

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**$Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ ($y = 0.01$; $x = 0.02, 0.03, 0.04$) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

KENAN BULCAR

FİZİK ANABİLİM DALI

ADYAMAN

2014

T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**$Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ (y = 0.01; x = 0.02, 0.03, 0.04) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Kenan BULCAR
Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı

Bu tez 04/02/2014 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Mustafa TOPAKSU
BAŞKAN (DANIŞMAN)

Doç. Dr. Cumhuri KIRILMIŞ
ÜYE

Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL
ÜYE (İKİNCİ DANIŞMAN)

Yrd. Doç. Dr. Bayram TALİ
ÜYE

Yrd. Doç. Dr. Necmettin NUR
ÜYE

Doç. Dr. Mustafa ÖZDEN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FEFYL/2012-0008

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

$Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ ($y = 0.01; x = 0.02, 0.03, 0.04$) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Kenan BULCAR

Adıyaman Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Mustafa TOPAKSU

Yıl: 2014 Sayfa: 139+xvi

Jüri : Doç. Dr. Mustafa TOPAKSU

Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL (İkinci danışman)

Doç. Dr. Cumhur KIRILMIŞ

Yrd. Doç. Dr. Bayram TALİ

Yrd. Doç. Dr. Necmettin NUR

Bu tezde, Gd ve Mn katkılı ($Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$, $y = 0.01$, $x = 0.02, 0.03, 0.04$) seyreltilmiş yarıiletken bileşikler sol-jel yöntemiyle sentezlendi. Bu çalışmanın asıl amacı ($Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$) bileşiklerinin yapısal ve manyetik özelliklerini araştırmaktır. ($Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$) bileşiklerinin yapısal ve manyetik özellikleri X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi ve Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS) kullanılarak araştırıldı. Örneklerin XRD ve EDX analizlerinden, katkılamanın neredeyse ZnO'in hegzagonal-wurtzite yapısında bir değişikliğe neden olmadığı sonucu çıkarıldı. SEM sonuçları Gd ve Mn iyonlarının ZnO yapısı içerisinde herhangi bir problem olmadan yerleştiğini göstermektedir. Örneklerin tanecikleri birbirleriyle iyi bir şekilde bağlanmış ve sıkı paketlenmiştir. $Zn_{0.97}Mn_{0.01}Gd_{0.02}O$ için açık manyetik histeresis eğrisinin ferromanyetik olduğu gözlemlendi. 10 ve 300K sıcaklıkları arasında tüm örneklerin paramanyetik fazda olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: ZnO, XRD, Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletkenler, Manyetik histeresis

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES

OF $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ ($y = 0.01$; $x = 0.02, 0.03, 0.04$) COMPOUNDS

Kenan BULCAR

Adiyaman University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mustafa TOPAKSU

Year: 2014, Pages: 139+xvi

Jury : Assoc. Prof. Dr. Mustafa TOPAKSU

Assoc. Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL (Co-advisor)

Assoc. Prof. Dr. Cumhuri KIRILMIŞ

Asst. Prof. Dr. Bayram TALİ

Asst. Prof. Dr. Necmettin NUR

In this dissertation, Gd and Mn-doped ZnO ($Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$, $y = 0.01$, $x = 0.02, 0.03, 0.04$) diluted magnetic semiconductors compounds were synthesized by the sol-gel method. The main purpose of this study is to investigate the structural and magnetic properties of $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ compounds. The structural and magnetic properties of $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ compounds have been investigated by using the X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) and Physical Properties Measurement System (PPMS). From the XRD analysis of the samples, it has been concluded that doping causes almost no change in the hexagonal-wurtzite structure of ZnO. The SEM results clearly demonstrate that Gd and Mn ions integrate into the ZnO structure without any problem. The grains of the samples are very well connected to each other and tightly packed. Clear magnetic hysteresis loops indicates ferromagnetic are observed for $Zn_{0.97}Mn_{0.01}Gd_{0.02}O$. Paramagnetism has been observed for all the samples at temperatures between 10 and 300K.

Key Words : ZnO, XRD, Diluted Magnetic Semiconductors, Magnetic hysteresis

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca karşılaştığım her türlü sorunların çözümünde desteğini esirgemeyen, çalışmalarım için bütün imkânları sağlayan, kendisi ile çalışmaktan büyük onur duyduğum ve her zaman her konuda olumlu yönde yetismeme ve gelişmeme büyük katkı sağlayan bir ömür hatırlayacağım tez danışmanım Doç. Dr. Sayın Mustafa TOPAKSU'ya sonsuz teşekkür ederim. Malzeme biliminin detaylarını öğrenme aşamasında büyük ilgi ve desteğini gördüğüm, yönlendirici fikirleriyle her konuda rehberlik yapan, hoşgörüsünü, içtenliğini ve şefkatini esirgemeyen kendisini tanıdığım için çok şanslı olduğum ikinci tez danışmanım Doç. Dr. Sayın Ahmet EKİCİBİL'e en içten duygularıyla teşekkür ediyorum. Tanıştığım ilk günden itibaren her zaman yardımını esirgemeyen, engin fikirleriyle yoluma ışık tutup açık sözlülüğüyle beni motive edip yönlendiren, her türlü fedakarlıkları ile beni destekleyen, her türlü sıkıntımı büyük hoşgörü ile karşılayan ve hiçbir zaman hakkını ödeyemeyeceğim sabır kahramanı Araştırma Görevlisi Dr. Ali Osman AYAŞ Hocam'a yürekten teşekkür ediyorum. Malzeme hazırlama aşamasındaki süreçte, dostane tavırlarla beni aralarına alan, malzeme hazırlamanın detaylarını öğrenmem için bana grup çalışma havası aşıl原因, desteklerini benden esirgemeyen Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Malzeme Araştırma Grubun'da yer alan çok değerli Araştırma Görevlileri olan sayın hocalarım Selda KILIÇ ÇETİN, Gönül AKÇA ve Mustafa AKYOL'a çok teşekkür ederim. Çok değerli bölüm hocalarıma ve özellikle beni yüreklendiren Yrd.Doç.Dr. Bayram TALİ, Yrd.Doç.Dr. Deniz SUNAR ÇERÇİ, Arş. Gör. Özge EKEN ve Arş. Gör. Nazlı KARAMAN'a çok teşekkür ederim. Çok değerli yüksek lisans arkadaşlarım olan Zerrin EKİCİ, Turgay ÖZTAŞICI, Mehmet İZDEŞ ve Servet TAYMAZ'a teşekkür ederim. Maddi imkan sağlayan ADYÜBAP Şube Müdür'ü Abdullah SEL'e; memur olan Yunus IŞIK, Kerim İLGİN ve Fatih ELBİR'e teşekkür ederim. Fen Bilimleri Enstitüsü Şef'i Mustafa YILMAZ'a teşekkür ederim. Yaşantımın her döneminde bana her konuda her türlü desteği sağlayan ve çocukları olmaktan gurur duyduğum Babam Sıddık BULCAR'a ve annem Şehristan BULCAR'a sonsuz teşekkür eder ve ellerinden öperim. Maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen ağabeylerim Hakim ve Menduh'a; kardeşlerim M.Akif'e, Müjdat'a, Beşir ve Esra'ya teşekkürü bir borç bilirim.

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|----------------|--|
| Å | Angström |
| AES | Auger Elektron Spektroskopisi |
| AFM | Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy) |
| B | Manyetik Alan |
| C | Curie Sabiti |
| °C | Derece |
| CN | Kordinasyon Sayısı |
| d | Düzlemler Arası Uzaklık |
| D | Parçacık Boyutu |
| DMS | Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletken (Diluted Magnetic Semiconductor) |
| EDX | Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (Energy Dispersive X-Ray) |
| FC | Alan Soğutmalı (Field Cooled) |
| ZFC | Sıfır Alan Soğutmalı (Zero Field Cooled) |
| FM | Ferromanyetik |
| FWHM | Maksimum Yüksekliğin Yarı Genişliği (Full-Width at Half Maximum) |
| hcp | Hegzagonal Sıkı Paket Yapı |
| hkl | Miller İndisleri |
| H | Dış Manyetik Alan |
| H _c | Zorlayıcı Alan (Coercivity Field) |
| HRTEM | Yüksek Çözünürlüklü Geçişli Elektron Mikroskobu (High Resolution Transition Electron Microscopy) |
| K | Kelvin |
| k _B | Boltzman Sabiti |
| M | Mıknatıslanma |
| M _s | Doyum Mıknatıslanması (Saturation Magnetization) |
| O _e | Oersted |
| PPMS | Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (Physical Properties Measurement System-Quantum Design) |
| RTFM | Oda Sıcaklığı Ferromanyetizması (Room Temperature Ferromagnetism) |

| | |
|----------|---|
| S | Spin Açısai Momentum Kuantum Sayısı |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy) |
| SQUID | Superconducting Quantum Interference Device |
| T_C | Curie Sıcaklığı |
| T_N | Neel Sıcaklığı |
| TM | Geçiş Metali (Transition Metal) |
| VSM | Titreşimli Örnek Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer) |
| ZMG1 | $Zn_{0.97}Mn_{0.01}Gd_{0.02}O$ |
| ZMG2 | $Zn_{0.96}Mn_{0.01}Gd_{0.03}O$ |
| ZMG3 | $Zn_{0.95}Mn_{0.01}Gd_{0.04}O$ |
| XRD | X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction) |
| χ | Manyetik Duygunluk |
| μ | Manyetik Moment |
| θ | Bragg Açısı |

İÇİNDEKİLER

SAYFA

| | |
|--|------|
| ÖZET | iii |
| ABSTRACT | iv |
| TEŞEKKÜR | v |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | vi |
| İÇİNDEKİLER | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Kristallere İlişkin Temel Bilgiler | 1 |
| 1.2. Yarıiletkenler..... | 5 |
| 1.2.1. Saf yarıiletkenler | 10 |
| 1.2.2. Katkılı yarıiletkenler | 11 |
| 1.3. Geçiş Metalleri ve Genel Özellikleri..... | 13 |
| 1.3.1. Lantanitler | 17 |
| 1.4. Yarıiletken Çinko Oksit (ZnO) Bileşiğinin Temel Bazı Özellikleri..... | 19 |
| 1.4.1. Çinko oksit bileşiğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri | 23 |
| 1.4.2. Çinko oksit yarıiletken bileşiğinin kristal yapısı..... | 24 |
| 1.4.3. Kübik kaya tuzu yapısı..... | 25 |
| 1.4.4. Zinc-blende yapısı (Sfalerit Yapısı)..... | 26 |
| 1.4.5. Wurtzite yapısı..... | 26 |
| 1.5. Manyetizma..... | 28 |
| 1.5.1. Diyamanyetizma | 34 |
| 1.5.2. Paramanyetizma | 36 |
| 1.5.3. Ferromanyetizma..... | 38 |
| 1.5.3.1 Histeresis eğrisi | 42 |
| 1.5.4. Antiferromanyetizma | 45 |
| 1.5.5. Ferrimanyetizma | 47 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ | 50 |
| 3. MATERYAL VE METOD | 91 |
| 3.1. Giriş..... | 91 |

| | |
|--|-----|
| 3.2. Sol-Jel Yöntemi..... | 91 |
| 3.3. Örneklerin Hazırlanması | 92 |
| 3.3.1. Toz örneklerin hazırlanması..... | 92 |
| 3.3.2. Toz karışımların öğütülmesi | 93 |
| 3.3.3. Toz karışımların kalsinasyonu | 93 |
| 3.3.4. Toz karışımların preslenmesi | 94 |
| 3.3.5. Sinterleme işlemi..... | 94 |
| 3.4. Yapısal Analizler:..... | 94 |
| 3.4.1. X-ışını kırınımı yöntemi (XRD)..... | 94 |
| 3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) | 98 |
| 3.4.3. Enerji dağılımlı x-ışınları spektrometresi (EDX)..... | 101 |
| 3.5. Manyetizasyon Ölçümleri | 102 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 106 |
| 4.1. Giriş..... | 106 |
| 4.2.Yapısal Analizler..... | 106 |
| 4.2.1. XRD analizi sonuçları | 106 |
| 4.2.2. SEM analizi sonuçları | 109 |
| 4.2.3. EDX analiz sonuçları | 115 |
| 4.3. Manyetik Analizler..... | 117 |
| 4.3.1. M-H analiz sonuçları | 118 |
| 4.3.2. M-T (FC ve ZFC) analiz sonuçları | 122 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 126 |
| 5.1. Sonuçlar | 126 |
| 5.1.1. Yapısal Sonuçlar | 126 |
| 5.1.1.1. XRD analiz sonuçları | 126 |
| 5.1.1.2. SEM analiz sonuçları | 127 |
| 5.1.1.3. EDX analiz sonuçları | 128 |
| 5.1.2. Manyetik Sonuçlar | 128 |
| 5.1.2.1. M-H analiz sonuçları | 128 |
| 5.1.2.2. M-T analiz sonuçları | 129 |
| 5.2. Öneriler | 132 |
| KAYNAKLAR | 134 |

| | |
|----------------|-----|
| ÖZGEÇMİŞ | 139 |
|----------------|-----|

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

| | |
|---|-----|
| Çizelge 1.1.1. On dört farklı Bravais örgüsünün eksenlerinin ve açılarının özellikleri.... | 5 |
| Çizelge 1.2.1. Bileşik ve saf yarıiletkenler | 8 |
| Çizelge 1.3.1. Periyodik tablo | 14 |
| Çizelge 1.3.2. Geçiş metallerinin yükseltgenme basamakları | 16 |
| Çizelge 1.3.1.1. Lantanit metallerin bazı özellikleri | 18 |
| Çizelge 1.4.1. 300K sıcaklığında bazı IIB-VIA bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri | 19 |
| Çizelge 1.4.2. ZnO yarıiletken bileşiğinin bazı özellikleri | 22 |
| Çizelge 2.1. $Zn_{1-x}Ni_xO$ örneğinin yapısal parametreleri | 52 |
| Çizelge 2.2. Farklı konsantrasyonlardaki $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) 'nun XRD analizinden elde edilen örgü sabitleri..... | 57 |
| Çizelge 2.3. $Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin parametreleri | 74 |
| Çizelge 3.3.1.1. Başlangıç karışımlarını oluşturmak için kullanılan bileşiklerin isimleri, kimyasal formülleri ve molekül kütleleri..... | 93 |
| Çizelge 3.3.1.2. Farklı Gd ve Mn konsantrasyonunda hazırlanan $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiğinin kodu, bileşik formülleri ve kullanılan ZnO, Gd_2O_3 ve $Mn(NO_3).H_2O$ bileşik miktarları | 93 |
| Çizelge 4.2.1.1. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerine ait yapısal değerler..... | 109 |
| Çizelge 4.2.1.2. Debye Scherrer eşitliği kullanılarak $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşikleri için hesaplanan ortalama parçacık boyutu ve örgü düzlemleri arasındaki uzaklık..... | 109 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1.1. a) Kristal yapıdaki SiO ₂ (Kuartz) b) Amorf yapı SiO ₂ (Cam) | 2 |
| Şekil 1.1.2. Basit bir örgü örneği | 3 |
| Şekil 1.1.3. Kristal sistemleri için örgü tiplerinin birim hücreleri, Bravais hücreleri | 4 |
| Şekil 1.2.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkanların serbest taşıyıcı yoğunluğu..... | 6 |
| Şekil 1.2.2. Germanyum ve Silisyum atomunun basitçe gösterilişi..... | 7 |
| Şekil 1.2.3. a) İletkenlerin b) Yarıiletkenlerin c) Yalıtkanların yasak enerji aralığına göre bant yapıları..... | 9 |
| Şekil 1.2.1.1. Katkısız (saf) yarıiletken oluşumu | 10 |
| Şekil 1.2.2.1. p-tipi yarıiletken oluşumu | 12 |
| Şekil 1.2.2.2. n-tipi yarıiletken oluşumu | 13 |
| Şekil 1.4.1. Başlığında ZnO terimi geçen makale sayısının yıllara göre değişimi | 20 |
| Şekil 1.4.2.1. ZnO kristal yapısı | 25 |
| Şekil 1.4.3.1. Sodyum klorür (NaCl) yapısı..... | 25 |
| Şekil 1.4.4.1. Çinko sülfür yapısı | 26 |
| Şekil 1.4.5.1. Wurtzite yapısı..... | 27 |
| Şekil 1.5.1. Atomun yapısı..... | 29 |
| Şekil 1.5.2. Elektronun yönüne bağlı olarak kendi ekseni etrafında dönerken meydana getirdiği manyetik alan | 29 |
| Şekil 1.5.3. Çekirdeğin etrafında V hızı ile hareket eden elektronun oluşturduğu manyetik moment | 30 |
| Şekil 1.5.4. Elektronun manyetik momenti (μ) spini (S) ve z yönünde oluşan manyetik alan (B_z) | 32 |
| Şekil 1.5.1.1. Diyamanyetik malzemedeki atomlar | 35 |
| Şekil 1.5.1.2. Diyamanyetik bir malzemenin M-H grafiği | 35 |
| Şekil 1.5.2.1. Paramanyetik malzemedeki atomların dizilimi | 36 |
| Şekil 1.5.2.2. Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği | 37 |
| Şekil 1.5.3.1. Ferromanyetik malzemedeki atomların dizilimi | 39 |
| Şekil 1.5.3.2. Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği | 39 |
| Şekil 1.5.3.3. a) Miknatıslanmamış manyetik bölgeler b) Dış manyetik alan uygulanması | 40 |

| | |
|--|----|
| Şekil 1.5.3.4. Ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanmaya karşı sıcaklık eğrisi | 41 |
| Şekil 1.5.3.5. Malzemenin kritik Curie ve Neel sıcaklıklarındaki geçişleri | 42 |
| Şekil 1.5.3.1.1. a) Sert mıknatıslanma b) Yumuşak mıknatıslanma histeresis eğrisi ... | 43 |
| Şekil 1.5.3.1.2. Manyetik döngü (Histeresis) | 44 |
| Şekil 1.5.4.1. a) Antiferromanyetik bir malzemenin dışa yansıyan mıknatıslanması b) Alınanlığa karşı sıcaklığın şematik gösterimi | 45 |
| Şekil 1.5.4.2. Antiferromanyetik malzemelerdeki atomların manyetik momentlerinin dizilimi | 46 |
| Şekil 1.5.4.3. Antiferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği | 47 |
| Şekil 1.5.5.1. Ferrimanyetik bir malzemenin birim hücresi | 48 |
| Şekil 1.5.5.2. Ferrimanyetik malzemelerde atomların manyetik momentlerinin dizilimi | 48 |
| Şekil 1.5.5.3. Ferrimanyetik bir malzemenin M-H grafiği | 49 |
| Şekil 2.1. Farklı konsantrasyonlarda Ni katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ örneklerinin XRD analiz ölçümleri | 51 |
| Şekil 2.2. En az (A) ve en fazla (F) Ni katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ örneklerinin SEM ve EDX analizleri | 52 |
| Şekil 2.3. Havada (A) ve Ar gazında (B) 600°C’de sinterlenen polikristal $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x = 0.02) örneklerinin XRD analizleri | 53 |
| Şekil 2.4. a) 10, 30,50 kOe alanlarda A örneğinin sıcaklığa karşı ölçülen mıknatıs değerleri b) 10, 30, 50 kOe alanlarda B örneğinin sıcaklığa karşı ölçülen mıknatıs değerleri görülmekte..... | 54 |
| Şekil 2.5. a) 4K sıcaklığında ölçülen A örneğinin mıknatıslanma eğrisi b) 4K sıcaklığında ölçülen B örneğinin mıknatıslanma eğrisi c) 300K sıcaklığında ölçülen B örneğinin mıknatıslanma eğrisi | 55 |
| Şekil 2.6. $Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$ örneği için TEM fotoğrafı | 56 |
| Şekil 2.7. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) örnekleri için XRD ölçümleri | 56 |
| Şekil 2.8. a) $x \leq 0.02$ b) $x = 0.05$ konsantrasyonlu $Zn_{1-x}Ni_xO$ örnekleri için M-H ölçümleri | 57 |
| Şekil 2.9. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) toz örneklerinin XRD ölçümler..... | 59 |
| Şekil 2.10. Farklı konsantrasyonlardaki $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) toz örneklerinin 30-38° bölgesindeki XRD ölçümlerinin kıyaslanması | 60 |

| | |
|---|----|
| Şekil 2.11. a) $Zn_{1-x}Mn_xO$ toz örnekleri için Mn katkılanması ile hegzagonal örgü parametrelerinin (a,c) değişimi b) $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ nanotellerinin iki farklı bölgesindeki TEM fotoğrafları..... | 60 |
| Şekil 2.12. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.1, 0.2$ ve 0.25) toz örneklerinin M-T ölçümleri, iç kısım: $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ ve $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ toz örneklerinin ters duyguluk ölçümleri | 62 |
| Şekil 2.13. Alanın fonksiyonu olarak 12K sıcaklığında ($x = 0.05, 0.2$ ve 0.25) Mn'nin örnekte yerdeğiştirmesine bağlı olarak mıknatıs ölçümleri, iç kısım: 12K ve 300K sıcaklığında $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ örneğinin M-H eğrisi | 63 |
| Şekil 2.14. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0.25 \leq x \leq 0.50$) örneklerinin XRD analiz desenleri | 64 |
| Şekil 2.15. Farklı konsantrasyonlarda Ni katkılı ZnO örneklerinin oda sıcaklığında ölçülen M-H eğrileri..... | 65 |
| Şekil 2.16. 100 Oe manyetik altında $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0.25 \leq x \leq 0.50$) örnekleri için mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı ölçümleri..... | 66 |
| Şekil 2.17. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0.25 \leq x \leq 0.50$) örneklerinin 100 Oe manyetik alan altında ölçülen sıcaklığa karşı duyguluk eğrileri | 66 |
| Şekil 2.18. a) 500°C, b) 900°C de sinterlenen % 1 Mn katkılı ZnO bileşiklerinin XRD ölçümleri..... | 68 |
| Şekil 2.19. 500 ve 900°C de sinterlenen % 1 Mn katkılı ZnO bileşiklerinin M-T analiz ölçümleri, iç kısım: 300K sıcaklığında M-H analiz ölçümler | 68 |
| Şekil 2.20. 500 Oe manyetik alan altında % 1 Mn katkılı ZnO bileşiklerinin M-T (ZFC ve FC) analiz ölçümleri, iç kısım: boşlukta ve havalı ortamda M-H analiz ölçümleri | 69 |
| Şekil 2.21. 500°C de sinterlenen ve farklı sıcaklıklarda tavlanan % 1 Mn katkılı ZnMnO örneklerinin 300K sıcaklığında M-H ölçümleri..... | 70 |
| Şekil 2.22.a-e. $Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin SEM fotoğrafları ve EDX analizleri | 72 |
| Şekil 2.23. $Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) örnekleri için XRD desenleri, iç kısımda: Dy katkılanmasına bağlı olarak d değerleri gösterilmekte..... | 73 |
| Şekil 2.24. $Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) bileşikleri için histeresis eğrileri a) 10K b) 300K | 75 |
| Şekil 2.25. FC mıknatıslanmada $Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) örnekleri için sıcaklığa karşı eğrileri a)100 Oe b)500 Oe, içinde: ZFC analizleri gösterilmekte..... | 76 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 2.26. $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ sentezlenen örnekleri için farklı sıcaklıklarda ve ortamlardaki XRD ölçümleri | 77 |
| Şekil 2.27. a) Farklı ortamlarda sentezlenen $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ örnekleri için manyetik ac duygunluk b) $Zn_{1-x}Co_xO$ örnekleri için manyetik ters duygunluk ölçümleri | 78 |
| Şekil 2.28. % 3 Co katkılı ZnO kristali için XRD ölçümü | 79 |
| Şekil 2.29. a) 5K, b) 300K sıcaklığında ölçülen M-H histeresis ölçümler | 80 |
| Şekil 2.30. Saf ve Co katkılı ZnO bileşiklerinin XRD analizleri..... | 80 |
| Şekil 2.31. Co katkılı ZnO bileşiklerinin M-H ölçümleri | 81 |
| Şekil 2.32. Co katkılı ZnO bileşiklerinin 1000 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı duygunluk ölçümü | 82 |
| Şekil 2.33. XRD analizlerinde: a) Kalsinasyondan önce $Ni_{0.05}Zn_{0.95}O$ örneğinin öğütülmesi b) $Ni_{0.05}Zn_{0.95}O$ örneği için, c) $Ni_{0.04}Zn_{0.96}O$ örneği için d) $Ni_{0.03}Zn_{0.97}O$ örneği için, e) $Ni_{0.02}Zn_{0.94}O$ örneği için kalsine ve öğütme desenleri. (Cu_2O bileşiği ‘+’ işareti ile gösterilmektedir). | 83 |
| Şekil 2.34. 150 Oe manyetik alan altında $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0.02, 0.05$) örneklerinin mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı olarak TGA’ların ölçümleri | 84 |
| Şekil 2.35. 300K sıcaklığında M-H ilişkisinin doğrusal olduğu ve 2000 Oe manyetik alan altında doyuma ulaştığı gösterilmekte..... | 85 |
| Şekil 2.36. Nikel’in farklı yüzdelik oranında katkılanmasıyla (% 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15 ve 20) oluşan örneklerinin XRD ölçümleri | 86 |
| Şekil 2.37. a) RNi_1 , b) RNi_2 , c) RNi_4 , d) RNi_6 , e) RNi_8 örneklerinin TEM fotoğrafları, f) RNi_1 örneği için temsili SAED örgüsü, g) RNi_1 , h) RNi_8 örnekleri için ZnO: Ni nanoparçacıklarının temsili HRTEM fotoğrafları ... | 87 |
| Şekil 2.38. RNi_2 örnekleri için EDX ölçümü | 88 |
| Şekil 2.39. Oda sıcaklığında ölçülen a) RNi_2 , b) RNi_4 , c) RNi_6 ve d) RNi_8 örnekleri için M-H ölçümleri | 89 |
| Şekil 3.4.1.1. X-Işını Toz Difraktometresi..... | 97 |
| Şekil 3.4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) mikro analizi..... | 99 |
| Şekil 3.4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobunun (SEM) iç yapısı | 101 |
| Şekil 3.4.3.1 Bir atomdaki elektronun uyarılması ve yayılan radyasyon | 102 |
| Şekil 3.5.1. Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS) | 104 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 3.5.2. a) Farklı tipteki örnek tutucular, b) Prob, c) Proben iç yapısı ve d) PPMS tankının yan kesiti | 105 |
| Şekil 3.5.3. Konuma bağlı çıkış gerilimi | 105 |
| Şekil 4.2.1.1. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiğinin XRD kırınım desenleri | 107 |
| Şekil 4.2.1.2. İç içe geçmiş iki hegzagonal yapı | 108 |
| Şekil 4.2.2.1.a-b. Katkısız ZnO'ya ait SEM fotoğrafı | 111 |
| Şekil 4.2.2.2 .a-f. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ örneklerine ait SEM fotoğrafları | 115 |
| Şekil 4.2.3.1.a-d. Katkısız ZnO ve $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ örnekleri için için EDX spektrumu | 117 |
| Şekil 4.3.1.1.a-c. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerinin 10K sıcaklığındaki M-H eğrileri ... | 120 |
| Şekil 4.3.1.2.a-c. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerinin 300K sıcaklığındaki M-H eğrileri | 122 |
| Şekil 4.3.2.1. $Zn_{0.97}Mn_{0.01}Gd_{0.02}O$ bileşiğinin 100 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi | 123 |
| Şekil 4.3.2.2. $Zn_{0.96}Mn_{0.01}Gd_{0.03}O$ bileşiğinin 100 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi | 123 |
| Şekil 4.3.2.3. $Zn_{0.95}Mn_{0.01}Gd_{0.04}O$ bileşiğinin 100 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi | 124 |
| Şekil 4.3.2.4. $Zn_{0.97}Mn_{0.01}Gd_{0.02}O$ bileşiğinin 500 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi | 124 |
| Şekil 4.3.2.5. $Zn_{0.96}Mn_{0.01}Gd_{0.03}O$ bileşiğinin 500 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi | 125 |
| Şekil 4.3.2.6. $Zn_{0.95}Mn_{0.01}Gd_{0.04}O$ bileşiğinin 500 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi | 125 |
| Şekil 5.1.2.1.1. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerinin 10K sıcaklığındaki M-H grafikleri .. | 129 |
| Şekil 5.1.2.1.2. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerinin 300K sıcaklığındaki M-H grafikleri | 129 |
| Şekil 5.1.2.2.1.a-d. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ örneklerinin 100 ve 500 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC koşulunda M-T grafikleri | 132 |

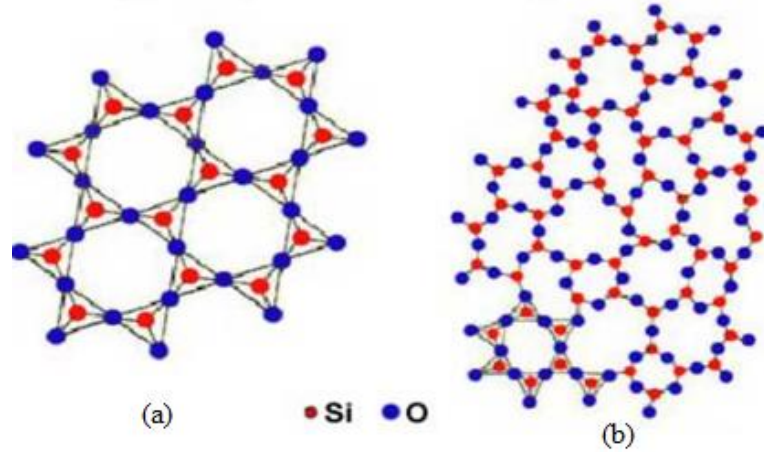
1. GİRİŞ

1.1. Kristallere İlişkin Temel Bilgiler

Doğada bulunan maddeler genel olarak katı, sıvı ve gaz fazlarının herhangi birinde bulunabilirler. Bu fazlardan biri olan katı maddeler birçok önemli özelliklerinden dolayı teknolojinin önemli basamaklarında tercih edilmektedir. Örneğin, katıların önemli bir sınıfını oluşturan yarıiletkenler günümüz teknolojisinde kullanılması açısından önemli bir yere sahiptir. Bir maddenin fazı ya da fazları o maddeyi oluşturan atomların dizilimleri ve birbirleriyle karşılıklı etkileşimleri sonucu oluşur. Maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybetmeden bağımsız olarak bulunabileceği en küçük parçasına ‘‘molekül’’ ve bu molekülleri oluşturan temel yapı taşlarına ise atom denir. Birbirlerine kuvvetli bağlarla bağlanmış atomlardan oluşan moleküller, birbirleri ile zayıf bağlarla bağlanarak bir arada bulunuyorsa bu tür yapılara moleküller yapı denir. Moleküller yapı malzemeleri meydana getiren atomlar belli bir düzen içerisinde dizilmişlerdir. Moleküller yapıya su (H_2O), karbondioksit (CO_2), N_2 ve O_2 gibi birçok polimer malzemeler örnek olarak verilebilir. Atom veya moleküllerin farklı düzlemlerde bir araya gelmesiyle oluşturdukları yapılara katı cisimler denir. Malzemelerin özellikleri ve mikro yapıları atomların dizilme şekillerine bağlı olarak değişmektedir. Bu bağlamda katı cisimler atomların ve moleküllerin dizilişlerine göre doğada iki farklı şekilde bulunurlar. Bunlardan bazı katılar, katıyı meydana getiren atom veya moleküller belli bir geometrik düzen içerisinde olmayıp rastgele dağılmışlardır. Böyle katılara amorf katı denir ve oluşturdukları yapılara da amorf yapı denir. Bu yapıya örnek olarak gazlar, sıvılar ve katılardan da plastik, bazı seramikler ve cam verilebilir. Diğer bazı katılar ise katıyı meydana getiren atom, atom grupları ve moleküller o katıya özgün üç boyutlu belli bir geometrik düzen içerisinde (kendini tekrar eden) bir araya gelirler. Böyle katılara ‘‘kristal’’ denir ve oluşturdukları yapılara da kristal yapı veya kristal örgü denir. İdeal bir kristal özdeş yapıtaşlarının uzayda sonsuza kadar düzenli bir şekilde dizilişi ile oluşturulur. Basit kristallerde (bakır, gümüş, altın, demir, alüminyum ve alkali metal) en küçük yapısal birim tek atomlardır. Ancak en küçük yapısal birim birkaç atom ya da molekül de olabilir. Bir malzemenin kristal yapısını kristal örgü içerisinde bulunan atomların dizilişleri, kristal örgünün

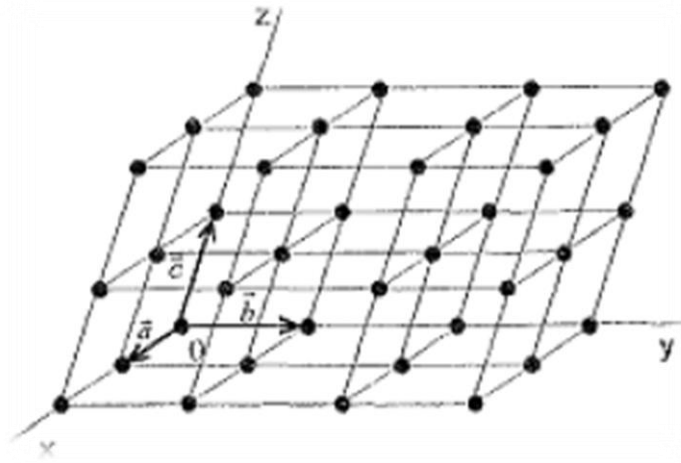
boyutu ve kristal örgünün şekli belirler. Şekil 1.1.1.a ve b'de kristal ve amorf yapıyı meydana getiren atomların nasıl dizildikleri verilmektedir. Kristal yapıda birbirini tekrar eden belirli bir geometrik yapısı mevcut iken amorf yapıda böyle bir düzen olmayıp rastgele dağılmalar görülmektedir.

Kristal yapıya örnek olarak bütün metaller, bazı polimerler ve bazı seramik malzemeler verilebilir. Metaller eritildiği zaman sıvı içindeki metal atomları düzensiz bir biçimde dağılacığından metallerin kristal yapısı bozulur ancak eritilen metaller soğutularak katılaştırıldığında ise metal içindeki atomların dizilimleri belli bir geometrik yapısına gelerek kristal yapıyı meydana getirirler. Yani moleküllerin diziliş düzenini sağlayan simetri öğeleri ve bu öğelerin birbirine göre konumları, yönelimleri ve aralıkları değişmez.



Şekil 1.1.1. a) Kristal yapıdaki SiO₂ (Kuartz) b) Amorf yapı SiO₂ (Cam).
(<http://web.sakarya.edu.tr/~toplun/Amorf%20Malzemeler%201.%20hafta.pdf>)

Atomların ortaya çıkardığı düzeni, uzayda sabit hayali noktalar seti ve üç boyutta gerçek kristali oluşturan bir kafes olarak düşünülebilir. Bu noktalar setindeki tüm noktalar uzayda özdeş komşuluğa sahiptir. Kristali hayalimizde canlandırmaya yardımcı olan bu şekle “örgü” denir (Şekil 1.1.2). Örgüyü oluşturan her bir nokanın çevresinde nasıl bir düzen varsa, diğer noktaların çevresinde de aynı düzen mevcuttur.



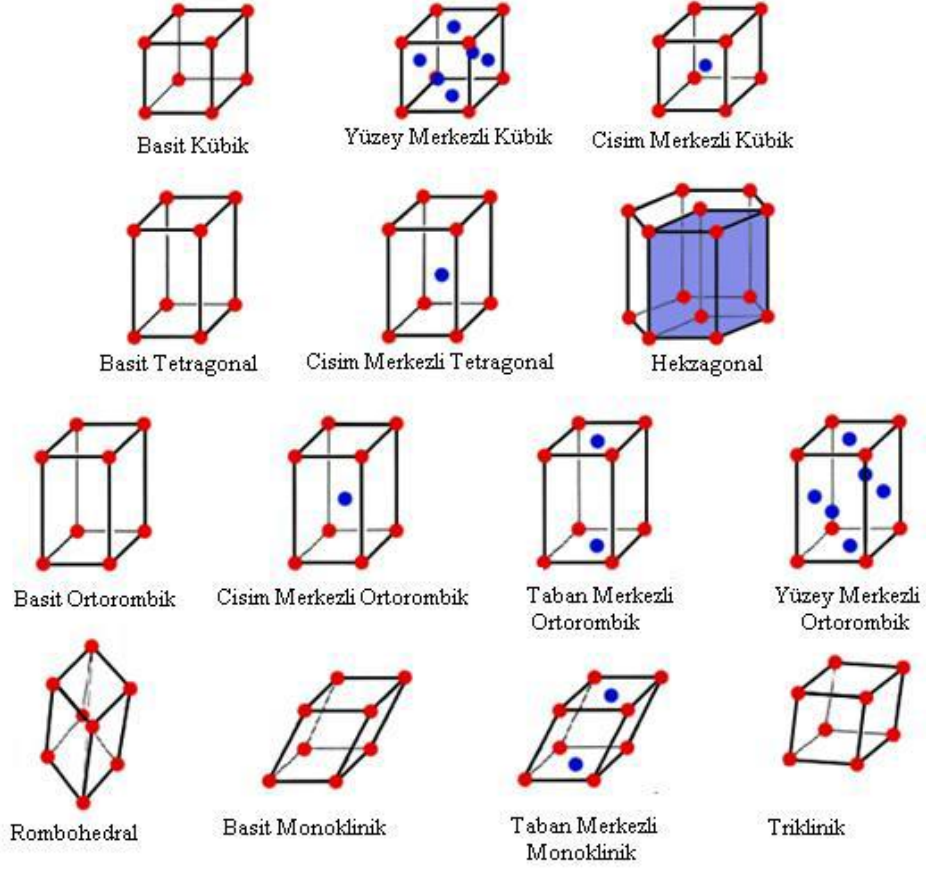
Şekil 1.1.2. Basit bir örgü örneği (Caferov 1998).

Böylece, her bir noktanın özdeş komşuluğa sahip olduğu noktaların düzenlenmesi sonucu örgü oluşur ve örgünün her düğüm noktasında bulunan atom veya atom gruplarına “baz” denir. Bazın uzayda tekrarlanması sonucu kristal yapı oluşur. Kristali, örgü ve baz diye adlandırılan iki ayrı parçadan meydana geldiğini düşünebiliriz. Yani sembolik olarak bir kristal yapı

$$\text{Kristal yapı} = \text{Örgü} + \text{Baz}$$

şeklinde ifade edilebilir.

Üç boyutlu uzayda örgü parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu ortaya çıkan ve farklı geometrik şekillere sahip kübik, hegzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere yedi adet kristal sistemi mevcuttur. Çizelge 1.1.1’de bu yedi adet farklı kristal sistemdeki örgü sayısı, Bravais örgüsü, eksenler ve eksenler arasındaki açılar verilmiştir. Bu yedi adet kristal sistemine ait toplam on dört farklı kristal örgü geometrisi bulunmaktadır (Şekil 1.1.3). Kübik kristal sistemine ait basit kübik, hacim (cisim) merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik olmak üzere üç farklı tipi mevcuttur. Tetragonal kristal sistemine ait basit tetragonal ve cisim merkezli tetragonal olmak üzere iki farklı tip vardır. Ortorombik kristal sistemine ait basit ortorombik, hacim merkezli ortorombik, yüzey merkezli ortorombik ve taban merkezli ortorombik olmak üzere dört farklı tip mevcuttur. Monoklinik kristal sistemine ait basit monoklinik ve taban merkezli monoklinik olmak üzere iki adet tip vardır.



Şekil 1.1.3. Kristal sistemleri için örgü tiplerinin birim hücreleri, Bravais hücreleri (Akyol 2011).

Katılarda kristal yapının anlaşılabilmesi için 18. yüzyıldan itibaren çok sayıda çalışmalar yapılmış olmakla beraber, ancak 1912’de Max von Laue’nin x-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğradığını bulmasından sonra bunun anlaşılması mümkün olmuştur. Daha sonra Sir Laurence Bragg ilk kez x-ışınlarından yararlanarak kaya tuzu kristalinin yapısını analiz ederek kristalin atomik yapısı ile ilgili önemli bir adım atmıştır. Böylelikle, araştırmacılar kristal örgüsünün yapısını yani a , b ve c örgü parametrelerinin açılarının belirlenmesini ilk başlarda kullandıkları x-ışınlarını kullanarak daha sonrada elektron ışınları ve nötron ışınları kırınımı yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır (Caferov 1998).

Çizelge 1.1.1. On dört farklı Bravais örgüsünün eksenlerinin ve açılarının özellikleri.

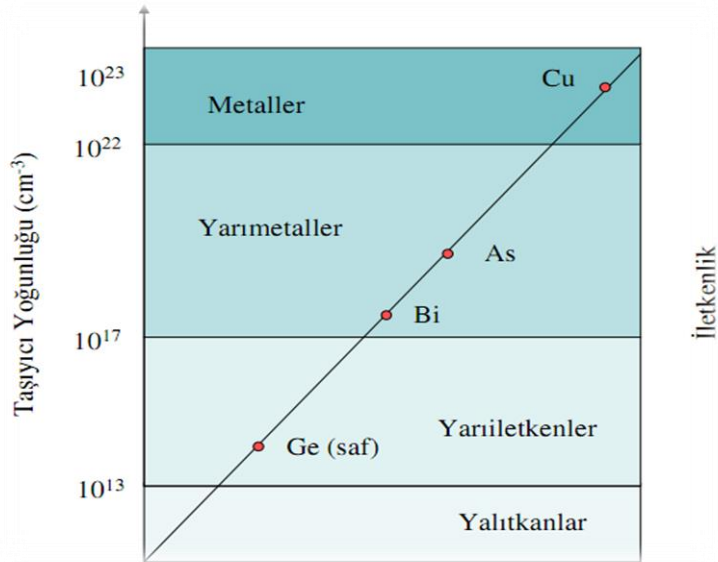
| Sistem | Örgü Sayısı | Bravais Örgüsü | Eksenler | Açılar |
|--------------------|-------------|---|-------------------|---|
| Kübik | 3 | Basit(P) Cisim Merkezli(I) Yüzey Merkezli(F) | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \theta = 90$ |
| Hegzagonal | 1 | Basit((P)) | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90$ $\theta = 120$ |
| Tetragonal | 2 | Basit(P) Cisim Merkezli(I) | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \theta = 90$ |
| Rombohedral | 1 | Basit(P) | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \theta = 90$ |
| Ortorombik | 4 | Basit(P) Cisim Merkezli(I) Yüzey Merkezli(F) Taban Merkezli(C) | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \theta = 90$ |
| Monoklinik | 2 | Taban Merkezli(C) Basit(P) | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90 \neq \theta$ |
| Triklinik | 1 | Basit(P) | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \theta \neq 90$ |

1.2. Yarıiletkenler

19. Yüzyılın başlarında yarıiletken malzemeler ile ilgili çalışmalar başlatılmış ve bu yıllarda çok sayıda yarıiletken materyaller keşfedilmiştir. Bu tarihten günümüze kadar yarıiletkenler üzerinde birçok çalışma yapılmış olup ve bu çalışmalara halen devam edilmektedir. Bu yapılan çalışmalara paralel olarak yarıiletken teknolojisinde inanılmaz bir gelişme olmuştur ve bugün optoelektronik ve elektronik devre elemanlarında da kullanılması katıhal fiziğinin 20. yüzyıl teknolojisine önemli oranda katkı sağlamıştır. Yarıiletken materyallerin küçük ve uzun ömürlü olmasından dolayı bugün elektronik devre elemanlarının neredeyse hepsinde yarıiletken malzemeler kullanılmaktadır (dedektör, transistör, diyot). Katıların önemli bir sınıfını oluşturan yarıiletken malzemeler, yaklaşık olarak 10^{-4} ile $10^7 \Omega\text{cm}$ arasında değişen elektriksel

özdeğerlerine sahiptir. Eelektrik iletkenliği bakımından, iletken maddeler ile yalıtkan maddeler arasında kalan materyallere “yarıiletken” denmektedir. Bunun sebebi, son yörüngelerinde dört tane değerlik elektronu taşımalarıdır. Normal şartlarda yalıtkan olan bu materyaller elektriksel gerilim, manyetik etki, ısı, ışık gibi bazı dış etkiler ve bazı geçiş elementlerinin belli miktarlarda bu maddelere katılanması ile maddede bulunan bir miktar değerlik elektronları serbest hale geçerek iletkenlik durumuna geçerler. Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında maddeler eski yalıtkan haline geri dönerler. Yarıiletken malzemelere safsızlıkların kontrol edilebilir şekilde eklenmesi, “katkılanma” olarak adlandırılır.

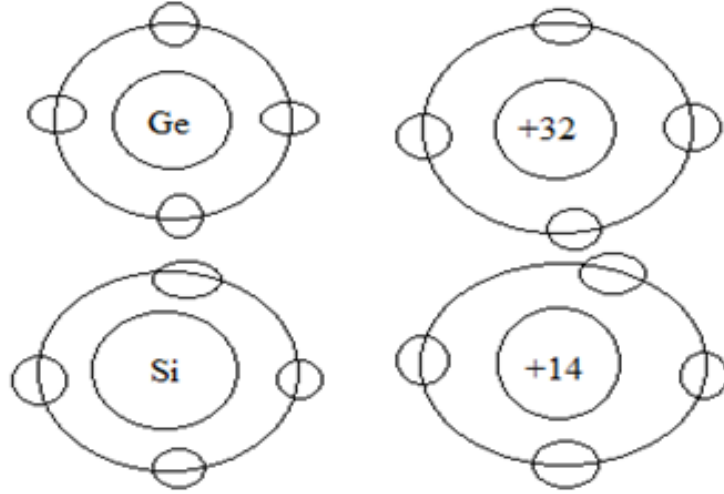
Yarıiletkenlerdeki safsızlık konsantrasyonu artıka öz direnç küçülür. Orijinal malzemenin safsızlığındaki ufak değişim, malzemenin elektriksel değişiminde büyük değişiklikler oluşturabilir. Yeterli katkılama ile yarıiletken materyaller neredeyse metaller kadar iletken olurlar. Yarıiletken malzemelerin elektrik özelliğinin üzerinde oynamamızın sebebi, bu malzemeleri elektronik aygıt araştırmalarda doğal seğenek haline getirmektir. Yarıiletkenler, elektriksel iletkenliği geçici veya kalıcı geniş aralıkta değiştirilebilen materyallerdir. Metallerin aksine sıcak ortamda daha iletken olmaları yarıiletken malzemelerin en belirgin özellikleridir. Metal, yarımetal ve yarıiletkenlerin yük taşıyıcıları Şekil 1.2.1’de gösterilmiştir. İdeal bir iletkenin öz direnci 10^{-6} cm-ohm ve yalıtkanın ki 10^{14} - 10^{22} cm-ohm arasındaki bölgeye düşer.



Şekil 1.2.1. İletken, yarıiletken ve yalıtkanların serbest taşıyıcı yoğunluğu.

(www.acikders.org.tr/pluginfile.php/1073/mod_resource/content/1/Bolum-12.pdf)

Özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler periyodik tablonun IVA grubunda bulunan ve tek tür atom içerdiklerinden dolayı saf yarıiletkenler olarak adlandırılan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) materyalleridir. Bu materyallerin son yörüngelerindeki elektron sayıları Şekil 1.2.2’de gösterilmiştir. Saf yani bileşik olmayan bu yarıiletkenlerin hepsi elmas yapısında kristalleşir.



Şekil 1.2.2. Germanyum ve Silisyum atomunun basitçe gösterilişi.

Yarıiletkenlerin diğer önemli bir sınıfını oluşturan, periyodik tabloda 3A-5A grup elementlerin bir araya gelerek oluşturdukları bileşik, yarıiletken materyallerdir (Çizelge 1.2.1). Bu grubun en iyi bilinen bileşikleri GaAs ve InSb’dir. Bu yarıiletken bileşikler ZnS yapısında kristalleşirler. Diğer bir grup yarıiletkenler ise periyodik tablonun 2B-6A grup elementlerinin bir araya gelerek oluşturdukları yarıiletken bileşiklerdir (Çizelge 1.2.1). Bu grubun en iyi bilinen ve diğer yarıiletkenlere göre bazı üstün özelliklerinden dolayı teknolojinin ve bilhassa bilimsel çalışmaların önemli araştırma odağı olan ZnO yarıiletken bileşiğidir.

Çizelge 1.2.1. Bileşik ve saf yarıiletkenler. (www.acikders.org.tr/pluginfile.php/1073/mod_resource/content/1/Bolum-12.pdf)

| | | III | IV | V | VI | VII |
|----|----|-----|----|----|----|-----|
| | | B | C | N | O | F |
| I | II | Al | Si | P | S | Cl |
| Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br |
| Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I |
| Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At |

↑
Tek atomlu
III-V Bileşik
Yarıiletkenler
GaAs, GaAlAs, InP

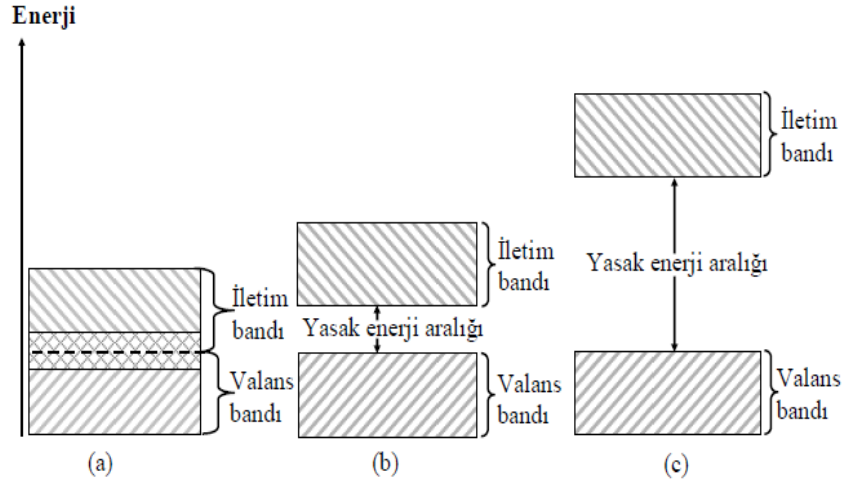
II-VI Bileşik Yarıiletkenler
ZnS, CdS

Yarıiletken malzemelerin geniş çeşitlilikleri teknolojinin hemen hemen her kademesinde kullanılmaktadır. Örneğin, yarıiletken malzemelerin gelişiminin ilk yıllarında saf halde bulunan germanyum yarıiletken materyali, trönsistor ve diyot için yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda ise temel halde bulunan silisyum yarıiletken materyali doğrultucu, entegre ve transistor devreleri için kullanılmıştır.

Teknolojinin gelişmesine paralel olarak iki-element, üç-element ve dört-element yarıiletken bileşikler geniş bir şekilde kullanılmıştır. Örneğin, GaAs ve GaP gibi iki-element bileşikler ışık yayan diyotların (LED) yapımında yaygındır.

Yarıiletken malzemeler yalıtkanlara çok benzemektedir. İletkenler ile yalıtkanları birbirinden ayıran en önemli özellik elektronların serbest hareket edebilmesi için aşmaları gereken bant aralığıdır. Yarıiletkenlerde, yalıtkanlarda olduğu gibi oda sıcaklığında çok az elektron iletim bandına geçecek ısısal enerjiye sahiptir. Bundan dolayı katkısız (saf) yarıiletkenler ile yalıtkan materyallere dışarıdan bir elektriksel alan uygulanmadığı takdirde benzer elektriksel özellikleri gösterirler. Yarıiletken malzemeleri, yalıtkan ve iletken maddelerden ayıran en önemli karakteristik özelliklerinden biri, valans bandının en yüksek enerji seviyesi ile iletim bandının en düşük enerji seviyesi arasında kalan ve elektronların bulunmadığı yasak enerji

aralığıdır. Yasak enerji aralığının büyüklüğü katıların sınıflandırılmasında önemli rol oynamaktadır (Şekil 1.2.3).



Şekil 1.2.3. a) İletkenlerin b) Yarıiletkenlerin c) Yalıtkanların yasak enerji aralığına göre bant yapıları (Mutlu 2010).

Metallerde valans bandı kısmen dolu olduğu için, değerlik elektronları katı malzeme içerisinde gezinerek metallerde iletkenliğe sebep olur. Yalıtkanlarda bu iki bant arasının geniş olması nedeni ile oda sıcaklığında valans bandında bulunan elektronların iletim bandına geçmeleri olanaksızdır. Yalıtkan malzemelere oranla yasak enerji aralığı daha dar olan yarıiletkenlerde ısı uyarılmalar sonucu valans bandında bulunan elektronlar iletim bandına geçerek iletkenliğe neden olur.

Mutlak sıcaklıkta ($T = 0$) yarıiletken malzemelerin elektronları, tamamen dolu bir valans bandını işgal ettiğinde ve iletim bandının tamamen boş olması ile yarıiletken malzemeler süper yalıtkan malzemeler gibi davranırlar. Tamamen dolu veya boş olan bantlarda malzemede serbest dolaşacak elektronlar bulunmadığı için her hangi bir iletkenlikten bahsedilemez. Ancak, sıcaklık $T = 0K$ 'den itibaren yükseltirse, en az yasak enerji aralığı kadar enerji kazanan elektronlar bulunduğu valans bandından iletim bandına geçerler. İletim bandına geçen elektronlar valans bandında hol veya deşik adı verilen boşluklar bırakırlar. Bu boşluklar valans bandında yer alan diğer elektronlar tarafından doldurulurlar ve boşluğu dolduran elektronlar geldikleri yerlerde yeni holler bırakırlar. Böylelikle holler ve elektronlar yer değiştirmiş olurlar. Bu durum devam ettikçe valans bandındaki holler ile iletim bandındaki elektronlar serbest taşıyıcı gibi

hareket ederek iletme katkıda bulunabilirler. Yani, yarıiletken malzemelerde elektrikselliğe hem holler hem de elektronlar katkıda bulunabilirler.

Yarıiletken malzemeler genel olarak dört temel kristal yapıya sahiptirler.

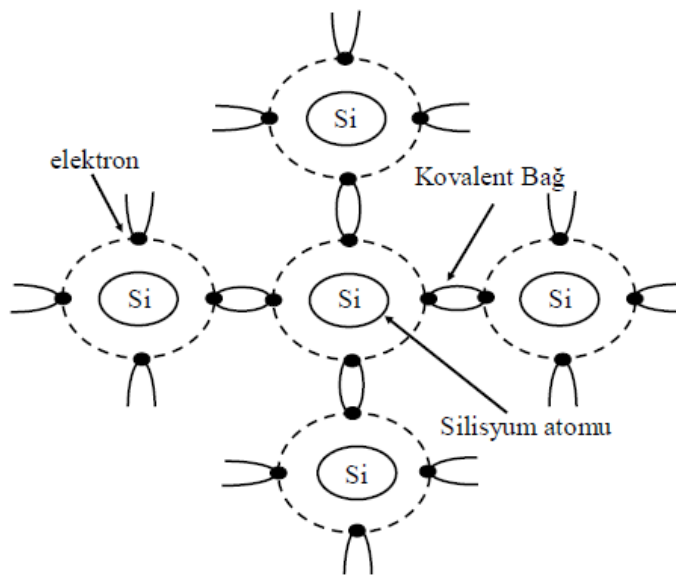
Bu kristal yapılar;

- ❖ Kübik elmas yapı (Ge, Si),
- ❖ Çinko belende yapı (InSb, GaAs, ZnS),
- ❖ Wurtzite yapı (CdS, ZnS),
- ❖ Kaya tuzu NaCl yapı (PbS, PbTe).

