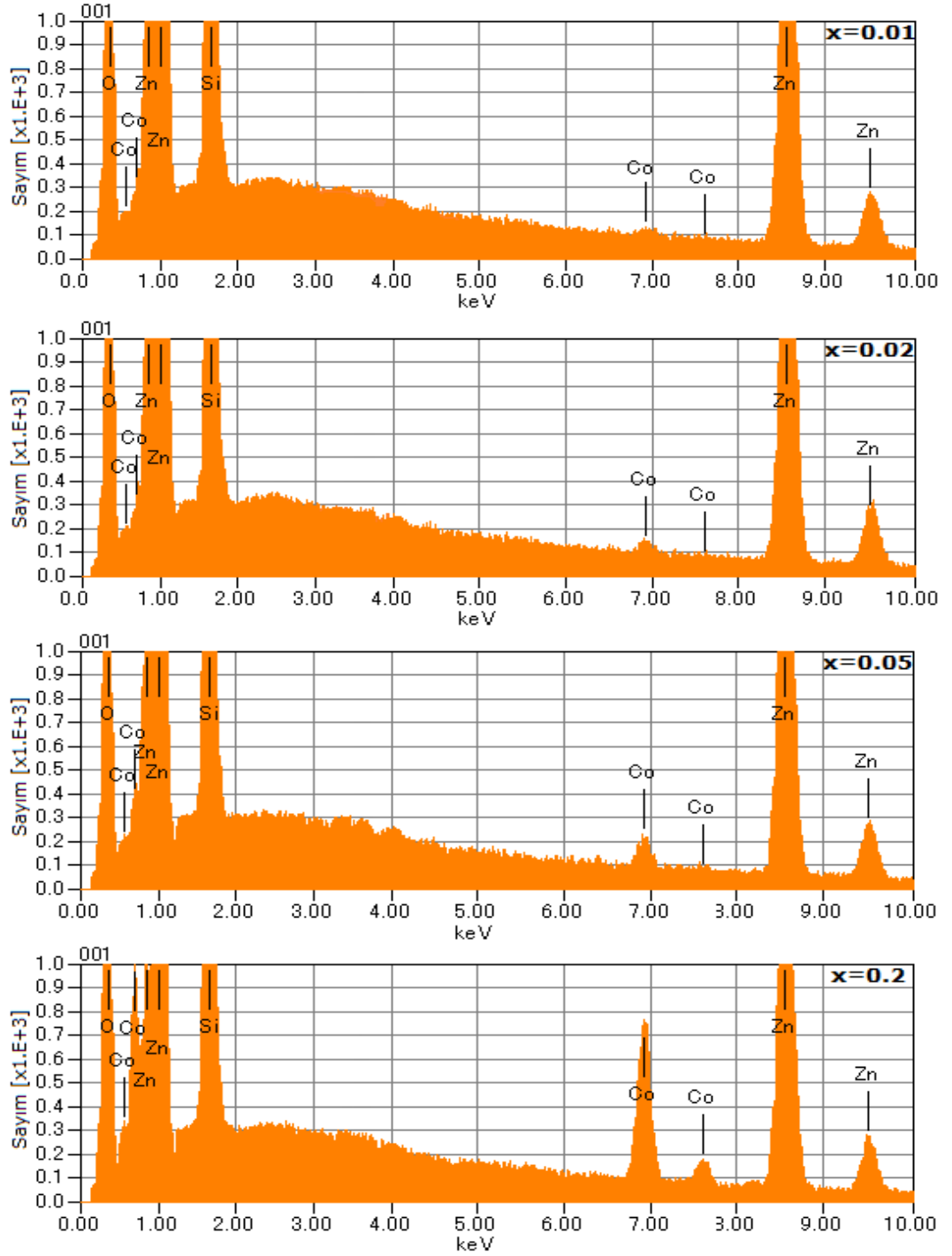
Film kalınlığı (nm)	Co katkı miktarı (x)	Kristallik boyut (nm)	c örgü sabiti (Å°)
430	0.00	41	5.35
563	0.01	27	5.2039
570	0.02	25	5.2130
575	0.03	22	5.2069
590	0.05	34	5.2130
605	0.1	18	5.2099
616	0.2	16	5.2190

#### 4.2.3.2. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin EDX sonuçları

Sol-jel metoduyla 600 °C tavlama sıcaklığında üretilen  $Zn_{1-x}Co_xO$  filmlerinin, element EDX analiz sonuçları Şekil 4.24' te verilmiştir. Bu analizlerden, Co katkı oranlarının giderek arttığı görülmektedir. Bu sonuçlardan, ince filmlerin yapısında Zn, Co ve O elementlerinin varlığı onaylanmıştır (Çizelge 4.6). Altaşın yapısındaki O elementinden dolayı, başta çözeltilerde kullanılan Co oranları elde edilememiştir.

Çizelge 4.6.  $Zn_{1-x}Co_xO$  (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1 ve 0.2) filmlerinin EDX analiz sonuçları

Zn miktarı	Co katkı miktarı (x)	O miktarı	Toplam	Spektrum Serisi
92.7	0	7.30	100	K
89.57	0.61	9.82	100	K
89.37	0.91	9.72	100	K
89.75	1.47	8.78	100	K
88.68	2.03	9.29	100	K
78.94	6.47	14.58	100	K
77.44	12.24	10.32	100	K

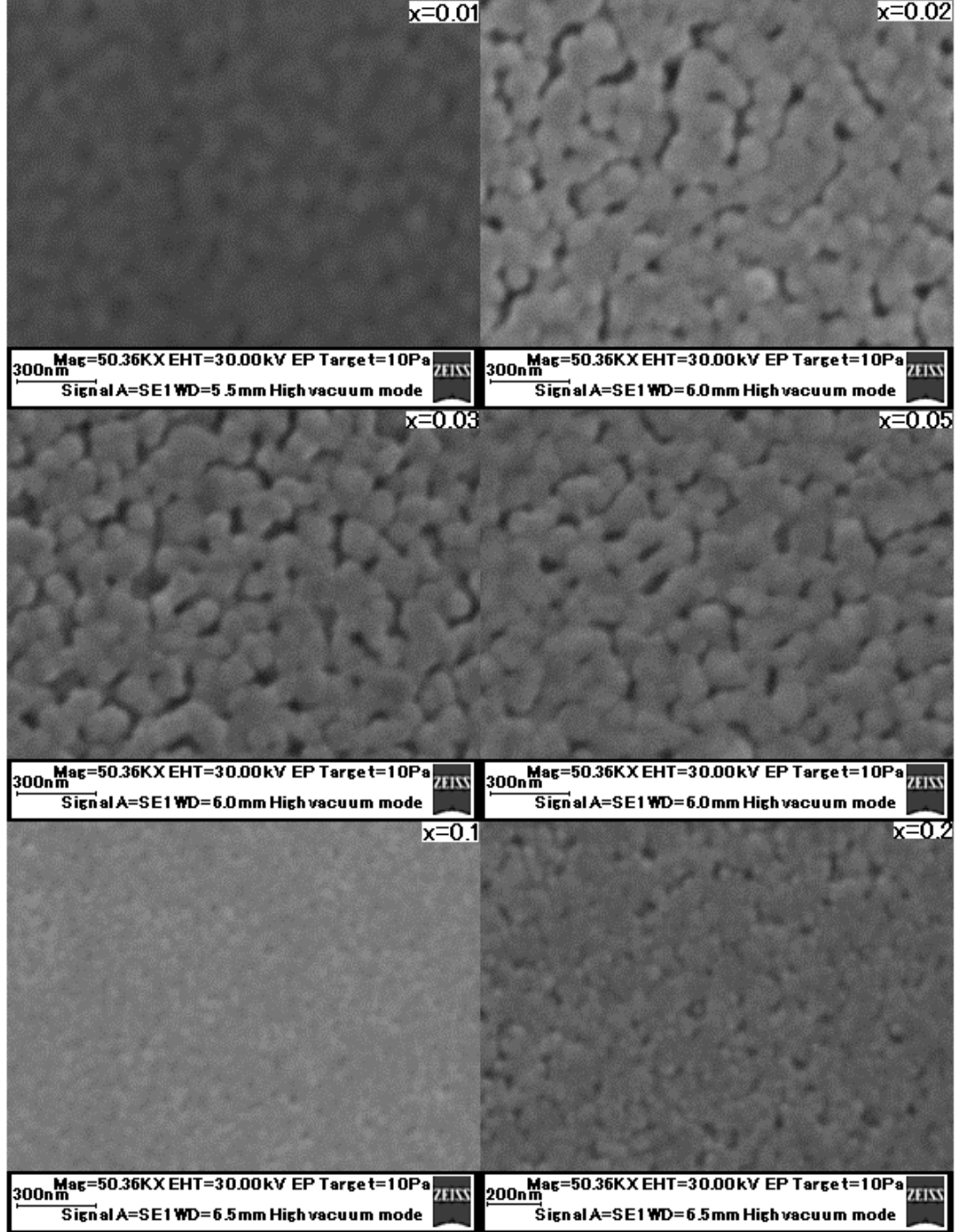


Şekil 4.24.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0.01, 0.02, 0.05$  ve  $0.2$ ) ince filmlerinin EDX spektrumları

#### 4.2.3.3. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin SEM ölçüm sonuçları

$Zn_{1-x}Co_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) ince filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.25' te dir. Bu görüntülerde film yüzeylerinin homojen, yoğun ve tanelerin düzgün olarak dağıldığı,

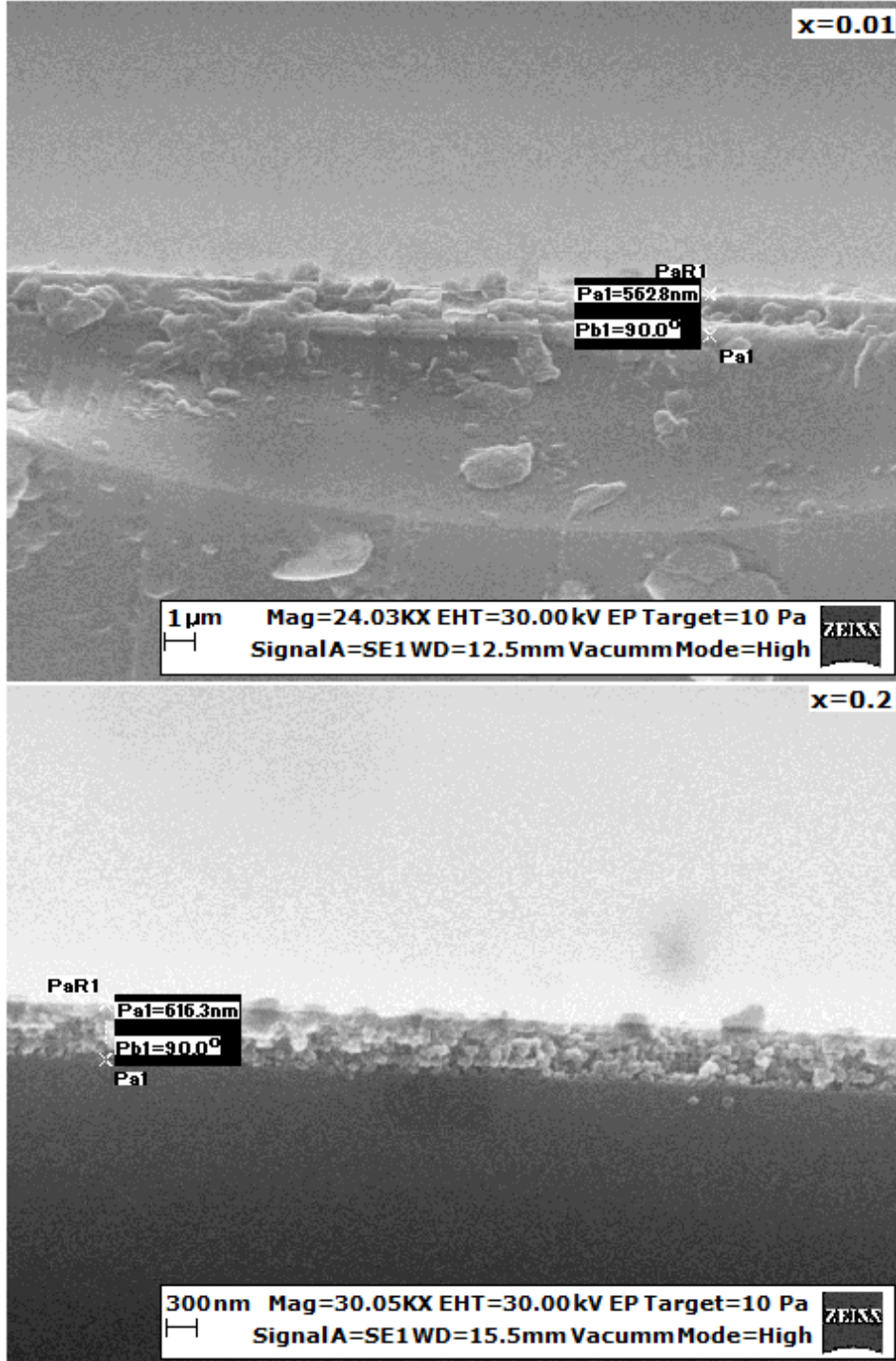
tane boyutlarının Co katkı miktarı ile azaldığı görülmektedir. Fakat  $x=0.05$ ' te tane boyutlarının tekrar artıp, azaldığı görülmektedir. Benzer artış kristallik boyutlarda da saptanmıştı. Görüntülerden tane boyutlarının 100 nm ve daha altında boyutlara sahip olduğu tahmin edilmiştir.



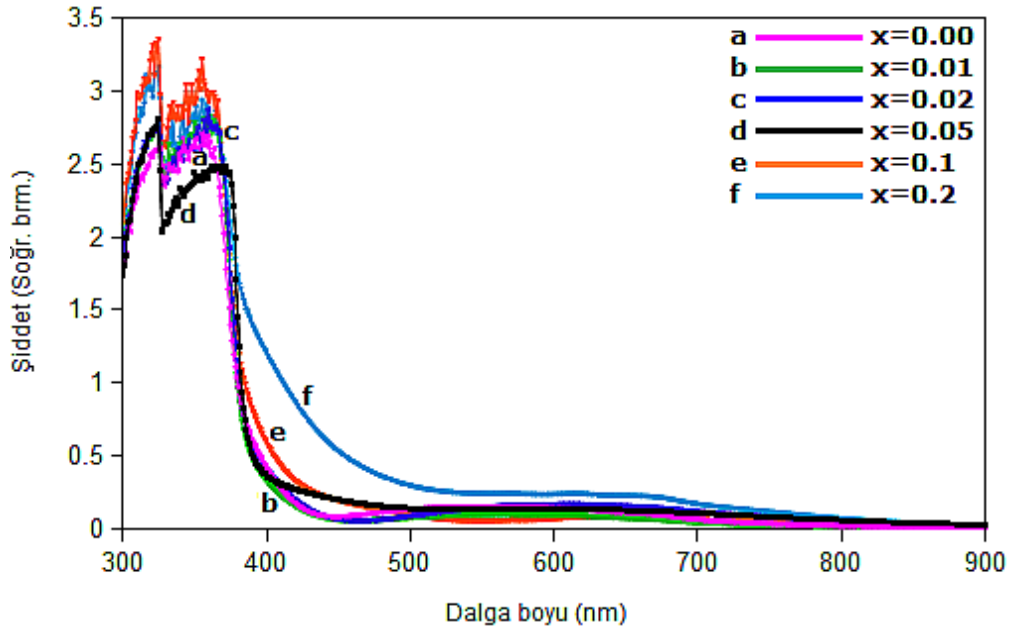
Şekil 4.25. Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$  ve  $0.2$ ) ince filmlerinin SEM görüntüleri



Filmlerin yan kesitlerinden yapılan SEM çalışmalarında, film kalınlıkları ölçülmüştür (Şekil 4.26). Film kalınlıkları, Co miktarının artmasıyla beraber artmıştır (Çizelge 4.5).

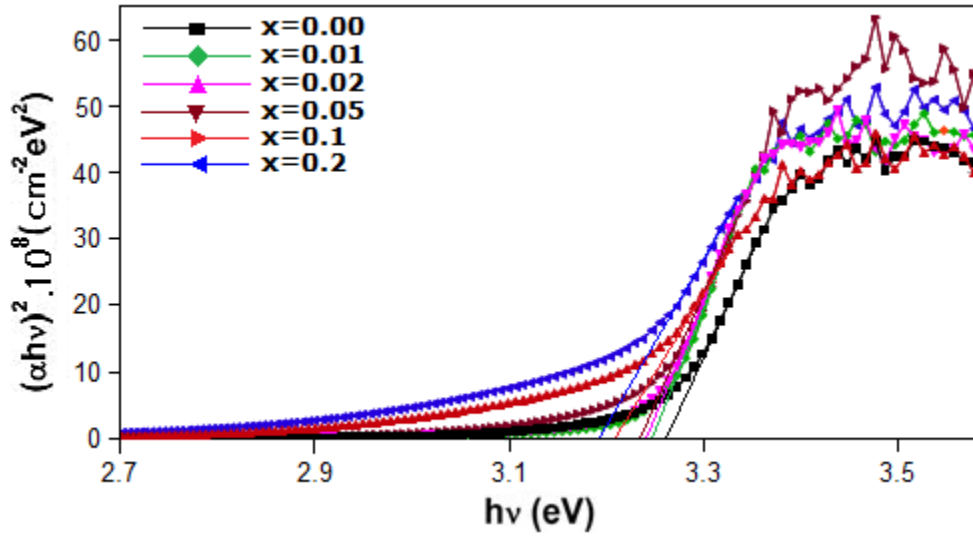


Şekil 4.26. Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O (x=0.01 ve 0.2) ince filmlerinin kalınlık SEM görüntüleri

4.2.3.4.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerin optik özellikleri

Şekil 4.27.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05$  ve  $0.1$ ) ince filmlerinin optik soğrulma spektrumu

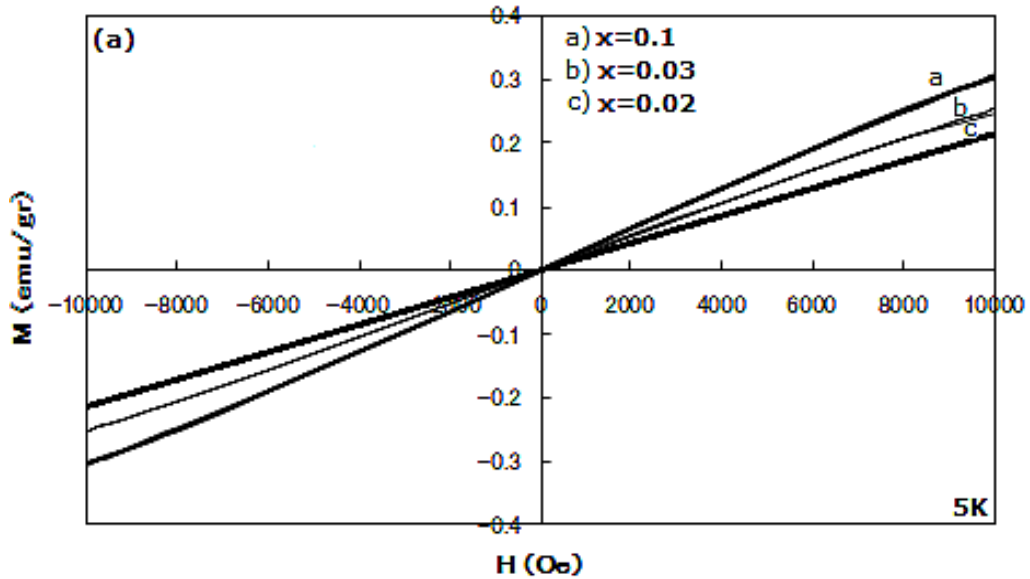
Şekil 4.27' de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0.01, 0.02, 0.05, 0.1$  ve  $0.2$ ) ince filmlerinin optik soğrulma spektrumu verilmiştir. Bant kenarlarının keskin artışlara sahip olması filmlerin kristal kalitesinin yüksek olduğunu yansıtmaktadır. Bu spektrumdan, Co katkılı ZnO ince filmlerinin görünür bölgede düşük soğrulmaya ve 400 nm altında ise yüksek soğrulmaya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Filmlerin optik soğrulma kenarlarının Co katkı oranı arttıkça daha yüksek dalga boylarına veya daha düşük enerjilere kaydığı görülmektedir. Soğrulma kenarının daha yüksek dalga boylarına (kırmızıya kayma) kayması, ZnO örgüsüne Co atomunun alınması veya Co oranının artırılmasıyla birlikte yerel safsızlık seviyelerinin artmasıyla ilişkili olabilir. Benzer davranış Bacaksız ve ark., (2008) ve Kim ve ark., (2002) tarafından da rapor edilmiştir. Tuac eşitliği kullanılarak hesaplanan  $E_g$  değerleri,  $(\alpha h\nu)^2$  karşı  $h\nu$  enerji değişiminin lineer kısmının  $\alpha h\nu=0$  noktasına gittiği kısımdan ekstra bir eğri çizilerek (Şekil 4.28) hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlardan  $E_g$ ' nin (3.27, 3.24, 3.23, 3.22, 3.20 ve 3.18) Co (0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 ve 0.2) katkı miktarı arttıkça, azaldığı görülmüştür. Benzer sonuçlar, RF magnetron püskürtme ince film tekniğini kullanarak Choi ve ark., (2007) tarafından da alınmıştır.

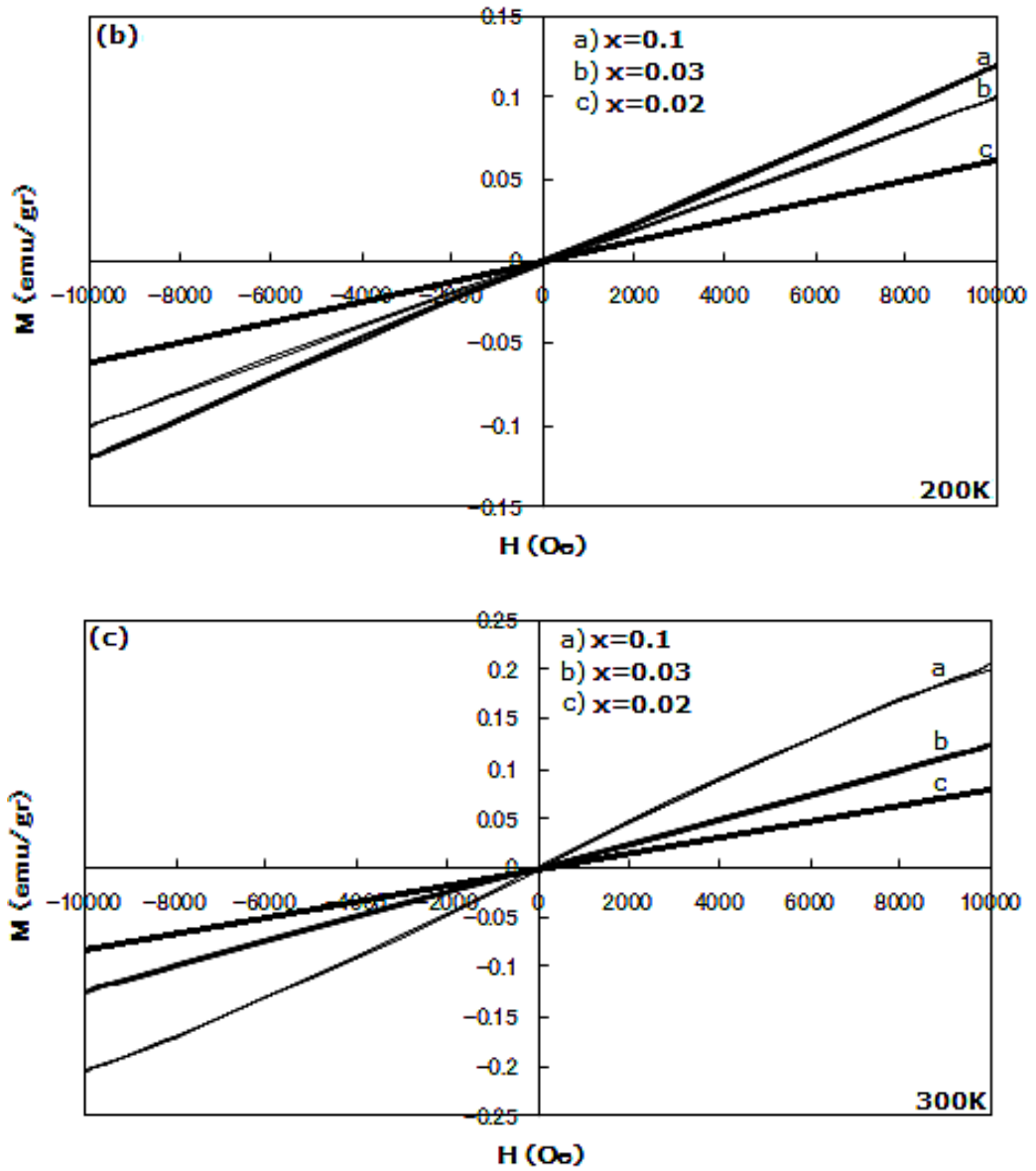


Şekil 4.28.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1$  ve  $0.2$ ) ince filmlerinin oda sıcaklığındaki  $h\nu$  enerjisinin fonksiyonu olarak  $(\alpha h\nu)^2$  değişimi.

#### 4.2.3.5. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin manyetik özellikleri

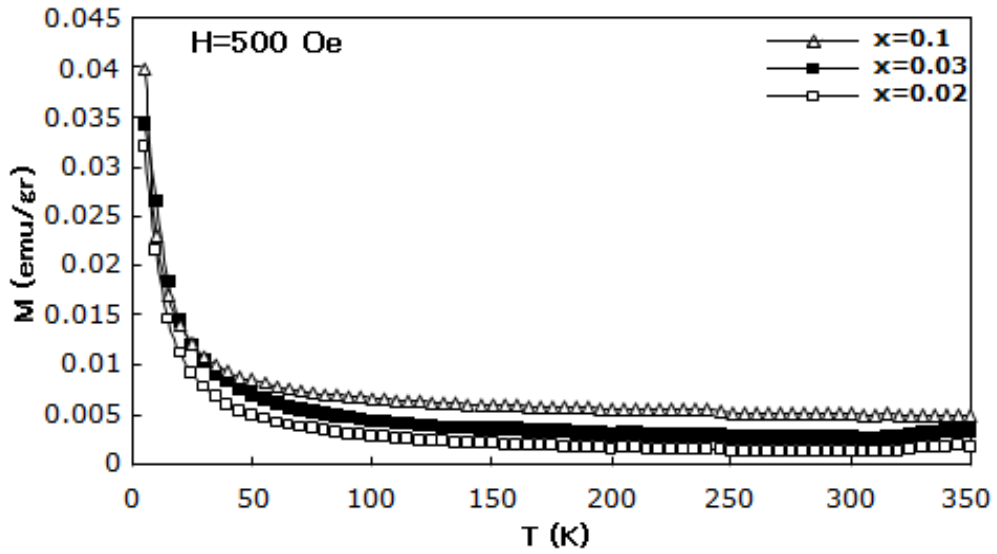
Şekil 4.29 (a-c)'de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerin histerezis eğrileri, filmlerin 5 K, 200 K ve 300 K' de paramagnetik davranışa sahip olduğunu göstermektedir. Oda sıcaklığı paramagnetik davranış, Cong ve ark., (2009) tarafından hava ortamında hazırlanan  $Zn_{1-x}Co_xO$  nano parçacıklarda gözlemlenmiştir. Paramagnetik davranışın sebebi, Co atomlarının birbirinden uzak olması ve yalıtılmasından ötürü Co atom spinlerinin birbiri ile etkilenmemesine bağlanılmıştır (Zhang ve ark., 2006).





Şekil 4.29.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0.02, 0.03$  ve  $0.1$ ) ince filmlerinin (a) 5 K, (b) 200 K ve (c) 300 K' deki histerezis eğrileri

Bu filmlerin manyetizasyon sıcaklık eğrileri, Şekil 4.30' da görülmekte olup, manyetizasyon, bütün  $Zn_{1-x}Co_xO$  filmleri için 300 K' den 50 K' e doğru yavaş yavaş artarken, 50 K' den sonra hızlı olarak artmaktadır. Bu davranışlar paramagnetik davranışa benzemektedir. Yukarıdaki histerezis eğrilerinden de paramagnetizmanın baskın olduğu anlaşılmaktadır. Katkı oranı arttıkça filmlerin manyetizasyon değerleri de artmaktadır. Benzer davranışlar Zhang ve ark., (2006) tarafından da rapor edilmiştir. Bu filmlere ait genel özellikler Ek 1' de verilmiştir.