Yarıiletken malzemeler saflık derecelerine bağlı olarak has (saf) ve katkılı olmak üzere iki farklı grupta sınıflandırılır.

1.2.1. Saf yarıiletkenler

İçerisinde önemli oranda safsızlık ve kristal kusurlar içermeyen malzemelere saf yarıiletken malzemeler denir (Şekil 1.2.1.1). Katkısız yarıiletken bir malzemede mutlak sıcaklıkta yük taşıyıcıları yoktur, ancak sıcaklık arttıkça malzemede elektron-deşik (hol) çiftleri oluşur. Uygulanan sıcaklık taşıyıcıların çift olarak oluşmasını sağladığı için iletkenlik bandındaki elektronlar ile valans bandındaki deşiklerin sayıları birbirine eşittir. Kimyasal bakımdan bu yarıiletken materyallere, saf germanyum (Ge), silisyum (Si) ve selenyum (Se) gibi elementler örnek verilebilir.



Şekil 1.2.1.1. Katkısız (saf) yarıiletken oluşumu (Mutlu 2010).

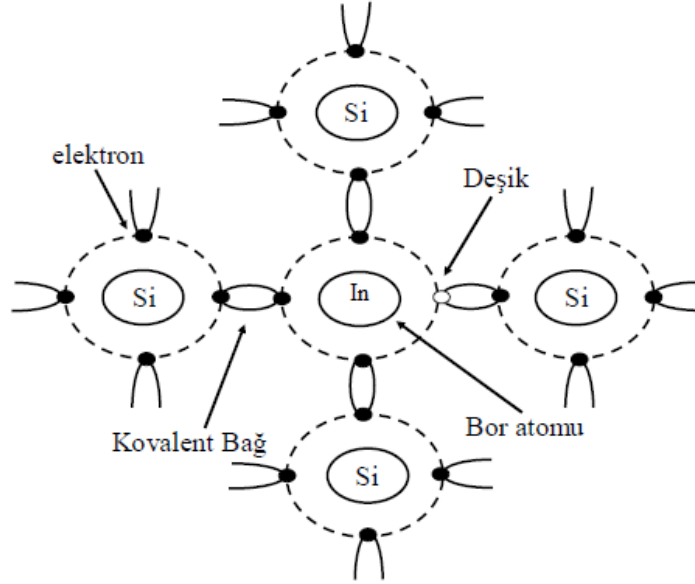
Has yarıiletken bileşiklere indinyum arsenit (InAs), silikon karbit (SiC) ve galyum arsenit (GaAs) örnek verilebilir. Düşük sıcaklıklarda yalıtkan davranan saf yarıiletkenlerde sıcaklığın artmasıyla valans bandında bulunan elektronlar ısıl titreşimlerden dolayı enerji alarak iletim bandına geçerek iletkenliğe katkı sağlarlar. Saf yarıiletkenler diyot, transistör ve güneş hücreleri gibi uygulamalarda kullanılır.

1.2.2. Katkılı yarıiletkenler

Has yarıiletkenlerin içerisine çok az miktarda yabancı atomlar katkılanarak suretiyle katkı yarıiletkenler elde edilir. Yani bir yarıiletken malzemenin yük taşıyıcılarının sayısı uygun yabancı atomların katkılanması ile artırılabilir. Saf yarıiletken malzemelerin uygun safsızlık atomları ile katkılanarak, istenilen taşıyıcı sayısı elde edilir. Oluşan bu malzemelere katkı yarıiletken malzemeler denir. Katkılı yarıiletkenlerin elektriksel ve optiksel özellikleri materyal içersine giren safsızlık atomlarının sayısına ve cinsine bağlıdır. Katkılanan bu yabancı atomlar malzemenin iletkenliğini belirler. Malzemeye katkılanan yabancı atom, malzemenin kendisine ait olan doğal enerji bant yapısını bozar ve malzeme içersinde kendine ait enerji bantları oluşturur. Buna göre yarıiletken malzemeye katkılanan yabancı atom elektron alarak (alıcı veya akseptör) iletkenliğe katkıda bulunursa p-tipi yarıiletken, yarıiletken malzemeye katkılanan yabancı atom ortama elektron verirse (verici veya donör) ve iletkenliğe katkı sağlarsa n-tipi yarıiletken ortaya çıkar. Yarıiletken malzemenin elektriksel özelliklerini değiştirmek için kristali oluşturan atomlardan bir kısmının yerine farklı ama uygun atomların yerleştirilmesi işlemine “katkılama” denir.

Saf Ge ve Si materyallerine, örgü yapısı bozulmayacak şekilde periyodik tabloda III. grup elementlerinden biri katkılандığı zaman p-tipi yarıiletken oluşur (Şekil 1.2.2.1). Örneğin, valans elektron sayısı dört olan IV. grup materyalleri olan saf Ge yarıiletken malzemenin üzerine periyodik tablonun III. grup elementi ve üç değerlikli olan İndiyum katkılanınca yarıiletken atomu ile katkı atomu arasında kovalent bağ oluşur. Katkılanan atomun son yörüngesinde üç elektron olduğu için bir bağda bir elektron eksik kalır. Atomlar boş kalan yörüngelerini doldurmak için kendilerine komşu olan Ge atomlarının birini kendilerine çeker ve bundan dolayı kendilerine çeken atomun yeri boş kalır. Boş kalan bu yere elektron boşluğu (deşik) denir. Oluşan bu boşluklar Ge

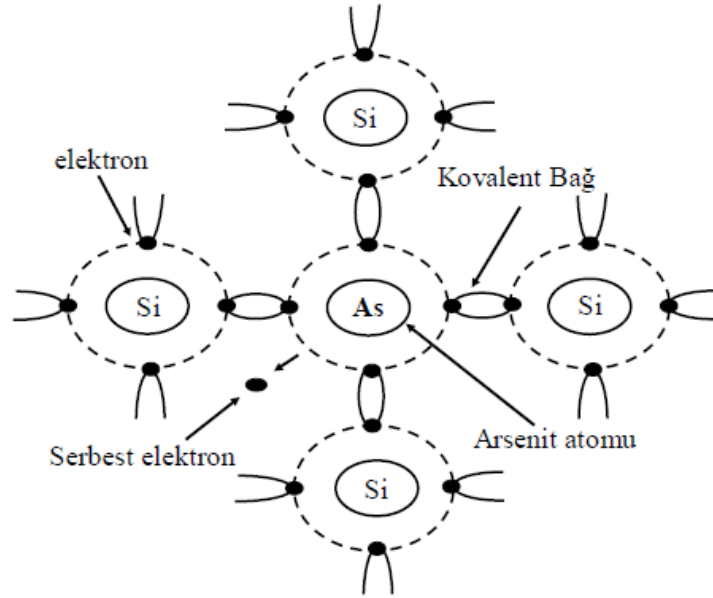
içindeki elektronlar tarafından doldurulmak suretiyle elektronların hareketine zıt yönde bir pozitif elektron boşlukların hareketi oluşur. p-tipi yarıiletken malzemelerde çoğunluk taşıyıcıları deşiklerdir.



Şekil 1.2.2.1. p-tipi yarıiletken oluşumu (Mutlu 2010).

Saf Ge ve Si yarıiletken malzemeye örgü yapısı bozulmayacak şekilde periyodik tablonun V. grup elementlerinden biri katkılandığı zaman n-tipi yarıiletken oluşur (Şekil 1.2.2.2). Benzer şekilde saf Ge materyali üzerine periyodik tablonun V. grup elementi olan Arsenik (As) katkılanıca, As atomunun beş elektronundan dördü komşusu olduğu Si atomlarının elektronları ile kovalent bağlarının kurulması için kullanılırken, geriye kalan beşinci elektron atoma diğerlerinden çok daha zayıf bağlanmış olması sonucu, kolaylıkla iletim bandına çıkabilecek durumdadır. Ortamdaki safsızlık elektronuna ait enerji düzeyleri o maddeye özgü iletim bandının biraz altında yer almaktadır. Donör düzeyinde bulunan elektronlar herhangi bir yolla kazandıkları ek enerji sonucu, bu çok küçük enerji barajını kolaylıkla geçerek iletkenlik bandına çıkabilirler. Bu elektronların geride bıraktıkları boşlukların ise, durağan haldeki As atomlarına bağlı bulunmaları nedeniyle elektriksel iletkenliğe herhangi bir katkıları yoktur. Düşük sıcaklıklarda beşinci elektron As atomunun etrafında bulunmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise bu elektron As etkisinden ayrılabilir ve sonra kristalde serbest bir şekilde dolaşabilir. n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk taşıyıcılar elektronlardır.

Katkılı yarıiletken malzemeler gün geçtikçe teknolojik açıdan daha bir önem taşımaktadır. Katkılama maddesi olarak daha çok geçiş elementleri tercih edilmektedir.



Şekil 1.2.2.2. n-tipi yarıiletken oluşumu (Mutlu 2010).

1.3. Geçiş Metalleri ve Genel Özellikleri

Periyodik tablonun üzerinde en çok çalışılan elementler d-bloğu geçiş metalleridir. Taş devrinden itibaren uygarlığın gelişmesine yardımcı olan demir (Fe) ve bakır (Cu) günümüzde de teknolojinin önemli ağır sanayisinde kullanılan metallerdir. Dahası titanyum uzay araçları endüstrisinde, vanadyum petrokimya endüstrisinde katalizör olarak kullanılır. Bunların yanı sıra dünya da % 0.1 oranında bulunan mangan günümüz teknolojisinin vazgeçilmez hammaddelerindedir. Örneğin, çelik ve pil üretiminde, demir yolu makasları ve kasalarının yapımında, ayrıca seramik sanayinde kullanılır. Geçiş metalleri bloğunda yer alan gümüş, platin ve altın, görünüşleri, az bulunmaları ve bazı yönlerde dayanıklı oluşları ile önem kazanırlar. Boyar madde üretiminde ve güneş ışığının elektriğe dönüştürülmesinde d-bloğu metallerinin bileşikleri tercih edilmektedir. Geçiş metalleri, d ve f orbitallerine elektronların girmesine karşılık gelen metallerdir. Periyodik cetvelin d bloğunda (B grubu) yer alan elementler geçiş metalleridir.

Çizelge 1.3.1. Periyodik tablo. (www.sosyal-bilgiler.com/ders-notlari/629-periyodik-elementler-tablosu-renkli.html)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|--|
| 1 H Hydrogen 1.00794 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He Helium 4.00260 | | | | | | | | | | |
| 3 Li Lithium 6.941 | 4 Be Beryllium 9.01218 | | | | | | | | | | | 5 B Boron 10.811 | 6 C Carbon 12.0107 | 7 N Nitrogen 14.00674 | 8 O Oxygen 15.9994 | 9 F Fluorine 18.99840 | 10 Ne Neon 20.1797 | | | | | | | | | | |
| 11 Na Sodium 22.98977 | 12 Mg Magnesium 24.3050 | | | | | | | | | | | 13 Al Aluminum 26.98154 | 14 Si Silicon 28.0855 | 15 P Phosphorus 30.97376 | 16 S Sulfur 32.066 | 17 Cl Chlorine 35.4527 | 18 Ar Argon 39.948 | | | | | | | | | | |
| 19 K Potassium 39.0983 | 20 Ca Calcium 40.078 | 21 Sc Scandium 44.95591 | 22 Ti Titanium 47.867 | 23 V Vanadium 50.9415 | 24 Cr Chromium 51.9961 | 25 Mn Manganese 54.93805 | 26 Fe Iron 55.845 | 27 Co Cobalt 58.93320 | 28 Ni Nickel 58.6934 | 29 Cu Copper 63.546 | 30 Zn Zinc 65.39 | 31 Ga Gallium 69.723 | 32 Ge Germanium 72.61 | 33 As Arsenic 74.92160 | 34 Se Selenium 78.96 | 35 Br Bromine 79.904 | 36 Kr Krypton 83.80 | | | | | | | | | | |
| 37 Rb Rubidium 85.4678 | 38 Sr Strontium 87.62 | 39 Y Yttrium 88.90585 | 40 Zr Zirconium 91.224 | 41 Nb Niobium 92.90638 | 42 Mo Molybdenum 95.94 | 43 Tc Technetium (98) | 44 Ru Ruthenium 101.07 | 45 Rh Rhodium 102.90550 | 46 Pd Palladium 106.42 | 47 Ag Silver 107.8682 | 48 Cd Cadmium 112.411 | 49 In Indium 114.818 | 50 Sn Tin 118.710 | 51 Sb Antimony 121.760 | 52 Te Tellurium 127.60 | 53 I Iodine 126.90447 | 54 Xe Xenon 131.29 | | | | | | | | | | |
| 55 Cs Cesium 132.90545 | 56 Ba Barium 137.327 | | | | | | | | | | | 72 Hf Hafnium 178.49 | 73 Ta Tantalum 180.9479 | 74 W Tungsten 183.84 | 75 Re Rhenium 186.207 | 76 Os Osmium 190.23 | 77 Ir Iridium 192.217 | 78 Pt Platinum 195.078 | 79 Au Gold 196.96655 | 80 Hg Mercury 200.59 | 81 Tl Thallium 204.3833 | 82 Pb Lead 207.2 | 83 Bi Bismuth 208.98038 | 84 Po Polonium (209) | 85 At Astatine (210) | 86 Rn Radon (222) | |
| 87 Fr Francium (223) | 88 Ra Radium (226) | | | | | | | | | | | 104 Rf Rutherfordium (261) | 105 Db Dubnium (262) | 106 Sg Seaborgium (263) | 107 Bh Bohrium (264) | 108 Hs Hassium (265) | 109 Mt Meitnerium (268) | 110 Uun Ununium (269) | 111 Uuu Ununium (272) | 112 Uub Ununium | | | | | | | |
| | | 57 La Lanthanum 138.9055 | 58 Ce Cerium 140.116 | 59 Pr Praseodymium 140.90765 | 60 Nd Neodymium 144.24 | 61 Pm Promethium (145) | 62 Sm Samarium 150.36 | 63 Eu Europium 151.964 | 64 Gd Gadolinium 157.25 | 65 Tb Terbium 158.92534 | 66 Dy Dysprosium 162.50 | 67 Ho Holmium 164.93032 | 68 Er Erbium 167.26 | 69 Tm Thulium 168.93421 | 70 Yb Ytterbium 173.04 | 71 Lu Lutetium 174.967 | | | | | | | | | | | |
| | | 89 Ac Actinium (227) | 90 Th Thorium 232.0381 | 91 Pa Protactinium 231.03688 | 92 U Uranium 238.0289 | 93 Np Neptunium (237) | 94 Pu Plutonium (244) | 95 Am Americium (243) | 96 Cm Curium (247) | 97 Bk Berkelium (247) | 98 Cf Californium (251) | 99 Es Einsteinium (252) | 100 Fm Fermium (257) | 101 Md Mendelevium (258) | 102 No Nobelium (259) | 103 Lr Lawrencium (262) | | | | | | | | | | | |

d-bloğu elementleri, s-bloğunun aktifliği yüksek metalleri ile aktifliği düşük metalleri arasında yani 2A ile 3A grubu arasında bulunan ve bileşiklerinde birden fazla değerlik alabilen d yörüngelerinin kısmen ya da tam dolması ile oluşan B grubu metallerdir. Aynı zamanda metallere arasında geçiş temsil ettikleri için geçiş metalleri olarak da adlandırılırlar. Periyodik sistemin üzerinde en çok çalışılan elementleri ve bilimsel çalışmalarda en çok tercih edilen elementler d-bloğu geçiş metallere dir. Bunun bir nedeni diğer metallere göre geçiş metallerin son yörüngelerinde bulunan orbitallerin yarı dolu olma olasılığının fazla olması ki bu nedenden dolayı geçiş metallerin manyetizmaya katkıları daha büyük olur. Örneğin, bazı atomların iç yörüngelerinde (alt kabuklarında) dolmamış olanlar varsa örneğin 3d geçiş elementleri (Fe, Co, Ni, Mn) ve 4f nadir toprak elementlerinde (Ce, Sm, Gd) olduğu gibi bu dolmamış alt kabuklarından dolayı kuvvetli manyetik momente yani mıknatıslanmaya sahiptirler. Geçiş metallerin elektronik konfigürasyonu yapıldığında son yörüngelerdeki elektronlar hep d orbitalleriyle sonlanır ve tepkimelere giren elektronlar bu son yörüngede bulunan elektronlardır. d-bloğu geçiş elementlerinin 2B ve 3B dışındaki gruplarda oldukça çeşitli değerlik elektron sayıları göstermektedir. Çünkü d bloğunda bulunan elementler çeşitli şekillerde bağ oluşturma özelliğine sahiptirler. Periyodik tablodan (Çizelge 1.3.1) da görüldüğü gibi elementlerin yarısından fazlası geçiş metalleri oluşturur. d

orbitali beş orbitale sahiptir ve her orbitalde iki elektron bulunup d bloğunun her sırasında on geçiş elementi vardır. d orbitallerine elektronların girmesine temel geçiş metalleri veya birinci sıra geçiş metalleri, f orbitallerine elektronların girmesine ise iç geçiş metalleri denir. Bu elementlerin tümü metal olup elektriği iyi iletirler. A gruplarında olduğu gibi 3B-7B, 1B ve 2B gruplarında bulunan birinci sıra geçiş metalleri bir birine benzerler. 8B grubunda birinci sırada bulunan metaller periyodik cetvele göre düşey sırada değil yatay sırada benzerlik gösterirler. Örneğin, 8B grubunda birinci sırada bulunan demir, kobalt ve nikel demir grubu; osmiyum, iridyum ve platin, platin grubu olarak, üçlü gruplar halinde birbirlerine benzerler. Ayrıca geçiş metalleri sertlikleri, yüksek yoğunlukları, iyi ısı iletkenlikleri, yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptirler. Geçiş metallerinin sert, kırılğan, erime noktalarının yüksek olması, dolmamış d orbitallerinin birbirine yaklaşarak kovalent bağlar yapmalarından ileri gelmektedir. Geçiş metallerinin yükseltgenme basamakları birbirinden farklıdır (Çizelge 1.3.2). Çizelge 1.3.2’de görüldüğü gibi her sıranın ortalarındaki metallerin yükseltgenme basamakları en yüksektir. Örnek olarak birinci sıra geçiş metallerinden skandiyumun yükseltgenme basamağı +3 iken sağa doğru gidildiğinde artarak manganda en yüksek +7 basamağını alır. Sonra azalarak çinkoda +2 olur.

Aynı özellik, ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde de gözlenir. Yükseltgenme basamaklarının belli bir gruptan sonra azalmasının nedeni, d orbitallerinin enerjisinin s orbitali enerjisinden daha düşük olmasıdır. Bunun sonucu olarak bağlanmaya katılan d orbitali sayısı arttığından elektron vermesi zorlaşır. Geçiş metalleri gruplarında aşağıya doğru inildikçe yükseltgenme sayısı artar. Örneğin, 8B grubu birinci sırada yer alan demir grubu metalleri +2, +3 yükseltgenme basamağında bulunurken, üçüncü sıra platin grubu elementlerinden +8 yükseltgenme basamağına kadar çıktığı görülmektedir. Çünkü aşağı doğru inildikçe s orbitali elektronları sabit kalırken d orbitali elektronlarının sayısının artması daha fazla elektron verilmesine neden olur. Geçiş metallerinin koordinasyon sayıları, hacim merkezli kübik ve en sıkı istiflenme oranı olan hegzagonal sistemde kristallendiklerinden yüksektir. Elektronların belirli yerlerde olmaması, atomlar üzerinde kolaylıkla kaymasına dolayısıyla elektrik iletkenliğinin iyi olmasına neden olmaktadır. Geçiş ve iç geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri ile atom yarıçapları arasındaki ilişki, genel modelden biraz farklıdır. Geçiş elementlerinde elektronlar en dış enerji seviyelerindeki orbitalleri değil bir içteki d orbitallerini

doldururlar. Böylece çekirdek yükünün, atom yarıçapını tayin eden en dış kabukta yer alan elektronlar üzerine çekim etkisi içteki elektronların perdeleme etkisi ile azaltır. Bu nedenle, geçiş elementleri serisinde atom yarıçapındaki küçülme hızı duraklar ve serinin sonuna doğru d alt kabuğunun dolması tamamlanırken yarıçap tekrar artmaya başlar.

Geçiş metallerinin d orbitalleri genellikle tam dolu olmadığından, geçiş metalleri ve bileşikleri paramanyetiktir. Demir, mangan, kobalt ve nikel metalleri 3d orbitalindeki elektronları yönlendirdiğinden diğer metallere göre daha fazla paramanyetik özellik gösterirler. Böyle maddelere ferromanyetik maddeler denir. Paramanyetizma ve ferromanyetizma sürekli manyetik dipol gerektiren malzemelerdir.

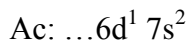
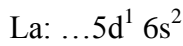
Çizelge 1.3.2. Geçiş metallerinin yükseltgenme basamakları (Akyol 2011).

| | | | | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| +3 | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 | +1 | +2 |
| | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +2 | |
| | +4 | +4 | +4 | +4 | +4 | +4 | | | |
| | | +5 | +5 | +5 | +6 | | | | |
| | | | | +6 | | | | | |
| | | | | +7 | | | | | |
| Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
| +3 | +4 | +3 | +3 | +4 | +3 | +3 | +2 | +1 | +2 |
| | | +5 | +4 | +6 | +4 | +4 | +3 | +2 | |
| | | | +5 | | +5 | +6 | +4 | +3 | |
| | | | +6 | | +6 | | | | |
| | | | | | +7 | | | | |
| | | | | | +8 | | | | |
| La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |
| +3 | +4 | +4 | +2 | +3 | +2 | +2 | +2 | +1 | +1 |
| | | +5 | +3 | +4 | +4 | +3 | +3 | +3 | +2 |
| | | | +4 | +5 | +5 | +4 | +4 | | |
| | | | +5 | +6 | +6 | +6 | | | |
| | | | +6 | +7 | +7 | | | | |

Geçiş metalleri beyaz ışığın bazı kısımlarını absorbladıklarından (soğurma) renklidirler. Çünkü soğurulan ışığın tamamlayıcısı olan diğer renkler göz tarafından görülür. Örnek olarak beyaz ışığın mavi kısmını soğuran bir madde, onun tamamlayıcısı olan kırmızı rengi verir. Bunun sebebi d orbitalinden alınıp verilen elektronlar ile ilgilidir. İyon metalin yük yoğunluğunu etkilediğinden, d orbitalleri enerji bakımından farklı enerji seviyelerine ayrılırlar. Düşük enerji seviyesinde bulunan elektron, enerji aldığı anda, bu enerjiyi kullanarak bir üstte bulunan yüksek enerji seviyesindeki orbitale atlar. Almış olduğu enerjiyi kullanan elektron tekrar eski enerji seviyesine dönerken, soğurduğu enerjiyi ışık enerjisi olarak geri verir. Birden fazla d orbitalindeki elektronlar bu olaya dahil oluyurlarsa, birden fazla renk bandı meydana gelir. Bundan dolayı, geçiş elementlerinin bileşikleri genellikle renklidir. Geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri bir periyot boyunca baş grup elementlerinin ki kadar hızlı artmaz. İç geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri ise hemen hemen sabit kalır. Çünkü elektronlar iki alt tabakaya girerler. Geçiş metallerine, Lantanit ve Aktinitler de dahildir.

1.3.1. Lantanitler

3B grubu metalleri skandiyumdan itriyuma, lantandan lütesyuma, aktinyumdan lavrensiyuma kadar olan elementleri içine alan gruptur. 3B grubu metali olan lantan ve lantandan sonra gelen on beş element lantanitler ya da doğada nadir olarak bulduklarından dolayı nadir toprak elementleri olarak da isimlendirilir. Lantan (La) ve Aktinyum (Ac) elementlerinin elektronik konfigürasyonları aşağıda belirtildiği gibidir:



Bu elektronik konfigürasyon dağılımına göre lantanitlerde d^1 orbitaline bir elektron yerleştikten sonra gelen elektronlar iki alt tabaka olan 4f orbitallerini, aktinitlerde ise 5f orbitallerini doldururlar. Lantanit ve aktinitlerde elektronlar iki alt tabakayı doldurduklarından, elementlerin özellikleri pek fazla değişmez. Lantanit ve aktinitlerde elektronlar, Aufbau kuralına göre düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine doğru orbitallere yerleşirler. Eğer baş ve orbital kuantum sayıları toplamı $(n+1)$ aynı ise, elektron baş kuantum sayısı küçük olan orbitale yerleşir. Yani, lantandan

sonra gelen 58 numaralı seryumun elektron dağılımı, Xe: $4f^2 6s^2$ düzeninde; 64 numaralı gadolinyumun Xe: $4f^7 5d^1 6s^2$; 65 numaralı terbiyumun Xe: $4f^9 6s^2$ düzenindedir. Çizelge 1.3.1.1’de lantanit metallerinin bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.3.1.1. Lantanit metallerin bazı özellikleri (Kittel 1996).

| Element | Sembol | Atom No | Elektron Dağılımı | Yükseltgenme Sayısı | İyon Elektron Dağılımı | | |
|------------|--------|---------|-------------------------|---------------------|------------------------|----------------|----------------|
| | | | | | 2 ⁺ | 3 ⁺ | 4 ⁺ |
| Lantan | La | 57 | Xe: $5d^1 6s^2$ | +3 | | Xe | |
| Seryum | Ce | 58 | Xe: $4f^2 6s^2$ | +3,+4 | | Xe: $4f^1$ | Xe |
| Prasedyum | Pr | 59 | Xe: $4f^3 6s^2$ | +3,+4 | | Xe: $4f^2$ | Xe: $4f^1$ |
| Neodyum | Nd | 60 | Xe: $4f^4 6s^2$ | +2,+3,+4 | Xe: $4f^4$ | Xe: $4f^3$ | Xe: $4f^2$ |
| Prometyum | Pm | 61 | Xe: $4f^5 6s^2$ | +3 | | Xe: $4f^4$ | |
| Samaryum | Sm | 62 | Xe: $4f^6 6s^2$ | +2,+3 | Xe: $4f^6$ | Xe: $4f^5$ | |
| Europyum | Eu | 63 | Xe: $4f^7 6s^2$ | +2,+3 | Xe: $4f^7$ | Xe: $4f^6$ | |
| Gadolinyum | Gd | 64 | Xe: $4f^7 5d^1 6s^2$ | +3 | | Xe: $4f^7$ | |
| Terbiyum | Tb | 65 | Xe: $4f^9 6s^2$ | +3,+4 | | Xe: $4f^8$ | Xe: $4f^7$ |
| Disprosyum | Dy | 66 | Xe: $4f^{10} 6s^2$ | +3,+4 | | Xe: $4f^9$ | Xe: $4f^8$ |
| Holmiyum | Ho | 67 | Xe: $4f^{11} 6s^2$ | +3 | | Xe: $4f^{10}$ | |
| Erbiyum | Er | 68 | Xe: $4f^{12} 6s^2$ | +3 | | Xe: $4f^{11}$ | |
| Tulyum | Tm | 69 | Xe: $4f^{13} 6s^2$ | +2,+3 | Xe: $4f^{13}$ | Xe: $4f^{12}$ | |
| İterbiyum | Yb | 70 | Xe: $4f^{14} 6s^2$ | +2,+3 | Xe: $4f^{14}$ | Xe: $4f^{13}$ | |
| Lütesyum | Lu | 71 | Xe: $4f^{14} 5d^1 6s^2$ | +3 | | Xe: $4f^{14}$ | |

Lantanitler genellikle bileşiklerinde +3 yükseltgenme basamaklarında bulunurlar. 6s orbitalindeki iki elektronu verdikten sonra d veya f orbitallerinden de birer elektron verirler. Nadir toprak elementleri günümüzde ileri teknoloji gerektiren birçok endüstriyel ürünlerin yapısına girerek, kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Bu elementler metalürji sanayisinde çeliğin dayanıklılığını ve ısı kararlılığını artırmada, seramik ve cam sanayisinde kullanılan yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretiminde önemli bir yere sahiptir. Gadolinyum, demir, krom gibi metallerle alaşım direncinin artırılmasında, CD yapımında, süper iletkenliklerde ve bileşikleri renkli televizyon tüplerinde kullanılır.

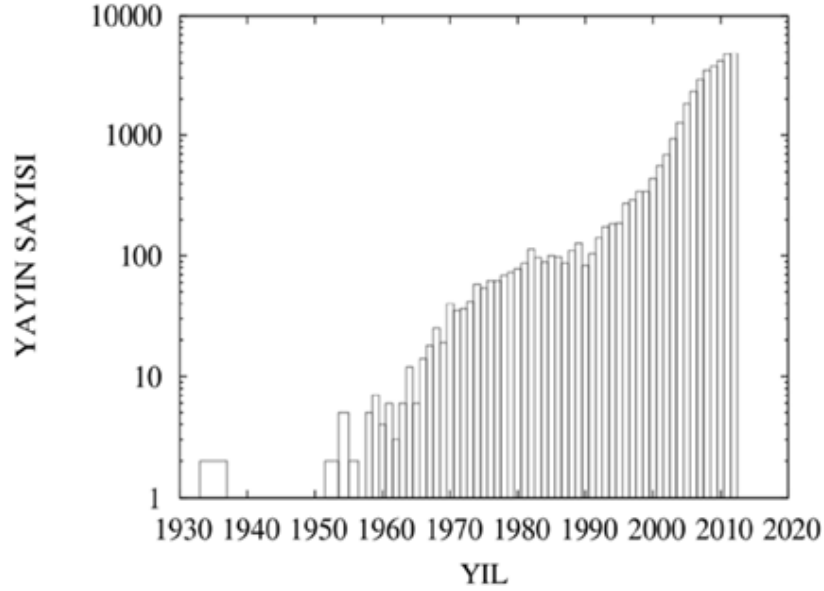
1.4. Yarıiletken Çinko Oksit (ZnO) Bileşiğinin Temel Bazı Özellikleri

Çinko oksit, formülü ZnO olan, periyodik tablonun sırasıyla IIB ve VIA grubuna ait olan çinko ve oksijen atomlarının bir araya gelerek oluşturdukları inorganik yarıiletken bileşiğidir. ZnO yer kabuğunda mineral çinko taşı olarak bulunmasına rağmen ticari olarak kullanılan ZnO'nun çoğu sentetik bir biçimde üretilmektedir. Son yıllarda, oldukça fazla önem kazanan yasak enerji aralıkları geniş olan yarıiletkenler, mor ötesi (UV) bölgede çalışan lazer diyot (LD), ışık yayan diyot (LED) ve yüksek kapasitede veri saklama ihtiyacı gibi uygulamalara cevap verdiklerinden dolayı tercih edilmişlerdir. Yasak enerji aralığı geniş olan yarıiletkenler, genellikle periyodik tablonun IIB-VIA grubuna ait bileşik yarıiletkenler olmakla beraber çoğunlukla wurtzite kristal yapısına sahip olup iyonik veya kovalent bağlanma yapabilirler. IIB-VIA bileşikleri oluşurken II. grup elementlerinden olan Zn, Cd ve Hg VI. grup elementlerinden olan O, S, Se ve Te elementleri ile on iki tane ikili bileşik oluştururlar. Bunlardan bazılarına CdO, ZnO, CdS ve ZnS örnek verilebilir. Bu ikili bileşiklerin yanı sıra bu element atomları ile üçlü, dörtlü hatta beşli bileşiklerde oluşturulabilir. Yasak enerji aralıklarının geniş (1,8 - 4 eV) olmasından dolayı bunlar teknolojide ve özellikle bilimsel çalışmalarda çok tercih edilmektedir. Örneğin yüksek enerjili radyasyon dedektörlerinde, kızıl ötesi dedektörlerde, çeşitli diyotlarda, güneş pilleri ve lazerler gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır. 300K sıcaklığında IIB-VIA grubunun oluşturdukları bazı yarıiletken bileşikleri, enerji aralıkları ve iletkenlikleri Çizelge 1.4.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.4.1. 300K sıcaklığında bazı IIB-VIA bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri.

| Materyal | İletkenlik Tipi | Yasak Enerji Aralığı (E_g(eV)) |
|-----------------|------------------------|--|
| CdS | N | 2,42 |
| CdSe | N | 1,74 |
| ZnO | N | 3,2 |
| ZnTe | P | 2,25 |

Çizelge 1.4.1’de görüldüğü gibi en geniş yasak enerji aralığına sahip olan ZnO, sahip olduğu piezoelektrik, optik ve elektrik özelliklerinden dolayı elektro-optik uygulamalarında ışık yayan lazer diyotlar (LD) ile ışık yayan diyotlarda (LED) umut veren bir malzeme olarak öngörülmektedir. Bu uygulamalar bağ kuvvetinin oldukça kuvvetli olması yüksek sıcaklıklarda çalışılabilen yüksek güç transistörlerinde kullanılmasını da sağlar. Birçok aygıtın yapımında kullanılabilen ve diğer yarıiletken bileşiklere göre sahip olduğu üstün özelliklerden dolayı 1935 yılından günümüze kadar araştırılan bir malzemedir. Son zamanlarda, ZnO yarıiletken malzemeye büyük ilgi duyulması yayınlanan makalelerden de anlaşılmaktadır (Şekil 1.4.1).



Şekil 1.4.1. Başlığında ZnO terimi geçen makale sayısının yıllara göre değişimi. (<http://www.scopus.com>)

Potansiyel olarak birçok yeni uygulama alanı olan ZnO yarıiletken bileşiklerin günümüzde birçok teknolojik uygulama alanları bulunmaktadır. Bu uygulama alanlarını:

- ❖ Akustik dalga cihazları,
- ❖ Düz panelli diyotlar,
- ❖ Kimyasal sensörler,
- ❖ ZnO nanorad aygıtlar,
- ❖ Biyo algılayıcılar,
- ❖ Gaz algılayıcılar,

- ❖ Güneş pilleri,
- ❖ İletkenlik elektrotları,

şeklinde sıralıyabiliriz.

ZnO yarıiletken inorganik bileşiğinin toz hali, çok sayıda materyal ve plastik, seramik, cam, çimento, yağ, merhem, yapışkan, araba tekerlekleri, deri sızdırmazlık malzemeleri, boya maddesi ve piller gibi malzemelerin yapımında bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Diğer geniş yasak enerji aralıklı yarıiletken bileşiklere göre ZnO yarıiletken bileşiğinin sahip olduğu bazı üstün özelliklerinden dolayı daha fazla ilgi gösterilmektedir.

ZnO yarıiletken bileşiğinin yasak enerji aralığının geniş olması kısa dalgaboyundaki optoelektronik uygulamalarda, ışık yayan aygıtlarda, diyot lazerler gibi aygıt tasarımlarda gelecek vaad eden bir materyaldir. Bu anlamda bir çok uygulama alanında ticari anlamda geliştirilmiş ve oldukça fazla ilgi gösterilen bir yarıiletken olan GaN'a göre sahip olduğu üstün özellikleri:

- ❖ Yüksek kalitede ZnO, düşük kusur konsantrasyonlu büyütülebilir,
- ❖ Yüksek kalitede ZnO, homoepitaxial ZnO film büyütme için değerli,
- ❖ ZnO, oda sıcaklığında bağlı eksitondan dolayı çok güçlü mor ışık yayınlaması,
- ❖ ZnO, mor ışık gibi çok net tek renkli ışık yayabilmesi

olarak sıralanabilir.

ZnO yarıiletken bileşiğinin bazı avantajlı özelliklerini büyük ekiston bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olması, parçacık radyasyonuna bilinen en dayanıklı malzeme olması (Akyol 2010), iyi geçirgenlik, yüksek elektron mobilitesi ve geniş bant aralığına sahip olması olarak sıralayabiliriz. ZnO'in bu özelliklerinden dolayı sürekli ilgi odağı olmuş ve uzun zamandır araştırılan bir malzemedir. Çizelge 1.4.2'de ZnO'nun çeşitli özellikleri verilmektedir.

Çizelge 1.4.2. ZnO yarıiletken bileşiğinin bazı özellikleri.

| Saf ZnO Bileşiği | |
|--|--|
| Molekül formülü | ZnO |
| Yoğunluğu | 5.65-5.68 g/cm ³ |
| Erime sıcaklığı | 1975°C |
| Kaynama sıcaklığı | 2360°C |
| Yasak enerji aralığı | 3.3 eV (direk) |
| Isıl iletkenliği | 25.2 W/mK |
| Yarıiletken tipi | N-tipi |
| Elektriksel direnci | 10 ⁻³ -10 ² Ωm |
| Kristal yapısı | Hegzagonal Wurtzite,Zinc-blend veya Kayatuzu |
| Örgü sabitleri (oda sıcaklığında) | a = 3.250Å,c = 5.260Å, c/a =1.60 |
| Optik geçirgenliği | % 80-% 90 |
| Element yüzdesi | Z elementi % 80.34,O elementi % 19.66 |
| Statik dielektrik sabiti | 8.656 |

Çinko oksit, çeşitli bilimsel alanlarda çok tercih edilen ve çok fonksiyonlu bir materyaldir. Çinko oksit bileşiği ile hazırlanan filmler yüksek elektriksel iletkenliğe, yüksek geçirgenliğe sahiptir ve görünür bölgedeki yansımalarından dolayı metal oksit yarıiletkenleri arasında en çok tercih edilen materyaldir. Düşük dirençli ZnO filmler, III. grup elementleri olan Al, Ga, In veya VII. grup elementleri olan F gibi elementler ile katkılanarak elde edilirler. ZnO'nin elektriksel özelliklerini anlamak ve mükemmel bir özelliğe sahip malzeme elde etmek için, ZnO'da oluşan kusurları incelemek gerekir. Organik ve inorganik asitler ve bazlar ile raksiyona girebilen ZnO amfoterik bir bileşik

olup, bunun yanı sıra hem alkaliler hem de amonyak çözeltisi içersinde çözünerek çinko asetat oluşturabilen bir bileşiktir (Toplan 1998).

1.4.1. Çinko oksit bileşiğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Saf ZnO, oda sıcaklığında beyaz renktedir. Ancak, 300°C'ye kadar ısıtıldığında rengi beyazdan sarıya döner. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ZnO bileşiği sarı, yeşil, kahverengi ve kırmızı gibi farklı renklere dönüşebildiği için bu bileşiğe ‘‘termokromik’’ de denir. Çinko oksit soğutulmaya bırakıldığında tekrar kendi rengi olan beyaz toza döner. Kristal yapıdaki % 0.02 ve 0.03 oranındaki boşluklardan dolayı bu renk farklılıkları oluşmaktadır. Tek veya üç değerlikli bir atom, çinko oksit bileşiği içine girdiğinde bileşik yarıiletken özelliğini devam ettirir. Çinko oksit suda ve alkolde neredeyse çözülmez ancak hidroklorik asit gibi çoğu asitlerde çözünmektedir. ZnO bileşiğinin ne kadar kararlı bir yapıda olduğunu sadece, 1975°C'de çinko buharı ve oksijene çözünerek görülebilir. ZnO'in bozulma sıcaklığı yaklaşık olarak 1975±25°C'dir. ZnO bileşiğinin yoğunluğu (ρ) 5.65-5.68 g/cm³, erime sıcaklığı 1975°C, ısı iletkenliği 25.2 W/mK ve oda sıcaklığında yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 3,5 eV olan bir bileşiktir. ZnO'in kısmı buharlaşması 1300°C'nin üzerinde meydana gelir. 1458°C'nin üzerinde buhar basıncı artar ve 1500°C'de buhar basıncı 12 mmHg ve 1700°C'de 760 mmHg'ya ulaşır. ZnO yüksek elektriksel iletkenliğe, görünür bölgede yaklaşık olarak % 80-% 90 optik geçirgenliğe ve 10⁻³-10² Ω m değerleri arasında bir elektriksel özdirence sahiptir.

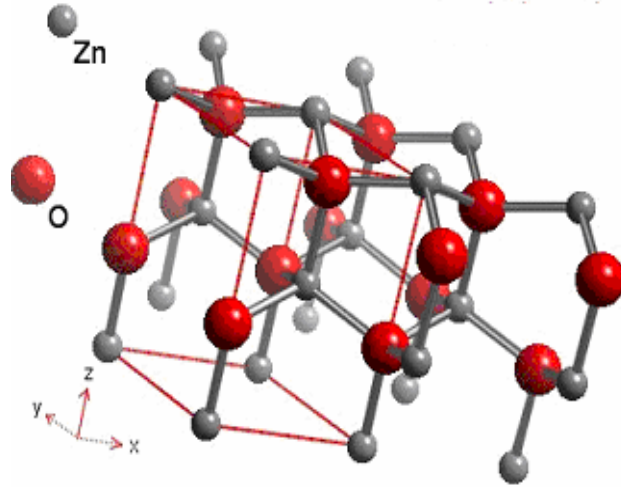
Örgüdeki O boşluklarından ve araya girmiş Zn atomlarından kaynaklanan stokiyometrik sapma sonucu ZnO yarıiletken malzemeler n-tipi elektriksel iletkenlik göstermektedir (Bilgin 2003). Al, Ga ve In gibi III. grup elementleri ve Cl, I gibi VII. grup elementlerin ZnO bileşiğine katkılanılarak bileşiğin n-tipi iletkenlik değerleri artırılabilir. III. grupta yer alan elementler katkılanma esnasında Zn atomlarının yerlerine geçmeye, VII. grupta yer alan elementler ise O atomunun yerine geçmeye çalışmaktadır.

ZnO yarıiletken bileşiğinin elektronik yapısı, tamamen dolu bir 2p (O⁻²) bandı ve boş bir 4s bandı (Zn⁺²) içermektedir. Yasak enerji aralığına sahip olan yarıiletken bileşik ZnO, optik aygıtlar ve elektronik aygıtlar için ideal bir malzemedir. Bu tür

büyük yasak enerji aralığına sahip malzemeler kullanılarak üretilen aygıtlar yüksek kırılma voltajına ve düşük gürültüye sahip olurlar. Bunun yanı sıra üretilen bu aygıtlar yüksek sıcaklıkta ve yüksek güçlerde çalıştırılabilirler. Çinko oksit yarıiletken bileşiminin sahip olduğu elektronun enerji dağılımı düşük elektriksel alanda fazla değişime uğramaz. Çünkü bileşiğe uygulanan düşük elektriksel alandan fazla enerji almazlar ve dolayısıyla elektron mobiliteleri (hareketlilik) ile belirlenilen saçılma oranı fazla bir değişim göstermeyecektir. Yüksek elektriksel alanda elektronların dengede olduğu enerji düzeylerinden saparak daha uzak değer olan enerji düzeylerine sapacaktır. Dolayısıyla, elektronların sürüklenme hızları, kararlı durumda oldukları sürüklenme hızlarından daha büyüktür ve bu özellikler göz önünde tutularak yüksek frekansa sahip aygıtlar tasarlamak mümkündür.

1.4.2. Çinko oksit yarıiletken bileşiminin kristal yapısı

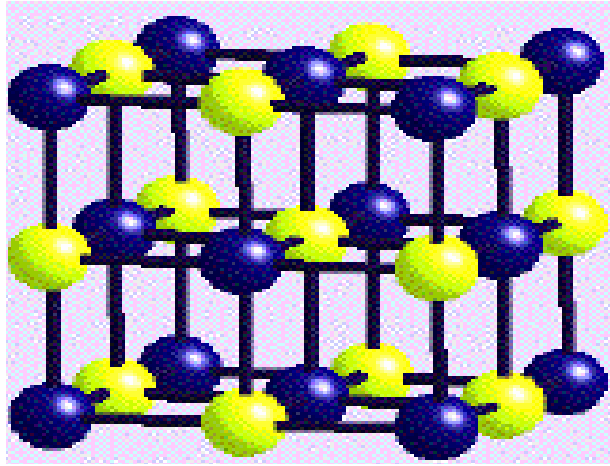
IIB grubu elementlerinden çinko (Zn) atomu ile VIA grubu elementlerinden oksijen (O) atomunun kimyasal tepkimesi sonucu oluşan ZnO yarıiletken bileşiği kübik çinko sülfür (cubic zinc blende), hegzagonal wurtzite ve nadiren kübik kaya tuzu yapısı olmak üzere üç farklı kristal formunda ortaya çıkmaktadır. Yarıiletken ZnO kristalleri her bir Zn atomunun etrafını dört adet O atomunun sarması ile oluşan tetrahedral bir görünüme sahiptir. Bu tetrahedral yapıyı oluşturan bağlar tipik sp^3 kovalent bağlarıdır. Normal şartlar altında termodinamik olarak ortam koşullarında en kararlı yapı hegzagonal yapı olduğundan, yaygın olarak en çok kullanılan yapıdır. ZnO'nun kübik örgü yapısına sahip alt taban üzerine büyütülmesi ile zinc-blende fazı kararlı hale getirilebilir. Kaya tuzu faz yapısı ise 10 GPa civarındaki yüksek basınç altında gözlemlenebilmektedir. Şekil 1.4.2.1'de ZnO'nun kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 1.4.2.1. ZnO kristal yapısı (Bulun 2010).

1.4.3. Kübik kaya tuzu yapısı

NaCl yapısı, Cl^- iyonlarının yüzey mekezli kübik yapıyı oluşturduğu, katyonların da N tane tetrahedral boşluklar işgal ettiği bir yapı olarak dikkate alınır.



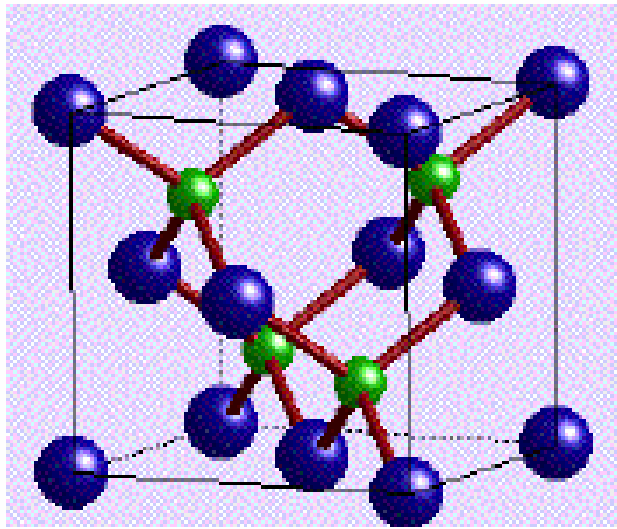
Şekil 1.4.3.1. Sodyum klorür (NaCl) yapısı (Bulun 2010).

Her iyonun altı zıt yüklü iyon tarafından sarıldığı kolaylıkla Şekil 1.4.3.1'de görülmektedir. Bundan dolayı, her iki tür iyonunda kordinasyon sayısı (CN) altıdır. Bu durumda yapıya, 6:6 koordinasyonlu denir. Bu notasyonda ilk sayı katyonun, ikinci sayı anyonun koordinasyon sayılarını gösterir. Merkez iyonun en yakın altı komşusu birim hücrenin yüzey merkezlerinde olan zıt yüklü iyonlardır. Merkez iyondan biraz daha

uzakta olan ikincil komşular birim hücrenin kenar ortasında bulunan aynı yüklü on iki iyondur.

1.4.4. Zinc-blende yapısı (Sfalerit Yapısı)

Sfalerit veya Zn-blend (ZnS) yapısı genişlemiş bir yüzey merkezli kübik yapı (fcc) anyon örgüsüne dayanır (Şekil 1.4.4.1). Katyonlar tetrahedral boşluklardan bir türü işgal ettiğinden koordinasyon sayısı (CN) 4:4'tür.

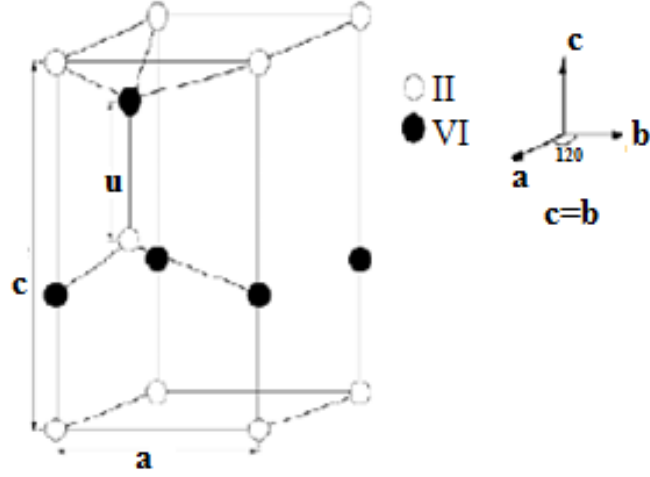


Şekil 1.4.4.1. Çinko sülfür yapısı (Bulun 2010).

1.4.5. Wurtzite yapı

Wurtzite kristal yapı hegzagonal sıkı paketlenmiş (hcp) yapısına dayanır. Hegzagonal yapı ve zinc-blende çok kristalleri inversiyon simetrisine sahip değildir. Hegzagonal ve zinc-blende ZnO'nin piezoelektrik göstermelerine bu ve diğer örgü simetrileri neden olur. Hegzagonal yapı uzay grubu $P6_3mc$ 'dir. Hegzagonal wurtzite kristal yapıya sahip ZnO yarıiletken bileşiği için örgü sabitleri $a = b = 3.249 \text{ \AA}$ ve $c = 5.205 \text{ \AA}$ 'dur. Bunların c/a oranı yaklaşık olarak 1.60'dır ve hegzagonal hücrenin ideal değerine ($c/a = 1.633$) yakındır. ZnO'teki bağlanma çoğunlukla iyoniktir ve buda ZnO'nin neden iyi piezoelektrik özelliğini gösterdiğini açıklamaya yetmektedir. Wurtzite yapı zinc-blende yapı ile yakından bağlantılıdır. Hegzagonal wurtzite kristali

kübik zinc-blend yapıdaki [111] eksenine karşılık gelen ve c eksenini gösteren tek bir kristalografik simetri eksenine sahiptir. Wurtzite yapıdaki bir kristalin her primitif hücresinde dört atom bulunurken zinc-blende yapıda iki atom bulunmaktadır. Şekil 1.4.5.1’de wurtzite yapı görülmektedir. Bu kristalin hegzagonal yapıda olduğunu şeklin kenarlarına oturan II atomları açık bir şekilde göstermektedir.



Şekil 1.4.5.1. Wurtzite yapı.

Örgü parametreleri a,b ve c şeklinde verilmektedir. a ve b vektörleri arasındaki açı 120° iken c vektörü bu iki vektöre diktir.

Bu vektörlerin kartezyen koordinatları

$$\vec{a} = a(1,0,0)$$

$$\vec{b} = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$$

$$\vec{c} = a\left(0, 0, \frac{c}{a}\right)$$

olarak verilir. Primitif hücredeki atomların konumlarını bu örgü vektörleri kullanılarak II. grup atomu için;

$$\{0,0,0\} \text{ ve } \left\{\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right\}$$

VI. grup atomu için;

$$\{0,0,0\} \text{ ve } \left\{\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + 0\right\}$$

şeklindedir.

Hegzagonal kristal yapı, zinc-blende kristal yapısına çok yakındır. Bunun sebebi iki yapıda da en yakın komşu atom sayısının dört olması ve tetrahedral bağlanma göstermesidir. En yakın komşu atomlar arası bağ uzunlukları zinc-blende yapıda eşittir. Fakat, wurtzite yapıda bu dört bağın uzunlukları eşit değildir. [001] yönündeki bağ, diğer üç bağdan daha uzundur. Bunun sebebi ise, u iç parametresinin hesaplanan deneysel ve teorik değerlerinin ideal değer olan 0.375'ten büyük olmasıdır. u= 0.375 ve c/a = 1.633 alındığında, bu yapıdaki bağ uzunlukları ile zinc-blende yapıdaki bağ uzunlukları eşit olmaktadır. Wurtzite yapı, a ve c olan iki örgü parametresi ile hegzagonal birim hücreye sahiptir. Gerçek bir ZnO kristalinde wurtzite yapı, c/a oranı yada u değerinin değişmesiyle ortaya çıkar. c/a oranı ile u parametresi arasında güçlü bir ilişki vardır. c/a oranı azaldığında, u parametresi artar. Bu ifadeler arasında ki bağıntı

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \cdot \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \left(\frac{1}{4}\right) \quad (1.1)$$

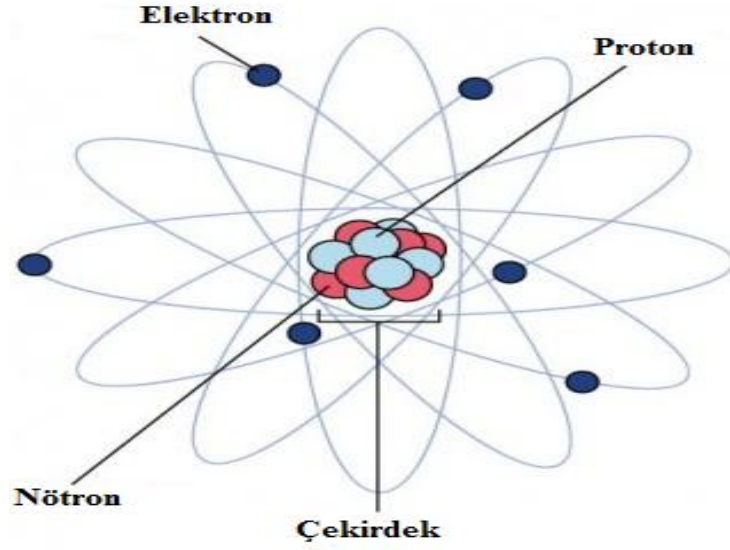
şeklinde verilebilir.

Özellikle bir yarıiletken aygıt geliştirileceği zaman, göz önünde bulundurulması gereken kristalin örgü parametreleridir. Bir yarıiletkenin örgü parametreleri genellikle aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- ❖ İletim bandının en alt kısmında serbest elektronlar ile doldurulmuş bölgenin deformasyon potansiyel yolu ile ortaya çıkan serbest elektron konsantrasyonu,
- ❖ Yabancı atom ve kusurların konsantrasyonu,
- ❖ Dış gerilmeler (örneğin alt taban tarafından indüklenme),
- ❖ Sıcaklık.

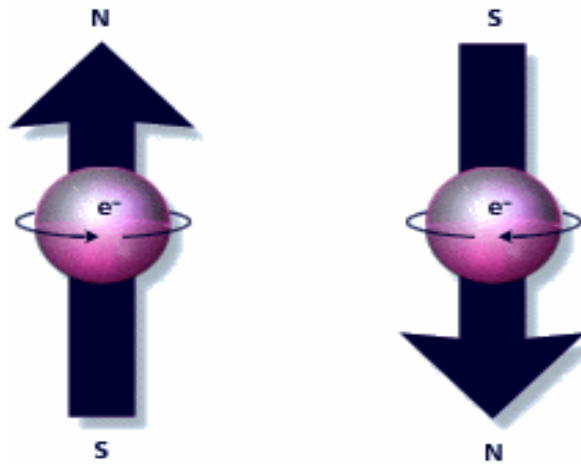
1.5. Manyetizma

Tüm maddeler atomlardan meydana gelmiştir. Temeli 1913 yılında Niels Bohr tarafından ortaya atılmış ve günümüzde bir çok değişikliğe uğrayarak bugün de kesin olarak kabul edilen bu modern atom teorisine göre en basit yapıda atomik yapı, ortada pozitif yüklü bir çekirdek ve çekirdek etrafındaki muhtelif enerji düzeylerinde dolanan negatif yüklü elektronlardan oluşmuştur. Atomun yapısı Şekil 1.5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.5.1. Atomun yapısı. (www.frmez.com/fizik-kimya/162560-atomun-yapisi-ile-ilgili-resimler.html)

Elektrik yüklerinin yani elektronların hareketi sonucunda ortaya çıkan fiziksel bir etkiye manyetik alan denir. Mıknatıslanmış bir malzemede dolaşan akımların var olduğu ve malzemenin manyetik özelliğinin bu küçük kapalı devre akımlarından ileri geldiğini Marie Ampere (1775-1836) ileri sürmüştür. Bu akımların, negatif yüklü olan elektronların çekirdeğin etrafındaki yörüngelerde dolanmasından kaynaklanan yörüngesel dolanım ve kendi eksenini etrafında dönmesinden (spin) ileri geldiği söylenilebilir (Şekil 1.5.2). Bu yaklaşımdan yola çıkarak, hareket halinde olan negatif yüklü elektronlardan da kaynaklanan bir manyetik alanın olduğunu da söyleyebiliriz.

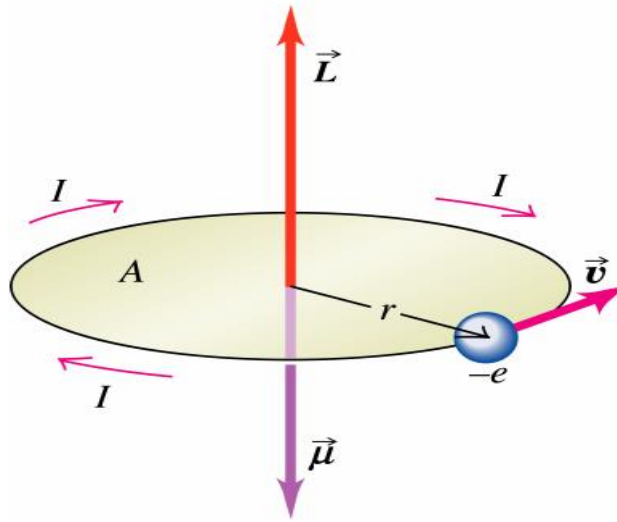


Şekil 1.5.2. Elektronun, yönüne bağlı olarak kendi eksenini etrafında dönerken meydana getirdiği manyetik alan (Coşkun 2011).

Marie Ampere'in ileri sürmüştüğü ve günümüzde de kesinlik kazanan bu yaklaşımına göre, elektrik yüklü parçacıklar hareket halinde ise o ortamda bir değişiklik meydana gelir. Bir akım ilmeği, bir mıknatısın veya akım taşıyan bir bobinin bulunduğu ortamda manyetik kuvvet olarak çıkan bu değişiklik manyetik alan olarak adlandırılır. Manyetik alan yönü, doğrultusu ve büyüklüğü olan vektörel bir niceliktir. Herhangi bir ortamdaki manyetik alanın varlığı kuvvet çizgileri veya manyetik akı çizgileri ile gösterilmektedir.

Bir malzemedeki manyetik momentler, iç atomik akımlardan meydana gelirler. Yukarıda da bahsedildiği gibi, bu akımlar elektronların pozitif yüklü çekirdek etrafında ve kendi eksenini etrafından dolanmasından ileri gelmektedir. Bir elektronun net manyetik momentini o elektronun bağlı olduğu atomun çekirdeğinin etrafındaki hareketi (yörüngesel hareket) ile kendi eksenini etrafında dönme (spin) hareketinin oluşturduğu vektörel toplamı şeklinde ifade edilir.

Klasik atom modeline göre, yüklü bir parçacık (elektron) oldukça ağır bir çekirdek etrafında r yarıçaplı bir dairesel yörüngede v hızıyla hareket ederse bir I akımı oluşturur (Şekil 1.5.3). Bu akım taşıyan ilmek, bir manyetik moment dolayısıyla buna karşı gelen bir manyetik alan oluşturur.



Şekil 1.5.3. Çekirdeğin etrafında v hızıyla hareket eden elektronun oluşturduğu manyetik moment (Çöktüren 2008).

Elektron, çekirdeğin etrafında $2\pi r$ 'lik yani dairesel yörüngenin çevresi kadar yolu T (periyot) zamanında aldığı için yörünge boyunca elektronun hızı;

$$v = \frac{2\pi r}{T} \quad (1.2)$$

eşitliği ile verilir.

Elektronun bir dolanım sürecinde oluşturduğu akım;

$$I = -\frac{e}{T} \quad (1.3)$$

olur.

Burada, e elektronun yükü ve T çekirdek etrafındaki dönüş periyodudur. Elektronun yörünge üzerinde bir tam devir yapması için geçen süre;

$$T = \frac{2\pi r}{v} = \frac{2\pi}{\omega} \quad (2\pi f = \omega, \quad T = \frac{1}{f}) \quad (1.4)$$

denklemleri ile tanımlanır.

Elektronun açısal hızı ve oluşan akım;

$$\omega = \frac{v}{r} \quad \text{ve} \quad I = -\frac{e\omega}{2\pi} = -\frac{ev}{2\pi r} \quad (1.5)$$

şeklinde verilir.

Burada, ω elektronun açısal hızı; e ise elektronun yüküdür. Bu etkin akım ilmeğinin oluşturduğu manyetik moment; I akımı taşıyan ve A yüzeyine sahip kapalı bir akım halkasının manyetik momentine eşittir ve dönme hareketi yapan bu düzleme diktir. Bu durumda oluşan manyetik moment;

$$\mu = I.A.\mu_n \quad (1.6)$$

olarak bulunur.

Bu denklemde, A dairesel yörüngenin kapladığı alan, μ_n ise alana dik birim vektördür. Dairesel yörüngenin kapladığı alan, $A = \pi r^2$ dir. Daha önce bulduğumuz I ve A değerlerini manyetik moment denkleminde (1.6) yerine yazdığımızda;

$$\mu = \left(-\frac{ev}{2\pi r}\right).\pi r^2 = -\frac{1}{2}evr \mu_n \quad (1.7)$$

elde ederiz.

Dairesel yörüngede hareket eden bir elektronun açısal momentumu;

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (1.8)$$

olur.

Elektronun lineer (çizgisel) momentumu;

$$\mathbf{P} = m.v \quad (1.9)$$

olur.

Bu iki denklemden yörüngesel açısal momentum;

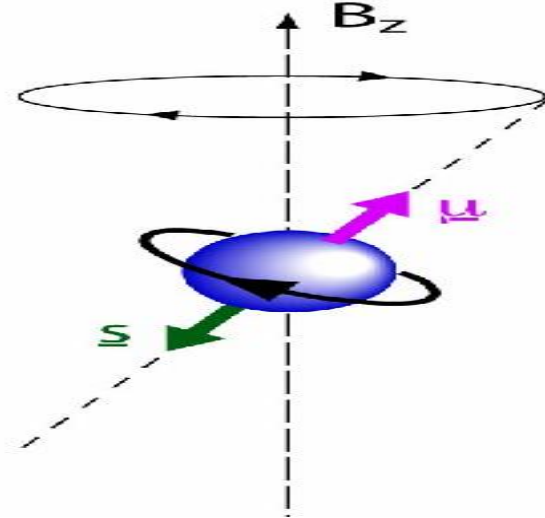
$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} \quad (1.10)$$

olur ve $\mu = -\frac{1}{2}evr$ μ_n denklemini m_e ile çarpıp bölersek buradan yörüngesel açısal momentuma bağlı manyetik moment;

$$\boldsymbol{\mu} = \left(-\frac{e}{2m}\right) \cdot \mathbf{L} \quad (1.11)$$

olarak bulunur.

Bu eşitlikten elde edilen sonuç, elektronun manyetik momentinin yörüngesel açısal momentum ile doğru orantılı olduğu ve elektronlarda negatif yüklü olduğundan (-) işaretinin de $\boldsymbol{\mu}$ ve \mathbf{L} vektörlerinin ters yönlü ve yörünge düzlemine dik olduğunu göstermektedir. Atomun manyetik momentine, elektronların kendi eksenini etrafında dönmesinden (spin) kaynaklanan bir katkı gelmektedir (Şekil 1.5.4). Elektronun kendi eksenini etrafındaki bu dönme hareketi, etkin bir akım ilmeği oluşturur ve oluşan bu akımdan dolayı da bir manyetik moment oluşur.



Şekil 1.5.4. Elektronun manyetik momentini ($\boldsymbol{\mu}$), spinini (\mathbf{S}) ve z yönünde oluşan manyetik alan (B_z) (Çöktüren 2008).

Oluşan bu manyetik momentin büyüklüğü yörüngesel hareketten kaynaklanan manyetik moment ile aynı mertebeye sahiptir ve yaklaşık olarak aynı değere sahiptir. Atomun çekirdeği etrafında dolanan bir elektronun spinini $\pm 1/2$, elektronun hareketine göre de açısal momentumu $\pm \hbar/2$ dir. O halde, bir elektronun kendi eksenini etrafında dönmesinden kaynaklanan manyetik momentini;

$$\mu = \left(-\frac{e}{m}\right) \cdot \mathbf{S} \quad (1.12)$$

bağıntısı ile verilir.

Bir atomun bir elektronundan kaynaklanan toplam atomik manyetik momentlerinin toplamı, yörüngesel ve spin manyetik momentlerin toplamına eşittir. Toplam manyetik moment;

$$\mu_T = \mu_L + \mu_S = \left(-\frac{e}{2m}\right) \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (1.13)$$

olur.

Bir atomun çekirdeğinde yer alan proton ve nötronlardan kaynaklanan çekirdek manyetik momentleri vardır. Elektronun manyetik momentleri, çekirdekte oluşan manyetik momentten yaklaşık olarak 10^3 kez daha büyüktür. Yapılan tüm bu açıklamalardan sonra mıknatıslanmayı, bir malzemenin birim hacimdeki net manyetik momentlerin vektörel toplamının büyüklüğü olarak tanımlayabiliriz. O halde, sembolik olarak mıknatıslanmanın değeri;

$$M = \frac{\mu}{V} \quad (1.14)$$

olur.

Burada, V hacim, μ ise manyetik momenttir. Serbest bir atomda mıknatıslanmadan sorumlu manyetik momentlerin oluşması üç farklı temel kaynağa dayanmaktadır.

Bunlar;

- ❖ Elektronun kendi eksenini etrafında ki dönme hareketinden ileri gelen spin açısal momentumu,
- ❖ Çekirdeğin etrafındaki yörüngelerde elektronların dolanmasından kaynaklanan akımların oluşturduğu yörünge açısal momentumu,
- ❖ Dışarıdan malzemeye uygulanan manyetik alanın yörüngedeki elektronlarla etkileşerek oluşturduğu yörünge açısal momentumu,

olarak sıralanabilir. Bunlardan ilk iki etken manyetizmaya paramanyetik, üçüncüsü ise diyamanyetik olarak katkıda bulunur.

Her manyetik malzeme bir dış alana maruz kaldığı zaman bu uygulanan dış alana bir tepki gösterir. Bazı malzemelere dışarıdan uygulanan alan küçük olmasına rağmen, malzeme güçlü bir düzenleme gözlenirken bazılarında ise zayıf bir düzenleme gözlemlenir. Uygulanan manyetik alana karşı, malzemenin içinde oluşan mıknatıslanmaya manyetik alınganlık denir ve χ ile gösterilir. Manyetik alınganlık;

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.15)$$

şeklinde ifade edilir.

Manyetik alınganlığı büyük bir malzemeye dışarıdan küçük bir manyetik alan uygulandığında, manyetik momentlerin düzenlendiği gözlenir. Manyetik alınganlık (χ) boyutsuz bir büyüklüktür ve birim kütle veya birim mol başına tanımlanabilir.

Malzemeler manyetik özelliklerine göre, manyetik malzemeler de manyetik alınganlıklarına göre sınıflandırılır. Yani, eksi (-) manyetik alınganlığa sahip malzemeler diyamanyetik, artı (+) manyetik alınganlığa sahip malzemeler paramanyetik veya ferromanyetik olarak sınıflandırılır. Manyetik alınganlık büyük ise malzeme ferromanyettir. Sonuç olarak, her malzeme bir dış manyetik alan karşısında manyetik momente sahip olur. Ancak, bu malzemelerin dış manyetik alana karşı göstermiş olduğu tepkiler farklı olur. Buna göre malzemeler diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik antiferromanyetik ve ferrimanyetik olmak üzere temelde beş ana gruba ayrılır.

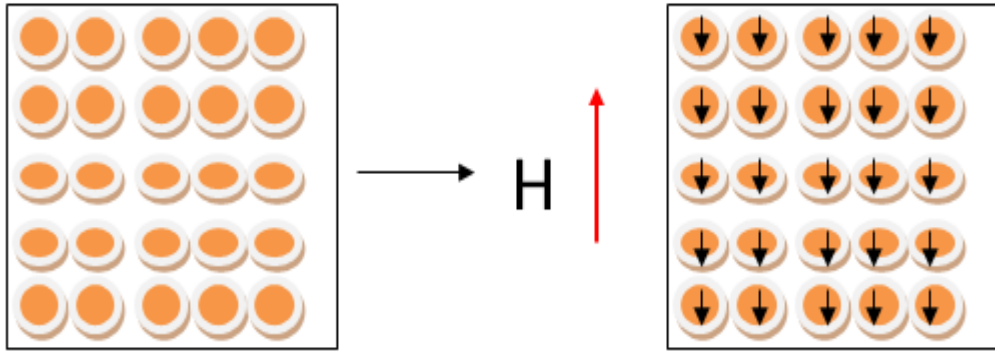
1.5.1. Diyamanyetizma

Diyamanyetik malzemelerde malzemeyi meydana getiren atomların net manyetik momentleri yoktur. Diyamanyetik malzemeler negatif mıknatıslanmaya sahip malzemeler olarak düşünülebilir. Çiftlenmemiş elektronları olmadığından dolayı, atomik manyetik momente sahip olmayan diyamanyetik malzemelere dışarıdan bir manyetik alan uygulanmadığı takdirde net bir mıknatıslanmaya sahip değildir. Bu tür mıknatıslanmanın kaynağı, elektronların çekirdek etrafındaki dolanmalarından kaynaklanan yörüngesel hareketleridir.

Diyamanyetik malzemelerin mıknatıslık özellikleri çok şiddetli dış alanlarda gözlenebilir. Dış alan kaldırıldığında malzemede kalıcı mıknatıslanma oluşmaz. Şekil 1.5.1.1'de görüldüğü gibi başlangıçta eğer her bir kahverengi daireyi bir atom olarak düşünürsek, bu atomların hiçbirinin net manyetik momentleri yoktur, fakat malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında yörüngedeki elektronlar bu manyetik alanla etkileşir ve hızları değişir. Elektronlar, uygulanan dış alana zıt yönlü bir alan oluşturma çabası ile ya izlemekte oldukları yörünge düzlemini değiştirmeye ya da yörünge hareketlerinin hızını azaltmaya çalışırlar. Bu elektronlar bir teldeki akım gibi düşünülebilir. Bir çembersel telde akım değiştirildiğinde bu akımı eski haline

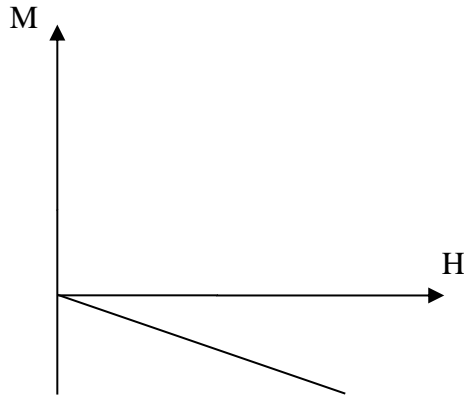
dönüştürmeye çalışan bir elektromotor kuvveti meydana gelir. Bu etki yörüngelerde dolaşan elektronlarda da meydana gelir ve dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı başka bir manyetik alan (mıknatıslanma) oluşur. Bu durumda malzeme dışarıdan uygulanan manyetik alanı yavaşça itmiş olur.

Böylece, dış bir manyetik alan uygulandığında uygulanan dış alana zıt yönde bir mıknatıslanma meydana gelmektedir. Diyamanyetik malzemelerde manyetik alınganlık (χ), çok küçük değere sahip olup ($\chi \sim -10^{-5}$) negatif değere sahiptir ve aynı zamanda sıcaklıktan bağımsızdırlar. Diyamanyetik malzemelerin manyetik özelliklerine bağlı olarak teknolojide yaygın olarak tercih edilen bir malzeme değildir.



Şekil 1.5.1.1. Diyamanyetik malzemedeki atomlar.

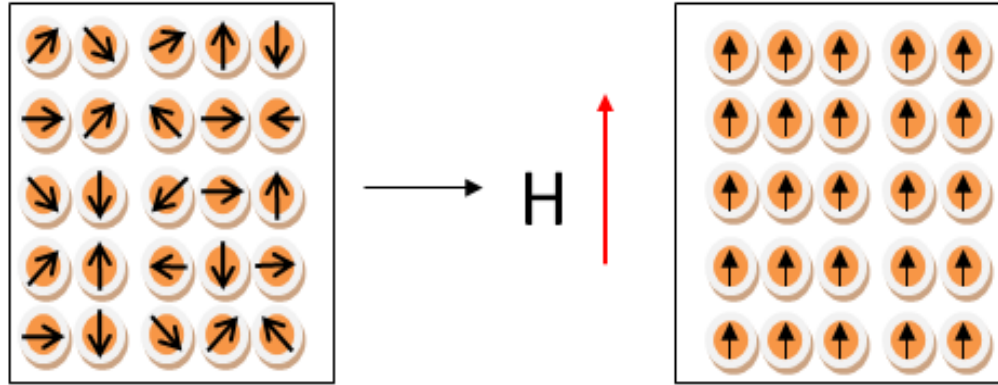
Şekil 1.5.1.2’de diyamanyetik özellik gösteren bir malzemeye dışarıdan uygulanan bir manyetik alana karşı nasıl bir tepki verdiği görülmektedir. Bu tepki, malzemenin uygulanan dış manyetik alana zıt yönlü bir mıknatıslanma meydana getirmesidir. Uygulanan dış manyetik alan arttıkça malzemenin meydana getirdiği alan da artmaktadır.



Şekil 1.5.1.2. Diyamanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

1.5.2. Paramanyetizma

Elektronların kendi eksenini etrafındaki dönme hareketi ve atomun çekirdeği etrafında dönme hareketi ile oluşan manyetik momentler, paramanyetik özelliğinin ortaya çıkmasına neden olur. Paramanyetik özellik gösteren malzemelere daha çok tek sayıda elektronu olan atomlar ve moleküller örnek verilebilir. Yani, paramanyetik malzemelerde çiftlenmemiş bir elektron spinleri mevcuttur. Paramanyetik malzemelerde malzemeyi meydana getiren her bir atom net bir manyetik momente sahiptir. Fakat bu manyetik momentler örgü içerisinde gelişigüzel yönlendirilmişlerdir. Manyetik momentlerin bu gelişigüzel yönlendirmelerinden dolayı malzeme üzerinde herhangi bir dış manyetik alan yokken malzemenin mıknatıslanması sıfır kabul edilir. Paramanyetik malzemelerde malzemeyi oluşturan her bir atomun manyetik momentinin yönü diğerlerinden bağımsızdır ve bundan dolayı bu malzemelere başlangıçta mıknatıslanma sıfır kabul edilir. Dışarıdan bu malzemeye bir manyetik alan uygulandığında elektronların manyetik momentleri yavaşça uygulanan dış alan yönünde yönelmeye çalışarak net bir mıknatıslanmanın oluşmasına neden olur. Uygulanan dış alan ortadan kalkınca manyetik momentler ilk düzensiz yapılarına geri dönerler.

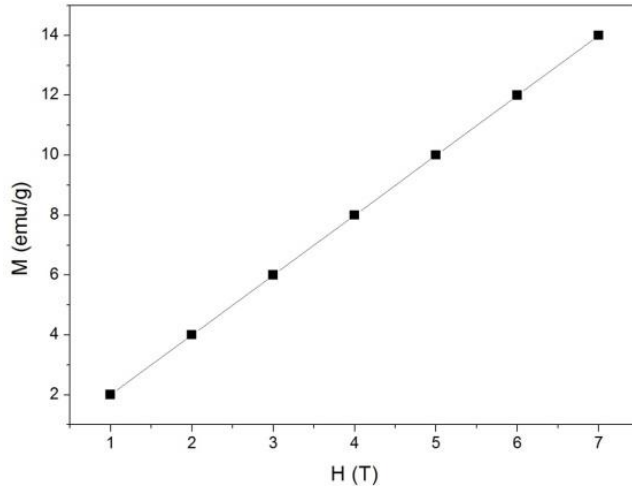


Şekil 1.5.2.1. Paramanyetik malzemedeki atomların dizilimi.

Şekil 1.5.2.1’de görüldüğü gibi dışarıdan bir manyetik alan uygulanmadan önce örgü içerisindeki atomların manyetik momentlerinin rastgele yönelimleri ve dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında bu manyetik momentlerin yaklaşık olarak nasıl dizildikleri görülmektedir. Bu durum sistemin kuvvetli bir dış alanın etkisi ile alabileceği en son durumdur. Buna mıknatıslanmanın doyum hali denir. Paramanyetik

malzemelerde uygulanan dış manyetik alan kaldırıldığında malzeme eski halini alarak kalıcı bir mıknatıslanma sergilemez. Paramanyetik malzemelerde manyetik duygululuk çok küçük ($\chi \sim -10^{-3}-10^{-5}$) olup pozitifdir.

Şekil 1.5.2.2’de, paramanyetik özellik gösteren bir malzemeye dışarıdan uygulanan bir manyetik alana nasıl bir tepki verdiği görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan uygulanmaya başladığında malzeme içerisinde düzensiz olan atomik manyetik momentler dış alan arttıkça alanla aynı yönde düzenlenmeye başlamış ve dolayısıyla dış manyetik alanla aynı yönde bir mıknatıslanma değeri oluşturmaya başlamışlardır. Ayrıca yine şekilden dış manyetik alan arttıkça, malzemenin toplam mıknatıslanmasının da orantılı (lineer) olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 1.5.2.2. Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

Birçok örneğin alınganlık ölçümleri, sistematik olarak ilk kez Curie Weiss (1895) tarafından geniş sıcaklık aralıklarında yapılmıştır. Manyetik alınganlık (χ), diyamanyetik malzemeler için sıcaklıktan bağımsızdır ancak paramanyetik malzemeler için mutlak sıcaklıkla ters orantılıdır.

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{M}{H} \quad (1.16)$$

Bu bağıntı, Curie Yasası olarak isimlendirilir. Burada, C gram başına Curie sabitidir ve paramanyetik davranış bu yasa ile verilir. Alınganlık ifadesinden görüldüğü (1.16) gibi malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında malzeme içerisinde rastgele yönelmiş olan manyetik momentler alanla aynı yönde dizilerek mıknatıslanma

artar. Fakat malzemenin sıcaklığı artırıldığında ısı titreşimlerinden dolayı atomlar hareket etmeye başlar ve manyetik momentler de yön değiştirerek toplam mıknatıslanmanın dolayısıyla alınganlık (χ) değerin de azalmasına neden olur.

Ancak Curie Yasası, manyetik momentlerin birbiri ile etkileşmediği durumlarda devreye girer. Eğer manyetik momentler birbirleri ile etkileşir ise devreye bu sefer Curie-Weiss yasası girer. Bu yasa:

$$\chi = \frac{C}{T-Q} \quad (1.17)$$

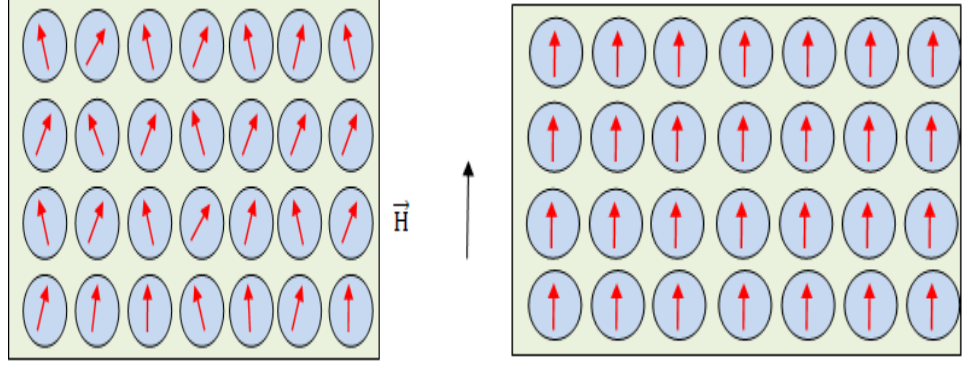
bağıntısı ile verilir.

Bu bağıntıda, Q moleküller alan sabiti ile orantılı olduğundan etkileşme kuvvetinin veya sıcaklığın bir sabitidir. Bu sabit sıfır, artı ya da eksi işaretli değer olabilir. Malzemeler için $Q = 0$ eşitliği sağlanırsa, malzeme Curie yasasına uymaktadır. Bu da malzeme içindeki manyetik momentlerin birbiri ile etkileşmediğini göstermektedir. Eğer, Q sıfırdan farklı bir değer alırsa, bu sefer malzeme içerisinde bulunan manyetik momentler birbirleri ile etkileşir. Bu durumda malzeme geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığı; T_C) üstünde paramanyetik olur. Q 'nun artı olduğu ve geçiş sıcaklığının altında olduğu durumlarda malzeme ferromanyetik olur. Diğer bir durum ise Q 'nun eksi olduğu ve geçiş sıcaklığının (Neel sıcaklığı; T_N) altında antiferromanyetik olmasıdır.

1.5.3. Ferromanyetizma

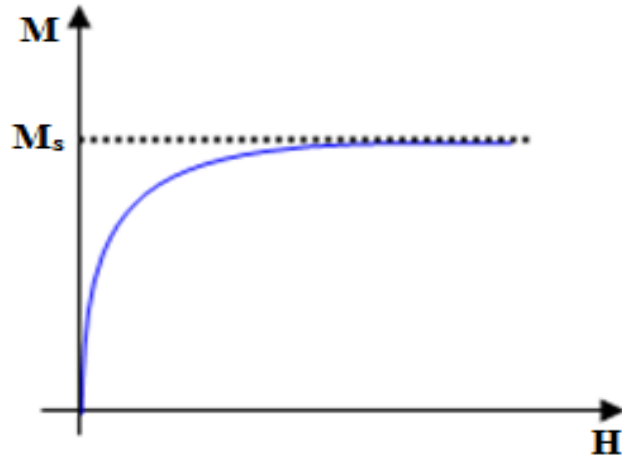
Ferromanyetik malzemeyi meydana getiren her bir atom net bir manyetik momente sahiptir. Dışarıdan uygulanan manyetik alan tarafından kuvvetli bir şekilde mıknatıslanması ve Curie sıcaklığının altında (dış manyetik alanın yokluğunda bile) kalıcı mıknatıslanma değerine sahip olan malzemelere ferromanyetik malzemeler denir. Ferromanyetik bir malzemedeki her bir atoma ait manyetik momentler diğer atomların manyetik momentlerini paralel yapacak şekilde etkileşirler. Bu etkileşme sonucu bütün manyetik momentler birbirlerine paralel ve aynı yönlü bir yapı oluşturur. Bu durum, Weiss tarafından manyetik bölge veya domain olarak adlandırılmıştır. Bu manyetik bölgeler, mikron boyutlarından 1mm kadar değişebilmektedir. Her bir domain içindeki dipoller karşılıklı olarak belli bir ortak doğrultuda dizilirler, fakat komşu domeindeki manyetizasyonun yönü farklıdır. Paramanyetik ve diyamanyetik malzemelerin tam

tersine, ferromanyetik malzemelere çok küçük bir dış alan uygulandığında malzeme içinde birbirine paralel yönelmeye çalışan atomik manyetik momentler mevcuttur. Şekil 1.5.3.1’de ferromanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin dış alan uygulanmadan önceki ve sonraki dizilimleri verilmiştir.



Şekil 1.5.3.1. Ferromanyetik malzemedeki atomların dizilimi (Bulun 2010).

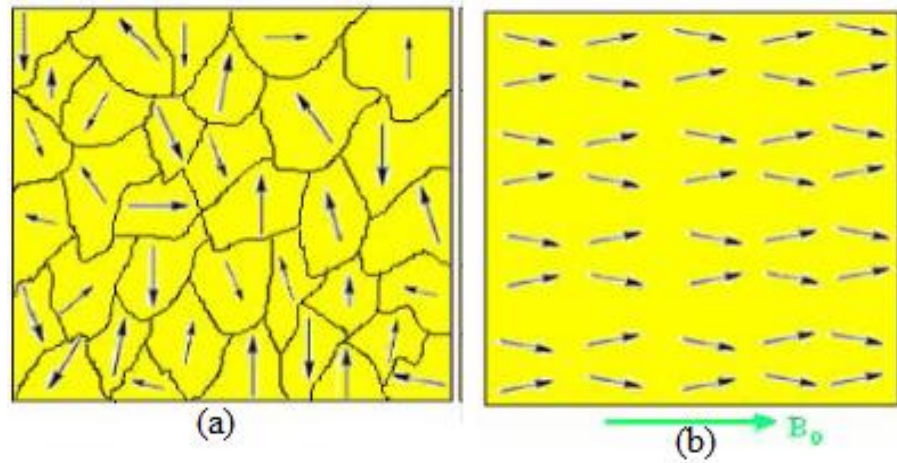
Şekil 1.5.3.2’de ise ferromanyetik bir malzemenin üzerine dışardan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi küçük bir dış manyetik alan uygulanmaya başladığında malzeme içerisindeki atomlar daha fazla düzenlenirler ve malzemenin toplam mıknatıslanmasını artırırlar. Dış alan artırılmaya devam ettirildiğinde ise malzeme içerisinde uygulanan dış alan ile aynı yönde düzelecek manyetik momentler bulunmadığından malzeme bir doyum mıknatıslanmasına (M_s) ulaşır.



Şekil 1.5.3.2. Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

Manyetik bölgeler çok sayıda atomik manyetik momentlerin bir araya gelerek oluşturdukları bölgelerdir. Bu bölgeler içindeki momentlerin hepsi birbirine paralel olarak aynı yönde (kolay eksen yönünde) yönelmiş durumdadırlar. Yani herbir manyetik bölge kendi doyum mıknatıslanma değerindedir.

Her bir bölge manyetik olmasına karşın, manyetik bölgelerin yönelimleri rastgele olduğu için malzeme net bir mıknatıslanmaya sahip değildir (Şekil 1.5.3.3.a). Malzeme üzerine dış bir manyetik alan artırarak uygulandığında domainler tek bir domain oluncaya kadar büyümeye devam ederek, uygulanan alana paralel yönde tek bir yapılanma içersine girer (Şekil 1.5.3.3.b).

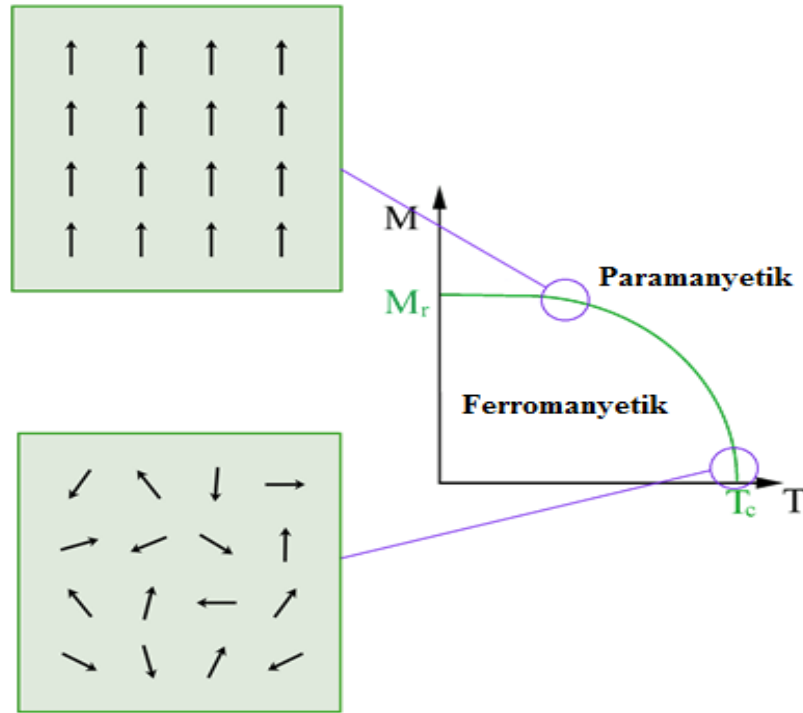


Şekil 1.5.3.3. a) Miknatislanmamış manyetik bölgeler b) Dış manyetik alan uygulanması (Coşkun 2011).

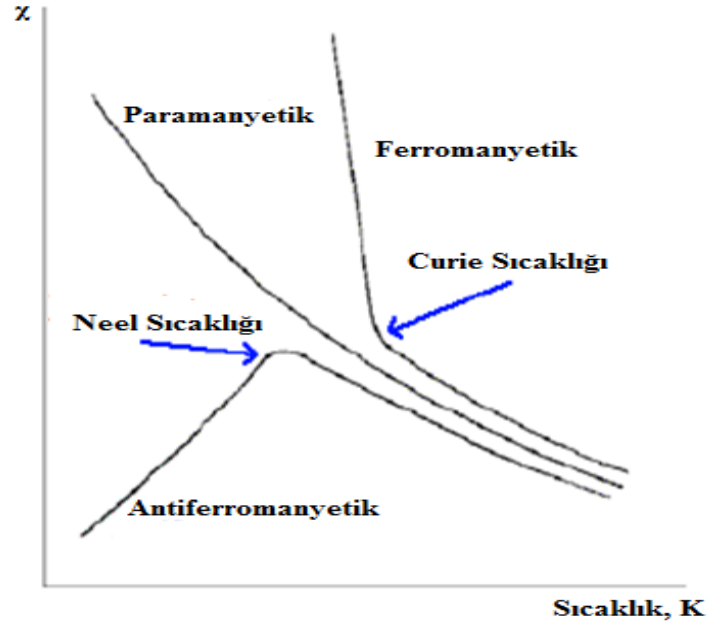
İki farklı yönelimli manyetik bölge alırsak, bu manyetik bölgeler arasındaki sınırda manyetik momentlerin yönelimleri bir bölgeden diğerine değiş tokuş etkileşimleri nedeniyle bir geçiş yaparlar. Birbirine komşu olan bu manyetik bölgeler arasında, 100 atomdan oluştuğu kabul edilen bir bölge duvarının varlığından da bahsedilmektedir. Ferromanyetik malzemelerin en önemli özelliği, uygulanan dış alan kaldırılrsa bile malzemenin kalıcı mıknatıslanma değerine sahip olmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı ferromanyetik malzemeler bilişim ve mühendislik alanında yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Manyetik malzemeler içinde en önemli olanı ferromanyetiklerdir. Ferromanyetik malzemeler pozitif manyetik duyunluğa sahip olup ($\chi \sim 50-10000$), duyunlukları paramanyetik ve diyamanyetik malzemelere oranla daha

büyüktür. Ferromanyetik malzemelere Demir (Fe), Kobalt (Co) ve Nikel (Ni) gibi bazı elementler örnek olarak verilebilir.

Ferromanyetik maddeler tek tip mıknatıslanma-Sıcaklık eğrisine sahiptir. Şekil 1.5.3.4’de görüldüğü gibi, ferromanyetik malzemenin sıcaklığı artırıldığında termal titreşimlerden dolayı malzeme içindeki atomlar daha büyük genlik ve frekansı titreşmektedir. Bu titreşimlerden dolayı atomlar daha hızlı hareket etmeye başlar ve alan ile aynı yönde dizilmiş olan manyetik momentlerin yönelimleri bozularak toplam mıknatıslanma artan sıcaklıkla sürekli azalmaktadır. Malzemeye verilen ısı enerjisi T_c ile gösterilen bir kritik sıcaklığa (Curie sıcaklığı) ulaştığı ya da geçtiği zaman bu sıcaklık değerlerinde malzeme içindeki manyetik momentler rastgele yönelimlere yönelerek kalıcı mıknatıslanmasını kaybederek ferromanyetik özellik gösteren malzeme paramanyetik malzemeye dönüşür. Curie sıcaklığının altında, manyetik momentler paralel olarak dizildikleri için madde ferromanyettir. Curie sıcaklığındaki ferromanyetik-paramanyetik faz geçişleri iç enerji ve entropide herhangi bir olağanüstü değişimin meydana gelmediği (hal değiştirme gizli ısısının sıfır olduğu) ‘‘ikinci dereceden’’ bir hal değişikliğidir.



Şekil 1.5.3.4. Ferromanyetik malzemelerde mıknatıslanmaya karşı sıcaklık eğrisi (Bulun 2010).

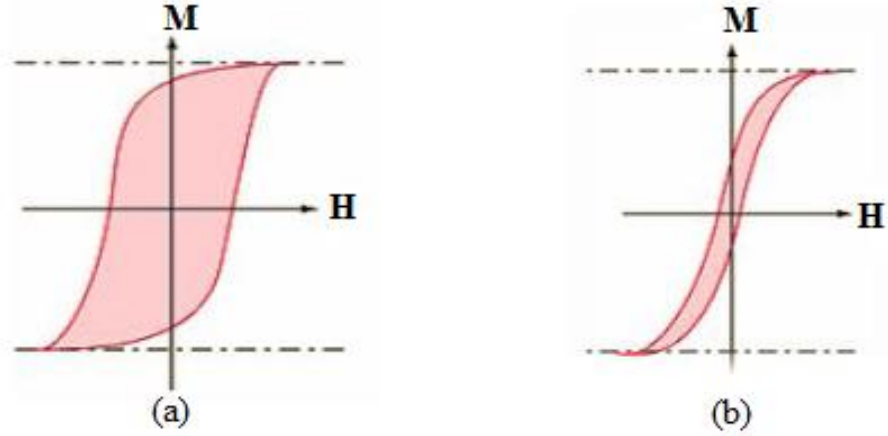


Şekil 1.5.3.5. Malzemenin kritik Curie ve Neel sıcaklıklarındaki geçişleri.

Paramanyetik malzemelerde, sıcaklık arttıkça duyunluk (χ) değeri değişmez veya azalır. Şekil 1.5.3.5’de görüldüğü gibi ferromanyetik ve antiferromanyetik malzemeler ısıtıldıklarında manyetik özelliklerini kaybederek paramanyetik malzemelere dönüşürler. Antiferromanyetik malzemeler Neel sıcaklığı denilen bir sıcaklık üzerinde ve ferromanyetik malzemeler Curie sıcaklığı denilen bir sıcaklığın üzerinde özelliklerini kaybederek paramanyetik özellik gösterirler.

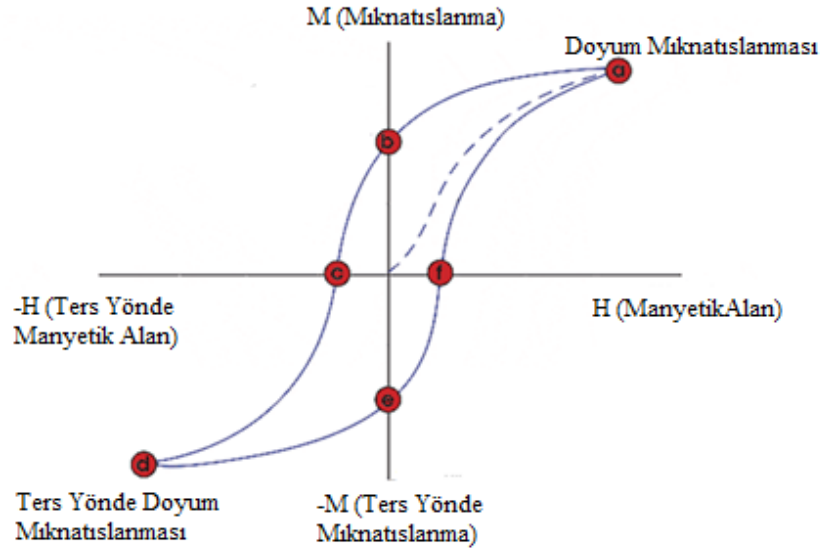
1.5.3.1. Histeresis eğrisi

Ferromanyetik bir malzemenin mıknatıslanmasının uygulanan dış manyetik alan altında değişimi histeresis eğrisi ile açıklanabilir. Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemeler gibi net manyetik momentlere sahip olan malzemelerde doğrusal olmayan (histeresis) bir Mıknatıslanma-Uygulanan Alan (M-H) eğrisi gözlenir, bu davranış malzemelerin manyetik bölgelerden oluşmalarından kaynaklanır. Histeresis eğrisi çalışarak, manyetik malzemenin kullanılacağı alanlara uygun manyetik özellik taşıyıp taşımadığı hakkında bilgi edinilebilir. Histeresis eğrisi genel olarak, bir manyetik malzemenin sert mi yoksa yumuşak mı olduğu, kalıcı mıknatıslanma değerini, doyum mıknatıslanma değerini ve zorlayıcı alan değeri hakkında bilgi verir.



Şekil 1.5.3.1.1. a) Sert mıknatıslanma b) Yumuşak mıknatıslanma histeresis eğrisi (Coşkun 2011).

Sert mıknatıslık (Şekil 1.5.3.1.1.a) özelliklerine sahip malzemelerde histeresis eğrisinin alanı büyük iken yumuşak mıknatıslık (Şekil 1.5.3.1.1.b) özelliklerine sahip malzemelerde ise histeresis eğrisinin alanı küçüktür. Sert mıknatısların büyük kalıcı manyetizasyonları var ve bu mıknatıslanma bir dış alanla kolaylıkla ortadan kaldırılamaz. Sert manyetik malzemelerde zorlayıcı alan değeri genelde 10000 A/m'nin üzerindedir. Sert mıknatıslar küçük tanecik büyüklüğüne sahip malzemelerden üretilir. En iyi sert mıknatıslar, her bir parçacığın tek bir domenden oluştuğu manyetik parçacıklardan ibarettir. Bu durumda malzemeyi demanyetize etmenin tek yolu domen içindeki manyetik momentlerin hepsinin yönünü büyük zorlayıcı alan uygulayarak eşzamanlı olarak değişmesine sebep olmak gerekir. Yumuşak mıknatısların histeresis ilmikleri ise dardır ve buna karşı gelen küçük bir kalıcı mıknatıslanması vardır. Bu mıknatıslanma bir dış alanla kolaylıkla ortadan kaldırılabilir. Yumuşak manyetik malzemelerde zorlayıcı alan değeri genelde 10000 A/m'nin altındadır. Yumuşak mıknatıs yapabilmek için domen duvarlarının mümkün olduğu kadar kolay hareket etmesine ihtiyaç duyulur. Bunu domen duvarları ile tanecik sınırları arasındaki etkileşmeyi minimize etmek için büyük kristal parçacıklarına sahip malzemelerle temin edebiliriz.



Şekil 1.5.3.1.2. Manyetik döngü (Histeresis) (Nane 2009).

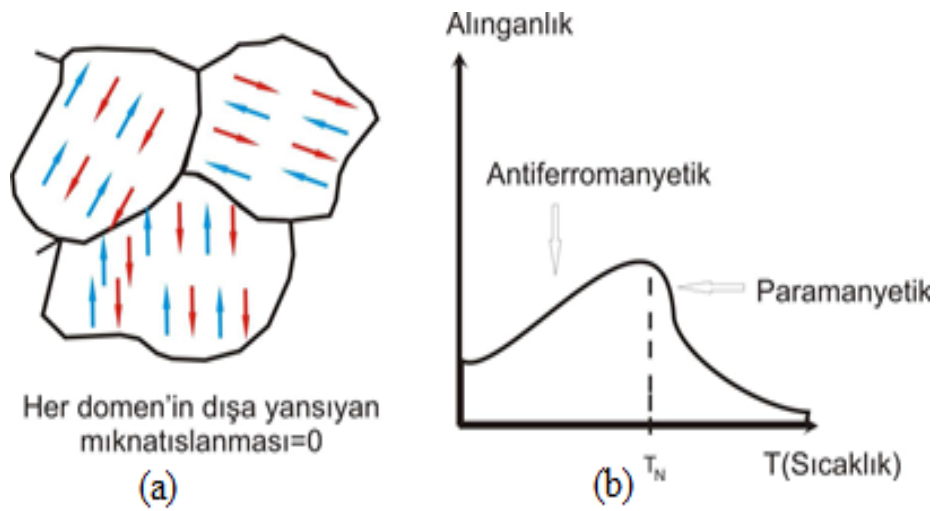
Mıknatıslanmamış veya mıknatıslılığını tamamen kaybetmiş bir malzemeye değişken bir dış alan uygulandığında, bu dış alan ile mıknatıslanma değeri ölçülerek histeresis eğrisi elde edilir (Şekil 1.5.3.1.2). Eksenlerin kesim noktası olan sıfır, hiçbir kuvvetin uygulanmadığını ve bu noktada mıknatıslanmanın sıfır olduğunu gösterir. Bir manyetik alana yerleştirilen malzeme üzerine dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında, malzeme içinde farklı yönelimlere sahip manyetik momentler, uygulanan alan şiddetine bağlı olarak alanla aynı yönde yönelerek mıknatıslanma değerini artırır. Uygulanan dış alan artırılmaya devam ettirildiğinde malzeme içinde artık düzelecek manyetik momentler olmayacağından malzeme içinde artık düzelecek manyetik momentler olmayacağından malzeme a noktasında (Şekil 1.5.3.1.2 (a)) doyum mıknatıslanmasına (M_s) ulaşacaktır. Daha sonra uygulanan dış manyetik alan sıfıra doğru yavaş yavaş azaltıldığında malzeme içindeki manyetik momentler önceki kolay halini alma eğiliminde olarak toplam mıknatıslanma değerinde bir azalış meydana gelmektedir. Ancak, uygulanan dış alan sıfır yapıldığında malzeme içindeki bazı manyetik momentler önceki kolay halini almadan b noktasında (Şekil 1.5.3.1.2 (b)) ki kalıcı mıknatıslanma (M_r) değerini oluşturur.

Meydana gelen kalıcı mıknatıslanmayı ortadan kaldırmak için malzeme üzerine ters yönde manyetik alan uygulanarak malzeme içindeki manyetik momentler tekrar rastgele yönelerek c noktasında (Şekil 1.5.3.1.2 (c)) mıknatıslanma sıfıra getirilir. Kalıcı mıknatıslanmayı yok etmek için uygulanan manyetik kuvvete zorlayıcı kuvvet (H_c)

denir. Bu kuvvet bize bir malzemenin mıknatıslanmasının ne kadar kolay ya da zor kaldırılacağı hakkında bilgi verir. Malzemeye uygulanan manyetik alan ters yönde artırılmaya devam ettirildiğinde malzeme içindeki manyetik momentler alan ile aynı yönde yönelerek d noktasında (Şekil 1.5.3.1.2 (d)) eksi olarak doyum mıknatıslanmasına ulaşır. Bu doyum noktasından sonra malzemeye ters yönde uygulanan alan, yavaş yavaş azaltılıp sıfıra getirildiğinde malzeme e noktasında (Şekil 1.5.3.1.2 (e)) eksi olarak kalıcı mıknatıslanma değerine sahip olur. Bu şekilde simetrik olarak histerisis eğrisi tanımlanılır.

1.5.4. Antiferromanyetizma

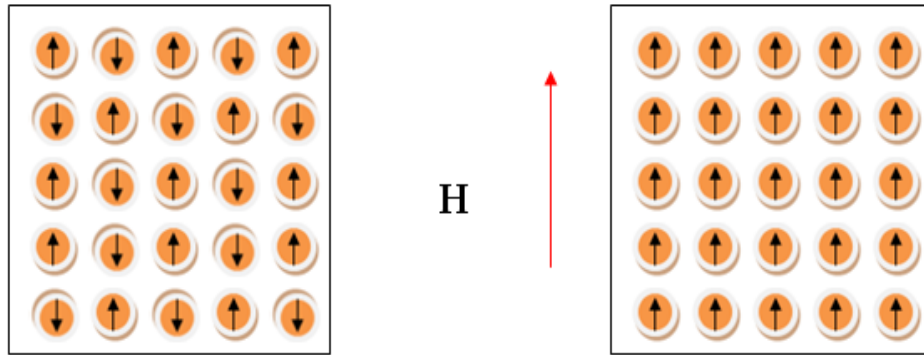
Bu mıknatıslanma türünün oluşmasında elektronların spin hareketi ile yörüngesel hareketin manyetik momentleri geçerlidir. Ancak, yörüngesel hareketten oluşan manyetik momentler spin hareketinin manyetik momentlerinin yanında ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Antiferromanyetizmanın kuramı ilk kez Neel tarafından verilmiştir. Antiferromanyetik malzemelerde malzemeyi meydana getiren her bir atomun net manyetik momentleri vardır. Malzeme içerisindeki her atomun spin momentleri komşu atomun spin momentine göre 180 derece farklı yönde yönelerek birbirlerinin etkilerini yok ederler ve böylece maddenin mıknatıslanması dışarıdan algılanmaz (Şekil 1.5.4.1.a).



Şekil 1.5.4.1. a) Antiferromanyetik bir malzemenin dışı yansıyan mıknatıslanması b) Alınanlığa karşı sıcaklığın şematik gösterimi (Ağıl 2008).

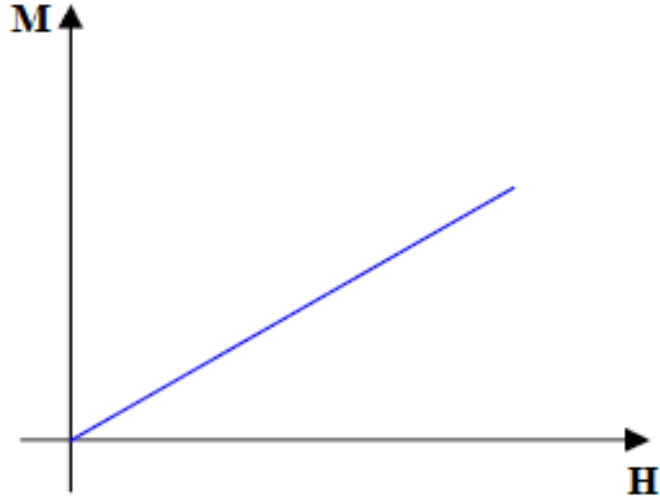
Şekil 1.5.4.1.b’de görüldüğü gibi, sıcaklığın artması ile manyetik alınganlığın değeri artar ve giderek alınganlık değeri bir sıcaklık değerinde maksimuma ulaşır. Alınganlığın maksimum değerini aldığı noktaya karşılık gelen sıcaklık, kritik sıcaklık olup Neel sıcaklığı (T_N) olarak adlandırılır. Malzeme T_N sıcaklığı üstünde paramanyetik, T_N sıcaklığı altında ise antiferromanyetik özellik gösterir. T_N sıcaklığı, genellikle oda sıcaklığından çok daha düşük bir sıcaklıktır.

Başka bir deyişle Şekil 1.5.4.2’de antiferromanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin nasıl dizildikleri verilmiştir. Şekildeki vektörler, birbirine eşit büyüklükte olarak düşünülürse birbirlerini nasıl etkisiz hale getirdikleri kolaylıkla anlaşılacaktır. Bu malzemeye dışarıdan çok kuvvetli bir manyetik alan uygulandığında malzeme içindeki manyetik momentler uygulan dış alan ile aynı yönde yönelerek bir mıknatıslanma meydana getirir. 1932 yılında Neel, Weiss’in moleküller alan teorisinden yararlanarak antiferromanyetizmayı oldukça geliştirmiştir. Antiferromanyetik bir malzemenin duyunluğu bütün sıcaklıklarda pozitif ve değeri de oldukça küçüktür.



Şekil 1.5.4.2. Antiferromanyetik malzemelerdeki atomların manyetik momentlerinin dizilimi.

Şekil 1.5.4.3’de antiferromanyetik bir malzemenin üzerine dışardan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan uygulanmaya başladığında malzeme içerisinde dış manyetik alan ile ters yönde olan atomik manyetik momentler alanla aynı yönde düzenlenmeye başlamış ve dolayısıyla dış manyetik alan ile aynı yönde bir mıknatıslanma değeri oluşturmaya başlamışlardır.



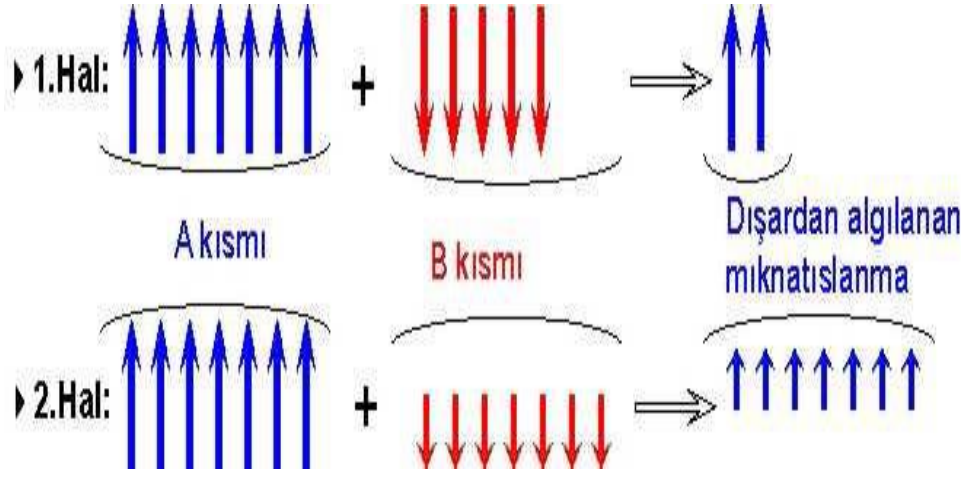
Şekil 1.5.4.3 Antiferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

1.5.5. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik malzemeler, ferromanyetik malzemeler gibi oda sıcaklığında kendiliğinden mıknatıslanma gösterebilirler. Fakat ferromanyetik malzemelerin doğal mıknatıslanma değeri antiferromanyetik malzemelere göre daha büyüktür. Uygulanan dış manyetik alan karşısında ferromanyetik malzemeler gibi tepki verirler. Ferrimanyetizma, antiferromanyetizmanın bir özel hali olarak düşünülebilir. Elektronların spin momentleri bu mıknatıslanma çeşidinde önemlidir. 1948 yılında Neel, ferrimanyetik malzemelerin birim kristali üzerinde manyetik moment büyüklükleri eşit olmayan ve zıt yönlü manyetik momentlere sahip A ve B olarak adlandırılan iki alt örgü tanımlamıştır (Ağıl 2008). Ferrimanyetik malzemelerin mıknatıslanması dışarıya iki farklı şekilde yansır (Şekil 1.5.5.1).