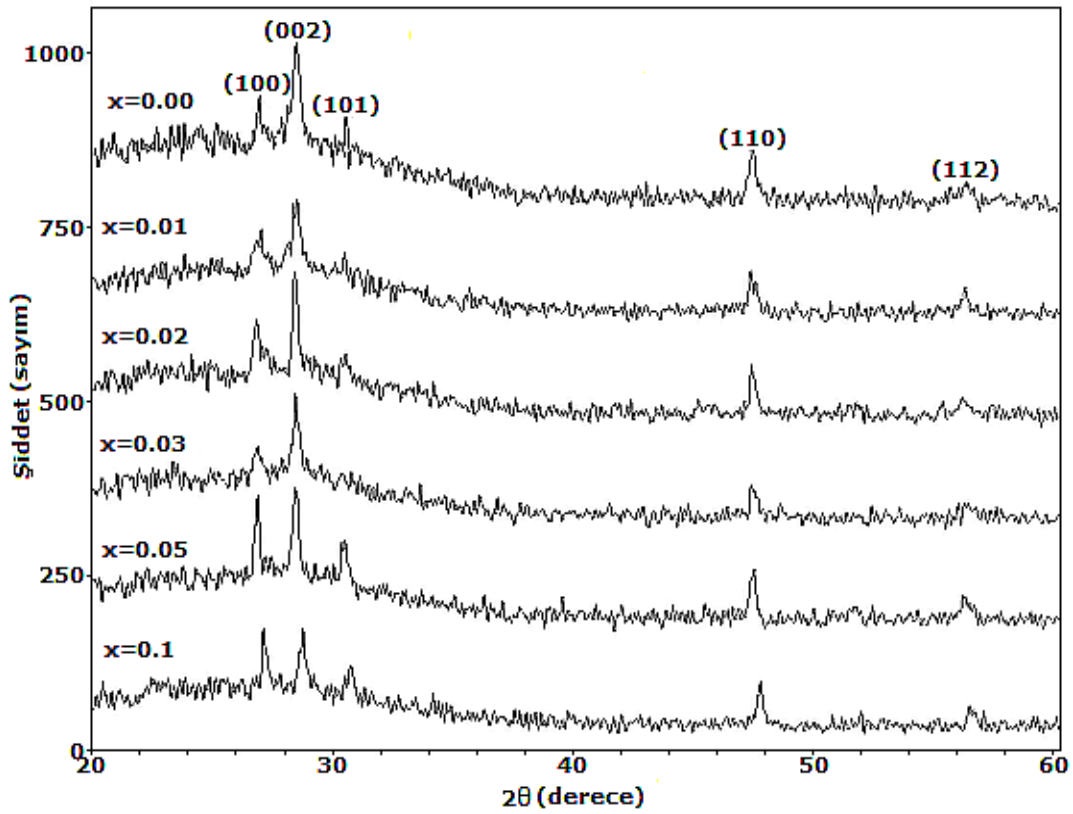


Şekil 4.30.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0.02, 0.03$  ve  $0.1$ ) ince filmlerinin M-T eğrileri

#### 4.2.4. $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmleri

##### 4.2.4.1. $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları

$Zn_{1-x}Mn_xS$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) ince filmlerinin XRD spektrumları Şekil 4.31' de verilmiştir. (100), (002), (101), (102) ve (112) düzlemlerine ait piklerin polikristal heksagonal ZnS ((JCPDS kart no.089-2942) yapısına ait olduğu saptanmıştır. Benzer kristallik yapı spreylendirme tekniğiyle hazırlanan Mn katkılı Zn(O,S) ince filmlerinde (Polat ve ark., 2011) ve Yuan ve ark., (2004) tarafından hazırlanan  $Zn_{1-x}Mn_xS$  nano tellerde gözlemlenmiştir. Bütün filmlerin hemen hemen heksagonal ZnS kristallik yapısına sahip olması, Mn iyonunun  $x=0.10$  katkı oranına kadar ZnS yapısını bozmadığını yansıtmaktadır. Kullandığımız XRD cihazının hassasiyeti dahilinde, Mn iyonlarının gruplaşması veya Mn iyonlarının oluşturabileceği herhangi bir ikincil faza (MnS v.b.) rastlanılmamıştır. Şekil 4.31' de görüldüğü gibi (002) düzlemine ait pik, bütün filmler için en şiddetlidir. Bu olgu, filmlerin film yüzeyine dik olan c eksenini yönünde büyüdüğünü göstermektedir. Bu düzleme ait pik şiddetinin genel olarak azaldığı görülmektedir. Bununla beraber, bu pikin şiddetlerinin  $x=0.02$  ve  $x=0.05$  oranında tekrar arttığı ve yine azaldığı görülmektedir. Bu filmlerin kristal kalitesinin yeniden arttığını göstermektedir.



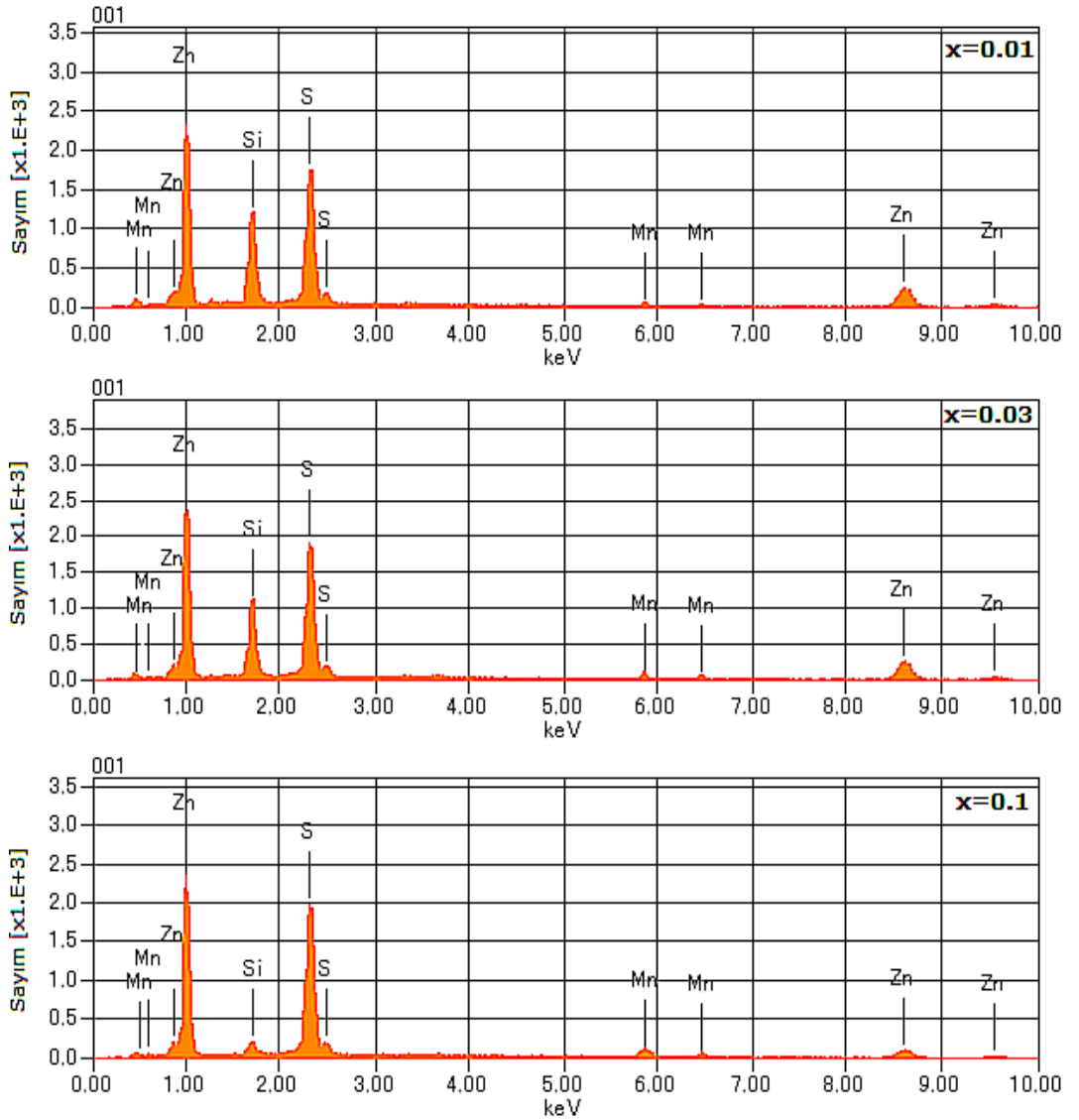
Şekil 4.31. Sol-jel daldırma metodu ile 600 °C' de cam üstüne hazırlanan  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ince filmlerinin XRD spektrumu

Mn katkılı ZnS ince filmlerinde, Mn katkı oranının 0' dan 0.1' e yükseltilmesiyle, (002) düzlem pik pozisyonunun 28.52 açısından daha yüksek 28.82' ye kaydığı belirlenmiştir. Fakat bu artışlar içerisinde bazen azalışlarda gözlemlenmiştir. Bu kaymanın mümkün bir sebebi,  $Zn^{+2}$  (74 Å<sup>o</sup>) iyonunun yerine, iyonik yarıçapı daha büyük olan  $Mn^{+2}$  (80 Å<sup>o</sup>) yerleşmesidir. Benzer kayma, Yuan ve ark., (2004) ve Polat ve ark., (2011) tarafından da gözlemlenmiştir. Bununla beraber, pik pozisyonlarının bazen azalması ve artması, örgüdeki gerilme ve farklı iyonik yarıçaplara sahip safsızlıklardan da kaynaklanabilir. Çizelge 4.7' de görüldüğü gibi c örgü sabitinin de bazen artması veya azalması, pik pozisyonunun değişmesi ile aynı nedenlerden kaynaklanmaktadır. Bu ince filmler için, Scherrer bağıntısı kullanılarak hesaplanan kristallik boyutlar 6-20 nm aralığındadır (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7. Cam üzerine 600 °C' de sol-jel tekniğiyle üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ince filmlerinin bazı yapısal özellikleri

Mn katkı miktarı (x)	FWHM ( $\beta^\circ$ )	kristallik boyut (nm)	c örgü sabiti ( $\text{Å}^\circ$ )
0.00	0.58	12	5.3597
0.01	1.16	6	5.3484
0.02	0.35	20	5.3559
0.03	0.70	10	5.3597
0.05	0.50	14	5.3597
0.1	0.88	8	5.3039

#### 4.2.4.2. $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmlerin EDX sonuçları



Şekil 4.32.  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ( $x=0.01$ ,  $0.03$  ve  $0.1$ ) ince filmlerinin EDX spektrumları



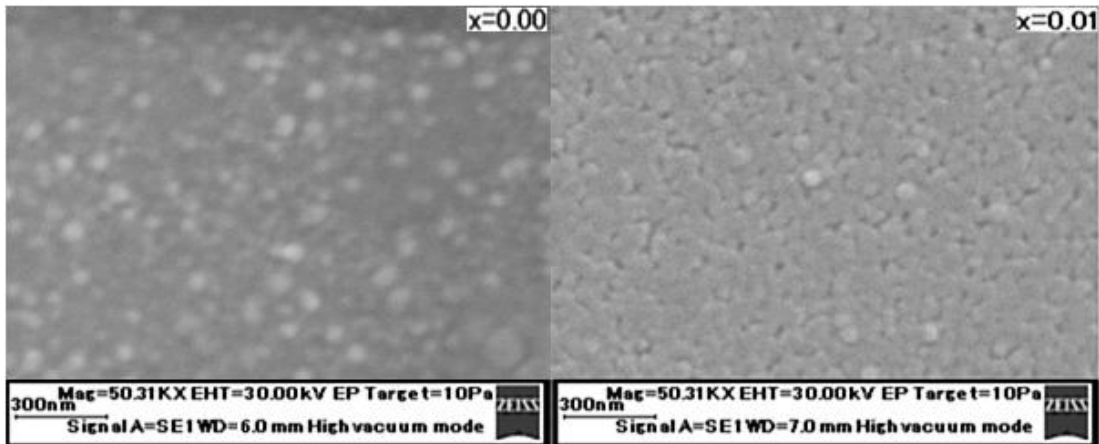
Sol-jel metoduyla 600° C tavlama sıcaklığında üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xS$  filmlerinin element EDX analiz sonuçları Şekil 4.32' de verilmiştir. Bu analizlerden, Mn katkı oranlarının giderek arttığı görülmektedir. Bu sonuçlardan ince filmlerin yapısında Zn, Mn ve S elementlerinin varlığı onaylanmıştır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8.  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05$  ve  $0.1$ ) filmlerinin EDX analiz sonuçları

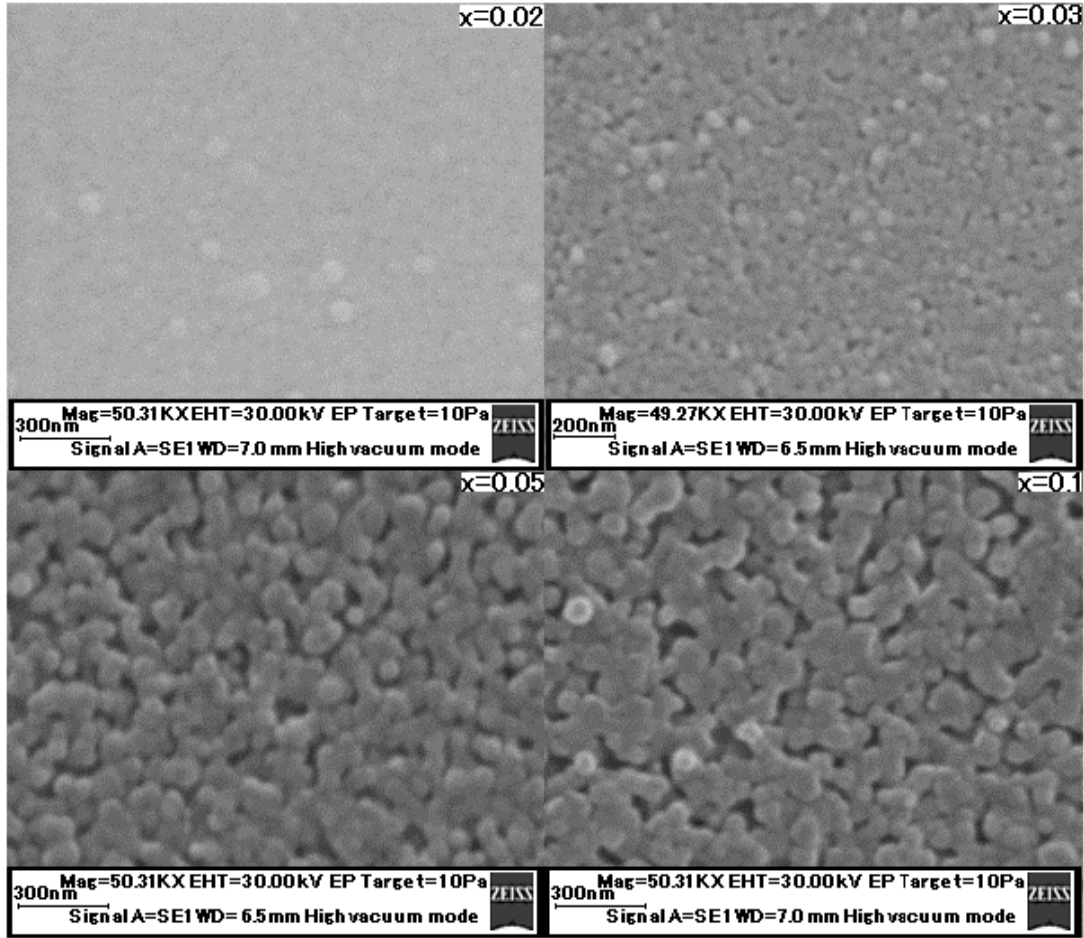
Zn miktarı	Mn katkı miktarı (x)	S miktarı	Toplam	Spektrum Serisi
50.38	0	49.62	100	K
70.08	0.76	29.16	100	K
69.45	1.54	29.01	100	K
67.88	2.73	29.39	100	K
64.33	4.68	30.99	100	K
61.29	9.32	29.39	100	K

#### 4.2.4.3. $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmlerin SEM ölçüm sonuçları

$Zn_{1-x}Mn_xS$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) ince filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.33' te dir. Bu görüntülerde, film yüzeylerinin homojen, yoğun ve tanelerin düzgün olarak dağıldığı ve tane boyutlarının, Mn katkı miktarı ile azaldığı görülmektedir. Fakat  $x=0.05$ ' te tane boyutlarının tekrar artıp yine azaldığı görülmektedir. Benzer artış kristallik boyutlarda da saptanmıştı. Görüntülerden tane boyutlarının 100 nm ve daha altında boyutlara sahip olduğu tahmin edilmiştir.



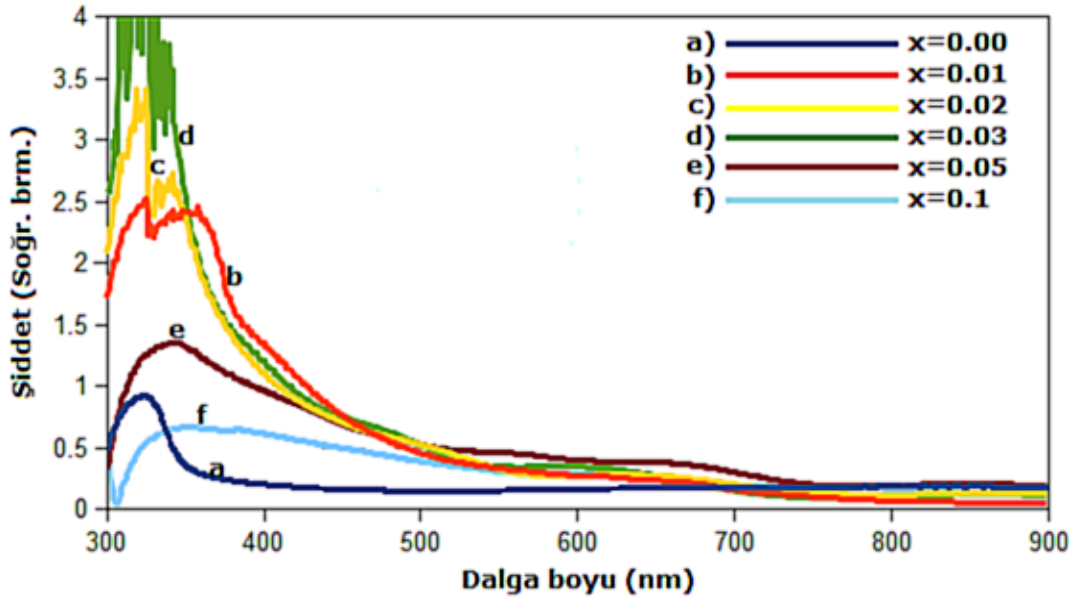




Şekil 4.33. Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05 ve 0.1) ince filmlerinin SEM görüntüleri

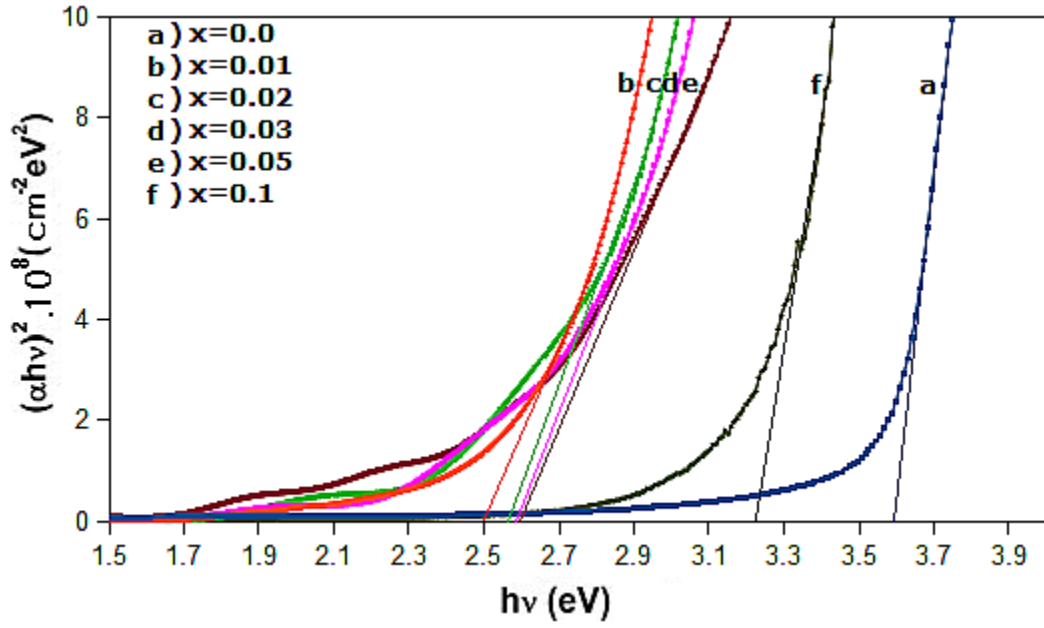
#### 4.2.4.4. Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S ince filmlerin optik özellikleri

Şekil 4.34' te 600 °C' de tavlanan Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S (x=0.00, 0.01, 0.02, 0.05 ve 0.1) ince filmlerinin 300-900 nm aralığındaki optik soğrulma spektrumu verilmiştir. İlginç olarak bant soğurma kenarının, ilk katkı oranıyla beraber önce yüksek dalga boylarına ve sonra katkı oranının artırılmasıyla, tekrar düşük dalga boylarına kaydığı gözlemlenmiştir. Bu davranış şimdiye kadar hazırlanan hiç bir ZnS tabanlı DMS malzemelerinde görülmemiştir. Mn katkı miktarının artırılmasıyla filmlerin bant soğurma kenarlarının daha düşük dalga boylarına (maviye kayma) kayması, ZnS örgüsüne Mn atomunun alınması veya Mn oranının artırılmasıyla yerel safsızlık seviyelerinin artışıyla ilişkili olabilir. bant kenarının daha düşük dalga boylarına kaydığı, Reddy ve ark., (2008) ile Yuan ve ark., (2004) tarafından sırayla, termal buharlandırma ile hazırlanan ince filmler ve nano tellerde de gözlemlenmiştir.



Şekil 4.34.  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05$  ve  $0.1$ ) ince filmlerinin soğrulma spektrumu

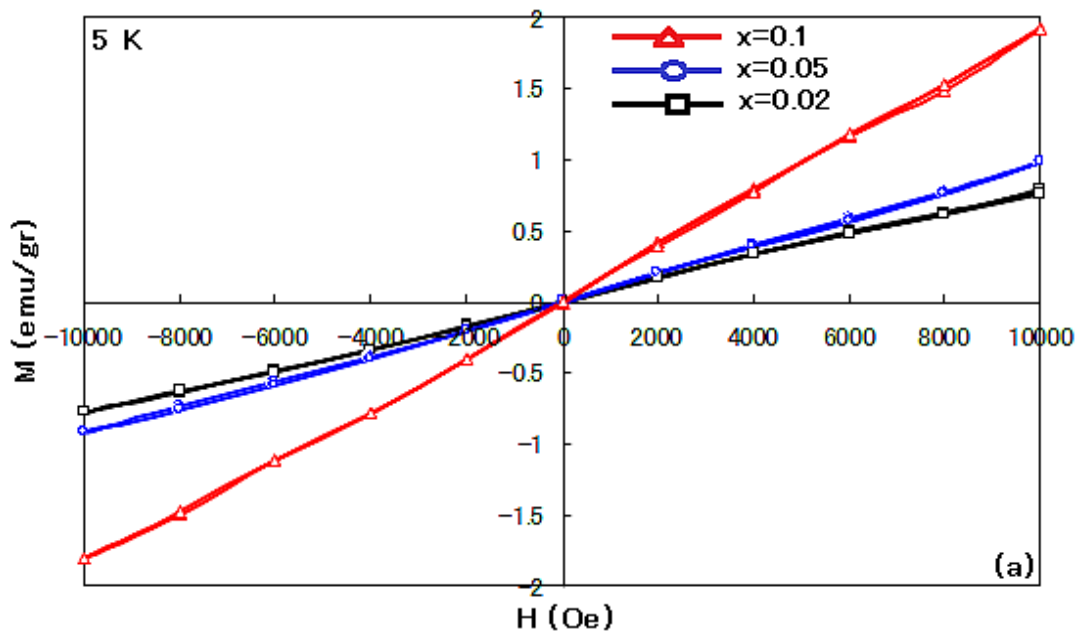
Tuac eşitliği kullanılarak,  $E_g$  değerleri,  $(\alpha hv)^2$  karşı  $hv$  enerji değişiminin lineer kısmının  $\alpha hv=0$  noktasına gittiği kısımdan ekstra bir eğri çizilerek (Şekil 4.35) hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlardan  $E_g'$  nin (3.59, 2.50, 2.56, 2.58, 2.59 ve 3.23), Mn (0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05 ve 0.1), katkı miktarı arttıkça, önce azaldığı sonra tekrar arttığı belirlenmiştir. Bu değişim, filmlerde MnS safsızlığının olabileceğini yansıtmaktadır. Çünkü ilk Mn katkı oranı ile beraber,  $E_g'$  nin önce 2.5 eV ve sonra yavaş yavaş 3.23 eV değerine kaydığı gözlenmiştir. Bu yasak bant değerleri, farklı teknikler ve değişik şartlarda hazırlanan MnS ince filmlerinin  $E_g$  değeriyle (2.5-3.3 eV) hemen hemen aynı mertebededir. Mn miktarı arttıkça, MnS safsızlıklarının gruplaşması ile  $E_g'$  nin daha yüksek değerlere kaydığı söylenebilir. Literatürde Mn, Fe veya Co katkılı ZnS ince filmlerinde böyle bir sonuca rastlanılmamıştır. Fakat benzer  $E_g$  değişimi, Mn katkılı ZnO ince filmlerinde gözlemlenmiştir (Chvostova ve ark., 2011). Bu sonuçla beraber, bu noktanın açığa kavuşturulması için, daha çok çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

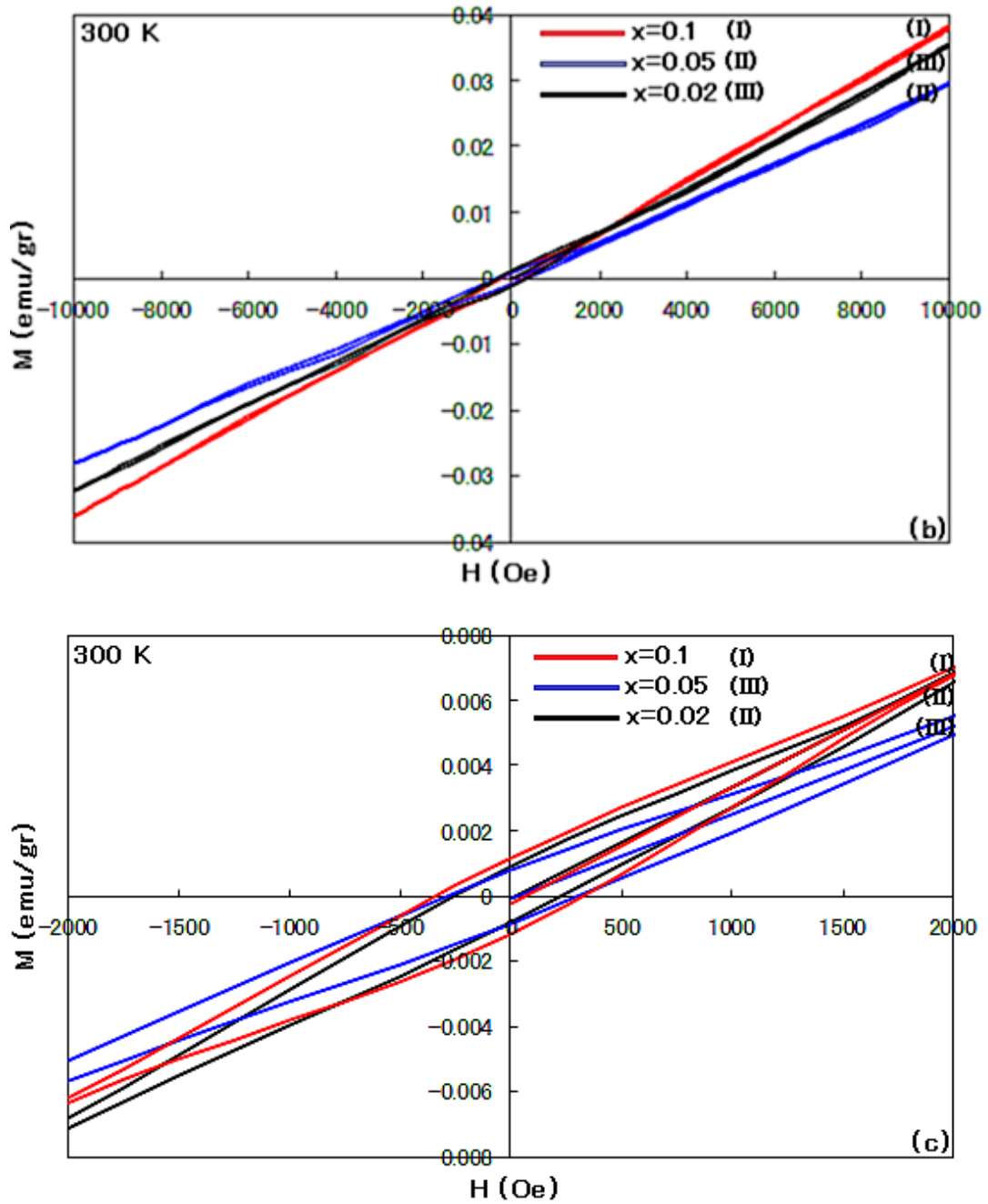


Şekil 4.35.  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ( $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.05$  ve  $0.1$ ) ince filmlerinin oda sıcaklığındaki  $h\nu$  enerjisinin fonksiyonu olarak  $(\alpha h\nu)^2$  değişimi.