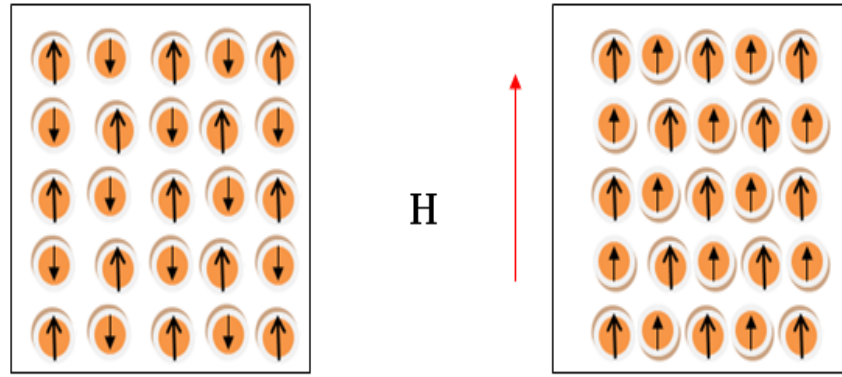
- ❖ Birim kristalin A ve B kısımlarında eşit sayıda atom bulunmayabilir.
- ❖ Birim kristalin A ve B kısımlarında eşit sayıda atom bulunmakla birlikte ancak, bu kısımları dolduran atomların manyetik momentlerinin büyüklükleri farklı olabilir (Ağıl 2008).

Bu iki olasılıktan hangisi geçerli olursa olsun Şekil 1.5.5.1’de gösterildiği gibi dışarıdan bir mıknatıslanma algılanılır.



Şekil 1.5.5.1. Ferrimanyetik bir malzemenin birim hücresi (Ağıl 2008).

Ferrimanyetik malzemelerde atomların manyetik momentlerinin bir başka şekilde nasıl karakterize edildiği Şekil 1.5.5.2’de görülmektedir. Ayrıca şekilde alan yokken ve dışarıdan çok büyük bir alan uygulandığında manyetik momentlerinin dizilimleri verilmiştir. Kristal içindeki bazı bölgelerin manyetik yönelimlerinin kristal içindeki genel yöneline ters ve yönelimleri farklı olan bu atomların manyetik momentlerinin kuvvetlerinde birbirinden farklı olduğu görülmektedir.

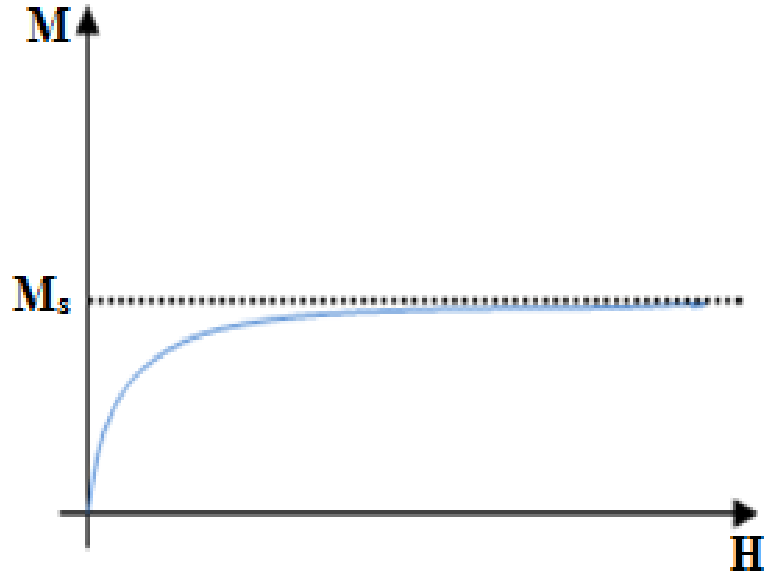


Şekil 1.5.5.2. Ferrimanyetik malzemelerde atomların manyetik momentlerinin dizilimi.

Ferrimanyetik malzemeler, ferromanyetik malzemelerde olduğu gibi domen yapısına ve histerisis eğrisine sahiptirler. Ferrimanyetik malzemeler, ferromanyetik malzemelerde olduğu gibi Curie sıcaklığının üstünde paramanyetik malzemelere dönüşürler. Şekil 1.5.5.3’de ferrimanyetik bir malzemenin üzerine dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Bu tepki ferromanyetik bir

malzemenin verdiği tepkiye oldukça benzemektedir. Fakat bu malzemelerin doyma mıknatıslanması değerleri ferromanyetik malzemelere göre daha düşüktür.

Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan uygulanmaya başladığında malzeme içerisindeki manyetik momentler alan ile aynı yönde dizilmeye başlarlar. Uygulanan alan artırılmaya devam ettirildiğinde malzemedede toplam mıknatıslanma değerleri artar. Dış alan daha da artırıldığında malzeme içerisinde alanla aynı yönde düzelecek manyetik momentler olmadığında malzeme bir doyum mıknatıslanmasına ulaşır.



şekil 1.5.5.3. Ferrimanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Doğada var olan veya yapay olarak üretilen malzemelerin günümüz teknolojisinde kullanılabilmesi için bu malzemelerin özelliklerinin belirlenmesi gerekir. Deneysel ve teorik olarak malzemeyi meydana getiren atom veya moleküllerin pek çok fiziksel özellikleri hesaplanabilir. Yapılacak yeni araştırmalar, eski araştırmaların geliştirilmesine katkı sağlayacak ve hem yeni kullanım alanlarının hem de az maliyetli yeni farklı yöntemlerin ortaya çıkmasını sağlayacaktır. Önceden yapılmış çalışmaların yeni ve farklı yöntemler kullanılarak tekrarlanması, ele alınan malzemelerin fiziksel yöntemlerinin belirlenmesinde yeni fikirler verecektir. Her bir yarıiletken malzemedeki atomların doğal ve özel düzeni yeni bilimsel çalışmalar için büyük öneme sahiptir.

Yasak enerji aralığı geniş olan IIB-VIA grubu elementlerinin oluşturduğu bileşiklerden olan ZnO bileşiği teknolojik olarak, güneş pilleri, ultraviyole ışık yayan diyotlar, yüksek güçte geçirgen elektronik ürünler gibi, çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Ayrıca ZnO tabanlı seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler (Diluted Magnetic Semiconductors, DMS), uygulanabilir sıcaklıklarda spinelektronikte ki potansiyel uygulamalarından, optoelektronik, manyetoelektronik ve mikrodalga ürünlerdeki teknolojik uygulamalardan dolayı çok fazla ilgi çekmektedir.

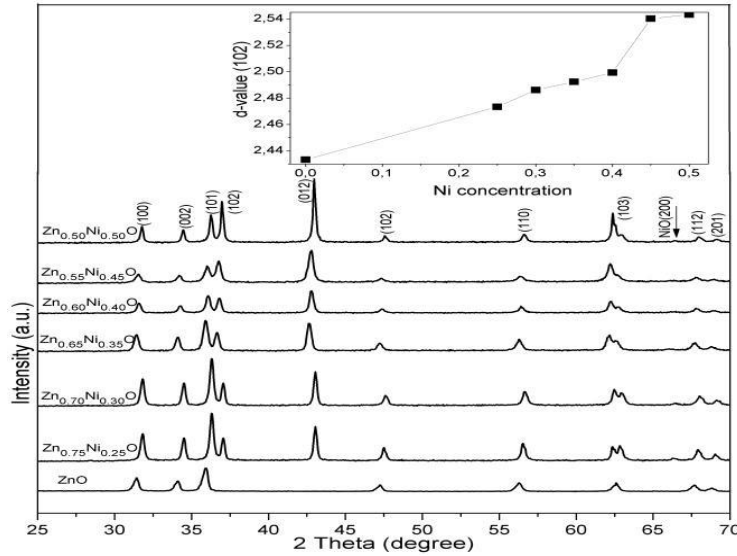
Bu açıdan bakıldığında elektrik, manyetik vb. özellikler göstermesi nedeniyle çinko oksit bileşiği ile birçok geçiş metali ve lantanit grubu elementleri (nadir toprak elementleri) farklı şekillerde sentezlenmiş ve literatüre aktarılmıştır. Yarıiletken malzemelerin manyetik, optik ve elektriksel iletkenlik miktarı tam olarak kontrol edilebilen safsızlıklarla güçlü bir şekilde değiştirilebilir. Hatta öyle ki bu katkılanan safsızlıklar iletkenliğin tipini bile değiştirebilir.

Gökmen Bulun ve arkadaşları (2011), çeşitli konsantrasyon aralığında katihal tepime yöntemini kullanarak, Ni katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ seyreltik manyetik yarıiletken örneklerinin yapısal ve fiziksel özelliklerini incelemek için X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektrometresi (EDX) analizlerinden yararlanmışlardır. Örneklerin XRD ve EDX analizi sonuçlarından (Şekil 2.1) katkılanan Nikel iyonlarının saf ZnO'in hegzagonal wurtzite yapısında herhangi bir değişiklik oluşturmadığı görülmektedir. Ancak XRD analiz desenleri katkısız saf ZnO'e göre ekstra üç pikin ortaya çıktığını göstermektedir. Buna ek olarak en fazla katkılı bileşikte NiO fazının ortaya çıktığı

görülmektedir. XRD analiz desenlerinden hesaplanan kristal boyutu 4.38 Å'dan 9.73 Å'a kadar değişmektedir. Katkılama oranı arttıkça a örgü parametreleri azalmakta ve c örgü parametreleri de artmaktadır. Bunun sebebi Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının iyonik yarıçaplarının birbirinden farklı olmasındandır.

SEM ve AFM sonuçlarından (Şekil 2.2) katkılanan Ni^{2+} iyonlarının ZnO yarıiletken bileşiği içerisine problemsiz bir şekilde homojen olarak yerleştiği görülmektedir. Bunun en belirgin nedeni olarak aşırı büyüklükte parçacıkların ve boşlukların olmaması olarak düşünülmüştür. Numune parçacıklarının birbiriyle oldukça iyi bir şekilde bağlanmış olduğunu ve parçacık boyutlarının 0.2µm'den 2µm'ye kadar değiştiğini gözlemlemişlerdir.

EDX analizlerinden katkılanan Ni^{2+} 'in başarılı bir şekilde ZnO kristal yapının içerisine homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Ayrıca EDX analizlerinden başka bir elementin bileşiğe dahil olmadığı keşfedilmektedir.

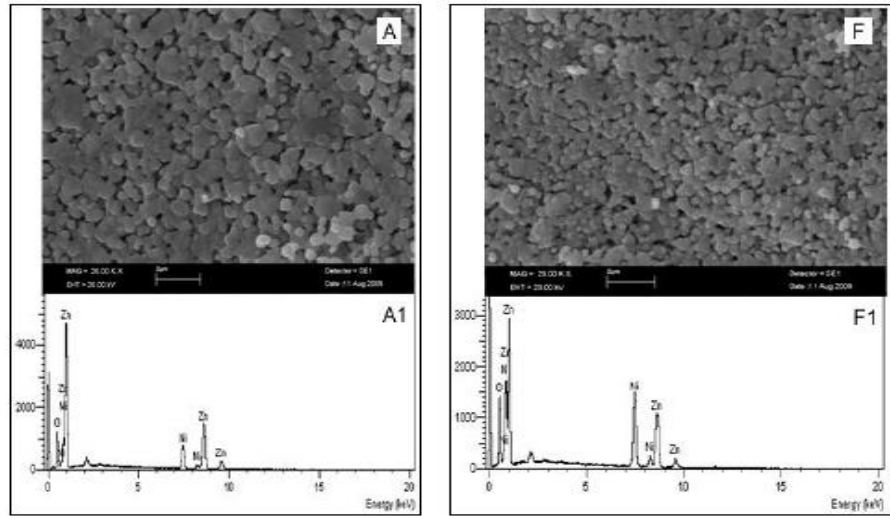


Şekil 2.1. Farklı konsantrasyonlarda Ni katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ örneklerinin XRD analiz ölçümleri.

Yapılan hesaplamalarda ideal kristal oranına yakın değer veren katkılama değerlerini $x=0.45$ ile $x=0.50$ olduğuna karar vermişlerdir ve elde ettikleri sonuçlar Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. $Zn_{1-x}Ni_xO$ örneğinin yapısal parametreleri.

| Örnekler | Ni Miktarı | $Zn_{1-x}Ni_xO$ için örgü parametreleri | | Birim hücre hacmi $A^{(3)}$ | c/a | u | 2θ (Derece) |
|----------|------------|---|-------|-----------------------------|-------|-------|--------------------|
| | | a (Å) | c (Å) | | | | |
| ZnO | 0.00 | 3.244 | 5.219 | 54.953 | 1.608 | 0.378 | 35.983 |
| A | 0.25 | 3.220 | 5.217 | 54.101 | 1.620 | 0.376 | 36.197 |
| B | 0.30 | 3.212 | 5.197 | 53.620 | 1.617 | 0.377 | 36.321 |
| C | 0.35 | 3.240 | 5.257 | 55.214 | 1.622 | 0.376 | 35.932 |
| D | 0.40 | 3.234 | 5.236 | 54.763 | 1.619 | 0.377 | 42.751 |
| E | 0.45 | 3.230 | 5.250 | 54.795 | 1.625 | 0.376 | 42.822 |
| F | 0.50 | 3.230 | 5.250 | 54.780 | 1.625 | 0.376 | 42.958 |

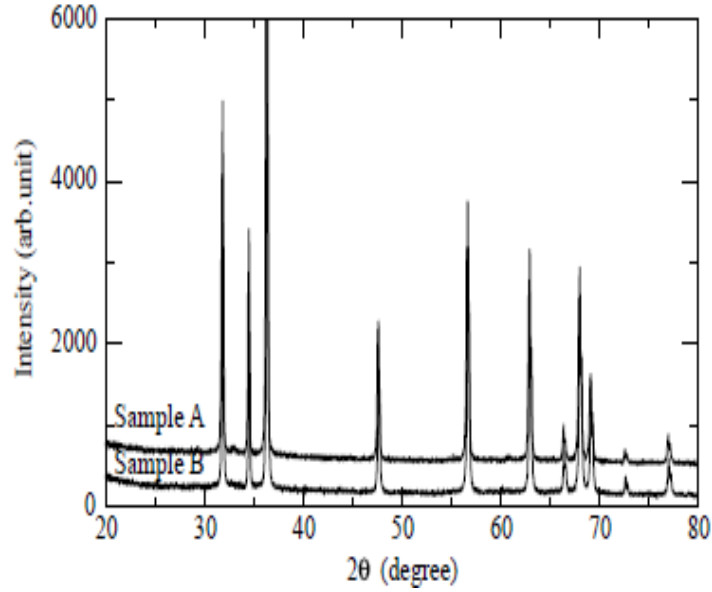


Şekil 2.2. En az (A) ve en fazla (F) Ni katkı $Zn_{1-x}Ni_xO$ örneklerinin SEM ve EDX analizleri.

Sonuç olarak, Ahmet Ekicibil ve arkadaşları (2011), Ni katkı ZnO ($Zn_{1-x}Ni_xO$) seyreltik manyetik yarıiletken örneklerini katıhal tepkime yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. XRD ve EDX teknikleri ile hesaplanan örneklerin yapısal analizlerinin keşfi ile katılan nikel yoğunluğunun ZnO 'nun hegzagonal yapısını neredeyse bozmadığını belirttiler. XRD, SEM ve AFM sonuçlarına göre $Zn_{1-x}Ni_xO$ bütün örneklerinin poli-kristal yapıda olduğu ve Ni^{2+} iyonlarının Zn^{2+} iyonları ile kolay bir

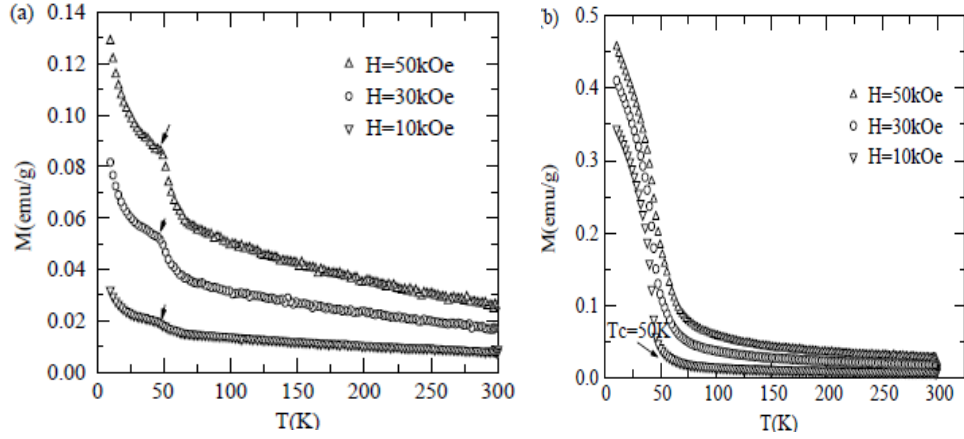
şekilde yer değiştirdiğini ve katkılanan Ni^{2+} iyonlarının ZnO içinde homojen bir Şekilde dağıldığını belirttiler.

W.Chen ve arkadaşları (2005), çalışmalarında belirtilen konsantrasyonda ($Zn_{1-x}Mn_xO$, $x = 0.02$) katıhal tepime yöntemini kullanarak ürettikleri bileşiğin yapısal ve manyetik özelliklerini araştırmışlardır.



Şekil 2.3. Havada (A) ve Ar gazında (B) 600°C’de sinterlenen polikristal $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.02$) rneklerinin XRD analizleri.

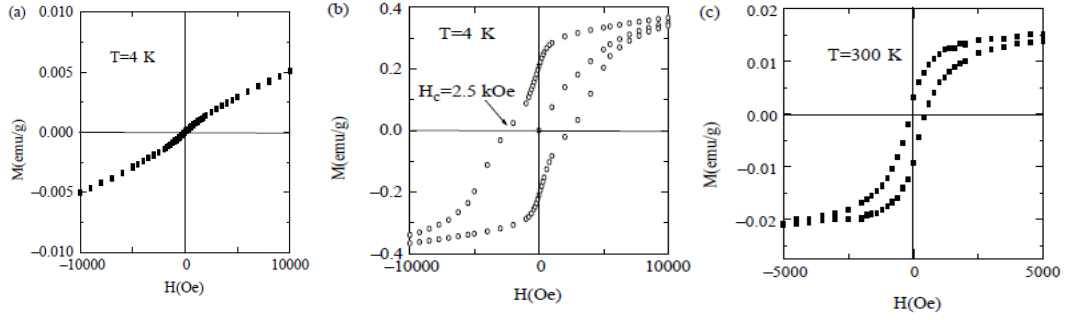
Araştırmacılar A ve B Şeklinde adlandırdıkları iki örnekten birini Argon gazı (A) ortamında diğerini ise Oksijen gazı (B) ortamında sinterlemişlerdir. Her iki örnek için alınan XRD kırınım desenlerinde (Şekil 2.3) B rneği için yüksek açılarda gözlemlenen önemsiz değişimleri haricinde kayda değer bir değişim gzlelememişlerdir. Her bir örnek için gözlenen tüm kırılma pikleri ZnO gibi wurtzite kristal yapısına işaret etmektedir ve ikinci bir faz bulamamışlardır.



Şekil 2.4. a) 10, 30, 50 kOe alanlarda A örneğinin sıcaklığa karşı ölçülen mıknatıs değerleri, b) 10, 30, 50 kOe alanlarda B örneğinin sıcaklığa karşı ölçülen mıknatıs değerleri görülmekte.

Sıcaklık 300K'den 50K'e doğru azaldıkça (Şekil 2.4) mıknatıslanma yavaş yavaş artmaktadır; ancak 50K'nin altında hızlı bir şekilde artmaktadır. A örneğinin eğilimi (Şekil 2.4.a) paramanyetik davranışa benzemektedir, ancak Mıknatıslanma-Alan (M-H) grafiğinde (Şekil 2.5.a) ferromanyetik davranış göstermektedir. 10 kOe'den 50 kOe'e uygulanan manyetik alan arttıkça tüm örneklerde mıknatıslanma değeri artmaktadır. Uygulanan manyetik alan değerinin artması ile mıknatıslanmanın artışına örnek içerisindeki manyetik momentlerin alanla aynı yönelimde olması sebep olduğu düşünülür. Dahası, örnek B'nin (Şekil 2.4.b) düz M-T eğrisi ile kıyaslandığında, A (Şekil 2.4.a) örneğinin M-T eğrisinde bükülmeler vardır ve uygulanan manyetik alan artışı ile bükümün işareti oldukça açıktır. Bu bükümün mekanizması ileri araştırmalar gerektirmesine rağmen O_2 'nin önemli bir rol oynadığı açıktır.

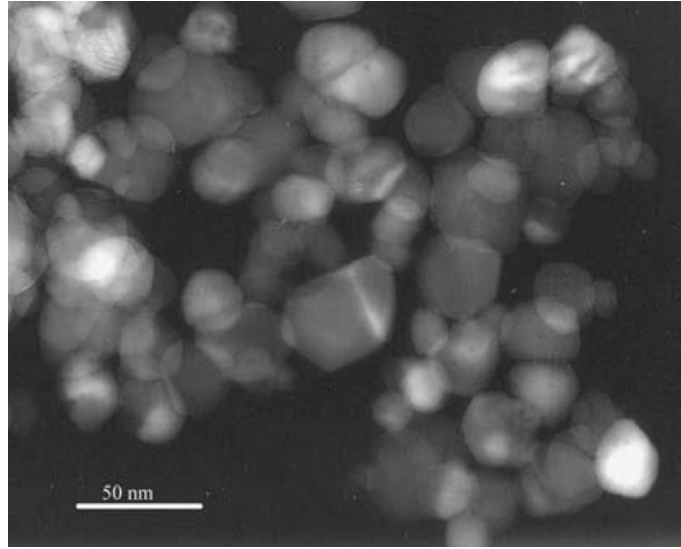
A örneği (Şekil 2.5.a) ile karşılaştırıldığında, B örneğinde (2.5.b) açık bir ferromanyetik histerisiz eğrisi vardır ve çok zorlayıcı bir alan (2.5 kOe) sergilemektedir. 4K sıcaklığında A örneği güçbela ferromanyetik histerisiz eğrisi sergilemektedir. 300K sıcaklığında B örneğinde (2.5.c) hala ferromanyetik düzen görülmektedir. Aynı zamanda A örneği için oda sıcaklığında histerisiz eğrisi yoktur.



Şekil 2.5. a) 4K sıcaklığında ölçülen A örneğinin mıknatıslanma eğrisi b) 4K sıcaklığında ölçülen B örneğinin mıknatıslanma eğrisi c) 300K sıcaklığında ölçülen B örneğinin mıknatıslanma eğrisi.

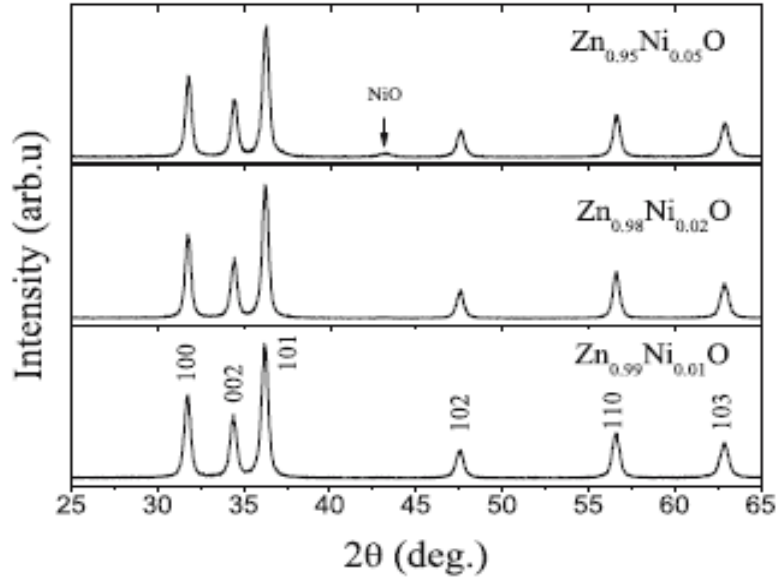
Sonuç olarak, W.Chen ve arkadaşları (2005), katıhal tepkime yöntemi ile $Zn_{1-x}Mn_xO$, $x=0.02$ bulk (hacimli) örneklerini karakterize ederek üretmişlerdir. Çalışma boyunca ikinci bir fazı gözlemlenmemişler. 10 kOe'den 50 kOe'e kadar uygulanan manyetik alanın artışı ile bütün örneklerin mıknatıslanmasının arttığını bildirmişler. B örneğinin M-T eğrisi ile karşılaştırıldığında, A örneğinin M-T eğrisinde bükülmeler olduğunu bildirmişlerdir. Uygulanan manyetik alanın artışı ile bükülme işaretlerinin arttığını açık bir şekilde gözlemlenmişler. Dahası, A örneğinde güçbela bir manyetik histeresis eğrisi olduğunda, B örneğinde açık bir ferromanyetik histeresis eğrisi olduğunu bildirmişlerdir. A ve B örneklerinin mıknatıslanması teorik değerden çok daha küçük olduğunu sonuçlandırmışlardır. Bu sonuçlar ile örneklerde güçlü antiferromanyetik değişim etkileşmesinin olduğunu ve üstelik Curie sıcaklığı ile tutarlı olduğunu göstermişler.

G.J. Huang ve arkadaşları (2007), çalışmalarında değişik konsantrasyon aralığında ($Zn_{1-x}Ni_xO$, $0 \leq x \leq 0.05$) sol-jel yöntemini kullanarak Ni katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ seyreltik manyetik yarıiletken nanoparçacıklarının yapısını ve oda sıcaklığında ferromanyetik (Room Temperature Ferromagnetism, RTFM) özelliklerini araştırdılar. Ni katkılı ZnO ($Zn_{1-x}Ni_xO$) nanoparçacıklarının TEM analizinden (Şekil 2.6) şekillerinin küresel yapıda olduğu ve ortalama parçacık boyutunun 25 nm olduğunu belirttiler.



Şekil 2.6. $Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$ örneği için TEM fotoğrafı.

XRD analiz ölçümlerinden, Ni katkıli ZnO nanoparçacıklar için Ni konsantrasyon değeri $x = 0.01$ ve 0.02 için örneklerin wurtzite kristal yapısında olduğu ve harici herhangi bir Nikel metali, oksidi veya zink-nikel fazının olmadığını belirttiler. Ancak katkılanan Ni konsantrasyon değeri $x = 0.05$ olduğunda harici NiO fazını gözlemlədiler. Bu da katkılanan Ni miktarının bir kısmının bileşige girmediği ve wurtzite yapısında bir zayıflama olduğunu belirttiler (Şekil 2.7).



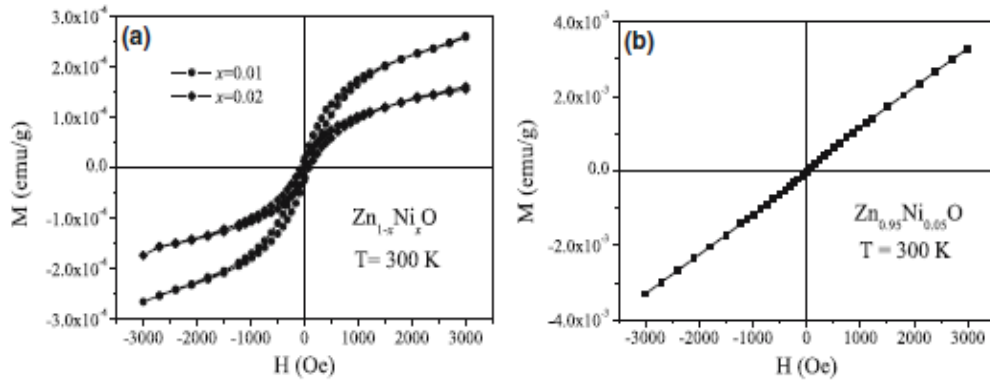
Şekil 2.7. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) örnekleri için XRD ölçümleri.

G.J. Huang ve arkadaşları (2007), Ni katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) örneklerin XRD ölçüm verilerinden hesapladıkları örgü sabitlerinin (Çizelge 2.2) katkılanan Ni konsantrasyon oranının artışıyla birlikte saf ZnO' e göre biraz daha büyük olduğunu belirttiler. Bunun nedeni katkılanan Ni^{2+} 'nin iyonik yarıçapının (0.68 \AA) Zn^{2+} 'nin iyonik yarıçapından (0.60 \AA) daha büyük olmasıdır. Örgü sabitlerinin büyümesi nikelin örgü içerisine girdiğinin de bir belirtisidir.

Çizelge 2.2. Farklı konsantrasyonlardaki $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) 'nun XRD analizinden elde edilen örgü sabitleri.

| Konsantrasyon | x = 0.00 | x = 0.01 | x = 0.02 | x = 0.05 |
|----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Örgü sabitleri | a = 3.2404 c = 5.2056 | a = 3.2561 c = 3.2114 | a = 3.2481 c = 5.2164 | a = 3.2526 c = 5.2119 |

Oda sıcaklığında süperiletken kuantum cihazı kullanılarak ölçülen manyetik özellikler $Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$ ve $Zn_{0.98}Ni_{0.02}O$ örneklerinde zayıf bir manyetizasyon gözlenmesine karşın açık bir histeresis döngüsünün olduğu, yani her iki örneğinde ferromanyetik olduğunu belirttiler (Şekil 2.8.a). Bu da oda sıcaklığı üzerindeki Curie sıcaklığında nanoparçacıkların ferromanyetik olduğunu göstermektedir. Ancak $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ örneğinin paramanyetik fazda olduğu Şekil 2.8.b'de görülmektedir.



Şekil 2.8. a) $x \leq 0.02$ b) $x = 0.05$ konsantrasyonlu $Zn_{1-x}Ni_xO$ örnekleri için M-H ölçümleri.

Geçiş metali katkılı ZnO'lardaki RTFM özelliklerinin oluşumu hala tartışma konusudur. İkinci bir fazın oluşması, kusurlar ve manyetizma arasındaki bağlantı, oksijen boşluğu gibi birçok varsayım bulunmaktadır. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x \leq 0.02$) örneklerdeki

RTFM'ine ilişkin ikinci bir fazdan oluştuğunu göz ardı edebiliriz. Çünkü XRD ve TEM analizlerinde bu örnekler için harici bir fazın oluşmadığı gözlenmiştir ve eğer bulunan RTFM çok küçük faz farklılığından ileri geldiyse (ki bu farklılık XRD ve TEM de gözükmemiştir) bu analizlerin çözünürlük kapasitesinin sınırlı olmasından kaynaklanmaktadır. Fakat katkılanan Ni konsantrasyonu arttıkça ferromanyetik özellik azalmış ve katkılanan Ni konsantrasyonu $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ ulaştığında artık tamamen paramanyetik faza geçmiştir.

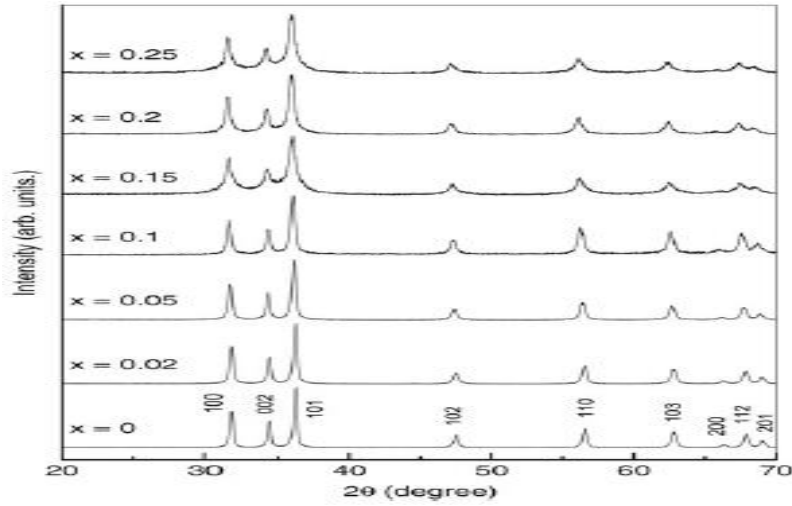
Seyreltilmiş manyetik yarıiletkenlerdeki ferromanyetizmanın kaynağını açıklamayı hedefleyen birçok model vardır. Bu modeller arasında taşıyıcı madde aracılığı ile ferromanyetizmanın oluşmasını gözleyen manyetik davranışlara ait bir açıklama mümkün olabilir. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x \leq 0.02$)'da Ni katkılanması ile sebep olduğu kusurlar olmuş olabilir. Bu kusurlar oksijen boşluğu ve araya giren Zn gibi asıl kusurlar ZnO 'da sığ vericiler olarak rol oynayabilir. Bundan dolayı $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x \leq 0.02$) örneklerindeki RTFM sığ verici elektron tarafından oluşan uzun erimli $Ni^{2+}-Ni^{2+}$ ferromanyetik çiftleniminden oluşmuştur. Yarıiletkenlerdeki taşıyıcı aracılığı ile oluşan ferromanyetizma sadece manyetik katkılanma konsantrasyonuna değil bunun yanı sıra taşıyıcı tipi ve taşıyıcı yoğunluğuna da bağlıdır. Ayrıca Ni konsantrasyonunun artması ile komşu Ni^{2+} atomları birbirine yakın vaziyet alarak birbirleri ile etkileşirler ve bu komşu Ni^{2+} iyonlarının birbirleri ile etkileşimlerinden dolayı antiferromanyetikliği artırır dolayısıyla ferromanyetik özellikte azalır. Sonuç olarak, antiferromanyetik etkileşimin artması ferromanyetik çiftlenmeyi bastırdı. Ayrıca Ni^{2+} içeriği 0.05'e ulaştığında (NiO) antiferromanyetik özelliğin oluşmasına katkı sağlamıştır ve bundan dolayı $ZnNiO$ sisteminde ferromanyetizmayı bastırmıştır. Sonra geniş çapta paramanyetik etkileri gözlenmiştir.

Sonuç olarak, G.J. Huang ve arkadaşları (2007), Ni katkılı ZnO ($Zn_{1-x}Ni_xO$, $0 \leq x \leq 0.05$) seyreltik manyetik yarıiletken nanoparçacıklar belirtilen konsantrasyon aralığında sol-jel yöntemini kullanarak numuneyi hazırlamışlardır. XRD ve TEM analizlerinden bütün $Zn_{1-x}Ni_xO$ nanoparçacıklar için wurtzite yapısında olduğunu belirttiler. Ancak Ni konsantrasyonunun artması ile wurtzite yapısı gitgide zayıflamaktadır. Açık manyetik histeresis eğrisinde gösterildiği gibi $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x \leq 0.02$) sisteminde ferromanyetik özellik gösterildiği gözlenildi. Düşük katkı oranındaki örneklerde manyetik histeresis eğrisi gözlenirken, $x = 0.05$ katkı

oranında antiferromanyetik NiO oluşumundan dolayı paramanyetik faza dönüştüğünü belirttiler.

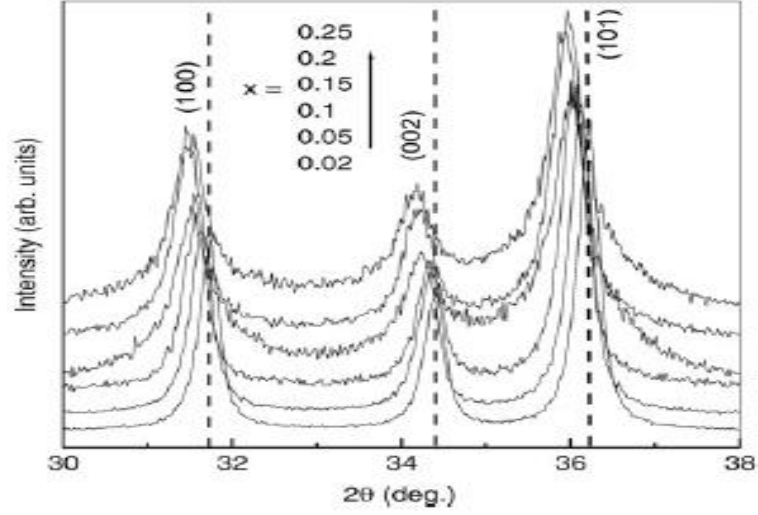
Sasanka Deka ve P.A. Joy (2007), çalışmalarında sentezledikleri Mn katkılı ZnO nanotelleri için basit yakma tekniği kullanarak $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0 \leq x \leq 0.25$)'nin yapısını XRD ve TEM teknikleri kullanarak tayin ettiler. XRD örneklerinde $x \geq 0$ için katkılanan Mn elementinin Zn elementiyle yer değiştirdiği ve ZnO yapısının bozulmadığını bildirdiler. Yani $Zn_{1-x}Mn_xO$ toz örneklerinin XRD desenlerinde herhangi ikinci bir faz gözlemediler. Mn konsantrasyonun artışı ile birlikte yansımalarının genişliğinin artması, parçacık boyutlarında azalmanın olduğunu göstermişler (Şekil 2.9). Ortalama parçacık boyutunu Scherrer formülünü kullanarak X-ışını pik genişliklerinden hesaplamışlardır.

$Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0 \leq x \leq 0.25$)'nin farklı birleşimlerinden katkılanma oranı $x = 0.00, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20$ ve 0.25 için elde ettikleri ortalama parçacık boyutu sırasıyla 40, 27, 26, 21, 15, 18 ve 15 nm olarak hesapladılar ve böylece Mn konsantrasyonun artışı ile birlikte ortalama parçacık boyutunun azaldığını gözlemlemişler.



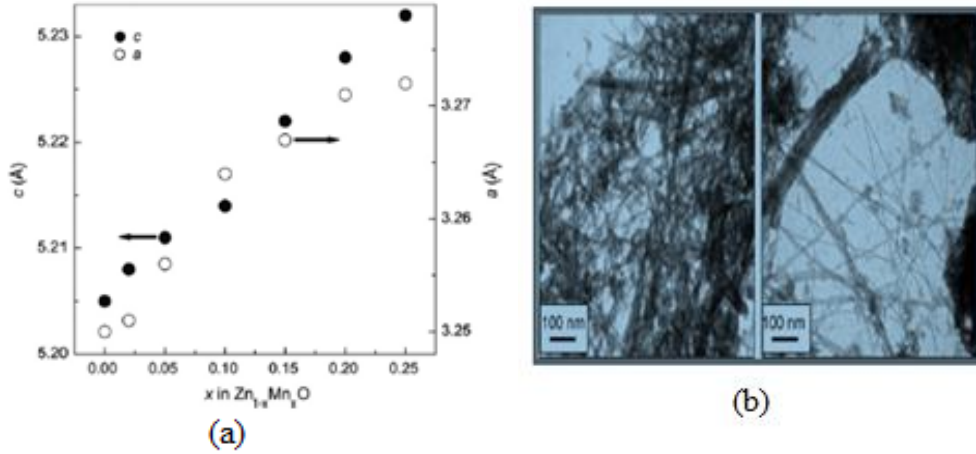
Şekil 2.9. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) toz örneklerinin XRD ölçümleri.

30-38° arasındaki piklerde 2θ değerinin azaldığını, Mn miktarının artışıyla XRD ölçümlerinde görülmektedir (Şekil 2.10). Bu da Mn iyonlarının ZnO örgü içerisine yerleştiğinin bir kanıtıdır. Mn^{2+} 'nin iyonik yarıçapı (0.66 Å), Zn^{2+} 'nin iyonik yarıçapından (0.60 Å) daha büyük olduğu için Mn konsantrasyonunun artması ZnO örgüsünün genişlemesine neden olmaktadır.



Şekil 2.10. Farklı konsantrasyonlardaki $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) toz örneklerinin $30-38^\circ$ bölgesindeki XRD ölçümlerinin kıyaslanması.

Mn konsantrasyonunun artması ile c örgü parametresi hemen hemen liner bir şekilde artarken a örgü parametresi katkılanmanın % 20'sine kadar artış gösterip daha fazla katkılanmada neredeyse sabit kalmıştır (Şekil 2.11.a).



Şekil 2.11. a) $Zn_{1-x}Mn_xO$ toz örnekleri için Mn katkılanması ile hegzagonal örgü parametrelerinin (a, c) değişimi b) $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ nanotellerinin iki farklı bölgesindeki TEM fotoğrafları.

TEM analiz resimlerinden, sentezlenen $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ örneğinde nanotellerin rastgele bir şekilde dizilmiş olup çaplarının düzensiz olduğu görülmektedir (Şekil

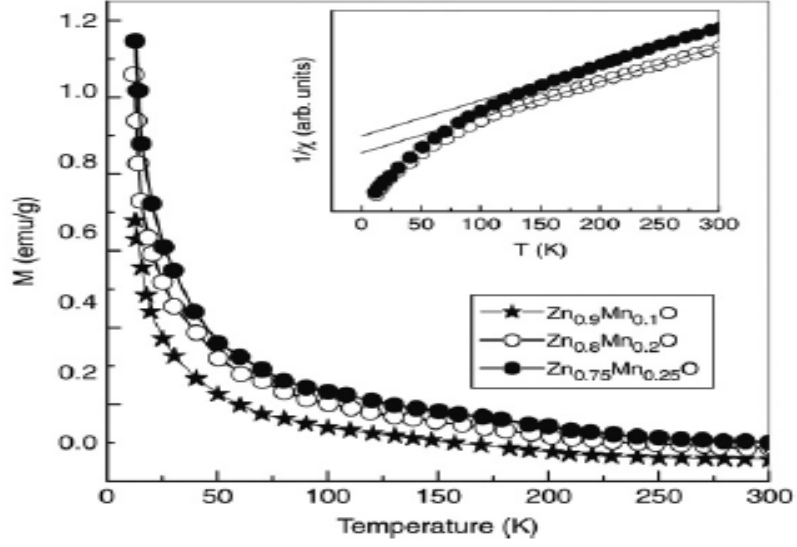
2.11.b). TEM çalışmalarından nanoteller için elde edilen tüm çaplar yaklaşık olarak 10 nm'e eşit veya daha küçüktür ve boyları yaklaşık olarak 1 µm'dir.

Tüm Mn katkılı örneklerin oda sıcaklığında paramanyetik olduğu gözlemlendi. 500 Oe manyetik alan altında $Zn_{0.9}Mn_{0.1}O$, $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ ve $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ örnekleri benzer özellikler göstermişler (Şekil 2.12). Bu üç örnek için yaklaşık olarak 50K sıcaklık değerinde mıknatıslanma değerlerinde ani bir düşüş olduğu ve düşük sıcaklıklarda ters duygunluk eğrisinden $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ ve $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ örneklerin ya antiferromanyetik ya da ferrimanyetik olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.12 iç kısım). 100K civarında örnekler için tipik Curie Weiss davranışı gözlemlenmiştir. Weiss sıcaklık değerinin negatif olduğu ve bu sıcaklık değerinin $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ için -164K, $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ için de -212 K olduğu ters duygunluğun sıcaklığa karşı olan grafiğinden elde edilmiştir. Weiss sıcaklığının yüksek değerleri için Mn katkılı bu örneklerin ya güçlü antiferromanyetik olduğu ya da ferromanyetik etkileşimde olduğunu göstermektedir. Mn katkılı $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ ve $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ örnekleri için Mn başına etkin paramanyetik moment (μ_{eff}) değerini;

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{C} \quad (2.1)$$

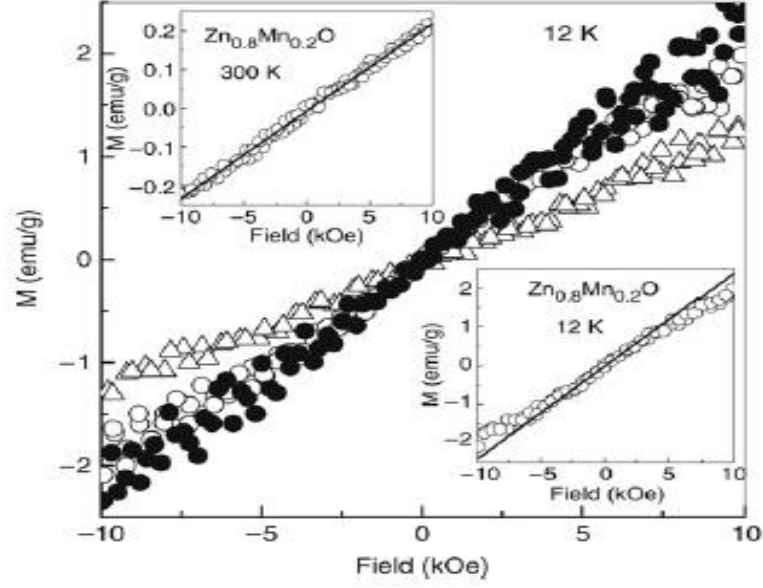
denklemini kullanarak elde ettiler.

Burada; C 100K sıcaklığı üzerinde ($1/\chi - T$) grafiğinden elde edilen Curie sabitidir. Her iki örnek için elde edilen μ_{eff} değeri yaklaşık olarak $5.8\mu_B$ 'dir ve bu değer literatürde var olan Mn^{2+} için yakın değere ($5.9\mu_B$) sahip olduğu için bu örneklerde de Mn'nin 2+ değerlikli olduğu söylenebilir. Curie sıcaklığının çok büyük negatif değerlerinden yaklaşık 50K sıcaklığında güçlü antiferromanyetik çiftlenimin olduğunu bu çalışmada gözlemlenmiştir. Ancak 50K sıcaklığının aşağısında mıknatıslanmanın büyük artış göstermesinde ve Curie sıcaklığının büyük negatif değerlerde olması örneklerin ferrimanyetik olabileceğini düşündürüyor.



Şekil 2.12. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.1, 0.2$ ve 0.25) toz örneklerinin M-T ölçümleri, iç kısım: $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ ve $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ toz örneklerinin ters duyunluk ölçümleri.

Mn katkılı $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$, $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ ve $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ örnekleri için 12K sıcaklığında mıknatıslanma eğrisi uygulanan güçlü alan ile neredeyse doğrusaldır. Oysa 12K sıcaklığında örneklerin tamamen paramanyetik fazda olduğunu söylemek doğru olmaz. Bu durumda örnekler ya süperparamanyetik ya da büyük çoğunluğunu paramanyetik fazların ve azlığını ferro/ferrimanyetik fazların oluşturduğu söylenebilir. Ancak 300K sıcaklığında örneklerin mıknatıslanma eğrisinin tamamen doğrusal olduğu yani paramanyetik faza geçtiği görülmektedir (Şekil 2.13). Histeresis eğrisinin yokluğu örneklerin süperparamanyetik olduğunu göstermektedir.



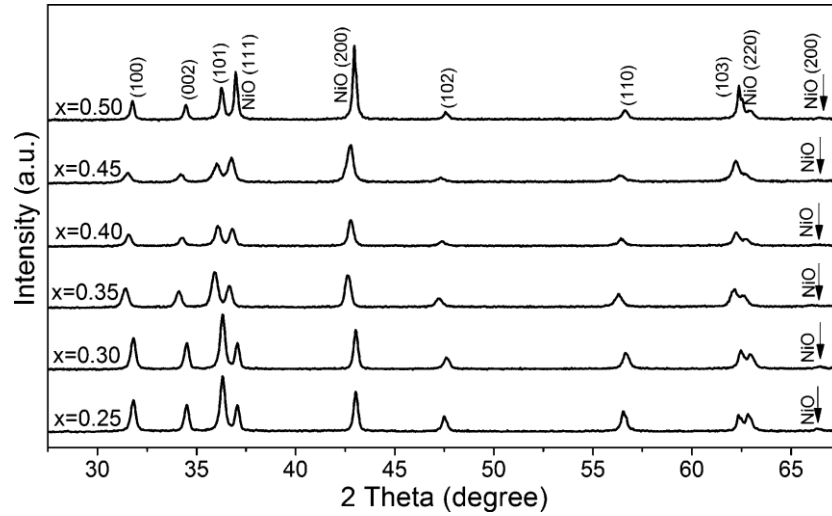
Şekil 2.13. Alanın fonksiyonu olarak 12K sıcaklığında ($x = 0.05, 0.2$ ve 0.25) Mn'nin örnekte yerdeğiştirmesine bağlı olarak mıknatıs ölçümleri, iç kısım: 12K ve 300K sıcaklığında $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ örneğinin M-H eğrisi.

Sonuç olarak, Sasanka Deka ve P.A. Joy (2007), Mn katkılı $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nanotellerde basit yakma tekniği kullanarak belirtilen konsantrasyon aralığında sentezledikleri örneklerin yapısal ve manyetik özelliklerini araştırdılar. Mn miktarının artışı ile katkılı ZnO'in örgü parametrelerinin artışı Mn^{2+} 'nın iyonik yarıçapının Zn^{2+} 'nın yarıçapından daha büyük olmasından kaynaklandığını bildirmişler. Bütün örneklerin oda sıcaklığında paramanyetik fazda olduğunu ve duygunluk verilerinden güçlü antiferromanyetik etkileşimin var olduğunu bildirdiler. 50K sıcaklığının aşağısında mıknatıslanmada büyük artış olduğu ve 12K sıcaklığında doğrusal olmayan bir mıknatıslanma eğrisinin olduğu ve düşük sıcaklıklarda örneklerin ferrimanyetik olduğunu ileri sürdüler.

Ahmet Ekicibil ve arkadaşları (2011), ($0.25 \leq x \leq 0.50$) çalışmalarında belirtilen konsantrasyon aralığında katıhal tepkime yöntemini kullanarak Ni katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ seyreltik manyetik yarıiletken örneklerinin yapısal ve manyetik özelliklerini araştırmışlar. Yine bu çalışmada Ni katkılı ZnO örnekleri kullanılarak ZnO tabanlı bulk (hacimli) sistemlerde ferromanyetizmanın kaynağı araştırılmakta.

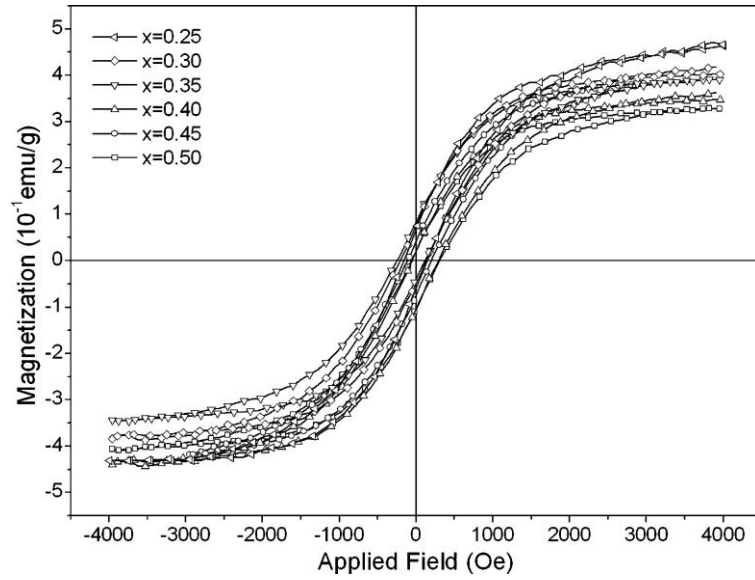
XRD analiz desenlerinde görüldüğü gibi Zn'nun Ni ile kısmen yerdeğiştirdikten sonra bütün örnekler için kırılma örneklerinin neredeyse bütün piklerde aynı olduğu ve bu da katkılamanın wurtzite yapı düzenini bozmadığını ve bütün örneklerde değişmez bir yapının olduğunu göstermektedir. XRD örneklerinde görüldüğü gibi bütün

örneklerde yaygın NiO piki mevcuttur (Şekil 2.14). Ancak Ni miktarı 0.05'e ulaştığında $Zn_{0.5}Ni_{0.5}O$ 'ın XRD desenlerinde ek olarak NiO (200) piki açıkça görülmektedir. Yapısal karakterizasyonlar Ni^{2+} iyonlarının neredeyse değişmez bir şekilde ZnO içerisinde dağıldığını göstermektedir. $Zn_{1-x}Ni_xO$ 'nin örgü sabitleri olan a ve c neredeyse katkılanan Ni miktarından bağımsızdır; ancak örgü parametrelerinde olan az bir değişiklik ise katkılanan Ni iyonunun yarıçapının (0.74 Å) Zn iyonunun yarıçapından (0.68 Å) daha büyük olmasıdır.



Şekil 2.14. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0.25 \leq x \leq 0.50$) örneklerinin XRD analiz desenleri.

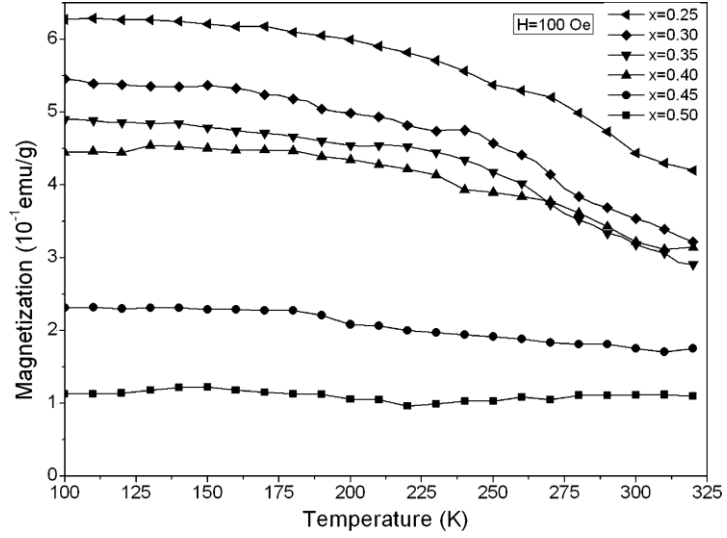
Oda sıcaklığında ve altında tüm $Zn_{1-x}Ni_xO$ örnekleri açıkça ferromanyetik davranış sergilemektedir. Ancak, Ni konsantrasyonunun artması ile oda sıcaklığında çalışılan örneklerinin ferromanyetik özelliğinin yavaş yavaş azaldığı denilebilir. Bu çalışmada sentezlenen tüm örnekler arasında maksimum doyum mıknatıslanması Ni miktarının 0.25 olduğunda keşfedilmektedir. Katkılanan Ni'in 0.25 miktarı için Ni^{2+} başına uygun etkin manyetik momentin (μ_{eff}) oda sıcaklığında doyum mıknatıslanmasında yaklaşık değerinin $4.73 \mu_B/Ni^{2+}$ olduğu tahmin edilmektedir. Ni konsantrasyonunun artması ile kalıcı mıknatıslanma değeri azalmaktadır (Şekil 2.15). Bu da ferromanyetizmaya ek olarak, Ni katkılanması artarken Ni çökeltilerinin antiferromanyetik etkileşimi artırmaktadır.



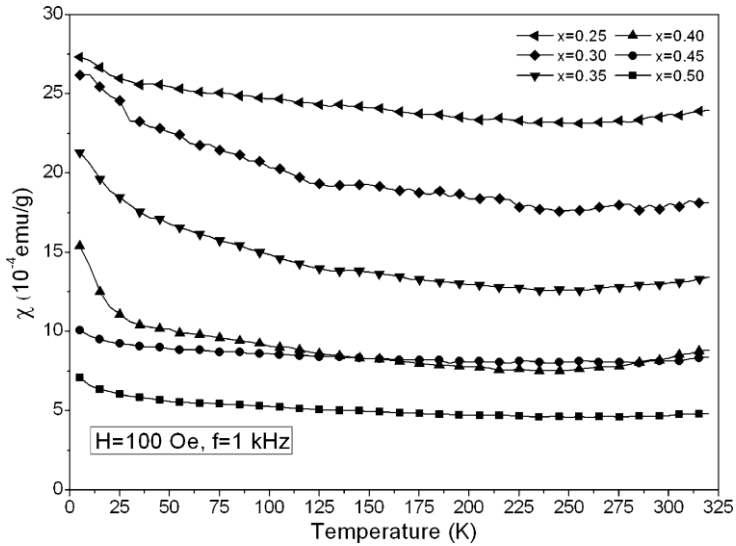
Şekil 2.15. Farklı konsantrasyonlarda Ni katkılı ZnO örneklerinin oda sıcaklığında ölçülen M-H eğrileri.

Mıknatıslanmaya karşı sıcaklık eğrilerinde örneklere uygulanan 100 Oe manyetik alan altında ölçülen mıknatıs değerlerinden Ni^{2+} konsantrasyonunun artışı ile örneklerinin mıknatıslanmasının azalışı sıcaklığa bağlı olduğu açıkça anlaşılıyor. (Şekil 2.16). Sıcaklık, oda sıcaklığına doğru düşürüldüğünde $x = 0.25$, $x = 30$, $x = 35$ ve $x = 40$ değerlerinde sürekli bir artış görülmektedir. Fakat $x = 0.45$ ve $x = 50$ değerlerinde ise mıknatıslanma değerleri neredeyse sabit kalmaktadır.

Sıcaklığa karşı duygunluk eğrilerinde örneklere uygulanan 100 Oe manyetik alan altında seçilen sıcaklıkta Ni konsantrasyonu artıkça duygunluk (χ) değerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 2.17). Katılanma oranı artıkça ferromanyetizmayı etkileyen antiferromanyetik etkileşimin varlığı M-H ve M-T sonuçlarından desteklenilmektedir.



Şekil 2.16. 100 Oe manyetik altında $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0.25 \leq x \leq 0.50$) örnekleri için mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı ölçümleri.

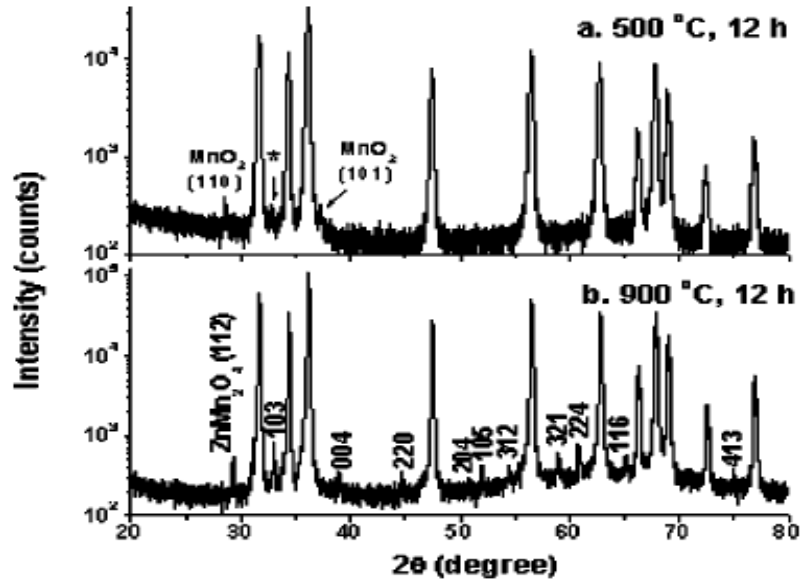


Şekil 2.17. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0.25 \leq x \leq 0.50$) örneklerinin 100 Oe manyetik alan altında ölçülen sıcaklığa karşı duygunluk eğrileri.

Sonuç olarak, Ahmet Ekicibil ve arkadaşları (2011), Ni katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0.25 \leq x \leq 0.50$) seyreltik manyetik yarıiletken örneklerin yapısal ve manyetik özelliklerini katıhal tepkime yöntemini kullanarak belirtmişler. NiO'de manyetik düzenin doğal yapısına göre Neel sıcaklığında (T_N , 523K) momentlerin komşu momentler ile paralel bir şekilde istiflenmesi antiferromanyetik etkileşimin olduğunu belirtmişler. Ni miktarı arttıkça ferromanyetizmanın azaldığı ve bundan dolayı da antiferromanyetik etkileşimin olduğunu yani antiferromanyetizmanın ferromanyetizmaya katkı sağladığını belirttiler. 4-300K sıcaklık genişliğinde tüm katkı örneklerinde duygunluk ölçümü ile de bu durumu desteklediler. Katkılanan Ni miktarının artışı ile Ni^{2+} iyonu

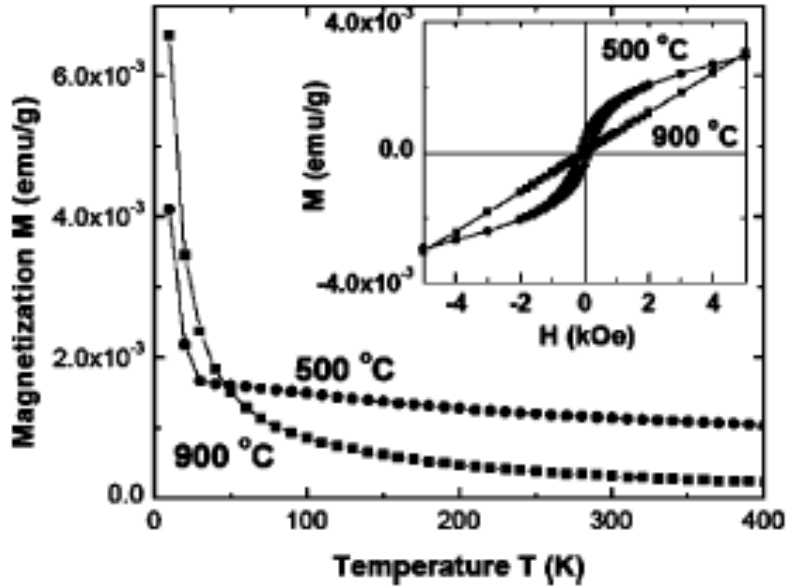
başına manyetik moment değerlerinin azalışı bu durumu açıkça göstermektedir. Bundan dolayı katkı miktarının artışı ile artan NiO fazının antiferromanyetiğe katkı sağladığını bildirmişler. Oda sıcaklığı civarında tüm örneklerin ferromanyetik davranış sergilediğini belirttiler. Üstelik 50K sıcaklığının altında duygunluk değerinin artması süperparamanyetik etkileşimin olduğunu açıkça yorumladılar.

Jun Zhang ve arkadaşları (2005), çalışmalarında katıhal tepkime yöntemini kullanarak Mn katkılı bulk (hacimli) $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.01-0.05$) örneklerinin hazırlanması ve tavlama sürecinin ferromanyetik özellikleri üzerine etkilerini araştırdılar ve Mn katkılı ZnO'nin manyetik özelliklerinin kuvvetli bir şekilde örnek hazırlama ve tavlama sürecine dayandığını buldular. Bu çalışma da örneklerin 500 ve 900°C'deki sıcaklıklarda 12 saat boyunca sinterledikleri % 1 Mn katkılı örneklerin yapısal özelliklerini tanımlamak için XRD tekniğini kullandılar. % 1 Mn katkılı örneklerin mıknatıslanma ölçümü yapmak için ise SQUID tekniğini kullandılar. 500°C de 12 saat sinterlenen Mn konsantrasyonu düşük olmasına rağmen, wurtzite yapıdaki ZnO'dan kaynaklanan kırılma piklerinin yanı sıra bu piklere ek olarak MnO_2 'den kaynaklanan pikler gözlemlenmişler. Şekil 2.18.a'da 33°C civarındaki yıldız işaretiyle gösterilen bu pik Mn_2O_3 fazından olabileceğini gösterdiler. Bu öneriden yola çıkılarak ZnO'daki Mn'nin erime kabiliyetinin (çözünürlüğünün) çok az olduğu ve Mn dağılımının değişmediğini bildirdiler. Dahası, daha yüksek sıcaklıkta (900°C) sinterlenen Mn'nin dağılımının değişmez olduğunu ve bu sıcaklıkta $ZnMn_2O_4$ 'den kaynaklanan bir pikin olduğunu sonuçlandırdılar (Şekil 2.18.b).



Şekil 2.18. a) 500°C, b) 900°C de sinterlenen % 1 Mn katkılı ZnO bileşiklerinin XRD ölçümleri.

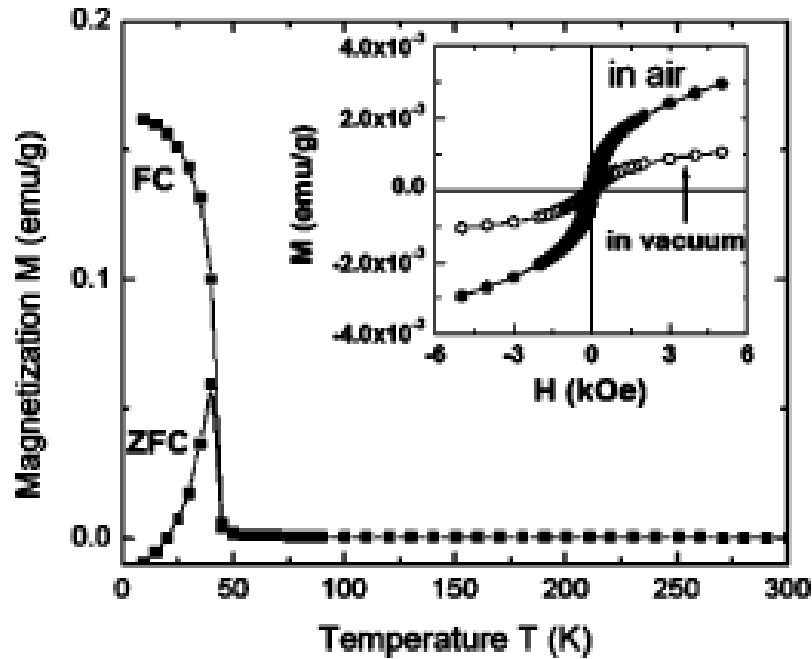
500 ve 900°C’de sinterlenen % 1 Mn katkılı ZnMnO örnekleri için 300K sıcaklığında yapılan manyetik ölçümlerde, düşük sıcaklıkta sinterlenen örneklerde ferromanyetik özelliğin, iyi tanımlanan histerisis eğrisinin, oluştuğu gözlemlendi (Şekil 2.19. iç kısım). Fakat yüksek sıcaklıkta sinterlenen örneğin doğrusal cevap verdiği yani örneğin paramanyetik fazda olduğu gözlemlendi.



Şekil 2.19. 500 ve 900°C de sinterlenen %1 Mn katkılı ZnO bileşiklerinin M-T analiz ölçümleri, iç kısım: 300K sıcaklığında M-H analiz ölçümleri.

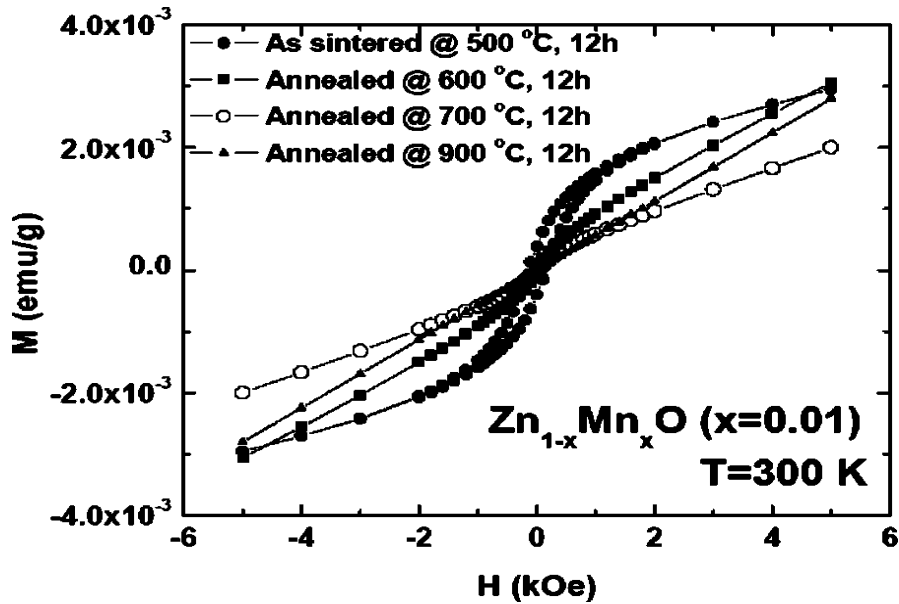
Yüksek sıcaklıkta sinterlenen malzemeler saf bir Curie-Weiss paramanyetik özellik izlemesine karşın düşük sıcaklıkta sinterlenen malzemeler daha karmaşık özellikler sergilemektedirler. İkincisi için yani düşük sıcaklıkta sinterlenen örnek için sıcaklığın yükselmesi ile mıknatıslanmadaki hızlı azalış malzemenin paramanyetik bileşim olduğunu göstermektedir (Şekil 2.19). Yüksek sıcaklıklarda ise mıknatıslanma eğrisi düzleşmiş ve mıknatıslanma yüksek sıcaklıkta sinterlenenden daha büyük değer almıştır. Bu sonuçlar, düşük sıcaklıkta sinterlenen örnekler ferromanyetik ve paramanyetik bileşimler içerdiğini göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta sinterlenen örneklerde ise sadece paramanyetik faz içermektedir.

Manyetik özellikler sadece sinterleme sıcaklığında ki örneklere bağlı değil aynı zamanda sinterleme atmosferine de bağlıdır. 500°C’de havalı ve havasız ortamda sinterlenen % 1 Mn katkılı örneklerin mıknatıslanma ölçümleri şekilde verilmektedir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. 500 Oe manyetik alan altında %1 Mn katkılı ZnO bileşiklerinin M-T (ZFC ve FC) analiz ölçümleri, iç kısım: boşlukta ve havalı ortamda M-H analiz ölçümleri.

Havalı ortamda sinterlenen örnekler ile karşılaştırıldığında havasız ortamda sinterlenen örneklerin oda sıcaklığındaki ferromanyetik özelliklerin daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 2.20.iç kısım). Oda sıcaklığında ferromanyetik özelliklerinin yanı sıra, havasız ortamda sinterlenen örneklerin düşük sıcaklıkta başka manyetik geçişlerin olduğu da gözlemlendi (Şekil 2.20). Hem ZFC hem de FC eğrilerinde 45K civarında keskin bir geçiş görülmektedir ki bu noktadaki geçişin Mn_3O_4 fazından kaynaklandığı düşünülmektedir ve bununla 43K Curie sıcaklığında ferrimanyetik özellik gösterdiği düşünülmüş. Mn_3O_4 fazı XRD ölçümlerinde görülmemesine rağmen Mn_3O_4 grupları havasız ortamda sinterlenen örneklerde var olduğu düşünülmekte.



Şekil 2.21. 500°C de sinterlenen ve farklı sıcaklıklarda tavlanan % 1 Mn katkılı ZnMnO örneklerinin 300K sıcaklığında M-H ölçümleri.

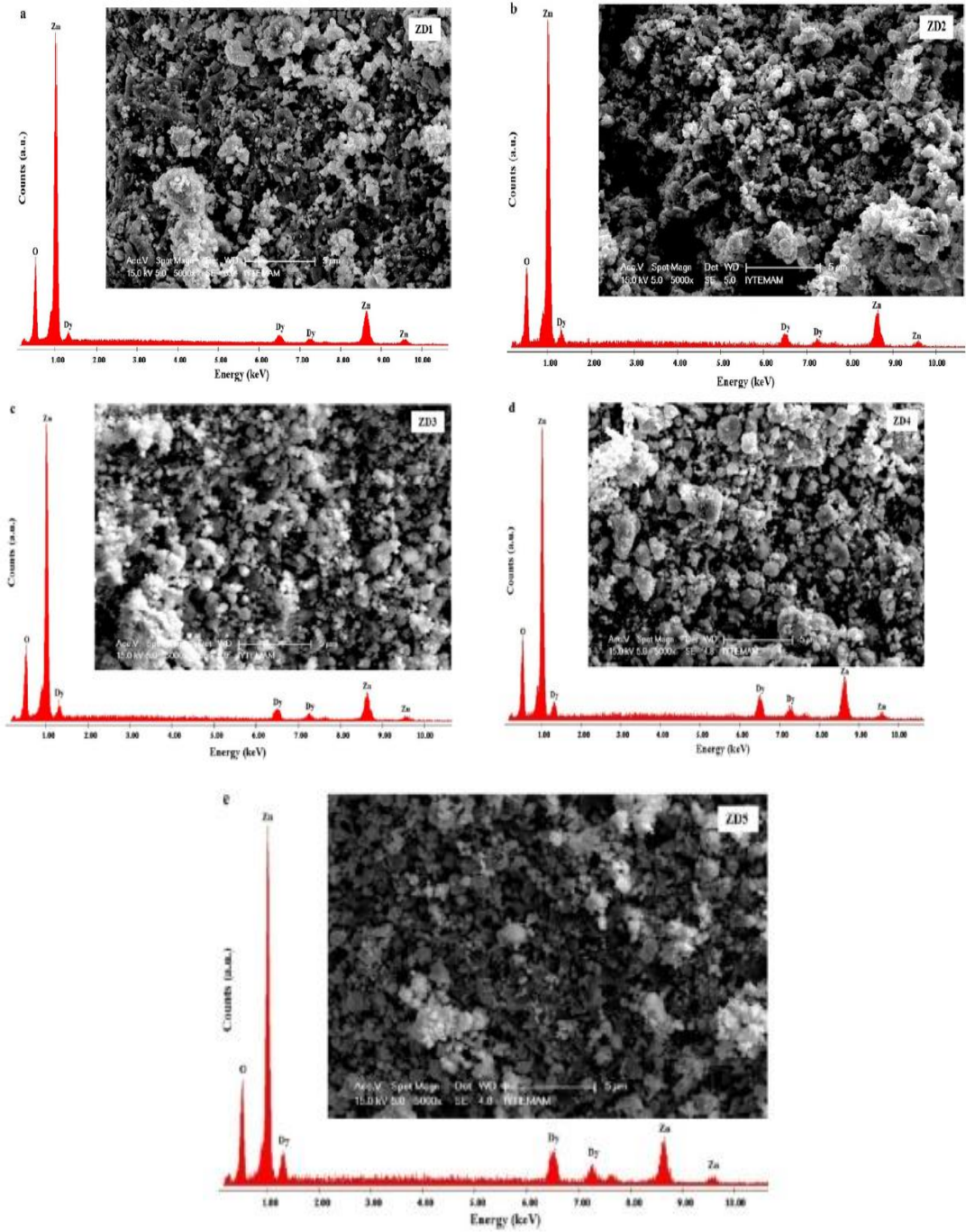
Şekil 2.21’de 500, 600, 700 ve 900°C’de 12 saat sinterlenen örneklerin tavlama sıcaklığı arttıkça histeresis eğrilerin gitgide küçüldüğü ve oda sıcaklığında ferromanyetik özelliklerin (RTFM) derece derece kesildiği ve sonunda yani 900°C’de tamamen paramanyetik özellik gösterdiği görülmektedir. Benzer tavlama etkileri üstelik Mn konsantrasyonunun yüksek artışı ile gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, Jun Zhang ve arkadaşları (2005), katıhal tepkime yöntemini kullanarak Mn katkılı bulk (hacimli) $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.01-0.05$) örneklerin hazırlanması ve tavlama sürecinin ferromanyetik özellikleri üzerinde etkisinin çok önemli olduğunu ve

farklı manyetik özelliklerin güçlü bir şekilde örnek hazırlama süreci ve tavlama şartlarına bağlı olarak dikkatli bir şekilde kontrol edilebileceğini belirttiler.

Mustafa Akyol ve arkadaşları (2012), $Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) çalışmalarında belirtilen konsantrasyon aralığında katıhal tepkime yöntemini kullanarak Dy katkılı ZnO ($Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$) örneklerinin XRD, SEM ve EDX tekniklerini kullanarak tanımlamışlar.

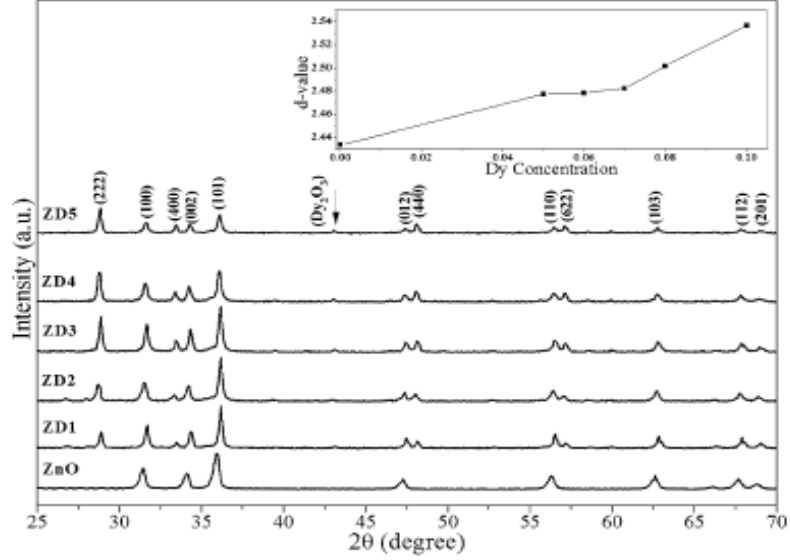
Örneklerin SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında, Dy konsantrasyonunun artması ile parçacıkların neredeyse aynı küçük boyutlara sahip olduğu, birbirlerine yakın pakette olduğu ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.22.a-e). Bundan başka parçacıkların bütün örnekler için neredeyse karesel, oval veya küresel şekilde olduğunu bildirdiler. Örneklerinin EDX spektrumunda Dy piklerinin yoğunluk işaretlerinden veya Zn'nin benzerliğinden, örneklerin sentezlendikten sonra Dy ve Zn'nun neredeyse homojen bir şekilde tüm örneklerin içine dağıldığını hesapladılar. Numunenin, farklı noktalarında yapılan analizleri Dy, Zn ve O elementlerinin beklenildiği gibi malzemenin her tarafına homojen bir biçimde dağıldığını ve başka herhangi bir yabancı madde bulmadıklarını gözlemlediler. Başka bir deyişle EDX çizgi izlerinden Dy^{3+} 'nin başarılı bir şekilde ZnO kristal yapının içine yerleştiği gösterilmektedir.



Şekil 2.22.a-e. $Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin SEM fotoğrafları ve EDX analizleri.

XRD spektrumlarının bütün incelemelerinde, bütün örnekler için 12 güçlü pikin görüntüsünün olduğu görülmektedir (Şekil 2.23). Bunlardan 8 tanesi saf ZnO'den kaynaklanmaktadır, geri kalanları ise Dy^{3+} 'nin Zn^{2+} ile yerdeğıştirmesinden sonra ortaya çıkmaktadır. Dy_2O_3 'den kaynaklanan küçük keskin bir pik ($2\theta = 43.7^\circ$) XRD spektrumunda keşf edildi (ok başı gibi keskin). Bu pikin Dy konsantrasyonunun artışı

ile büyüdüğü görülmektedir. Sonuç olarak Dy katkılı örneklerde ek fazların oluştuğu XRD örneklerinde görülmektedir.



Şekil 2.23. Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y (0.05 ≤ x ≤ 0.10) örnekleri için XRD desenleri, iç kısımda: Dy katkılanmasına bağlı olarak d değerleri gösterilmekte.

Genel olarak Zn'in kısmen Dy ile yerdeğiştirdikten sonra bütün örneklerin neredeyse aynı kırılma piklerine sahip olduğu görülmektedir ki bu pikler Dy³⁺'nin Zn²⁺ ile yerdeğiştirmesi ile wurtzite yapının fazla bozulmadığını göstermektedir. Dy miktarının x = 0.10'a kadar artması ile örgü arasında ki mesafelerin de (d, 101) artığı görülmekte bu da Dy³⁺'nin ZnO'in wurtzite yapısını değiştirmeden Zn²⁺ ile yerdeğiştirdiğini göstermektedir. Bu yüzden Zn iyonik yarıçapı (0.74 Å) ile Dy iyonik yarıçapı (0.97 Å) arasındaki küçük fark, Dy³⁺'nin ZnO içerisinde bütün piklerde düşük veya yüksek açılarda örgü parametrelerinde çok az bir değişikliğe sebep olarak içine yerleşmiştir.

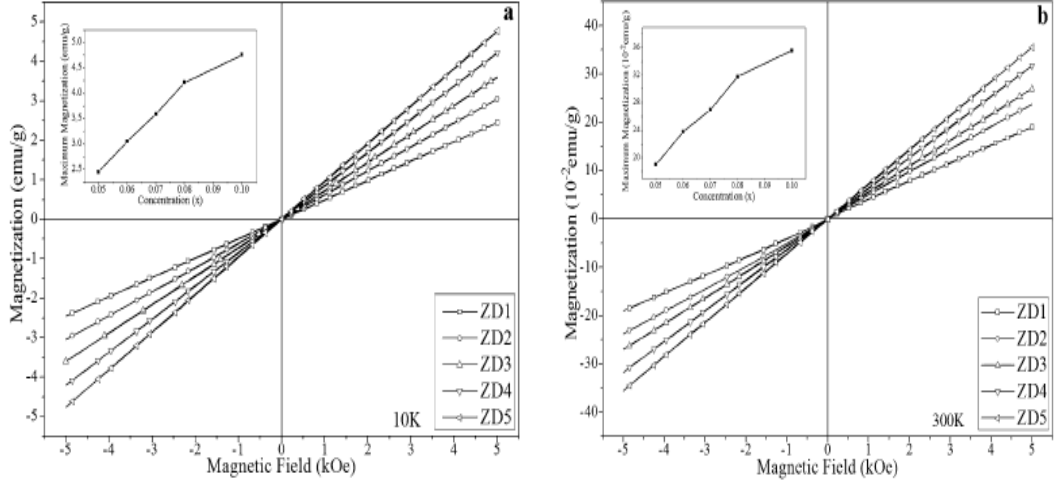
c/a oranı arttığında aynı yolla u parametreside azalmaktadır ve bu da c/a oranı ile u parametresi arasında güçlü bir ilişkinin oluştuğunun göstergesidir (Çizelge 2.3). Ayrıca birim hücre hacminin artmasıyla da katkılanan elementlerin bileşimin içerisinde girdiğinde bir kanıttır.

Çizelge 2.3. $Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin parametreleri.

| Örnekler | Dy Miktarı | $Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$ için Kafes Parametreleri | | Birim Hücre Hacmi Å^3 | c/a | u | 2 θ (Derece) |
|----------|------------|---|-------|--------------------------------|-------|-------|---------------------|
| | | a (Å) | c (Å) | | | | |
| ZnO | 0 | 3.250 | 5.260 | 47.58 | 1.618 | 0.377 | 35.983 |
| ZD1 | 0.05 | 3.253 | 5.200 | 47.73 | 1.598 | 0.380 | 36.891 |
| ZD2 | 0.06 | 3.286 | 5.258 | 49.19 | 1.599 | 0.380 | 36.172 |
| ZD3 | 0.07 | 3.252 | 5.200 | 47.70 | 1.598 | 0.380 | 36.754 |
| ZD4 | 0.08 | 3.257 | 5.215 | 47.92 | 1.601 | 0.380 | 36.665 |
| ZD5 | 0.10 | 3.289 | 5.199 | 47.30 | 1.580 | 0.383 | 36.591 |

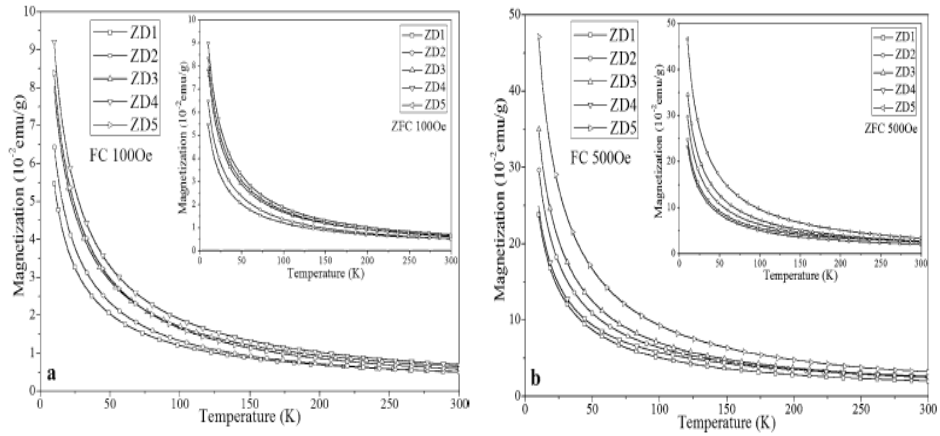
İdeal kristal oranınının (c/a) 1.633 olduğu bilinmekte ve örneğin örgü parametreleri kullanılarak hesaplanılan oranının yaklaşık 1.600 olduğu ve bunun da ideale yakın olduğunu hesapladılar. Kristalin boyutları Scherrer'in bilinen bağıntısı kullanarak Dy miktarı artıkça parçacık boyutları 6.96 Å'dan 8.36Å ya kadar değiştiğini hesapladılar.

$Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) örneklerinin manyetik özellikleri, PPMS mıknatıs ölçer cihazı ile farklı miktarda ki Dy katkılı düzeyleri araştırıldı. Mıknatıslanma eğrilerinin doğrusal olduğunu yani histeresis eğrisi sergilemediğini gözlemladiler. Bu yüzden örneklerin hem 10K hem de 300K sıcaklığında açıkça paramanyetik davranış sergilediği ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.24.a-b). Çünkü mıknatıslanmanın eğilimi manyetik alan eğrisine karşı belirtilen sıcaklıkta her bir bileşim için sabittir. Bileşimlerinin manyetik duygunluğu uygulanan alandan bağımsız çalışıldı ve bu yüzden bileşimler 10K sıcaklığından 300K sıcaklığına kadar paramanyetik davranış sergilediler. Manyetik duygunluk şekillerinden, katkılı ZnO örneklerinde Dy^{3+} 'nin miktarının artması ile arttığı gözlemlenmiş. Dy^{3+} katkılı ZnO örneklerinin beş farklı konsantrasyonda ki mükemmel doğrusal davranış manyetik safsızlık spinlerinin normal paramanyetik düzenlerinin 10K ve 300K sıcaklığında uygulanan manyetik alandan kaynaklandığını sonuçlandırdılar.



Şekil 2.24. Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y (0.05 ≤ x ≤ 0.10) bileşikleri için histerisis eğrileri a) 10K b) 300K.

FC durumunda alan ilk olarak oda sıcaklığındaki örneklere uygulandı. Daha sonra örnekler 10K sıcaklığının aşağısına doğru soğutuldu. En son olarak da 300K sıcaklığına kadar ısıtıldı ve seçilen sıcaklık basamaklarında sıcaklıklar sabitleştirildi. Öte yandan ZFC durumları için ise örnekler ilk olarak sıfır manyetik alan uygulamalarında çalışmanın en düşük sıcaklığına doğru soğutuldu ve seçilen bir manyetik alan örneklere uygulandı. 300K sıcaklığına kadar ısıtılması ile mıknatıslanma verileri elde edildi. 75K aşağısındaki düşük sıcaklıklarda örneklerin mıknatıslanma eğrileri herhangi belirgin bir manyetik geçiş fazı göstermeksizin çok güçlü iç bükey bükümleri ile keskin artışlar göstermektedir (Şekil 2.25.a-b). Üstelik Dy³⁺'nin ZnO içinde artması ile mıknatıslanma eğrilerinin doğal iç bükeylerinde azalma olduğu gözlenilmiştir. Bu eğilim çalışmalarının saf paramanyetik olmadığını, fakat Dy³⁺'nin manyetik momentlerin katkıları arasındaki bazı etkileşimlere sahip olması ve ZnO içerisinde Dy³⁺'nin konsantrasyonunun artması ile sistemdeki etkileşimlerin bileşimlerde azaldığını göstermektedir.

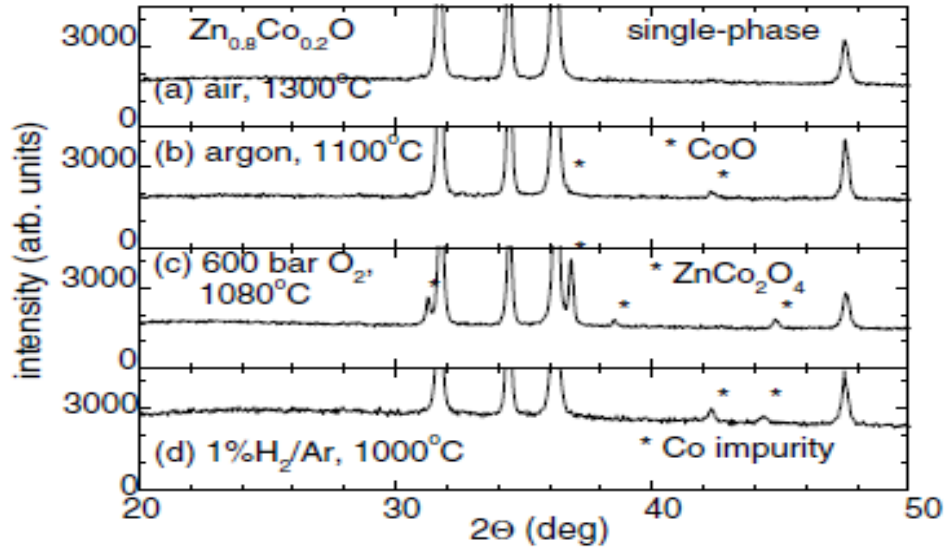


Şekil 2.25. FC mıknatıslanmada $Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) örnekleri için sıcaklığa karşı eğrileri a) 100 Oe b) 500 Oe, içinde: ZFC analizleri gösterilmekte.

Sonuç olarak, Mustafa Akyol ve arkadaşları (2012), bu çalışmalarında belirtilen konsantrasyon aralığında katıhal tepkime yöntemini kullanarak Dy katkılı ZnO ($Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$) bulk (hacimli) örneklerinin yapısal analizlerini ve mıknatıslanma ölçümlerini araştırmışlar. XRD analizlerinden, bütün örneklerin wurtzite yapısında olduğu ve Dy konsantrasyonunun artması ile kırılma açılarında çok az bir değişiklik olduğu hesaplandı. Mıknatıslanma ölçümlerinde, mıknatıslanma eğrileri uygulanan güçlü alandan itibaren örneklerin paramanyetik davranış sergilediği ve histeresis eğrisinin olmadığını bildirdiler. Beklenildiği gibi Dy konsantrasyonu arttıkça mıknatıslanmanın arttığını da bildirdiler. Verilerin analizlerinden Dy^{3+} katkılı ZnO'de manyetik momentler, $x = 0.1$ değerinin aşağısında baskın bir şekilde antiferromanyetik çiftleşim göstermektedir. Ancak bu etkileşim Dy^{3+} konsantrasyonunun artışı ile daha zayıf olmaktadır. Dy katkılı ZnO bileşimlerde konsantrasyon değerinin $x = 0.1$ üstünde olduğu durumlarda ferromanyetik olma olasılığının olduğunu verilerden analiz ettiler.

S. Kolesnik ve arkadaşları (2004), çalışmalarında poli-kristal yapıdaki $Zn_{1-x}TM_xO$ (TM, geçiş metal iyonları = Mn, Fe ve Co) örneklerinin yapısal ve manyetik özelliklerini standart katıhal tepkime yöntemini kullanılarak araştırdılar. ZnO'nun MnO_2 , Fe_2O_3 veya Co_3O_4 ile oluşturulan karışımlarını orta seviyede gerçekleştirilen öğütme işlemi ile havalı ortamda birçok kez 900, 1000, 1100 ve 1200°C'de artırmalı sıcaklıklarda yakıldı. Sonra örnekleri, atmosferdeki çeşitli gazlarda (Ar, H_2 , % $1H_2/Ar$, O_2) 600 bar yüksek basınç altında tavladılar. XRD kırınım desenlerinden $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ örneğinin farklı tavlama ortamlarındaki Ar gazlı ortamda sentezlenen örneğin havalı

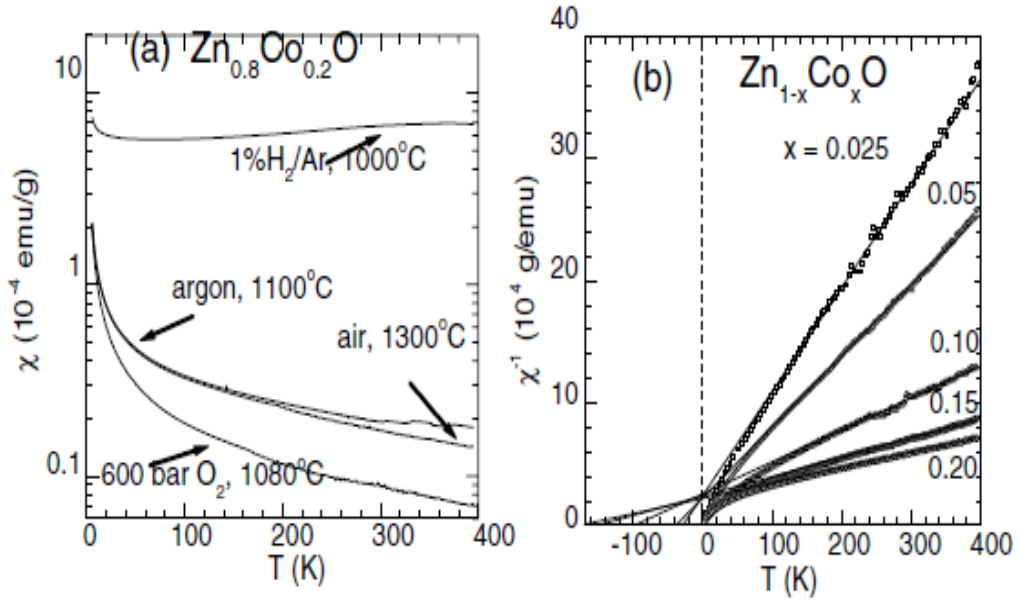
ortama göre safsızlığının çok fazla olmadığını ancak O_2 'li ortamda sentezlenen örneğin safsızlığının çok fazla olduğunu gördüler (Şekil 2.26). $1100^\circ C$ de tavlanan Argon gazından sonra kaya tuzuna benzeyen CoO safsızlık piki oluştu. $1080^\circ C$ de yüksek basınç altında tavlanan oksijen gazından sonra bir çeşit kaba halini andıran $ZnCo_2O_4$ safsızlık piki oluştu.



Şekil 2.26. $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ sentezlenen örnekleri için farklı sıcaklıklarda ve ortamlardaki XRD ölçümleri.

Manyetik duygunluk $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ örneği için şekil 2.27.a'da görülmektedir. Bu şekilde gösterilen ve bu çalışma boyunca a.c manyetik duygunluk ölçümlerinden ZnO için diyamanyetik a.c duygunluk değerinin $-0.33 \cdot 10^{-6}$ olduğu çıkarıldı. TM katkılı ZnO 'in a.c duygunluğu Curie-Weiss davranışına benzemektedir. Atmosfer basıncı altında Ar 'li ortamda tavlanan (XRD analiz desenlerinden görüldüğü gibi CoO safsızlık fazının antiferromanyetik görünüşe sebep olduğu ilişkilendirilebilir) örneklerin a.c duygunluk değerlerinde önemli bir değişim yokken, yüksek basınç altında oksijenli ortamda tavlanan örneklerin a.c. duygunluk değerinde önemli bir azalma olduğunu gözlemlemişler (Şekil 2.27.a). Bu tavlama sonrasında herhangi bir görüntüyü anımsatan $ZnCo_2O_4$ safsızlığı XRD deseninde (Şekil 2.26.c) sunulmuştur. $Zn_{1-x}Co_xO$ ($Zn_{0.8}Co_{0.2}O$)'nun manyetik özelliklerindeki en çarpıcı değişiklik $1\% H_2/Ar$ 'li ortamda $100^\circ C$ 'de tavlanan örneklerde gözlemlendi. Örnekler $800K$ sıcaklığından yüksek Curie sıcaklığı ile ferromanyetik davranış sergilediler. Co metal safsızlığının oluşumundan dolayı bu ferromanyetik davranış oluşmaktadır (Şekil 2.26.d). Keskin ters duygunluk

eğrisinin eksenleri negatif sıcaklıkta kesmesi $Zn_{1-x}TM_xO$ örneklerinde antiferromanyetik etkileşimin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 2.27.b). Düşük sıcaklıklarda keskin a.c duygunluk eğrileri sıfıra yakın bir sıcaklığına doğru sapmaktadır. Bu sapma birbirine en yakın TM iyonları arasında ek olarak antiferromanyetik etkileşimin olduğunu göstermektedir.

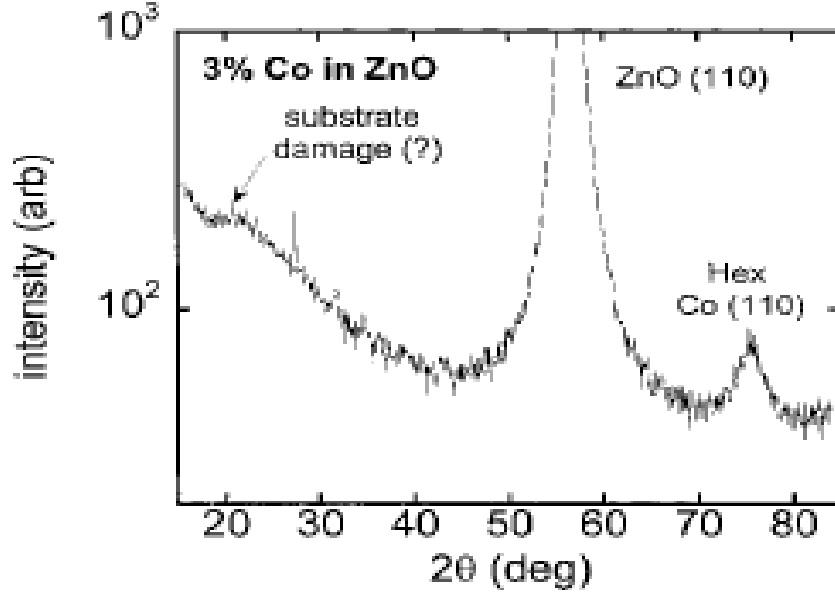


Şekil 2.27. a) Farklı ortamlarda sentezlenen $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ örnekleri için manyetik ac duygunluk b) $Zn_{1-x}Co_xO$ örnekleri için manyetik ters duygunluk ölçümleri.

Sonuç olarak, S. Kolesnik ve arkadaşları (2004), poli-kristal yapıdaki ZnO bileşiğine farklı geçiş metalleri (Fe, Co ve Mn) katkılayarak sentezledikleri $Zn_{1-x}TM_xO$ bileşiklerinin yapısını ve manyetik özelliklerini katı hal tepkime yöntemini kullanarak araştırmışlar. Örnekler, antiferromanyetik etkileşim ile yüksek sıcaklıklarda Curie-Weiss davranış göstermişler. Co ve Fe katkılı ZnO örneklerde seçilmiş sentez şartları ferromanyetik düzenin baş göstermesi mümkün olabilir. Bu ferromanyetizmanın oluşmasına $Zn_{1-x}Co_xO$ bileşiğindeki Co safsızlık metali ve $Zn_{1-x}Fe_xO$ bileşiğindeki (Zn, Fe)₃O₄ safsızlıklar neden olabileceğini belirttiler.

D.P. Norton ve arkadaşları (2003), çalışmalarında Co katkılı bulk (hacimli) ZnO tek kristallerin manyetik ve yapısal özelliklerini araştırdılar. Yaklaşık olarak % 3-5 konsantrasyonlu Co katkılı ZnO örneklerine 700°C’ de ısıtma işlemi uygulandıktan sonra XRD ölçümlerine tabi tutular. Co katkılı örneklerin XRD ölçümlerinden hcp kristal

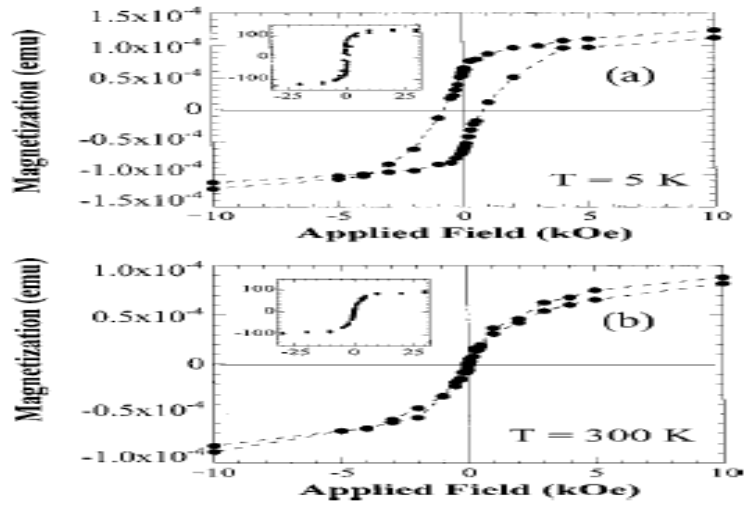
yapıda olduğunu ve $2\theta = 56.6^\circ$ de ZnO (110) pikinin, $2\theta = 75.5^\circ$ de ise ya hegzagonal Co (110) ya da kübik Co (220) pikinin olduğunu gözlemlediler (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. % 3 Co katkılı ZnO kristali için XRD ölçümü.

Standart XRD taraması hegzagonal ve kübik Co yapısı arasındaki fark için yeterli bilgiyi sağlayamadı. Bundan dolayı 4-yönlü XRD taraması kullanarak $2\theta = 75.5^\circ$ de geniş kırılma pikini ayrıntılı olarak incelediler ve buradan da ZnO matrisindeki (110) yönelimli hegzagonal Co fazının varlığını gösterdiler. Bu Co (110) pikinin yarı yüksekliğindeki genişliğinden (Full Width at Maximum, FWHM) nanokristal boyutunun yaklaşık olarak 3.5 nm olduğunu hesapladılar ve bu boyutun oda sıcaklığındaki süperparamanyetik sınırı altında olduğunu belirttiler.

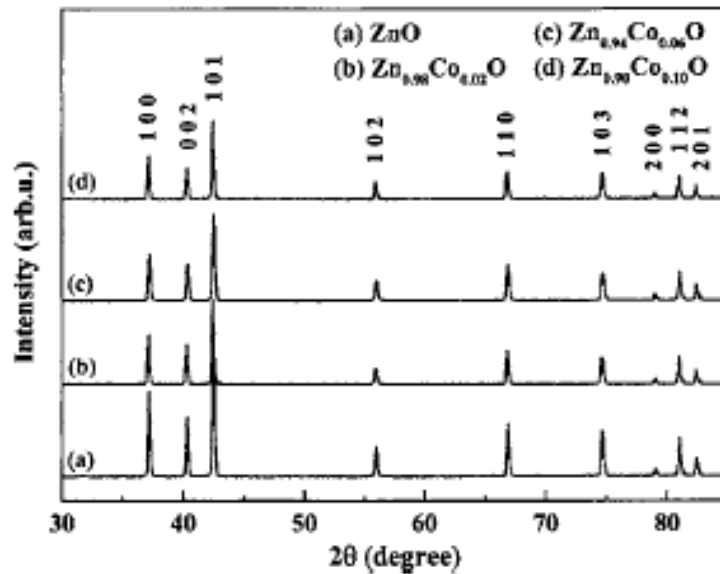
Şekil 2.29, % 5 Co katkılı örnekler için 5K ve 300K sıcaklığında mıknatıslanmanın uygulanan alana karşı davranışını seğilemektedir. 300 Oe altındaki zorlayıcı alan ile 5K sıcaklığında histerisis eğrisini açık bir şekilde olduğunu gözlemlemişler (Şekil 2.29.a). Oda sıcaklığında (300K), ölçümlerden elde edilen veriler ile mıknatıslanmanın sıcaklığa karşı olan davranışlarında kayda değer bir histeresis eğrisinin olmadığını gözlemlediler (Şekil 2.29.b). Katkısız saf örneklerin paramanyetik davranış sergilediği, ancak % 3 Co katkılı örnekler için uygulanan 1000 Oe'lik alan altında mıknatıslanmaya karşı sıcaklık eğrisinde XRD ölçümlerinde de gözlenen Co nanokristal piklerinin örneklerin ferromanyetik özelliğe neden olduğu söylenilebilir.



Şekil 2.29. a) 5K, b) 300K sıcaklığında ölçülen M-H histerisis ölçümleri.

Sonuç olarak, D.P. Norton ve arkadaşları (2003), % 3 ve 5 oranında Co katkılı ZnO tek kristalli örneklerin XRD ölçümleri analizinden $2\theta = 75.5^\circ$ 'de geniş kırılma pikinde Co safsızlık fazının oluştuğunu ve bu fazın örneklerin katkısız durumda iken paramanyetik davranış sergilediğini ancak bu fazdan dolayı örneklerin ferromanyetik davranışa sebep olduğunu bildirdiler.

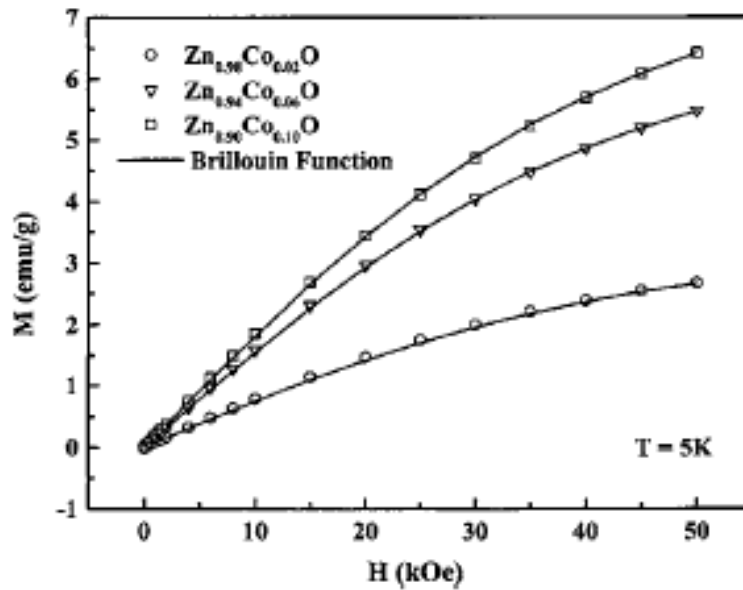
M. Bouloudenine ve arkadaşları (2005), çalışmalarında belirtilen konsantrasyon aralığında çökelme yöntemi kullanarak Co katkılı $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0.00 \leq x \leq 0.10$) polikristal yapıdaki seyreltik manyetik yarıiletken örneklerinin yapısal ve manyetik özelliklerini çeşitli ölçüm tekniklerini (XRD, TEM) kullanarak incelediler.



Şekil 2.30. Saf ve Co katkılı ZnO bileşiklerinin XRD analizleri.

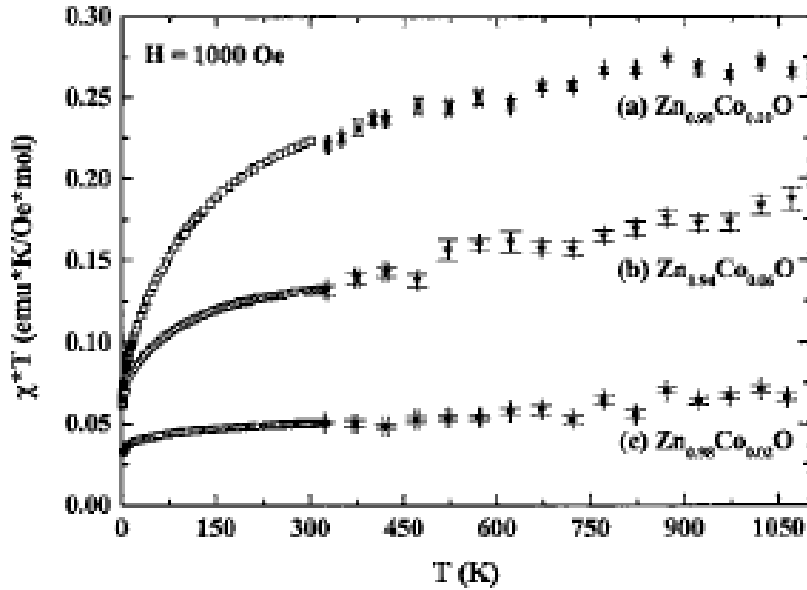
Sentezlenen örneklerin XRD ölçümlerinden katkısız % 2, 6 ve 10 oranında Co katkılı tüm örneklerin benzer wurtzite kristal yapısında olduğunu saptadılar (Şekil 2.30). Herhangi ek bir safsızlık piki gözlemediler. Tetrahedral konfigürasyonda yüksek çift değerlikli kobaltın etkin iyonik yarıçapı (0.58 Å), tetrahedral kordinasyonda çift değerlikli çinkonun etkin iyonik yarıçapına (0.60 Å) yakın olduğu için örgü parametre değerlerinin katkısız ZnO bileşiğinkine ile yaklaşık olarak aynı olduğunu belirttiler. Bu sonuç oktahedral kobaltın çift değerlikli iyonun olmadığı ve hücre parametrelerinde 0.65 Å (düşük spin) ve 0.745 Å (yüksek spin) iyonik yarıçapları arasındaki fark önemli bir artışa sebep olduğunu göstermektedir. Yapılan ölçümlerden daha emin olmak için örneklere uygulanan XRD ölçümleri dışında örneklere uygulanan TEM analizleri sonucunda homojen dağılımlı kristallerin bulunduğunu ve safsızlık fazlarının olmadığını gözlemediler.