#### 4.2.3.5. $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmlerin manyetik özellikleri

Şekil 4.36 (a-c)'de  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ince filmlerinin histerezis eğrileri, filmlerin 5 K ve 300 K sıcaklıklarında sırasıyla, paramagnetik ve ferromagnetik davranışa sahip olduğunu göstermektedir.



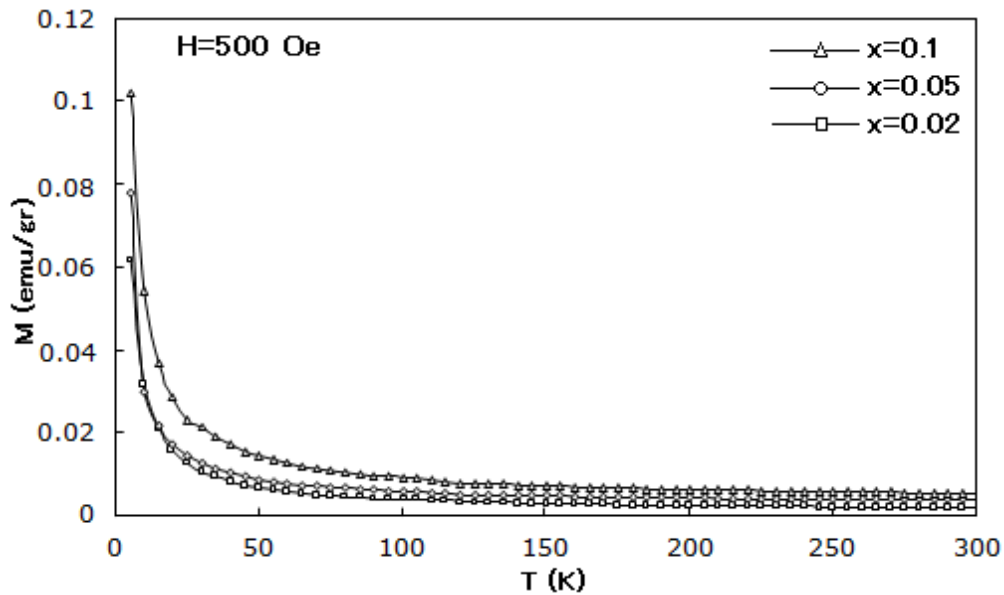


Şekil 4.36. Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S (x=0.02, 0.03 ve 0.1) ince filmlerinin (a) 5 K, (b) 300 K ve (c) 300 K ve düşük alanlardaki histerezis eğrileri

5K' de Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S ince filmlerinin paramagnetik davranış sergilemesi, Yuan ve Ark., (2004) tarafından hazırlanan Mn katkılı ZnS nanotellerinde de gözlenmiş olup, Mn safsızlık iyonlarının tek başına olduklarını ve Mn-Mn iyonlarının manyetik olarak birbiriyle etkileşmemesinden kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Oda sıcaklığı ferromagnetizması ise Polat ve ark., (2011) tarafından hava ortamında üretilen Zn<sub>1-</sub>

$x\text{Mn}_x(\text{O},\text{S})$  ince filmlerinde gözlemlenmiştir. Ferromagnetik davranış sebebi, komşu ikinci Mn iyon spinlerinin Mn-S-Mn indirekt olarak etkileşmesinden kaynaklanan, antiferromagnetik etkileşimlerin birlikte olmasıyla açıklanabilir (Delikanli ve ark., 2008). Bundan ziyade Mn iyonlarının ZnS örgüsünde çözünmesiyle beraber, muhtemel  $\text{O}_2$  veya Zn boşlukları, Zn ara atomları veya S boşlukları gibi noktasal örgü kusurlarıyla, Mn atomlarının etkileşmesi oda sıcaklığı ferromanyetizmasının diğer önemli bir sebebi olabilir (Xie ve ark., 2010).

Şekil 4.36.c 'den görüldüğü gibi %2,5 ve %10 Mn katkılı ZnS ince filmleri 300 K' de sırasıyla 250, 283 ve 340 Oe  $H_c$  ve  $66 \times 10^{-4}$ ,  $57 \times 10^{-4}$  ve  $7 \times 10^{-3}$  emu/gr  $M_s$  değerlerine sahiptir. Buradan anlaşılacağı gibi, %5 Mn katkılı numune %2 Mn katkılı numuneden daha az manyetik momente sahiptir. Bunun sebebi, muhtemelen Mn iyonları arasındaki mesafeler, Mn katkı oranının artmasıyla azaldığı için, Mn-Mn antiferromagnetik etkileşiminin, ferromagnetizmayı bastırmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Fakat % 10 katkılı numune daha yüksek manyetik doyuma sahiptir. ZnS örgüsüne daha fazla Mn katkı edildiğinde daha fazla örgü kusurlarının olması beklenildiği için muhtemelen bu örgü kusurları Mn-Mn antiferromagnetik etkileşimi engelleyeceğinden, manyetizasyonun büyük olması beklenilir.



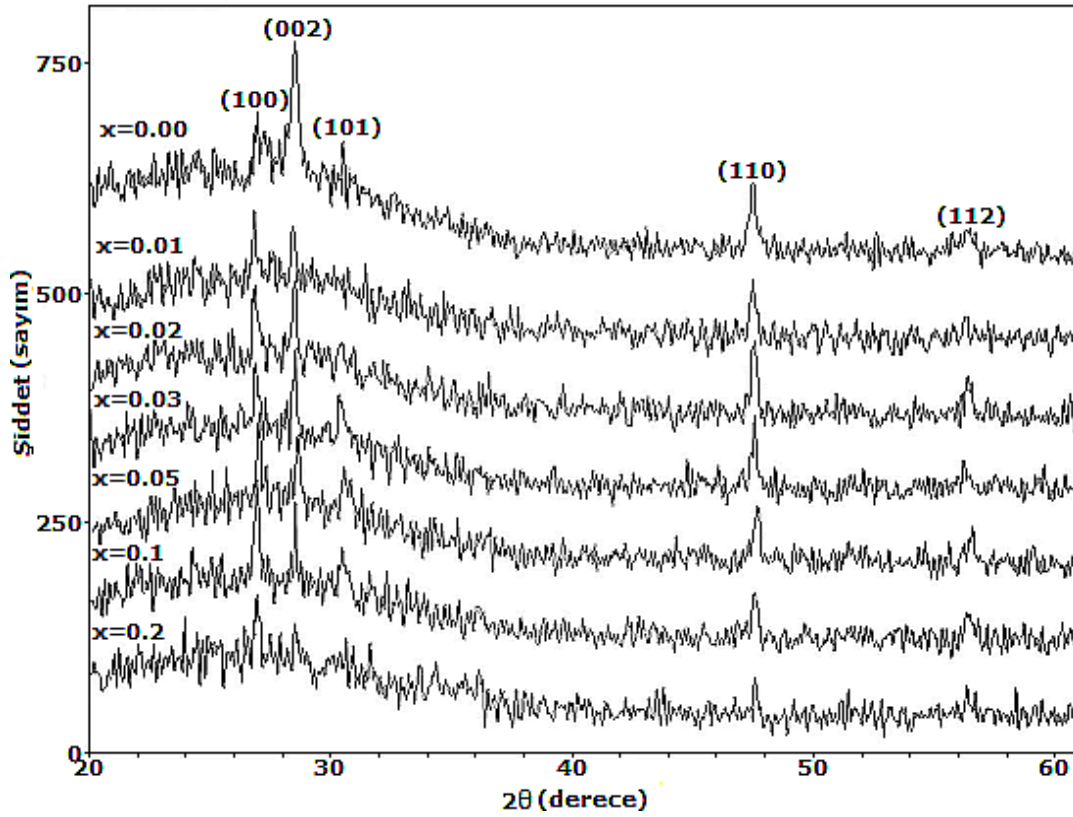
Şekil 4.37.  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  ( $x=0.02, 0.05$  ve  $0.1$ ) ince filmlerinin M-T eğrileri

Şekil 4.37 'den manyetizasyon 50-300 K aralığında hemen hemen sabit iken, yaklaşık 20 K' den sonra çok hızlı bir artış vardır. Bu eğriler Curie-Weiss davranışı sergilemişlerdir. Sıcaklığın azalması ile beraber manyetizasyonun hızlıca artması, bu numunelerde paramagnetik davranışın olduğunu yansıtmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda manyetizasyonun hemen hemen hiç değişmeyip, sabit kalması, bu numunelerde ferromagnetik davranış olduğunu betimlemektedir. Yapılan M-H ölçümlerinde, histerezis eğrileri numunelerin 5 ve 100 K' de paramagnetik ve 200 ile 300 K' de ise ferromagnetik olduğunu göstermesi, ölçülen M-T sonuçları ile uyum içerisindedir. Eğrilerin Curie sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklarda olabileceği tahmin edilmektedir. Bu filmlere ait genel özellikler Ek 1 'de verilmiştir.

#### 4.2.5. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmleri

##### 4.2.5.1. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmlerin x-ışını kırınımı (XRD) sonuçları

Şekil 4.38' de  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) filmlerinin XRD spektrumları verilmiştir. (100), (002), (101), (102) ve (112) düzlemlerine ait piklerin polikristal hekzagonal ZnS yapısına sahip olduğu saptanmıştır. Fe miktarının artırılmasıyla beraber filmlerin hekzagonal yapıyı bozmadığını göstermektedir. Fakat pik şiddetlerinin Fe katkı miktarıyla bazen (002) düzleminde bazen de (100) düzleminde en şiddetlisi olduğu görülmektedir. Bu, Fe katkı miktarına göre filmlerin film yüzeyine dik olarak c eksenine yönünde veya paralel olarak a eksenine yönünde büyüdüğünü yansıtmaktadır. Pik şiddetlerinin bazen yeniden artması, filmlerin kalitesinin yeniden arttığını göstermektedir. Feng ve ark., (2010) tarafından hazırlanan  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmlerinin düşük Fe katkı oranlarında ( $x < 0.4$ ) hekzagonal yapıya sahip olduğu rapor edilmiştir. Fe katkı oranı % 20 olduğunda pik şiddetlerinin azaldığı ve sadece (001) ve (110) düzlemlerine ait piklerin olduğu saptanmıştır. Kullandığımız XRD cihazının hassasiyeti dahilinde, Fe iyonlarının gruplaşması veya Fe iyonlarının oluşturabileceği herhangi bir ikincil faza ( $FeS$ ,  $Fe_{1-x}S$  veya  $Fe_2O_3$  v.b.) rastlanılmamıştır.  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmlerinde (002) düzlemine ait pikin, Fe katkı oranının 0'dan 0.2 yükseltilmesiyle, pozisyonunun  $\theta=28.52$  açısından önce daha yüksek açılara ( $x=0.05$ ) sonra daha düşük açılara kaydığı belirlenmiştir.



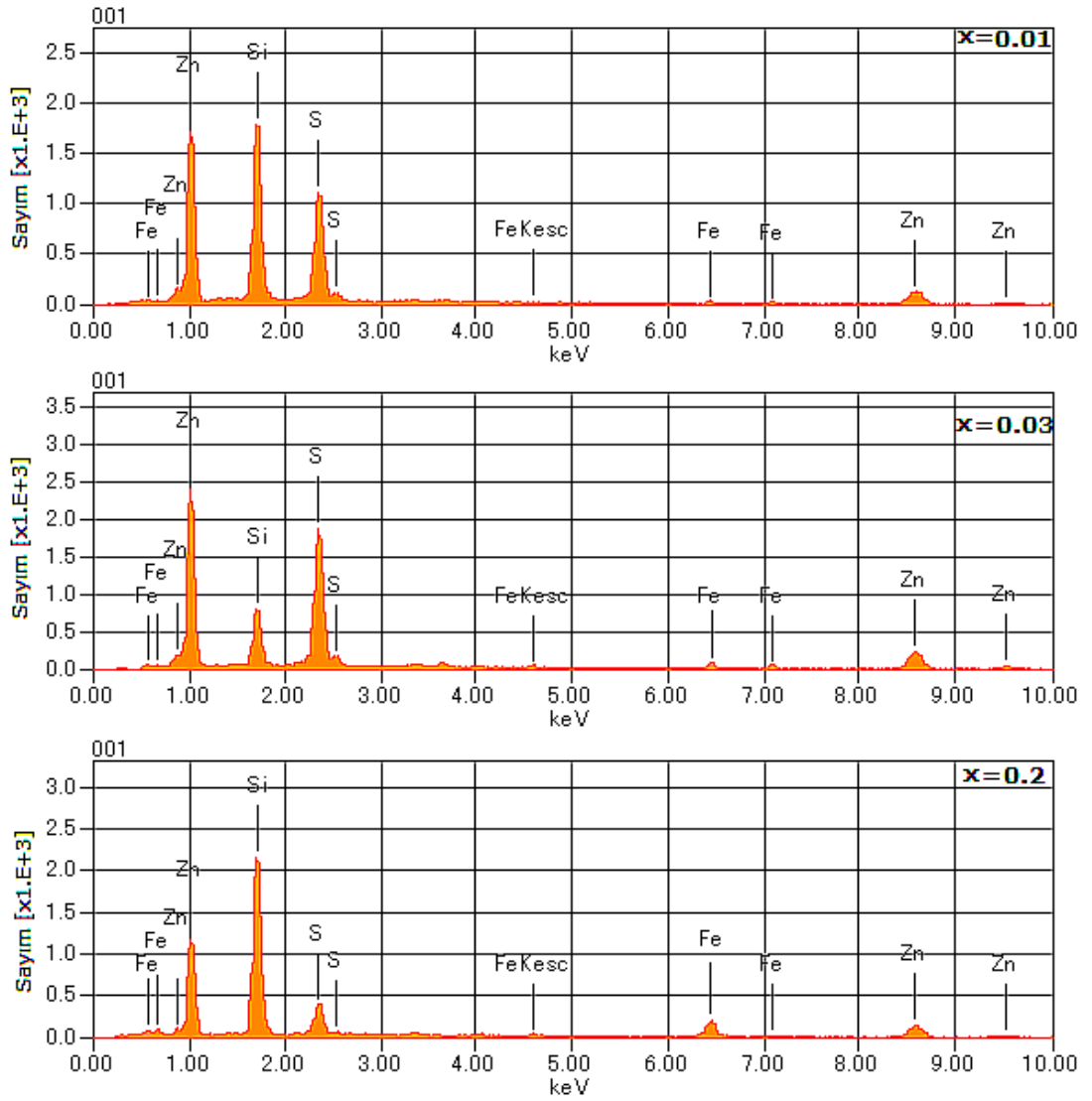
Şekil 4.38. Sol-jel daldırma metodu ile 600 °C' de cam üstüne hazırlanan  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmlerinin XRD spektrumu

Fe katkılı ZnS ince filmlerinde, Fe katkı oranının 0' dan 0.2 değerine artmasıyla (002) düzlemine ait pik pozisyonunun 28.52°'den daha yüksek 28.66°'ye kaydığı belirlenmiştir. Fakat bu artışlar içerisinde bazen azalışlarda gözlemlenmiştir. Bu kaymanın mümkün bir sebebi,  $Zn^{+2}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) iyonunun yerine iyonik yarıçapı daha küçük olan  $Fe^{+3}$  ( $0.68 \text{ \AA}$ ) iyonunun yerleşmesinden kaynaklanabilir. Bununla birlikte, pik pozisyonlarının bazen azalması veya artması, örgüdeki gerilme ve farklı iyonik yarıçaplara sahip safsızlıklardan da kaynaklanabilir. Çizelge 4.9' da görüldüğü gibi c örgü sabitinin bazen artması veya azalması, pik pozisyonunun değişmesi ile aynı nedenlerden kaynaklanmaktadır. Sambasivam ve ark., (2008) tarafından hazırlanan Fe katkılı ZnS nano kristallerde örgü sabitinin Fe konsantrasyonu ile azaldığını rapor etmişlerdir. Feng ve ark., (2010) tarafından hazırlanan ince filmlerde örgü sabitleri hesaplanmamıştır. Literatürde karşılaştırmak için, daha başka Fe katkılı ZnS ince filmlerle ilgili çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu ince filmler için, Scherrer bağıntısı kullanılarak hesaplanan kristallik boyutlar 6-14 nm aralığındadır (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.9. Cam üzerine 600 °C' de sol-jel tekniğiyle üretilen  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmlerinin bazı yapısal özellikleri

Fe katkı miktarı (x)	FWHM ( $\beta^\circ$ )	kristallik boyut (nm)	c örgü sabiti ( $\text{Å}^\circ$ )
0.00	0.58	12 (002)	5.3597
0.01	0.50	14 (100)	5.3709
0.02	0.88	8 (002)	5.3597
0.03	0.70	10 (002)	5.3484
0.05	0.58	12 (100)	5.3335
0.1	0.88	8 (100)	5.3484
0.2	1	7 (100)	5.3597

#### 4.2.5.2. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmlerin EDX sonuçları



Şekil 4.39.  $Zn_{1-x}Fe_xS$  (x=0.01, 0.03 ve 0.1) ince filmlerinin EDX spektrumları



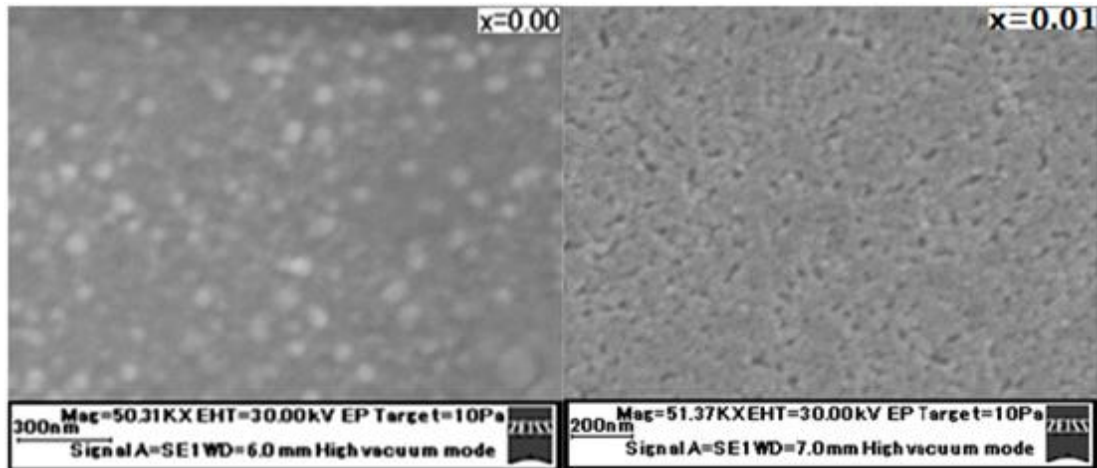
Sol-jel metoduyla 600 °C tavlama sıcaklığında üretilen  $Zn_{1-x}Fe_xS$  filmlerinin element EDX analiz sonuçları Şekil 4.39' da verilmiştir. Bu analizlerden Fe katkı oranlarının giderek arttığı görülmektedir. Bu sonuçlardan, ince filmlerin yapısında Zn, Fe ve S elementlerinin varlığı onaylanmıştır (Çizelge 4.10). Si ise alttaştan dolaydır.

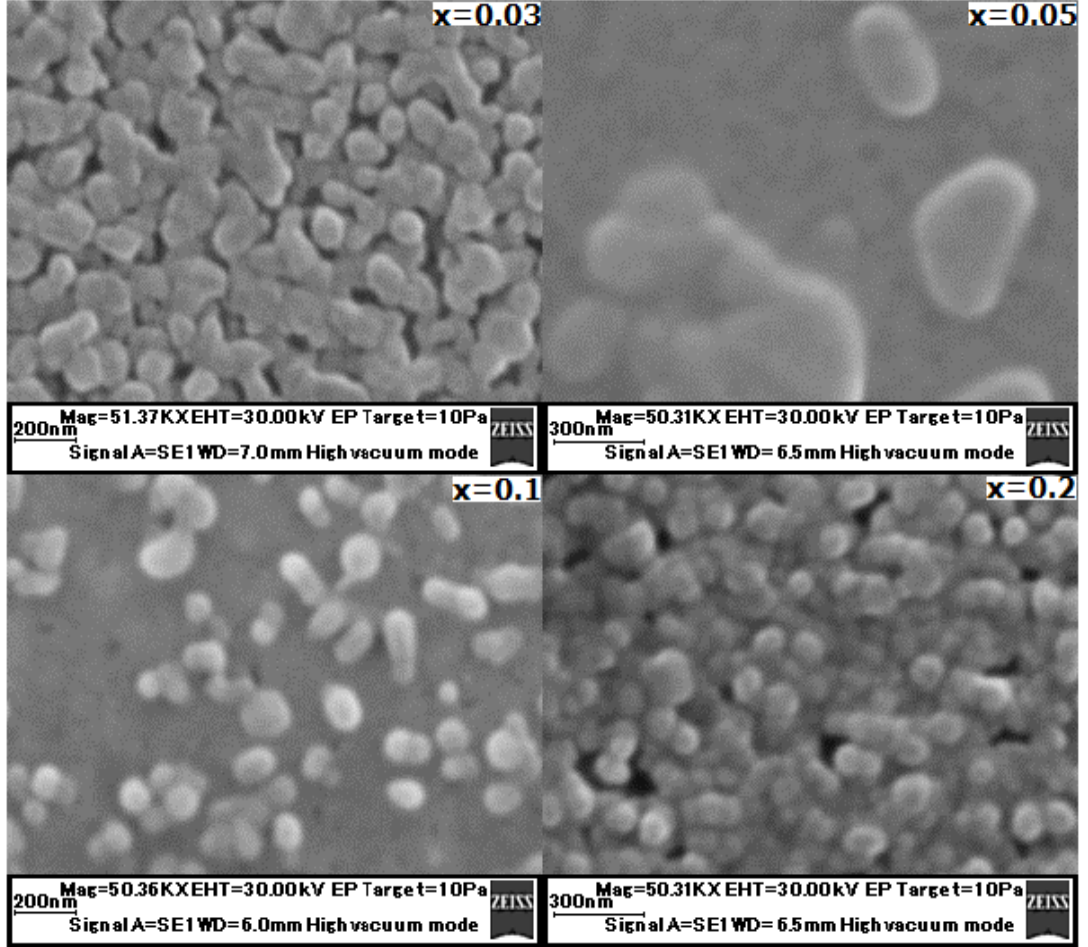
Çizelge 4.10.  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$  ve  $0.2$ ) filmlerinin EDX analiz sonuçları

Zn miktarı	Fe katkı miktarı (x)	S miktarı	Toplam	Spektrum Serisi
50.38	0	49.62	100	K
67.56	0.85	31.59	100	K
66.56	1.68	31.76	100	K
66.40	2.90	30.70	100	K
65.00	4.85	30.51	100	K
61.12	9.65	29.23	100	K
56.27	16.50	27.73	100	K

#### 4.2.5.3. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmlerin SEM ölçüm sonuçları

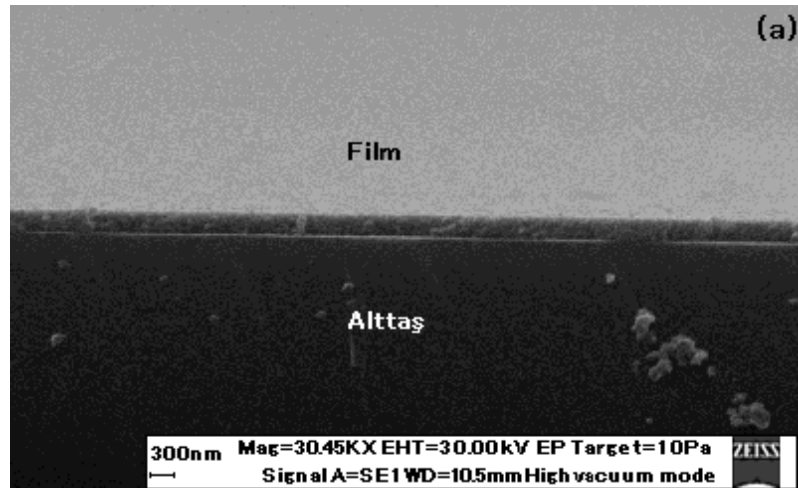
$Zn_{1-x}Fe_xS$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) ince filmlerinin SEM görüntüleri verilmiştir (Şekil 4.40). Bu görüntülerden, film yüzeylerinin homojen, yoğun ve tanelerin düzgün olarak dağıldığı, tane boyutlarının Fe katkı miktarı ile bazen arttığı veya azaldığı görülmektedir. Benzer artış ve azalışlar kristallik boyutlarda da fark edilmişti. Yüksek katkı oranlarında ( $x > 0.03$ ) film içinde XRD sonuçlarında rastlanılmamasına rağmen, ikincil bir safsızlık fazı olduğu görülmektedir.

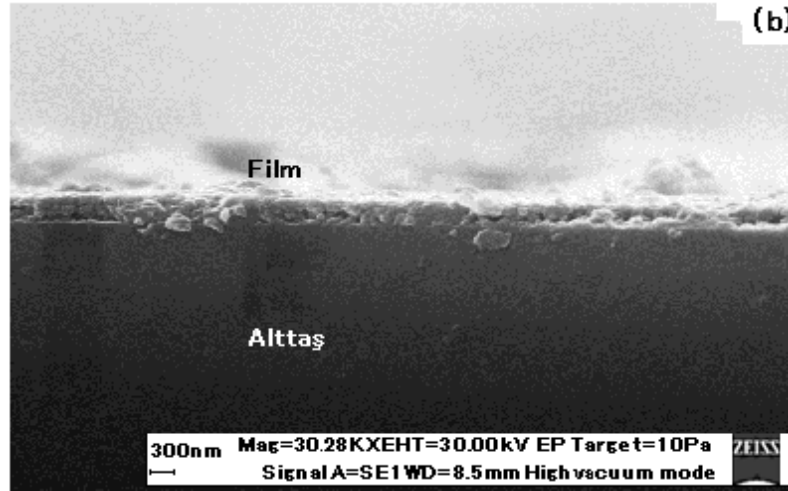




Şekil 4.40. Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1 ve 0.2) ince filmlerinin SEM görüntüleri

Bu safsızlıkların miktarı, Fe oranı arttıkça, film içerisinde safsızlık sayılarının arttığı görülmüştür. Filmlerin yan kesitlerinden yapılan SEM çalışmalarında, film kalınlıkları ölçülmüştür (Şekil 4.41). Film kalınlıkları, Fe katkı miktarının artmasıyla beraber 300-400 nm aralığında artmıştır.