Şekil 2.31’de 5K sıcaklığında $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$, $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ ve $Zn_{0.90}Co_{0.10}O$ örnekleri için ölçülen mıknatıs eğrileri gösterilmektedir. Saf ZnO örneği Mıknatıslanma – Alan grafiğinde sergilenmemesine karşın diyamanyetik özellik gösterdiği bilinmekte ancak katkılı örneklerde paramanyetik davranış sergilediği gösterilmektedir. Yapılan bu çalışmada 5K sıcaklığı için örneklerin histeresis eğrisi sergilemediği yani örneğin ferromanyetik davranış sergilemediği ve atık mıknatıslanmanın olmadığını bildirdiler. Bu eğrilerin bütün katkılı kobalt örnekleri için tipik paramanyetik davranış sergilediğini gözlemediler (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. Co katkılı ZnO bileşiklerinin M-H ölçümleri.

Optik ölçümler kullanarak yapılan ölçümlerde Co^{2+} iyonunun Zn^{2+} iyonunun yerine geçmesine rağmen ferromanyetik özelliğin oluşmadığını gözlemladiler. Seyretik manyetik yarı iletkenlerdeki ferromanyetizmanın Co iyonlarındaki yerleşmiş d spinleri ile yerleşmemiş serbest taşıyıcıların (valans bandındaki holler ve elektronlar) arasındaki değiş-tokuş etkileşiminden ileri geldiği düşünülür. Bundan dolayı serbest taşıyıcıların varlığı ferromanyetizmanın görülmesi için gerekli bir şarttır. Serbest taşıyıcılar ya katkılama ya kusurlardan veya Co^{3+} gibi başka bir yükseltgenme durumundaki Co iyonları tarafından ortama verilebilir. Bu bakımdan katkılı örneklerden oluşan safsızlıklar ve kusurlar sınırlı sayıda serbest taşıyıcılar oluşturdukları için ferromanyetizmanın oluşmadığını bildirmektedirler. Örneklerdeki paramanyetik davranışı açıklamak için Brillouin fonksiyonlarını kullandılar ve sonucunda oluşturdukları değerlerden, Co^{2+} miktarının artışıyla malzemenin antiferromanyetik özellik sergilediğini gözlemladiler.



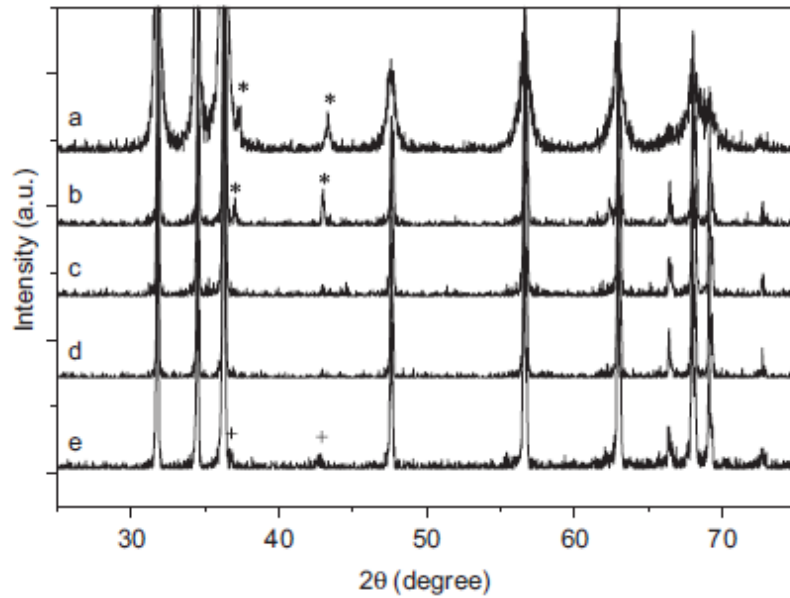
Şekil 2.32. Co katkılı ZnO bileşiklerinin 1000 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı duygunluk ölçümü.

Örneklerde ferromanyetizma açık bir şekilde görülmemesine rağmen ZnO örgüsüne katkılanan Co iyonları oksijen atomları aracılığı ile antiferromanyetik özelliğin artmasına sebep olduğu açıklanılmış. Bu durum 1000 Oe manyetik alan altında deneysel olarak duygunluğa karşı sıcaklık eğrisi ile doğrulandı (Şekil 2.32). Görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile duygunluk değerinin arttığı ve bu durumun tipik antiferromanyetik özellikte olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, M.Bouloudenine ve arkadaşları (2005), ZnO bileşiğine Co katkılayarak ($Zn_{1-x}Co_xO$, $0.00 \leq x \leq 0.10$) oluşan malzemenin paramanyetik davranış kazandığını, ancak bileşiğe katılan Co miktarı arttıkça malzemedeki antiferromanyetik özelliğin arttığını yaptıkları deneysel çalışmalar ile doğruladığını bildirdiler.

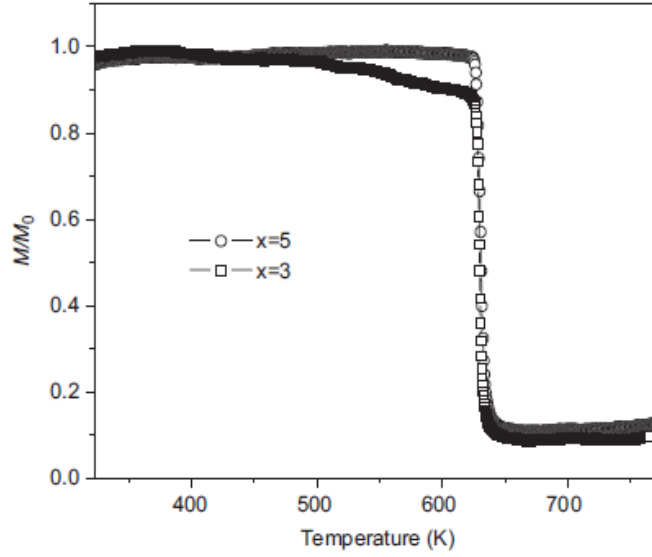
Xingyu Mao ve arkadaşları (2007), ($Ni_xZn_{1-x}O$, $0.01 \leq x \leq 0.05$) çalışmalarında belirtilen konsantrasyon aralığında katıhal tepkime yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında ferromanyetizma özelliği gösteren Ni katkılı ZnO örneklerin yapısal ve manyetik özelliklerini incelediler.

XRD analiz desenlerinde (Şekil 2.33) gösterildiği gibi Ni katkılı ZnO ($Ni_xZn_{1-x}O$, $0.01 \leq x \leq 0.05$) örnekleri ZnO'nun saf wurtzite yapısındadır. Ni miktarı $x < 0.03$ için NiO'ya ait kırılma çizgileri gözlemlenemediler, ancak Ni miktarı $x > 0.03$ için NiO'nun küçük sayıda kırılma çizgilerinin meydana çıktığını gözlemlenildi. Bu da NiO'nun küçük bir kısmının ZnO wurtzite yapısına yerleştiği veya ZnO'nun wurtzite yapısını bozduğunu göstermektedir.



Şekil 2.33. XRD analizlerinde: a) Kalsinasyondan önce $Ni_{0.05}Zn_{0.95}O$ örneğinin öğütülmesi b) $Ni_{0.05}Zn_{0.95}O$ örneği için kalsine ve öğütme c) $Ni_{0.04}Zn_{0.96}O$ örneği için kalsine ve öğütme d) $Ni_{0.03}Zn_{0.97}O$ örneği için kalsine ve öğütme e) $Ni_{0.02}Zn_{0.94}O$ örneği için kalsine ve öğütme desenleri görülmekte (Cu_2O bileşiği '+' işareti ile gösterilmektedir).

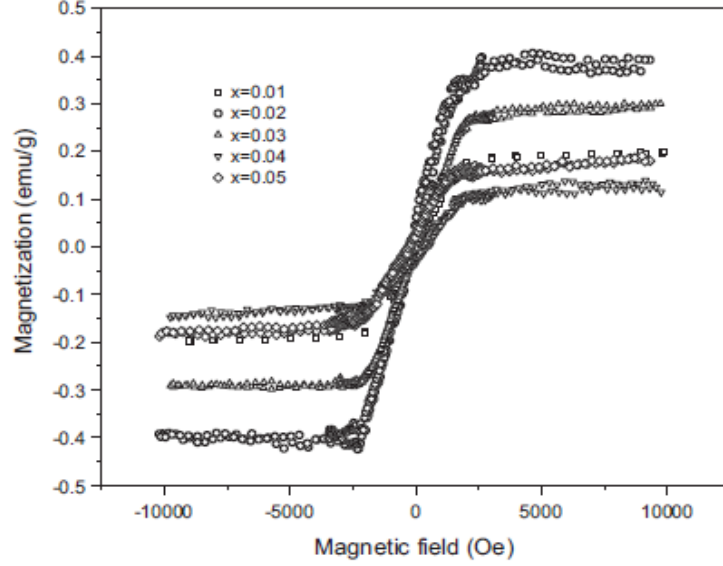
Uygun Manyetizasyon-Sıcaklık (M-T) eğrilerinde (Şekil 2.34) $x = 0.02$ ve $x = 0.05$ örnekleri için 150 Oe manyetik alan altında Termal gravimetrik analiz tekniği ile mıknatıslanma ölçümü gözlemlendi. Her iki örnek çok yüksek sıcaklıkta ferromanyetizma özelliğini sürdürmektedir. Ancak ferromanyetizma özelliği tamamen saf nikelin 631K Curie sıcaklığında aniden ortadan kayıp olduğu görüldü (Şekil 2.34). Bu güçlü öneriden yola çıkılarak kalsinasyon boyunca Ni kümeleri olduğu yorumu yapılabilir ve bu Ni kümeleri oda sıcaklığında örneklerin ferromanyetizma özelliği sergilemesi ile sonuçlanmaktadır.



Şekil 2.34. 150 Oe manyetik alan altında $Ni_xZn_{1-x}O$ ($x = 0.02, 0.05$) örneklerinin mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı olarak TGA'ların ölçümleri.

Manyetik özellikler farklı Ni katkıları ile $Ni_xZn_{1-x}O$ örneklerinin histeresis eğrileri dikkatli bir şekilde VSM'de ölçüldü ve ferromanyetik davranışın olduğunu açıkça belirtmişler. Çeşitli miktarda Ni katkıları ile tüm örnekler yaklaşık olarak 2000 Oe manyetik alan altında doyum mıknatıslanma değerine ulaşmaktadır (Şekil 2.35). En yüksek doyum mıknatıslanma değerine $x = 0.02$ 'de meydana gelmektedir ki bu özel mıknatıslanma değeri 0.4 emu/g 'dir. Bu durum Ni atom başına $0.21 \mu_B$ demektir. Bu da ısıl süreçte üç nikel atomdan biri kümelemeyi oluşturuyor demektir. Diğer kalan nikel atomları ZnO örgü içersine yerleşerek XRD piklerinde küçük değişikliklere sebep olmuş olabilir. Uygulanan alanın artması ile mıknatıslanma doyum

değerine ulaşmadan önce doğrusal bir şekilde artmaktadır ve sabit bir duygunluk değeri göstermektedir.



Şekil 2.35. 300K sıcaklığında M-H ilişkisinin doğrusal olduğu ve 2000 Oe manyetik alan altında doyuma ulaştığı gösterilmekte.

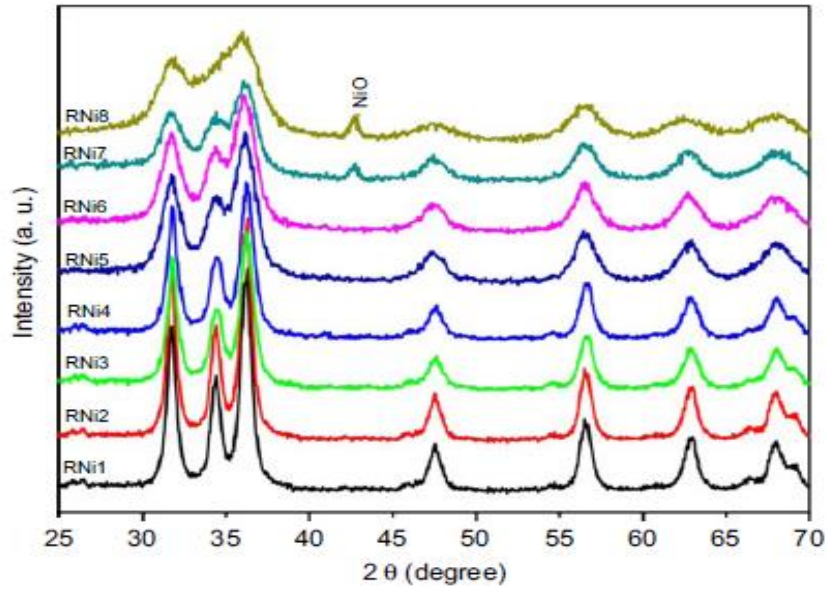
XRD ölçümlerinde görüldüğü gibi NiO parçacıkları kalsine edilmeden önce Scherrer'in yasası ile birkaç nanometre boyutlarında olduğu tahmin edilmekteydi ve parçacıklar karışımı homojen bir şekilde doldurdular. Daha sonra bozulan Ni atomları kalsinasyon sürecinde bir araya getirilerek çok çok küçük boyutta kümeleniler. Herbir kümedeki Ni atomları aniden mıknatıslanmaya uğrayarak domain denilen manyetik yapılar oluşmuştur. Domainler, antimanyetik olmayan ZnO örgü içinde saklıdır. Farklı metalik nikeller arasında domain duvarları yoktur ve bu VSM sonuçları ile tutarlıdır. Histerisis eğrisinin görünüşü iki kutuplu manyetik etkileşim boyunca domainlerin birbirleri ile etkileşmesi ile basit bir şekilde açıklanabilir.

İki kutuplu manyetik etkileşim tutarlı domainleri anti paralel bir şekilde antiferromanyetik materyaller gibi aynı sıraya dizer ve burada sadece spin hareketinden dolayı binlerce birbirine paralel spinler oluşarak aynı hizada dizilirler. Örneklerin Ni katkılarından her bir domain arasındaki mesafe tahmin edilebilir veya iki kutuplu manyetik alan yaklaşık olarak 2000 Oe olduğunda her bir domain arasındaki mesafe tahmin edilebilir. Bu alan altında domainler çeşitli yönelimlere yönelerek kullanılan alan ile aynı yöneline yönelen domainler ve iki kutuplu manyetik etkileşimlere karşı

dönerler. Uygulanan alan ile iki kutuplu manyetik alan etkileşimi aşıldığında bütün domainler uygulanan alan ile aynı yöne yönelerek mıknatıslanmanın maksimumuna ulaşmasını sağladılar.

Sonuç olarak, Xingyu Mao ve arkadaşları (2007), Ni katkılı ZnO ($Ni_xZn_{1-x}O$, $0.01 \leq x \leq 0.05$) örneklerin belirtilen konsantrasyon aralığında oda sıcaklığında ferromanyetizma özelliği gösterdiğini belirttiler.

Prashant K.Sharma ve arkadaşları (2009), çalışmalarında basit çöktürme yöntemi ile farklı konsantrasyonlarda (%1, 2, 3, 5, 8, 10, 15 ve 20) sentezledikleri Ni^{2+} katkılı ZnO bileşiklerinin yapısını, morfolojisini ve parçacık boyutunu X-Işını Kırınımı (XRD), Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektrometresi (EDX) ve Yüksek-Ayrıştırma Geçirme Elektron Mikroskopisi (HRTEM) tekniklerini kullanarak belirlediler.



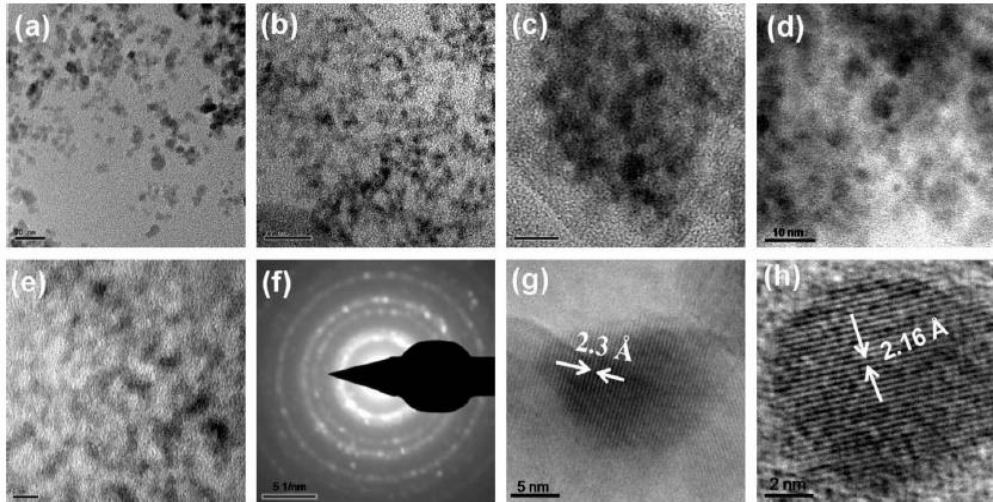
Şekil 2.36. Nikel'in farklı yüzdelerinde katılanmasıyla (%1, 2, 3, 5, 8, 10, 15 ve 20) oluşan örneklerinin XRD ölçümleri.

Yaptıkları XRD ölçümü sonuçlarından 31.63° , 34.50° , 36.25° , 47.50° , 56.60° , 62.80° , 66.36° , 67.92° ve 68.91° pozisyonlarda geniş piklerin olduğunu gözlemlediler ve bu noktaların ZnO için standart JCPDS verileri (JCPDS 36-1451, $a = b = 3.249 \text{ \AA}$, $c = 5.206 \text{ \AA}$) ile uyumlu olduğunu ve $P6_{3mc}$ uzay grubundaki ZnO'nun hegzagonal wurtzite yapısında olduğunu işaret ettiler (Şekil 2.36). Bunun yanı sıra XRD analiz desenlerinde görüldüğü gibi % 15 ve 20 oranında Ni^{2+} katkılı örneklerde 43.23° 'de NiO (200) yeni

fazı ortaya çıkmaktadır. XRD’de görülen bu yeni fazın çözeltide var olan Ni^{2+} iyonlarının reaksiyona girmeyenlerin oluşturduğu söylenebilir.

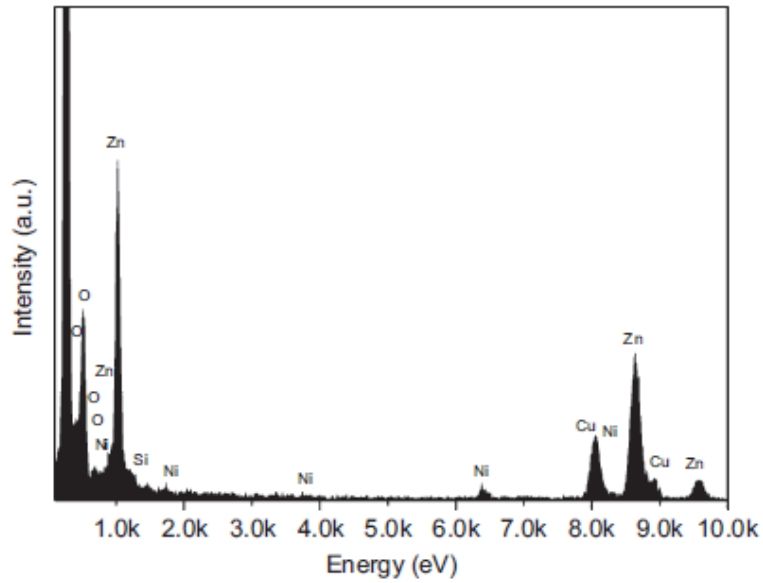
Parçacık boyutunu belirlemek için Debye-Scherrer denklemini kullandılar ve XRD analiz desenlerinden de görüldüğü gibi 36.25° ’deki en büyük pikte (002) , RNi1- RNi8 örnekleri için 12 nm’den 2 nm’ye kadar değişik boyutta parçacıkların olduğunu buldular. XRD desenleri Ni^{2+} iyonlarının katılma oranı artarken sadece kristalin boyutunun azaldığını göstermiyor. Aynı zamanda Ni^{2+} katılma oranının artışı ile piklerde meydana gelen genişleme yani ZnO’nun wurtzite yapısında bozulmaların oluştuğunu gösterir. Bu bozulmalar Zn ve Ni iyonlarının boyutlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Ni^{2+} iyonun iyonik yarıçapı 0.68 Å iken Zn^{2+} iyonun iyonik yarıçapı 0.60 Å’dur. Bundan dolayı katılma oranı artıkça Ni^{2+} iyonlarının Zn^{2+} iyonları yerine geçme olasılığı artacak ve dolayısıyla da yapı bozulmaya başlayacaktır. XRD’nin çeşitli sonuçları TEM analizleri ile iyi desteklenilmektedir. Bütün örneklerin biçimlerinin küresel yapıda olduğunu ve parçacık boyutlarının 15 nm’den 3 nm’ye düştüğünü gözlemledik (Şekil 2.37). TEM fotoğraflarında gösterilen bu küresel nanoparçacıkların çapları XRD analiz desenlerinden elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğunu belirttiler.



Şekil 2.37. a) RNi1, b) RNi2, c) RNi4, d) RNi6, e) RNi8 örneklerinin TEM fotoğrafları, f) RNi1 örneği için temsili SAED örgüsü, g) RNi1, h) RNi8 örnekleri için ZnO: Ni nanoparçacıklarının temsili HRTEM fotoğrafları.

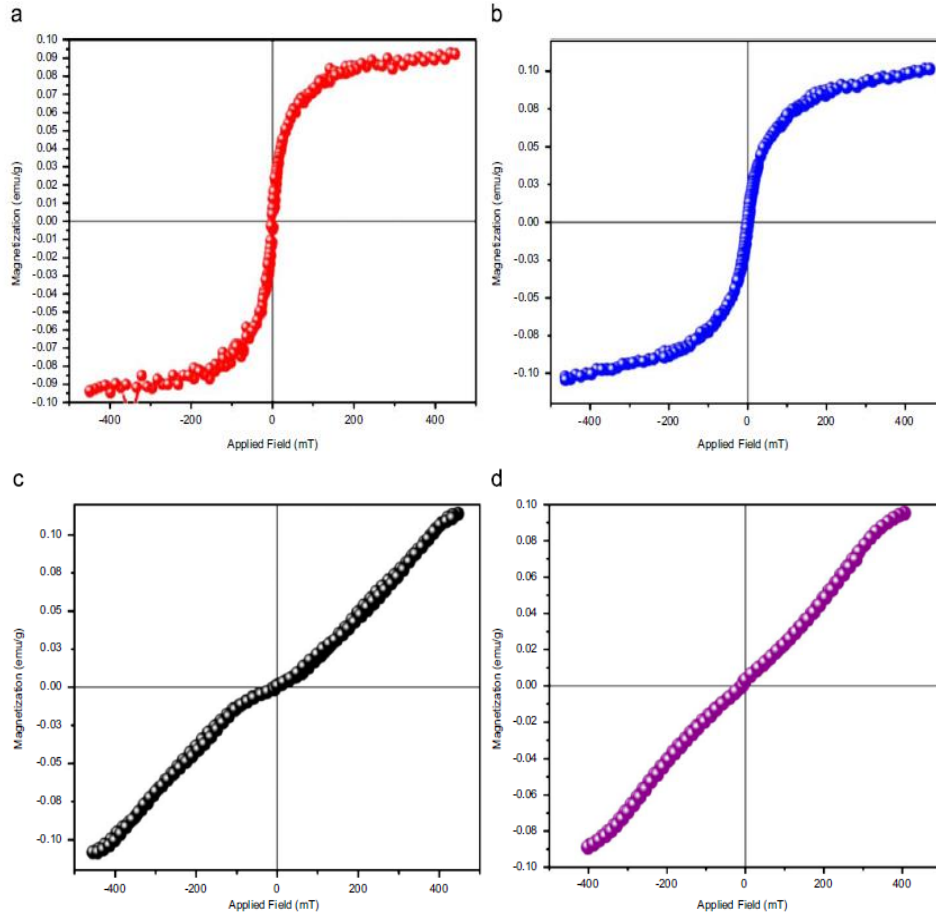
Şekil 2.37.f'de RNi1 için % 1 Ni katkılı ZnO örnekleri için seçilmiş bir bölgedeki elektron kırınımı (Selected Area Elektron Diffraction, SAED) desenlerinden örneklerin poli-kristal yapıda olduğu ve HRTEM verilerine göre (Şekil 2.37.g ve Şekil 2.37.h) örgü mesafesinin sırası ile 2.3 Å ve 2.16 Å olduğu görülmektedir. HRTEM ölçümlerinden Ni katılanma oranı arttıkça örgüdeki d-mesafesinde dikkate değer bir büzülmenin olduğunu gösterdiler. Oysa standart ZnO wurtzite yapısı ile karşılaştırıldığında diğer örneklerde d-mesafesinde önemli bir değişikliğin olmadığını gözlemlədiler. Sentezlenen ZnO nanoparçacıklardaki Ni²⁺ iyonlarının varlığını doğrulamak için yapılan EDX ölçümlerinden, RNi2 (örneğin % 2 Ni katkılı) örnekleri için (Şekil 2.38) Ni ve Zn atomlarının sentezlenen nanoparçacıklar içinde homojen bir şekilde dağılmış olduğu ve Ni²⁺ iyonlarının başarılı bir şekilde ZnO nanoparçacıklarının kristal yapısı içersine yerleştiği görülmektedir. EDX spektrumunda var olan bakır izlerinin ölçüm için kullanılan bakır sisteminden meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 2.38. RNi2 örnekleri için EDX ölçümü.

Ni katkılı ZnO örneklerinin manyetik özelliklerinin araştırılması için oda sıcaklığında uygulanan manyetik alana karşı mıknatıslanma (M-H) ölçümlerinden, ilk olarak % 1-5 Ni katkılı (Şekil 2.37.a) RNi1, c) RNi4) örnekleri için doğal ferromanyetik gözlemlendi ve daha yüksek katkılı oranlardaki (% 6-20) Ni örnekleri için ise ferromanyetik davranış bastırıldı ve paramanyetik özellik gözlemlendi (Şekil 2.39.c ve

d). Daha yüksek oranda nikel konsatrasyonunun artması ile Ni-Ni iyonları arasındaki etkileşim antiferromanyetik davranışı artırarak ferromanyetik davranışı bastırmaktadır. Açık histeresis eğrileri ile kalıcı mıknatıslanma değerleri RNi2, RNi4, RNi6 ve RNi8 örnekleri için sırası ile 12.0, 10.2, 1.2 ve 0.8 mT olduğunu ve atık mıknatıslanma değerlerini 10.1×10^{-3} , 9.8×10^{-3} , 7.28×10^{-3} ve 5.92×10^{-3} olarak buldular.



Şekil 2.39. Oda sıcaklığında ölçülen a) RNi2, b) RNi4, c) RNi6 ve d) RNi8 örnekleri için M-H ölçümleri.

Histeresis eğrisinin dar olması (Şekil 2.39) sentezlenen örneklerde ferromanyetik davranışın çok küçük olduğuna işaret etmektedir. Ferromanyetik davranış kristal içindeki en yakın komşularıyla etkileşim halinde olan nanokristallerin yüzeyine yerleşmiş küçük manyetik dipollerin varlığıyla yorumlanılabilir.

Sonuç olarak bu manyetik dipollerdeki enerji değiş tokuşu diğer komşu dipollerin aynı yönelimde olmasını sağlamaktadır. Nanokristallerde yüzey hacim oranının

artması ki bundan dolayı da yüzeyde aynı yönelimde olan manyetik dipollerin sayısını artacaktır. Bundan dolayı aynı yönde yönelmiş bütün dipollerin toplam sayısı sonradan artacaktır. Kısacası kristal yüzeyi aynı yönde yönelmiş dipollerle mıknatıslanma değeri genellikle daha fazla olacaktır.

Sonuç olarak, Prashant K.Sharma ve arkadaşları (2009), çalışmalarında başarılı bir şekilde sentezledikleri bütün Ni^{2+} katkılı ZnO bileşiklerini oda sıcaklığında 212 nm boyutundaki ZnO: Ni^{2+} seyreltik manyetik yarı iletken nanoparçacıkların XRD analiz desenleri ile wurtzite yapısında olduğunu belirttiler. Ni konsantrasyonunun artması ile wurtzite yapısının yavaş yavaş bozulduğunu bildirdiler. İlk olarak bu nanoparçacıklar güçlü ferromanyetik davranış sergilerken nikel miktarının daha fazla katkılanması ile ferromanyetik davranış bastırılarak sentezlenen örneklerin paramanyetik davranış sergilediği görülmektedir. Daha yüksek nikel konsantrasyonlarda komşu Ni-Ni iyonları arasındaki etkileşim antiferromanyetik davranışı artırarak ferromanyetizmayı bastırdığını belirttiler.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Giriş

Seyreltilmiş manyetik yarı iletkenlerin özellikleri üzerinde malzeme hazırlama yöntemlerinin önemli ölçüde etkileri vardır. Bu etkilerin malzeme üzerinde olumlu olması yönünde bilimsel olarak hala yeni sentezleme yöntemleri araştırılmaktadır. Sol-jel yöntemi, ince film yöntemi ve katıhal tepkime yöntemi gibi malzemenin kullanım amacına yönelik olarak birçok sentezleme yöntemi bulunmaktadır. Her bir yöntemin kendisine özgü özelliklerinin olmasıyla birlikte hepsinin temeldeki hedefi küçük parçacık boyutuna sahip istenilen stokiyostride homojen örneklerin elde edilmesidir. Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılmıştır.

3.2. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi ilk olarak tesadüfi sonucu 1846 yılında keşfedilmiştir. Bu karışım, Ebelmen tarafından hazırlanılmış olup o dönemin fizikçileri tarafından yeterli ilgiyi görmedi. 1939 yılında Geffcken tarafından öne sürülen SiO_2 ile hazırlanabileceği fikri önemli bir adım oldu. Sol-jel yöntemi 1953 yılında yaygınlaşmıştır (Gökgöz, 2010). Sol-jel yöntemi jel, seramik ve cam tozları elde etmede kullanılan oldukça faydalı bir kimyasal sentezleme yöntemidir. Genel olarak, sol-jel sisteminde ana malzeme çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile heterojen ve homojen yapıları arasında koloidal olan ‘‘sol’’e dönüşür. Tipik bir sol-jel yöntem süresince sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Katı malzemenin sıvı süspansiyon içinde hali ‘‘sol’’ diye adlandırılır. Başka bir deyişle katı malzemeler, sıvı içinde dağılmış olarak durulmasına sol denir. Çözülen tanecikler çok küçük tanecikler olmasa da moleküller arası elektriksel ve Van Der Walls kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için çökme meydana gelmez ve çözücünden ayrılmazlar (Hasançebi, 2006). Bu molekülün çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşarak meydana getirdiği maddeye ‘‘jel’’ denir. Katı yapının devamlılığı, jelle elastik bir özellik kazandırır (Gökgöz, 2010). Sol üzerinde devam eden süreçler sonunda farklı işlevlerde seramik malzemeler üretilebilir. Bir alt tabaka üzerine solün döndürme, püskürtme, daldırma kaplama yöntemleri ile kaplanmasıyla ince filmler üretilir. Sol-jel yönteminde metal oksitler, katalizörler ve alkoller kullanılır.

Solu oluşturmak için başlangıç maddesi olarak metal oksitler kullanılır. Başlangıç maddelerinin saflığı uygun sonuçlar elde edebilmek açısından önemlidir. Başlangıç maddeleri, uygun oranlarda karıştırılır ve ince tozlar haline getirebilmek için havanda öğütülür. Öğütme, homojen karışımı sağlamak için kullanılır. Öğütme işleminden sonra örneklerin içerisinde olabilecek yabancı maddelerin, oksit ve karbondioksitlerin yapıdan uzaklaştırılması için malzeme üzerindeki ilk ısıl işlem olan kalsinasyon (yakma) aşamasına geçilir. Kalsinasyon için tozlar bir potaya konularak sıcaklığı ayarlanabilir fırın içerisinde belirli sıcaklıklarda belirli sürelerde tutulur. Daha sonra fırından çıkarılan tozlar tekrar havan yardımıyla öğütülür (ara öğütme) ve bu işlem homojenliği sağlamak için birkaç kez tekrarlanabilir. Kalsinasyondan sonra sinterleme öncesi şekil vermek ve tanecikler arası bağlantıları güçlendirmek için presleme yapılır. Presleme için genellikle 15-30 bar aralığında basınç uygulanarak tozlar tabletler haline getirilir. Son aşama ise karışımı oluşturan atomlar arası bağlantıları kuvvetlendirilerek bazı kristal kusurları ortadan kaldırmak için yüksek sıcaklıkta malzemenin erime sıcaklığının hemen altındaki bir sıcaklıkta tabletleri sinterleme işlemidir. Dikkat edilmesi gereken bir nokta sinterleme yapılan kabın doğru seçilmesidir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemleri süresince kabın yapıldığı materyalden yarıiletken malzeme içerisine sızmalar olabilir.

3.3. Örneklerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında üç farklı Gd (Mn konsantrasyonu süreç boyunca sabit, $y = 0.01$) $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_x$ ($y = 0.01$, $x = 0.02$, 0.03 , 0.04) yarıiletken bileşikler sol-jel yöntemiyle hazırlandı.

3.3.1. Toz örneklerin hazırlanması

% 99.999 saflıkta ZnO (çinko oksit), Gd_2O_3 ve $Mn(NO_3).H_2O$ toz bileşikleri $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_x$ ($y = 0.01$, $x = 0.02$, 0.03 , 0.04) bileşimini elde etmek için başlangıç karışımları oluşturuldu.

$ZnO + Gd_2O_3$ ve $Mn(NO_3).H_2O \rightarrow Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_x$ ($y = 0.01$, $x = 0.02$, 0.03 , 0.04) için denklem denkleştirmeleri yapıldıktan sonra $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_x$ bileşiğin

hazırlanması için uygun stokiyometrik oranda ZnO, Gd₂O₃ ve Mn(NO₃).H₂O bileşikleri ACCULAB ALC marka hassas terazide tartıldı. Örnekler ölçümlerde (yapısal, manyetik, vb.) kullanılmak üzere 10'ar gram olarak hazırlandı. Başlangıç karışımlarını elde etmek için kullanılan bileşenlerin molekül ağırlık değerleri Çizelge 3.3.1.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.3.1.1. Başlangıç karışımlarını oluşturmak için kullanılan bileşiklerin isimleri, kimyasal formülleri ve molekül kütleleri.

| Bileşiğin Adı | Kimyasal Formülü | Molekül Kütlesi (gr/mol) |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| Çinko Oksit | ZnO | 81.37 |
| Gadolinium Oksit | Gd ₂ O ₃ | 362.49 |
| Mangan (II) Nitrat Mono Hidrat | Mn(NO ₃).H ₂ O | 178.95 |

Çizelge 3.3.1.2. Farklı Gd ve Mn konsantrasyonunda hazırlanan Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO bileşiğinin kodu, bileşik formülleri ve kullanılan ZnO, Gd₂O₃ ve Mn(NO₃).H₂O bileşik miktarları.

| Numuneler in Kodu | Konsantrasyon | Numune Formülü | Bileşik Miktarı | | |
|-------------------|---------------|--|-----------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| | | | ZnO | Gd ₂ O ₃ | Mn(NO ₃).H ₂ O |
| ZMG1 | 0.02 | Zn _{0.97} Mn _{0.01} Gd _{0.02} O | 27.77 | 0.348 | 0.172 |
| ZMG2 | 0.03 | Zn _{0.96} Mn _{0.01} Gd _{0.03} O | 27.19 | 0.517 | 0.170 |
| ZMG3 | 0.04 | Zn _{0.95} Mn _{0.01} Gd _{0.04} O | 26.61 | 0.682 | 0.168 |

Çizelge 3.3.1.2'de farklı Gd ve Mn konsantrasyonlu Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_x yarıiletken numunelerin stokiyometrik oranlara göre hesaplanmış oksit miktarları verilmiştir.

3.3.2. Toz karışımların öğütülmesi

Farklı Gd ve Mn konsantrasyonu ile oluşturulan Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_x (y = 0.01, x = 0.02, 0.03, 0.04) yarıiletken toz örnekleri Retsch RM 200 marka öğütücüde homejenliği sağlamak için 15'er dakikada 4 öğütme seansıyla toplam bir saatlik süre boyunca öğütüldü.

3.3.3. Toz karışımların kalsinasyonu

Öğütülen toz örneklerin içerisinde olabilecek organik kalıntıların yapıdan uzaklaştırılması için tozlar alümina (Al₂O₃) potaya konuldu ve programlanabilir Protherm PLF marka fırında 300°C sıcaklıkta bir saat süre ile kalsinasyon (yakma)

işlemine tabi tutuldu. Bu işlem toz karışımının ilk ısıl-kimyasal işlemini oluşturmaktadır.

3.3.4. Toz karışımların preslenmesi

Kalsine işleminden sonra bu toz örneklerin her biri, GABRIELLI marka presleme cihazı on sekiz bar basınç uygulanarak 0.7 gr'lik numuneler on mm çapında aspirin şeklinde tablet haline getirildi.

3.3.5. Sinterleme işlemi

Hazırlanan tabletler Protherm PZF marka silindir fırına yerleştirilerek 950°C'de yirmi dört saat süre ile sinterlendi. Malzemenin erime sıcaklığının hemen altındaki bir sıcaklıkta uzun süre ısıtılma işlemine sinterleme denilmektedir. Sinterleme sayesinde karışımı oluşturan atomlar arasındaki bağlar kuvvetlendirilerek kristal kusurlar ortadan kaldırılmaya çalışılır. Bu çalışmada kullanılan malzemelerin hazırlanması Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümü Malzeme Üretim ve Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

3.4. Yapısal Analizler

Bu tez çalışmasında, hazırlanan örneklerin yapısal özelliklerinin araştırılması için X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ve Enerji Saçılımlı X-Işınları Spektrometresi (Energy-Dispersive X-Rays Spectroscopy, EDX) kullanıldı.

3.4.1. X-ışını kırınımı yöntemi (XRD)

8 Kasım 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından X-ışınları tesadüfi bir şekilde keşfedilmiştir. Atomun iç kabuklarında meydana gelen elektron geçişleri sonucu veya ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla oluşan X-ışınları kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır.

X-ışınları dalgaboyu yaklaşık olarak 1 Angström civarındadır. Bu dalga boyu bir kristal malzeme içindeki atomlar arası mesafe mertebesindedir. Bundan dolayıdır ki kristal malzemedeki atomların dizilişlerinin incelenmesinde X-ışınları tercih edilmektedir. 1899 yılında Wind ile Hago X-ışını demetini dar bir yarıktan geçirmeleriyle kırınım desenini elde etmeyi başarırlar fakat gözlenen desen oldukça küçük olduğu için kabul görmedi. X-ışınlarının gerçek tabiatı 1912 yılına kadar henüz belirlenilmiş değildi. 1912 yılında Von Laue tarafından gerçekleştirilen kristallerdeki kırınım deneyleri ile X-ışınlarının dalgalı yapıda olduklarının keşfinden sonra, X-ışınları kırınımı bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmalarıyla tayin edilmiştir. X-ışını kırınımı ile kimyasal bileşim, kristal yapı bozuklukları, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılmasında, süperiletkenlerde, seramiklerde, metallerde, alaşımlarda, tek ya da polikristalin durumunda, örgü parametreleri, parçacık boyutunu, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, bazı boyar maddelerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, safsızlık katkılanmış yarı iletken malzemelerde, çelik kaplama malzemelerinde, pigmentlerde, doğal veya yapay minerallerde, bazı adli konularda, böbrek ve mesane taşlarında, korozyif maddelerde ve katı çözeltilerin incelenmesinde olduğu gibi birçok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.s. analizlerinde de kullanılmaktadır. Ayrıca bu tür çalışmalar metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır. Başka bir deyişle büyüklüğü 10^{-8} cm mertebesinde olan iç yapının detaylarını dolaylı olarak ortaya çıkaran kırınım çalışmalarıdır.

X-ışınları kırınımı kristallerin ve bileşiklerin nitel olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. Laue yönteminde sürekli beyaz X-ışınları kullanılarak farklı dalgaboyuna sahip ışınların tek kristal numune üzerine dik olarak düşürülmesiyle kırınım deseni elde edilir. Yani λ değişken, θ sabit. X-ışınları kullanılarak kırınım olayında kullanılan en basit yöntem Laue metodudur. Döner kristal metodu ise tek dalgaboyuna sahip X-ışınları kullanılarak tek kristal numunelerin incelenmesinde kullanılan metottur. Yani λ sabit, θ değişkendir. X-ışınları toz kırınım yönteminde, katı

bir numunedeki bileşikler hakkında nitel ve nicel bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Örneğin, toz yöntemi ile bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilirken diğer analitik yöntemlerle sadece numunedeki K^+ , Na^+ , Br^- ve Cl^- iyon yüzdeleri tayin edilebilmektedir. X-ışınları toz yöntemleri her bir kristal madde için X-ışını kırınım deseninin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım deseni karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki kırınım deseni ile tam uyuşursa (kırınım açıları aynı olursa), numuneni kimyasal bileşimi bulunabilir.

Toz kırınım yönteminde, kristal çok küçük parçalar haline getirilir. Kırınım desenleri, genellikle otomatik cihazlarla elde edilir. Merkezinden geçen bir eksen etrafında kolayca silindirik bir cam tüpün içine numune konulur. Kristallerin yönlenmesindeki gelişigüzelliği artırmak için örnek tutucu döndürülür. Toz kristalin her bir parçası gelişigüzel sıralanmış çok küçük birer tek kristaldir. Toz halindeki bu kristaller numune tutucuya yerleştirildikten sonra öncelikle paralelleştirici daha sonrada yönlendirici yarıklardan geçirilerek gelen X-ışını demeti numuneye gönderilir. Numunedeki Bragg yansıma koşuluna uygun düzlemlerden saçılan X-ışınları, tekrar yönlendirici yarıktan geçerek monokromatöre, buradan da tek dalgaboylu saçılan X-ışını demeti olarak, dedektöre ulaşır ve 2θ 'ya bağlı sayım değerleri kaydedilir. Kristal yapı analizinde kullanılan metodlar, genellikle X-ışınlarının, fotonların, elektronların ve nötronların kırınımı yoluyla incelenilir. Kırınım yalnızca belli gelme açılarında meydana gelir. 1913 yılında İngiliz fizikçiler W.H. Bragg ve oğlu W.L. Bragg, Bragg Yasasını neden sadece belli gelme açılarında X-ışınlarının kristalden kırınımına uğradığını bulmuşlar. Bilinmeyen bir malzemenin toz kırınım desenlerinden yararlanarak içeriğinin tanımlanması, sinyallerin θ veya 2θ cinsinden pozisyonlarına ve şiddetlerine bağlıdır (Akyol 2011). Kırınım açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası aralığa bağlı olmakla beraber çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır (Akyol 2011). Malzemeye gönderilen X-ışını, yapıdaki atomlara çarparak kırınımına uğrar, yani malzemeye gelen bir dalga, kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından saçılmaktadır. Şekil 3.4.1.1'de X-ışını toz difraktometresi verilmiştir.



Şekil 3.4.1.1. X-Işını Toz Difraktometresi.

Paralel örgü düzlemlerinin arasındaki uzaklık d , gelen ve yansıyan ışının düzlemlerle yaptığı açı θ ise, komşu iki düzlemden saçılan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Yapıcı bir girişim olabilmesi için, bu ardışık iki düzlem arasından saçılan ışınların aldıkları yol farkının, dalgaboyunun (λ) tam katı olması gerekmektedir. Buradan; Bragg Yasası,

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

bağıntısı şeklinde yazılır.

Bragg yasasının geçerli olabilmesi için $2d \geq \lambda$ şartının sağlanması gerekir. X-ışını kırınımı metodu malzemelerin yapısını anlama konusunda çok önemlidir. Bu yöntemle, bir malzemenin örgü yapısı incelenebilir, içersinde yabancı fazların olup olmadığı gözlemlenebilir, tanecik boyutu ve örgü parametreleri hesaplanabilir. Bir kristalin belirlenmesi deneyseldir. Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, PA) tarafından toz kırınım verileri dosyası sağlanabilir (Bulun 2010). Bu dosyadaki verileri tarayarak bilinmeyenini belirlemek zor ve zaman alıcı olduğundan, toz verileri dosyası inorganikler, organikler, mineraller, metallere, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren alt dosyalara ayrılmıştır. Bu dosyalardaki veriler düzlemler arası uzaklık mesafelerini ve bağlı çizgi şiddetlerini göstermektedir. Veriler en şiddetli çizgilerin d değerlerine göre sıralanmıştır; bu dosyadan analizi yapılan maddenin en şiddetli d mesafelerine bir pikometrenin yüzde bir ikisi kadar yaklaşan (d) değerleri alınır (Akyol 2011). Muhtemel

bileşikler ayrıldıktan sonra aralarında tekrar bir eleme için ikinci daha sonra üçüncü vb. en şiddetli çizgilerin (d) değerlerine göre elemeler yapılarak bilinmeyene yaklaşılr (Akyol 2011). Çoğunlukla üç veya dört (d) değeri örneğin kuşku görmez bir şekilde teşhis edilmesi için yeterlidir. Günümüzde artık bilgisayar tarama programlarıyla bu zor işlem kolaylaştırılmıştır. Eğer örnek iki veya daha fazla kristal halinde bileşik içeriyorsa, bunların tanımlanması daha karmaşık olmaktadır. Bu durumda denemeler sonucu bir uygunluk sağlanana kadar daha şiddetli çizgilerin çeşitli kombinasyonları kullanılır. Kırınım çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımlarının nicel analizini yapmak mümkündür (Akyol 2011).

3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Atom altı araştırmalarda örneklerin boyutları optik mikroskoplar ile gözlenemeyecek kadar oldukça küçüktür. Bundan dolayı deneysel çalışan araştırmacılar daha yüksek ve daha kaliteli görüntülere ihtiyaç duymuşlardır. Görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının mercekle değiştirilerek, optik ve elektronik sistemlerin birlikte kullanılmasıyla daha küçük ayrıntılı yapıların görünmesini sağlamakla birlikte yüksek büyütme üzerinde işlem ve analizler yapabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) geliştirilen cihazlardan biridir. Bir elektron ışını bir cismin görüntüsünü oluşturmak için kullanılabilir. Elektrik ya da uygulanan manyetik alan ile bir elektron ışının yörüngesi değiştirilebilir. Elektronlar elektrik veya uygulanan manyetik alan ile bir noktada odaklanılabilir. Yüksek voltaj ile hızlandırılan elektronlar oldukça kısa dalgaboyuna sahiptir, böylece çok kısa dalgaboyları ile daha fazla büyütme oranları ve daha iyi ayırma gücü elde edilmesi sağlanır. Standart elektron mikroskobunun ayırma gücü birkaç nanometre mertebesindedir ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). İlk elektron mikroskobu 1931 yılında Almanya'da elektron ışınlarının manyetik bobinler tarafından odaklanması ile yapılmıştır. Elektron mikroskobu yüksek vakum bölgesinde yer alır, yani hava molekülleri tarafından saptırılamazlar. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) elektron mikroskoplarından biridir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüksek ayırma gücüne sahip bir teknik olmakla birlikte katı numune yüzeyinin oldukça ince bir tabakasının incelenmesi için geliştirilmiştir. Bu katı yüzey numuneler hakkında morfolojik bilgi sağlar. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM), elektronların parçacık ve dalga özelliklerine

dayanarak yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların katı örnek yüzeyi üzerine odaklanması ile yüzeyden çeşitli sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, karakteristik ve sürekli X-ışınları, ikincil elektronlar, Auger elektronları ve değişik enerjili diğer fotonlardır (Akyol 2011). Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi taramalı elektron mikroskopisinin temelini oluşturan geri saçılmış, ikincil elektronlar ve elektron mikroskop analizinde kullanılan X-ışını emisyonudur (Akyol 2011). Şekil 3.4.2.1'de SEM ve EDX görünümü verilmiştir.



Şekil 3.4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) mikro analizi.

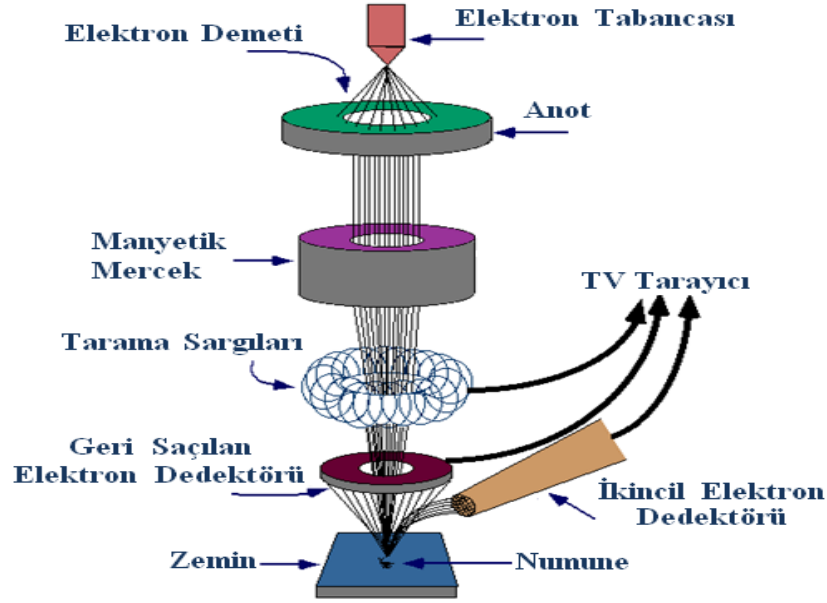
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile tarama, objektif merceklerin arasına yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Sarım çiftlerinden biri, demeti numune boyunca (x) yönünde kaydırırken, diğer çift (y) yönünde saptırır. Taramanın yapılabilmesi için tarama sarımlarından birine elektrik sinyali uygulanır ve elektron demeti mercek sisteminin merkez ekseninin bir yönünden numuneye çarpar. Bu sarım çiftine (yani x sarımlarına) uygulanan elektrik sinyalinin zamanın bir fonksiyonu olarak değiştirilmesi suretiyle elektron demetin numune boyunca düz bir doğru üzerinde hareket ettirilmesi ve daha sonra tekrar başlangıç (orjinal) pozisyonuna dönmesi sağlanır. Çizgi taraması tamamlandıktan sonra diğer sarım grubu (y sarımları)

kullanılarak demet (y) yönünde biraz kaydırılır ve sonra (x) sarımlarını kullanarak (x) yönünde demet kaydırması tekrarlanır. Demetin bu şekilde hızla hareket ettirilmesiyle tüm numune yüzeyi elektron demetiyle ışınlanabilir. Tarama sarımlarına uygulanan sinyaller ya analog ya da dijitaldir. Dijital taramanın üstünlüğü, elektron demetinin hareketinin ve incelenecek bölgeyi bulmasının çok iyi bir şekilde tekrarlanılabilir olmasıdır. Numuneden alınan sinyal kodlanır ve demetin (x) ve (y) pozisyonlarını dijital olarak temsil eden formda hafızaya alınır. Elektron demetinin (x) ve (y) yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda katot ışınları tüpünün (CTR) dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar. CRT üzerindeki nokta şiddetini kontrol eden bir dedektör çıkış sinyalini kullanarak numunenin bir haritasını oluşturur. Bunu yaparken numunenin yüzeyindeki belirli bir alanda oluşturulan sinyalin CTR ekranında buna karşı gelen bir nokta ile birebir korelasyonu sağlanır. SEM'in iç yapısı Şekil 3.4.2.2'de verilmiştir. SEM ile görüntüde sağlanabilecek büyütme (M);

$$M = W/w \quad (3.2)$$

ile verilir.

Burada W, CRT ekranın genişliği, w ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W bir sabit olduğundan w'yi azaltarak büyütme (M) artırılabilir. Büyüme faktörü ile numune boyunca tarama genişliği arasındaki ters orantı nedeniyle sonsuz küçük bir noktaya odaklanan elektron demetiyle sonsuz bir büyüme sağlanabilir. Ancak diğer pek çok faktör, ulaşabilecek büyütme oranını 10 kat ile (10 x), 100 000 kat (100 000 x) arasında sınırlar. Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletkenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi iletiklerinden ısısal bozunma olasılığı da en azdır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), sanayinin değişik kollarında, biyolojik bilimlerde ve mikro elektronikte yonga üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.



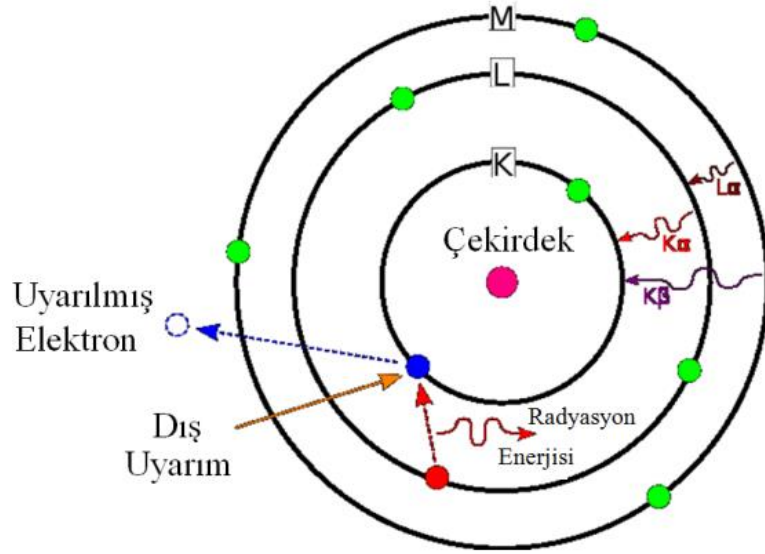
Şekil 3.4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopunun (SEM) iç yapısı (Akyol 2011).

Bu tez çalışmasında yer alan üç farklı konsantrasyonundaki $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_x$ ($y = 0.01, x = 0.02, 0.03, 0.04$) bileşiklerinin tümünün SEM ölçümleri EDS entegreli JEOL SEM 7700F ile alınmıştır. Tablet halinde hazır bulunan numuneler 20 000 ve 30 000 büyütme oranında ve her bir örnek için iki ayrı bölgeden SEM görüntüleri elde edildi.

3.4.3. Enerji dağılımlı x-ışınları spektrometresi (EDX)

Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX veya EDS) bir numunenin elementel analizi ya da kimyasal karakterizasyonu için kullanılan bir analitik tekniktir. Yüklü parçacıkların bir maddeye çarpması sonucu meydana çıkan X-ışını elektromanyetik radyasyonu parçacıkla madde arasındaki etkileşim yoluyla bir numunenin araştırılmasına dayanan X-ışını floresans spektroskopisi çeşitlerinden biridir. EDX analizi karakteristiğinin temel esası, her bir elementi bir diğerinden ayıran eşsiz atomik yapı karakteristiğine sahip olmasıdır. Bir numuneden karakteristik X-ışını yayılımını sağlamak için elektron, proton gibi yüksek enerjili yüklü parçacıklar veya bir X-ışını demeti örnek içine odaklandırılır. Uyarılmamış numune içindeki bir atom çekirdeğine sıkıca bağlı olan iç kabuk elektronlarının uyarılmaları ve atomun taban durumuna dönerken ki ışınmaları yani kesikli enerji düzeylerindeki elektronları içerir. Işın demeti iç kabuktaki bir elektronu uyarabilir. Dolayısıyla elektron arkasından bir

boşluk bırakarak kabuktan atılır. Dıştaki herhangi bir elektron kabuktaki boşluğu doldurur ve yüksek enerji kabuğu ile düşük enerji kabuğu arasındaki enerji farkı bir X-ışını şeklinde yayılabilir (Şekil 3.4.3.1). Numuneden yayılan X-ışınlarının enerjisi ve sayıları enerji saçılım spektrometresi aracılığıyla ölçülebilir. İki kabuk arasındaki enerji farkının ve elementin atomik yapısının karakteristiği X-ışınlarının enerjisi olduğu için, bu da numunedeki element bileşenlerinin ölçümlerini sağlamaktadır. Günümüzde kullanılan SEM cihazları aynı zamanda EDX ölçümü yapabilme özelliğine sahiptir.



Şekil 3.4.3.1. Bir atomdaki elektronun uyarılması ve yayılan radyasyon.

Bu tez çalışmasındaki EDX ölçümleri de SEM ölçümlerinde olduğu gibi birleşik EDX entegreli JEOL SEM 7700F ile yapılmıştır.

3.5. Manyetizasyon Ölçümleri

Malzemelerin manyetik ölçümleri, elektriksel ve kristalografik ölçümler kadar önemli ölçümlerdir. Tüm malzemeler dışarıdan uygulanan bir manyetik alana karşı tepki vermektedirler. Dışarıdan uygulanan bu manyetik alan, malzeme içerisinde bir manyetizasyona sebep olmaktadır. Elde edilen veya doğadaki her malzeme uygulanan alana karşı kendine özgü bir manyetizasyona sahiptir. Bu durum malzemenin uygulanan alana karşı göstermiş olduğu duyarlılıkla ilişkilidir. Buna malzemenin manyetik duygunluğu denmektedir. Yani manyetizasyonun, uygulanan alana oranı dM/dH malzemenin duyarlılığın yani duygunluğun bir ölçüsüdür. Bu durumda malzeme

oluşan manyetizasyonun büyüklüğü, dışarıdan uygulanan alan ve malzemenin duygunluğu ile yakından ilişkilidir denilebilir. Bunun yanı sıra uygulanan alanın, hangi sıcaklıkta uygulandığıda önemlidir. Çünkü bilindiği gibi fizikte sıcaklık düzensizliğin bir göstergesidir ve malzeme uygulanan sıcaklığa farklı fazlarda farklı tepkiler verecektir. Bundan dolayı kritik sıcaklık olarak belirtilen Tc sıcaklığının altında ve üstünde malzeme farklı davranışlarda bulunmaktadır. Bu da Tc sıcaklığının faz dönüşümünün olduğu sıcaklıktır.

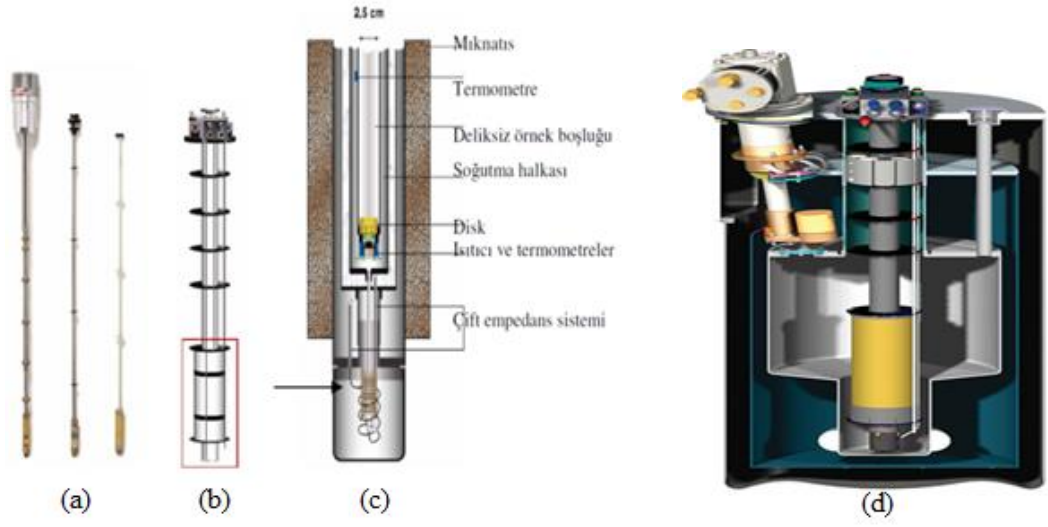
Bu tez çalışmasında yer alan üç farklı Gd (Mn süreç boyunca sabit, $y = 0.01$) konsantrasyonundaki $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ ($y = 0.01$, $x = 0.02, 0.03, 0.04$) örneklerinin hepsinin manyetik ölçümleri (uygulanan alana ve sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri) Hacettepe Üniversitesi Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji Laboratuvarında bulunan Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (Physical Properties Measurement System – Quantum Design, PPMS) kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.5.1). 1.9-400K sıcaklık aralığında çalışabilen ve $\pm 7T$ manyetik alan üretebilen PPMS cihazı, $\pm \% 0.5$ sıcaklık duyarlılığı ile ölçüm alabilmektedir. Sıcaklık, 10K'nin altındaki değerler için $\% 0.2$ 'den az; 10K sıcaklık üstündeki değerler için $\% 0.02$ 'den daha az salınım yaparak kararlı kalabilmektedir. Manyetik faz geçişlerini duyarlı olarak belirleyebildiğimiz bu sistemin DC duyarlılığı 2.2×10^{-5} emu'dur.



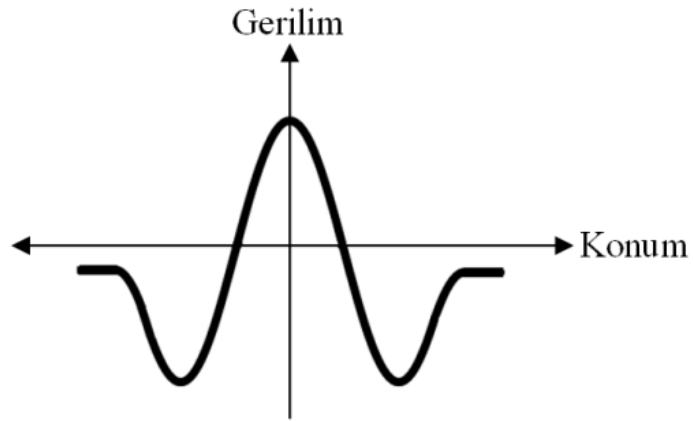
Şekil 3.5.1. Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS) (Akyol 2011).

Tüm örnekler için $\pm 10\,000$ Oe manyetik alan aralığında 100 ve 150 Oe adımla artırılarak, 10 ve 300K sıcaklıklarında manyetik alana karşı mıknatıslanma (M-H) gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma (M-T) ölçümleri için, sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) olmak üzere her bir çevrim için 100 ve 500 Oe manyetik alanda ölçümler gerçekleştirilmiştir. Mıknatıslanma ölçümlerinde örnek yüzeyi ve şekil önemli olmadığı için ölçümlerde toz örnekler kullanılmıştır.

İyi bir mıknatıslanma ölçümü yapmak için; numune kangal içine yerleştirildikten sonra, manyetik alanın homojen olduğu bölge içinde örneğin merkezlenmesi yapılır. Sıvı helyum ile doldurulmuş PPMS tankında bulunan süper iletken kangal içersindeki örnek tutucuya (Şekil 3.5.2.) yerleştirilen malzemeler sabit hızla kangal içine ve dışına doğru hareket etmektedir. Bu hareket sonucu örneğin manyetik momenti, algılama kangalında bir elektrik akımı oluşturur. Algılama kangalında oluşan bu elektrik akımı, örneğin manyetik momenti ile doğru orantılı olan PPMS çıkış geriliminde değişime neden olur. Konuma göre ölçülen bu gerilim değerleri şekil (Şekil 3.5.3) gösterilmektedir. Tepe noktasındaki gerilim, herhangi bir manyetik alan ve sıcaklıkta mıknatıslanması iyi bilinen bir örnek için konum-gerilim eğrisinden okunur. Eğrinin tepe noktasındaki gerilim, örneğin mıknatıslanması ile orantılıdır, bu orantılılıktan kalibrasyon katsayısı bulunmaktadır. Mıknatıslanması bilinmeyen örnekler için elde edilen tepe noktaları ile bu kalibrasyon katsayısı çarpılarak bu örneklerin mıknatıslanması elde edilmektedir.



Şekil 3.5.2. a) Farklı tipteki örnek tutucular, b) Prob, c) Probun iç yapısı ve d) PPMS tankının yan kesiti (Akyol 2011).



Şekil 3.5.3. Konuma bağlı çıkış gerilimi (Akyol 2011).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu bölümde $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ ($y = 0.01, x = 0.02, 0.03, 0.04$) yarıiletken malzemelerinin yapısal ve manyetik özellikleri verilmektedir. Hazırlanan tüm örneklerin yapısal özellikleri, X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Kırınımı (EDX) analizleri yapılarak araştırıldı. Manyetik özellikleri için ise Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (Quantum Design, PPMS) kullanılarak M-H, manyetizasyonun alan (FC) ve sıfır alan (ZFC) soğutmalı olarak sıcaklıkla değişim (M-T) analizleri yapıldı.

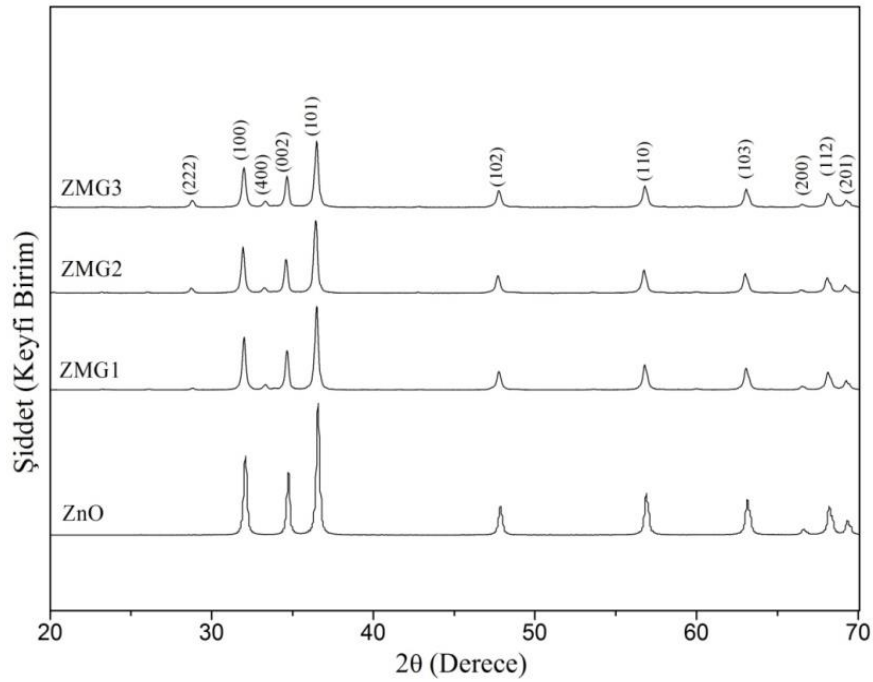
4.2. Yapısal Analizler

4.2.1. XRD analizi sonuçları

X-Işınları Kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD), x-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden malzemelerin içyapısının morfolojik özelliklerinin tanımlanması aşamasında ve kristal yapının incelenmesinde oldukça önemli bulgular sağlar. XRD ile bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe (atomların oluşturduğu sıralar), malzemelerin içerdiği fazları belirlemede, tanecik boyutu, tanecik yönelimi, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı ve numunelerin uygulanan sıcaklık ve basınçla sinterlenme işleminde ilk çekirdeklenmeden başlayarak son kristalleşme safhasına kadar olan tüm kristallenme olayları yani bu süreçteki yapısal değişimler takip edilebilmektedir. Bu analizler, işlem süresince numunelerde değişik kristal fazların ortaya çıkmasındaki ardışıklığın belirlenmesinde ve uygun sıcaklık şartlarını tanımlamakta da büyük faydalar sağlar. Analizler sonucunda Gd'nin (Mn miktarı süreç boyunca sabit, $x=0.01$) değişik kombinasyonlarında hazırlanmış $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerinin XRD desenlerinin tümünde tipik olarak hegzagonal-wurtzite yapı fazının varlığı tespit edilmiştir. Numuneye yapılan Gd ve Mn katkılanması sonucu, katkısız ZnO'nun yansımalarına ek olarak yeni fazları temsil eden yeni pikler oluşmuştur (Şekil 4.2.1.1). Katkılanan Gd miktarındaki artışa bağlı olarak piklerde çok az da olsa kaymalar ve şiddet değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Piklerin şiddetindeki artma ve azalmaların

yapılan katkılanma miktarına bağlı olarak daha önce oluşan bazı fazların bozularak yeni fazlar ortaya çıkışından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Aynı nedenlerden dolayı piklerde meydana gelen kaymalarda yine çok az da olsa numunede oluşan safsızlık fazlarıyla bağlantılıdır. Bunun yanı sıra, bu durum yapılan Gd katkılanmasıyla ve bu katkı miktarındaki artışla örgü parametrelerindeki küçük değişimlerinde oluşmasına neden olmaktadır. Elde edilen kırınım desenlerindeki ilgili düzlemlerin (hkl) Miller indisleri belirlenerek düzlemler arası mesafe ‘‘d’’, örgü parametreleri ‘‘a’’ ve ‘‘c’’, ‘‘u’’ parametresi ve birim hücre hacmi hesaplandı.



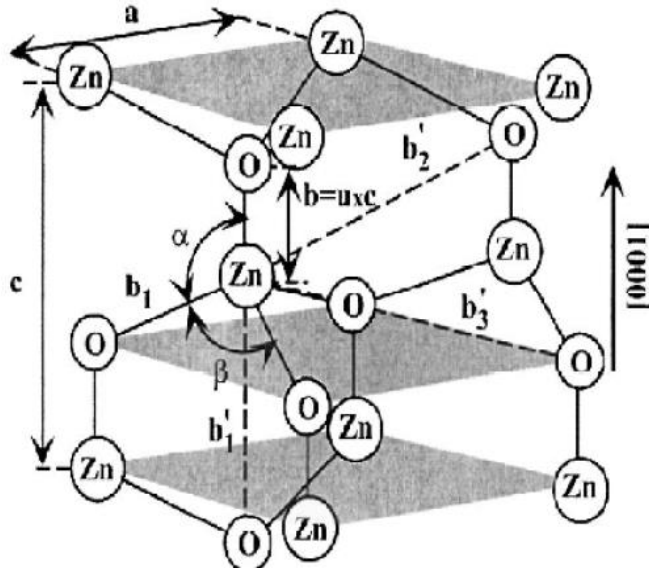
Şekil 4.2.1.1. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiğinin XRD kırınım desenleri.

XRD desenleri literatürle oldukça uyum içersindedir. ZnO’ya yapılan Gd ve Mn katkısına rağmen birim hücre hegzagonal–wurtzite yapıda kalmıştır. İdeal bir wurtzite-hegzagonal yapı;

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633 \quad (4.1)$$

olmak üzere a ve c gibi iki örgü parametresi olan bir hegzagonal birim hücre yapısındadır. Uzay grubu $P6_{3mc}$ ’dir. Bu yapı şekil 4.2.1.2’de gösterilmektedir. Şekil 4.2.1.2’de iç içe geçmiş iki adet hegzagonal yapı (hcp) alt örgüleri mevcuttur ve her biri $u = 3/8 = 0.375$ miktarında üç katlı (threefold) c-ekseni boyunca yerleşmiş bir atom tipini (O ya da Zn) içerir.

Burada u parametresi c-eksenine paralel olan bağ uzunluğu ya da c ile bölünen en yakın komşu b mesafesi olarak tasvir edilir (ideal bir kristalde 0.375 değerine sahiptir). α ve β (ideal kristalde 109.47°) bağ açıları olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 4.2.1.2. İç içe geçmiş iki hegzagonal yapı (Akyol 2011).

Bu wurtzite yapıda c/a oranının değişmesiyle yapısal bir değişim oluşur. Bu u değerinde değişme demektir. Çünkü aşağıda verilen eşitliğe göre c/a oranı ile u arasında önemli bir ilişki vardır. c/a oranındaki değişim u değerinde bir artış olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum birim hücrede az da olsa bir büyüme demektir.

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (4.2)$$

u parametresindeki değişim dört tetrahedral mesafede (wurtzite yapıda her anyon bir tetrahedronun köşelerindeki dört katyon ile kuşatılmıştır) az bir değişime neden olur ki bu durum uzun erimli kutupsal etkileşimler (long-range polar interactions) nedeniyle tetrahedral açıların bozulmasının bir sonucudur. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiğinde her bir durum için hesaplanan c/a oranı, u parametresi ve birim hücre hacim değerleri Çizelge 4.2.1.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.2.1.1. Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO bileşiklerine ait yapısal değerler.

| Numune Kodu | Örgü Parametreleri | | c/a Oranı | u Parametresi | Birim Hücre Hacmi (Å ³) | Kristal Yapısı |
|-------------|--------------------|--------|-----------|---------------|-------------------------------------|----------------|
| | a (Å) | c (Å) | | | | |
| ZnO | 3.2500 | 5.2600 | 1.6184 | 0.3773 | 47.58 | Wurtzite |
| ZMG1 | 3,2309 | 5.1876 | 1.6056 | 0.3793 | 54.1519 | Wurtzite |
| ZMG2 | 3.2408 | 5.1964 | 1.6034 | 0.3797 | 54.5766 | Wurtzite |
| ZMG3 | 3.2349 | 5.1848 | 1.6028 | 0.3798 | 54.2567 | Wurtzite |

Numunelerin her biri için ayrıca Debye-Scherer formülü kullanılarak ortalama parçacık boyutu (D) hesaplanmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad \lambda = 1.5406 \text{ Å} \quad (4.3)$$

Burada; D, parçacık boyutu; K, 0.89-1.39 arasında değişen sabit (bu çalışmada kullanılan malzeme için uygun K değeri 0.94'tür.); λ , kullanılan X-ışınının dalgaboyu; θ , Bragg açısı ve B ise 2θ derecede "Full-Width at Half Maximum" (FWHM)'dir.

Debye-Scherrer formülü ile hesaplanan ve Çizelge 4.2.1.2'de görüldüğü gibi konsantrasyon miktarı artıkça parçacık boyutunun azaldığı açıkça görülmektedir. Bunun nedeni en az katkılı numunedeki Gd iyonlarının en fazla katkılı numuneye göre daha fazla örgüye katılması olabilir. Çünkü Gd iyonunun iyonik yarıçapı Zn'nin iyonik yarıçapına göre oldukça büyüktür. Bundan dolayı Zn iyonunun yerine geçen Gd iyonu en fazla ZMG1 de gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.2.1.2. Debye Scherrer eşitliğini kullanılarak Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO bileşikleri için hesaplanan ortalama parçacık boyutu ve örgü düzlemleri arasındaki uzaklık.

| Numune Kodu | FWHM | 2 θ (Derece) | Ortalama Parçacık Boyutu, D (Å) |
|-------------|--------|---------------------|---------------------------------|
| ZnO | 0.2598 | 35.9831 | 5.8607 |
| ZMG1 | 0.28 | 36.48 | 5.21 |
| ZMG2 | 0.28 | 36.42 | 5.09 |
| ZMG3 | 0.32 | 36.48 | 5.09 |

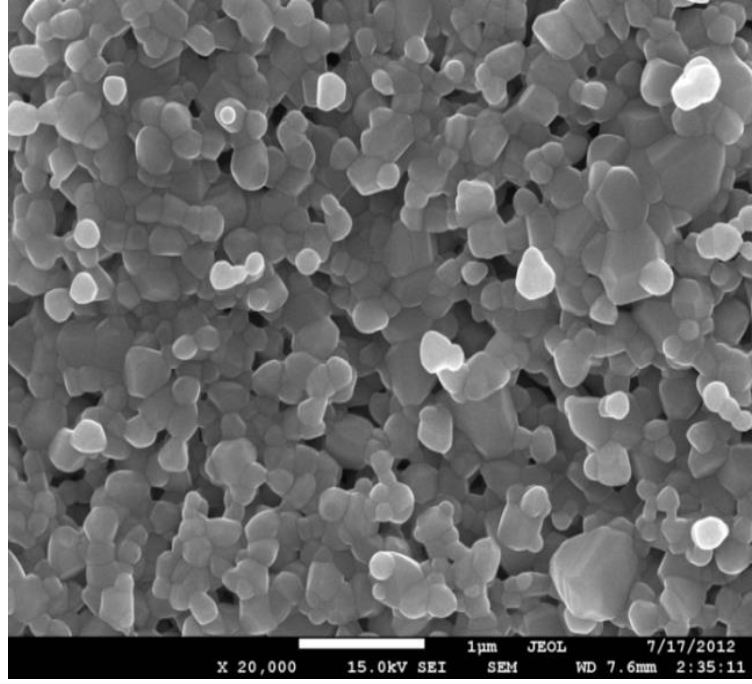
4.2.2. SEM analizi sonuçları

Amorf yapıdaki malzemelerin kristal dönüşümü atomlar arasındaki bağların kırılmasını gerektirir. Bu durum dışarıdan örneğe verilecek termal enerji ile mümkün olmaktadır. Bu ısı, malzemeye gelişigüzel değil belirli sürelerde ve miktarlarda yani,

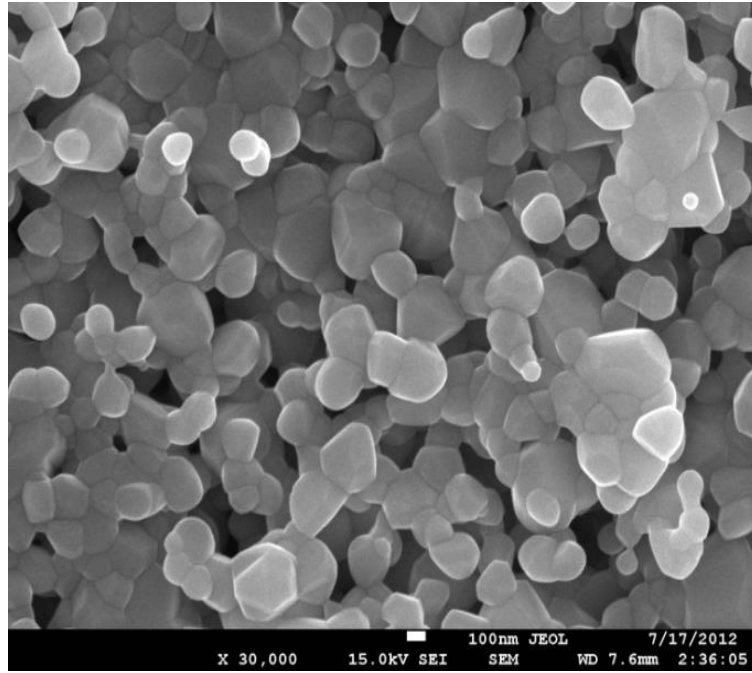
kontrollü olarak verilir. Bu ısıyla ve gerekli ısı işlem süresince malzemede faz dönüşümü gerçekleşirken, iç yapıda boyutsal ve hacimsel dönüşümler de gerçekleşmektedir. Isıl uygulama esnasında meydana gelen bu faz dönüşümleri, malzemenin içerisinde atomik anlamda farklı merkezlerde gerçekleşir. Malzemenin kristalleşmesi ilk olarak çekirdekler halindeki küçük kristaller biçiminde oluşur. Bu nedenle kristalleşme işlemi; çekirdeklenme ve kristalleşme olarak iki şekilde gerçekleşir. Çekirdeklerin oluşumu esnasında kritik büyüklüğe erişildiğinde kararlı fazların gerçekleştiği bölgeler oluşur. Sonuçta, ısı işlem sırasında kristaller bu çekirdekler üzerinde büyürler. Bu esnada ana fazın bütün elemanları kimyasal enerji ve yapısal anlamda özdeş yani homojen ya da yapılan boşluk veya safsızlıklar içeren heterojen bir şekilde olabilir.

Taramalı Elektron mikroskopu ile yapılan SEM analizleri bize malzemelerde ısı işlem süresince meydana gelen değişiklikleri yani çekirdeklenme, kristal büyümesi, atomik oranlar ve kristal yapısı gibi özellikler hakkında ayrıntılı bilgi sağlamaktadır. ZnO'ya değişik oranlarda Mn (Mn miktarı süreç boyunca sabit, $y = 0.01$) ve Gd ($x = 0.02, 0.03, 0.04$) katkılanmasından sonra uygulanan ısı işlemin kristal yapıda oluşturduğu değişiklikler bu bölümde incelenmektedir.

SEM fotoğrafları 1cm'lik ölçek 1 μm gösterecek şekilde 20 000 ve 30 000 kez büyütme yapacak şekilde çekilmiştir. Şekil 4.2.2.1.a-b'de katkısız ZnO örneğine ait SEM fotoğrafından ZnO'nun bilinen wurtzite yapısında olduğu görülmektedir. Bu yapıyı içeren bölgelerde parçacıklar, sıkı paketlenmiş, aşağı yukarı homojen olarak dağılmış, hemen hemen küresel ve oval şekillerde olup mikrometre boyutlarındadır. Bu tanecikler arasındaki mesafeler oldukça dar görünümünde olup taneciklerin boyutları ortalama olarak 0.35 μm civarındadır.



(a)



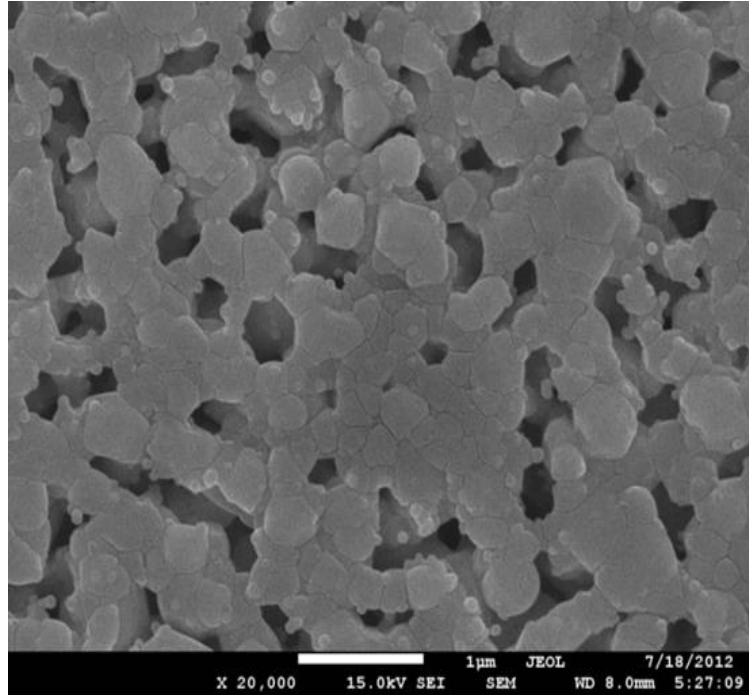
(b)

Şekil 4.2.2.1.a-b. Katkısız ZnO'ya ait SEM fotoğrafları

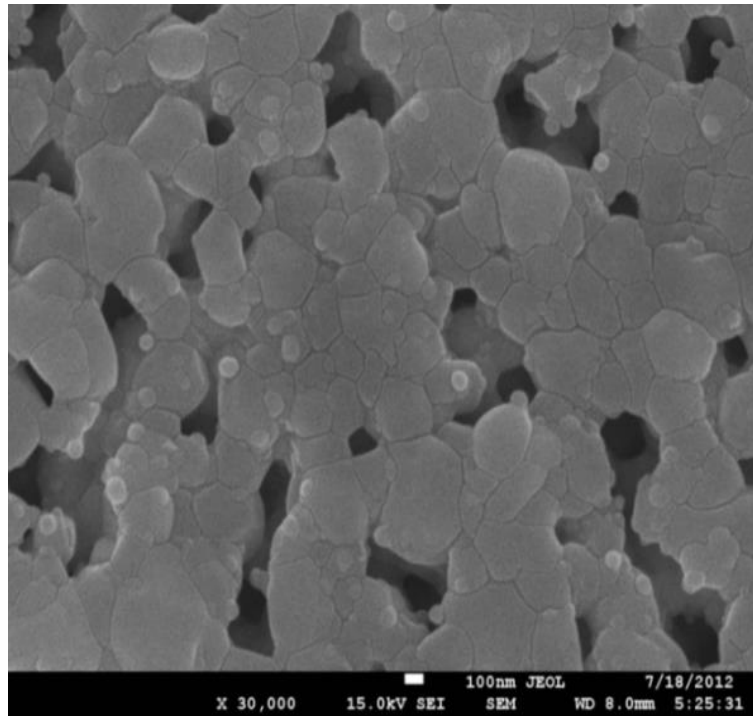
Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiğine ait yarıiletken numunelerin $0.02 \leq x \leq 0.04$ aralığındaki x değerlerinde yapılan katkılardan sonra her birinin farklı iki bölgesinden alınan SEM fotoğraflarındaki en belirgin ortak görünüm, parçacık boyutlarındaki homojen olmayan durumlardır. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$

bileşiginde x değeri arttırıldıkça değişik morfolojiler gözlenmektedir. Yine küresel ve dar aralıklarla yerleşmiş parçacıklar mevcut olup yer yer yaklaşık oval görünümlü yapılar görülmektedir. Taneciklerin boyutları yaklaşık olarak 0.2-6 µm aralığında değişmektedir.

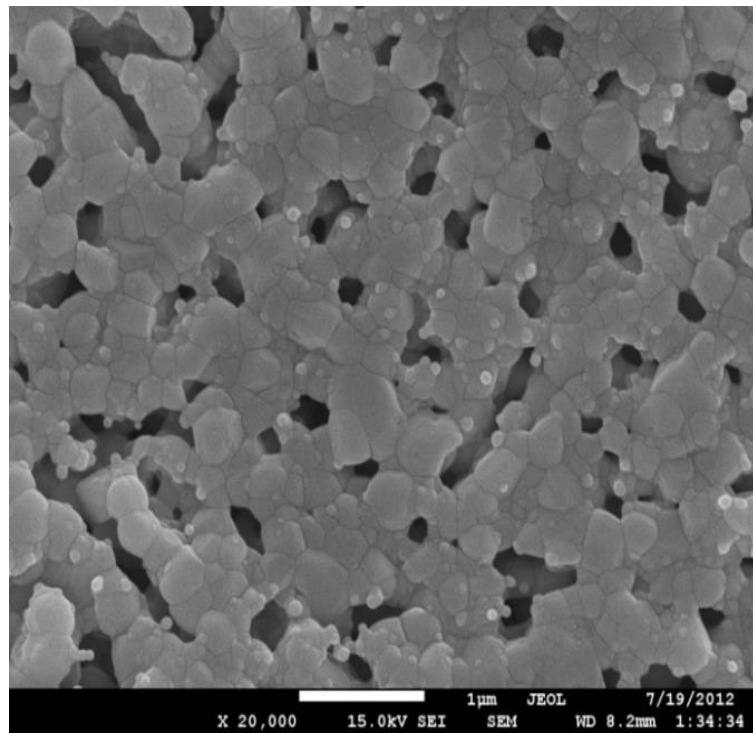
SEM fotoğraflarında rastlanılan diğer bir hususta, farklı boyut ve şekillerdeki bu taneciklerin yine farklı renk tonlarında olmasıdır. Kimi tanecikler koyu siyah görünümlü iken bazı bölgelerde açık gri ve beyazımsı renklerdeki taneciklere de rastlanmaktadır. Bu durum katkı miktarının artmasıyla daha da çok belirgin hale gelmiştir. SEM fotoğraflarındaki bu görünüm, literatürde de yer alan, ZnO'ya yapılan katkılamalara ait elde edilen tipik bir şekil yapısıdır. Yer yer homojen olmayan durumlar gözlense de Mn ve Gd kristal yapıya çok iyi bir şekilde entegre olmuştur. Bunun en belirgin göstergesi, numunelerin SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi taneciklerin sıkı bir formda olması ve aşırı boşluk ve iri taneciklere rastlanılmamış olmasıdır. Şekil 4.2.2.2.a-f'de $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiğine ait SEM fotoğrafları görülmektedir.



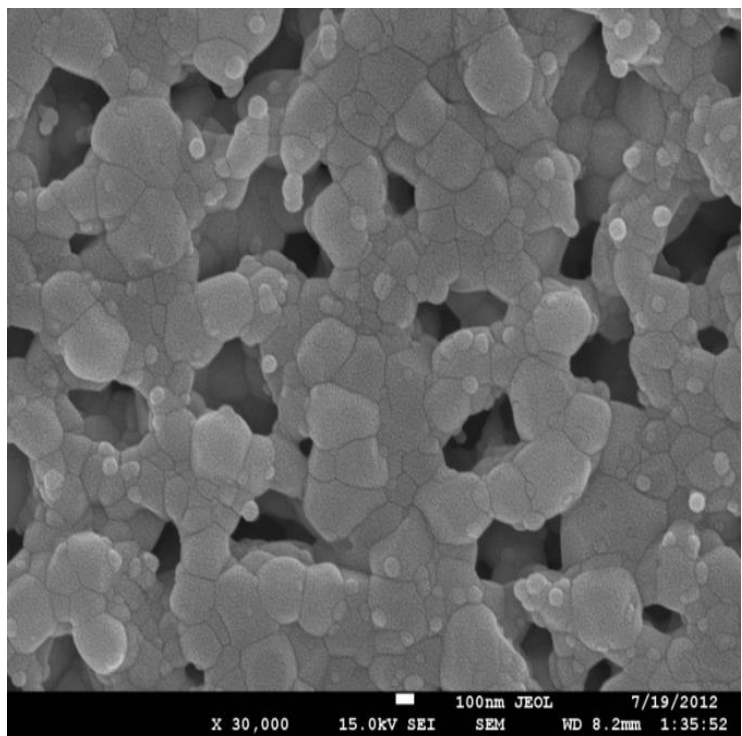
(a)



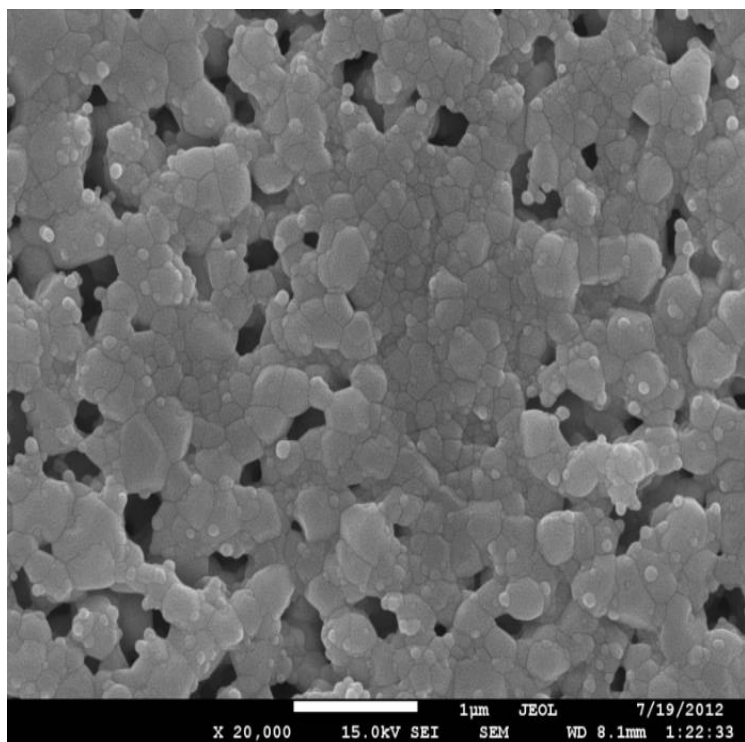
(b)



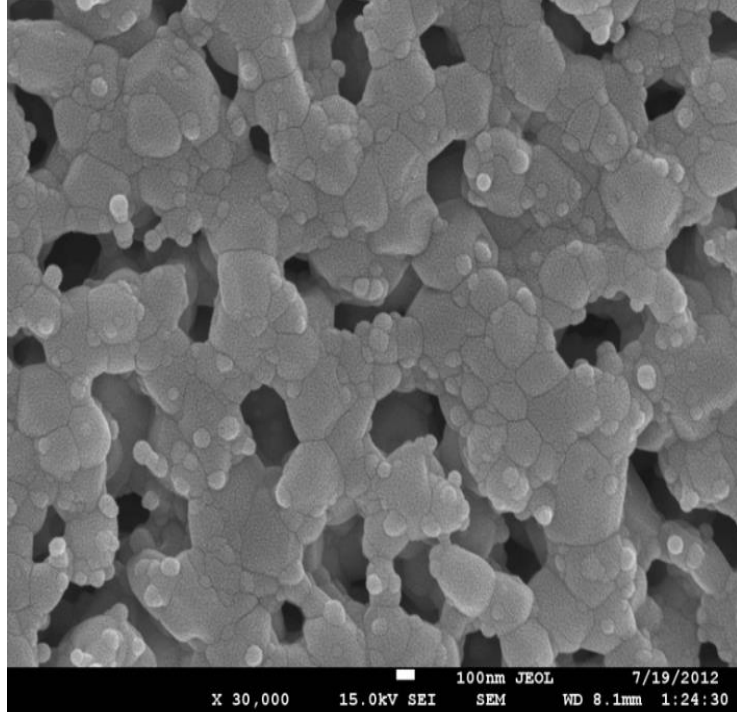
(c)



(d)



(e)

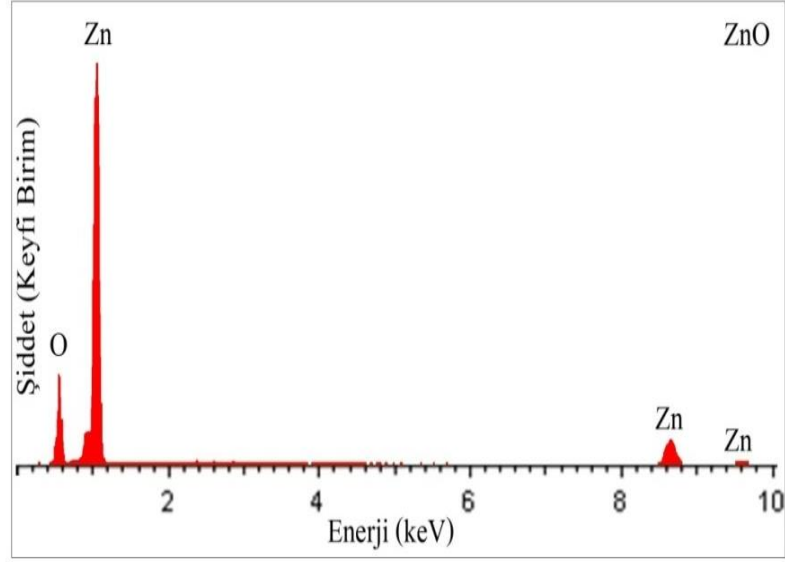


(f)

Şekil 4.2.2.2.a-f. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ örneklerine ait SEM fotoğrafları.

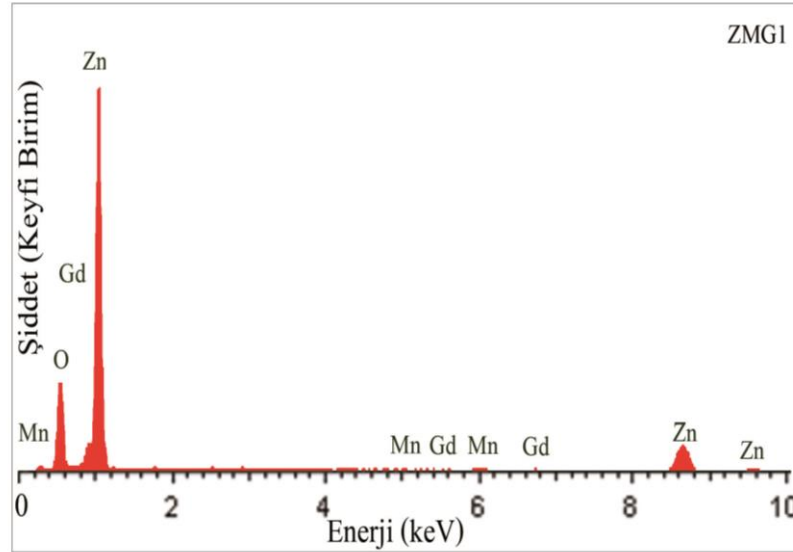
4.2.3. EDX analiz sonuçları

Bir malzemedeki element miktarları EDX analizi ile tespit edilir. Numunenin, farklı noktalarında yapılan analizleri Gd ve Mn elementlerinin beklenildiği gibi malzemenin her tarafına homojen bir biçimde dağıldığını göstermektedir. EDX analizi ile oluşturulan veri spektrumunu gösteren pikler analiz edilen numunenin kompozisyonunu oluşturan öğelere karşılık gelir. Bu çalışmada kullanılan katkısız ZnO ve üç farklı Gd ve Mn (Mn miktarı süreç boyunca sabit, $y = 0.01$) katkı $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşikleri için yapılan EDX analiz spektrumları şekil 4.2.3.1.a-d'deki gibidir.

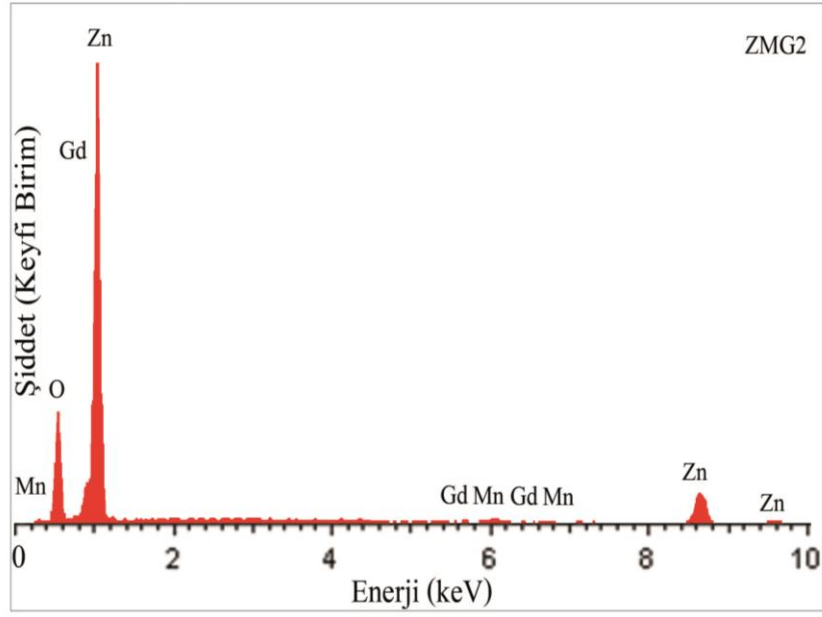


(a)

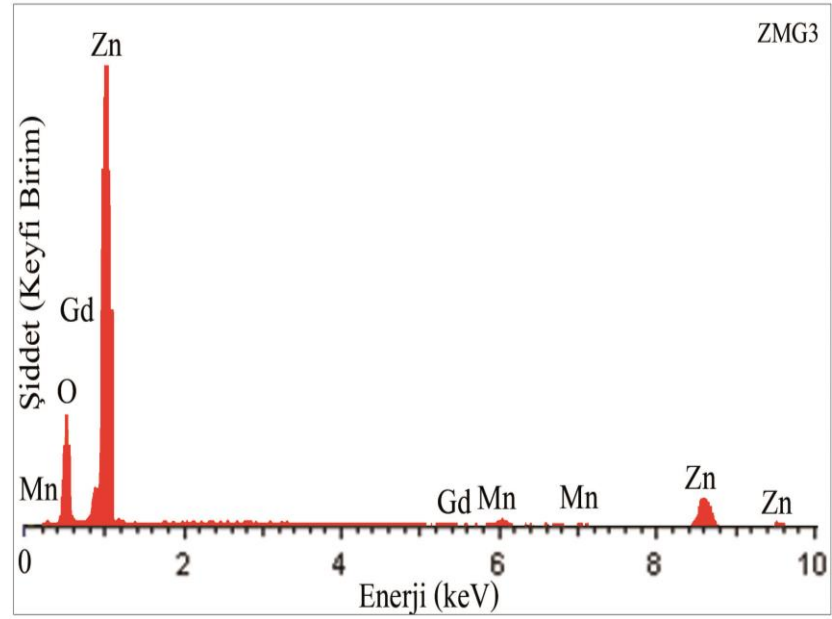
EDX spektrumlarından da görüldüğü gibi yapıda Mn, Gd, O ve Zn dışında başka bir elemente ait pik gözlenmemiştir. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ kompozisyonunu elde etmek için kullanılan başlangıç karışımlarının tamamının yapıda var olduğu görülmektedir. Bunun dışında bileşik içerisinde herhangi başka bir elementin bulunmaması belirgin düzeyde safsızlık fazlarının oluşmadığını göstermektedir. Bu olgulardan yola çıkarak açıkça ifade edebiliriz ki Gd ve Mn elementleri ZnO matrisinde aşağı yukarı homojen bir şekilde dağılmıştır. Ayrıca Mn ve Gd, ZnO ile bağ yaparak matris formunu oluşturmuştur.



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.2.3.1.a-d. Katkısız ZnO ve $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ örnekleri için EDX spektrumu

4.3. Manyetik Analizler

Manyetik olmayan bir malzemedeki atomların bir kısmının manyetik atomlarla rastgele yer değiştirerek oluşturduğu yarı iletkenlere seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler (Diluted Magnetic Semiconductors, DMSs) denir. En yaygın seyreltilmiş

manyetik yarıiletkenler IIB-VIA grubundaki elementlerin oluşturdukları CdTe, ZnSe, ZnO gb. bileşikler ile 3d-geçiş ve 4f-lantanit metallere ilişkin oluşturdukları bileşiklerdir. Bu bölümde lantanit metallere ilişkin olan Gd elementi, VIIB grubu metallere ilişkin olan Mn elementi ve IIB-VIA grubundan olan ZnO bileşiği kullanılarak oluşturulan seyreltilmiş manyetik yarıiletken bileşiklerin manyetik özellikleri incelendi. Üretilen bileşiklerin manyetik analizleri için PPMS (Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi) kullanılarak;

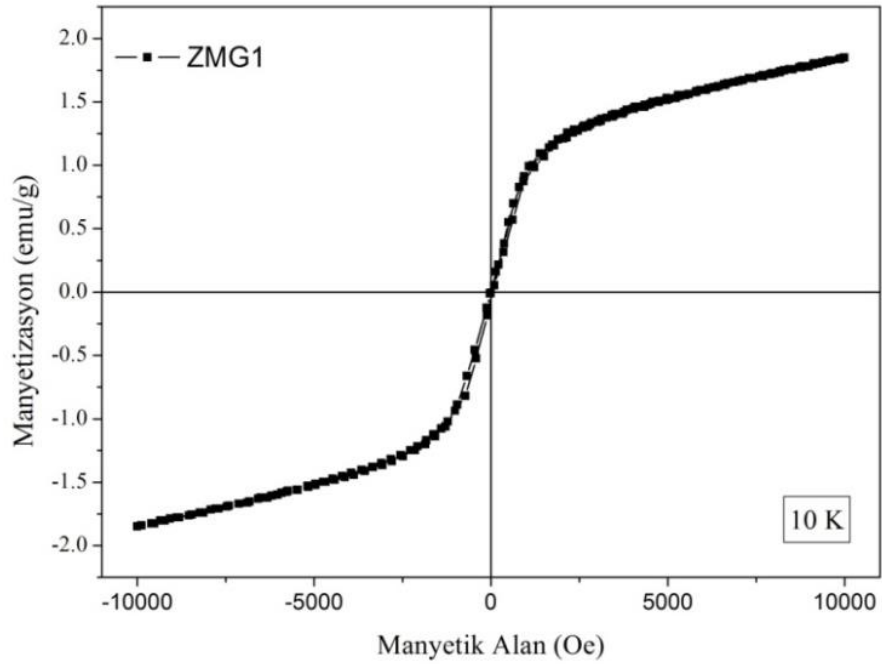
- ❖ 10 ve 300 K sıcaklıkları ve $\pm 10\ 000$ Oe manyetik alan aralığında M-H ölçümleri,
- ❖ Alan soğutmalı (FC) ve sıfır alan soğutmalı (ZFC) olmak üzere her bir durum için 100 Oe manyetik alan altında M-T ölçümleri yapıldı.

4.3.1. M-H analiz sonuçları

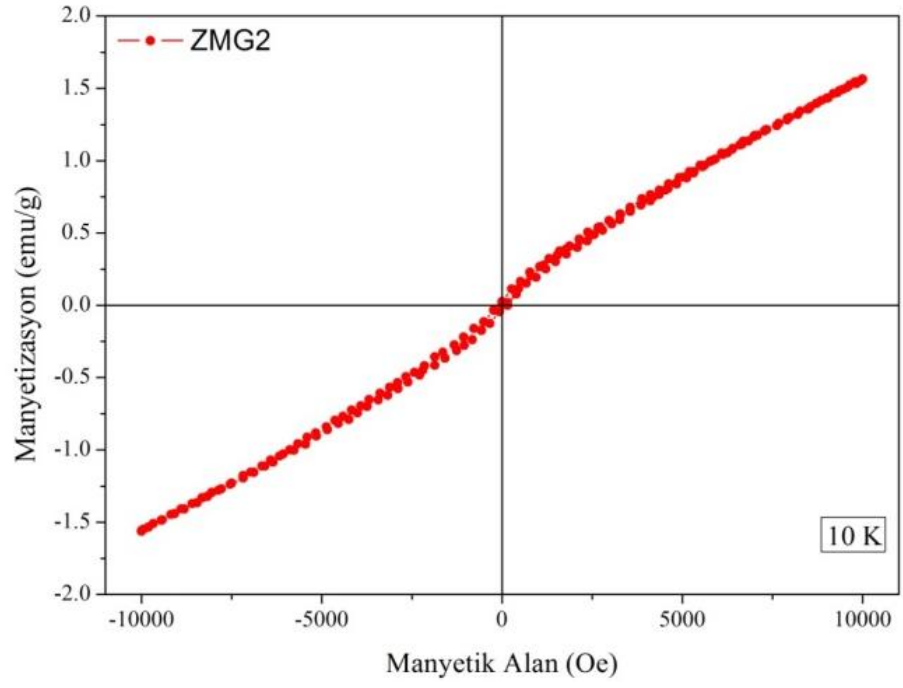
$Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerinin M-H ölçümleri 10 ve 300K sıcaklıklarında $\pm 10\ 000$ Oe manyetik alan aralığında yapıldı. 10K sıcaklığında $Zn_{0.97}Mn_{0.01}Gd_{0.02}O$ örneğinin açık bir ferromanyetik özellik gösterdiği Şekil 4.3.1.1.a'da görülmektedir. Diğer katkı oranlarında çok zayıf bir ferromanyetik gözlenmesine karşın paramanyetik fazı çok daha baskındır. 10K sıcaklığında yapılan M-H ölçümlerinden görüldüğü gibi Gd katkı oranı artarken mıknatıslanma değeri de azalmıştır (Şekil 4.3.1.1.a-c). Benzer şekilde 300K sıcaklığında yapılan M-H ölçümlerinde de Gd katkı oranı artarken mıknatıslanmada azalış gözlenmiştir (Şekil 4.3.1.2.a-c). Saf Gd elementi doğada paramanyetik fazdadır. Zn elementi diyamanyetik bir faza sahip iken ZnO paramanyetik fazdadır. Gd katkı miktarının artması Zn atomlarının yerine geçen Gd atomlarının sayısının artması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla katkı miktarı artışının paramanyetik durumu kuvvetlendirmesi beklenmektedir. 10K sıcaklığına göre 300K sıcaklığında mıknatıslanma değerinin azaldığı görülmektedir. Sıcaklık arttığında mıknatıslanma değerinin azalması dışarıdan uygulanan alan H, yönüne yönelen net manyetik momentlerin azaldığını göstermektedir. Net manyetik momentin azalması, örnek içerisinde bulunan her bir manyetik momentin sıcaklık etkisiyle farklı yönlere geçmesi ve alanla aynı yönelimde olan manyetik momentlerin yönlerinin bozulması demektir. Numuneye uygulanan sıcaklık artışı malzeme içerisindeki atomların elektronlarının ısı titreşimleri artırarak elektronların daha hızlı hareket edilmesi sağlanmış ve elektronların yörünge hareketini değiştirmiş ve bundan dolayı da manyetik momentlerin yönelimleri değişmiş olabileceği düşünülmektedir. Yönelimleri değişen

manyetik momentlerin alan ile aynı yönde paralel olan toplam değeri de azalmıştır. Bu durum beklendiği gibi sıcaklık artıkça termal enerjinin manyetik potansiyel enerjiyi azaltması demektir.

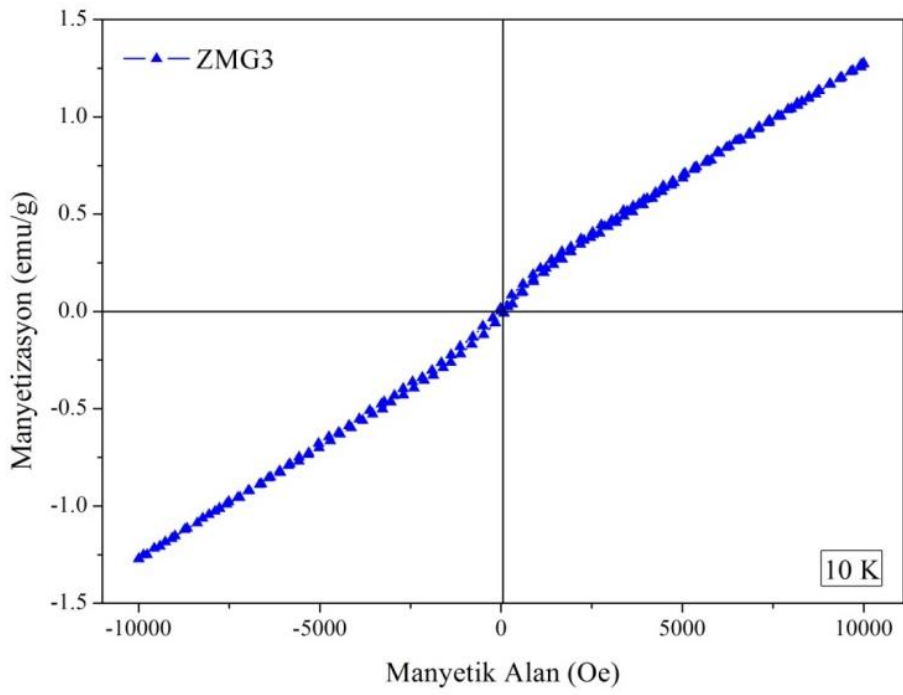
M-H analizleri tüm numuneler için $\pm 10\ 000$ Oe manyetik alan aralığında gerçekleştirildi. Grafiklerden de görüldüğü gibi tüm malzemelerde $10\ 000$ Oe' de mıknatıslanma manyetik alanla doğru orantılıdır. Doyum mıknatıslanmasına gidış sadece $Zn_{0.97}Mn_{0.01}Gd_{0.02}O$ örneği için gözlenildi (Şekil 4.3.1.1.a) Diğer örneklerde doyum mıknatıslanmasının gözlenememesi, malzeme içerisinde alanla aynı yönde yönelmemiş hala çok miktarda manyetik momentlerin bulunmasıyla açıklanabilir. Daha yüksek manyetik alan değerlerinde (> 2500 Oe) alan yönünü alabilen manyetik moment sayısı artacağı, dolayısıyla malzemeninin mıknatıslanmasının artabileceği ve sonunda doyum mıknatıslanmasının gözlenebileceği beklenmektedir.