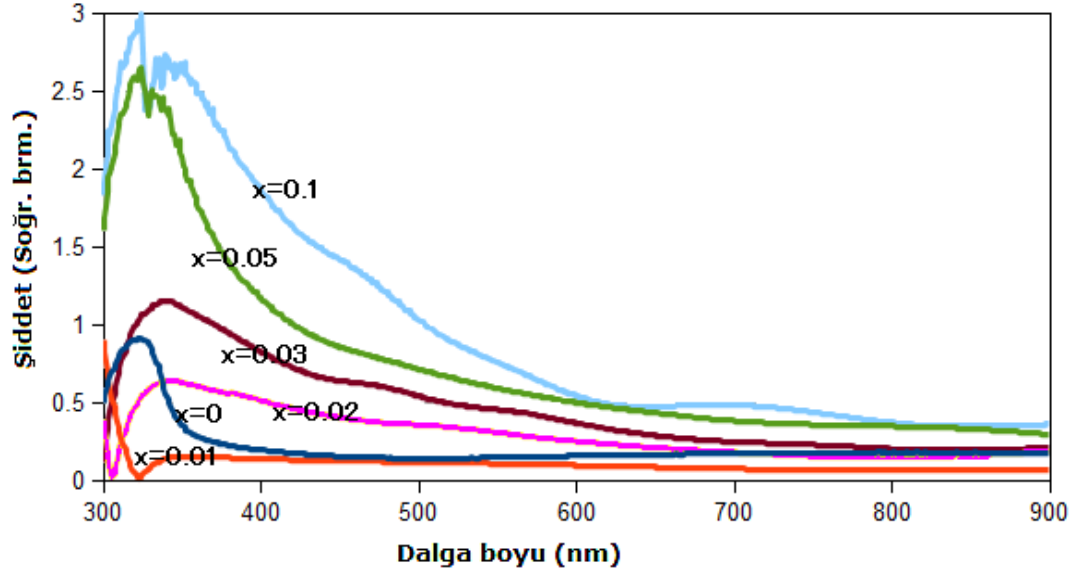
Şekil 4.41.  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmlerinin (a)  $x=0.01$  ve (b)  $0.2$  kalınlık SEM görüntüleri

#### 4.2.5.4. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmlerin optik özellikleri

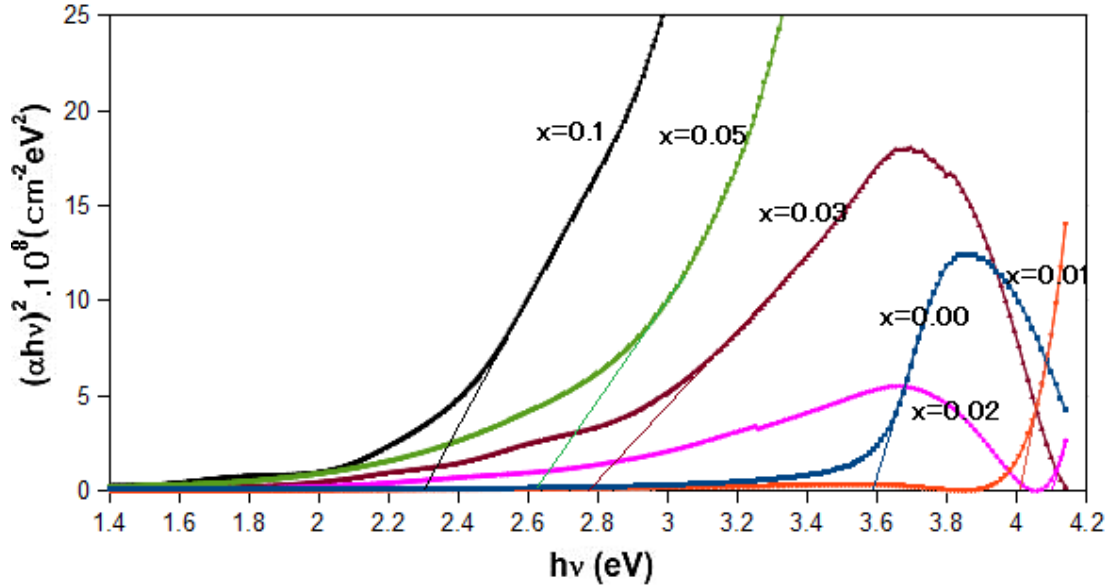
$Zn_{1-x}Fe_xS$  ( $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.05$  ve  $0.1$ ) ince filmlerinin  $300-900$  nm aralığındaki optik soğrulma spektrumu, Şekil 4.42' de verilmiştir. Bant soğurma kenarının, Fe katkı oranının artırılmasıyla beraber daha yüksek dalga boylarına kaydığı gözlemlenmiştir. Filmlerde Fe katkı miktarının artışıyla, filmlerin bant soğurma kenarlarının daha yüksek dalga boylarına (kırmızıya kayma) kayması, ZnS örgüsüne Fe atomunun alınması veya Fe oranının arttırılmasıyla yerel safsızlık seviyelerinin artmasıyla ilişkili olabilir. Bant kenarının daha yüksek dalga boylarına kayması, Feng ve ark., (2006) tarafından hazırlanan ince filmlerde de gözlemlenmiştir.

$Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmleri için hesaplanan  $E_g$  değerleri,  $(\alpha hv)^2$  karşı  $hv$  enerji değişiminin lineer kısmının  $\alpha hv=0$  noktasına gittiği kısımdan ekstra bir eğri çizilerek (Şekil 4.43) belirlenmiştir. Hesaplanan sonuçlardan  $E_g'$  nin ( $3.59, 4.05, 4.10, 2.77, 2.62$  ve  $2.29$  eV), Fe ( $0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$  ve  $0.1$ ) katkı miktarına bağlı olarak değiştiği saptanmıştır. Bu durum, düşük Fe katkı oranları ( $x<0.02$ ) için  $E_g'$  nin ZnS ince filminin bant aralığı tarafına doğru arttığını ve yüksek Fe katkı oranları ( $x>0.02$ ) için ise FeS safsızlığının  $E_g'$  si tarafına doğru kaydığını göstermektedir. Bu da, filmlerde, yüksek Fe katkı oranlarında ( $x>0.02$ ) FeS safsızlığının olabileceğini yansıtmaktadır. Çünkü yüksek Fe katkı oranlarıyla  $E_g'$  nin  $3.59$  eV değerinden yavaş yavaş  $1.58$  eV (FeS) değerine kaydığı gözlemlenmiştir. Benzer sonuçlar potansiyel

elektro-depolama tekniğiyle hazırlanan Fe katkılı CdS ince filmlerinde gözlemlendi (Thanikaikarasan ve ark., 2010).



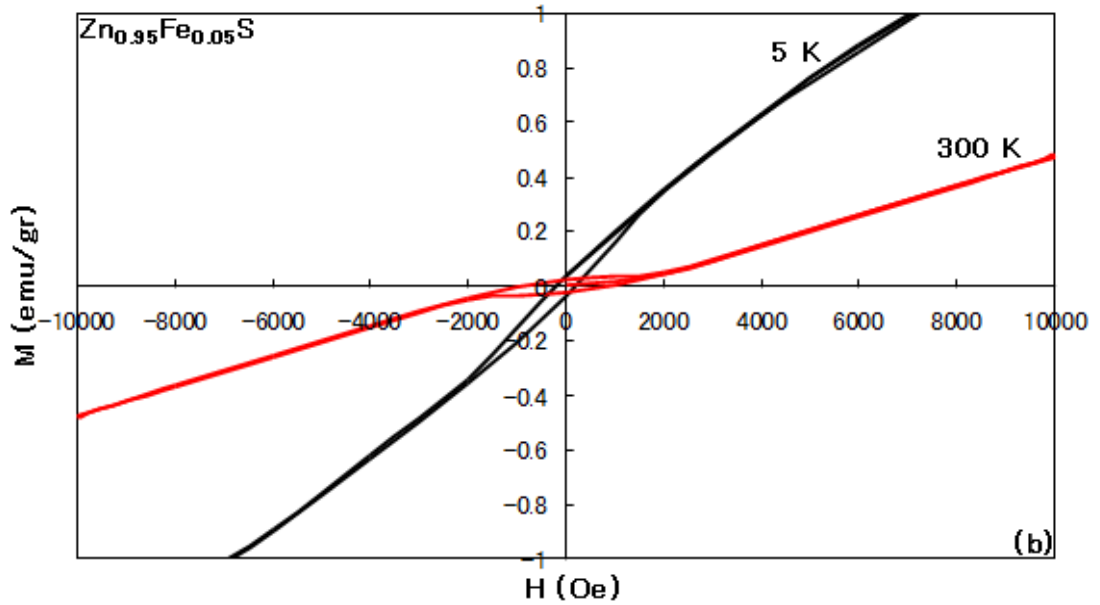
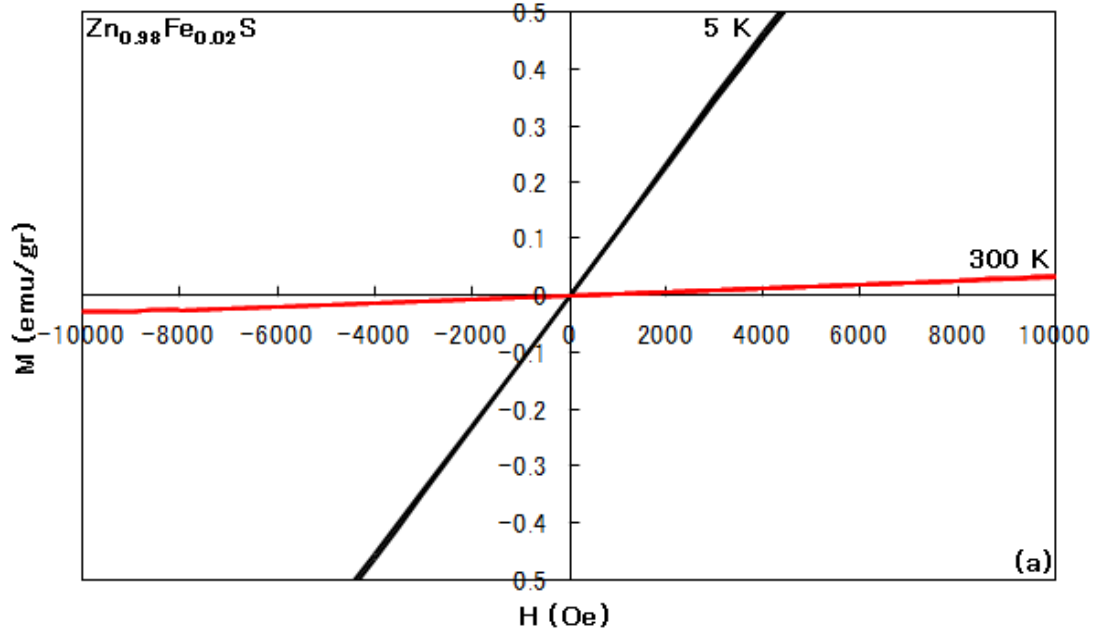
Şekil 4.42. Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05 ve 0.1) ince filmlerinin optik soğrulma spektrumu

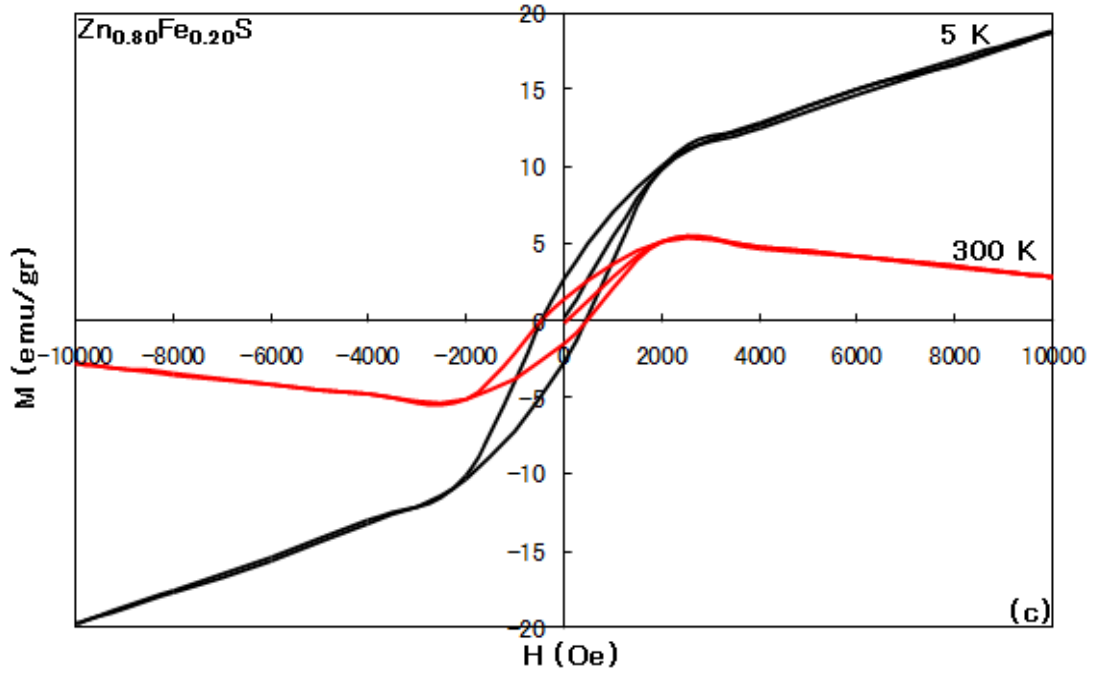


Şekil 4.43. Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S (x=0.00, 0.01, 0.02, 0.05 ve 0.1) ince filmlerinin oda sıcaklığındaki  $h\nu$  enerjisinin fonksiyonu olarak  $(\alpha h\nu)^2$  değişimi.

#### 4.2.5.5. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmlerin manyetik özellikleri

Şekil 4.44. (a-c)' de  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ( $0 \leq x \leq 20$ ) ince filmlerin histerezis eğrileri, Fe katkı oranı ( $x < 0.04$ ) iken, 5 K ve 300 K' de paramagnetik, Fe katkı oranı ( $x > 0.04$ ) iken, ferromagnetik davranış olduğunu yansıtmaktadır. Benzer şekilde 100 K ve 200 K' de alınan histerezis eğrileri filmlerin Fe katkı oranına bağlı olarak, ferromagnetik veya paramagnetik davranış sergiledikleri belirlenmiştir.



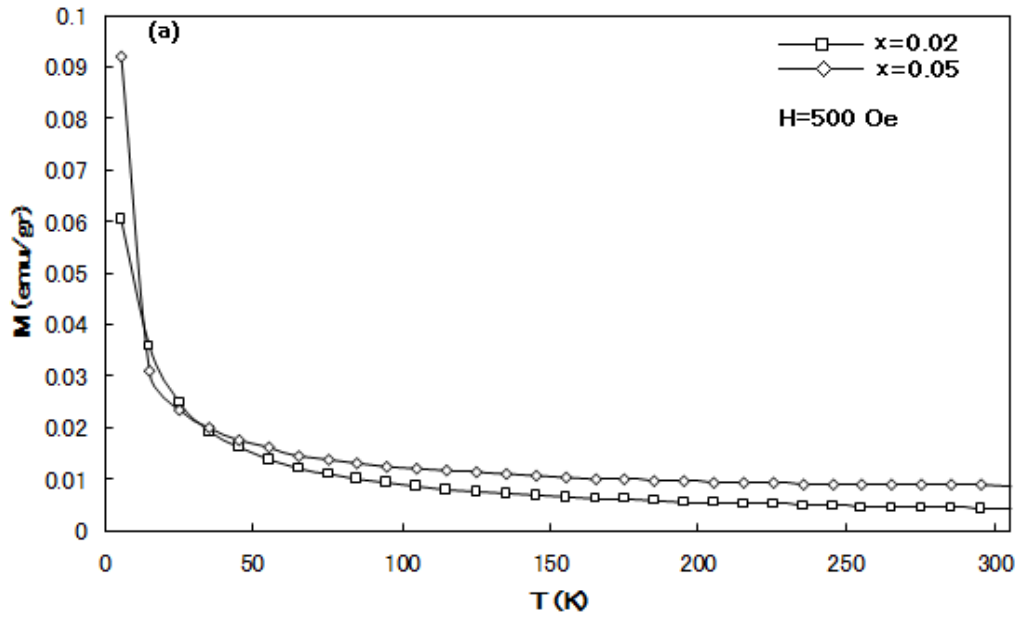


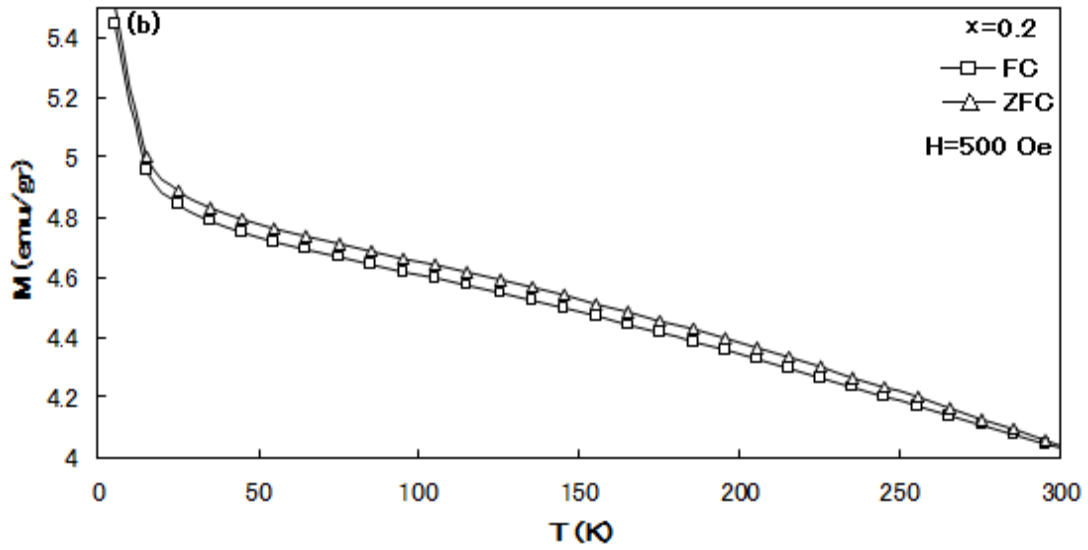
Şekil 4.44.  $Zn_{1-x}Fe_xS$  (a)  $x=0.02$ , (b)  $x=0.05$  ve (c)  $x=0.2$  ince filmlerinin 5 ve 300 K' deki histerezis eğrileri

Benzer davranış katkı oranı açısından, Sambasivam ve ark., (2008) tarafından hazırlanan nano kristallerde gözlemlenmiştir. Bu ince filmlerin kalıcı manyetizasyon ( $M_r$ ),  $M_s$  ve  $H_c$  değerleri Çizelge 4.11' de verilmiştir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi, Fe katkı oranı arttıkça,  $M_s$  ve  $M_r$  oranları belirgin olarak artmaktadır.  $H_c$  değerleri ise, Fe katkı oranının arttırılması ile azalan bir eğilim göstermektedir. Bu davranışlar, film içerisinde, ikinci bir faz olabilme ihtimalini kuvvetlendirmektedir.

Çizelge 4.11.  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ( $x=0.05, 0.1$  ve  $0.2$ ) filmlerinin bazı manyetizasyon değerleri

Fe katkı miktarı (x)	Ms (emu/gr)	Mr (emu/gr)	Hc (Oe)	Ölçülen sıcaklık
0.05	0.345	0.038	245	5 K
0.1	3.76	1.085	495	5 K
0.2	11.96	2.7	425	5 K
0.05	0.027	0.030	1375	100 K
0.1	1.75	0.96	740	100 K
0.2	7.31	1.90	430	100 K
0.05	0.040	0.028	1125	200 K
0.1	1.49	0.87	725	200 K
0.2	6.59	1.78	460	200 K
0.05	0.048	0.024	875	300 K
0.1	1.23	0.75	735	300 K
0.2	5.54	1.55	475	300 K





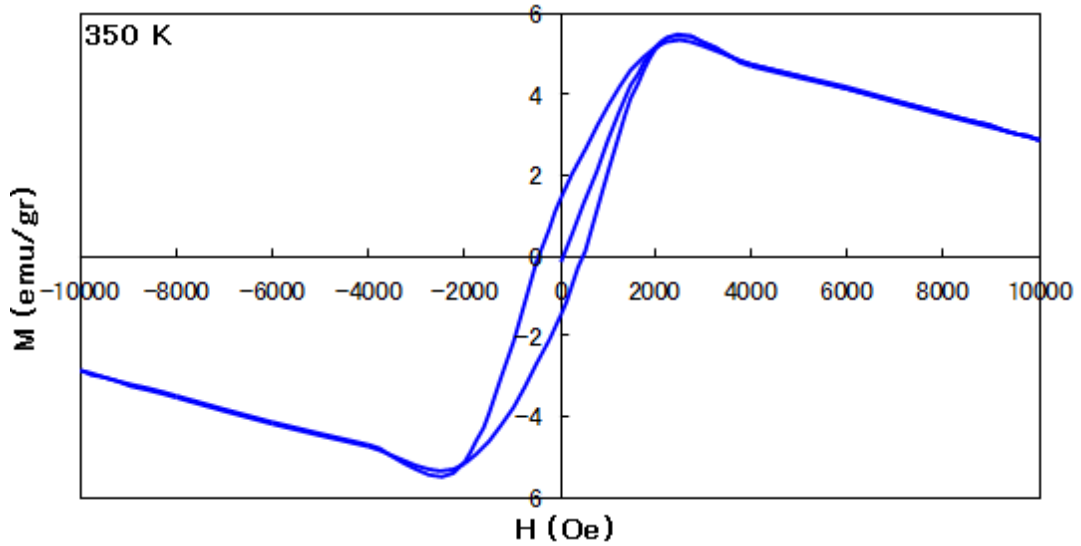
Şekil 4.45.  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmlerinin (a)  $x=0.02, 0.05$  ve (b)  $x=0.2$  M-T eğrileri

Şekil 4.45' te  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ( $x=0.02, 0.05$  ve  $0.2$ ) ince filmlerinin  $500$  Oe sabit manyetik alan altında, sıcaklığa bağlı manyetizasyon eğrileri verilmiştir. Şekil 4.45.a' dan dan görülebileceği gibi manyetizasyon  $50-300$  K aralığında hemen hemen sabit iken, yaklaşık  $20$  K' den sonra çok hızlı bir artış vardır. Bu eğriler Curie-Weiss davranışı sergilemişlerdir. Sıcaklığın azalması ile beraber manyetizasyonun hızlıca artması, bu numunelerde paramagnetik davranışın olduğunu yansıtmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda manyetizasyonun hemen hemen hiç değişmeyip sabit kalması, bu numunelerde, ferromagnetik davranış olduğunu betimlemektedir. Yapılan M-H ölçümlerinde, Fe katkı oranı yüksek iken ( $x>0.04$ ) histerezis eğrileri numunelerin  $5, 100, 200$  ve  $300$  K' de ferromagnetik, düşük iken ( $x<0.04$ ) paramagnetik davranış göstermesi, ölçülen M-T sonuçları ile uyumludur. Eğrilerin Curie sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklarda olabileceği tahmin edilmektedir. Nitekim Fe oranı yüksek filmlerde ( $x>0.04$ ), Şekil 4.45.b' deki gibi açıkça numunelerin Curie sıcaklıklarının oda sıcaklığının çok üstünde olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.45.b' deki ZFC ve FC bağımlı manyetizasyon ölçümlerinde, iki eğride hemen hemen benzer davranış göstermekle beraber, yaklaşık  $10$  K' den sonra aralarında bir fark oluşmaktadır. Bu fark  $300$  K' e kadar ferromagnetik davranışla devam etmektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi manyetizasyon sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. Yani açıkça ferromagnetik davranış göstermektedir. Numunenin Curie



sıcaklığının 350 K' den de çok yüksek olduğu, 350 K' de ölçülen histerezis eğrisinden anlaşılmıştır (Şekil 4.46). Bu yüksek Curie sıcaklığının FeS ferromagnetik fazına ait olabileceğini düşünülebilir. Bu ince filmlerin ( $Zn_{1-x}Fe_xS$ ), oda sıcaklığı veya daha üstünde  $T_c$  sıcaklığına sahip olabileceği ve oda sıcaklığı veya üstü ferromagnetik davranış gösterebilecekleri Feng ve ark., (2010) tarafından da rapor edilmiştir. Bu filmlere ait genel özellikler Ek 1'de verilmiştir.



Şekil 4.46.  $Zn_{0.80}Fe_{0.20}S$  ince filminin 350 K' deki histerezis eğrisi

### 4.3. Magnetron Püskürtme Tekniğiyle Üretilen İnce Filmler

#### 4.3.1. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmleri

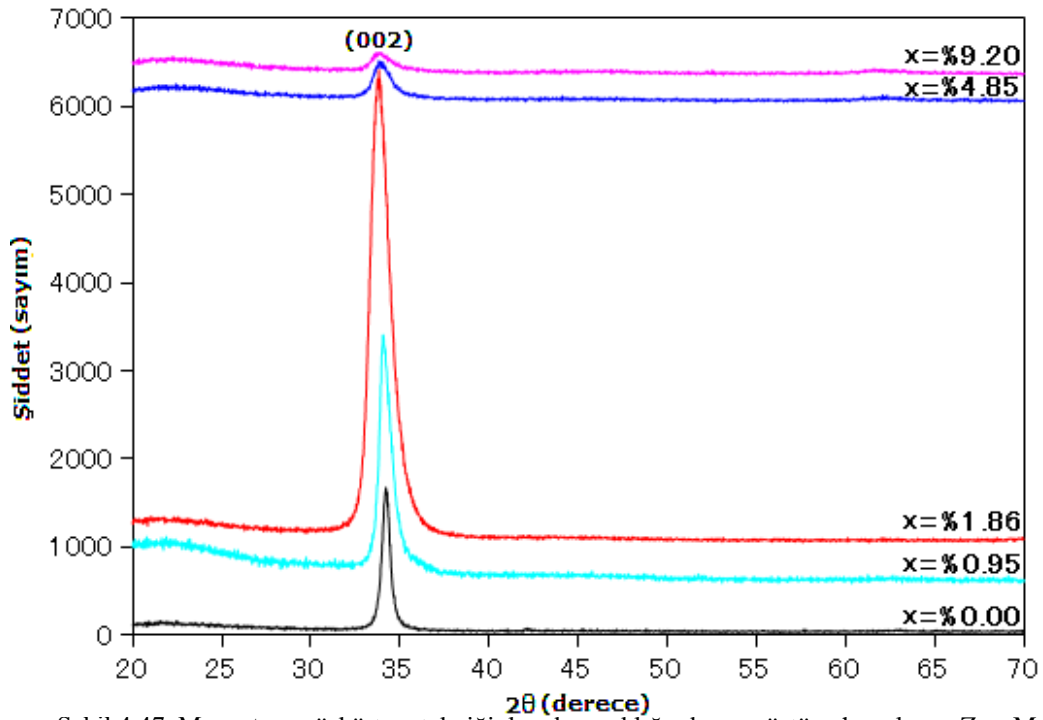
##### 4.3.1.1. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları

Magnetron püskürtme tekniğiyle oda sıcaklığında üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin XRD spektrumları, filmlerin c eksenı boyunca yönelen (002) düzlemine sahip, hegzagonal würtzit ZnO yapıya ait olduğu saptanmıştır (Şekil 4.47). Filmlerin (002) düzlemine ait  $2\theta$  değerleri,  $33.76^\circ$ - $35.24^\circ$  aralığında değiştiği gözlenmiş olup, literatürde (Wang ve ark., 2010) üretilen Mn katkılı ZnO tek fazlı kristalleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Mn katkı oranının (002) düzlemine ait pik kırınım

açısı ve FWHM değerlerinin değişmesine neden olması, ZnO örgüsüne Mn iyonunun başarıyla yerleştirildiğini yansıtmaktadır. Sherrer eşitliği kullanılarak, bu filmlerin,  $K_b$  değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.12). Mn katkı oranının artmasıyla beraber  $K_b$  değerlerinin azalması, film kristal kalitesinin azaldığını ve daha fazla Mn iyonunun ZnO örgüsüne yerleştiğini gösterir. Filmlerin hesaplanan c örgü sabitlerinin, Mn katkı miktarıyla arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç, Mn iyonunun  $Mn^{+2}$  ( $r_{Mn}^{+2} = 0.80 \text{ \AA}$ ) şeklinde  $Zn^{+2}$  ( $r_{Zn}^{+2} = 0.74 \text{ \AA}$ ) iyonu ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Bununla beraber, film ile alttaş örgülerinin ve termal genleşme katsayılarının birbirinden farklı olması örgü sabitinin değişmesine neden olabilecek diğer etkenlerdendir.

Çizelge 4.12. Cam üzerine oda sıcaklığında magnetron püskürtme tekniğiyle üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin bazı yapısal özellikleri

Mn katkı miktarı (%)	FWHM ( $\beta^\circ$ )	kristallik boyut (nm)	c örgü sabiti ( $\text{\AA}$ )
0.00	0.50	16.4	5.238
0.95	0.75	10.9	5.263
1.86	1.22	6.7	5.297
4.85	1.00	8.2	5.300
9.20	1.10	7.5	5.297



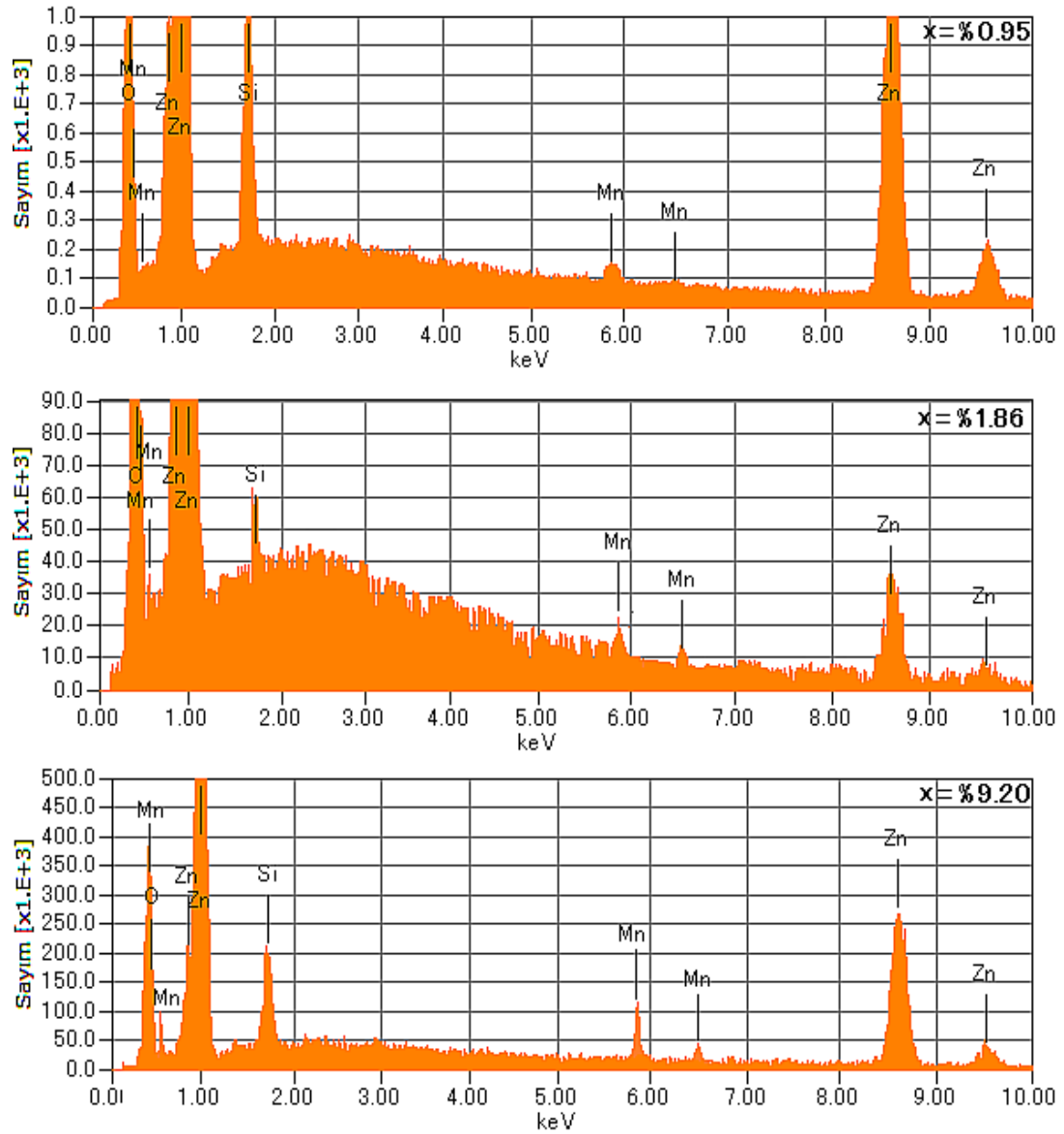
Şekil 4.47. Magnetron püskürtme tekniğiyle oda sıcaklığında cam üstüne hazırlanan  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin XRD spektrumu

**4.3.1.2. Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O ince filmlerin EDX sonuçları**

Magnetron püskürtme tekniğiyle oda sıcaklığında üretilen Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O ince filmlerinin element EDX analiz sonuçları, Şekil 4.48' de verilmiştir. Bu analizlerden, Mn katkı oranlarının giderek arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar, ince filmlerin yapısında Zn, Mn ve O elementlerinin varlığını onaylanmıştır (Çizelge 4.13). Si ise alttaştan dolaydır.

Çizelge 4.13. Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O (x=% 0.95, % 1.86, % 4.85 ve % 9.20) filmlerinin EDX analiz sonuçları

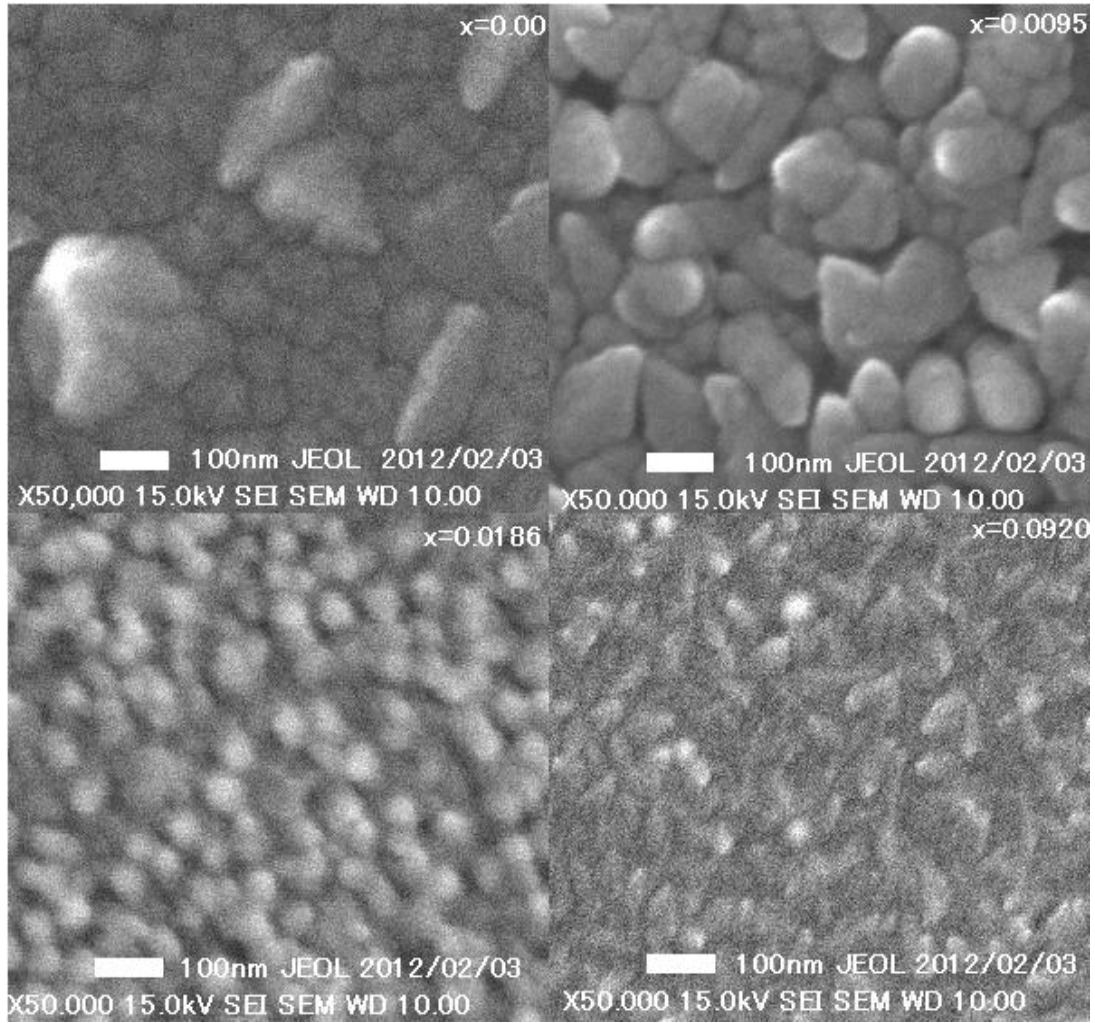
Zn miktarı	Mn katkı miktarı (x)	O miktarı	Toplam	Spektrum Serisi
92.70	% 0	7.30	100	K
90.81	% 0.95	8.23	100	K
57.75	% 1.86	40.39	100	K
54.55	% 4.85	40.60	100	K
39.75	% 9.20	51.05	100	K



Şekil 4.48. Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O (x=% 0.95, % 1.86 ve % 9.20) ince filmlerinin EDX spektrumları

#### 4.3.1.3. Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O ince filmlerin SEM ölçüm sonuçları

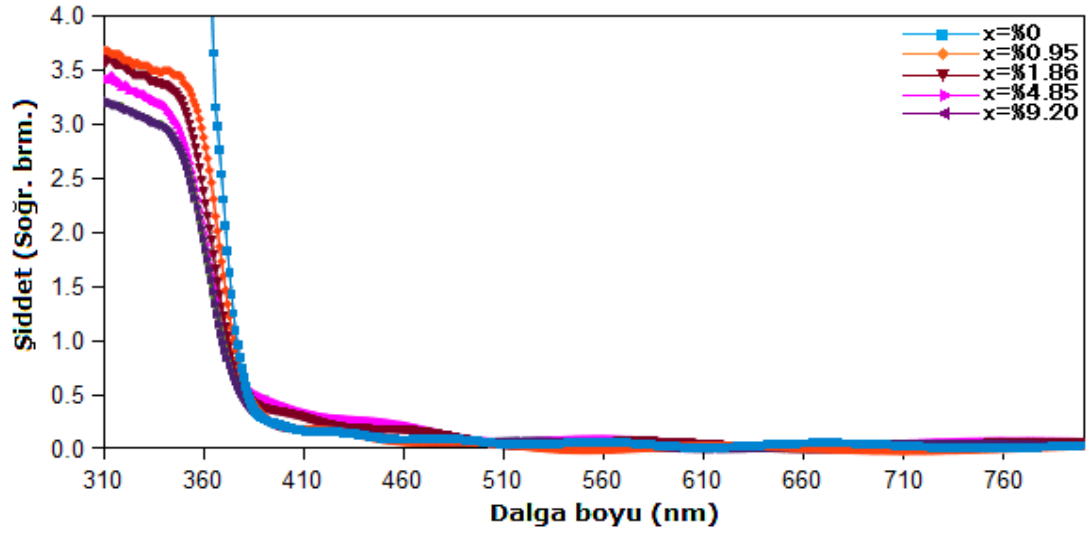
Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O (x=% 0.95, % 1.86 ve % 9.20) ince filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.49' da verilmiştir. Bu görüntülerden, film yüzeylerinin homojen, yoğun ve tanelerin düzgün olarak dağıldığı, tane boyutlarının Mn katkı miktarı ile azaldığı görülmektedir. Benzer azalışlar, XRD sonuçları kullanılarak hesaplanan kristallik boyutlarda da fark edildi. Tane boyutlarının 100 nm altında olduğu görüntülerden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.49.  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x=0, 0.0095, 0.0186$  ve  $0.0920$ ) ince filmlerinin SEM görüntüleri

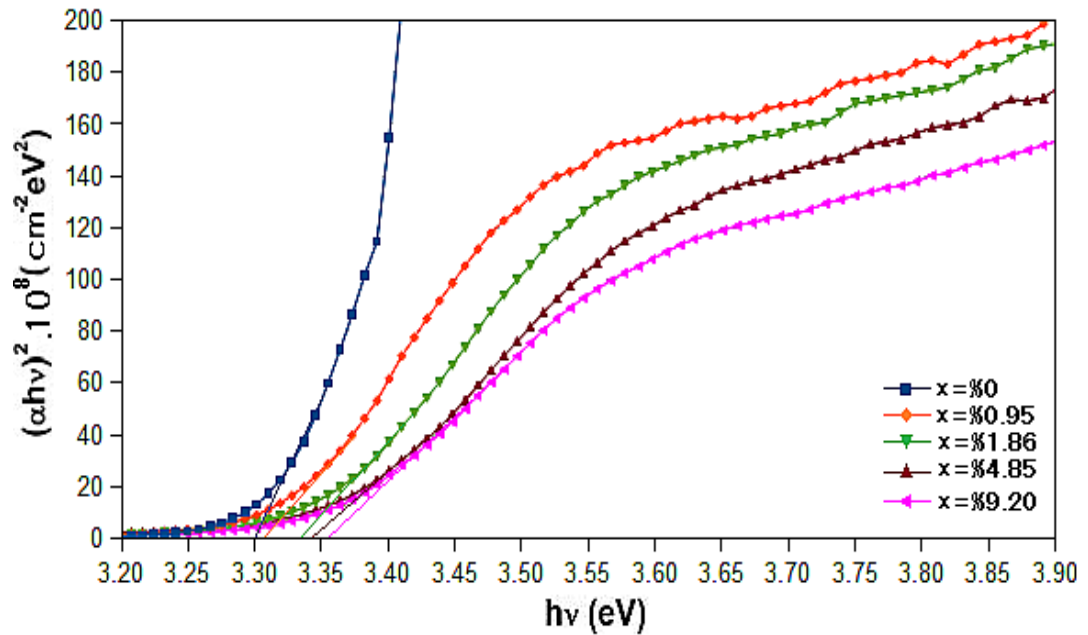
#### 4.3.1.4. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin optik özellikleri

$Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin ( $x=0.0, 0.0095, 0.0186, 0.0485$  ve  $0.0920$ ) 300-800 nm aralığındaki optik soğrulma spektrumu Şekil 4.50' de verilmiştir. Bant soğurma kenarının Mn katkı oranının artırılmasıyla daha düşük dalga boylarına kaydığı gözlemlenmiştir. Mn katkı oranının artırılmasıyla birlikte filmlerin bant soğurma kenarlarının daha düşük dalga boylarına (maviye kayma) kayması, ZnO örgüsüne Mn atomunun alınması veya Mn oranının artırılmasıyla yerel safsızlık seviyelerinin artmasıyla ilişkili olabilir. Bant kenarının daha yüksek dalga boylarına kayması, Ruan ve ark., (2011) tarafından RF magnetron püskürtme metodu ile hazırlanan ince filmlerde de gözlemlenmiştir.



Şekil 4.50.  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x=0$ , % 0.95, % 1.86 ve % 9.20) ince filmlerinin optik soğrulma spektrumu

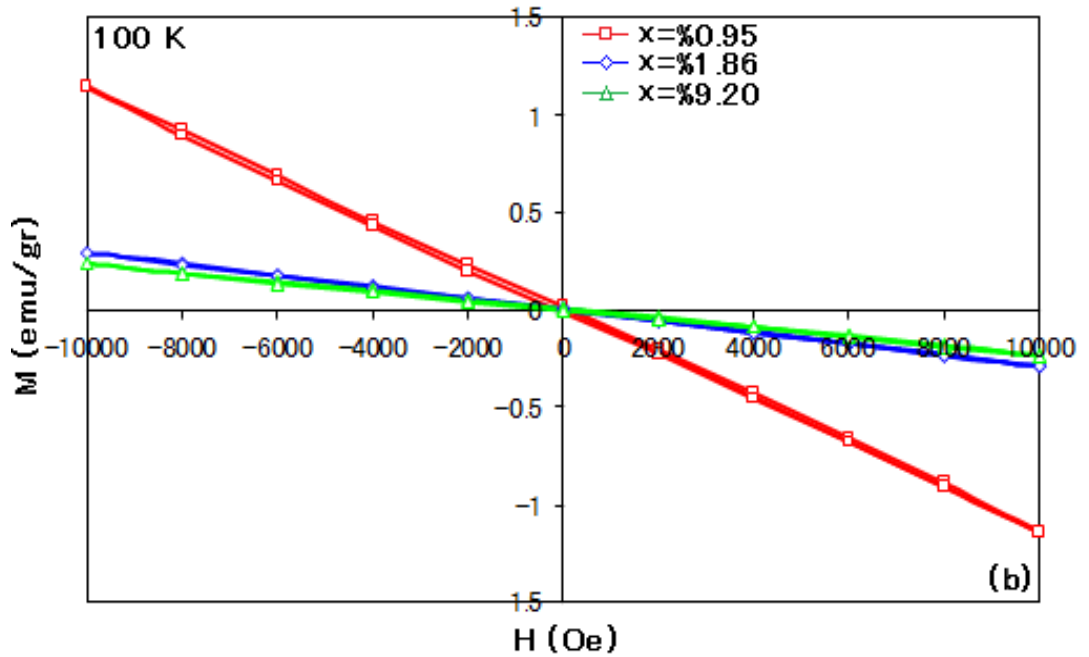
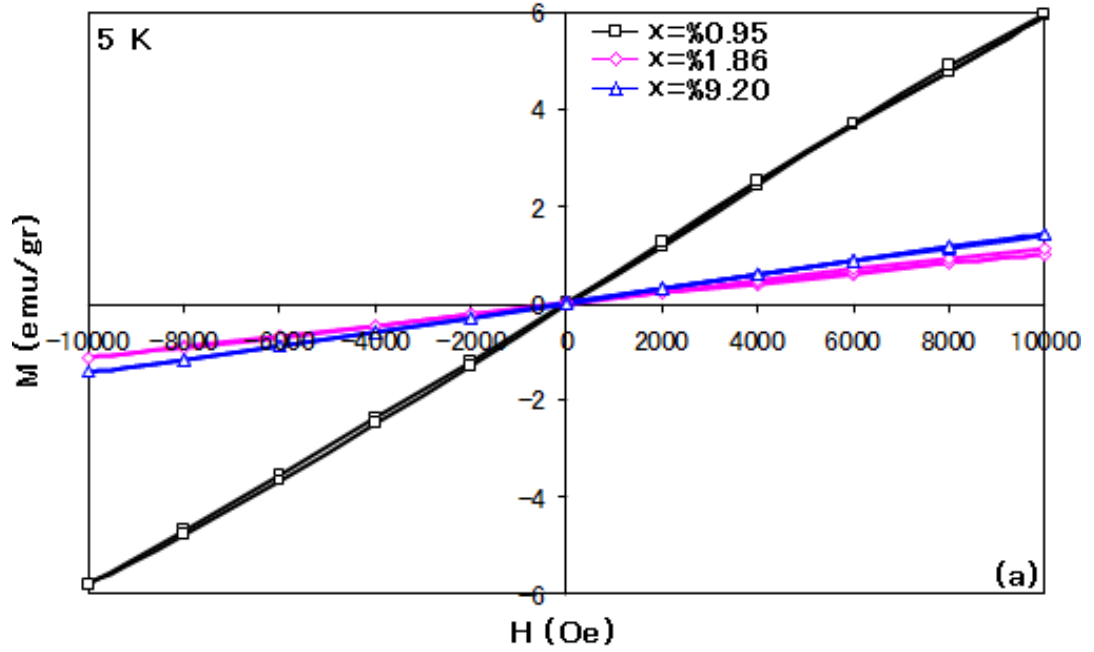
$Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmleri için hesaplanan  $E_g$  değerleri,  $(\alpha h\nu)^2$  karşı  $h\nu$  enerji değişiminin lineer kısmının  $\alpha h\nu=0$  noktasına gittiği kısımdan ekstra bir eğri çizilerek (Şekil 4.51) belirlenmiştir. Hesaplanan sonuçlardan,  $E_g'$  nin (3.30, 3.31, 3.33, 3.34 ve 3.35 eV), Mn (% 0, % 0.95, % 1.86, % 4.85 ve % 9.20) katkı miktarına bağlı olarak değiştiği saptanmıştır. Benzer sonuçlar, PLD tekniği ile hazırlanan Mn katkılı ince filmlerde de rapor edilmiştir (Fukumura ve ark., 1999).

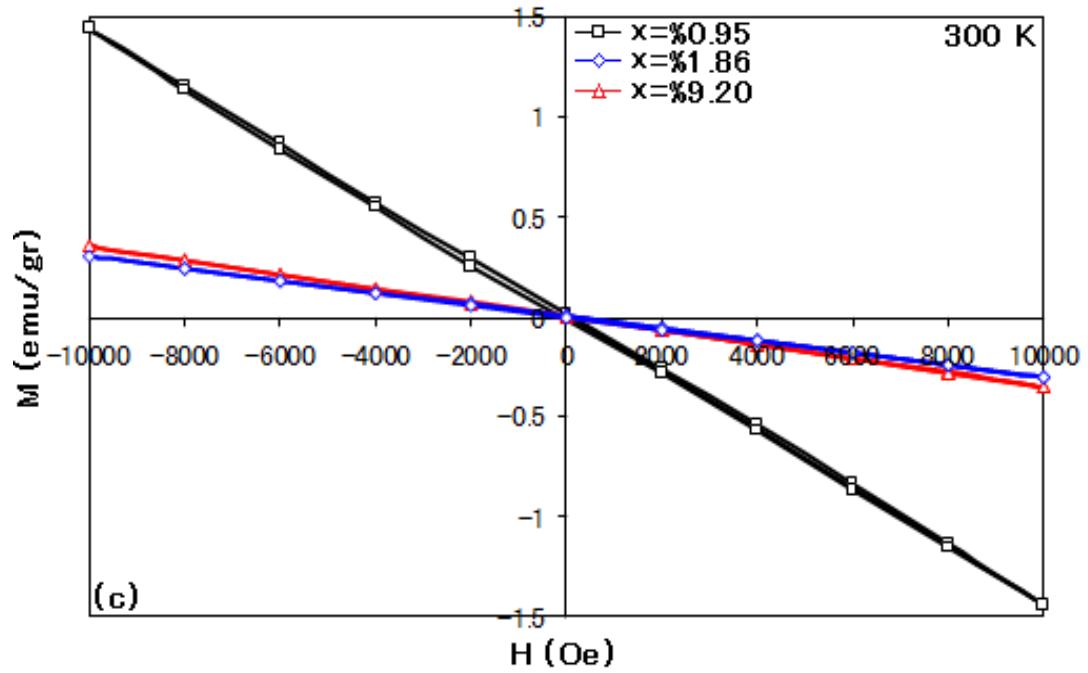


Şekil 4.51.  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x=0$ , % 0.95, % 1.86, % 0.95 ve % 9.20) ince filmlerinin oda sıcaklığındaki  $h\nu$  enerjisinin fonksiyonu olarak  $(\alpha h\nu)^2$  değişimi

#### 4.3.1.5. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerin manyetik özellikleri

$Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerin histerezis eğrileri, filmlerin 5 K, 100 K ve 300 K' de sırasıyla, paramagnetik, diamagnetik ve diamagnetik davranışa sahip olduğunu tespit etmiştir (Şekil 4.52. (a-c)). Bu filmlerin, 5 K' de paramagnetik davranış göstermesi, daha önceki, yapılan çalışmalar ile uyum içerisinde. Fakat 100 K ve 300 K' de,



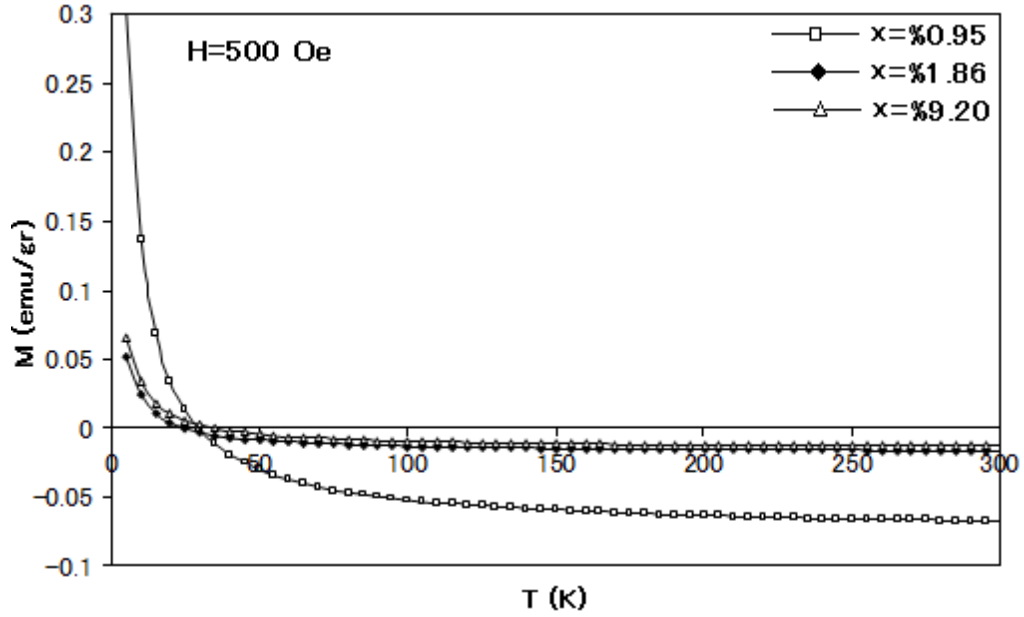


Şekil 4.52.  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = \% 0.95$ ,  $\% 1.86$  ve  $\% 9.20$ ) ince filmlerinin (a) 5K, (b) 100K ve (c) 300 K' deki histerezis eğrileri

diamagnetik davranış göstermesi, bu çalışmada, gözlemlenmiştir. Literatürde oda sıcaklığında RF magnetron püskürtme tekniği ile hazırlanan filmlerle ilgili herhangi bir manyetik ölçüm bulunmadığı için kıyaslamak mümkün değildir. Eğrilerin bu davranışlarını daha net anlamak için yapılan M-T çalışmaları (Şekil 4.53) filmlerin 5 K' de paramagnetik ve diğer 100 K ve 300 K' de diamagnetik davranışa sahip olduğu onaylamıştır.

Şekil 4.53' ten görüldüğü gibi, filmler yüksek sıcaklıklarda, diamagnetik ve düşük sıcaklıklarda paramagnetik davranışa sahiptir. Eğriler genel olarak, Curie-Weiss tipik davranışı ile beraber diamagnetik davranışa da sahip olduklarını yansıtmaktadırlar. En düşük Mn katkılı ( $\% 0.95$ ) film için yaklaşık 35 K' e kadar magnetizasyon negatif değere sahiptir. Diğer Mn katkılı ( $\% 1.86$  ve  $9.20$ ) filmler ise, yaklaşık 25 K' e kadar negatif manyetizasyona sahiptirler. Bu sıcaklık değerlerinden sonra filmlerin manyetizasyonları sıcaklığın azalması ile beraber hızla artmaktadır. Bu, numunelerin bu sıcaklık değerlerinden sonra paramagnetik davranışa sahip olduğunu yansıtır. Bu filmlerde Mn katkı miktarı arttıkça, diamagnetizmanın azaldığı tespit edildi. Bu filmlere ait genel özellikler Ek 1' de verilmiştir.





Şekil 4.53.  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = \% 0.95$ ,  $\% 1.86$  ve  $\% 9.20$ ) ince filmlerinin M-T eğrileri

### 4.3.2. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmleri

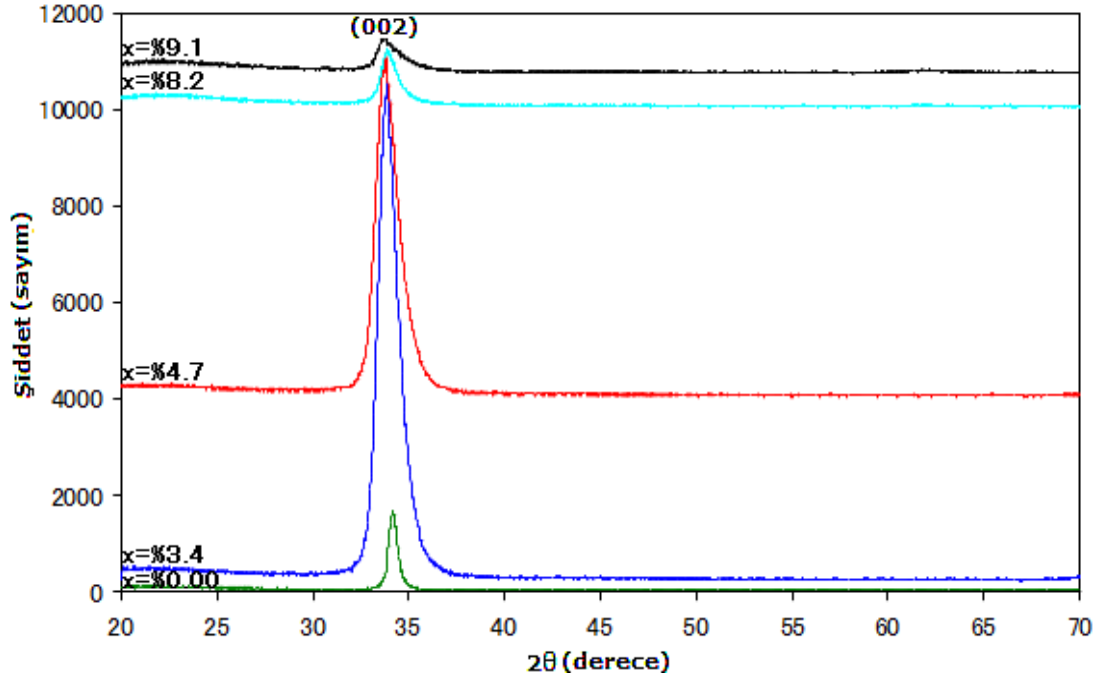
#### 4.3.2.1. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları

Magnetron püskürtme tekniğiyle oda sıcaklığında üretilen  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerinin XRD spektrumları, filmlerin c eksenine boyunca yönlendirilen (002) düzlemine sahip, hekzagonal würtzit ZnO yapıya ait olduğu saptanmıştır (Şekil 4.54). Bu filmlerde, metalik Co, CoO veya  $Co_2O_3$  gibi herhangi bir ikincil faz veya safsızlık gözlenmemiştir. Filmlerin, (002) düzlemine ait  $2\theta$  değerleri,  $33.72^\circ$ - $35.20^\circ$  aralığında değiştiği gözlenmiştir. Co katkı oranının artırılması ile beraber, c örgü sabitinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu artışın,  $Co^{+2}$  iyonunun iyonik yarıçapının ( $0.58 \text{ \AA}$ ),  $Zn^{+2}$  iyonik yarıçapına  $0.60 \text{ \AA}$  yakın olması sebebiyle burdan kaynaklanması beklenemez. Fakat Co iyonlarının ZnO örgüsüne yerleşmesi ile Co ve Zn ara yer kusurları örgü gerilmesi sebep olabilir (Yang ve ark., 2010). Bu gerilme, örgü sabitinin artmasına neden olabileceği gibi, alttaş ve filmin termal genleşme katsayılarının birbirinden farklı olması da bu artışa neden olabilir. Benzer davranış sprey piroliz tekniği kullanılarak hazırlanan  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerinde rapor edilmiştir (Bacaksız ve ark., 2008). Sherrer eşitliği kullanılarak hazırlanan filmlerin  $K_b$  değerleri hesaplanmıştır

(Çizelge 4.14). Co katkı oranının artmasıyla  $K_b$  değerlerinin azalması, filmlerin kalitesinin azaldığını ve daha fazla Co iyonunun ZnO örgüsüne yerleştiğini gösterir.

Çizelge 4.14. Cam üzerine oda sıcaklığında magnetron püskürtme tekniğiyle üretilen  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerinin bazı yapısal özellikleri

Co katkı miktarı (%)	FWHM ( $\beta^\circ$ )	kristallik boyut (nm)	c örgü sabiti ( $\text{Å}^\circ$ )
0.00	0.50	16.4	5.238
3.4	1.20	6.8	5.300
4.7	1.32	6.2	5.312
8.2	0.94	8.7	5.290
9.1	1.24	6.6	5.312

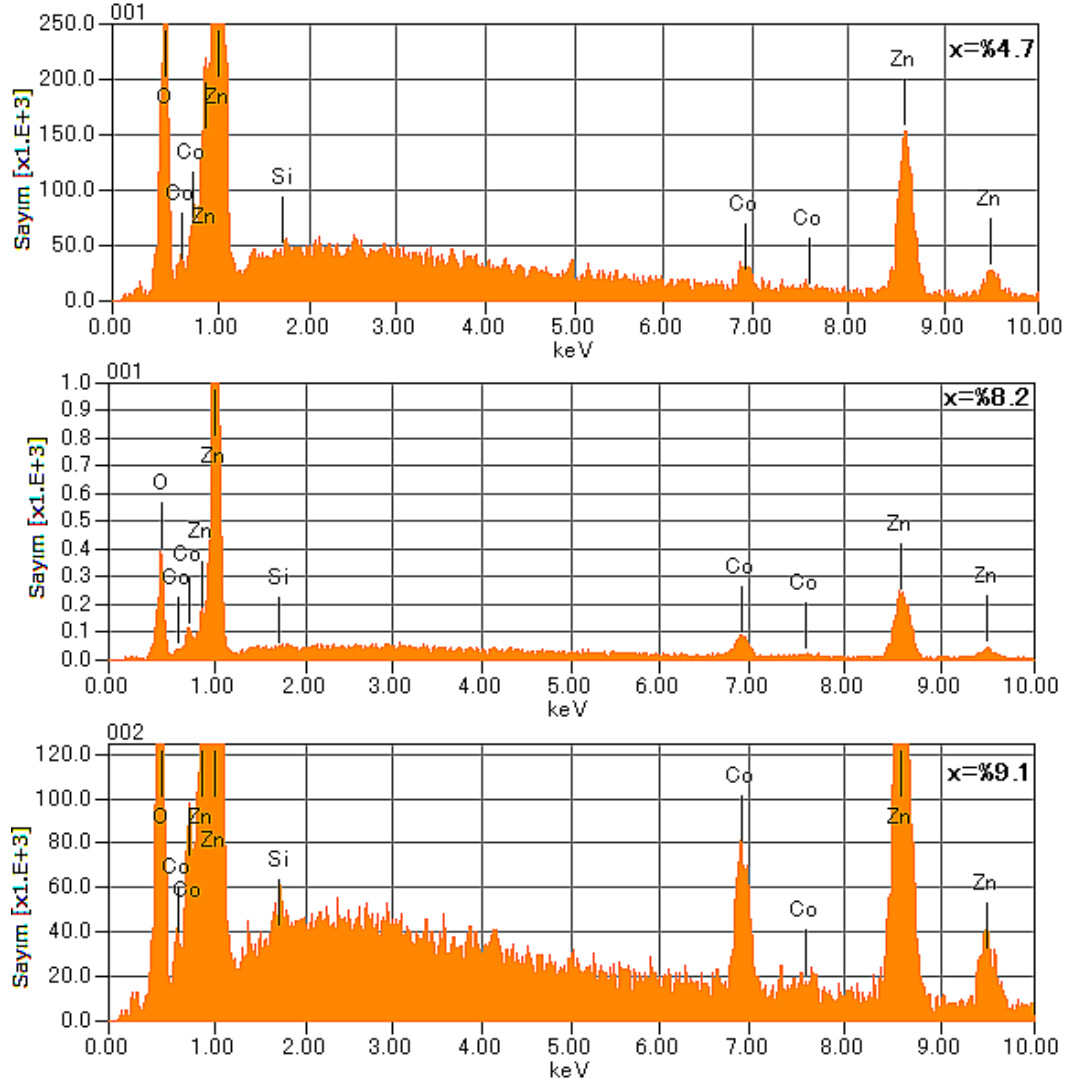


Şekil 4.54. Magnetron püskürtme tekniğiyle oda sıcaklığında cam üstüne hazırlanan  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerinin XRD spektrumu

#### 4.3.2.2. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin EDX sonuçları

Magnetron püskürtme tekniğiyle oda sıcaklığında üretilen  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerinin element EDX analiz sonuçları, Şekil 4.55' te verilmiştir. Bu analizlerden, Co katkı oranlarının giderek arttığı görülmektedir. Bu sonuçlardan, ince filmlerin

yapısında Zn, Co ve O elementlerinin varlığı onaylanmıştır (Çizelge 4.14). Si ise alttaştan dolayıdır.



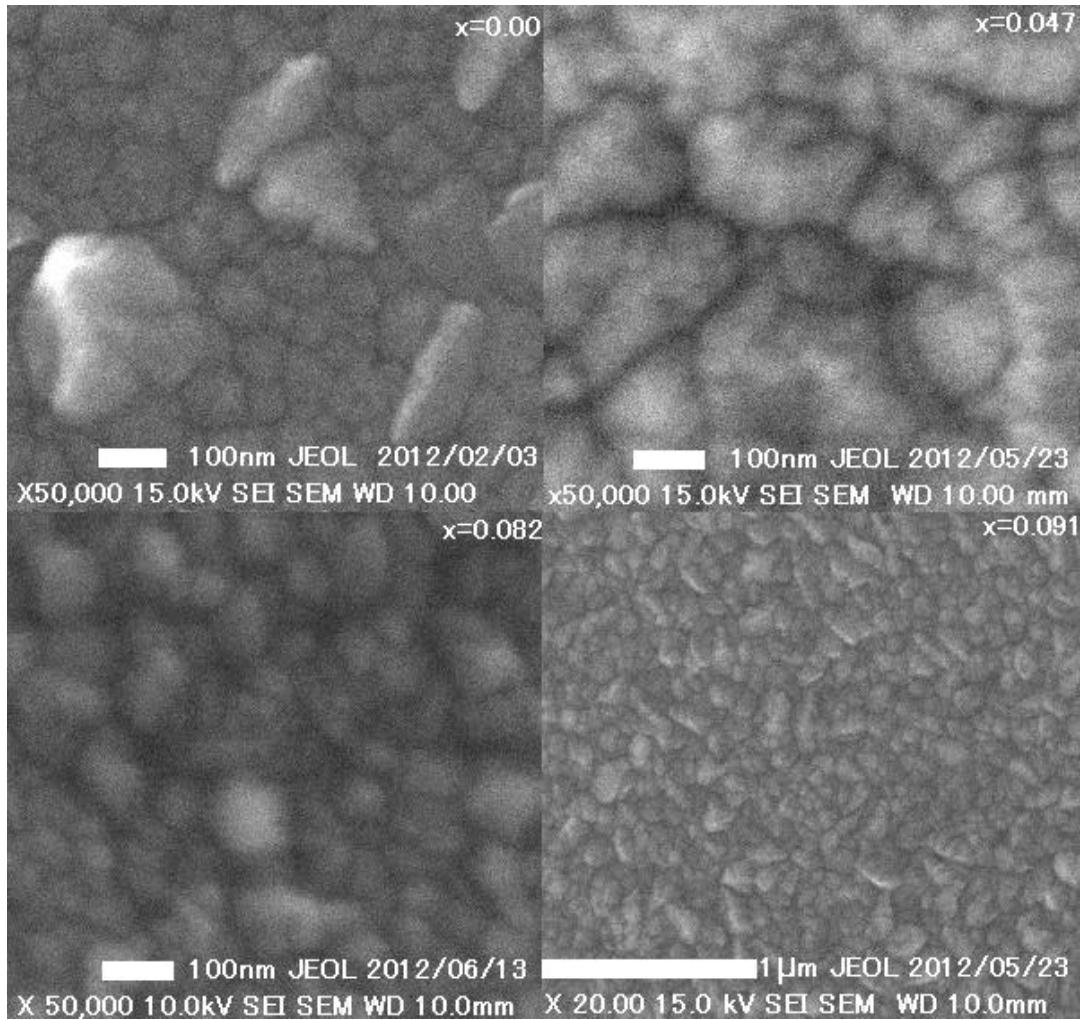
Şekil 4.55.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=4.7$ , %8.1 ve %9.2) ince filmlerinin EDX spektrumları

Çizelge 4.15.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0.95$ , % 1.86, % 4.85 ve % 9.20) filmlerinin EDX analiz sonuçları

Zn miktarı	Co katkı miktarı (x)	O miktarı	Toplam	Spektrum Serisi
92.70	% 0	7.30	100	K
84.75	% 3.36	11.89	100	K
74.44	% 4.70	20.86	100	K
81.04	% 8.2	10.76	100	K
78.91	% 9.1	11.99	100	K

#### 4.3.2.3. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin SEM sonuçları

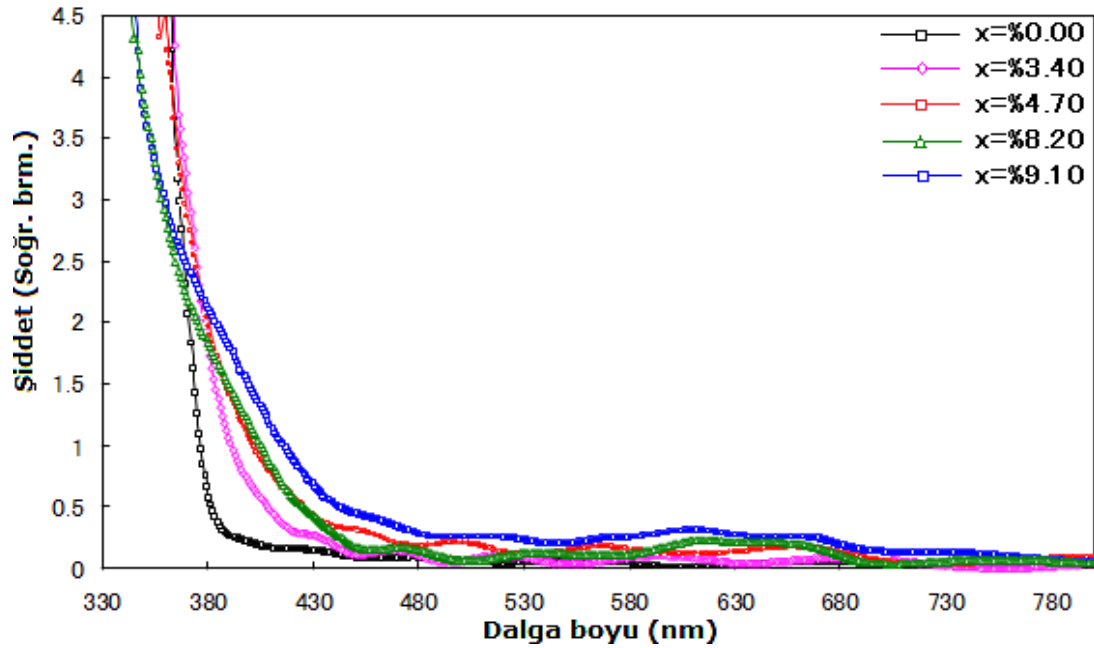
$Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=$ % 0.00, % 4.70, % 8.20 ve % 9.10) ince filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.56' da verilmiştir. Bu görüntülerden, film yüzeylerinin homojen, yoğun ve tanelerin düzgün olarak dağıldığı, tane boyutlarının Co katkı miktarı ile azaldığı görülmektedir. Benzer azalışlar, XRD sonuçları kullanılarak hesaplanan kristallik boyutlarda da fark edilmiştir. Tane boyutlarının 100 nm altında olduğu bu görüntülerden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.56.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=$ % 0, % 4.7, % 8.2 ve % 9.1) ince filmlerinin SEM görüntüleri

#### 4.3.2.4. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin optik özellikleri

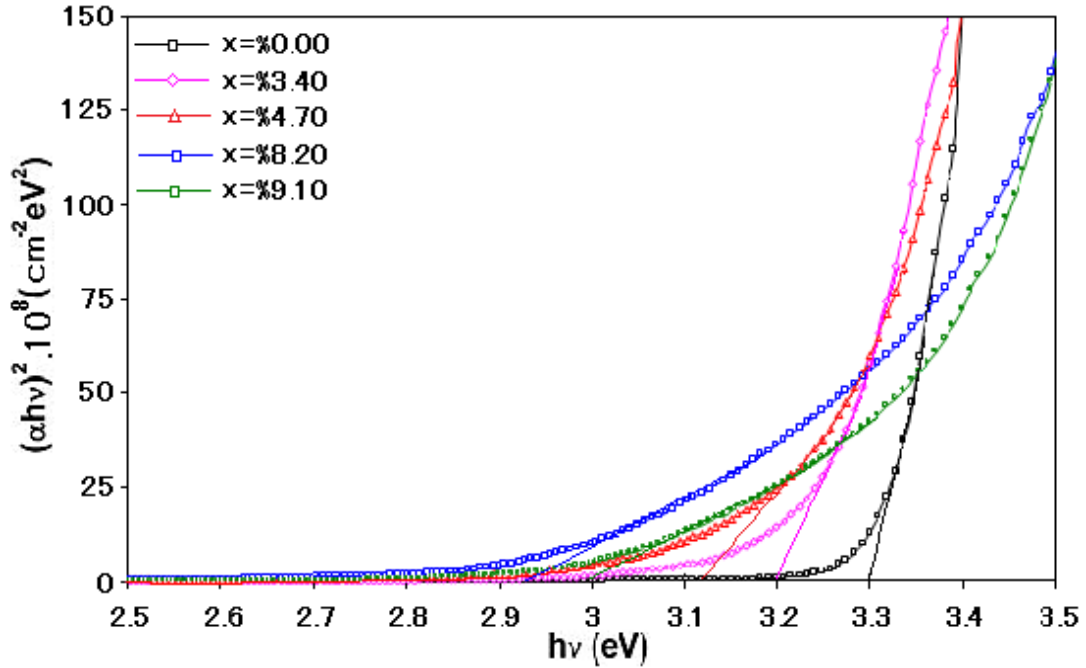
$Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0.00, 0.034, 0.047, 0.082$  ve  $0.091$ ) ince filmlerinin 300-800 nm aralığındaki optik soğrulma spektrumu Şekil 4.57' de verilmiştir. Bant soğurma kenarının, Co katkı oranının artırılmasıyla beraber daha yüksek dalga boylarına kaydığı gözlemlenmiştir. Co katkı miktarının artırılmasıyla filmlerin bant soğurma kenarlarının daha yüksek dalga boylarına (kırmızıya kayma) kayması, elektron-elektron ve elektron-safsızlık saçılmalarından kaynaklanan, Burstein-Moss bant daralması ve genişlemesi olayından kaynaklanabilir. Benzer kayma, Xian ve ark., (2012) tarafından, sol-jel döndürme yöntemi ile hazırlanan Co katkılı ZnO ince filmlerinde rapor edilmiştir.



Şekil 4.57.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0, 0.034, 0.047, 0.082$  ve  $0.091$ ) ince filmlerinin optik soğrulma spektrumu

Co katkılı ZnO ince filmleri için hesaplanan  $E_g$  değerleri,  $(\alpha h\nu)^2$  karşı  $h\nu$  enerji değişiminin lineer kısmının  $\alpha h\nu=0$  noktasına gittiği kısımdan ekstra bir eğri çizilerek (Şekil 4.58) belirlenmiştir. Hesaplanan sonuçlardan  $E_g$ ' nin (3.3, 3.2, 3.12, 2.92 ve 3.0 eV), Co (% 0, % 3.4, % 4.7, % 8.20 ve % 9.10) katkı miktarına bağlı olarak azaldığı saptanmıştır. Benzer sonuçlar, sol-jel döndürme tekniği ile hazırlanan Co katkılı ince filmlerde de rapor edilmiştir (Xian ve ark., 2012). Bununla beraber

yaklaşık % 9 Co civarında ZnO filminin  $E_g$ 'sinin tekrar arttığı gözlenmiştir. Benzer artış ve azalışlar PLD yöntemiyle hazırlanan Co katkılı ZnO ince filmlerde gözlenmiştir (Wang ve ark., 2011).



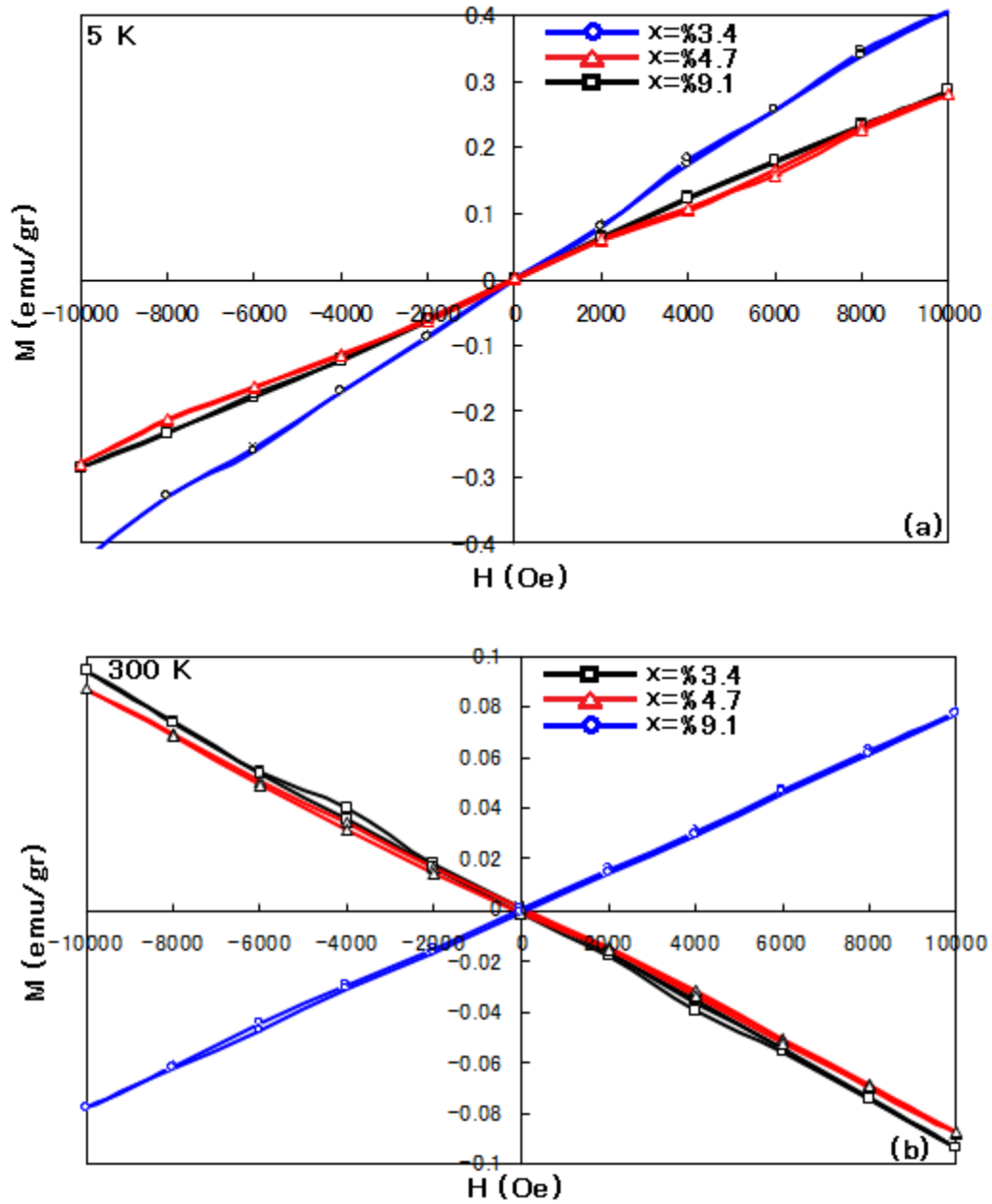
Şekil 4.58.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=0, 3.4, 4.7, 8.2$  ve  $9.1$ ) ince filmlerinin oda sıcaklığındaki  $h\nu$  enerjisinin fonksiyonu olarak  $(\alpha h\nu)^2$  değişimi

#### 4.3.1.5. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmlerin manyetik özellikleri

$Zn_{1-x}Co_xO$  (% 3.4, % 4.7, % 8.2 ve % 9.1) ince filmlerin histerezis eğrileri, filmlerin 5 K ve 300 K' de sırasıyla paramagnetik, diamagnetik veya paramagnetik davranış gösterdiğini yansıtmıştır (Şekil 4.59. a-b). Bu filmler genel olarak düşük Co oranları için ( $x < 0.05$ ) 5 K' de paramagnetik, diğer sıcaklıklarda (100 K, 200 K ve 300 K' de) diamagnetik, yüksek Co oranları için ( $x=0.082$  ve  $0.091$ ) diğer tüm sıcaklıklarda paramagnetik (5K, 100 K, 200 K ve 300 K' de) davranış gözlenmiştir.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerinde paramagnetik davranış, Lawes ve ark., (2005) tarafından da rapor edilmiştir.

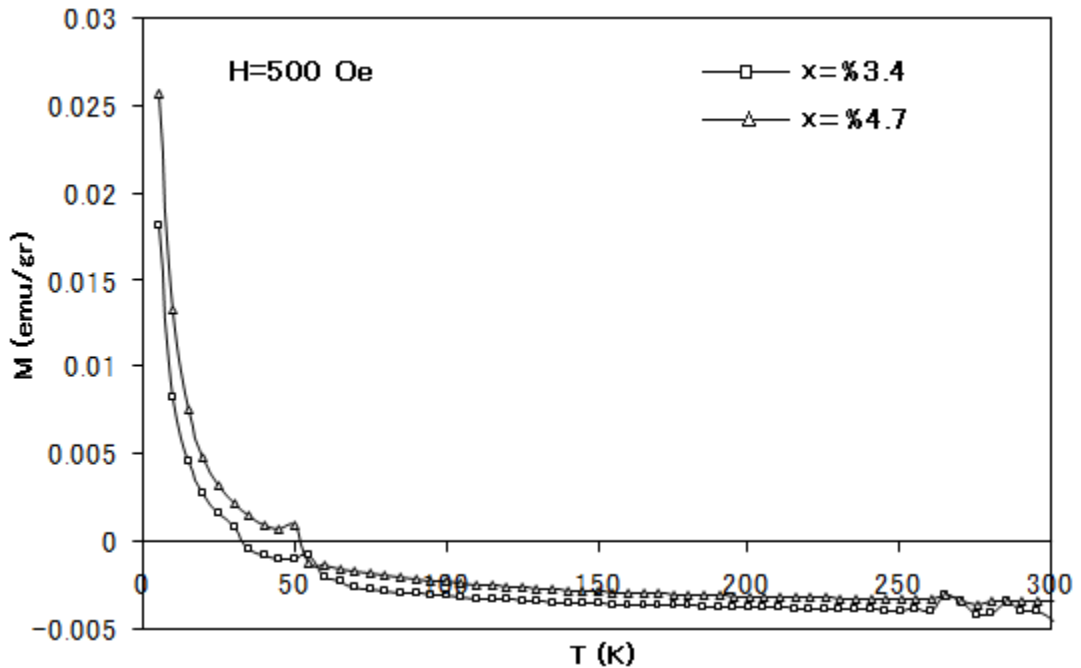
Bununla beraber 100 K ve 300 K' de, filmlerin gösterdikleri diamagnetik davranış, bu çalışmada gözlemlenmiştir. Moreno ve ark., (2006) tarafından PLD

teknigi ile hazirlanan  $Zn_{1-x}Co_xO$  filmlerinde diamagnetik davranis gözlenmistir. Literatürde, oda sıcakliginda ve yalnızca Ar ortamında RF magnetron püskürtme tekniği ile hazirlanan filmlerle ilgili herhangi bir manyetik ölçüm bulunmadigından kıyaslamak mümkün değıildir. Eğrilerin bu davranislarını daha net anlamak için, yapılan M-T çalışmaları (Şekil 4.59) filmlerin paramagnetik veya diamagnetik davranışa sahip oldukları onaylamıştır.



Şekil 4.59.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = \% 0.95$ ,  $\% 1.86$  ve  $\% 9.20$ ) ince filmlerinin (a) 5K ve (b) 300K'deki histerezis eğrileri

Şekil 4.60' da görüldüğü gibi, filmler yüksek sıcaklıklarda diamagnetik ve düşük sıcaklıklarda paramagnetik davranışa sahiptir. Eğriler genel olarak Curie-Weiss tipik davranışı ile diamagnetik bileşene de sahip olduklarını yansıtmaktadırlar. En düşük Co katkılı (% 3.4) film için yaklaşık 35 K' e kadar manyetizasyon negatif değere sahiptir. Diğer Co katkılı (% 9.20) film ise yaklaşık 55 K' e kadar negatif manyetizasyona sahiptir. Bu sıcaklık değerlerinden sonra filmlerin manyetizasyonları sıcaklığın azalmasıyla beraber hızla artmaktadır. Bu, numunelerin bu sıcaklık değerlerinden sonra paramagnetik davranışa sahip olduğunu yansıtır. Bu davranışlara ek olarak Co katkılı (% 3.4) film 55 K ve Co katkılı (% 9.20) film 60 K' de muhtemel safsızlıklardan kaynaklanan birer faz geçişinin olduğu açıktır. Co elementinin ZnO örgüsüne yerleştirilmesiyle beraber oluşabilecek muhtemel safsızlıklar; metalik Co (ferromagnetik,  $T_C=1373$  K), CoO (antiferromagnetik,  $T_N=291$  K),  $ZnCo_2O_4$  (spinel ferromagnetik) ve  $Co_3O_4$  (antiferromagnetik,  $T_N=30\sim 40$  K). Bunlardan, hiçbiri bu geçiş sıcaklığına uymamaktadır. Burada muhtemelen Co metalinin ZnO örgüsüne yerleştirilmesiyle meydana gelen manyetik olmayan bir faza ait geçiş de olabilir. Bu filmlere ait genel özellikler Ek 1'de verilmiştir.



Şekil 4.60.  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x=\% 3.4$  ve  $\% 4.7$ ) ince filmlerinin M-T eğrileri



## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. Giriş

Bu çalışmada, sol-jel daldırma ve RF magnetron püskürtme yöntemleri ile  $Zn_{1-x}A_xC$  (A=Mn, Fe veya Co, C=O veya S) ince filmleri, cam altlıklar üzerine kaplanarak farklı tavlama ortamları ve sıcaklıklarında üretildi. Üretilen filmlerin yapısal, optiksel ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Bu bağlamda, sol-jel daldırma yöntemiyle üretilen  $Zn_{1-x}(Mn, Fe, Co)_x(S,O)$  ince filmlerinde, pH ve katkı oranlarının filmlerin yapısal, optik ve oda sıcaklığı, üstü veya altı ferromagnetik özelliklere etkisi, ilk kez bu çalışmada incelendi. Bununla birlikte, RF magnetron püskürtme yöntemiyle üretilen ince filmlerde geçiş elementi katkı oranlarının, filmlerin yapısal, optik ve manyetik özelliklerine etkisi de incelendi. Tezin bu kısmında yapılan çalışmayla ilgili sonuçlar aşağıda verilmiştir. Aynı zamanda sol-jel daldırma ve RF magnetron püskürtme yöntemlerinden elde edilen sonuçlar birbiriyle kıyaslanmıştır.

### 5.2. Sonuçlar

#### 5.2.1. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmleri

Sol-jel daldırma yöntemiyle 600 °C' de hava atmosferinde üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin XRD sonuçları, filmlerin hekzagonal polikristal ZnO yapısını bozmadan  $x=0.10$  değerine kadar koruduğunu gösterdi. Bu filmlerden pH değeri 4.6 olanlar için  $x=0.05$ , pH değeri 7.5 olanlar için ise  $x=0.20$  Mn katkı miktarından sonra filmlerin amorf yapıya sahip olduğu saptanmıştır. Filmlerin pH değerine bağlı olarak en şiddetli pik (002) pozisyonunun düşük açılara (örgü sabiti değerinin artması) veya yüksek açılara (örgü sabiti değerinin azalması) Mn katkı miktarının artırılmasıyla kaydığı tespit edildi. Bu kayma, pH değerinin Mn iyonunun yükseltgenmesine sebep olmasına bağlandı. Kullanılan XRD cihazının hassasiyeti sınırları içerisinde Mn ile ilgili herhangi bir ikincil faza rastlanılmadı (MnO,  $Mn_2O_3$  v.b.). Buna karşın, magnetron püskürtme tekniği ile oda sıcaklığında (Ar atmosferinde) ve 600 °C 'de

hava atmosferinde üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmleri tek fazlı ve hekzagonal yapıya sahip olup, sadece (002) düzlemi yönünde bir tek pike sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu filmler için pik pozisyonu, Mn katkı miktarının arttırılmasıyla daha düşük açılara kaymıştır.

Yapılan EDX analizlerinden, filmlerin yapısındaki Zn, Mn ve O elementlerinin varlığı ve Mn katkı miktarının filmlerin yapısında giderek arttığı saptanmıştır. Filmlerin SEM görüntülerinden, film yüzeylerinin homojen, yoğun ve kristal tanelerinin düzgün olarak dağıldığı tespit edilmiştir.

Sol-jel daldırma yöntemiyle üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin yasak bant aralığı ( $E_g$ ) değerleri, ince filmlerinin pH değerine bağlı olarak daha yüksek veya daha düşük değerlere Mn katkı miktarının arttırılmasıyla kaydı. Bu sonuç, Mn iyonunun pH değerine bağımlı olarak ZnO örgüsüne  $Mn^{+2}$  veya  $Mn^{+3/+4}$  şeklinde yerleştiğini yansıtmaktadır. Bu sonuç, bu çalışmada ilk kez fark edilmiştir. Diğer taraftan magnetron püskürtme tekniği ile oda sıcaklığında (Ar atmosferinde) üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin  $E_g$  değerleri, Mn katkı miktarının arttırılmasıyla daha yüksek değerlere kaydı.

Sol-jel daldırma yöntemiyle üretilen Mn katkılı ZnO ince filmleri 5 K' de paramagnetik davranış gösterirken, 100 K, 200 K ve 300 K gibi sıcaklıklarda ferromagnetik davranış göstermişlerdir. Mn katkı oranının artmasıyla birlikte ferromagnetik davranışın azalması, Mn-Mn iyonları arası mesafenin azalmasıyla antiferromagnetik davranışın artmasındandır. Bu çalışmada Mn katkılı ZnO ince filmleri, oda sıcaklığında ferromagnetik davranış gösterdikleri için spintronik aygıtlar için kullanılabileceğini yansıtıyor. Başlangıç solüsyonu pH'na bağımlı, bu filmlerde elde ilk kez oda sıcaklığı ferromagnetik davranış elde edilmiştir. Magnetron püskürtme tekniği ile oda sıcaklığında (Ar atmosferinde) üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmleri 5 K' de paramagnetik 100 K, 200 K ve 300 K' de diamagnetik davranış göstermişlerdir. Buna karşın 600 °C' de ve hava ortamında tavlanan bu numuneler ölçülen tüm sıcaklıklarda (5 K, 100 K, 200 K ve 300 K) paramagnetik davranış göstermişlerdir.

### 5.2.2. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ince filmleri

Sol-jel daldırma metoduyla, 600 °C' de hava atmosferinde hazırlanan Fe katkılı ZnO ince filmlerinin XRD sonuçları, filmlerin hekzagonal polikristal ZnO yapısını bozmadan  $x=0.20$  değerine kadar koruduğunu gösterdi. Kullanılan XRD cihazının hassasiyeti sınırları dahilinde, Fe ile ilgili herhangi bir ikincil faz, ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  v.b.)  $x=0.10$  değerine kadar saptanmadı. Fakat en yüksek Fe katkılı ( $x=0.20$ ) film için  $Fe_3O_4$  ikincil fazı saptandı. Filmlerin en şiddetli pik (002) pozisyonunun yüksek açılara (örgü sabiti değerinin azalması) Fe katkı miktarının arttırılmasıyla kaydığı tespit edildi. Bu kaymalar içerisinde bazen azalışlarında belirlenmesi filmde Fe katkı oranına bağlı olarak örgü gerilmesinin değiştiğini yansıtmaktadır. Bu filmlerin, magnetron püskürtme tekniği ile oda sıcaklığında (Ar atmosferinde) ve 600 °C 'de hava atmosferinde üretilenleri hekzagonal yapıya ve tek faza sahip olup, sadece (002) düzlemi yönünde bir tek pike sahiptirler. Fe katkı oranının arttırılmasıyla bu filmlerde (002) pik pozisyonunun önce daha düşük açılara sonra daha yüksek açılara kaydığı gözlemlenmiştir.

Yapılan EDX analizlerinden, filmlerin yapısındaki Zn, Fe ve O elementlerinin varlığı ve Fe katkı miktarının filmlerin yapısında giderek arttığı saptanmıştır. Filmlerin SEM görüntüleri, film yüzeylerinin homojen, yoğun ve kristal tanelerinin düzgün olarak dağıldığını yansıtmıştır.

Sol-jel daldırma tekniğiyle üretilen  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ince filmlerinin  $E_g$ ' si 3.274 değerinden 3.270, 3.264, 3.260, 3.180 ve 3.100 değerlerine Fe katkı miktarının arttırılmasıyla azaldı. Bu sonuç, Fe iyonunun ZnO örgüsüne  $Fe^{+3}$  şeklinde yerleştiğini yansıtmaktadır. Benzer azalma magnetron püskürtme tekniği ile oda sıcaklığında (Ar atmosferinde) üretilen  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ince filmlerinde de tespit edildi.

Sol-jel daldırma yöntemiyle elde edilen Fe katkılı ZnO ince filmleri genel olarak 5 K, 100 K, 200 K ve 300 K' de baskın olarak paramagnetik davranış gösterirken, yüksek Fe katkılı filmlerden % 10 Fe katkılı film 100 K' de çok zayıf ferromagnetik davranış sergilemiştir. Bununla beraber en yüksek Fe katkılı ( $x=0.20$ )

film 5 K ve 100 K' de açıkça ferromagnetik davranış betimlemiştir. Aynı filmin 200 ve 300 K' de antiferromagnetik davranışla birlikte diamagnetik bir bileşene de sahip olduğu saptanmıştır. Bu sonuç, ilk defa bu tezde elde edilmiştir. Magnetron püskürtme tekniği ile oda sıcaklığında (Ar atmosferinde) üretilen  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ince filmleri 5 K' de paramagnetik 100 K, 200 K ve 300 K' de diamagnetik davranış göstermişlerdir. Buna karşın 600 °C' de ve hava ortamında tavlanan bu numuneler ölçülen tüm sıcaklıklarda (5 K, 100 K, 200 K ve 300 K) paramagnetik davranış göstermişlerdir.

### 5.2.3. $Zn_{1-x}Co_xO$ ince filmleri

Sol-jel daldırma metoduyla, 600 °C' de hava atmosferinde üretilen  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerinin XRD sonuçları, filmlerin hekzagonal polikristal ZnO yapısını bozmadan  $x=0.20$  değerine kadar koruduğunu göstermiştir. Filmlerin en şiddetli pik (002) pozisyonunun, yüksek açılara (örgü sabitinin küçülmesi) Co katkı miktarının artırılmasıyla kaydığı tespit edildi. Bu kayma, filmde oluşabilecek olan örgü kusurları ve film ile alttaş arasındaki termal genleşme katsayılarının farklı olmasına bağlandı. Kullanılan XRD cihazının hassasiyeti sınırları içerisinde Co ile ilgili herhangi bir ikincil faz belirlenmedi (CoO,  $Co_3O_4$  v.b.).

Magnetron püskürtme tekniği ile oda sıcaklığında (Ar atmosferinde) ve 600 °C 'de hava atmosferinde üretilen  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmleri hekzagonal yapıya ve tek faza sahip olup, sadece (002) düzlemi yönünde bir tek pike sahiptir. Bu pikin pozisyonu filmlerdeki Co oranı arttıkça daha düşük açılara (örgü sabiti değerinin artması) kaymıştır.

EDX analizleri, filmlerin yapısındaki Zn, Co ve O elementlerinin varlığı ve Co katkı miktarının filmlerin yapısında giderek arttığı saptanmıştır. Filmlerin SEM görüntüleri, film yüzeylerinin homojen, yoğun ve kristal taneciklerinin düzgün olarak dağıldığını göstermiştir.

Optiksel ölçümler  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerinin  $E_g'$  sinin 3.274 değerinden 3.270, 3.240, 3.234, 3.228, 3.204 ve 3.186 değerlerine Co katkı miktarının artırılmasıyla azaldığını göstermiştir. Bu sonuç, Co iyonunun ZnO örgüsüne başarıyla yerleştiğini gösterir. Benzer azalma magnetron püskürtme tekniği ile oda sıcaklığında (Ar atmosferinde) üretilen  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerinde de saptanmıştır.

Magnetik ölçümler, Co katkılı ZnO ince filmlerinin genel olarak 5 K, 100 K, 200 K ve 300 K' de paramagnetik davranışa sahip olduğunu göstermiştir. Bu filmlerin magnetron püskürtme tekniği ile oda sıcaklığında (Ar atmosferinde) üretilenleri 5 K' de paramagnetik 100 K, 200 K ve 300 K' de diamagnetik davranış düşük Co katkılı (%3.4 ve %4.7) filmlerde gözlemlenirken, yüksek katkılılarda (% 8.20 ve % 9.10) 5 K, 100 K, 200 K ve 300 K' de paramagnetik özellik gözlenmiştir. Bununla beraber 600 °C' de ve hava ortamında tavlanan bu numuneler ölçülen tüm sıcaklıklarda ( 5 K, 100 K, 200 K ve 300 K) paramagnetik davranışa sahip olduğu anlaşılmıştır.

#### 5.2.4. $Zn_{1-x}Mn_xS$ ince filmleri

Sol-jel daldırma metodu kullanılarak, 600 °C' de Ar atmosferinde üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ince filmlerinin XRD sonuçları, filmlerin hekzagonal polikristal ZnS yapısına sahip olduğunu göstermiştir. Filmler (002) düzlemi yönünde büyümüştür. Bu olgu, filmlerin film yüzeyine dik olan c eksenine yönünde büyüdüğünü gösterir. Filmlerin c örgü sabiti değeri, Mn katkı miktarının artırılmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Kullanılan XRD cihazının hassasiyeti sınırları içerisinde Mn iyonlarının gruplaşması veya Mn iyonlarının oluşturabileceği herhangi ikincil faz, MnS v.b. bulunmamıştır.

$Zn_{1-x}Mn_xS$  filmlerinin EDX analiz sonuçları, filmlerdeki Mn katkı oranlarının giderek arttığını ve ince filmlerin yapısında Zn, Mn ve S elementlerinin varlığını onaylamıştır. Bu filmlerin SEM görüntüleri, film yüzeylerinin homojen, yoğun ve kristal taneciklerinin düzgün olarak dağıldığı betimlemiştir.

Optiksel ölçümler,  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ince filmlerinin  $E_g'$  sinin 3.59 değerinden 3.23, değerine Mn katkı miktarının artırılmasıyla azaldığını göstermiştir. Bu sonuç, Mn iyonunun ZnS örgüsüne yerleştiğini gösterir.

Mn katkılı ZnS ince filmlerinin magnetik ölçümleri, filmlerin 5 ve 300 K' de sırasıyla paramagnetik ve ferromagnetik davranış sergilediğini göstermiştir. Mn katkı miktarının artmasıyla ferromagnetizmanın önce azaldığı ve sonra arttığı gözlenmiştir. Oda sıcaklığında ferromagnetik davranış gösteren  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ince filmleri ilk defa sol-jel tekniğiyle bu tezde üretilmiştir.

### 5.2.5. $Zn_{1-x}Fe_xS$ ince filmleri

Sol-jel daldırma tekniğiyle, 600 °C' de Ar atmosferinde üretilen Fe katkılı ZnS ince filmlerinin XRD sonuçları, filmlerin hegzagonal polikristal ZnS yapısına sahip olduğunu betimlemiştir. Filmler bazen (100) bazende (002) düzlemi yönünde büyümüştür. Filmlerin c değerinin, genel olarak Fe katkı miktarının artırılmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Fakat bazende arttığı, filmdeki Fe miktarına bağlı olarak filmde oluşan örgü gerilmesine bağlanılmıştır. Kullanılan XRD cihazının hassasiyeti sınırları içerisinde Fe iyonlarının gruplaşması veya Fe iyonlarının oluşturabileceği herhangi bir ikincil faz ( $Fe_{1-x}S$ , FeS v.b.) tespit edilmemiştir. Bu filmler sol-jel daldırma tekniğiyle ilk kez bu tezde üretilmiştir.

$Zn_{1-x}Fe_xS$  filmlerinin EDX analiz sonuçları, filmlerdeki Fe katkı oranlarının giderek arttığını ve ince filmlerin yapısında Zn, Fe ve S elementlerinin varlığını onaylanmıştır. Bu filmlerin SEM görüntüleri, film yüzeylerinin homojen, yoğun ve kristal taneciklerinin düzgün olarak dağıldığı göstermiştir.

Optiksel ölçümler,  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmlerinin  $E_g'$  sinin düşük Fe katkı oranları için (%1 ve %2) 3.59 değerinden önce 4.1, değerine arttığı ve sonra yüksek Fe katkı oranları için (%3, %5 ve %10) 3.59 değerinden 3.29 değerine azaldığını göstermiştir.

Fe katkılı ZnS ince filmlerinin magnetik ölçümleri, yüksek Fe katkı oranları için (%5, %10 ve %20) filmlerin ölçülen her sıcaklıkta (5, 100, 200, 300 ve 350 K) ferromagnetik davranışa sahip olduğunu göstermiştir. Buna karşın düşük Fe katkı oranları için (%1, %2 ve %3) filmlerin, ölçülen her sıcaklıkta (5, 100, 200 ve 300 K) paramagnetik davranışa sahip olduğu saptanmıştır. Bu sonuç, M-T ölçümlerinden de anlaşılacağı gibi yüksek Fe katkılı ZnS ince filmlerin  $T_C$  Curie sıcaklıklarının oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda olduğunu yansıtmaktadır. Oda sıcaklığı ve üstünde ferromagnetik davranış gösteren Fe katkılı ZnS ince filmleri ilk defa bu tezde üretilmiştir.

Yukarıdaki sonuçlardan anlaşılacağı gibi, filmlerin oda sıcaklığı veya daha üstünde ferromagnetik/paramagnetik davranış göstermesi, literatürde de vurgulandığı gibi filmlerin hazırlanma tekniğine, hazırlanma koşullarına, tavlama ortamına ve sıcaklığına sıkıca bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Hazırlanan filmler içerisinde oda sıcaklığı veya üstünde ferromagnetik davranış gösteren  $Zn_{1-x}Mn_xO$  (sol-jel),  $Zn_{1-x}Fe_xO$  (sol-jel),  $Zn_{1-x}Mn_xS$  (sol-jel) ve  $Zn_{1-x}Fe_xS$  (sol-jel) ince filmleri spintronik tabanlı aygıtlar için kullanılabilmeyle olanak sağlayabilir.

### 5.3. Öneriler

Sol-jel tabanlı filmler için, başlangıç kimyasalları filmin kristalleşme kalitesine ve dolayısıyla diğer fiziksel özelliklere etki ettiği için farklı kimyasallar kullanılabilir (asetatlar, izopropoksitler ve kloritler). Bununla beraber solüsyon pH değerleri  $Zn_{1-x}Mn_xO$  filminin yapısal, optiksel ve manyetik özelliklerine önemli derecede etki ettiği bu tezde alınan sonuçlardan da onaylanmıştır. Dolayısıyla hazırlanan diğer film grupları için pH etkisi incelenebilir. Bununla beraber hazırlanan filmler içerisinde film kalitesi en iyi olan seçilerek, tavlama sıcaklığının ve film kalınlığının bu filmlerin incelenen özellikleri üstüne etkisi incelenebilir. Buna ek olarak oksitli bileşikler Ar ortamı ve düşük oksijen basınçlı ortamlarda tavlansarak yapısal, optiksel ve manyetik özellikler üzerine etkisi de incelenebilir. Çünkü film kalınlığının artmasıyla birlikte oluşan örgü kusurlarının oda sıcaklığı ferromagnetik davranışa etki ettiği literatürde teoriksel ve deneysel olarak ispatlanmıştır.

RF magnetron püskürtme tekniğiyle elde edilen filmler için oda sıcaklığında değilde, farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanabilir. Aynı şekilde bu filmler için de farklı başlangıç kimyasalların kullanılması oda sıcaklığı/üstü ferromanyetizmasına neden olabilir. Bununla beraber oda sıcaklığı veya üstü ferromanyetizmasının elde edilmesi için, literatürde özellikle vurgulandığı gibi, filmler kısmı O<sub>2</sub> ve Ar tavlama ortamlarında hazırlanabilir. Farklı kalınlıklarda ve sıcaklıklarda filmler hazırlanarak, bu tezde incelenen özellikler üzerine etkisi yinede incelenebilir. Buna ek olarak farklı teknikler kullanılarak farklı sonuçlar alınabilir.



## KAYNAKLAR

- ASLAN, F., 2011. Sol-Jel Metodu ile Polikristal Heteroeklem Güneş Pili Üretilmesi, Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Şanlıurfa, 133s.
- ASKELAND, D. R., 1998. Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri. Nobel Yayın Dağıtım Evi, Cilt II, Ankara, 712s.
- ADHIKARI, T., and BASU, S., 1994. Electrical Properties of Gallium Manganese Antimonide: a New Diluted Magnetic Semiconductor. *Japan Journal of Applied Physics*, 33:4581–4582.
- BACAKSIZ, E., AKSU, S., BASOL, B.M., ALTUNBAS, M., PARLAK, M., and YANMAZ, E., 2008. Structural, Optical and Magnetic Properties of Zn<sub>1-x</sub>CoxO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. *Thin Solid Films*, 516:7899-7902.
- BEHRISH, R., 1981. Sputtering by Particle Bombardment II. Springer-Verlag, Berlin, 193p.
- BERCIU, M., and BHAT, R.N., 2001. Effects of disorder on ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors. *Physical Review Letters*, 87:107203–107206.
- BHATTI, K. P., MALIK, V. K., and CHAUDHARY, S., 2008. Cobalt Substituted ZnO Thin Films: A Potential Candidate for Spintronics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19 (8):849–854.
- BOCSHOW, K. H. J., and DE BOER, F. R., 2004. *Physic of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer, Newyork, 191p.
- BRENNAN, K. F., 1999. *The Physics of Semiconductors with Applications to Optoelectronic Devices*. Cambridge University Press Cambridge, 277p.
- BRINKER C.J., and SCHERER, G.W., 1990. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Newyork, 908p.
- CHAMBERS, S. A., 2002. A Potential Role in Spintronics. *Materials Today*, 5(4):34–39.
- CHANG, Y. Q., WANG, P. W., TANG, R. H., SUN, Q. L., and LONG, Y., 2011. Synthesis and Room Temperature Ferromagnetism of Flower-shaped Mn Doped ZnO Nanostructures. *Journal of Materials Science and Tecnology*, 27(6):513–517.
- CHATTOPADHYAY, S., NATH, T. K., BEHAN, A. J., NEAL, J. R., SCORE, D., FENG, Q., FOX, A. M., and GEHRING, G. A., 2011. Enhancement of Room Temperature Ferromagnetism of Fe-doped ZnO Epitaxial Thin Films with Al co-Doping. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323:1033–1039.
- CHENA, W., WANGA, J., and WANG, M., 2007. Influence of Doping Concentration on The Properties of ZnO:Mn Thin Films by Sol–Gel Method. *Vacuum*, 81:894–898.
- CHOI, C. H., and KIM, S. H., 2007. Characterizations of Ferromagnetic Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O Thin Films Grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) by Reactive Radio-Frequency Magnetron Sputtering Coupled With Post-Growth Annealing. *Thin Solid Films*, 515:2864-2871.
- CHVOSTOVA, D., DEJNEKA A., HUBICKA, Z., CHURPITA, A., BYKOV, P., JASTRABIK, L., and TREPAKOV, V. A., 2011. Synthesis and Optical

- Properties of Mn doped ZnO Thin Films. *Physica Status Solidi A*, 9:2140–2143.
- COEY, J. M. D., VENKATESAN, M., and FITZGERALD, C.B., 2005. Donor Impurity Band Exchange in Dilute Ferromagnetic oxides. *Nature Materials*, 4:173-179.
- COMPAAN, A. D., GUPTA, A., LEE, S., WANG, S., and DRAYTON, J., 2004. High Efficiency Magnetron Sputtered CdS/CdTe Solar Cells. *Solar Energy*, 77:815–822.
- CONG, C. J., HONG, J. H., and ZHANG, K. L., 2009. Effect of Atmosphere on the Magnetic Properties of The Co-doped ZnO Magnetic Semiconductors. *Materials Chemistry and Physics*, 113:435–440.
- CULLITY, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*. 2nd Edition, Addison Wesley, 1978.
- DAS SARMA, S., HWANG, E. H., and KAMINSKI, A., 2003. Temperature-dependent Magnetisation in Diluted Magnetic Semiconductors. *Physical Review B: Condensed Matter*, 67:155201–155206.
- DAS SARMA, S., 2001. A New Class of Device Based on Electron Spin, Rather Than on Charge, May Yield The Next Generation of Microelectronics. *American Scientist*, 89 (6):516–521.
- DATTA, S., and DAS, B., 1990. Electronic Analog of The Electrooptic Modulator. *Applied Physics Letter*, 56:665–667.
- DELIKANLI, S., HE, S., QIN, Y., ZHANG, H., ZENG, H., ZHANG, H., and SWIHART, M., 2008. Room Temperature Ferromagnetism in Mn-Doped CdS Nanorods. *Applied Physics Letters*, 93:132501–132503.
- DEULKAR, S. H., BHOSALE, C. H., and SHARON, M., 2004. A Comparative Study of Structural, Compositional, Thermal and Optical Properties of Non Stoichiometric (Zn,Fe)S Chalcogenide Pellets and Thin Films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65:1879–1885.
- DIETL, T., MATSUKURA, F., and OHNO, H., 2002. Ferromagnetism of Magnetic Semiconductors: Zhang-Rice Limit. *Physical Review B: Condensed Matter*, 66:033203–033206.
- DIETL, T., OHNO, H., MATSUKURA, F., CIBERT, J., and FERRAND, D., 2000. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, 287 (5455):1019–1022.
- ERIKSSON, O., BERGQVIST, L., and SANYAL, B. J., 2004. Electronic Structure and Magnetism of Diluted Magnetic Semiconductors. *Physics Condensed Matter*, 16:S5481-S5489.
- ELANCHEZHIAN, J., BHUVANA, K. P., GOPALAKRISHNAN, N., and BALASUBRAMA, T., 2008. Investigation on Mn Doped ZnO Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering. *Materials Letters*, 62:3379–3381.
- FENG, Q. J., SHEN, D. Z., ZHANG, J. Y., LU, Y. M., LIU, Y. C., and FAN, X. W., 2006. Influence of Fe Content on The Structural and Optical Properties of ZnFeS Thin Films. *Materials Chemistry and Physics*, 96:158–162.
- FENG, Z., SHAN, DONG., and GUANDONG, Y., 2010. Ferromagnetic Properties in Fe-Doped ZnS Thin Films. *Optoelectronics and Advanced Materials Rapid Communications*, 4 (12):2072–2075.

- FUKUMURA, T., JIN, Z., OHTOMO, A., KOINUMA, H., and KAWASAKI, M., 1999. An Oxide-Diluted Magnetic Semiconductor: Mn-doped ZnO. *Applied Physics Letters*, 75:3366–3368.
- FURDYNA, J. K., 1988. Diluted Magnetic Semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 4:R29–R64.
- GACIC, M., JAKOB, G., HERBORT, C., and ADRIAN, H., 2007. Magnetism of Co-Doped ZnO Thin Films. *Physical Review B*, 75 (205206):1–8.
- GENCER, H., GOKTAS, A., GUNES, M., BABUR, Y., MUTLU, H.I., and ATALAY, S., 2008. LaBaMnO films produced by dip-coating on a quartz substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 465:20–23.
- GOKTAS, A., ASLAN, F., YASAR, E., and MUTLU, I. H., 2012. Preparation and Characterisation of Thickness Dependent Nano-Structured ZnS Thin Films by Sol–Gel Technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23:1361–1366.
- GOKTAS, A., MUTLU, I. H., YAMADA, Y., and CELIK, E., 2013. Influence of pH on the structural optical and magnetic properties of  $Zn_{1-x}Mn_xO$  thin films grown by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 553:259–266.
- GOKTAS, A., MUTLU, I. H., and YAMADA, Y., 2013. Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method. *Superlattices and Microstructures*, 57:139–149.
- GOKTAS, A., ASLAN, F., and MUTLU, I. H., 2012. Annealing Effect on the Characteristics of  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  Polycrystalline Thin Films Produced by the Sol–Gel Dip-Coating Process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23:605–611.
- GOPALAKRISHNAN, N., BALAKRISHNAN, L., BRINDHA, A., and JAYALAKSHMI, G., 2012. Thickness and Substrate Orientation Dependence of Ferromagnetism in Mn Doped ZnO Thin Films. *Crystal Resin Technology*, 47(1):45–52.
- HAO, G., YINZHU, J., and MI, Y., 2012. Defect-induced room temperature ferromagnetism in Fe and Na co-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 521:90–94.
- JIAMIN, F., JIANJUN, H., XIAOTAO, S., QI, H., and XIUJIAN, Z., 2010. Effect of pH value on the microstructures and optical properties of nano-crystalline  $CuInS_2$  by solvothermal method. *Journal of Western University of Technical-Material Science and Education*, 25:399–402.
- KACMAN, P., 2001. Spin Interactions in Diluted Magnetic Semiconductors and Magnetic Semiconductor. *Semiconductor Science and Technology*, 16: R25–R29.
- KAMINSKI, A., and DAS, S., 2001. Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors. *Physical Review Letters*, 88:247202–247205.
- KANMANI, S. S., RAJKUMAR, N., and RAMACHANDRAN, K., 2011. Structural, Optical, and Magnetic Properties of  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ( $x = 0.00, 0.01, \text{ and } 0.03$ ) Nanoparticles. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 3:1064–1070.
- KASHYOUT, A. B., ARIC, A. S., MONFORTE, G., CREA, F., ANTONUCCI, V., and GIORDANO, N., 1995. Electrochemical Deposition of ZnFeS Thin Film Semiconductors on Tin Oxide Substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 37:43–53.

- KASUYA, T., and YANASE, A., 1968. Anomalous Transport Phenomena in Eu-doped Chalcogenide Alloys. *Review in Modern Physics*, 40:684–696.
- KIM, K. J., and PARK, Y. R., 2002. Spectroscopic Ellipsometry Study of Optical Transition in Zn<sub>1-x</sub>CoxO Alloys. *Applied Physics Letters*, 81:1420-1422.
- KIM, T. M., KIM, G. H., WOO, J. C., and KIM, C. I., 2008. Characteristics of Nickel-Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Method. *Surface Coating Thecnology*, 202:5650–3368.
- KIM, Y. M., YOONA, M., PARKA, I.-W., PARK, Y. J., and LYOU, J. H., 2004. Synthesis and Magnetic Properties of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O Films Prepared by The Sol-Gel Method. *Solid State Communications*, 129:175–178.
- KIM, S. S., MOON, J.H., LEE, B.T., SONG, O.S. , and JE, J.H., 2004. Heteroepitaxial Growth Behavior of Mn-Doped ZnO Thin Films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) by Pulsed Laser Deposition. *Journal Applied Physics*, 95:454-458.
- KOSHIRARA, S., OIWA, A., HIRASAWA, M., KATSUMOTO, S., IYE, Y., URANO, C., TAKAGI, H., and MUNEKATA, H., 1997. Ferromagnetic Order Induced by Photogenerated Carriers in Magnetic III-V Semiconductor Heterostructures of (In,Mn)As/GaSb. *Physics Review Letters*, 78(24):4617–4620.
- KUNDALIYA, D., OGALE, S., LOFLAND, S., DHAR, S., METTING, C., SHINDE, S., MA, Z., VARUGHESE, B., RAMANUJACHARY, K., SALAMANCA-RIBA, L., and VENKATESAN, T., 2004. On The Origin of High Temperature Ferromagnetism in Low Temperature Processed Mn-Zn-O System. *Nater Materials*, 3:709-14.
- LANDAU, L., and LEVICH, B., 1942. Dragging of a Liquid by a Moving Plate. *Acta Physicochimica (URSS)*, 17:42–54.
- LAWES, G., RISBUD, A. S., RAMIREZ, A. P., and SESHADRI, R., 2005. Absence of Ferromagnetism in Co and Mn Substituted Polycrystalline ZnO. *Physical Review B*, 71 045201:1–5.
- LI, W. L., ZHAO, Y., FEI, W. D., CHI, Q. G., and SONG, W. T., 2010. Orientation Dependence of Magnetic Properties of Co-Doped ZnO Thin Films by Sol-Gel Process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54:335–339.
- LIN, Y., JIANG, D., LIN, F., SHI, W., and MA, X., 2007. Fe-Doped ZnO Magnetic Semiconductor by Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 436:30–33.
- MACKENZIE, J. D., 1982. Applications of Sol-Gel Process. *Journal of Non- Solids* 100:162–168.
- MANDAL, S. K., and NATH, T. K. 2006. Microstructural Magnetic and Optical Properties of ZnO:Mn (0.01 ≤ x ≤ 0.25) Epitaxial Diluted Magnetic Semiconducting Films. *Thin Solid Films*, 515:2535–2541.
- MARKOC, H., and OZGUR, M., 2007. *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Tecnology*. Wiley-Vch, Usa, 245–312 p.
- MASSA, W., and GOULD, R. O., 2004. *Crystal Structure Determination*, Springer, Berlin, 205p.
- MINAMI, T., NANTO, H., SHOOJI, S., and TAKATA, S., 1984. The Stability of Zinc Oxide Transparent Electrodes Fabricated by R.F. Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*, 111:167–174.

- MOLLAR, M., TORTOSA, M., CASASÚS, R., and MARI, B., 2009. Electrodepositing  $Zn_xMn_yO_z$  Alloys From Zinc Oxide to Manganese Oxide. *Microelectronic Journal*, 40:276–279.
- MORENO, M. S., KASAMA, T., DUNIN-BORKOWSKI, R. E., COOPER, D., MIDGLEY, P. A., STEREN, L. B., DUHALDE, S., and VIGNOLO, M. F., 2006. Local Study of the Magnetism of Co-doped ZnO Thin Films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39:1739–1742.
- MUNEKATA, H., OHNO, H., VON MQOLNAR, S., SEGMAULLER, A., CHANG, L., ESAKI, L., 1989. Diluted Magnetic III-V Semiconductors. *Physics Review Letters*, 63:1849–1852.
- NADEEM, M. Y., and AHMED, W., 2000. Optical Properties of ZnS Thin Films. *Turkish Journal of Physics*, 24:651–659.
- NAZMUL, M., AHSAN, S., and TANAKA, S., 2003. External Control of Magnetism in Semiconductors at High Temperature (~100K). *Condensed Matter*, 12:208–299.
- OHNO, H., CHIBA, D., MATSUKURA, F., OMIYA, T., ABE, E., DIETL, T., , Y., and OHTANI, K., 2000. Electric-field Control of Ferromagnetism. *Nature* 408:944–956.
- OHNO, H., MATSUKURA, F., and OHNO, Y., 2002. Semiconductor Spin Electronics. *The Japan Society Applied Physics International*, 5:4–12.
- OHNO, H., 1998. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*, 281:951–956.
- TEPE, M., AKUBAY, D., AVCI, I., ve ÖKTEM, B., 2007. Yüksek Sıcaklık Süperiletken  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  IR Bolometre (Termal Dedektör) Tasarımı ve Uygulamaları. Tübitak projesi (104M194), İzmir, 65s.
- PARK, J. H., KIM, M. G., JANG, H. M., and RYU, S., 2004. Co-Metal Clustering as The Origin of Ferromagnetism in Co-doped ZnO Thin Films. *Applied Physics Letters*, 84: 1338–1340.
- PARRA-PALOMINO, A., PERALES-PEREZ, O., SINGHAL, R., TOMAR, M., HWANG, J., and VOYLES, P. M., 2008. Structural, Optical, and Magnetic Characterization of Monodisperse Fe-doped ZnO Nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 103:1–3.
- PATEL, P., PIVIN, J. C., CHAWLA, A. K., CHANDRA, R., KANJILAL, D., and KUMAR, L., 2011. Room Temperature Ferromagnetism in  $Zn_{1-x}Co_xS$  Thin Films with Wurtzite Structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323:2734–2740.
- PRADHAN, A. K., ZHANG, K., MOHANTY, S., DADSON, J. B., HUNTER, D., ZHANG, J., SELLMYER, D. J., ROY U. N., CUI, Y., BURGER, A., MATHEWS, S., JOSEPH, B., SEKHAR, B. R., and ROUL, B. K., 2005. High-Temperature Ferromagnetism in Pulsed-Laser Deposited Epitaxial (Zn,Mn)O Thin Films: Effects of Substrate Temperature. *Applied Physics Letters*, 86:152511-152512.
- PEARTON, S. J., ABERNATHY, C. R., NORTON, D. P., HEBARD, A. F., PARK, D., BOATNER, L. A., and BUDAI, J. D., 2003. Advances in Wide Bandgap Materials for Semiconductor Spintronics. *Materials Science and Engineering R*, 32:137–168.
- PERI, J. B., 1966. Infrared Study of OH and NH<sub>2</sub> Groups on the Surface of a Dry Silica Aerogel. *Journal of Physical Chemistry*, 70:2937–2940.

- POLAT, I., AKSU, S., ALTUNBAS, M., YILMAZ, S., and BACAKSIZ, E., 2011. The Influence of Diffusion Temperature on The Structural, Optical and Properties of Manganese-Doped Zinc Oxysulfide Thin Films. *Journal of Solid State Chemistry*, 184:2683–2689.
- POLAT, I., AKSU, S., ALTUNBAS, M., and BACAKSIZ, E., 2011. Microstructural Optical and Magnetic Properties of Cobalt-Doped Zinc Oxysulfide Thin Films *Materials Chemistry and Physics*, 130:800–805.
- RAO, C.N.R., and DEEPAK, F.L., 2005. Absence of Ferromagnetism in Mn- and Co-Doped ZnO. *Journal of Materials Chemistry*, 15:573-578.
- REDDY, D. S., REDDY, M. M., KANG, B., YU, S.-C., RAO, K., GUNASEKHAR, R., REDDY, B. K., and REDDY, P. S., 2008. Annealing Effect on Structural and Optical Properties of Diluted Magnetic Semiconducting  $Zn_{1-x}Mn_xS$  Nanostructured Films. *Solide State Sciences*, 10:1068–1073.
- RUAN, H. B., FANG, L., LI, D. C., SALEEM, M., QIN, G. P., and KONG, C.Y., 2011. Effect of Dopant Concentration on The Structural, Electrical and Optical Properties of Mn-doped ZnO films. *Thin Solid Films*, 519:5078–5081.
- RUBY, C., ASHAVANI, K., and RAM PAL C., 2012. Characterization of Chemically Synthesized Mn-doped ZnS nanoparticles. *Chalcogenide Letters*, 9(4):151–156.
- SAMBASIVAM, S., REDDY, B. K., DIVYA, A., RAO, N. M., JAYASANKAR, C.K., and SREEDHAR, B., 2009. Optical and ESR Studies Fe Doped ZnS Nanocrystals. *Physics Letters A*, 373:1465–1468.
- SEO, Y. K., KWAK, C. H., LEE, Y. B., and KIM, S. H., 2008. Structural and Magnetic Properties of  $Zn_{1-x}Fe_xO$  Thin Films Synthesized by RF Magnetron Sputtering. *Journal of the Korean Physical Society*, 52:805-809.
- SHARMA, P., GUPTA, A., RAO, K. V., OWENS, F. J., SHARMA, R., AHUJA, R., OSORIO GUILLEN, J. M., JOHANSSON, B., and GEHRING, G.A., Ferromagnetism Above Room Temperature in Bulk and Transparent Thin Films of Mn-doped ZnO. *Nature Materials*, 2:673–677.
- SHIM, W.Y., JEON, K. A., LEE, K. I., S.Y. LEE, JUNG, M. H., and LEE, W.Y., 2006. Room-Temperature Ferromagnetic Ordering in Mn-Doped ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition *Journal of Materials Science in Electronics* 35:635–639.
- SINGH, P., KAUSHAL, A., and KAUR, D., 2009. Mn-Doped ZnO Nanocrystalline Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 471:11–15.
- SOROKINA, I. T., SOROKIN, E., MIROV, S., FEDOROV, V., BADIKOV, V., PANYUTIN, V., DI LIETO, A., and TONELLI, M., 2002. Continuous-wave Tunable  $Cr^{2+}$ :ZnS Laser. *Applied Physics*, B 74 (2002) 607–611.
- SOUMAHORO, I., MOUBAH, R., SCHMERBER, G., COLIS, S., AIT AOUAJ, M., ABD-LEFDIL, M., HASSANAIN, N., BERRADA, A., and DINIA, A., 2010. Structural Optical and Magnetic Properties Fe-doped ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis Method *Thin Solid Film* 518:4593–4596.
- STREETMANN, B. G., 1995. *Solid State Electronics Devices*. 4th Edition, Prentice Hall, New Jersey, USA, 12p.

- STORY, T., GALAZKA, R. R., FRANKEL, R. B., and WOLF, P.A., 1986. Carrier Concentration Induced Ferromagnetism in PbSnMnTe. *56:777–779*.
- SUBRAMANYAM, T. K., NAIDU, B. S., and UTANNA, S., 1998. Effect of Substrate Temperature on The Physical Properties of DC Reactive Magnetron Sputtered ZnO Films. *Optical Materials, 13:239–247*.
- XIAN, F. L., XU, L. H., WANG, X. X., and LI, X. Y., 2012. Crystallographic, Optical and Magnetic Properties of Co-doped ZnO Thin Films Synthesized by Sol Gel Route. *Crystal Resin Technology, 423:423–428*.
- XIE, J., 2010. First-principles Study on The Magnetism in ZnS-based Diluted Magnetic Semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322: L37–L41*.
- THANIKAIKARASAN, S., MAHALINGAM, T., LEE, S., LIM, H., VELUMANI, S., and RHEE, J-K., 2010. Electrosynthesis and Studies on Cadmium-Iron-Sulphide Thin Films. *Materials Science and Engineering B, 174:231–235*.
- TIWARI, A., JIN, C., KVIT, A., KUMAR, D., MUTH, J.F., and NARAYAN, J., 2002. Structural, Optical and Magnetic Properties of Diluted Magnetic Semiconducting  $Zn_{1-x}Mn_xO$  Films. *Solid State Communications, 121(6-7):371–374*.
- TORTOSA, M., MOLLAR, M., MARI, B., and LLORET, F., 2008. Optical and Magnetic Properties of ZnCoO Thin Films Synthesized by Electrodeposition. *Journal of Applied Physics, 104:033901–033905*.
- VATANKHAH, C., JAFARGHOLINEJAD, S., KARAMI, S., and VATANKHAH R., 2010. Synthesis and Study of Magnetic Properties of Nano Sized  $Zn_{1-x}Co_xS$  with High Doping Concentrations by the Wet Chemical Method. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 4:4423–4428*.
- WANG, T., LIU, Y., FANG, Q., XU, Y., LI, G., SUN, Z., WU, M., LI, J., and HE, H., 2011. Preparation of Co-doped ZnO Thin Films by Solvothermal method. *Journal of Alloys Compduns 509, 9116 -9120*.
- WANG, C., CHEN, Z., HE, Y., LI, L., and ZHANG, D., 2009. Structure Morphology and Properties of Fe-doped ZnO Films Prepared by Facing-Target Magnetron Sputtering System. *Applied Surface Science, 255:6881–6887*.
- WANG, L. M., LIAO, J.-W., PENG, Z.-A., and LAI, H.-L., 2009. Doping Effects on the Characteristics of Fe:ZnO Films: Valence Transition and Hopping Transport. *Journal of the Electrochemical Society, 156:H138–H142*.
- WANG, L.-W., Wang, XU, Z., ZHANG, F.-J., Zhang, ZHAO, S.-L., and LU, L.-F., 2010. Structure, Optical, and Magnetic Properties of Mn-doped ZnO Films Prepared by Sputtering. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 17:475–480*.
- WARNOCK, J., and WOLFF, P.A., 1985. Spherical Model of Acceptor-Associated Bound Magnetic Polarons. *Physical Review B: Condensed Matter, 31:6579–6582*.
- WESTIN, G., 1994. A Study of Sol-Gel Preparation of Mn-Sb Oxides via Bimetallic Alkoxides or Mixed Acetate-Alkoxide Routes. *Chemical Communication (Stockholm University), 4:1–116*.
- YAMANE, M., SHINJI, A., and SAKAINO, T., 1977. Preparation of A Gel From Metal Alkoxide and Its Properties As A Precursor of Oxide Glass. *Journal of Materials Science, 13:865–870*.

- YOLDAS, B. E., 1975. Alumina Gels that Form Porous Transparent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science*, 10:1856–1860.
- YUAN, H. J., YAN, X. Q., ZHANG, Z. X., LIU, D. F., ZHOU, Z. P., CAO, L., WANG, J. X., GAO, Y., SONG, L., LIU, L. F., ZHAO, X. W., DOU, X. Y., ZHOU, W. Y., and XIE, S. S., 2004. Synthesis, Optical, and Magnetic Properties of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S Nanowires Grown by Thermal Evaporation. *Journal of Crystal Growth*, 271:403–408.
- ZENER, C., 1951. Interaction Between the d-Shells in Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physics Review Letters*, 82:403–405.
- ZHANG, Y. B., SRIRHARAN, T., and LI, S., 2006. Distinct Spins of Substituent Co in Polycrystalline Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O Oxides. *Physical Review B*, 73:172404-172407.
- ZHANG, J., SKOMSKI, R., and SELLMYER, D. J., 2005. Sample Preparation and Annealing Effects on the Ferromagnetism in Mn-doped ZnO. *Journal of Applied Physics*, 97:303–305.



## ÖZGEÇMİŞ

24 Nisan 1981 tarihinde Adıyaman'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Adıyaman merkeze bağlı Kömür kasabasında, liseyi Adıyaman merkez Atatürk lisesinde tamamladı. 2000 yılında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2004 yılında Harran Üniversitesi Fizik Bölümünden ikincilik derecesiyle mezun oldu. Yüksek lisansa 2004 yılının güz döneminde Harran Üniversitesi Fizik bölümünde başladı. 2005 Ocak ayında Harran Üniversitesi Fizik Bölümünde Araştırma görevliliğine atandı. Yüksek lisans çalışmalarını 2007 yılı haziran ayında tamamladı. 2008 Şubat ayında Harran Üniversitesi Fizik Bölümünde Doktora eğitimine başladı. Doktora programı dahilinde, YÖK aracılığıyla 2011-2012 yılları arasında yaklaşık 1 yıllığına burslu olarak Japonya'nın Shimane Üniversitesi Malzeme ve Fizik Mühendisliği Bölümüne doktora tezi çalışmaları için kabul edildi. Halen, Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

## EK 1 Hazırlanan İnce Filmlerin Genel Özellikleri

İnce film ve GM miktarı	Yapım tekniği	Tavlama sıcaklığı (°C), ortamı ve süresi	Kristallik yapı ve boyutu (nm)	Yasak Bant aralığı (Eg)	Manyetik özellik	
<u>Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O</u> x=0.00 x=0.02  x=0.05	Sol-jel daldırma	600, hava, 2 saat	Polikristal, 41	<u>Eg (eV)</u> 3.274	<u>Manyetizma türü</u> <u>pH</u> Paramagnetik        4.6	
29			3.262	Ferromagnetik (100, 200 ve 300 K)	4.6	
13			3.268	Ferromagnetik (100, 200 ve 300 K)	4.6	
x=0.01			Polikristal, 24	3.270	Paramagnetik (5, 100, 200 ve 300 K)	7.4
x=0.02			18	3.266	Paramagnetik (5, 100, 200 ve 300 K)	7.4
x=0.03			15	3.260	Paramagnetik (5, 100, 200 ve 300 K)	7.4
x=0.05			12	3.242	Paramagnetik (5, 100, 200 ve 300 K)	7.4
x=0.1	8	3.238	Paramagnetik (5, 100, 200 ve 300 K)	7.4		
x=0.2	5	3.176	Paramagnetik (5, 100, 200 ve 300 K)	7.4		
<u>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O</u> x=0.01	Sol-jel daldırma	600, hava, 2 saat	Polikristal, 25	<u>Eg (eV)</u> 3.270	<u>Manyetizma türü</u> <u>Sıcaklık (K)</u> Paramagnetik        5, 100, 200 ve 300	
x=0.02			30	3.264	Paramagnetik        5, 100, 200 ve 300	
x=0.03			27	3.260	Paramagnetik        5, 100, 200 ve 300	
x=0.05			23	3.180	Paramagnetik        5, 100, 200 ve 300	
x=0.1			21	3.100	Paramagnetik        5, 100, 200 ve 300	
x=0.2			16	-----	Ferromagnetik        5, 100 ve 200	
<u>Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O</u> x=0.01	Sol-jel daldırma	600, hava, 2 saat	Polikristal, 27	<u>Eg (eV)</u> 3.240	<u>Manyetizma türü</u> <u>Sıcaklık (K)</u> Paramagnetik        5, 100, 200 ve 300	
x=0.02			25	3.230	Paramagnetik        5, 100, 200 ve 300	
x=0.05			34	3.220	Paramagnetik        5, 100, 200 ve 300	
x=0.1			18	3.200	Paramagnetik        5, 100, 200 ve 300	
x=0.2			16	3.180	Paramagnetik        5, 100, 200 ve 300	

İnce film ve GM miktarı	Yapım tekniği	Tavlama sıcaklığı (°C), ortamı ve süresi	Kristallik yapı ve boyutu (nm)	Yasak Bant aralığı (Eg)	Manyetik özellik
<u>Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S</u> x=0.00 x=0.01 x=0.02 x=0.03 x=0.05 x=0.1	Sol-jel daldırma	600, Ar, 1 saat	Polikristal, 12 6 20 10 14 8	<u>Eg (eV)</u> 3.590 2.500 2.560 2.580 2.590 3.230	<u>Manyetizma türü</u> <u>Sıcaklık (K)</u> Paramagnetik    5, 100, 200 ve 300 Paramagnetik    5 Ferromagnetik    100, 200 ve 300 Paramagnetik    5 Ferromagnetik    100, 200 ve 300 Paramagnetik    5 Ferromagnetik    100, 200 ve 300 Paramagnetik    5 Ferromagnetik    100, 200 ve 300
<u>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S</u> x=0.01 x=0.02 x=0.03 x=0.05 x=0.1 x=0.2	Sol-jel daldırma	600, Ar, 1 saat	Polikristal, 14 8 10 12 8 7	<u>Eg (eV)</u> 4.05 4.10 2.77 2.62 2.29 -----	<u>Manyetizma türü</u> <u>Sıcaklık (K)</u> Paramagnetik    5, 100, 200 ve 300 Paramagnetik    5, 100, 200 ve 300 Paramagnetik    5, 100, 200 ve 300 Ferromagnetik    5, 100, 200 ve 300 Ferromagnetik    5, 100, 200 ve 300 Ferromagnetik    5, 100, 200 ve 300
<u>Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O</u> x=0.00 x=0.095 x=0.0186 x=0.0485 x=0.0920	Magnetron püskürtme	24, Ar, 0.5 saat (depolama süresi)	Tek kristal, 16.4 10.9 6.7 8.2 7.5	<u>Eg (eV)</u> 3.30 3.31 3.33 3.34 3.35	<u>Manyetizma türü</u> <u>Sıcaklık (K)</u> Paramagnetik    5, 100, 200 ve 300 Paramagnetik    5 Diamagnetik    100, 200 ve 300 Paramagnetik    5 Diamagnetik    100, 200 ve 300 Paramagnetik    5 Diamagnetik    100, 200 ve 300 Paramagnetik    5 Diamagnetik    100, 200 ve 300
<u>Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O</u> x=0.034 x=0.047 x=0.082 x=0.091	Magnetron püskürtme	24, Ar, 0.5 saat (depolama süresi)	Tek kristal, 6.8 6.2 8.7 6.6	<u>Eg (eV)</u> 3.20 3.12 2.92 3.00	<u>Manyetizma türü</u> <u>Sıcaklık (K)</u> Paramagnetik    5 Diamagnetik    100, 200 ve 300 Paramagnetik    5 Diamagnetik    100, 200 ve 300 Paramagnetik    5 Diamagnetik    100, 200 ve 300 Paramagnetik    5 Diamagnetik    100, 200 ve 300

## **EK 2 Bu Çalışmada Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler**

**A1. Abdullah GOKTAS**, Ferhat ASLAN, Eyup YASAR, İbrahim Halil MUTLU, “Preparation and Characterisation of Thickness dependent Nano Structured ZnS Thin Films by Sol-Gel technique”, **Journal of Materials Science: Materilas in Electronics** (2012) 23:1361-1366.

**A2. A. Goktas** , I. H. Mutlu, Y. Yamada and E. Celik, “Influence of pH value on the structural, optical, and magnetic properties of  $Zn_{1-x}Mn_xO$  thin films grown by sol-gel method”. **Journal of Alloys and Compounds** (2013) 553.259-266.

**A3. A. Goktas** , I. H. Mutlu and Y. Yamada, “Influence of Fe doping on the structural, optical, and magnetic properties of  $Zn_{1-x}Fe_xO$  thin films prepared by sol-gel method”. **Superlattices and Microstructures** 57 (2013) 139–149.

**A4. A. Goktas** and I. H. Mutlu “Room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnS nanocrystalline thin films grown by sol-gel dip coating process” (Submitted to **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**).

**A5. A. Goktas** , I. H. Mutlu, Y. Yamada and E. Celik, “High room temperature ferromagnetism in sol-gel-derived  $Zn_{1-x}Fe_xS$  thin films” (Submitted to **Physical Review B**)

**A6. A. Goktas** , I. H. Mutlu and Y. Yamada, “Effect of preparation technique on the certain characteristics of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films grown by sol-gel and magnetron sputtering” ( Submitted to **Journal of Materials Science: Materilas in Electronics**)

## ÖZET

Özetle, sol-jel daldırma ve RF magnetron püskürtme teknikleriyle yapılan, Mn, Fe veya Co geçiş metalleri (GM) katkılı ZnO ve ZnS ince filmlerinin yapısal, optiksel ve manyetik özellikleri ilk kez rapor edildi. Sol-jel tekniği ile üretilen  $Zn_{1-x}A_xO$  and  $Zn_{1-x}A_xS$  ( $A=Mn, Fe, Co$  ve  $0 \leq x \leq 0.2$ ) ince filmlerin XRD sonuçları, filmlerin (002) tercihli c ekseni boyunca az olarak yönlendiğini ve tek fazlı hekzagonal yapıya sahip olduğunu gösterirken, RF magnetron püskürtme tekniği ile üretilen  $Zn_{1-x}A_xO$  ( $A=Mn, Co$  ve  $0 \leq x \leq 0.1$ ) filmlerin, sol-jelle üretilen filmlerle aynı yapıya ve (002) tercihli c ekseni boyunca çok fazla olarak yönlendiğini göstermiştir. Filmlerdeki GM'lerin, katkı oranı arttıkça GM değerlik iyonu durumuna, örgüdeki muhtemel örgü gerilmesine ve farklı atomik yarıçaplara sahip ara yer atomları gibi örgü kusurlarına göre (002) pik pozisyonu daha yüksek veya daha düşük değerlere kaymıştır. İlginç olarak, sol-jel ile üretilen Mn katkılı ZnO ince filmlerinin (002) pik pozisyonu daha yüksek veya daha düşük değerlere pH değerine bağlı olarak kaymıştır. Bu sonuç, ilk defa bu tezde gözlemlenmiştir. SEM ve EDX sonuçları her filmin, içeriğiyle uyumlu tam elementlere sahip, iyi kristallik kaliteye, homojen ve yoğun bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. Optiksel ölçüm sonuçları, sol-jel ile üretilen 7.5 pH değerli  $Zn_{1-x}Mn_xO$ ,  $Zn_{1-x}Fe_xO$ ,  $Zn_{1-x}Co_xO$ ,  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ve RF magnetron püskürtme ile üretilen  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ince filmlerinin yasak bant aralığı ( $E_g$ ) değerlerinin GM katkı miktarının artmasıyla birlikte azaldığını göstermiştir. Diğer taraftan, sol-jel ile üretilen 4.6 pH değerli  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ve RF magnetron püskürtme tekniği ile üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ince filmlerinin  $E_g$  değeri, GM katkı miktarının artmasıyla birlikte artmıştır. Ayrıca, sol-jel ile üretilen  $Zn_{1-x}A_xS$  ( $A=Mn, Fe$ ) ince filmlerinin  $E_g$  değeri önce arttı. Daha sonra, filmlerde MnS veya FeS ikincil fazlarının bulunma olasılığından dolayı azaldı. Bu optik sonuçlar ilk kez bu tezde elde edilmiştir. SQUID magnetometer ölçümlerinden, sol-jel ile üretilen 4.6 pH değerli  $Zn_{1-x}Mn_xO$ ,  $Zn_{1-x}Mn_xS$  ve  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmlerinde oda sıcaklığı ferromagnetik davranış ilk defa fark edildi. Ek olarak, ilk kez oda sıcaklığı üstü ferromagnetik davranış, sol-jel ile üretilen yüksek Curie sıcaklığına ( $T_C$ ) sahip  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ince filmlerinde gözlemlenmiştir. Sol-jel ve Magnetron sputtering tekniği ile üretilen  $Zn_{1-x}Mn_xO$  (pH=7.5),  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ve  $Zn_{1-x}Co_xO$  ince filmlerinde baskın olarak ölçülen sıcaklıkta paramagnetik davranış göstermişlerdir.

## SUMMARY

In summary, structural, optical and magnetic properties of the ZnO and ZnS were doped with transition metals (TM's) such as Fe, Mn and Co thin films by sol-gel dip coating and RF magnetron sputtering techniques which have been reported for the first time. The XRD results of the  $Zn_{1-x}A_xO$  and  $Zn_{1-x}A_xS$  ( $A= Mn, Fe, \text{ or } Co$  and  $0 \leq x \leq 0.2$ ) thin films were fabricated by sol-gel method indicated that films had single phase and hexagonal structure with (002) preferential weakly orientation along the c-axis. Whereas, thin films of  $Zn_{1-x}A_xO$  ( $A= Mn, Fe, \text{ or } Co$  and  $0 \leq x \leq 0.1$ ) were produced by the RF magnetron sputtering which had the same structure with the sol-gel produced films and (002) preferential highly orientation along the c-axis. According to the valance state of the TM, as well as possible strain and defects like interstitial atoms with different ionic size in the films, the (002) peak position of the all films was shifted to the lower or higher angles with increment the amount of TM in the films. Interestingly, in the sol-gel derived Mn-doped ZnO thin films, the (002) peak position was shifted to lower or higher angles due to the different pH values of the starting solution. This result was observed for the first time in this thesis. SEM and EDX results showed that the obtained films were of good crystal quality and had homogenous and dense surfaces, which is consistent with the exact elements of the each film. The results of optical measurement of the thin films showed that the bant-gap ( $E_g$ ) of the films was decreased for the sol-gel derived  $Zn_{1-x}Mn_xO$  thin films (pH 7.5),  $Zn_{1-x}Fe_xO$  films,  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films,  $Zn_{1-x}Mn_xS$  thin films, and for the RF magnetron sputtering derived  $Zn_{1-x}Fe_xO$  thin films with increasing the doping content of TM. On the other hand, the  $E_g$  of the sol-gel derived thin films of  $Zn_{1-x}Mn_xO$  with pH 4.6 and the RF magnetron sputtering derived  $Zn_{1-x}Mn_xO$  was enhanced with increment of the doping ratio of TM. Furthermore, at first the  $E_g$  of the sol-gel derived thin films of  $Zn_{1-x}A_xS$  ( $A=Mn$  and  $Fe$ ) was increased due to the doping content of TM. After that, it was decreased due to the possibility of secondry MnS or FeS phases in the films. These optical results have acquired for the first time in this thesis. From the SQUID magnetometer measurements at room temperature, the room temperature ferromagnetic behavior was recognised for the first time in the sol-gel derived  $Zn_{1-x}Mn_xO$  (pH 4.6),  $Zn_{1-x}Mn_xS$  and  $Zn_{1-x}Fe_xS$  thin films. Additionally, above room temperature ferromagnetism was observed first time in the

sol-gel derived  $Zn_{1-x}Fe_xS$  thin films which had the high Curie temperature. The sol-gel and magnetron sputter derived  $Zn_{1-x}Mn_xO$  (pH=7.5),  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ve  $Zn_{1-x}Co_xO$  were predominantly showed the paramagnetic behavior at measured temperature.