(a)

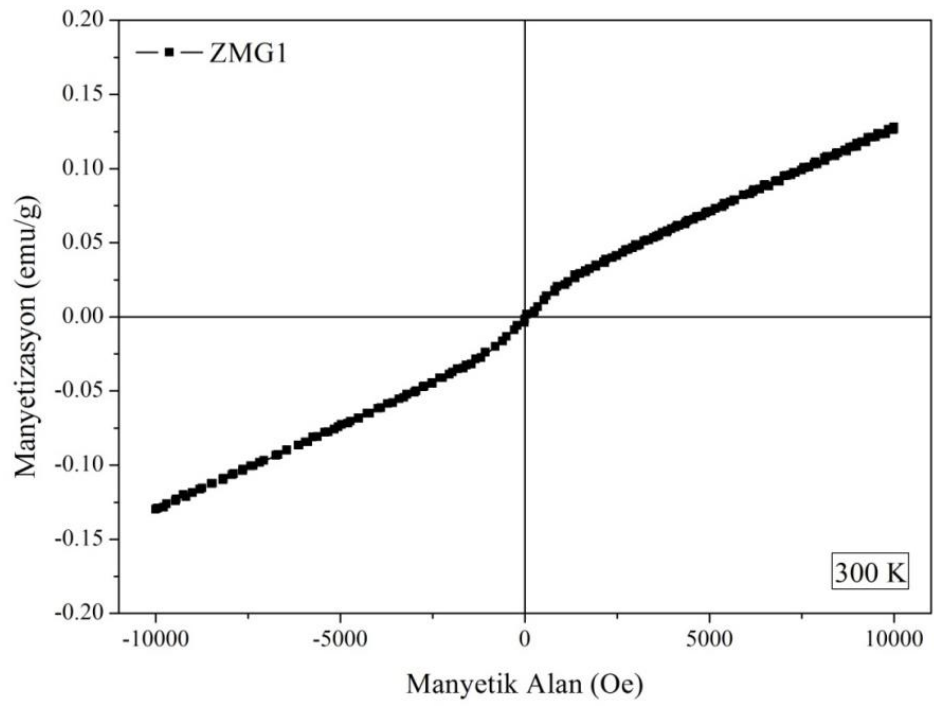


(b)

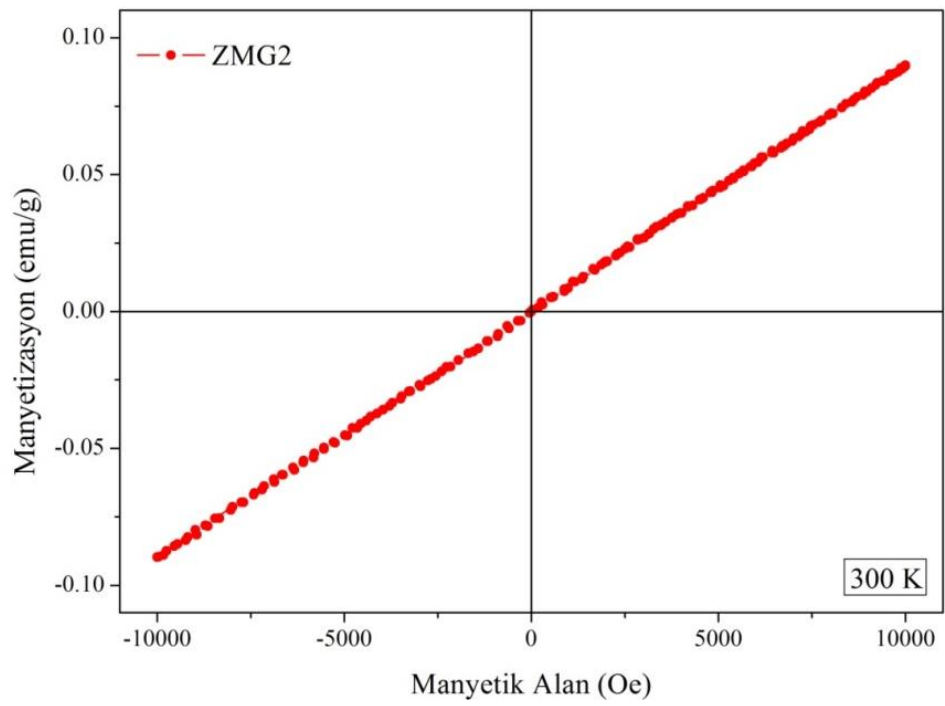


(c)

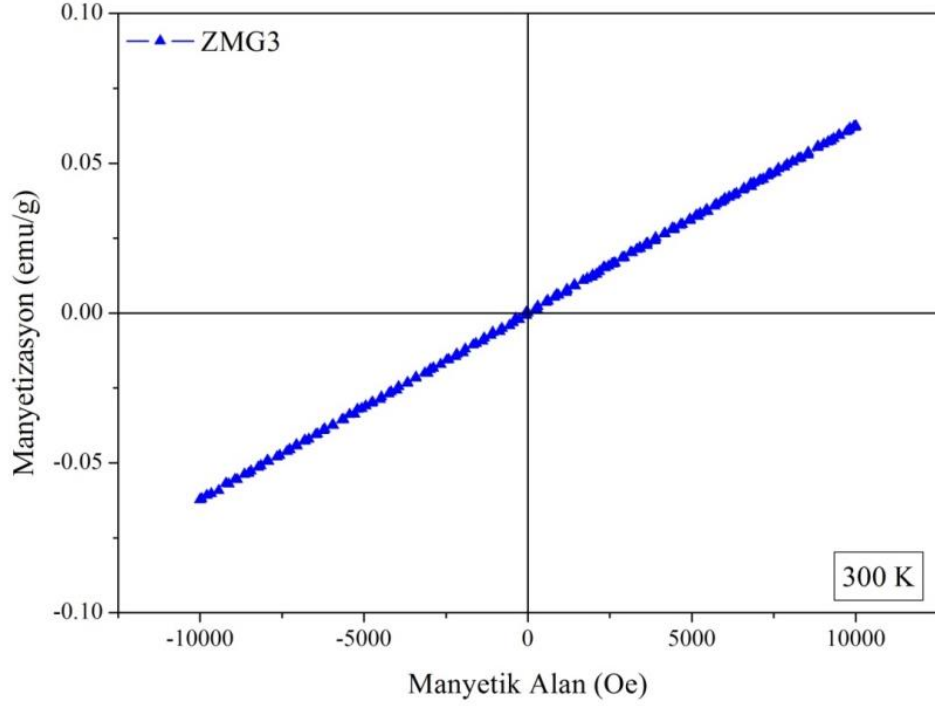
Şekil 4.3.1.1.a-c. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerinin 10K sıcaklığındaki M-H eğrileri.



(a)



(b)

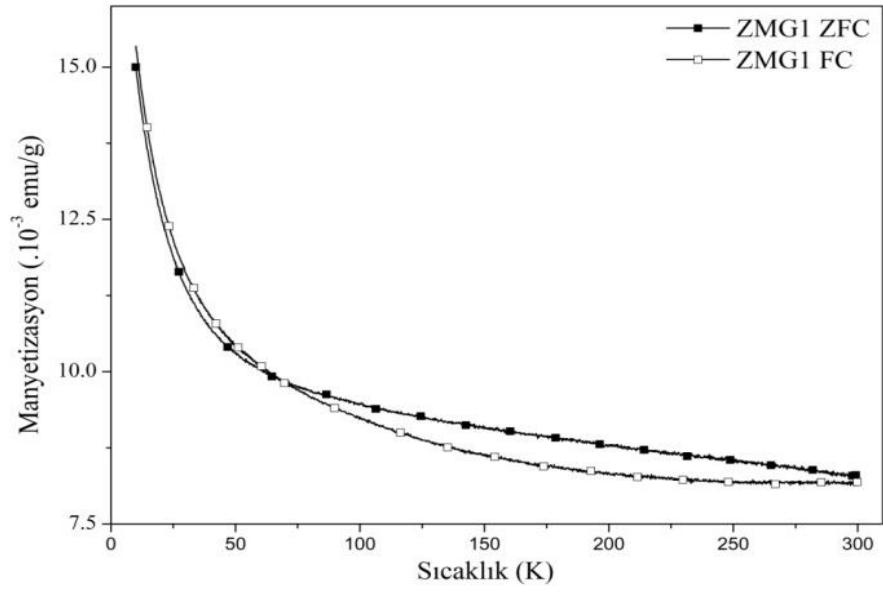


(c)

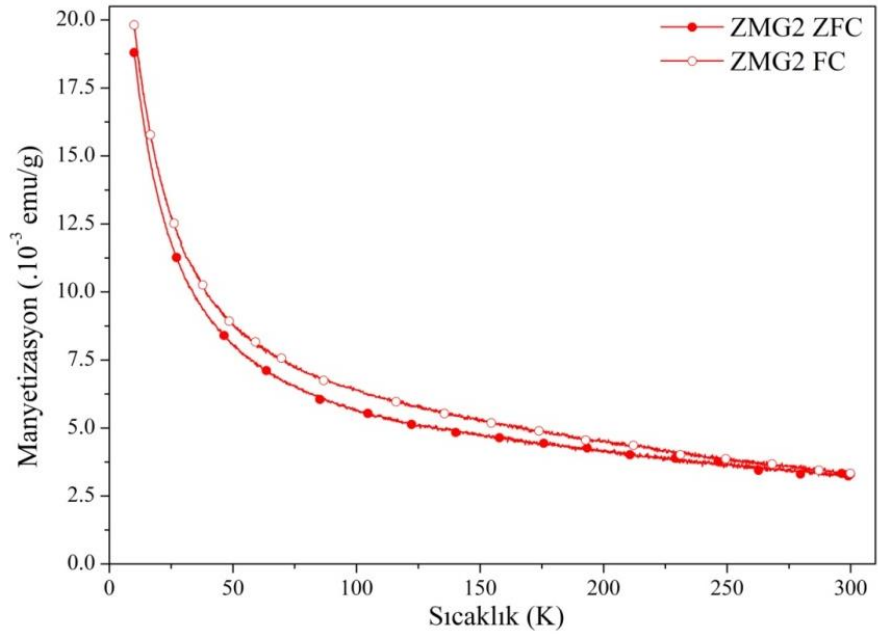
Şekil 4.3.1.2.a-c. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerinin 300K sıcaklığındaki M-H eğrileri.

4.3.2. M-T (FC ve ZFC) analiz sonuçları

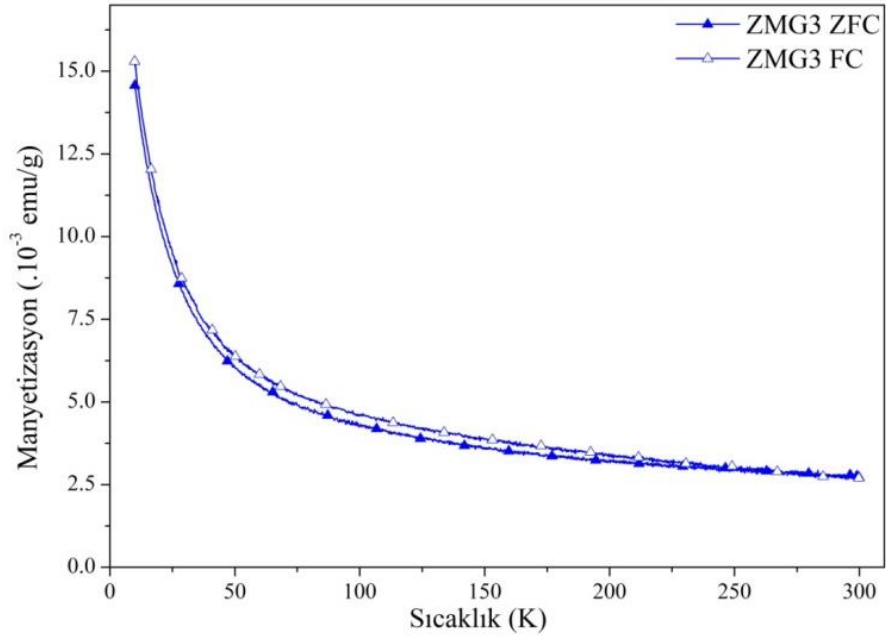
$Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ numunelerinin sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri ZFC ve FC olmak üzere her iki koşulda da 100 ve 500 Oe manyetik alanlar altında 10-300K sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Üç farklı konsantrasyondaki M-T ölçümleri sonuçlarında uygulanan alanlarda, paramanyetik özellik gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.3.2.1.-4.3.2.6). ZFC ve FC durumlarının her ikisinde de sıcaklığın artması ile mıknatıslanmanın yaklaşık 50K sıcaklığına kadar keskin bir şekilde azaldığı, 50 K sıcaklığından sonra ise daha yumuşak bir azalma gösterdiği görülmektedir. Bu tipik bir paramanyetik durum özelliğidir. Daha öncede belirttiğimiz gibi bir paramanyetik malzemede hemen hemen birbirinden bağımsız hareket edebilen manyetik dipol momentler üzerinde uygulanan manyetik alanın oluşturduğu tork, alan yönüne döndürmeye çalışan etki ile sıcaklığın oluşturduğu gelişigüzel yönlere yönelme etkisi yarış halindedir. Sıcaklık arttıkça bu yarış sıcaklığın lehine gelişir. Bu durum grafiklerde açıkça görülmektedir.



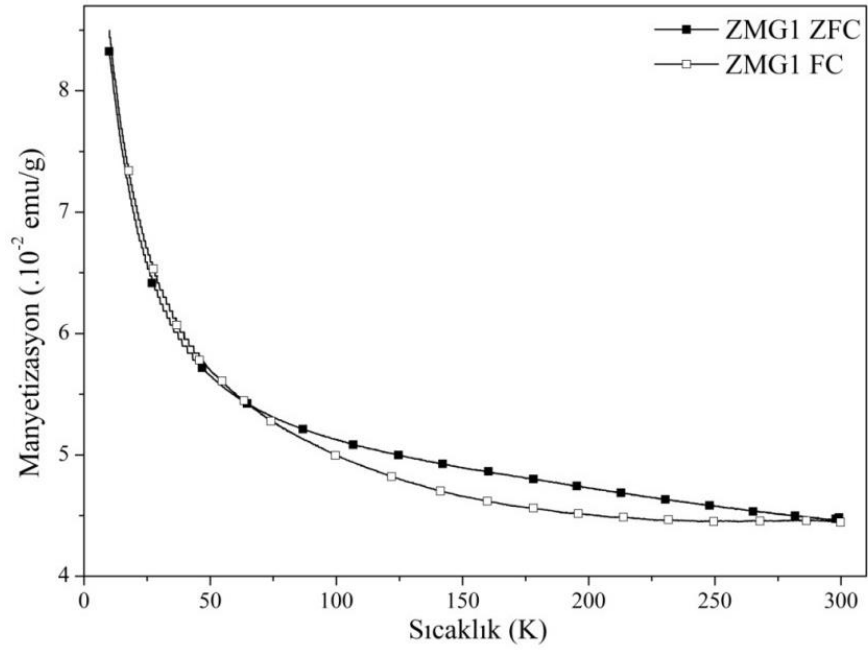
Şekil 4.3.2.1. $Zn_{0.97}Mn_{0.01}Gd_{0.02}O$ bileşiğinin 100 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



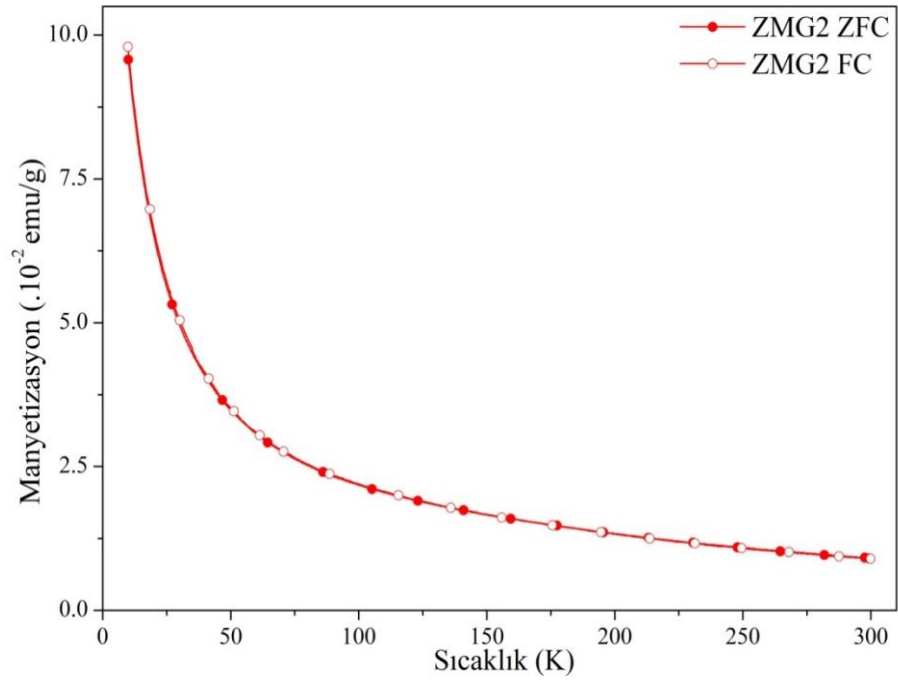
Şekil 4.3.2.2. $Zn_{0.96}Mn_{0.01}Gd_{0.03}O$ bileşiğinin 100 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



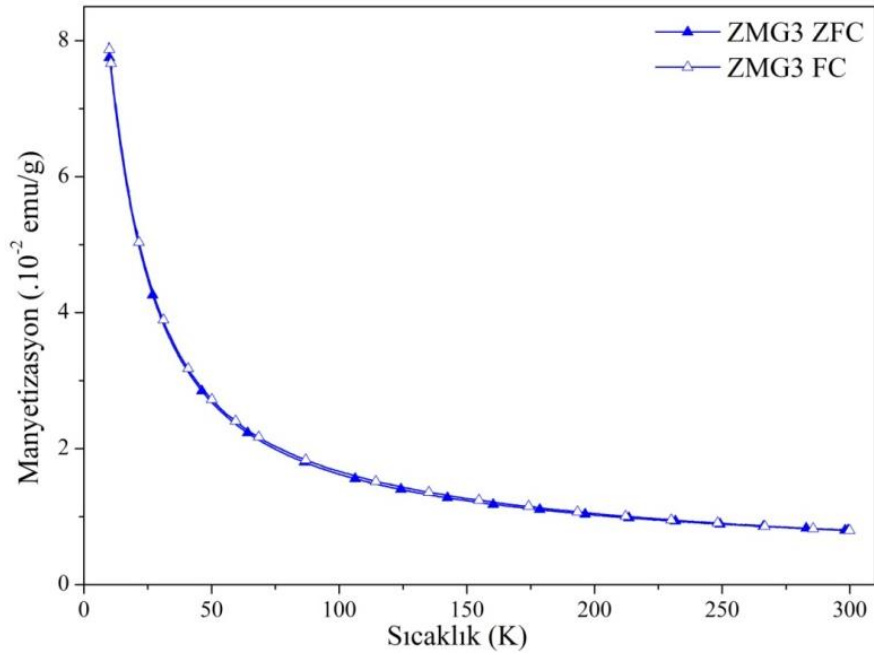
Şekil 4.3.2.3. $Zn_{0.95}Mn_{0.01}Gd_{0.04}O$ bileşiğinin 100 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



Şekil 4.3.2.4. $Zn_{0.97}Mn_{0.01}Gd_{0.02}O$ bileşiğinin 500 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



Şekil 4.3.2.5. $Zn_{0.96}Mn_{0.01}Gd_{0.03}O$ bileşiğinin 500 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



Şekil 4.3.2.6. $Zn_{0.95}Mn_{0.01}Gd_{0.04}O$ bileşiğinin 500 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Teknolojik olarak mor ötesi (UV) bölgede çalışan lazer diyotlar (LD), güneş pilleri, ultraviyole ışık yayan diyotlar (LED), yüksek güçte geçirgen özelliğe sahip elektronik elemanlar vb. gibi birçok yapıda ZnO bileşiği farklı türden manyetik elementler ile seyreltilerek uygun sıcaklıklarda spinelektronik, optoelektronik, manyetoelektronik ve mikrodalga gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu alanlarda kullanılan malzemelerde daha fazla verim sağlayabilmek ve daha düşük maliyetle üretilebilecek duruma getirmek amacıyla bilimsel olarak sürekli yeni yöntemlerle farklı bileşikler üretilmektedir. Bu çalışmada da benzer olarak ZnO'ya farklı konsantrasyonlarda lantanit grubu elementi olan Gd ve VIIB (geçiş metali) grub metali olan Mn katkılanması yapılmıştır. Sol-jel yöntemiyle elde edilen $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşikler 950°C de sinterlenmiş yapısal ve manyetik özellikleri farklı analizler kullanılarak araştırılmıştır.

Üç farklı Gd (Mn konsantrasyonu sabit, $y = 0.01$) konsantrasyonunda üretilen $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerinin yapısal özellikleri için XRD, SEM, ve EDX analizleri yapılarak elde edilen sonuçlar yorumlandı. Manyetik özellikleri için ise farklı sıcaklıklarda M-H, farklı alan ve koşullarda M-T (FC ve ZFC) analizleri yapılarak elde edilen sonuçlar yorumlandı.

5.1.1. Yapısal Sonuçlar

5.1.1.1. XRD analiz sonuçları

Katkılama miktarının değişiminin yapısal bakımdan olan etkilerini araştırmak için katkısız ZnO ve Gd katkılı (Mn konsantrasyonu sabit, $y = 0.01$) $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerinin XRD analizi yapıldı. Gd'nin değişik kombinasyonlarında hazırlanılmış olan örneklerinin hepsinin $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ katkısız ZnO'daki gibi XRD desenlerinin tümünde tipik olarak hegzagonal-wurtzite yapı fazında oldukları ve tüm katkılı örneklerin yapılarında herhangi bir bozulma oluşmadığı sonucuna varıldı. XRD desenlerinden Numuneye yapılan Gd katkılama miktarındaki artışa bağlı olarak katkısız ZnO'ya göre ek piklerin oluştuğu, piklerde çok az da olsa kaymalar ve şiddet

değerlerinde değişimler olduğu gözlenmiştir. Piklerin şiddetindeki artma ve azalmaların yapılan katkı miktarlarına bağlı olarak daha önce oluşan bazı fazların bozularak yeni fazlar ortaya çıkışından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Bunun yanı sıra, bu durum yapılan Gd katkılanmasıyla ve bu katkı miktarındaki artışla örgü parametrelerindeki küçük değişimlerinde oluşmasına neden olduğu düşünülmüştür. XRD analiz verileri ile Debye-Scherrer formülü kullanılarak parçacık boyutu, yine bu verilerdeki a ve c örgü parametreleri kullanılarak düzlemler arası uzaklıklar hesaplandı ve yorumlandı. Birim hücre hacminin Gd konsantrasyonu ile orantılı olarak artması Gd atomlarının Zn atomlarının yerine geçtiğinin bir göstergesidir. Çünkü Gd iyonunun iyonik yarıçapı Zn'nin iyonik yarıçapından oldukça daha büyüktür. Dolayısıyla ZnO'ya yapılan Gd katkılanması ile oluşan yeni birim hücrelerde genişleme olması son derece doğaldır. XRD analizinden elde edilen verilerden yararlanarak örneklerin yapısal özellikleri genel olarak ayrıntılı bir şekilde açıklanmaya çalışıldı.

5.1.1.2. SEM analiz sonuçları

Değişik kombinasyonlarda hazırlanan örneklerin yapısal özelliklerinin araştırılması için yapılan bir diğer analiz SEM analizidir. ZnO'ya $0.02 \leq x \leq 0.04$ aralığındaki x değerlerinde yapılan Gd katkılardan sonra elde edilen SEM fotoğraflarındaki en belirgin ortak görünüm parçacık boyutlarındaki homojenliğin çok iyi olmadığı durumların mevcudiyetidir. Her bir örneğin iki bölgesinden alınan SEM fotoğraflarından tanecikler arasında güçlü bağlantıların olduğu ve tabakalı yapının mevcut olduğu görüldü. x değerleri arttırıldıkça değişik morfolojiler gözlenmiş, küresel, oval ve dar aralıklarla yerleşmiş parçacıklar ile yer yer yaklaşık kare görünümlü parçacıklar görülmüştür. Parçacıklar sıkı-paket formunda yerleşmiş olup yer yer çok küçük boyutlarda parçacıkların olduğu görülmüştür. Taneciklerin boyutlarının 0.2-6 μm aralığında değiştiği tespit edilmiştir. SEM fotoğraflarında rastlanan diğer bir hususta farklı boyut ve şekillerdeki bu taneciklerin yine farklı tonlarda olmasıdır. Kimi parçacıklar açık gri görünümlü iken bazı bölgelerde koyu siyah ve beyazımsı renklerdeki parçacıklarda göze çarpmaktadır. Bu durum katkı miktarının artması ile daha çok belirgin hale gelmiştir. SEM fotoğraflarındaki bu görünüm, literatürde yer alan, ZnO'ya yapılan katkılamalara ait elde edilen tipik bir şekil yapısıdır. SEM fotoğraflarında yer yer homojen olmayan durumlar gözlenirken Gd ve Mn iyonlarının

kristal yapıya iyi bir şekilde uyum sağladığı sonucuna varılmıştır. Bunun en büyük göstergesi parçacıkların sıkı bir formda olması ve aşırı boşluk ve iri taneciklerin hiç olmamasıdır. Ayrıca, bu durum XRD desenlerindeki keskin piklerle desteklenmektedir.

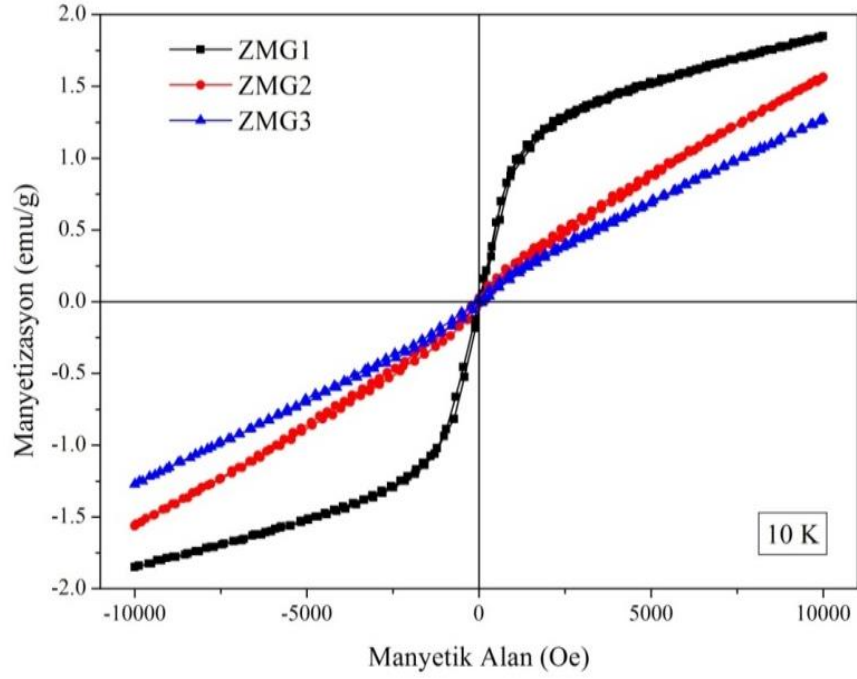
5.1.1.3. EDX analiz sonuçları

Yapısal analiz amacıyla son olarak EDX analizi ile Zn, Gd, O ve Mn elementlerinin $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerinin matrisinde yer aldığı kanıtlanılmıştır. EDX ölçüm sonuçlarında, bileşiklerde bahsedilen elementlerin dışında herhangi bir başka elementin bulunmadığı gösterilmiştir.

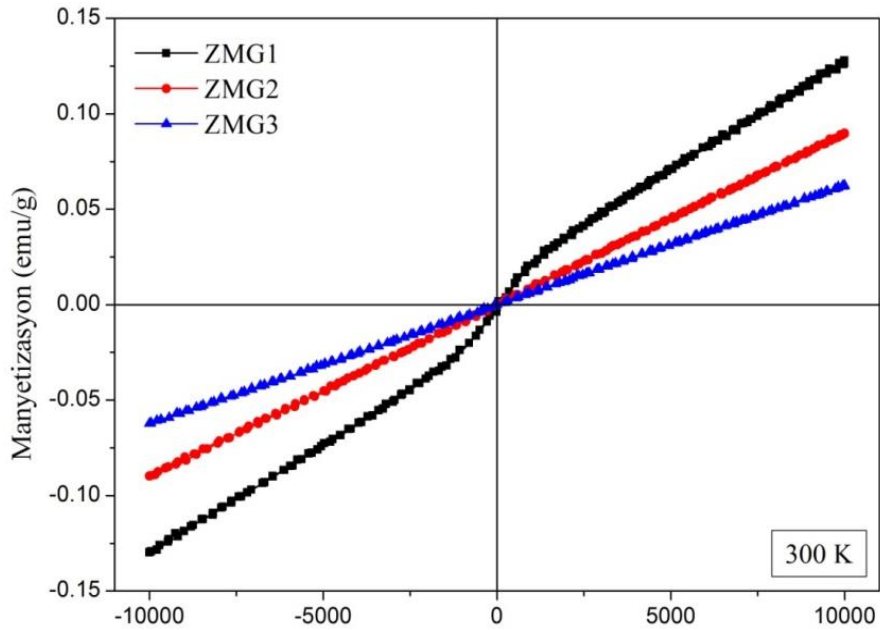
5.1.2. Manyetik Sonuçlar

5.1.2.1. M-H analiz sonuçları

Farklı Gd kompozisyonlarda üretilen bileşiklerin 10 ve 300K sıcaklıklarında gerçekleştirilen M-H analizlerinde uygulanan manyetik alan $\pm 10\ 000$ Oe'tir. M-H ölçümleri sonucunda (şekil) malzemede oluşan mıknatıslanma davranışlarının nasıl değiştiği detaylı bir şekilde incelendi. 10K sıcaklığında $Zn_{0.97}Mn_{0.01}Gd_{0.02}O$ örneğinin açık bir şekilde ferromanyetik davranış sergilediği ve katkılama oranı arttıkça örneklerin mıknatıslanmasının gitgide azaldığı Şekil 5.1.2.1.1'de görülmektedir. Katkılanan Gd miktarının artmasıyla ferromanyetik özellik gösteren malzemenin neredeyse tamamının paramanyetik davranış sergilediği ve mıknatıslanma değerinin de gitgide azaldığı açık bir şekilde grafiklerde görülmektedir. 300K sıcaklığında ve katkılanma miktarının artmasıyla beraber bileşiğin tamamen paramanyetik davranış gösterdiği şekillerde anlaşılmaktadır (Şekil 5.1.2.1.2). Genel olarak, katkılanan Gd elementi miktarının artışı ile malzemedeki mıknatıslanmanın da arttığı M-H grafiklerinden net olarak görülmektedir.



Şekil 5.1.2.1.1. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerinin 10K sıcaklığındaki M-H grafikleri.

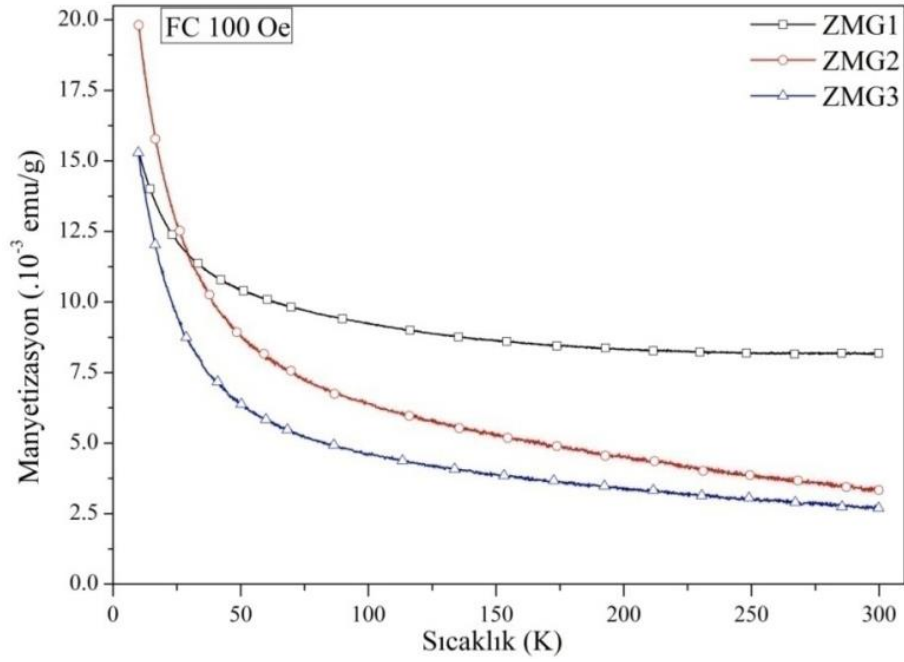


Şekil 5.1.2.1.2. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ bileşiklerinin 300K sıcaklığındaki M-H grafikleri.

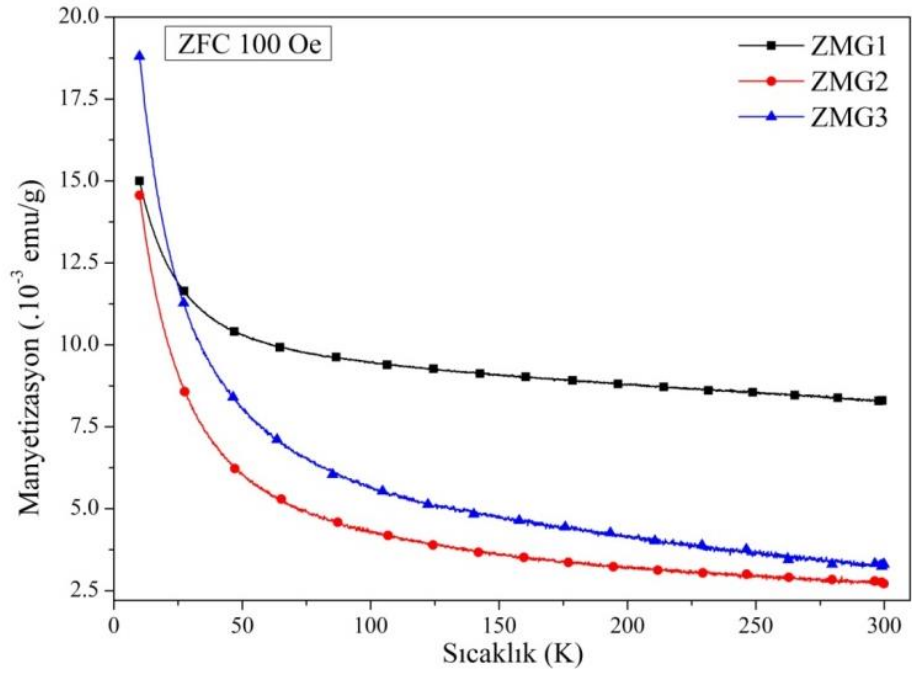
5.1.2.2. M-T analiz sonuçları

Hazırlanan örnekler için gerçekleştirilen bir diğer manyetik ölçüm ise M-T ölçümüdür. 100 ve 500 Oe manyetik alan altında ve FC ve ZFC koşullarda gerçekleştirilen bu analiz sonuçlarında sıcaklık arttıkça malzemenin göstermiş olduğu

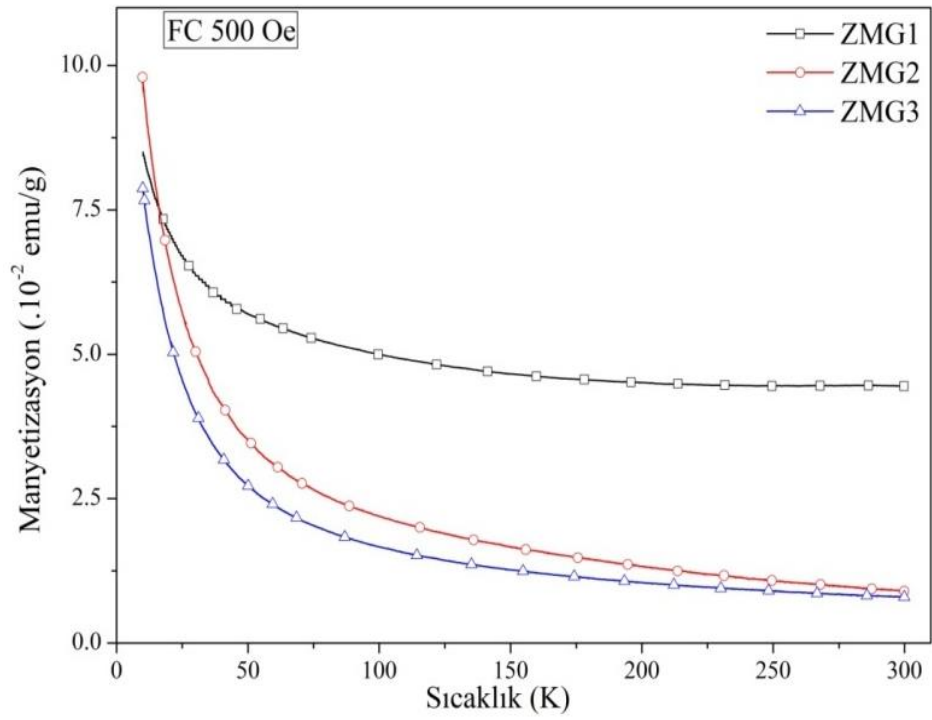
mıknatıslanma değerinin azalmasından yine malzemelerin paramanyetik fazda olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan tüm M-T analiz sonuçlarının da M-H analizi sonuçlarıyla neredeyse tüm örneklerde uyumlu olduğu görüldü. Ayrıca örneklerin yapısal özelliklerinin araştırılması için yapılan XRD ve SEM analizlerinin ortaya koyduğu gibi malzemelerin taneciklerinin birbirlerine güçlü bir şekilde bağlı olmalarının M-T grafiklerindeki pürüzsüzlüklerle uyumlu olduğu düşünülmektedir. Katkı miktarının değişimiyle mıknatıslanmada meydana gelen değişiklik, M-H analizinde elde edilen sonuçlarla uyumlu çıkmış ve ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. 100 ve 500 Oe manyetik alan altında ve FC ve ZFC koşullarda gerçekleştirilen M-T verilerinin M-H verileri ile oldukça iyi bir uyum içerisinde olduğu söylenilebilir (Şekil 5.1.2.2.1.a-d).



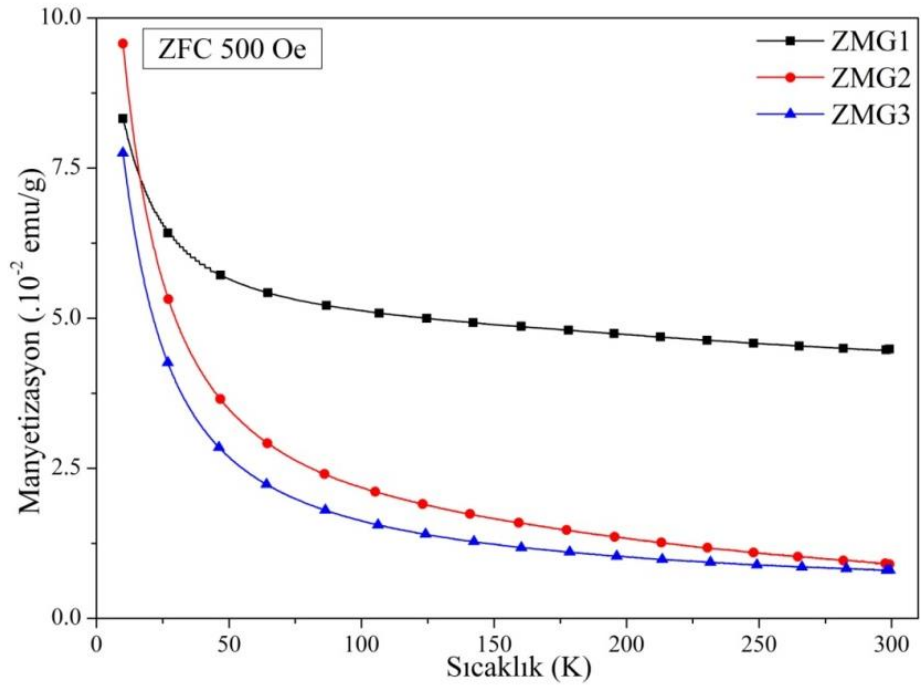
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5.1.2.2.1.a-d. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ örneklerinin 100 ve 500 Oe manyetik alan altında FC ve ZFC koşulunda M-T grafikleri.

5.2. Öneriler

Sol-jel yöntemiyle üretilen $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ ($y = 0.01, x = 0.02, 0.03, 0.04$) seyreltilmiş manyetik yarı iletken bileşiklerin yapısal ve manyetik özellikleri bu tez çalışmasında incelenmiştir. Üretilen bileşikler için yapılan XRD, SEM ve EDX analizleri ile yapısal özellikleri, histeresis, sıcaklığa karşı mıknatıslanma (FC ve ZFC), özellikleri araştırılmıştır. Yapısal özellikleri için yapılan analizler birbirleri ile manyetik özellikler için yapılan analizlerde birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

Bu tez kapsamında üretilen bileşikler için yapılan analizler tez kapsamında yeterli olup daha sonraki dönemlerde aşağıdaki analizler ve uygulamaların yapılması mümkündür. Daha sonra yapılacak çalışmalarda ZnO bileşiklerine Gd ve Mn katkılanan numuneler ince film formunda numunelerin hazırlanarak bulk numunelerin sonuçları ile karşılaştırmaları mümkün olacaktır. Üretilen örneklerin yapısal özelliklerinin incelenmesi için yapılan SEM analizine ek olarak örneklerde oluşan kristal yapılar hakkında daha ayrıntılı bilgi elde etmek için Yüksek Çözünürlüklü Geçişli Elektron Mikroskopisi (High Resolution Transition Electron Microscopy, HRTEM) analizi yapılabilir. Üretilen $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ ($y = 0.01, x = 0.02, 0.03, 0.04$) seyreltilmiş

manyetik yarı iletken bileşiklerinin konsantrasyon değerleri değiştirilerek yeni ölçümler yapılabilir.

Özellikle $x < 0.02$ konsantrasyonundaki numunelerin farklı manyetik fazda olacağı kanısındayız. Bu sebepten dolayı daha düşük konsantrasyonda numuneler üretilerek analizleri yapılabilir. Yapılan literatür çalışmalarından sinterleme atmosferinin ve basıncının numuneler üzerinde oldukça önemli bir faktör olduğu görülmektedir. Bu nedenle üretilen $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ ($y = 0.01, x = 0.02, 0.03, 0.04$) seyreltilmiş manyetik yarı iletken numuneleri farklı atmosfer ortamlarında ve farklı basınçlarda sinterlenebilir. Bu sayede atmosferin kristal yapıya etkileri araştırılabilir. Bunun yanı sıra, sinterleme sıcaklıklarının da elde edilen bileşiklerin yapısal ve manyetik özellikleri üzerinde etkileri araştırılabilir.

Bunun yanı sıra, yapılan M-T ölçümleri için değişik sabit manyetik alanlar ile yeni sonuçların elde edilmeside mümkündür. Ve ayrıca histeresis eğrileri ölçümlerinin daha düşük sıcaklıklarda ve farklı sıcaklık değerlerinde yapılması durumunda daha yeni ve farklı sonuçların elde edilmesi ile daha iyi yorumlara ulaşabilmesi mümkün olacaktır. Bu tez çalışmasında üretilen $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ ($y = 0.01, x = 0.02, 0.03, 0.04$) seyreltilmiş manyetik yarı iletken numunelerin elektrik ölçümleri gerçekleştirilmemiştir. Elektrik ölçümleri olarak direnç ve Hall ölçümü yapılarak numunelerin yarı iletken türü, taşıyıcı yük miktarı, iletkenliği gibi parametreler belirlenebilir. Benzer şekilde bu tez kapsamında üretilen $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ ($y = 0.01, x = 0.02, 0.03, 0.04$) $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ ($y = 0.01, x = 0.02, 0.03, 0.04$) seyreltilmiş yarı iletken numunelerin optik ölçümleri gerçekleştirilmemiştir. Daha sonra yapılacak çalışmalarda ZnO bileşiklerine Gd ve Mn katkılanan numunelerin optik ölçümleri gerçekleştirilebilir.

Bu tez çalışması teknolojik açıdan büyük önem taşımakta olan bir bileşiği içerdiği için malzeme üretiminde yapılacak her türlü değişiklik ve analizlerdeki çeşitlilik teknolojik açıdan ışık tutacaktır.

KAYNAKLAR

- Ağıl, H., (2008). Bor Esaslı İntermetalik Bileşiklerin Manyetik, Yapısal ve Termal Karakterizasyonu, Y.Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 64.
- Akdoğan, N., (2004). İnce Filmlerde Manyeto-Optik Ölçümler, Y. Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 50.
- Akın, N., (2010). Titanya Yüzeyine Galyum Nitrür Nanotüp Tutunması: Yapısal ve Elektronik Özellikler, Y.Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 88.
- Akyol, M., Ekicibil, A., Fırat, T and Kıymaç, K., (2012). The Structural and Magnetic Properties of $Zn_{0.8-4x}Dy_xO_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) Compounds Prepared by Solid-State Reactions, J Supercond Nov Magn DOI 10.1007/s10948-012-1890-9.
- Aydoğan, Z., (2009). Silisyum Yüzeyinde Toplanan Atom veya Molekülün Atomik ve Elektronik Özellikleri, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 147.
- Baz, Z., (2008). Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemiyle Çinko Nitrür (Zn_3N_2) Üretimi ve Optiksel Özellikleri, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 126.
- Begeç, E., (2009). Yarı iletken Malzemelerde Basıncın Sebep Olduğu Faz (Yapı) Değişiklikleri, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 64.
- Bilgen, Y., (2008). Sol-Gel Yöntemiyle Üretilen Nanokristal ZnO:Ga İnce Filmlerinin Optik ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Gebze, 73.
- Bouloudenine, M., Viart, N., Colis, S., Kortus, J and Dinia, A., (2005). Antiferromagnetism in Bulk $Zn_{1-x}Co_xO$ Magnetic Semiconductors Prepared by the Coprecipitation Technique, Applied Physics Letters 87, 052501.
- Boz, N., (2005). InAlN Üçlü Nitrat Alaşımının Elektronik Band Yapısının Pseudopotansiyel Yöntemi ile Hesaplanması, Y.Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 124.
- Bozduman, A., (2008). Kobalt İnce Filmlerinin X-Işını Soğurma Spektroskopisi ile İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 70.
- Bulun, G., Ekicibil, A., Çetin.Kılıç, S., Demirdiş, S., Coşkun, A and Kıymaç, K., (2011). Elaboration of the Structural and Physical Characteristics: Ni-Doped ZnO Bulk Samples Prepared by Solid State Reactions, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, March 2011, p. 231-236.
- Bulun, G., (2010). 3d-Geçiş Metali Ni Katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ ve 4f-Lantanit Gd Katkılı $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiklerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 194.

- Bütün, H., (2007). Fe_xZn_{1-x} İnce Filmlerinde $K\beta/K\alpha$ Şiddet Oranının Ölçülmesi, Y.Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 58.
- Chen, W., Zhao, L.F., Wang, Y.Q., Miao, J.H., Liu, S., Xia, Z.C and Yuan, S.L., (2005). Magnetism in Mn-Doped ZnO Bulk Samples, Solid State Communications, 134 827-830.
- Coşkun, İ.M., (2011). Dc Manyetik Alan Sıçratma Tekniği ile Üretilen $Co_{90}Fe_{10}$ Nano Filmlerin Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, 68.
- Çakır, R., (2006). $R_{1-x}R'_xFe_{10}Si_2$ İntermetalik Alaşımının Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 114.
- Çelik, G., (2010). $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ Kristallerinin Elektronik Band Yapısı ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 87.
- Çöktüren, E., (2008). Ferromanyetik Filmlerde Oluşan Yüzey Manyetik Anizotropisinin Numerik Çözümlemesi, Y.Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne, 88.
- Deka, Sasanka and Joy, P.A., (2007). Synthesis and Magnetic Properties of Mn Doped ZnO Nanowires, Solid State Communications, 142:190-194.
- Ekicibil, A., Bulun, G., Çetin. Kılıç S., Dikmen, Z., Orhun, Ö., Fırat, Tezer and Kıymaç, K., (2011). Magnetic Properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0.25 \leq x \leq 0.50$) Prepared by Solid-State Reactions, J. Supercond Nov Magn, 25:435-440. DOI 10.0007/s10948-011 1280, 8.
- Emen, F., (2005). +3 Değerli Demir ve Nikel İyonları İçeren $LiFe_{1-x}Ni_xO_2$ Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 66.
- Erdoğan, H.N., (2010). P-Tipi Çinko Oksit (ZnO) Yarıiletken İnce Filminin Atmalı Katodit Vakum Ark Depolama Yöntemi ile Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 206.
- Eyi, E.E., (2009). $NaTaO_3$ Kristalinin Elektronik Ve Lineer Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 90.
- Gökgöz, E.E., (2010). Renklendirilmiş Organik- TiO_2 ile Kaplanmış Camların Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 88.
- Güneri, E., (2009). Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş SnS İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 154.
- Gürünlü, H., (2005). Kübik GaN (001) Yüzeyinin Elektronik Yapısı, Y.Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 84.

Hasançebi, Ö., (2006). Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 66.

Huang, G.J., Wang, J.B., Zhong, X.L., Zhou, G.C. and Yan, H.L., (2007). Synthesis, Structure, and Room-Temperature Ferromagnetism of Ni-Doped ZnO Nanoparticles, J. Mater Sci. 42:6464-6468.DOI 10.1007/s10853-006-1256-4.

Kaderoğlu, Ç., (2007). Si (001) Yüzeyinin Atomik ve Elektronik Yapısı, Y.Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 116.

Kantarıcı, N., (2009). $Sm_{1-x}Gd_xNi_4B$ Bileşiklerinin Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 70.

Kara, K., (2008). Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi ile P-Tipi ZnO (Çinko Oksit) Üretimi ve Yapısal Özellikleri, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 77.

Kılınc, T., (2006). $Zn_{1-x}Fe_xS$ İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 56.

Kırmızıgül, F., (2008). CdO İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemi ile Hazırlanması, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 108.

Koç, H., (2010). Sb_2S_3 ve SbI_3 Kristallerin Enerji Band Yapısı ve Optik Özellikleri: Ab-İnitio (Temel Prensipte) Hesaplamaları, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 150.

Kolesnik, S., Dabrowski, B. and Mais, J., (2004). Magnetism in Transition Metal Substituted ZnO, Phys. Stat. Sol. (c) 1, No. 4, 900-903 (2004)/ DOI 10.1002/pssc.200304230.

Mao, Xingyu., Zhong, Wei and Du, Youwei., (2007). Ferromagnetism of Ni cluster in Ni-Doped ZnO by Solid State Reaction, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320:1102-1105.

Mutlu, T., (2010). Au/p-GaAs_{1-x}P_x/n-GaAs Yapılı P-N Eklem Diyotun Tavlanma Sıcaklıklarına Göre Elektriksel Karakterizasyonu, Y.Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 80.

Nane, O., (2009). $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ Bileşiklerinin Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 56.

Norton, D.P., Overberg, M.E., Pearton, S.J. and Pruessner, K., (2003). Ferromagnetism in Cobalt-Implanted ZnO, Applied Physics Letters. Volume 83, Number 26.

Okumuş, M., (2006). Al-Ni-Si Alaşımlarının Hızlı Katılaştırma ile Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 83.

Özbayraktar N.L., (2006). Atmalı Plazma Katodik Ark Yöntemiyle Elde Edilmiş ZnO (Çinko Oksit) İnce Filmlerde Fotoiletkenlik, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 104.

Özergin, E., (2008). Elektrodepozisyon Tekniği İle Büyütülen Cofecu Filmlerin Yapısal, Manyetik ve Manyetodirenç Özelliklerinin İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 92.

Sarıca, E., (2012). Ultrasonik Kimyasal Püskürtme Tekniği ile Vanadyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Büyütülmesi ve Karakterizasyonu, Y.Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, 113.

Sharma, Prashant. K, Dutta, Ranu. K and Pandey Avinash. C, (2009), Effect of Nickel Doping Concentration on Structural and Magnetic Properties of Ultrafine Diluted Magnetic Semiconductor ZnO Nanoparticles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321:3457-3461.

Takcı, K.D., (2011). Pfcvad (Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama) Sistemiyle ZnO:Al Bileşiklerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 122.

Tekerek, Ş.A., (2007). LaMn₂Si₂ Alaşımının Nanoparçacıklarının Manyetik ve Yapısal Özellikleri, Y.Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 60.

Tozlu, N., (2011). Zno Tabanlı Yarıiletkenlerde Metal Kontak Özelliklerinin Araştırılması, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 88.

Tüzemen, Ş.E., (2007). Zno İnce Filmlerinin Eldesi ve Aygıt Üretimi için Parametrelerinin Optimizasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 226.

Ulutaş, C., (2009). Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş MnS İnce Filmlerin Özelliklerine Isısal Tavlamanın Etkisi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 140.

Ünal, H., (2009). Manyetik Malzemelerin Manyetikleşme Mekanizmalarının İki Boyutlu Ising Modeliyle İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 123.

Yanış, H., (2008). Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemiyle P-Tipi Çinko Oksit (ZnO) Üretimi ve Elektriksel Özellikleri, Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 89.

Yüzüak, E., (2008). $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}T_{2x}$ (T=Fe, Mn) Alaşımlarının Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 80.

Zhang, Jun., Skomski, R. and Sellmyer, D.J., (2005). Sample Preparation and Annealing Effects on the Ferromagnetism in Mn-Doped ZnO, Journal of Applied Physics 97, 10D303.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kenan Bulcar
Doğum Yeri : Van/Çatak
Doğum Tarihi : 20.06.1985
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
Lise : Van Milli Piyango Anadolu Lisesi
Lisans : Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik
Yüksek Lisans : Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik