

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

**ZnS: Mn, Co ve Ni SPİNTRONİK SİSTEMLERİNDE BAZI YAPISAL, OPTİK VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

İsmail POLAT

HAZİRAN 2011
TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

**ZnS: Mn, Co ve Ni SPİNTRONİK SİSTEMLERİNDE BAZI YAPISAL, OPTİK VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

İsmail POLAT

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (FİZİK)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 18.05.2011
Tezin Savunma Tarihi : 22.06.2011**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ

Trabzon 2011

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalında

İsmail POLAT Tarafından Hazırlanan

**ZnS: Mn, Co ve Ni SPİNTRONİK SİSTEMLERİNDE BAZI YAPISAL, OPTİK VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 24 / 05 / 2011 gün ve 1406 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/ 06 / 2011 tarihinde yapılan sınavda**

**DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ

Üye : Prof. Dr. Ekrem YANMAZ

Üye : Prof. Dr. Şemsettin ALTINDAL

Üye : Doç. Dr. Emin BACAKSIZ

Üye : Yrd. Doç Tefvik KÜÇÜKÖMEROĞLU

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında “Doktora Tezi” olarak gerçekleştirildi.

Bu çalışmada, Zn(O,S) yarıiletken filmleri kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edildi. Daha sonra bu filmlere Mn, Co ve Ni difüzyonu gerçekleştirilerek elde edilen örneklerin bazı yapısal, manyetik ve optik özellikleri incelendi. Deneysel çalışmalar Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarı’nda yapıldı.

İlk olarak, doktora öğrenciliğimin her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ’a en içten dileklerle teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında görüş ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocalarım Doç. Dr. Emin BACAĞIZ’a, Dr. Serdar AKSU’ya, Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU’na ve Yrd. Doç. Dr. Ali ÖZTÜRK’e teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca her türlü imkânı sağlayan K.T.Ü. Fizik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ekrem YANMAZ’a teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme ve eşime en içten teşekkürlerimi sunarım.

İsmail POLAT
Trabzon 2011

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “ZnS: Mn, Co ve Ni SPİNTRONİK SİSTEMLERİNDE BAZI YAPISAL, OPTİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ’ın sorumluluğunda tamamladığımı, deneyleri ve analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 18/05/2011

İsmail POLAT

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgiler	1
1.1.1. II-VI Bileşiklerinin Kristal Yapıları	3
1.1.2. Elektromanyetik Işınımın Soğurulması.....	5
1.2. Manyetizma Hakkında Genel Bilgiler.....	8
1.2.1. Mıknatıslığın Atomik Kaynağı.....	8
1.2.2. Demir Grubu İyonları.....	11
1.3. Ferromanyetizm.....	12
1.3.1. Moleküler Alan Teorisi	14
1.3.2. Moleküler Alanın Fiziksel Kaynağı	15
1.3.3. Ferromanyetizmin Band Modeli	18
1.4. Mıknatıslanma Süreci.....	21
1.5. Değiş - Tokuş Etkileşmesi.....	23
1.6. Seyreltik Manyetik Yarıiletkenler	26
1.7. Literatür Taraması	29
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	31
2.1. Kimyasal Püskürtme Yöntemi.....	31
2.2. X-ışını Kırınım (XRD) Analizi	33
2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı X-ışını Spektrometresi (EDS) Ölçümleri	34
2.4. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi	35
2.5. Optik Özelliklerin İncelenmesi	36

2.6.	Manyetik Özelliklerin İncelenmesi	36
3.	BULGULAR ve TARTIŞMA	38
3.1.	Mn, Co ve Ni Katkılı Zn(O,S) Filmlerinin Yapısal Özelliklerin İncelenmesi	38
3.2.	Mn, Co ve Ni Katkılı Zn(O,S) Filmlerinin Yüzey Fotoğraflarının İncelenmesi (SEM)	44
3.3.	Mn, Co ve Ni Katkılı Zn(O,S) Filmlerinin “Enerji Dağılım X-ışını Spektrumu” (EDS) Analizi	49
3.4.	Mn, Co ve Ni Katkılı Zn(O,S) Filmlerinin X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi Analizi	52
3.5.	Mn, Co ve Ni Katkılı Zn(O,S) Filmlerinin Optik Özelliklerin İncelenmesi	62
3.6.	Mn, Co ve Ni Katkılı Zn(O,S) Filmlerinin Manyetik Özelliklerin İncelenmesi	67
4.	SONUÇLAR	78
5.	ÖNERİLER	79
6.	KAYNAKLAR	80

ÖZGEÇMİŞ

Doktora Tezi

ÖZET

ZnS: Mn, Co ve Ni SPİNTRONİK SİSTEMLERİNDE BAZI YAPISAL, OPTİK VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

İsmail POLAT

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ
2011, 85 Sayfa

Bu çalışmada Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin bazı yapısal, optik ve manyetik özellikleri incelendi. Katkısız Zn(O,S) filmi kimyasal püskürtme yöntemiyle cam altlık üzerinde üretildi. Mn, Co ve Ni tozları tablet haline getirilerek, önceden hazırlanan Zn(O,S) filmler üzerine buharlaştırıldı. Mn, Co ve Ni difüzyonunu gerçekleştirmek için filmler, vakumda (2×10^{-5} Torr), 300, 350, 400 ve 450 °C'de 45 dakika süre ile tavlandı. Katkılı ve katkısız Zn(O,S) filmlerinin polikristal ve hekzagonal yapıda oldukları görüldü. XRD kırınım desenlerinde görülen piklerin, ZnS hekzagonal yapı için (100), (002), (101), (110), (103) ve (004) yansıma düzlemlerine ait oldukları ve en şiddetli pikin (002) yansıma düzlemine ait olduğu belirlendi. Ayrıca $2\theta \cong 34,59^\circ$ de ZnO (002) fazına ait küçük bir pik tespit edildi. SEM fotoğraflarında katkılı ve katkısız Zn(O,S) filmlerinin yüzey şekillerinin birbirine benzediği; yüzeylerde düzgün dağılmış birkaç mikrometre çapında, altlık yüzeyine hemen hemen dik, hekzagonal çubuk benzeri parçacıkların olduğu görüldü. Böylece ilk defa ayrıntılı bir şekilde ZnS tabanlı örneklerde düzgün yönelimli çubuk biçiminde bir yapılanma görüldü. Katkılı ve katkısız Zn(O,S) filmlerinin %2 ile 20 arasında geçirgenliğe sahip oldukları tespit edildi. Katkısız ve 400 °C'de tavlanan Mn katkılı, 450 °C'de tavlanan Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin yasak enerji aralıkları sırasıyla 3,44, 3,32, 3,40 ve 3,37 eV olarak bulundu. Manyetik ölçümlerden, 350 ve 400 °C'de tavlanan Mn katkılı, 400 ve 450 °C tavlanan Co katkılı ve 350, 400 ve 450 °C'de tavlanan Ni katkılı örneklerin, oda sıcaklığında, ferromanyetik özellik gösterdiği tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Yarıiletken, Mn, Co ve Ni katkılı ZnS, XPS, Tavlama, Ferromanyetizm

PhD. Thesis

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF SOME
STRUCTURAL, OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF Mn, Co AND Ni-
DOPED ZINC OXYSULFIDE FILMS

İsmail POLAT

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Graduate Program

Supervisor: Prof. Mustafa ALTUNBAŞ
2011, 85 Pages

In this study, we investigated the structural, optical and magnetic properties of Mn, Co and Ni-doped Zn(O,S) films. Undoped Zn(O,S) films were deposited by a spray pyrolysis method on glass substrate. Thin Mn, Co and Ni layers evaporated on these films served as the source for the diffusion doping. Doping was accomplished by annealing the stack layers at the temperature range from 300 °C to 450 °C in steps of 50 °C for 45 minutes under vacuum (2×10^{-5} Torr). The XRD pattern of undoped films revealed the presence of two wurtzite phases corresponding to ZnS and ZnO with a strong preferred orientation along the ZnS [002] direction. SEM showed a similar surface morphology for the undoped and doped films, displaying regular arrays of hexagonal micro-rods perpendicular to the substrate. Thus such a structure having hexagonal micro-rods in ZnS films is observed, to our knowledge, for the first time. The optical transmission measurements showed that both undoped and doped films had a low average transmittance between about 2 to 20 %. The gap energy is decreased from 3.44 eV for the undoped film to (a) 3.32 eV for the Mn-doped Zn(O,S) film annealed at 400 °C; to (b) 3,40 eV for the Co-doped Zn(O,S) film annealed at 450 °C and to (c) 3,37 eV for the Ni-doped Zn(O,S) film annealed at 450 °C. Clear ferromagnetic loops were observed for (a) the Mn-doped Zn(O,S) film annealed at 350 and 400 °C, for (b) the Co-doped Zn(O,S) film annealed at 400 and 450 °C and (c) the Ni-doped Zn(O,S) film annealed at 350, 400 and 450 °C.

Key Words: Semiconductor, Mn, Co and Ni-doped ZnS, XPS, Annealing, Ferromagnetism

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No:

Şekil 1-1. Değerlik bandının tepesine ve iletim bandının dibine yakın elektronlar için dağılım bağıntıları	2
Şekil 1-2. Değerlik bandındaki delikler için dağılım bağıntısı.....	2
Şekil 1-3. Tetrahedral örgü konumları	3
Şekil 1-4. Wurtzite yapısı	4
Şekil 1-5. Çinko-blende yapısı	4
Şekil 1-6. Germanyumda elektromanyetik ışınım için soğurma katsayısının 77 K ve 300 K sıcaklıklarında foton enerjisine göre çizimi (Dash ve Newman, 1955).....	5
Şekil 1-7. a) [111] doğrultusundaki k için germanyumun iletim ve değerlik bandları için dağılım bağıntıları, b) E'_G enerjili bir fotonun soğrulmasının neden olduğu, bir elektronun değerlik bandından iletim bandına düşey geçişi, c) Bir foton ve bir fononun eş zamanlı soğurulması	7
Şekil 1-8. Dairesel yörüngedeki bir elektron, bir akım ilmeğine ve buradan da bir manyetik momente eşdeğerdir	9
Şekil 1-9. V^{+3} ve Fe^{+2} iyonlarının taban durumlarının S , L ve J kuantum sayılarını hesaplamak için Hund kurallarının kullanılması.....	11
Şekil 1-10. 358 °C Curie noktasında, Ni'in gram başına düşen alınganlığın tersi, $1/\chi$ (Omar, 1975).	13
Şekil 1-11. Fe, Co, Ni için T sıcaklığındaki doyma mıknatıslanmasının 0 K'deki değerine oranı, $M_S(T)/M(0)$ 'ın, T/T_f^2 'ye göre değişimi (Omar, 1975).....	14
Şekil 1-12. Geçiş elementleri için J' değişim sabitinin atomlar arası mesafeye göre değişimi (Omar, 1975).	17
Şekil 1-13. Hareketli modelde mıknatıslanma süreci.....	18
Şekil 1-14. (a) Metalik bakırda 4s ve 3d bandlarının şematik gösterimi, (b) Bakırda dolu 3d bandının, spinleri zıt iki alt band olarak gösterimi.....	20
Şekil 1-15. (a) Nikelde Curie sıcaklığı üstünde band yapısı, (b) Nikelde mutlak sıfırda band yapısı.....	21
Şekil 1-16. Bir ferromıknatısta histerezis halkası.....	22
Şekil 1-17. Dolaylı değiş-tokuş etkileşmesi	25
Şekil 1-18. (a) Manyetik iyon içermeyen yarıiletken, (b) Seyreltik manyetik yarıiletken ..	27
Şekil 1-19. % 2,5 Mn içeren IV. Grup elementlerinde ve %5 Mn içeren II-VI grubu p-tipi yarıiletken bileşiklerde teorik olarak hesaplanan Curie Sıcaklıkları (Dietl vd., 2000; Dietl vd., 2001).	27

Şekil 2-1. Kimyasal püskürtme yöntemi için kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi.....	31
Şekil 2-2. VARIAN VT-422 elektron demetli buharlaştırma sistemi.....	33
Şekil 2-3. Rigaku D/Max-III marka X-ışını difraktometresi	33
Şekil 2-4. Taramalı elektron mikroskobu (ZEISS EVO LS10).....	35
Şekil 2-5. X-ışını Fotoelektron Spektroskopi cihazı (XPS)	35
Şekil 2-6. UV-Visible spektrofotometresi (Shimadzu UV-1601)	36
Şekil 2-7. “Quantum Design PPMS” sistemi	37
Şekil 3-1. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C ve (d) 400°C] tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin X-ışını kırınım desenleri	41
Şekil 3-2. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450 °C] tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.....	42
Şekil 3-3. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin X-ışını kırınım desenleri	43
Şekil 3-4. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C ve (d) 400°C] tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin SEM fotoğrafları	46
Şekil 3-5. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin SEM fotoğrafları.....	47
Şekil 3-6. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin SEM fotoğrafları.....	48
Şekil 3-7. 350 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminin EDS spektrumu	49
Şekil 3-8. 400 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filminin EDS spektrumu	50
Şekil 3-9. 400 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminin EDS spektrumu.....	50
Şekil 3-10. 350 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminin XPS spektrumu.....	53
Şekil 3-11. 400 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filminin XPS spektrumu	53
Şekil 3-12. 400 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminin XPS spektrumu	54
Şekil 3-13. 350 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminin Zn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu.....	55
Şekil 3-14. 400 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filminin Zn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu.....	55
Şekil 3-15. 400 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminin Zn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu.....	56
Şekil 3-16. 350 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminin S 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu.....	57

Şekil 3-17. 400 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filminin S 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu	57
Şekil 3-18. 400 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminin S 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu	58
Şekil 3-19. 350 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminin Mn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu.....	59
Şekil 3-20. 400 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filminin Co 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu.....	60
Şekil 3-21. 350 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminin Ni 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu.....	61
Şekil 3-22. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C ve (d) 400°C] tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin geçirgenlik eğrileri	63
Şekil 3-23. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin geçirgenlik eğrileri	63
Şekil 3-24. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin geçirgenlik eğrileri	64
Şekil 3-25. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C ve (d) 400°C] tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinde $(ahv)^{2,}$ nin foton enerjisine göre değişimi	65
Şekil 3-26. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinde $(ahv)^{2,}$ nin foton enerjisine göre değişimi	66
Şekil 3-27. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinde $(ahv)^{2,}$ nin foton enerjisine göre değişimi	66
Şekil 3-28. (a) 300, (b) 350 ve (c) 400°C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin 300 K’de ölçülen M-H eğrileri.....	68
Şekil 3-29. (a) 350 ve (b) 400 °C tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin 20 K’de ölçülen M – H eğrileri	69
Şekil 3-30. (a) 350 ve (b) 400°C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin 200 Oe manyetik alan altında ölçülen M – T eğrileri	69
Şekil 3-31. (a) 400 ve (b) 450 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin 300 K’de ölçülen M-H eğrileri.....	71
Şekil 3-32. (a) 400 ve (b) 450 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin 20 K’de ölçülen M-H eğrileri.....	72
Şekil 3-33. (a) 400 ve (b) 450 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin 200 Oe manyetik alan altında M-T eğrileri.....	73
Şekil 3-34. (a) 350°C, (b) 400°C ve (c) 450°C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin 300 K’de ölçülen M-H eğrileri.....	74

Şekil 3-35. (a) 350°C, (b) 400°C ve (c) 450°C’de tavlanan Ni katkılı ZnS filmlerinin 20 K’de ölçülen M-H eğrileri.....	75
Şekil 3-36. 300 K’de ölçülen Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinde doyum mıknatıslanmasının tavlama sıcaklığına göre değişimi	76
Şekil 3-37. (a) 350, (b) 400 °C ve (c) 450 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminin 20 K’de M-T eğrileri	77

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No:

Tablo 1-1. Demir grubu iyonları (Kittel, 1996).....	12
Tablo 1-2. Ferromanyetik malzemeler için Curie sıcaklığı, doyma mıknatıslanmaları (0 K'de) ve n_B (0 K'de) manyeton sayısıdır (Omar, 1975).	13
Tablo 2-1. 350 ml'lik ZnS çözeltisi için kullanılan tuz kütleleri.....	32
Tablo 3-1. Katkısız Zn(O,S) ve Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin örgü parametreleri.....	44
Tablo 3-2. Farklı sıcaklıklarda tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin atomik konsantrasyonları	51
Tablo 3-3. Farklı sıcaklıklarda tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin atomik konsantrasyonları	51
Tablo 3-4. Farklı sıcaklıklarda tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin atomik konsantrasyonları	52
Tablo 3-5. 350 °C'de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmde gözlenen fotoelektron piklerin ayrışım parametreleri	61
Tablo 3-6. 400 °C'de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmde gözlenen fotoelektron piklerinin ayrışım parametreleri	61
Tablo 3-7. 350 °C'de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmde gözlenen fotoelektron piklerin ayrışım parametreleri	62
Tablo 3-8. 400 ve 450 °C tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin manyetik özellikleri....	72
Tablo 3-9. 350, 400 ve 450 °C tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin manyetik özellikleri.....	75

SEMBOLLER DİZİNİ

<i>B</i>	: Manyetik indüksiyon
E_G	: Yasak enerji aralığı
g_0	: Gyromanyetik oran
h	: Plank sabiti
<i>H</i>	: Manyetik alan
H_k	: Gidergen kuvvet
H_W	: Weiss alanı
J'	: Değişim enerjisi
<i>k</i>	: Dalga vektörü
k	: Boltzmann sabiti
m_e	: Elektronun etkin kütlesi
m_h	: Deliğin etkin kütlesi
<i>M</i>	: Mıknatıslanma
MA	: Bohr manyetonu
M_s	: Doyum mıknatıslanması
M_r	: Kalıcı mıknatıslanma
n_B	: Bohr manyetonu
p	: Etkin Bohr manyeton sayısı
T_f	: Curie Sıcaklığı
θ_D	: Debye sıcaklığı
μ	: Manyetik dipol moment
μ_B	: Bohr magnetonu
χ	: Alınganlık
λ	: Weiss sabiti
μ_0	: Boşluğun manyetik momenti
ϵ_0	: Boşluğun dielektrik katsayısı
ϵ	: Kristalin dielektrik katsayısı
α	: Soğurma katsayısı
$\epsilon(k)$: Enerji dağılımı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgiler

Silisyum ve germanyum gibi önemli yarıiletken malzemeler, elmas yapıda kovalent bağlı kristaller oluştururlar. GaAs ve InSb gibi yarıiletken bileşikler ise “çinkosülfür” yapıya benzer yapı oluştururlar. Mutlak sıfır sıcaklığında en yüksek işgal edilmiş enerji bandı tümüyle doludur. Bu band, kovalent bağlanmadan sorumlu elektronları içerdiği için, değerlik bandı olarak bilinir. En düşük işgal edilmemiş enerji bandı iletim bandı olarak bilinir ve değerlik bandından tipik olarak 1 eV mertebesindeki bir aralık ile ayrılır. Yarıiletken davranış, $\varepsilon(k)$ enerji dağılım bağıntıları Şekil 1-1’de gösterildiği gibi olmak üzere, değerlik bandının tepesine ve iletim bandının dibine yakın durumlardaki elektronların hareketi ile açıklanır.

Enerjinin bir maksimumuna veya minimumuna yakın durumlar ile ilgilenildiği için dağılım eğrisi $\varepsilon(k)$ iyi bir yaklaşıklıkla parabolik olarak alınabilir ve iletim bandı için;

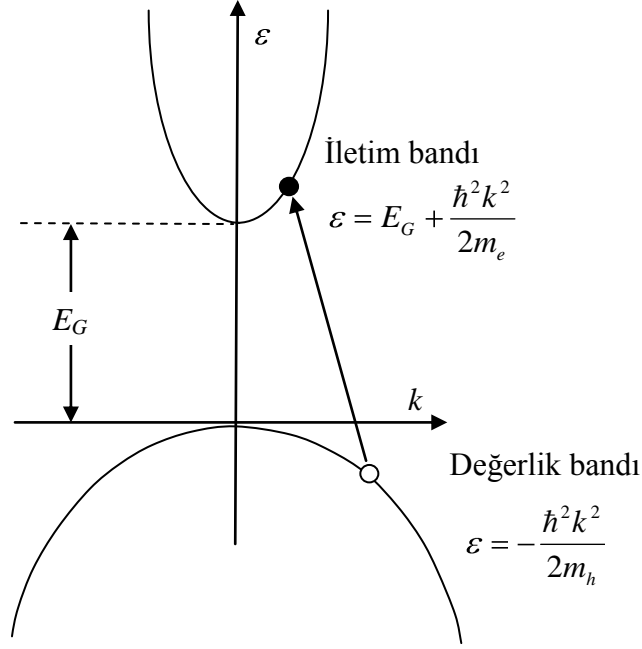
$$\varepsilon = E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (1)$$

değerlik bandı için;

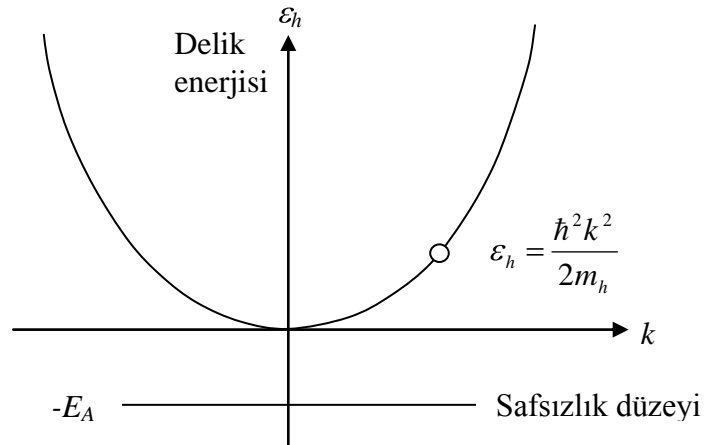
$$\varepsilon = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} \quad (2)$$

yazılabilir. Burada, değerlik bandının tepesi potansiyel enerjinin sıfırı olmak üzere, E_G yasak enerji aralığıdır. İletim bandının dibine yakın elektronlar, bu nedenle, pozitif m_e kütleli serbest parçacıklar gibi davranırlar. Bununla birlikte değerlik bandında, daha aşağı durumlardaki elektronların pozitif etkin kütlelere sahip olmalarına karşın, değerlik bandının tepesine yakın durumda olanlar, negatif bir $-m_h$ kütesine sahip gözükürler. Yaklaşık dolu bir değerlik bandının davranışı, doldurulmuş durumları tamamen ihmal ederek ve her bir boş durumun pozitif yüklü $|e|$, pozitif kütleli m_h ve $\hbar^2 k^2 / 2m_h$ enerjili bir

parçacıkla işgal edilmiş olduğu göz önüne alınarak hesaplanabilir (Şekil 1-2). Bu hayali parçacıklara delikler (holes) denir. Bir dış elektrik ve manyetik alanda bu delikler sanki pozitif e yüklü imiş gibi davranırlar. Yarıiletkende toplam akım iletim bandındaki elektronlardan ve değerlik bandındaki deliklerden ileri gelen katkıların toplamı olarak yazılabilir. Bu nedenle yarıiletkendeki elektron ve deliklere yük taşıyıcıları denir.



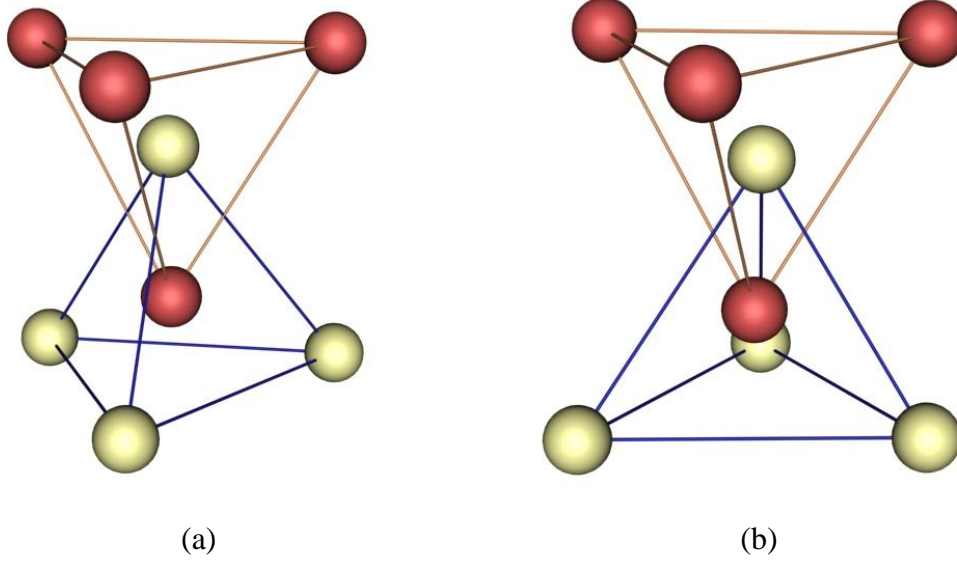
Şekil 1-1. Değerlik bandının tepesine ve iletim bandının dibine yakın elektronlar için dağılım bağıntıları



Şekil 1-2. Değerlik bandındaki delikler için dağılım bağıntısı

1.1.1. II-VI Bileşiklerinin Kristal Yapıları

II. ve VI. grup elementlerin bir araya gelmeleri, ortalama olarak atom başına dört değerlik elektronunun ortaya çıkmasına neden olur. Burada atomlar arasında, elektron transferinden ziyade, elektron paylaşılması eğiliminin olduğu, tetrahedral örgü konumlarının oluşumuna yol açılır. AB bileşiğindeki tetrahedral bir örgü konumu, öyle bir konumdur ki, her bir A atomu simetrik olarak dört tane en yakın B atomları tarafından çevrelenmiştir. Bu durumun oluşması için B atomları bir tetrahedron (dört-yüzlü)'ün köşelerine, A atomu ise bu dört yüzlünün geometrik merkezine konulmalıdır. A ve B konumları, bunların dörtlü bağlanma doğası dikkate alındığında, birbirine eşdeğerdir. Bu dörtlü konumların birleşimi, ilgilendiğimiz bileşiklerle ilişkili olan, olası iki biçim ortaya çıkarır. Şekil 1-3 (a), iç içe giren iki tane dört-yüzlünün taban üçgenlerinin birbirine paralel ve düşey olarak aynı hizada oldukları andaki durumu göstermektedir. Şekil 1-3 (b), taban üçgenlerinin yine paralel; fakat dikey çizgiye göre 60° dönmüş hali göstermektedir.



Şekil 1-3. Tetrahedral örgü konumları

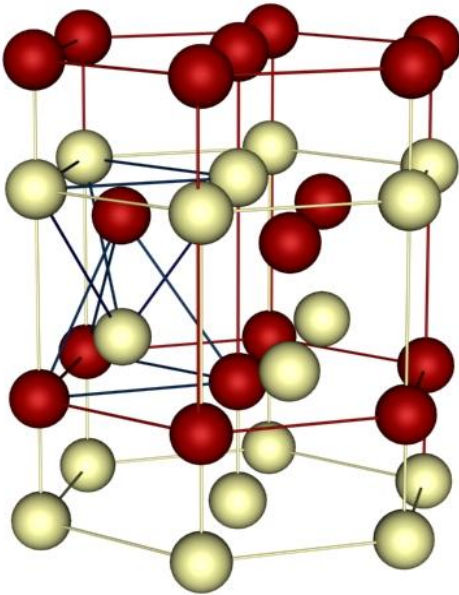
Dörtlü örgü konumlarının bu iki tür birleşimi, wurtzite ve çinko-blende gibi iki tane kristal yapıya yol açar.

a) *Wurtzite yapısı*: Hekzagonal kristal sınıfında olan wurtzite yapısı, Şekil 1-3 (a)'da görülen tetrahedral konumların birleşimine sahiptir. Bu yapı, Şekil 1-4'de görüldüğü gibi, hekzagonal c eksenini boyunca $(3/8)c$ mesafesi kadar birbirinden kaydırılmış iç içe geçmiş

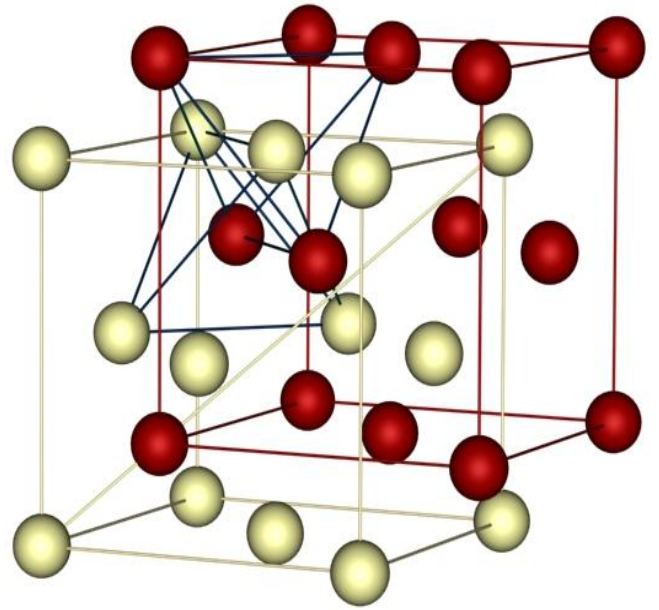
iki tane hegzagonal örgüyü içerir. İdeal tetrahedral konumlara sahip wurzite yapısında c/a oranı $\sqrt{8/3}=1.633$ 'tür. BeO, ZnO, ZnS, CdS, ZnSe, CdSe ve MgTe gibi malzemelerin tümünün wurzite yapıda kristalleştikleri gözlenmiştir (Ray, 1969).

(b) *Çinko-blende yapısı*: Kübik kristal sınıfında olan çinko-blende yapısı, Şekil 1-3 (b)'de görüldüğü gibi, tetrahedral konumların birleşimine sahiptir. Bu yapı, elmas yapısından türetilmiş olup, Şekil 1-5'de görüldüğü gibi, hacim köşegeni boyunca, hacim köşegeninin $1/4$ 'ü kadar ötelenerek iç içe geçmiş olan iki tane sıkı-paket kübik örgünün birleşiminden oluşmuştur. Bu durumda en yakın komşu mesafesi $\left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)$ 'dır. Berilyum, çinko, kadmiyum ve cıvanın sülfürleri, selenürleri ve tellürlerinin tümü çinko-blende yapısında kristalleşmişlerdir (Ray, 1969).

Bu iki yapı, çinko-blende'nin [111] üç-katlı eksen ve wurzite yapının [001] altı-katlı eksen cinsinden karşılaştırılabilir. Çinko-blende'deki iç içe geçmiş iki dört-yüzlü, [111] eksen etrafında döndürülürse, yapı, wurzite yapısına dönüşür ve simetri eksen [001] eksen olur. Bir bileşiği oluşturan iki cins atomun elektronegativite farklarının karşılaştırılması, atomik elektronegativite farkları büyüdükçe, wurzite yapının daha uygun olduğunu göstermektedir.



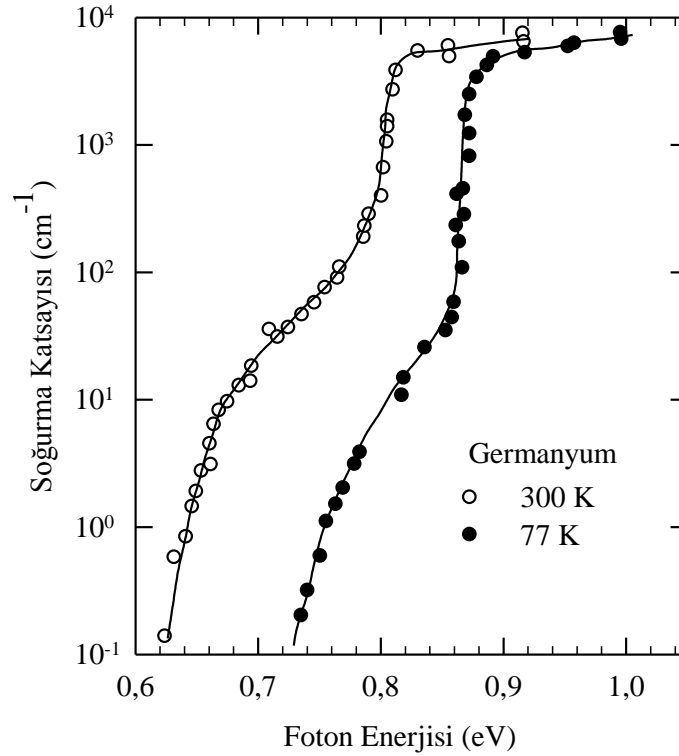
Şekil 1-4. Wurtzite yapısı



Şekil 1-5. Çinko-blende yapısı

1.1.2. Elektromanyetik Işınmın Soğurulması

Şekil 1-6, iki farklı sıcaklıkta bulunan germanyum örneğinde, elektromanyetik ışınım için soğurma katsayısını foton enerjisinin (frekansının) fonksiyonu olarak gösteriyor. $T = 77 \text{ K}$ 'de foton enerjisi yaklaşık 0,73 eV civarında artarken soğurma süreci başlar ve 0,87 eV'luk bir enerjide soğurma sürecinde daha keskin bir artış gerçekleşir. Soğurmadaki bu artışlar, fotonlar, bir değerlik bandı elektronunu iletim bandına uyararak için yeterli enerjiye sahip oldukları zaman gerçekleşir; bu süreçte bir elektron-delik çifti oluşur. Bu nedenle, soğurmanın başladığı andaki foton enerjileri, yarıiletkendeki enerji aralığının bir ölçümünü verir.



Şekil 1-6. Germanyumda elektromanyetik ışınım için soğurma katsayısının 77 K ve 300 K sıcaklıklarında foton enerjisine göre çizimi (Dash ve Newman, 1955).

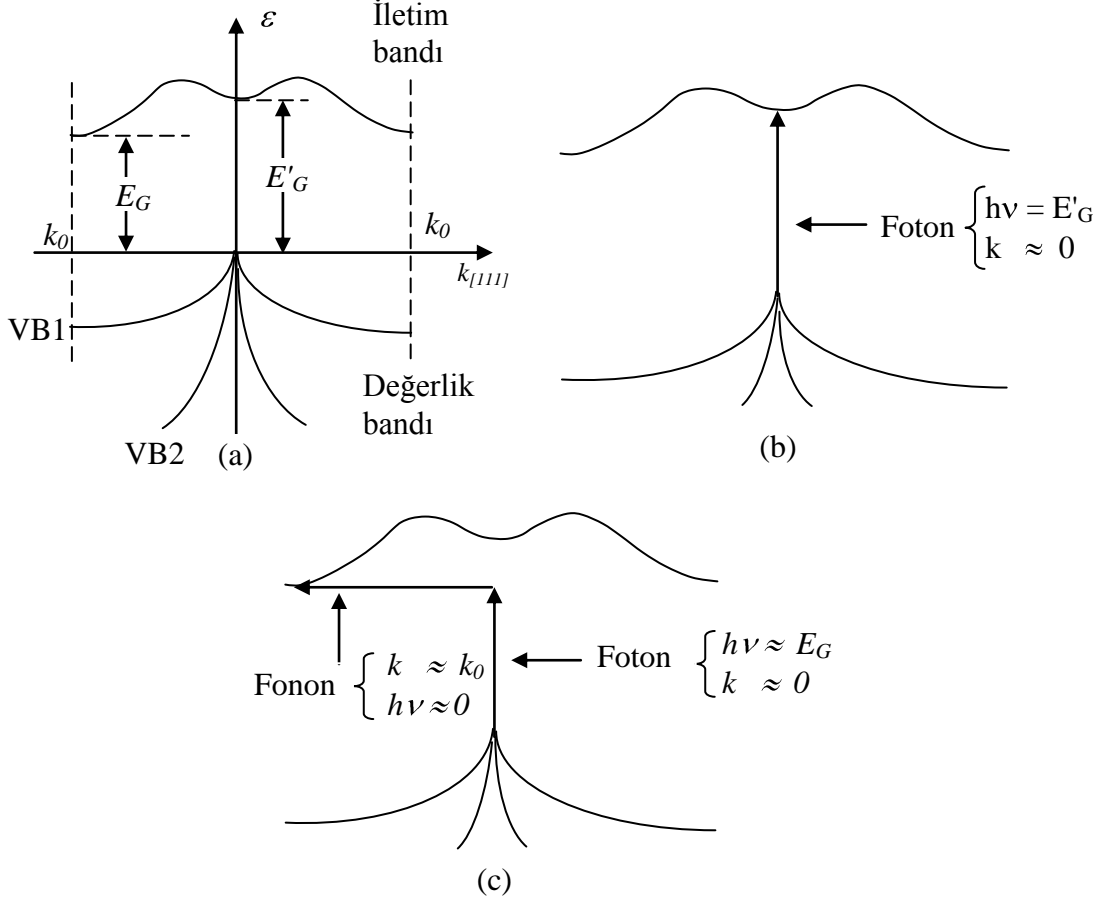
Germanyumda açık bir şekilde görülen iki enerji aralığının niçin var olduğunu anlamak için germanyumun (silisyum gibi) “doğrudan olmayan band aralıklı yarıiletken” olduğunu bilmek gerekir. Böyle bir yarıiletkende değerlik bandının maksimumu ve iletim bandının minimumu farklı k değerlerinde gerçekleşir. Değerlik bandının maksimumu $k = 0$ 'da ve iletim bandının minimumu ise, [111] doğrultusunda Brillouin bölge sınırındaki

bir k değerindedir. Bu Şekil 1-7 (a)'da gösterilmiştir. Burada [111] doğrultusundaki k için germanyumun elektron dağılım bağıntıları gösterilmiştir. Foton soğurması için gerçekleşen düşük başlangıç enerjisi, iyi bir yaklaşıklıkla, şekilde gösterildiği gibi, iki band arasındaki minimum enerji farkı olan E_G 'ye karşılık gelir. Yüksek başlangıç enerjisi, k 'da hiç değişme olmaksızın, bir elektronun iletim bandına yükseltilebildiği minimum enerjiye karşılık gelir. Bu, şekilde E'_G ile gösterilmiştir. Bir elektron, foton soğurduğunda enerji ve momentum korunmalıdır. Elektronun enerjisindeki $\Delta\varepsilon$ değişimi ve (kristal) momentumdaki $\hbar\Delta k$ değişimi, bu sebeple, $\Delta\varepsilon = \hbar\omega_f$ ve $\hbar\Delta k = \hbar k_f$ 'dir. Burada ω_f ve k_f fotonun açısal frekansı ile dalga vektörüdür. 1 eV enerjisi olan bir foton için dalgaboyu, yaklaşık 10^{-6} m'dir ve böylece atomlar arası R mesafesinden çok daha büyüktür. Böylece fotonun h/λ momentumu, iletim bandı elektronunun momentumu mertebesindeki h/R 'den çok daha küçüktür. 1 eV enerjili fotonlar bu nedenle elektronun momentumunda önemli ölçüde değişikliğe neden olamaz ve geçişler, Şekil 1-7 (b)'de gösterildiği gibi, etkin olarak düşeydir. Böyle geçişler için başlangıç enerjisi, değerlik ve iletim bandları arasındaki minimum düşey farktır ve bu, Şekil 1-7'deki iki başlangıç enerjisinin yüksek olanını açıklamaktadır.

O halde fotonlar neden E_G ve E'_G arasındaki enerjilerde soğuruluyorlar? Kuşkusuz, kristal içinde bir momentum kaynağı olmalıdır. Örgü titreşimlerinin enerji paketleri, fononlar, bunu sağlar. Fotonların aksine, fononlar büyük momentumlara ve küçük enerjilere sahiptirler. Momentumu h/R olan bir fonon $k\theta_D$ mertebesinde bir enerjiye sahiptir, burada θ_D Debye sıcaklığıdır. Bu enerji, çoğunlukla 1eV'a kıyasla çok küçüktür. Şekil 1-7'deki daha düşük başlangıç enerjisini açıklamak için, elektronun eş zamanlı olarak bir fotonu soğurduğu ve bir fononu yayımladığı (veya soğurduğu) Şekil 1-7 (c)'de gösterilene benzer bir süreci göz önüne alabiliriz. Foton, elektronun enerji değişimini, fonon ise momentum değişimini sağlar. Zamana bağlı tedirgeme (pertürbasyon) teorisinde böyle bir süreç ikinci mertebeden gözükür, oysa sadece bir foton içeren bir süreç birinci mertebeden gözükür. Bu durum, $\hbar\omega_f = E_G$ 'deki soğurmanın başlangıcının niçin $\hbar\omega_f = E'_G$ 'deki soğurma başlangıcından daha az dramatik olduğunu açıklar. Değerlik bandının maksimumu ve iletim bandının minimumunun aynı k değerinde olduğu *doğrudan (band) aralıklı yarıiletken*de, InSb, sadece bir başlangıç enerjisi gözlenir.

Böylece, bir iletkenin soğurma spektrumu, enerji aralığını ölçmek için doğrudan bir yöntem sağlar. Band aralığı ve böylece elektron enerjilerinin sıcaklığa bağlı olduğu Şekil 1-6'dan anlaşılmaktadır. Sıcaklık bağımlılığının iki nedeni vardır: Isıl genleşme atomlar

arası uzaklığı ve böylece örgü potansiyelini değiştirir; aynı zamanda, elektron enerjileri, ısı olarak uyarılmış örgü titreşimlerinin varlığıyla da değişir.



Şekil 1-7. a) [111] doğrultusundaki k için germanyumun iletim ve değerlik bandları için dağılım bağıntıları, b) E'_G enerjili bir fotonun soğurulmasının neden olduğu, bir elektronun değerlik bandından iletim bandına düşey geçişi, c) Bir foton ve bir fononun eş zamanlı soğurulması

Şekil 1-7 a) E_G , iki band arasındaki minimum enerji farkıdır. E'_G , minimum düşey uzaklıktır. VB1 ve VB2 olarak gösterilen iki değerlik bandı, enerjinin maksimum değerinde dejeneredirler ve iki farklı etkin kütleli deliklere neden olurlar, b) Fotonun oluşturduğu momentum değişmesi çok küçüktür, c) Bir foton ve bir fononun eş zamanlı soğurulması, elektronun değerlik bandının maksimumundan iletim bandının minimumuna bir geçiş yapmasını mümkün kılmak için, sırasıyla E_G enerjisini ve $\hbar k_0$ momentumunu temin eder (Hook ve Hall., 1991).

1.2. Manyetizma Hakkında Genel Bilgiler

1.2.1. Mıknatıslığın Atomik Kaynağı

Atomik dipol momentlerin orijinini araştırmak için bir atomun basit klasik halini, yani çekirdek etrafında v hızıyla r yarıçaplı dairesel hareket yapan bir elektron göz önüne alınacaktır (Şekil 1-8). Yörüngesel dolanımın τ periyodu, $2\pi r/v$ 'dir ve bu nedenle, yörüngesel hareketteki elektron, $i = (-e)/\tau = -ev/(2\pi r)$ 'lik bir elektrik akımına eşdeğerdır. Eksi işareti elektronun akıma zıt yönde hareket ettiğini ifade eder. Böyle bir akım ilmeğinin

$$\boldsymbol{\mu} = i\mathbf{a} \quad (3)$$

gibi bir manyetik dipol momente sahip olması elektromanyetizmin bir ilkesidir. Burada \mathbf{a} , ilmeğin 'alan' vektörüdür ve \mathbf{a} boyunca bakıldığında, akım saat ibreleri yönünde olacak şekilde yönelmiştir. Böylece,

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{ev}{2\pi r}\mathbf{a} = -\frac{e\hbar}{2m}\mathbf{l} \quad (4)$$

olur; burada $\hbar\mathbf{l}$ elektronunun yörünge açısal momentum vektörü ($|\hbar\mathbf{l}| = mvr$) ve $|\mathbf{a}| = \pi r^2$ de yörünge alanıdır. Atomların yörünge açısal momentumları için \hbar doğal birim olduğundan, açısal momentumu $\hbar\mathbf{l}$ olarak yazılır. Böylece, Denklem (4)'ten manyetik moment için doğal birimin, μ_B Bohr magnetonu olduğu ortaya çıkar ve

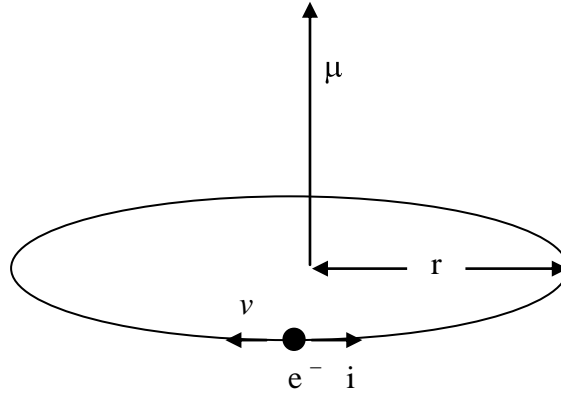
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1} \quad (5)$$

dir. Denklem (4), bir atomun manyetik momentine içindeki elektronların yörüngesel açısal momentumundan ileri gelen bir katkı olacağına işaret ediyor. $\hbar\mathbf{l}$, elektronun açısal momentum işlemcisi olarak göz önüne alındığı sürece, Denklem (4), kuantum mekaniksel incelemede de geçerli kalır.

Elektronun, $\hbar s$ özden (spin) açısall momentumuna eşlik eden bir manyetik momenti daha vardır:

$$\boldsymbol{\mu} = -g_0 \mu_B \mathbf{S} \quad (6)$$

İyi bir yaklaşıklıkla $g_0 = 2$ 'dir.



Şekil 1-8. Dairesel yörüngedeki bir elektron, bir akım ilmeğine ve buradan da bir manyetik momente eşdeğerdir

Denklem (4) ve (6)'nin karşılaştırılması, spin açısall momentumunun yörüngesell açısall momentumuna göre manyetik moment üretmede iki kat daha etkin olduğunu gösterir. $\hbar s$ 'nin z bileşeni $\hbar s_z$ 'in özdeğerleri $\pm 1/2 \hbar$ 'dir. Böylece Denklem (6)'dan özden manyetik momentin z bileşeni $\pm \mu_B$ değerlerini alabilir.

Atomun toplam manyetik dipol momentini, içindeki bütün elektronlar üzerinden, Denklem (4) ve (6)'nın toplanmasıyla elde edilir. Böylece,

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (7)$$

olur; burada toplamlar atomlardaki elektronlar üzerinden olmak üzere $\hbar \mathbf{L} = \hbar \sum \mathbf{l}$ ve $\hbar \mathbf{S} = \hbar \sum \mathbf{s}$ 'dir. $\hbar \mathbf{L}$ ve $\hbar \mathbf{S}$ sırasıyla atomun toplam yörünge ve spin açısall momentumlarıdır. Kapalı bir kabuktaki elektronların \mathbf{L} 'ye veya \mathbf{S} 'ye katkısı sıfırdır; buna göre sürekli dipol momentler sadece, örneğin, sırasıyla tamamlanmamış 3d ve 4f kabukları olan geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri gibi tamamlanmamış kabukları olan

atomlarda veya iyonlarda olur. Geçiş metalleri ve nadir-toprak iyonları bu nedenle paramanyetizm sergilerler ve bunlar, bu olayı göstermek için kullanılacaktır. Uygulanan zayıf alanlarda bu elementlerin yalıtık iyonlarındaki tamamlanmamış kabuklara eşlik eden $\hbar L$, $\hbar S$ ve $\hbar J$ ($= \hbar L + \hbar S$) açısal momentumları, bazen L - S bağlaşması denilen, Russell-Saunders bağlaşma şeması ile belirlenirler. Bu şemaya göre kabuğun kararlı durumları, L^2 , S^2 ve J^2 'nin öz durumlarıdır. Bunların özdeğerleri ise sırasıyla $L(L+1)$, $S(S+1)$ ve $J(J+1)$ 'dir.

En düşük enerjili durum için, L , S ve J değerleri Hund kurallarıyla verilir; buna göre sırasıyla uymak zorunda oldukları kurallar şunlardır:

- (1) S , dışarlama ilkesiyle izin verilen maksimum değeri alır. Elektronların mümkün olduğu kadar çoğu paralel spinli olmalıdırlar,
- (2) L de S 'nin bu değeriyle tutarlı maksimum değeri alır. Elektronlar mümkün olduğu kadar iyi yönelmiş yörüngesel açısal momentumlara sahiptirler,
- (3) Yarıdan daha az dolu bir kabuk için $J = |L - S|$ ve yarıdan daha fazla dolu bir kabuk için $J = L + S$ 'dir.

Şekil 1-9'da, geçiş metal iyonları V^{+3} ve Fe^{+2} 'nin taban durumlarının L , S ve J değerlerini hesaplamada, bu kuralların kullanılışı gösterilecektir. Tablo 1-1'de demir grubu iyonları için Hund kuralları ile tahmin edilen L , S ve J değerlerini göstermek için spektroskopik gösterim (Şekil 1-9) kullanılmıştır. L ve S değerlerini belirleyen 1. ve 2. Hund kurallarının elektronlar arasındaki Coulomb kuvvetleriyle ilgili olduğuna dikkat ediniz. Bu kuvvetler manyetik kuvvetlerden çok daha büyük olduklarından, bir manyetik alanın uygulanması bir sorun yaratmaz. J 'nin değerini belirleyen üçüncü kural ise spin-yörünge etkileşmesiyle, yani atomdaki elektronların hareketiyle üretilen manyetik alan ile ilişkilidir. Bu, 10 T mertebesinde; buna göre, bu kuralın bu mertebede uygulanan bir alan tarafından bozulabilmesi olasılığı vardır. Farklı J değerlerine karşılık gelen düzeylerin yarılmasının, oda sıcaklığında, $k_B T$ ile karşılaştırılabilir olduğuna da dikkat edilmelidir. Böylece, taban durum dışındaki düzeyler, ısı dengede halinde işgal edilebilirler. Katılarda, Hund'un 3. kuralı da komşu iyonların elektrik alanının etkisi nedeniyle başarısız olabilir.

3d kabuğu için $l = 2$ 'dir. Şekil 1-9'da gösterildiği gibi $l_z = -2, -1, 0, 1, 2$ 'ye karşılık gelen $2l+1$ alt düzey vardır. Spektroskopik gösterimde, L değerleri 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6,... olan düzeyler S, P, D, F, G, H, I,.. harfleriyle gösterilirler (Hook ve Hall., 1991).

	V ⁺³		Fe ⁺²
3d elektronlarının sayısı	2	l_z	6
Hund kuralları ile tanımlanan durumlar		2 1 0 -1 -2	
1. Hund kuralı: S'nin belirlenmesi. Mümkün olduğu kadar çok sayıda spin paralel yapılır.	$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ $= 1$		$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$ $= 2$
2. Hund kuralı: L'nin belirlenmesi. $\sum l_z$ mümkün olduğu kadar büyük yapılır.	$L = \sum l_z$ $= 2 + 1 = 3$		$L = 2 + 1 + 0 - 1 - 2 + 2$ $= 2$
3. Hund kuralı: J'nin belirlenmesi.	Yarıdan az dolu kabuk $J = L - S = 2$		Yarıdan fazla dolu kabuk $J = L + S = 4$
Spektroskopik gösterim, $^{2S+1}L_J$	3F_2		5D_4

Şekil 1-9. V⁺³ ve Fe⁺² iyonlarının taban durumlarının S, L ve J kuantum sayılarını hesaplamak için Hund kurallarının kullanılması

1.2.2. Demir Grubu İyonları

Tablo 1-1, demir grubu iyonlarının $j \cong s$ olacakmış gibi manyetik davranış gösterdiklerini belirtmektedir. Yani mıknatıslanmaya sadece spin momentinin katkıda bulunmaktadır. Bu gruptaki elementlerin manyetik özellikleri dolu olmayan 3d kabuğundaki elektronlardan ileri gelmektedir. Bu en dış kabuğun elektronları komşu iyonlarla kuvvetli bir şekilde etkileştiklerinden, yörüngesel hareket esasen bozulmuş ve geriye mıknatıslanmaya katkıda bulunacak sadece spin momentinin kalmıştır. Bir diğer deyişle, bu iyonlardaki kristal alanının büyüklüğü, spin-yörünge etkileşmesinin büyüklüğünden çok daha fazladır. Demir grubundaki kristal alanının ve spin-yörünge etkileşmelerinin tipik büyüklükleri sırasıyla 10^4 cm^{-1} ve 10^2 cm^{-1} 'dir.

Tablo 1-1. Demir grubu iyonları (Kittel, 1996).

İyon	Atom düzeni	Taban Hali	Teori $p = g\sqrt{j(j+1)}$	$p = 2\sqrt{S(S+1)}$	Deney p
Ti ⁺³ , V ⁺⁴	3d ¹	² D _{3/2}	1,55	1,73	1,8
V ⁺³	3d ²	³ F ₂	1,63	2,83	2,8
Cr ⁺³ , V ⁺²	3d ³	⁴ F _{3/2}	0,77	3,87	3,8
Mn ⁺³ , Cr ⁺²	3d ⁴	⁵ D ₀	0	4,90	4,9
Fe ⁺³ , Mn ⁺²	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5,92	5,92	5,9
Fe ⁺²	3d ⁶	⁵ D ₄	6,70	4,90	5,4
Co ⁺²	3d ⁷	⁴ F _{9/2}	6,63	3,87	4,8
Ni ⁺²	3d ⁸	³ F ₄	5,59	2,83	3,2
Cu ⁺²	3d ⁹	² D _{5/2}	3,55	1,73	1,9

1.3. Ferromanyetizm

Ferromanyetizm kendiliğinden mıknatıslanma olayıdır. Ferromıknatısların en iyi bilinen örnekleri Fe, Co ve Ni gibi geçiş elementleridir. Fakat diğer elementler ile geçiş ve nadir toprak elementler içeren alaşımlar da ferromanyetizm gösterirler. Böylece Gd, Dy gibi nadir toprak metalleri ve CrO₂ gibi yalıtkan olan geçiş metal oksiti uygun koşullar altında ferromanyetik olurlar.

Ferromanyetizm, kristalde uygun bir yönde moleküler manyetik momentlerin büyük bir kesrinin düzenlenmesini içerir. Bu olayın geçiş ve nadir toprak elementlerine sınırlanmış olması gerçeği, ferromanyetizmin bu malzemelerdeki tümüyle dolu olmayan 3d ve 4f kabuklarından ileri geldiğini göstermektedir.

Ferromanyetizm, ferromanyetik dönüşüm sıcaklığı veya basitçe Curie sıcaklığı olarak bilinen belli bir sıcaklığın altında görülür. Bu sıcaklık malzemenin cinsine bağlıdır. Fakat Tablo 1-2’de görüldüğü gibi büyüklük mertebesi 1000 K civarındadır.

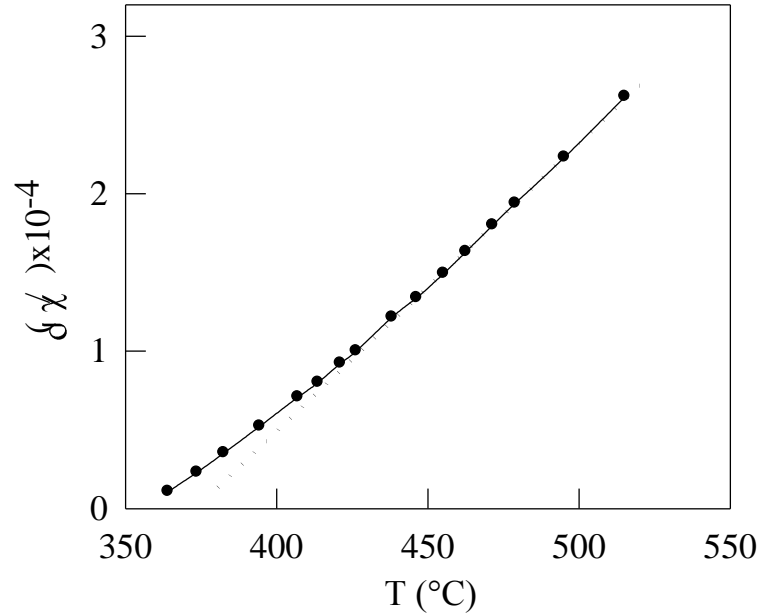
Curie sıcaklığının üzerinde, momentler geliş güzel yönlendirilmiş olup net mıknatıslanma sıfırdır. Bu bölgede madde paramanyetiktir ve alınganlık Curie - Weiss yasası olarak bilinen

$$\chi = \frac{C}{T - T_f} \quad (8)$$

şekilde verilir. C , Curie sabiti ve T_f de Curie sıcaklığıdır. Şekil 1-10, Curie - Weiss yasasının Ni'e uygulanabilirliğini göstermekte olup, dikkate değer sapmanın sadece Curie noktası yakınlarında görüldüğünü açıklamaktadır. Burada ρ kütle yoğunluğudur. Kesikli çizgi yüksek sıcaklık bölgesinden gelen uzatma çizgisini temsil eder

Tablo 1-2. Ferromanyetik malzemeler için Curie sıcaklığı, doyma mıknatıslanmaları (0 K'de) ve n_B (0 K'de) manyeton sayısıdır (Omar, 1975).

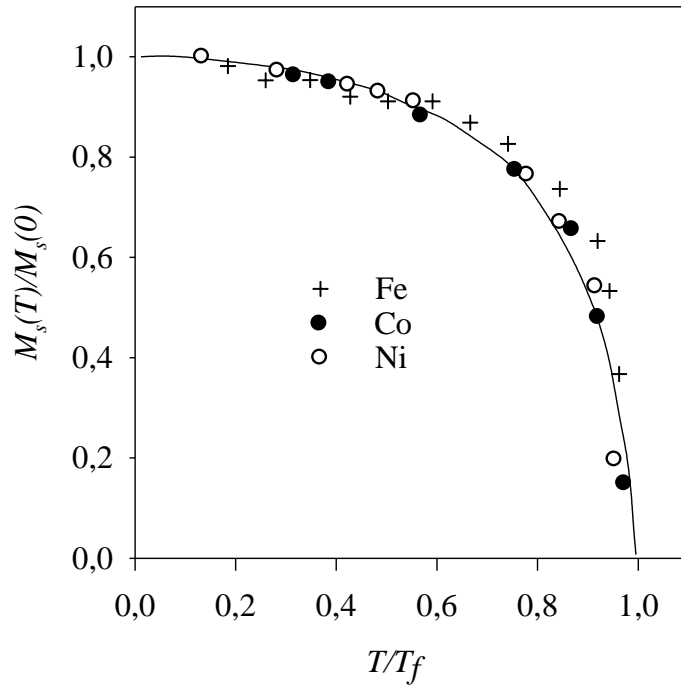
Madde	T_f (K)	M_s (amp/m)	n_B
Fe	1043	$1,74 \times 10^6$	2,22
Co	1403	1,45	1,72
Ni	631	0,50	0,54
Gd	289	2,01	7,10
Dy	105	2,92	10,10
CrO ₂	515	-	-
MnOFe ₂ O ₃	410	-	2,03
FeOFe ₂ O ₃	480	-	5,00
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ (YIG)	130	0,20	5,00



Şekil 1-10. 358 °C Curie noktasında, Ni'in gram başına düşen alınganlığın tersi, $1/\chi$ (Omar, 1975).

Denklem (8)'de sıcaklık, T_f 'ye doğru yaklaştıkça χ 'de bir anormal büyümenin meydana geleceğine dikkat edilmelidir. Bu, gelmekte olan bir ferromanyetik dönüşümü işaret eder.

$T < T_f$ sıcaklık bölgesindeki kendiliğinden mıknatıslanma, doyma mıknatıslanması olarak adlandırılır. Bu mıknatıslanma, sıcaklık düştükçe büyür (Şekil 1-11) ve $T = 0$ K'de maksimum değere ulaşır. Böylece, sıcaklık düşürüldükçe artan sayıda dipoller mıknatıslanma yönünde düzenlenmeye başlarlar. Tablo 1-2, değişik malzemeler için doyma mıknatıslanma değerlerini vermektedir.



Şekil 1-11. Fe, Co, Ni için T sıcaklığındaki doyma mıknatıslanmasının 0 K'deki değerine oranı, $M_s(T)/M_s(0)$ 'ın, T/T_f 'ye göre değişimi (Omar, 1975).

1.3.1. Moleküler Alan Teorisi

Ferromanyetik bölgede momentler kendiliğinden mıknatıslanırlar. Bu durum, mıknatıslanmayı meydana getirmek için bir iç alanın varlığına işaret eder. Burada Weiss'in yolu izlenerek bu alanın mıknatıslanma ile orantılı olduğu kabul edilecektir:

$$H_w = \lambda M \quad (9)$$

Buradaki λ Weiss sabitidir. Deneyle uyum sağlamak için, λ yaklaşık olarak 10^4 gibi değer alır. Bu alan moleküller arası etkileşmeden doğar ve *moleküler alan* olarak adlandırılır. λ Weiss sabiti ile T_f Curie sıcaklığını birbirine bağlayan ifade

$$\lambda = \left(\frac{kT_f}{\mu_0 N (g\mu_B)^2} \right) \quad (10)$$

bağıntısıyla verildiği gösterilebilir (Omar, 1975). T_f ölçülebilen bir büyüklük olduğundan, λ 'yı belirlemek mümkün olur. $T_f = 10^3$ K, $N = 10^{29}$ m⁻³ ve diğer sabitler için uygun değerler yerine konursa yukarıda ifade edilen $\lambda \cong 10^4$ olarak bulunur.

1.3.2. Moleküler Alanın Fiziksel Kaynağı

Moleküler alanın varlığı, komşu momentlerin birbirleriyle etkileştiğini ve bu etkileşmenin spinlere bağımlı olduğunu göstermektedir. İki moment arasındaki etkileşme enerjisi şöyle yazılabilir:

$$V_{değişim} = -J' \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \quad (11)$$

Burada s_1 ve s_2 iki spini¹ ve J' değişim sabitini göstermektedir. $V_{değişim}$ enerjisi olarak adlandırılır. Bu etkileşmenin, ferromanyetizmi doğurması için J' sabiti pozitif olmalıdır. Çünkü paralel spin hali yani $s_1 = s_2$, $-J's^2$ enerjisine sahiptir. Antiparalel spin halinde ise $s_1 = -s_2$, enerji $J's^2$ 'dir. Sonuç olarak sadece $J' > 0$ olması halinde önceki enerji terimi sonrakinden küçüktür.

J' değişim sabiti λ Weiss sabiti ile ilişkilidir. Dipolün sadece en yakın komşularıyla değişim etkileşimine girdiğini kabul edersek (J' sabiti dipoller arası mesafe ile çok çabuk azalır) dipoller için toplam değişim enerjisi $-zJ's^2$ 'dir. Burada z en yakın komşu sayısıdır. Bu, büyüklük olarak H_W moleküler manyetik alanın verdiği enerjiye eşdeğerdir.

¹ s_1 ve s_2 vektörleri, gerçek açısal momentuma $S_1 = s_1 \hbar$ ve $S_2 = s_2 \hbar$ eşitliği ile bağlıdır. Böylece s , S ile aynı yönde olan boyutsuz bir vektör olup, büyüklüğü $[s(s+1)]^{1/2}$ 'dir. Burada s açısal momentumun kuantum sayısıdır. J' sabitinin boyutu enerjidir. Burada boyutsuz spin vektörlerinin tanımı kolaylık olsun diye yapılmıştır.

$$zJ's^2 = (gs\mu_B)(\mu_0 H_W) \quad (12)$$

Burada $gs\mu_B$ manyetik momentin değeridir. H_W 'nin maksimum değeri Denklem (9)'a uygun olarak, $\lambda M(0) = \lambda Ngs\mu_B$ 'ye eşittir. Bu değer Denklem (12)'de yerine konursa şu denklem elde edilir:

$$J' = \frac{\mu_0 N (g\mu_B)^2}{z} \lambda \quad (13)$$

Beklenildiği gibi J' , λ ile orantılıdır. λ , moleküler alan büyüklüğünün bir ölçüsüdür ve de Curie sıcaklığıyla orantılıdır. Değişik sabitler için uygun sayısal değerler yerine konarak $J' \cong 0,1$ eV elde edilir. Bu, bir ferromanyetik kristalde iki komşu moment arasındaki değişim enerjisi için tipik bir değerdir.

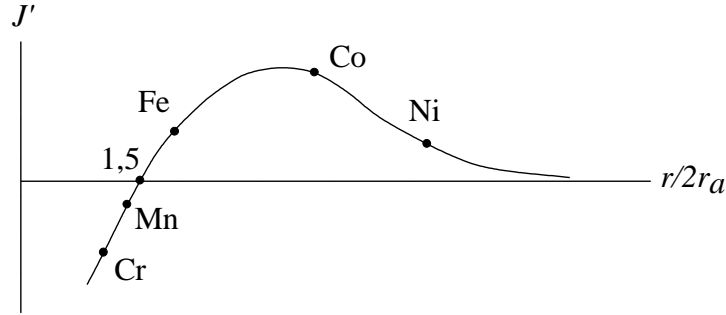
Denklem (11)'deki etkileşim enerjisinin kaynağı nedir? İleri sürülecek en doğal görüş dipol-dipol etkileşmesi olup $V_{12} \cong \mu_0 \mu_B^2 / r^3$ mertebesinde bir enerji verir. Burada r , dipoller arasındaki mesafedir. r için tipik bir değer yerine konulursa $V_{12} \cong 10^{-4}$ eV olarak bulunur. Bu da gözlenen değerden 3 mertebe (10^3) daha küçüktür. Böylece dipol-dipol etkileşmesi ferromanyetizm için yeterli değildir. Bu sebeple daha kuvvetli türde başka bir etkileşmenin varlığı araştırılmalıdır.

Probleme gerçekçi bir yaklaşım ilk defa Heisenberg tarafından yapılmıştır. Pauli dışarlama ilkesinin gereği olarak *spine bağımlı* olan kuvvetler ortaya çıkar. Çünkü bu ilkenin ifadesi spin terimini içermektedir. Coulomb kuvveti mertebesinde olan bu kuvvetler *değişim kuvvetleri* olarak adlandırılır². Örnek olarak hidrojen molekülü verilebilir. İki çekirdeğin Coulomb alanında hareket eden iki elektron vardır. Elektronların spinleri için mümkün olan iki düzenlenme vardır: Paralel ya da anti paralel. Elektronların spinleri paralel ise Pauli ilkesi, elektronların birbirinden uzak durmasını gerektirir. Spinler antiparalel ise elektronlar birbirine yaklaşarak dalga fonksiyonları önemli ölçüde çakışır. Bu iki tür düzenlenme farklı enerjilere sahiptir. Çünkü elektronlar birbirine yakın iken, kuvvetli Coulomb etkileşmesinin sonucu enerji artar. Bu faktör, tek başına

² Bu kuvvetlerle ilgili olarak *değişim* kelimesinin kullanılmasının sebebi, bu kuvvetlerin, elektronlar bir birinden ayırt edilemez şeklindeki bir kuantum ilkesini takip etmesidir. Böylece iki elektron yeni bir düzene sokulduğunda veya *değişim* işlemine uğratıldığında, sistemin gözlenebilir özelliklerinde bir değişiklik olmaz. Bu ilke, esas olarak Pauli dışarlama ilkesine eşdeğerdir.

düşünüldüğünde, paralel spin hali oluşturulmak istenir. Fakat bu faktörü karşılayan antiparalel düzenlemeyi hazırlayan diğer faktörler vardır. Hangi halin kendini göstereceği bu faktörlerin birbirine göre büyüklüğüne bağlıdır. Hidrojen molekülünde, taban hali anti paralel düzenlemeye karşılık gelir; yani manyetik olmayan durum. Bununla beraber, ferromanyetik malzemelerde bu durumun tersi gerçekleşir ve paralel düzenlenme daha düşük enerjiye sahiptir. Dikkat edilecek nokta, Pauli dışarlama ilkesinin momentler arasında spine bağımlı bir kuvvet ortaya çıkaracağıdır. Bu kuvvetin büyüklüğü $V_{12} \cong e^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$ şeklinde Coulomb etkileşmesi tarafından belirlenir. Bu da dipol-dipol etkileşmesinden çok daha etkilidir. Bunun, etkileşme için doğru bir merteye vereceği gösterilebilir.

Slater, ferromanyetizmin oluşabilmesi için bir kriter ortaya koymuştur. Kritik faktör $r/(2r_a)$ oranıdır. Buradaki r , atomlar arası mesafe ve r_a ise atom yarıçapıdır. Şekil 1-12, değişik geçiş metalleri için J' nin değerinin yukarıdaki orana göre değişimini vermektedir. Bu oran 1,5 değerini geçtiği zaman J' pozitif olmakta ve malzeme ferromanyetizm göstermektedir. Fe, Ni ve Co malzemeleri bu kriteri sağlamakta fakat Cr ve Mn ise sağlamamaktadır. Gerçekten bu son gruptakiler ferromanyetik özellik göstermezler.



Şekil 1-12. Geçiş elementleri için J' değişim sabitinin atomlar arası mesafeye göre değişimi (Omar, 1975).

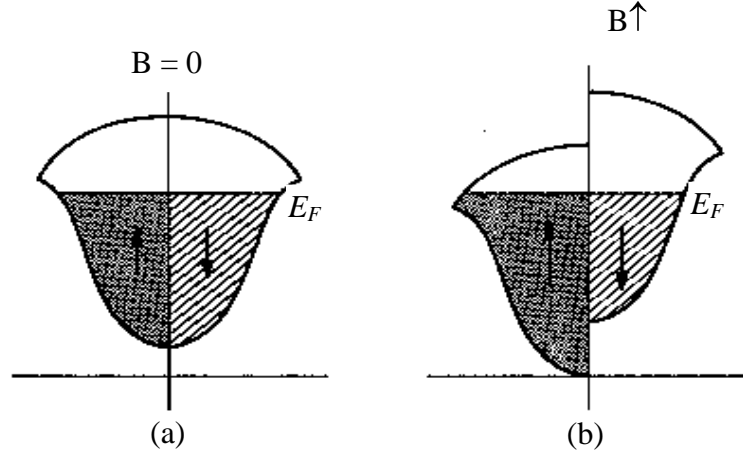
Slater'in kriteri, 3d kabuğunun, ferromanyetizmin kaynağındaki önemini vurgular. Bu kabuğun yarıçapının küçük olması gerçeği bu olayın görülmesinde çok önemli bir rol oynar. Benzer bir yorum, ferromanyetizm gösteren nadir toprak metallere 4f kabuğuna da uygulanır.

1.3.3. Ferromanyetizmin Band Modeli

Yalıtkanlardaki ferromıknatıslığı tartışırken kullanılan model metallere doğrudan uygulanmaz. Bu model, elektronların örgü konumları etrafında bağlı (Localized) kaldığını kabul eder. Halbuki metallerdeki elektronlar yerel olmayıp (delocalized) tüm kristal içine uzanırlar: Böyle elektronların manyetik özelliklerini tanımlamak için Stoner tarafından hareketli-elektron modeli (itinerant-electron model) geliştirilmiştir.

Şimdi hareketli elektron modelini tanıtmakta yarar vardır. Sözü edilen elektronlar 3d bandını işgal ederler (Bu band, 4s ile çakışır fakat 4s bandı ferromıknatıslığa katkıda bulunmadığından şimdiki tartışmada üzerinde durulmamıştır).

Şekil 1-13 (a) bu bandın, yukarı ve aşağı mümkün olan iki tür spin yönlenmesini temsil eden iki alt banda bölündüğünü göstermektedir. Şekil 1-13 (a)'da görülen manyetik olmayan halde, iki alt band eşit olarak işgal edilmiş olup net mıknatıslanma sıfırdır.



Şekil 1-13. Hareketli modelde mıknatıslanma süreci

Şimdi bir değişim etkileşmesinin varlığı dikkate alınsın. Bu, momentlerin yukarıya doğru yönlenmeleri şeklinde bir etki yapacaktır. Böylece, enerjilerini düşürmek için, elektronlar, aşağı yöndeki durumdan yukarı yönlü olan duruma doğru geçiş yaparlar. Bu durum gerçekleştiğinde net bir mıknatıslanma oluşur ve iki alt bandın enerjileri artık eşit değildir. Şekil 1-13 (b)'de görüldüğü gibi aşağı yönlü alt band, yukarı yönlü alt banda göre yukarıya doğru yer değiştirmiştir. Bileşke mıknatıslanma, ferromıknatıslıkta gözlenen doyma mıknatıslanmasıdır. Bu mıknatıslanmanın büyüklüğü, alt bandların birbirine göre

yer değiştirmesine bağlıdır. Bu da, değişim etkileşmesinin büyüklüğüne ve bandın biğimine bağlıdır.

Bu kavramları nicel olarak ifade etmek bilgi vericidir. Bir elektron, momentini ters döndürdüğünde $(1/2)BM = (1/2)(\mu H_W)M = (1/2)\mu_0\lambda M^2$ kadar bir değişim enerjisi kaybeder. Burada H_W moleküler alandır (z enerjii hesaplandığı için $1/2$ çarpanı gelmiştir). Bir elektronun spininin yön değiştirmesi durumunda $M = 2\mu_B$ 'dir. Çünkü elektron, momentini $-\mu_B$ 'den $+\mu_B$ 'ye çevirmiştir. Böylece enerji kaybı $(1/2)\mu_0\lambda(2\mu_B)^2 = 2\mu_0\lambda(2\mu_B)^2$ olur. İlk bakışta, tüm aşağı yönlü elektronların momentleri ters döndükleri zaman, sistemin, en düşük enerjili hali gerçekleştireceği ve böylece sistemin tümüyle yukarı yönlü mıknatıslanacağı beklenir.

Bununla beraber gerçek böyle değildir. Şekil 1-13 (b)'de görüldüğü gibi yer değiştiren elektronlar kinetik enerji kazanırlar ve bandın dibinden uzakta bulunurlar. Bu sebeple bir elektronun geçiş yapabilmesi için değişim enerjisindeki azalma miktarı kinetik enerjideki artmadan büyük olmalıdır. Değişim enerjisindeki azalma yukarıda hesaplandı. Kinetik enerjideki artma da şöyle tahmin edilebilir: Fermi seviyesine yakın n tane elektronun aşağı yönlü alt bandtan yukarı yönlü alt banda geçtiğini kabul edelim. Yukarı yönlü alt bandta E_F 'nin üzerinde işgal edilmiş ΔE enerji bölgesi, $n = 1/2 g(E_F)\Delta E$ ile verilir. Burada $g(E_F)$ Fermi seviyesindeki durum yoğunluğudur [$g(E_F)$, her iki spin yn dikkate alınarak tanımlanmış olduğundan ve burada sadece yukarı yönlü alt bandla ilgilendiğinden dolayı $1/2$ çarpanı ifadede yer almıştır]. Bir elektronun geçişi için, $n = 1$ ve buradan kinetik enerji kazancı $\Delta E = 2/g(E_F)$ 'dir. Bu sebeple ferromanyetizm şartı aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

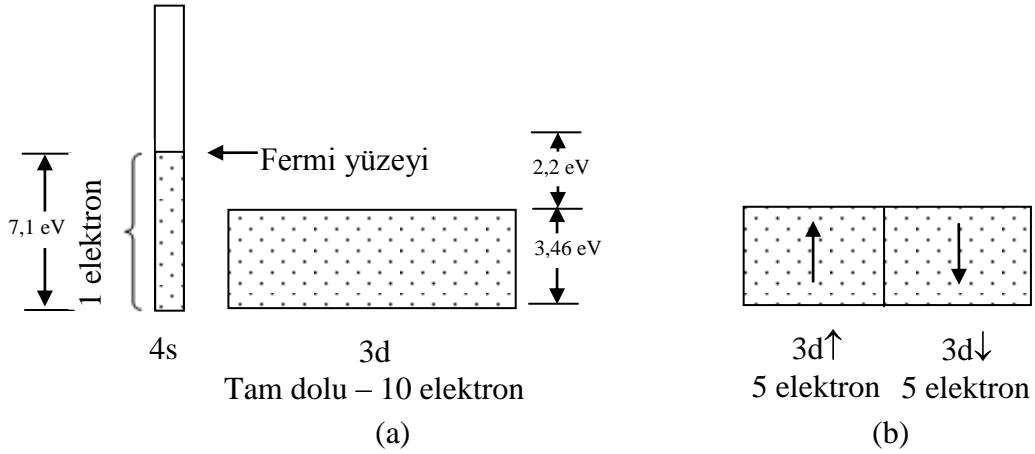
$$2\mu_0\lambda\mu_B^2 > \frac{2}{g(E_F)} \quad (14)$$

Bunun sağlanabilmesi için değişim sabiti büyük olmalıdır. Bu durum ise küçük, yarıçaplı atomik kabuğu gerektirir (Bakınız Şekil 1-12). Aynı zamanda $g(E_F)$ 'nin büyük olması gereği, dar bir bandı gerektirir. Kabuğun yarıçapı küçüldükçe dalga fonksiyonlarının çakışması daha az olacak, buradan dar bir banda sahip olunacağından yukarıda belirtilen istekler birbiriyle uyulaacaktır. Bu şartlar Fe, Co ve Ni'in 3d; Gd ile Dy'un 4f bandı tarafından sağlanır.

Büyük bir $g(E_F)$ 'nin ferromıknatıslığı teşvik edeceği aşağıdaki düşünce tarzından da

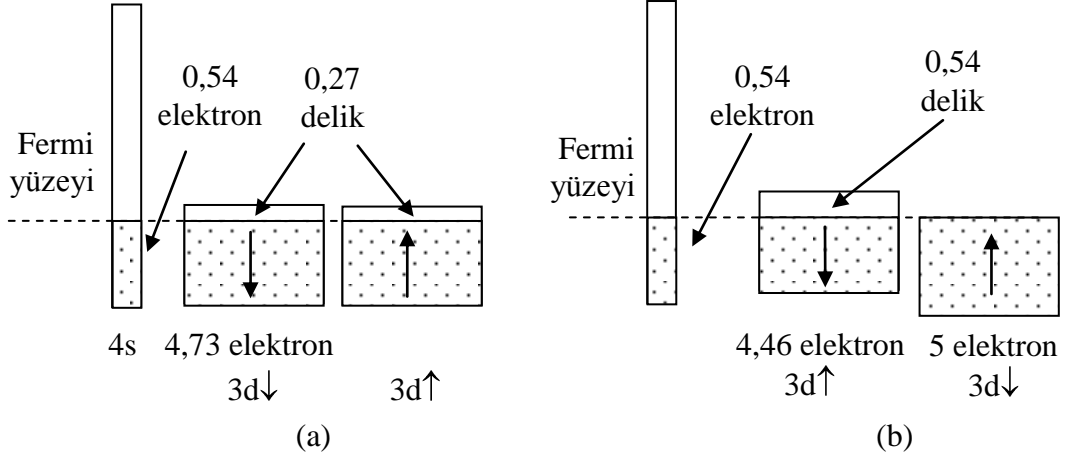
anlaşılmaktadır: $g(E_F)$ büyük olduğu zaman, band, küçük bir enerji bölgesinde çok sayıda elektronu yerleştirebilir. Böylece momentini ters çeviren elektronun kazanacağı kinetik enerji küçüktür. Fakat $g(E_F)$ küçük olduğu zaman, band, 4s bandı gibi, esas olarak düzdür ve kinetik enerjideki kazanç çok büyüktür. Bu durum böyle bir bandta ferromanyetizmi yok eder.

Fe, Co, Ni geçiş metallerinin ferromanyetizması band elektron modeliyle açıklanır. Bu yaklaşım Şekil 1-14 ve Şekil 1-15'te açıklanmıştır. Ferromanyetik olmayan bakır için 4s ile 3d bandları arasındaki ilişki Şekil 1-14'te gösterilmiştir. Bakırdan bir elektron koparıldığında, 3d bandında bir delik olasılığına sahip nikel yapısı elde edilir. Şekil 1-15 (a)'da gösterilen nikelin band yapısında $T > T_c$ bölgesinde, bakıra kıyasla 3d bandından $2 \times 0,27 = 0,54$ kadar bir elektron kesri, 4s bandından 0,46 elektron kesri alınmıştır.



Şekil 1-14. (a) Metalik bakırda 4s ve 3d bandlarının şematik gösterimi, (b) Bakırda dolu 3d bandının, spinleri zıt iki alt band olarak gösterimi

Şekil 1-14 (a)'da 3d bandı atom başına 10 elektron içerir ve bakırda tamamen doludur. 4s bandında iki elektron bulunabilir ve yarı doludur, çünkü dolu 3d bandı dışında bir tane valans elektronu vardır. Şekil 1-14 (b)'de ise her bandta beş elektron bulunur. Her iki alt band tamamen dolu olduğundan d bandında net spin (ve dolayısıyla net mıknatıslanma) sıfır olur.



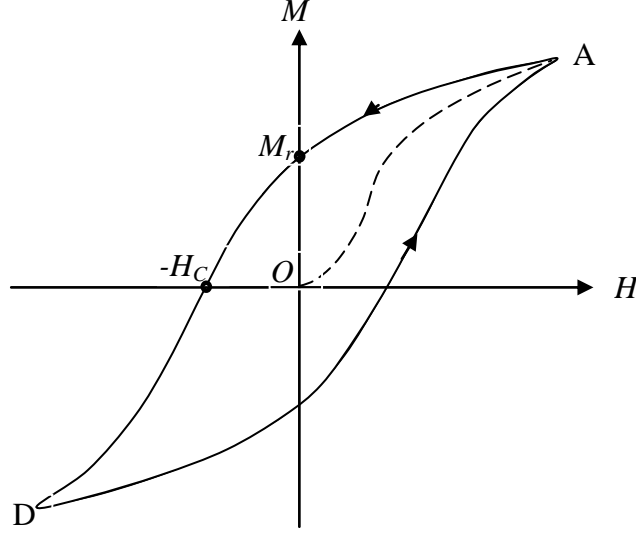
Şekil 1-15. (a) Nikelde Curie sıcaklığı üstünde band yapısı, (b) Nikelde mutlak sıfırda band yapısı

Şekil 1-15 (a)'da $3d\downarrow$ ve $3d\uparrow$ bandlarında eşit sayıda delik olduğundan net manyetik moment sıfır olur. Şekil 1-15 (b)'de ise $3d\uparrow$ ve $3d\downarrow$ band enerjileri, değişim etkileşmesi nedeniyle birbirinden ayrılırlar. $3d\uparrow$ tamamen dolu, $3d\downarrow$ bandı ise 4,46 elektron ve 0,54 delik içerir. 4s bandı her iki spin yönünde eşit sayıda elektron içerdiğinden, bu band iki bölge olarak gösterilmemiştir. Atom başına 0,54 μ_B 'lik net manyetik moment, $3d\uparrow$ bandının $3d\downarrow$ bandına göre doluluk farkından kaynaklanır. Mıknatıslanmanın, $3d\downarrow$ bandındaki 0,54 delikten kaynaklandığını belirtmek alışılmış hale gelmiştir. Ferromanyetik olan nikelde mutlak sıfırda atom başına $n_B = 0,60$ Bohr manyetonu bulunur. Elektronun yörünge hareketinden kaynaklanan manyetik moment katkısı da hesaba katılırsa, atom başına 0,54 elektron, tercihli bir yönde spin yönelimine sahiptir (Kittel, 1996).

1.4. Mıknatıslanma Süreci

Ferromanyetik bir numune genellikle mıknatıslığı giderilmiş (demagnetized) halde bulunur. Numuneyi mıknatıslamak için bir dış alan uygulanmalıdır. Şekil 1-16, dış alan artırıldıkça mıknatıslanma sürecinin oluşumunu açıklamaktadır. Başlangıç noktasından hareket ederek M mıknatıslanması önce yavaş olarak artar, fakat alan artırıldıkça M 'deki artma da hızlanır ve sonunda A noktasında doyma değerine ulaşır. Şimdi alan azaltılırsa yeni eğri, OA ilk şeklini takip etmeyecek ve şekilde görülen AD eğrisi çizilecektir. Alan sıfıra getirildiği zaman bile, artık mıknatıslanma olarak bilinen M_r mıknatıslanması kendini hala hissettirecektir. Mıknatıslanmayı tümüyle yok etmek için

gidergen kuvvet (coercive force) denilen negatif $-H_k$ alanı gereklidir. Açıkça numune bir histerezis göstermekte ve H alanı periyodik olarak yön değiştirirse, mıknatıslanma eğrisi Şekil 1-16'daki histerezis halkası adını alan sürekli çizgiyle çizilmiş değişimi gösterecektir.



Şekil 1-16. Bir ferromıknatısta histerezis halkası

Histerezis, sistemde enerji kayıplarının varlığını ima eder. Bu kayıplar halkanın alanıyla orantılıdır. Bu, M 'de dM kadarlık bir artma olursa sistem (birim hacim) tarafından soğurulan enerjinin $\mu_0 H dM$ olduğuna dikkat edilerek gösterilebilir. Bunun kapalı halka üzerinden integrali alınır, toplam kayıp $E = \mu_0 \oint H dM$ ifadesiyle şekilde bulunur. Bu da μ_0 çarpanı dışında gerçekten halkanın alanıdır. Mıknatıslanma nasıl gerçekleşmiştir? Mıknatıslığı giderilmiş (demanyetized) halden başlayarak alan artırıldıkça mıknatıslanması alana paralel olan bölgeler (domains), diğerlerine kıyasla enerji bakımından daha uygun düşerler ve daha az uygun olan bölgelerin zıddına bunlar büyümeye devam ederler. Küçük bir manyetik alan için bu büyüme tersinirdir. Alanın uygulanması kaldırılınca numune başlangıçtaki mıknatıslığı giderilmiş hale döner. Büyük manyetik alan için bölgenin büyümesi tersinir olmayan hale dönüşür ve bir miktar mıknatıslanma, alan tümüyle sıfıra getirilse bile, kendini gösterir.

1.5. Değiş - Tokuş Etkileşmesi

Düşük sıcaklıklarda, pek çok paramanyetik malzemenin bir manyetik alan uygulandığında sınırlı bir mıknatıslanmaya sahip oldukları gözlenir. Bu *kendiliğinden mıknatıslanma* sürekli dipol momentlerin yönlenmesinden kaynaklanır ve her bir dipolün diğer dipollerin yöneldiği doğrultudan haberdar olduğunu gösterir. Bu haberdar olma, momentler arasındaki etkileşmelerden ortaya çıkar. Dipollerin yöneldiği bir duruma geçiş katı içinde düzenin derecesindeki bir artışı ve bu nedenle entropide azalmayı temsil eder. Manyetik düzenin en basit türü, bütün momentlerin, ani mıknatıslanmaya, eşit olarak katkı getirdikleri *ferromanyetik* düzendir. Dipollerin yarısı bir doğrultuda diğer yarısı zıt doğrultuda düzenlendikleri için *antiferromıknatısların* düzenlenmesinde ani mıknatıslanma yoktur. Ferrimıknatıslarda birbirini sıfırlamayan zıt olarak yönelmiş momentler vardır ve bu nedenle net bir ani mıknatıslanma vardır.

Dipoller arasındaki manyetik etkileşme, manyetik düzenlenmeden sorumlu olamayacak kadar küçüktür. Bu durum, $r = 3\text{Å}$ aralıklı μ_B büyüklüğündeki iki moment arasındaki manyetik etkileşmeye bakılarak anlaşılabilir. Bir momentin yerinde, ötekenden ileri gelen B alanı $\mu_0\mu_B/4\pi r^3$ mertebesinde; böylece etkileşme enerjisi

$$\Delta E \sim \mu_B B \sim \frac{\mu_0 \mu_B^2}{4\pi r^3} \sim \frac{10^{-7} \times 10^{-46}}{3 \times 10^{-29}} \sim 3 \times 10^{-25} \text{ J} \sim -2 \times 10^{-6} \text{ eV} \quad (15)$$

olarak tahmin edilebilir. Bu enerji, 0,03 K mertebesindeki bir sıcaklıkta, $k_B T$ 'ye eşittir. Rastgele ısıl düzensizlik halinde, bu sıcaklığın üzerindeki bir sıcaklık değeri, manyetik momentlerin yönelmesini bozmak için yeterli olurdu. Pek çok ferromıknatıslar 1000 K mertebesindeki sıcaklıklarda, kendiliğinden mıknatıslanma değerini koruyarak, çok daha kuvvetli bir etkileşmenin varlığını işaret ederler. Buradaki etkileşmenin, elektronların birbiriyle ve katıdaki çekirdeklerle elektrostatik etkileşmelerinden ileri gelmesi daha büyük bir olasılık olarak gözükmektedir. *Değiş-tokuş*, iki elektronun elektrostatik etkileşme enerjisinin manyetik momentlerinin bağlı yönelimine bağlı olabilecekleri bir mekanizma sağlar.

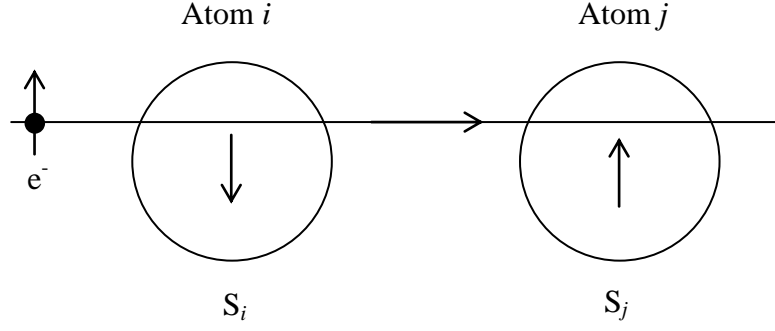
Burada *değiş-tokuş* etkileşmesinin nitel bir açıklaması yapılacaktır. Bu etkileşme, iki elektronun dalga fonksiyonun, uzay ve spin olmak üzere tüm elektron koordinatlarının, *değiş-tokuşu* sırasında, antisimetrik olma zorunluluğu gerçeğinden kaynaklanmaktadır:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1 : \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2 : \mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1) \quad (16)$$

Buradan her iki elektronun koordinatları özdeş oldukları zaman, ($\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1 = \mathbf{s}_2$), dalga fonksiyonun sıfır olacağı sonucu ortaya çıkar. Bu nedenle, uzayda aynı noktada aynı spinli iki elektron bulunma olasılığı sıfırdır. Dalga fonksiyonun antisimetrik olması, bu nedenle paralele spinli elektronları birbirinden uzak tutma eğilimindedir. Böylece, paralel spinler için Coulomb itme enerjisi ($e^2 / 4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|$)'nin beklenen değeri, antiparalel spinler için beklenen değerden daha küçüktür. Bu enerji, değiş-tokuş enerjisidir ve $-2J \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ biçiminde temsil edilebilir; bu büyüklük, paralel spin durumunun $2J$ olan Coulomb enerjisine karşılık gelir. Bu da antiparalel spin durumunun enerjisinden daha küçüktür.

Bu tartışma, J 'nin pozitif olduğunu ve spinlerin ferromanyetik (paralel) yönelmesinin tercih edildiğini vurgular. Aynı atomdaki elektronlar arasındaki değiş-tokuş etkileşmeleri Hund'un birinci kuralını açıklar. Farklı atomlardaki iki elektron arasındaki Coulomb etkileşmesi, dalga fonksiyonunun antisimetrisinden dolayı, bunların bağlı spin yönelimine de bağlıdır, ancak değiş-tokuş enerjisi, J , atomlar arasındaki uzaklığın artmasıyla hızla düşer; $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ bölgesi artık çok önemli değildir. Böylece J 'nin pozitif olduğu düşüncemiz artık uygulanmaz. En yakın komşular için negatif bir J değeri, antiparalel spinleri ve böylece antiferromanyetik düzenlemeyi tercih eder.

Yukarıda tanımlanan değiş-tokuşun türü, doğrudan değiş-tokuş olarak bilinir. Komşu atomlardaki 4f dalga fonksiyonlarının üst üste binmesi az olduğu için doğrudan değiş-tokuş, nadir-toprak metallerdeki manyetik düzenlemeyi açıklayamaz. Başka değiş-tokuş türleri de vardır. Nadir toprak elementlerindeki önemli mekanizmanın Şekil 1-17'de gösterilen dolaylı değiş-tokuş süreci olduğuna inanılır. Dolaylı değiş-tokuş da, spinler arasında $-2J \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ biçiminde bir bağlaşıma götürür; burada J 'nin işareti dönüşümlü olarak değişir ve atomlar arası uzaklık artarken büyüklüğü de azalır.



Şekil 1-17. Dolaylı değiş-tokuş etkileşmesi

Bir iletim elektronu spininin kutuplanmasının doğrultusu, i atomunun manyetik momenti ile doğrudan değiş-tokuş etkileşmesi sebebiyle etkilenir. j atomu bu durumda iletkenlik elektronlarının kutuplanmasının hisseder ve böylece i atomu ile dolaylı olarak etkileşir.

Uygulamada, katıda pek çok atom ve genellikle her bir atomda da birden fazla manyetik elektron vardır. Yukarıdaki biçimde bir değiş-tokuş etkileşmesinin, bazı kuşku varsayımları içermesi nedeniyle, tüm katının değiş-tokuş enerjisinin Heisenberg Hamiltoniyenine aşağıdaki biçimde dönüştürülmesi oldukça zor bir iştir:

$$H = -\sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (17)$$

Burada $-2J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ terimi, i ve j atomlarından gelen katkıdır. $\hbar \mathbf{S}_i$ ve $\hbar \mathbf{S}_j$, i ve j atomlarındaki elektronların toplam açısal momentumlarıdır (Burada görülen 2 çarpanı Denklem 17'de gözükmemektedir. Bunun nedeni, her bir etkileşmenin iki defa sayılmasını önlemektir. Değiş-tokuş enerjisinin iki atom arasında eşit olarak paylaşıldığı düşünülüyor).

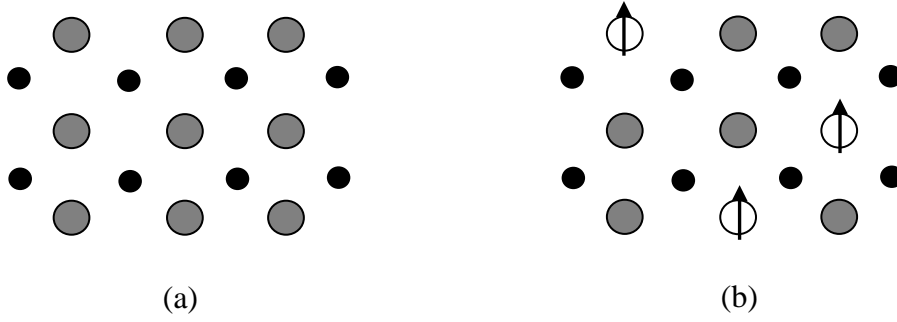
1.6. Seyreltik Manyetik Yarıiletkenler

Elektronik ve fotonik yarıiletken cihazlar, fonksiyonlarını yerine getirmek için elektronların ve deliklerin yüklerini kullanmaktadır. Nispeten yeni bir çalışma alanı olan yarıiletken spintronik malzemeler, yüke ek olarak, yük taşıyıcılarının spinlerini de kullanmayı ve bu spin durumlarını kontrol ederek ultra düşük güç tüketimi, yüksek hızlı hafıza, mantık ve fotonik cihazların imali için düşünülmektedir. Bu tür cihazların çalışması, pratikte 300 K (oda sıcaklığı)'in üzerinde bu özelliklere sahip malzemelerin varlığıyla mümkündür.

Elektronun yükü, kütlesi ve spini mevcut olan bilgi teknolojisinin temelini oluşturur. Bilgiyi işlemede kullanılan yarıiletkenden yapılmış entegre devreler ve yüksek frekanslı cihazlarda yalnızca elektronun yükü kullanılırken; bilgiyi depolama işleminde, ferromanyetik metallerdeki elektronların spini (manyetik kayıt için) kullanılmaktadır (Ohno vd., 2002; Pearton vd., 2003). Fakat geleceğin teknolojisi, manyetizmayı ve yarıiletkeni tek bir cihazda toplayarak, elektronun yüküyle beraber spinini de kullanarak hem bilgiyi işlemeyi hem de bilgiyi depolamayı amaçlamaktadır. Böylece aynı cihazda, hem bilgi depolanabilecek hem de işlenebilecektir. Bu tür cihazlara “Spintronik cihazlar” adı verilir (Sarma, 2001). Bu durum şimdiye kadar gerçekleştirilemedi; çünkü entegre devrelerde, transistorlerde ve lazerlerde kullanılan silisyum ve galyum arsenür gibi yarıiletkenler manyetik değildir.

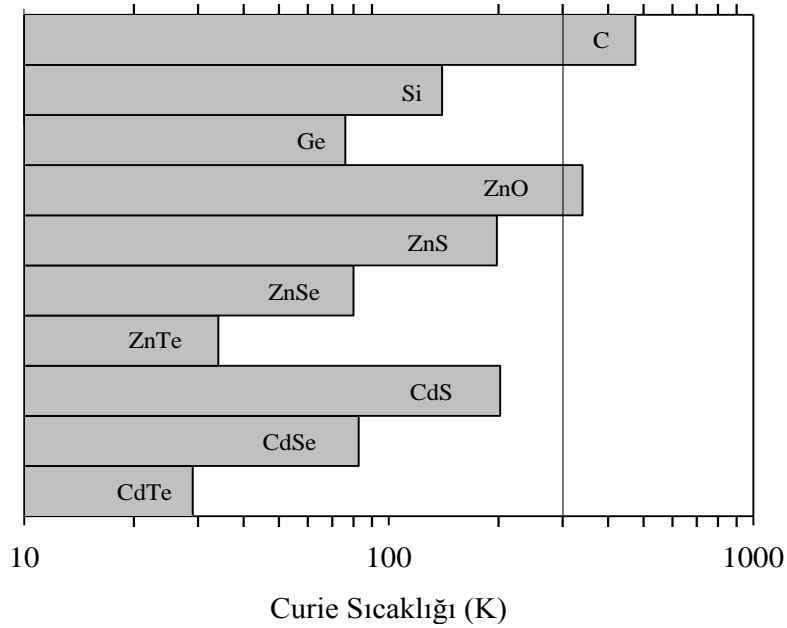
Bazı manyetik etkileşmelerde karakteristik uzunluklar ~ 1 nm mertebesinde olduğu için spintronik olaylar nanoteknoloji ile doğal ilişkilidir. Spintronik aygıtların düşük güç tüketimine sahip olmaları, bu aygıtların son derece yüksek paketleme yoğunluklarına sahip hafıza elemanları üretimine yol açacağı beklenmektedir.

Ferromanyetik yarıiletken (spintronik) elde etmenin bir yöntemi, yarıiletkene 3d geçiş elementlerinden olan Cr, Mn, Fe, Co ve Ni gibi manyetik iyonlar katma işlemidir. Bu yöntemle üretilen ferromanyetik yarıiletkenlerde örgünün bir kısmına, yerdeğiştirmeli olarak, manyetik atomlar yerleşir (Şekil 1-18 a). Bu şartlarda düşük manyetik iyon konsantrasyonuna sahip hazırlanmış yarıiletkene *seyreltik manyetik yarıiletken* (DMS) denir (Furdyna vd., 1988).



Şekil 1-18. (a) Manyetik iyon içermeyen yarıiletken, (b) Seyreltik manyetik yarıiletken

DMS ile ilgili yapılan çalışmaların çoğu (Ga,Mn)As ve (In,Mn)As üzerine yoğunlaşmıştır. Fakat moleküler demet epitaksi (MBE) tekniği ile büyütülen tek fazlı örneklerdeki en yüksek Curie sıcaklığının (T_c) ~ 35 ile 172 K arasında olduğu bulunmuştur (Koshihara vd., 1997; Nazmul vd., 2003). Oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösteren örneklerin araştırılması, Dietl ve arkadaşlarının ZnO ve GaN'ın Mn ile katkılandırılması sonucunda ferromanyetik özellik kazanacağını vurgulayan teorik öngörüsünden sonra hız kazanmıştır (Dietl vd., 2000). Şekil 1-19 % 2,5 Mn içeren IV. Grup elementleri ve %5 Mn içeren II-VI grubu p-tipi yarıiletken bileşiklerde hesaplanan Curie Sıcaklıklarını göstermektedir (Dietl vd., 2000; Dietl vd., 2001).



Şekil 1-19. % 2,5 Mn içeren IV. Grup elementlerinde ve %5 Mn içeren II-VI grubu p-tipi yarıiletken bileşiklerde teorik olarak hesaplanan Curie Sıcaklıkları (Dietl vd., 2000; Dietl vd., 2001).

Bu gelişmeden sonra, pek çok araştırmacılar katkıli yarıiletkenlerde oda sıcaklığı ferromanyetizmi gözlemişlerdir. Fe, Co ve Ni gibi ferromanyetik atomlarla katkılandırılmış yarıiletkenler üzerinde önemli ölçüde araştırmalar yapılmıştır. Bu tür sistemlerde ilgilenilen nokta, ferromanyetik düzenlenmenin, Co katkıli TiO_2 ve ZnO'te Co metalik çökeltilerinin bir sonucu olup olmadığı üzerinde yoğunlaşmıştır (Stampe vd., 2002; Chambers, 2003; Kim vd., 2002). Bu sistemlerde ferromanyetik düzenlenmenin gerçek mekanizması hakkında kesin bir görüşe henüz varılamamıştır.

Elektron ve spin durumlarını kontrol etmek için farklı fiziksel büyüklükler ölçülmelidir. Elektriksel özellikler; elektriksel iletkenlik, taşıyıcı hareketliliği, gerilim profili ve elektrik akımı tarafından karakterize edilir. Spin özellikleri ise mıknatıslanma, manyetik rezonans frekansları ve spin durulma zamanları ile karakterize edilir. Elektronik aygıtlar çoğunlukla voltaj uygulayarak ayarlanırken, bir spin durumunu ayarlamak için manyetik alan kullanılır. Voltaj uygulamanın aksine manyetik alan yerel olarak uygulanamaz. Bu gibi sebeplerle spintronikler, değişik türde spintronik malzemeler için, karmaşık çözümler gerektirir.

Yük ile karşılaştırıldığında, spini kullanmanın üstünlüğü, spinin dıştan uygulanan manyetik alan tarafından yönlendirilebilmesidir. Bu özellik ise manyetik depolama teknolojisinde halen kullanılmaktadır. Spinin bir diğer önemli özelliği ise uzun koherent veya durulma zamanına (elektron momentumunun değişim (decay) süresi olan birkaç 10^{-15} s ile kıyaslandığında çok büyük olan nanosaniye mertebesinde) sahip olmasıdır. Bir spin durumu oluşturulduğunda, spin, bu durumu koruması için uzun bir zamana sahiptir; halbuki kusurlarla, safsızlıklarla veya tekrar birleşmeler yoluyla gerçekleşen saçılmalar sebebiyle elektronun yük durumları kısa zamanda değişir (decay) (Sarma S. Das, (2001). Bu karakteristik özellikler, aygıt geliştirmekte yeni fırsatlar doğurur: Aygıtların çok daha küçük, daha az enerji harcayan ve elektron-yüküne dayalı sistemlerde mümkün olmayan hesaplama yöntemlerinin belli türleri için daha güçlü olmaları. Taşıyıcı spinlerinin enjeksiyonu, transferi ve algılanmaları oda sıcaklığının üzerinde gerçekleştirilirse, elektronik ve fotonik için yeni fırsatlar ortaya çıkar (Chambers, 2002).

1.7. Literatür Taraması

Çinkosülfür (ZnS), II-VI grubuna ait doğrudan geçişli yasak enerji aralığına sahip olup hem kübik ve hem de hegzagonal (wurtzite) yapıda kristalleşir. ZnS, geniş yasak enerji aralığına (oda sıcaklığında 3,7 eV) sahip olmasından dolayı, görünür bölgede ışık yayan diyotlarda kullanılır. Ayrıca bu malzemenin optik geçirgenliğinin (\cong %75) ve kırılma indisinin (2,35) büyük olmaları, dielektrik filtre ve reflektör olarak kullanılmasına da imkan verir (Ruftimer vd., 1989; Ledger vd., 1979).

Yarıiletken ince film üretim tekniği bu malzemelerin karakteristik özelliklerini etkilemektedir. Dolayısıyla bu malzemelerden yapılan cihazların performansı ince film üretim tekniğine ve buradan da filmlerin mikroyapılarına bağlıdır. ZnS ince filmleri farklı tekniklerle üretilmektedir. Bunlardan birkaçı, “Moleküler Demet Epitaksi” (MBE) (Tamomura, 1990), “Kimyasal banyoda çökeltme” (CBD) (Göde 2011), “Fiziksel buharda çökeltme” (Thermal evaporation) (Lu vd., 2008), “Kimyasal püskürtme” (Spray Pyrolysis) (Elidrissi vd., 2001; Ashour vd., 1994) örnek olarak verilebilir. Bu yöntemler arasında kimyasal püskürtme yöntemi en kolay ve ucuz olanıdır.

Manyetik özellik kazanabilen ZnS, ZnSe, ZnTe, gibi geniş yasak enerji aralıklı II-VI yarıiletken bileşiklerinin elektronik yapısı hakkındaki çalışmalar son yıllarda büyük ölçüde artmıştır. Bunun sebebi bu maddelerin, spektrumun mavi-yeşil bölgesinde çalışan ZnSe tabanlı yarıiletken lazerlerin imalinde kullanılmaları ve ayrıca yüksek Curie sıcaklığına sahip ferromanyetik özelliğe sahip olmalarıdır. 3d elementleri ile yapılan katkılama, bu bileşiklerin optik özelliklerini değiştirmekte ve 3d iyon durumlarının enerji konumlarına ve bunların ana kristal bandlarına olan etkisine bağlı olarak manyetik olaylara sebep olur (Dietl, 2002). Bu sebeple 3d seviyelerinin konumlarını bilmek çok önemlidir. II-VI yarıiletkenlerinde değerlik bandına veya iletim bandına göre 3d safsızlık seviyelerinin konumları, optik soğurma deneyleriyle belirlenmiştir (Zunger, 1986). Mn katkılanmış ZnS:Mn, ZnSe:Mn, CdTe:Mn gibi II-VI bileşikleri için 3d Mn safsızlık seviyelerinin konumları, fotoelektron spektroskopisinden faydalanarak, değerlik bandının 2–3 eV kadar aşağısında yerleşmiş olduğu bulundu (Ley vd., 1987; Galakhov vd., 1994). Optik verilere göre Co 3d safsızlık seviyelerinin, yasak enerji aralığında yerleşmiş olduğu gözlemlendi (Zunger, 1986). Ayrıca ZnS:Co’da Co 3d safsızlık seviyeleri, x-ışınları emisyonu ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi yardımıyla doğrudan gözlenmektedir. Bu iki yöntem

birlikte kullanılırsa, değerlik bandının kenarlarına göre Co 3d durumlarının belirlenmesi mümkün olur.

Oda sıcaklığında ferromanyetik davranış gösteren geçiş elementi katkılı ZnO yapısı birçok araştırmacı tarafından detaylı bir şekilde incelendi (Reddy vd., 2009; Bhatti vd., 2008; Liu vd., 2008). Ancak geçiş metali katkılı ZnS yapısının manyetik özelliklerini inceleyen çalışmaların sayısı oldukça azdır. Sarkar ve arkadaşları, Mn konsantrasyonunun ZnS nanokristalleri üzerine etkisini araştırdılar. Mn^{+2} iyonlarının Zn^{+2} iyonları yerine yerdeğiştirmeli olarak girdiğini ifade ettiler. %1,5 üzeri Mn konsantrasyona sahip ZnS nanoparçacıkların 30 K sıcaklığı altında ferromanyetik düzenlenmeye sahip olduğunu buldular (Sarkar vd., 2007). Lakshmi ve arkadaşları, % 2 ve % 4 Mn katkılı ZnS nanokristal ürettikler. Ürettikleri örneklerin kübik yapıya sahip olduğunu buldular. Örgü parametresini ve yasak enerji aralığını sırasıyla 5,409 Å ve 3,9 eV olarak hesapladılar. %2 katkılı örnekte oda sıcaklığında ferromanyetizm gözlediler (Lakshmi vd., 2009). Sambasivama ve arkadaşları $x = 1, 2$ ve 3 olmak üzere kübik yapıya sahip $Zn_{1-x}Co_xS$ biçiminde nanoparçacıkları ürettikler. Co katkısının nanoparçacıklar üzerine etkisini araştırdılar. Co katkı miktarının artmasıyla yasak enerji aralığının arttığını buldular. Katkılı örneklerde oda sıcaklığında ferromanyetik davranış gözlediler. Co konsantrasyonunun artmasıyla mıknatıslanmanın arttığını tespit ettiler (Sambasivama vd., 2009). Lu ve arkadaşları, termal buharlaştırma tekniği ile, oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösteren Co katkılı ZnS nanotel ürettikler. Co miktarının artmasıyla doyum mıknatıslanmasının arttığını buldular (Lu vd., 2008). Görüldüğü gibi, literatürde yapılan araştırmaların çoğu nanoparçacık, nanotel nanoşerit vb. çalışmalar ile ilgilidir.

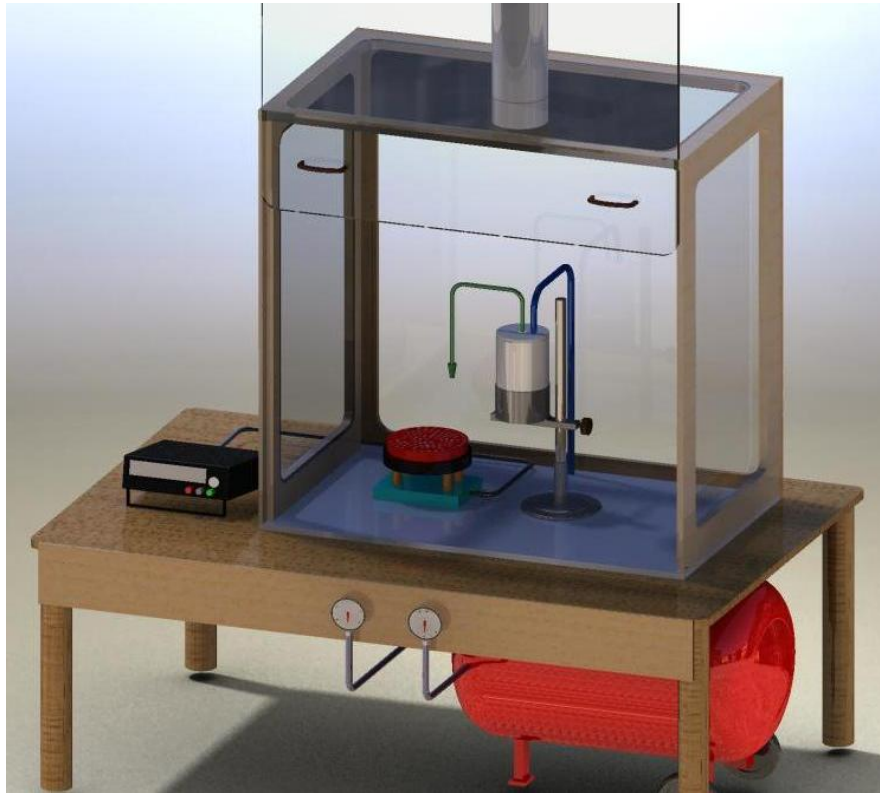
Bu tez çalışmasında, oda sıcaklığında hem yarıiletken hem de ferromanyetik özellik gösteren yarıiletken bileşiklerin elde edilmesi ve fiziksel özelliklerinin açığa çıkarılması amaçlandı. Bunun için Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmleri üretildi. Teknolojik kullanım alanlarına sahip ferromanyetik ZnS spintronik aygıtlar için optimum şartlar tespit edildi.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasal Püskürtme Yöntemi

Kimyasal püskürtme yöntemi, elde edilecek malzemenin elementlerini içeren çözeltinin ısıtılmış altlık üzerine basınçlı azot gazı veya basınçlı hava yardımıyla belirli bir sürede püskürtülmesidir. Çözeltilerde çözücü olarak saf su ve bazı durumlarda da (180 °C'dan düşük altlık sıcaklıkları için) etanol kullanılmaktadır (Duchemin vd., 1986).

Kimyasal püskürtme yöntemi, ince film elde etme yöntemleri arasında en kolay ve ucuz olan yöntemdir. Kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar; altlık sıcaklığı, püskürtme hızı, altlık ile püskürtme başlığı (nozzle) arasındaki mesafe, çözeltinin bileşim oranları, püskürtme zamanı ve püskürtülen toplam çözelti miktarıdır (Feigelson vd., 1977). Bu çalışmada kullanılan Kimyasal püskürtme düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 2-1'de verilmektedir.



Şekil 2-1. Kimyasal püskürtme yöntemi için kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi

Kimyasal püskürtme yöntemiyle Zn(O,S) filmlerini elde etmek için, ZnCl₂ (%98) ve (NH₂)₂CS (%98) tuzları Aldrich Chemical Co.'dan temin edildi. Zn:S molar oranı 0,5 olacak şekilde, 350 ml'lik çözeltiler hazırlandı. Bu işlem için kullanılan tuzların miktarları Tablo 2-1'de listelendi.

Tablo 2-1. 350 ml'lik ZnS çözeltisi için kullanılan tuz kütleleri

	MA (g)	Molarite (M)	Miktar (g)
ZnCl ₂	136,29	0,05	2,385
(NH ₂) ₂ CS	76,11	0,10	2,664

Hazırlanan çözeltiler, 490°C altlık sıcaklığında, basınçlı hava yardımıyla cam altlıklar üzerine püskürtüldü. Kullanılan cam altlıklar saf su ve alkol kullanılarak temizlendi. Denklem (18)'de çözeltinin kimyasal parçalanma reaksiyonu verildi.



Püskürtme sırasında homojen bir film elde etmek için altlık tablası 10 devir/dk hızla döndürüldü. Püskürtme işlemi için püskürtme hızı yaklaşık 1,67 ml/dk, püskürtme başlığı ile altlık arasındaki mesafe 20 cm ve püskürtme süresi 210 dk olacak şekilde ayarlandı. Püskürtme işlemi bittikten sonra filmlerin beyaz renkte olduğu görüldü. Her birinden 0,30 g olmak üzere Mn, Co ve Ni tozları tablet haline getirilerek elektron demetli buharlaştırma sisteminde (Şekil 2-2), daha önce kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edilen Zn(O,S) filmler üzerine buharlaştırıldı. Mn, Co ve Ni difüzyonunu gerçekleştirmek için bu film örnekleri, vakumda (yaklaşık 2×10^{-5} Torr), 300 °C, 350 °C, 400 °C ve 450 °C de 45 dakika süre ile tavlandı.



Şekil 2-2. VARIAN VT-422 elektron demetli buharlaştırma sistemi

2.2. X-ışını Kırınım (XRD) Analizi

Üretilen yarıiletken filmlerin X-ışını kırınım desenleri Rigaku D/Max-IIIC difraktometresi (Şekil 2-3) ile ölçüldü. Difraktometredeki bakır hedefe 40 kV gerilim ve 30 mA'lık akım uygulanarak elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) x-ışınları kullanıldı. Ölçümler, oda sıcaklığında, $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ aralığında $0,02^\circ$ lik adımlar ile yapıldı.



Şekil 2-3. Rigaku D/Max-IIIC marka X-ışını difraktometresi

II-VI yarıiletken bileşikler grubunda bulunan ZnS ince filmler hem kübik hem de hekzagonal yapıda kristalleşmektedir. Kübik yapıda kristalleşen ZnS için,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (19)$$

ifadesi kullanılarak a örgü parametresi bulunabilir. Hekzagonal yapıda kristalleşen numuneler için ise

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (20)$$

ifadesi kullanılarak a ve c örgü parametreleri bulunabilir. Burada d , düzlemler arası mesafeyi, h, k, l ise Miller indislerini göstermektedir.

Bu çalışmada üretilen örnekler hekzagonal yapıya sahip oldukları için Denklem (20) ifadesi kullanıldı. Örgü parametresi c , en şiddetli yansımanın gerçekleştiği (002) düzleminden hesaplandı.

2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı X-ışını Spektrometresi (EDS) Ölçümleri

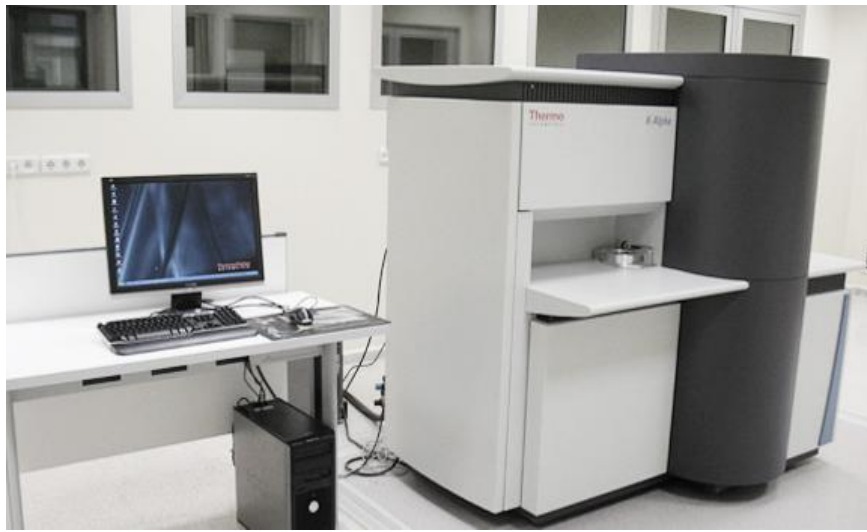
Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin yüzey şekillerini ve rod boyutlarını incelemek için ZEISS EVO LS10 taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Kullanılan taramalı elektron mikroskobu Şekil 2-4'te gösterildi. Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin atomik konsantrasyonları ise ZEISS EVO LS10 taramalı elektron mikroskobuna bağlı BRUKER marka enerji dağılımı X-ışını spektrometresi kullanılarak yapıldı.



Şekil 2-4. Taramalı elektron mikroskobu (ZEISS EVO LS10)

2.4. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

Üretilen filmlerin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri, “Thermo - K-Alpha - Monochromated High-performance” spektrometresiyle (Şekil 2-5) ile yapıldı. Ölçümler yüksek vakumda ($1,0 \times 10^{-10}$ mbar) gerçekleştirildi ve 1486,61 eV’luk enerjiye sahip olan Al K_{α} X-ışını kullanıldı.



Şekil 2-5. X-ışını Fotoelektron Spektroskopi cihazı (XPS)

2.5. Optik Özelliklerin İncelenmesi

Malzemelerin yasak enerji aralıkları geçirgenlik eğrileri yardımıyla belirlendi. Örneklerin, oda sıcaklığında 190 nm ile 1100 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik deneyleri yapıldı. Üretilen filmlerin optik ölçümleri “Shimadzu 1601 UV Vis spektrofotometresi”yle (Şekil 2-6) yapıldı.



Şekil 2-6. UV-Visible spektrofotometresi (Shimadzu UV-1601)

2.6. Manyetik Özelliklerin İncelenmesi

Film örneklerinin manyetik özellikleri (M-H, M-T eğrileri) düşük sıcaklık VSM (Vibrating Sample Magnetometer) sistemi (Şekil 2-7) kullanılarak ölçüldü. Bu sistemde süperiletken mıknatıs ve sıvı azot ceketli helyum tankı bulunmaktadır. Sistem, 1,9 K ile 400 K sıcaklık aralığında ölçüm alabilmekte ve 7 T'ya kadar manyetik alan üretebilmektedir. Cihazın tüm bileşenleri bilgisayar kontrolüyle sağlanmaktadır.



Şekil 2-7. “Quantum Design PPMS” sistemi

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Mn, Co ve Ni Katkılı Zn(O,S) Filmlerinin Yapısal Özelliklerin İncelenmesi

Kimyasal püskürtme yöntemiyle üretilen katkısız Zn(O,S) filminin X-ışını kırınım deseni, karşılaştırma yapmak amacıyla, Mn katkıli Zn(O,S), Co katkıli Zn(O,S) ve Ni katkıli Zn(O,S) filmleri için sırasıyla Şekil 3-1 (a), Şekil 3-2 (a) ve Şekil 3-3 (a)'da gösterildi. Katkısız Zn(O,S) filminin polikristal ve hekzagonal yapıda olduğu görüldü. Kırınım deseninde görülen piklerin, ZnS hekzagonal yapı için (100), (002), (101), (110), (103) ve (004) yansıma düzlemlerine ait oldukları ve en şiddetli pikin (002) yansıma düzlemine ait olduğu belirlendi. Ayrıca $2\theta \cong 34,59^\circ$ 'de ZnO (002) fazına ait küçük bir pik tespit edildi. Lahtinen ve arkadaşları 300 ile 500 °C altlık sıcaklıkları arasında Zn(CH₃COO)₂ ve ZnCl₂ tuzlarını kullanarak ZnS ince filmleri ürettikler. 300 ile 375 °C arasındaki altlık sıcaklıklarında Zn(CH₃COO)₂ tuzunu kullanarak ürettikleri polikristal ZnS ince filmlerinin baskın olarak kübik yapıda olduklarını ancak 425 ile 500 °C altlık sıcaklıklarında ZnCl₂ tuzu ile ürettikleri filmlerin ise baskın bir şekilde hekzagonal yapıda olduklarını gördüler (Lahtinen vd., 1985). ZnS ince filminin kristal yapısının büyüme sıcaklığına ve kullanılan malzeme türüne bağlı olduğu bilinmektedir. Böylelikle, kimyasal püskürtme yöntemiyle üretilen Zn(O,S) filmlerinin literatürle uyum içinde olduğu anlaşıldı.

400 °C tavlanan katkısız Zn(O,S) filminin *c* örgü parametresi $6,243 \pm 0,005$ Å olarak hesaplandı. *c* örgü parametresi, en şiddetli yansımanın gerçekleştiği (002) düzlemine ait pikten hesaplandı. Bu değer toz kırınım dosyasındaki (JCPDS no. 36-1450) ZnS'ün *c* parametresi değeri olan $6,257$ Å'dan daha küçüktür (McMurdie vd., 1986). Bu durum, XRD ve XPS ölçümlerinde, gözlenen oksijenin varlığından kaynaklanabilir. Elidrissi ve arkadaşları kimyasal püskürtme yöntemiyle 300 ile 500 °C altlık sıcaklıkları arasında ZnS ince filmleri ürettikler ve örgü parametresinin, toz örneğin örgü parametresinden, daha küçük olduğunu buldular (Elidrissi vd., 2001).

Şekil 3-1 (b-d)'de sırasıyla 300, 350 ve 400 °C'de tavlanan Mn katkıli Zn(O,S) filmlerinin, X-ışını kırınım desenleri gösterildi. Katkısız örnekte görülen tercihli yönelimin Mn katkıli Zn(O,S) filmlerinde değişmediği ve ayrıca hekzagonal yapının korunduğu görüldü. Kırınım desenlerinde metalik Mn'a ve Mn²⁺'a ait ikincil fazlara (MnS, MnO,

MnO₂, Mn₃O₄ gibi) rastlanmadı. Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin *c* örgü parametreleri hesaplanarak Tablo 3-1’de listelendi. 400 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminin *c* örgü parametresi ($6,255 \pm 0,005 \text{ \AA}$), aynı sıcaklıkta tavlanan katkısız Zn(O,S) örneğin örgü parametresi ($6,243 \pm 0,005 \text{ \AA}$)’ne göre daha büyük olduğu bulundu. Örgü parametresinde artışa neden olabilecek muhtemel durumlardan biri, dörtlü bağlanmaya sahip kristal (tetrahedral) alanı içerisinde Mn iyonlarının, Zn iyonlarının yerine yerdeğiştirmeli olarak girmesidir. Çünkü Mn⁺² (0,80 Å)’nın iyonik yarıçapı, Zn⁺² (0,72 Å)’nın iyonik yarıçapından daha büyüktür. Singh ve arkadaşları ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemiyle [002] tercihli yönelimine sahip Mn katkılı ZnO nanokristal ürettikler ve *c* örgü parametresinin Mn konsantrasyonunun artmasıyla arttığını buldular. *c*’deki bu artışı, Mn⁺² iyonlarının yarıçapının Zn⁺² iyonlarının yarıçapından büyük olmasına atfettiler (Singh vd., 2009).

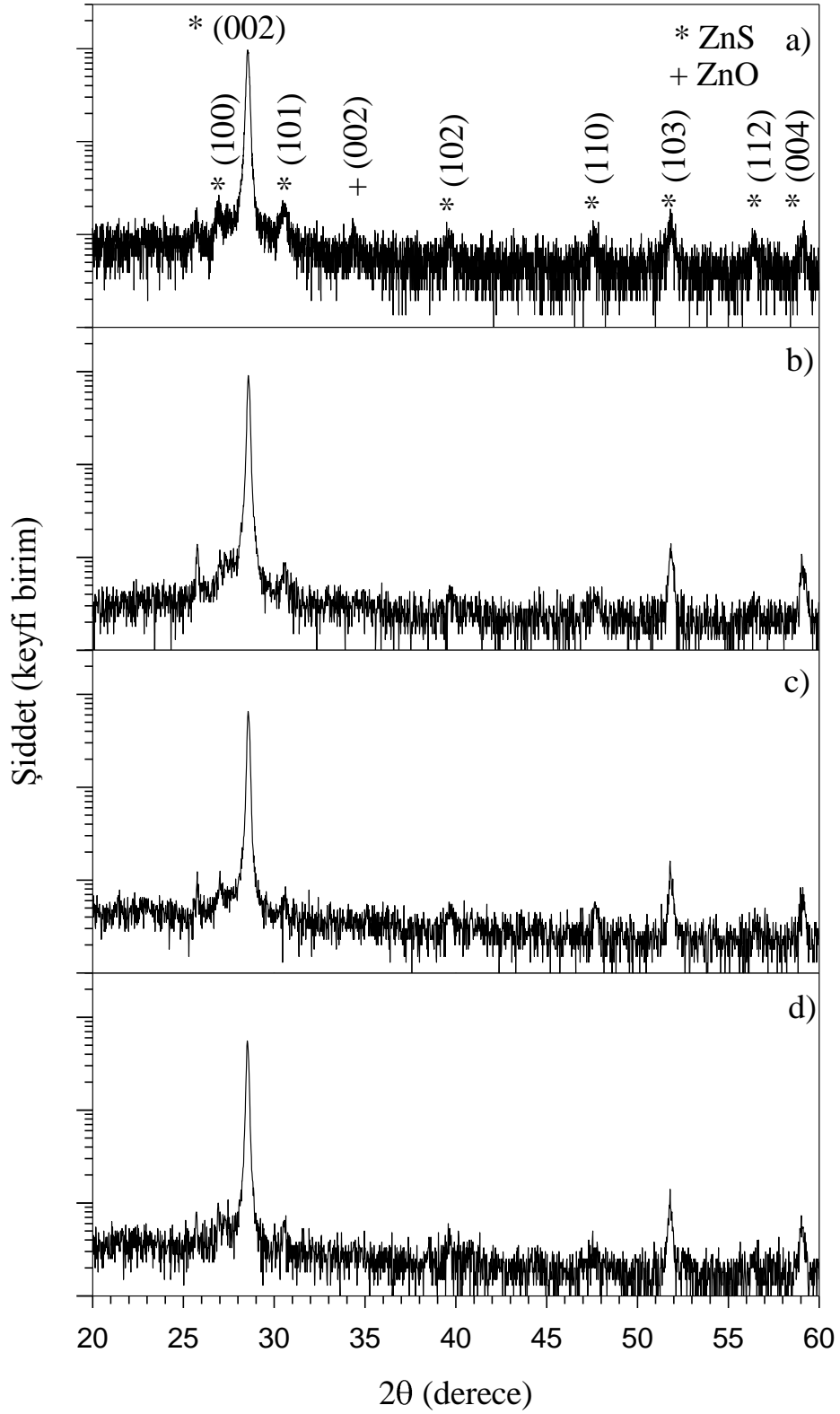
Şekil 3-2 (b-e)’de sırasıyla 300, 350, 400 ve 450°C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin X-ışını kırınım desenleri verildi. Kırınım desenleri incelendiğinde tavlama sıcaklığına bakılmaksızın Co difüzyonu ile hekzagonal yapının bozulmadığı ve (002) tercihli yönelimin korunduğu görüldü. Ayrıca kırınım desenlerinde metalik Co ve Co’a ait ikincil fazlar (CoO, Co₂O₃, Co₃O₄ gibi) görülmedi. Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin örgü parametreleri *c* hesaplanarak Tablo 3-1’de listelendi. Co difüzyon sıcaklığının artmasıyla örgü parametresinde önemli bir değişimin olmadığı tespit edildi. Örgü parametresinde önemli bir değişim olmamasının olası nedenlerinden birisi, Co⁺² (0,72 Å) atomlarının iyonik yarıçaplarının Zn⁺² (0,74 Å) atomlarının iyonik yarıçaplarına yakın olmasından kaynaklanabilir (Singh vd., 2008).

Şekil 3-3 (b-e)’de ise sırasıyla 300, 350, 400 ve 450 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin X-ışını kırınım desenleri gösterildi. Mn ve Co katkılı Zn(O,S) filmlerinde gözlenen kırınım desenlerine benzer olarak, hekzagonal yapının korunduğu ve tercihli yönelimin değişmediği bulundu. Fakat (002) düzlemine ait pikin şiddeti, 300 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminde azaldı. Daha sonra difüzyon sıcaklığının artmasıyla, (002) düzlemine ait pik şiddetinde artış olduğu belirlendi. Bu davranışın sebebinin, 300°C tavlama sıcaklığında Ni atomlarının kısmi difüzyonundan, bir başka deyişle film yüzeyinde arta kalan henüz difüzyona uğramamış Ni atomlarından kaynaklanmış olabilir. Difüzyon sıcaklığının artmasıyla, Ni atomlarının yapı içerisine daha fazla girmesi sonucu kristal yapının iyileştiği ve pik şiddetinin arttığı söylenebilir. Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin *c* örgü

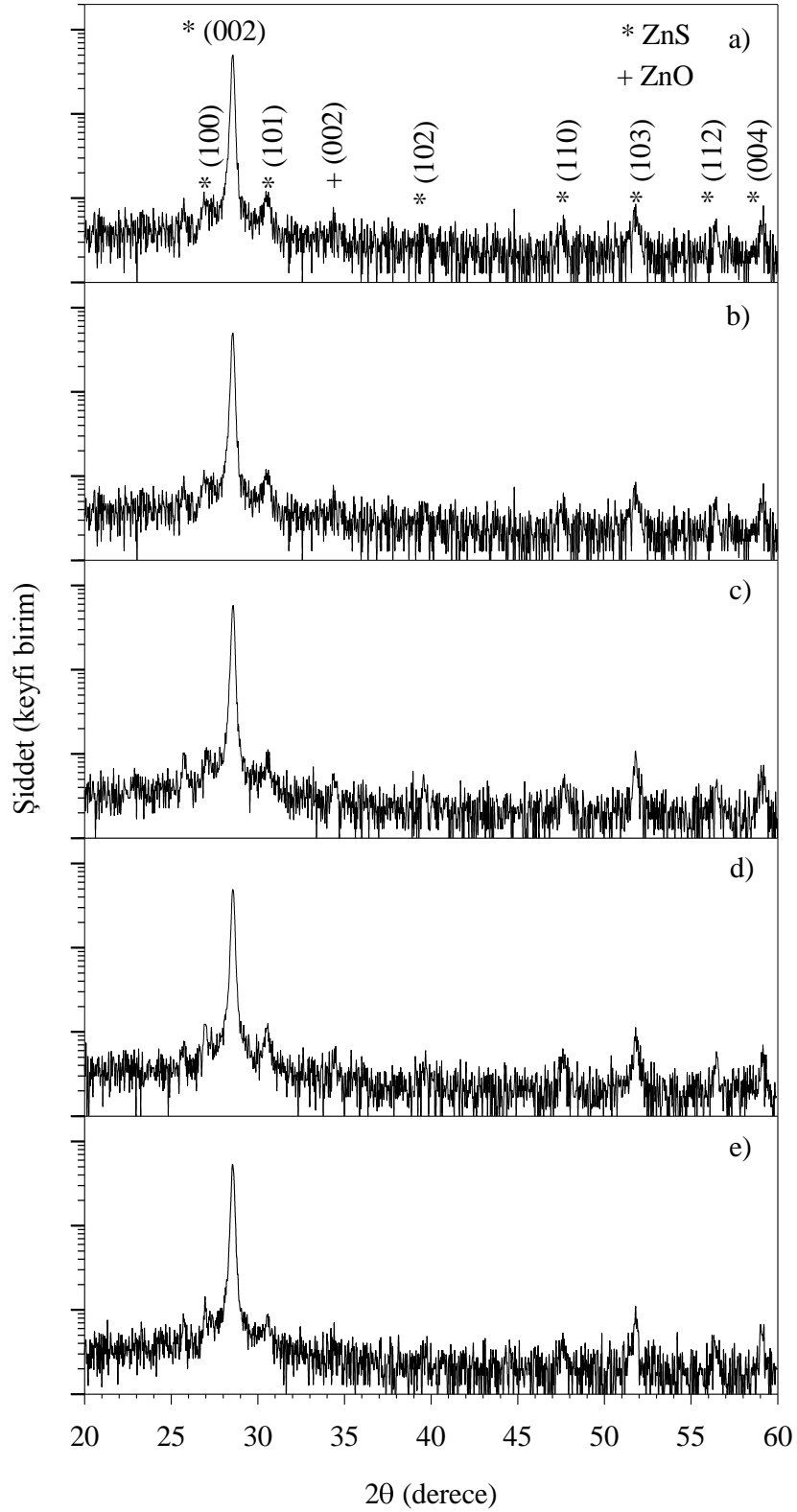
parametreleri hesaplanarak Tablo 3-1’de listelendi. Tavlama sıcaklığının artmasıyla c örgü parametresinde önemli bir değişikliğin olmadığı anlaşıldı.

Örgü parametresi c ’deki değişimin düzgün (uniform) stres, farklı iyonik yarıçaplara sahip olan safsızlık atomlarının örgü konumlarına girmesi, stokiometride kayma gibi birçok parametreye bağlı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle bu tez çalışmasında gözlenen c örgü parametresindeki değişim, c örgü parametresini artırıcı ve azaltıcı etkilerin birbiriyle yarışmasından dolayı toplam etki olarak ortaya çıkmaktadır. Örneğin CdTe ince filmde Cd konsantrasyonunun artmasıyla örgü parametresi azalmaktadır (O. Zelaya-Angel vd., 1999).

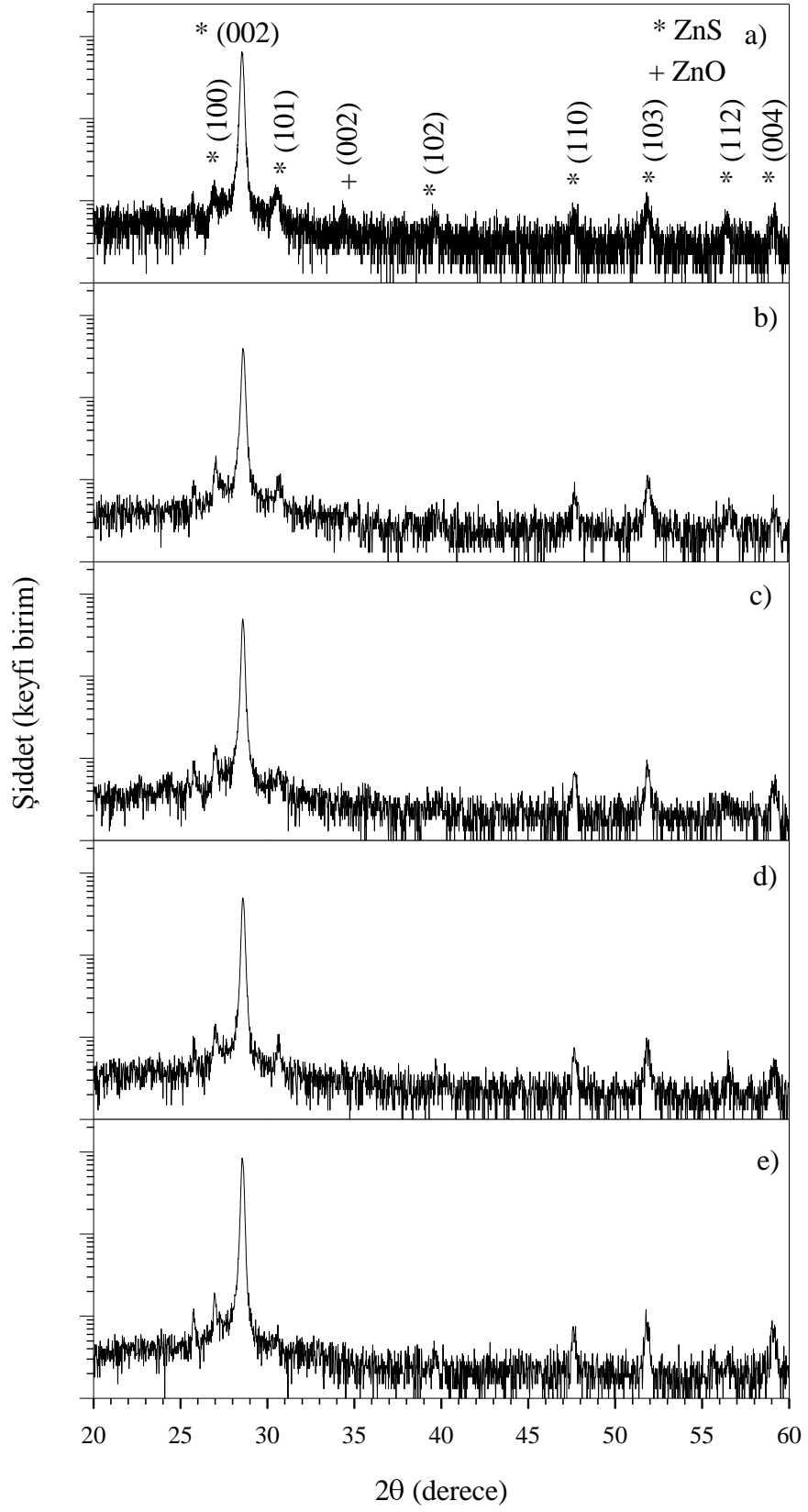
Böylece XRD sonuçlarının duyarlığı limiti içinde, c parametresinin hesaplanması yoluyla, Mn, Co ve Ni elementlerinin Zn(O,S)’ün kristal yapısına girip girmediği konusunda kesin bilgi elde edilemedi.



Şekil 3-1. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C ve (d) 400°C] tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin X-ışını kırınım desenleri



Şekil 3-2. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450 °C] tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin X-ışını kırınım desenleri



Şekil 3-3. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin X-ışını kırınım desenleri

Tablo 3-1. Katkısız Zn(O,S) ve Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin örgü parametreleri

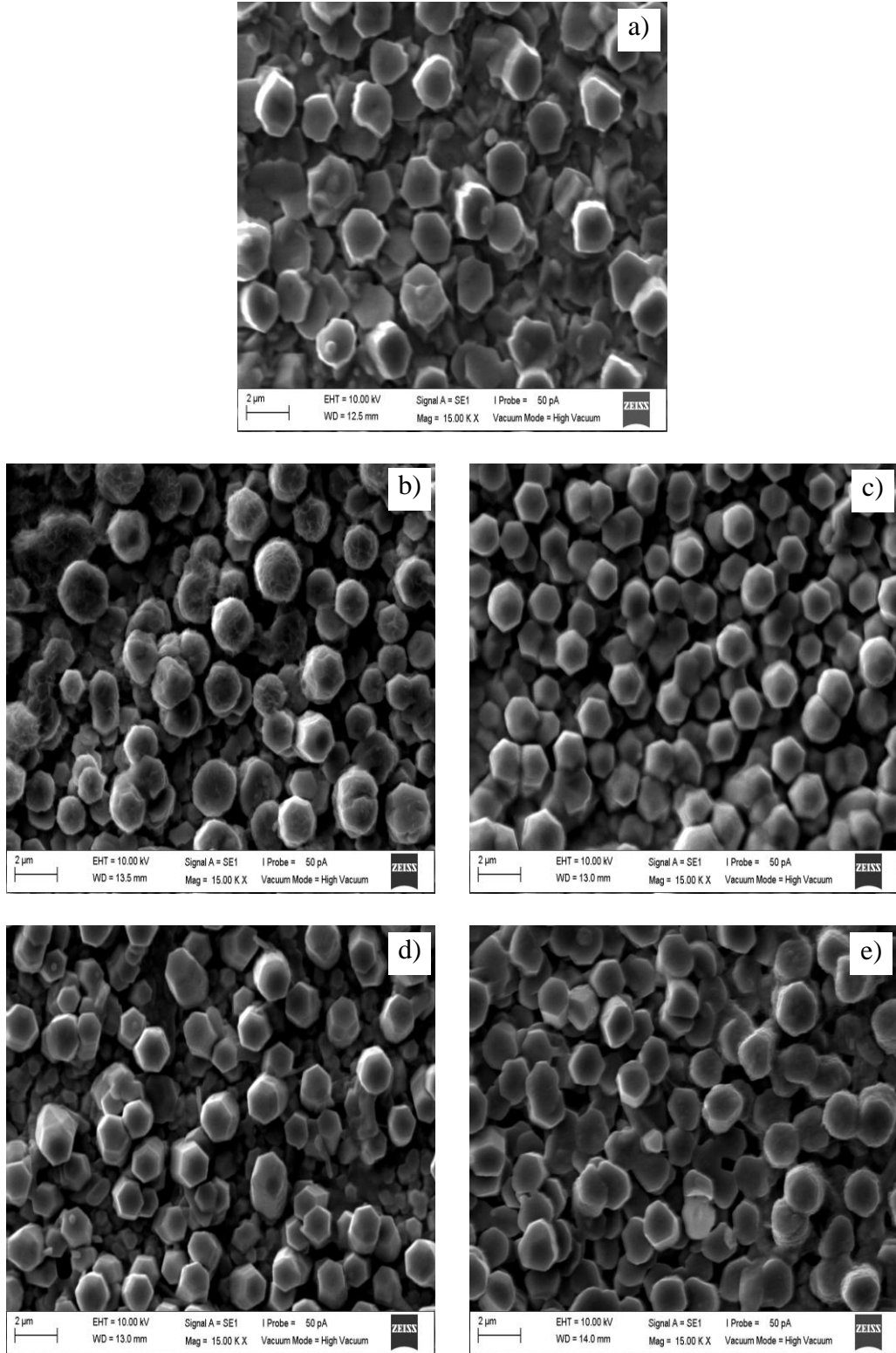
Örnek	Tavlama Sıcaklığı (°C)	c (Å)
Zn(O,S)	400	$6,243 \pm 0,005$
Mn katkılı Zn(O,S)	300	$6,251 \pm 0,005$
	350	$6,256 \pm 0,005$
	400	$6,255 \pm 0,005$
Co katkılı Zn(O,S)	300	$6,249 \pm 0,005$
	350	$6,245 \pm 0,005$
	400	$6,245 \pm 0,005$
	450	$6,247 \pm 0,005$
Ni katkılı Zn(O,S)	300	$6,239 \pm 0,005$
	350	$6,237 \pm 0,005$
	400	$6,239 \pm 0,005$
	450	$6,246 \pm 0,005$

3.2. Mn, Co ve Ni Katkılı Zn(O,S) Filmlerinin Yüzey Fotoğraflarının İncelenmesi (SEM)

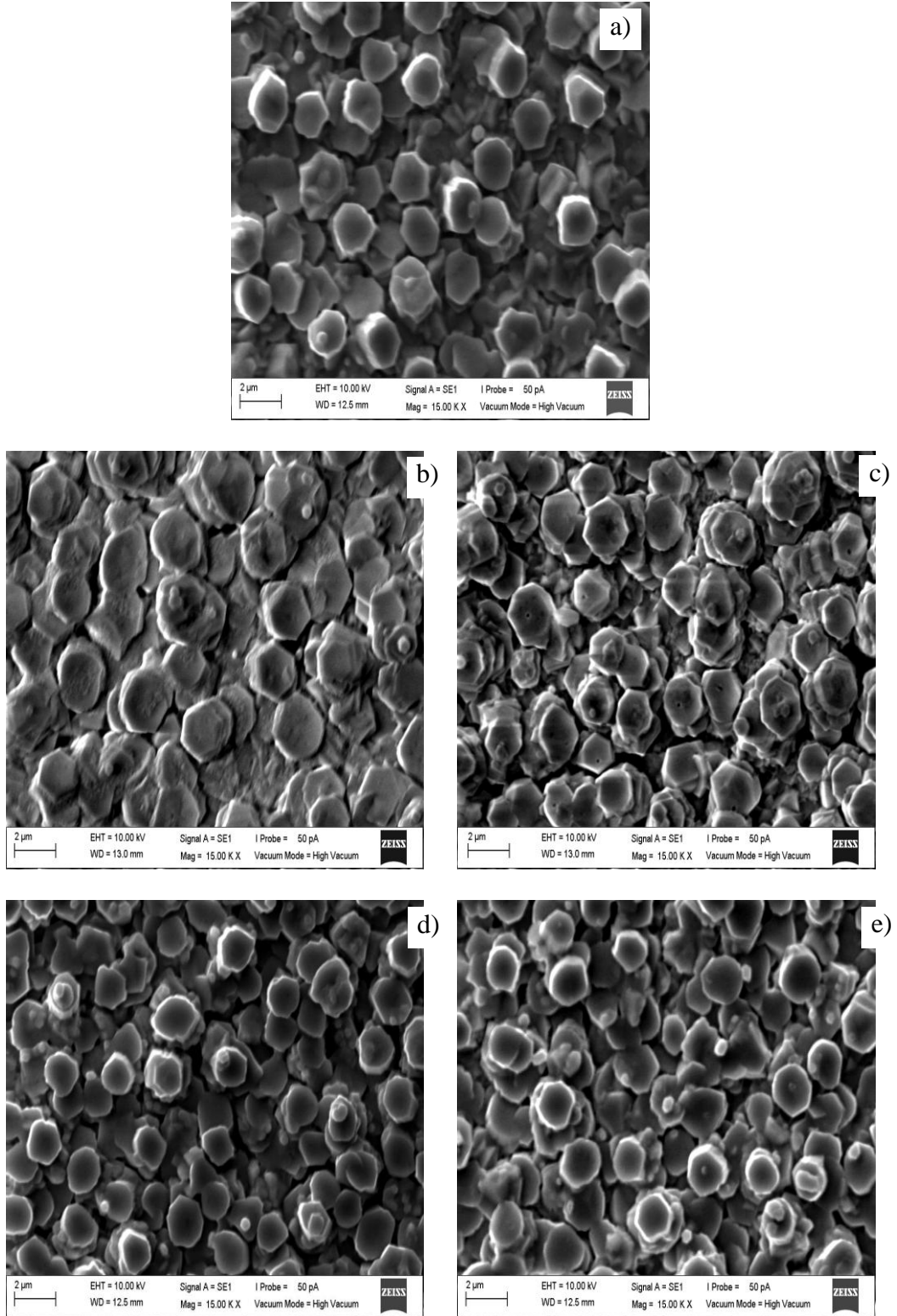
Kimyasal püskürtme yöntemiyle üretilen katkısız ve Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin yüzey fotoğrafları sırasıyla Şekil 3-4, Şekil 3-5 ve Şekil 3-6'da gösterildi. Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda tavlanan Mn, Co, Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin yüzey şekillerinin birbirine benzediği, düzgün dağılmış birkaç mikrometre çapında hegzagonal çubuk benzeri parçacıklardan oluştuğu görüldü. Tavlama sıcaklığının artmasıyla, çubukların çaplarında önemli bir değişikliğin olmadığı ancak daha belirgin çubuk görünümüne ulaşıldığı anlaşıldı. Hekzagonal çubukların düzenli ve hemen hemen altlığa dik olarak yönlendiği görüldü. Bu durum, çubukların [002] doğrultusu boyunca tercihli olarak büyüdüğünü göstermektedir. Alver ve arkadaşları ultrasonik kimyasal püskürtme yöntemiyle 600°C altlık sıcaklığında hegzagonal görümlü ZnO mikro çubukları ürettiler. Hekzagonal mikro çubukların düzenli ve hemen hemen altlık düzlemine dik olarak büyüdüğünü ifade ettiler (Alver vd., 2007). Öztaş ve arkadaşları kimyasal püskürtme yöntemiyle 400 ile 520 °C altlık sıcaklıklarında Zn:S oranı 1:1, 1:2 ve 2:1 olacak şekilde ZnS ince filmleri ürettiler. Zn:S oranı 2:1 olan örneği 450 ve 550 °C'de 90

dakika süre ile sülfür atmosferinde tavladılar. Tavlama sıcaklığının artmasıyla örneklerin SEM fotoğraflarında, rastgele yönelmiş ve farklı büyüklüklere sahip mikro çubuklara benzer yapılar gördüler (Öztaş vd., 2007). Seo ve arkadaşları ZnS ince filmlerini MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) yöntemiyle 380 ile 500 °C arasında cam altlıklar üzerinde ürettirler. Elde ettikleri filmlerin taneli yapıya sahip olduğunu ve tane boyutlarının altlık sıcaklığının artmasıyla 100 nm'den 500 nm'ye değiştiğini buldular (Seo vd., 2005). Lu ve arkadaşları vakumda termal buharlaştırma tekniğiyle $Co_xZn_{1-x}S$ şeklinde Co katkılı ZnS ürettirler. Örneklerin 50-100 nm çapında nanotellerden oluştuğunu gördüler (Lu vd., 2008). Li ve arkadaşları termal buharlaştırma yöntemiyle Si altlıklar üzerinde Mn katkılı ZnS nanoşeritler ürettirler (Li vd., 2006). Bu çalışmalar ışığı altında katkılı ve katkısız ZnS ince filmlerinin yüzey morfolojisinin önemli ölçüde üretim yöntemine ve şartlarına bağlı olduğu anlaşılmaktadır.

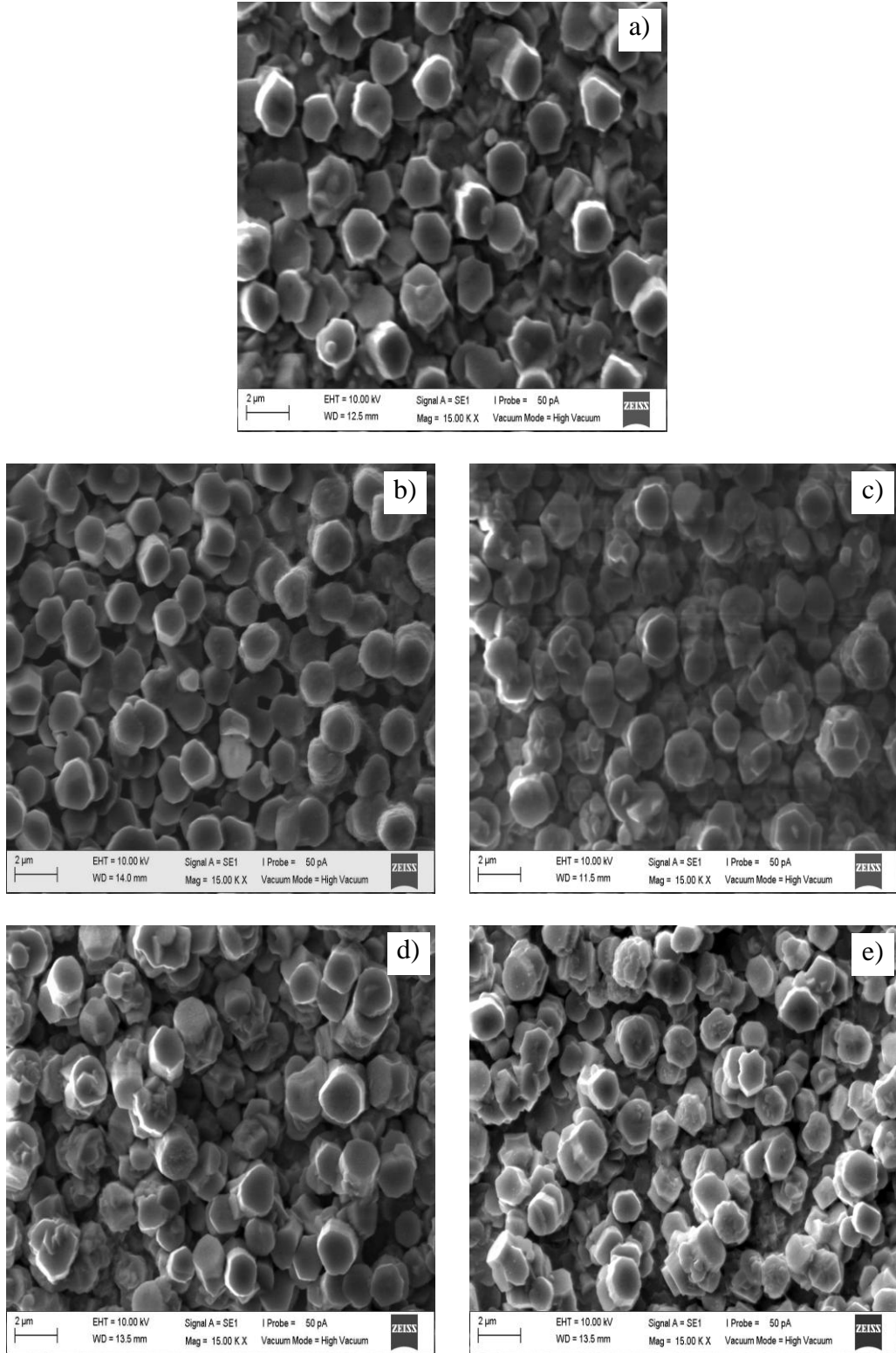
Kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri ise altlık sıcaklığı, püskürtme hızı, altlık ile püskürtme başlığı (nozzle) arasındaki mesafe, çözeltinin bileşim oranları, püskürtme zamanı ve püskürtülen toplam çözelti miktarı gibi değişik parametrelere bağlıdır (Feigelson vd., 1977). Bu tez çalışmasında altlık sıcaklığı ve püskürtme hızı Zn(O,S) mikro çubukların oluşmasında önemli rol oynamaktadır. Küçükömeroğlu ve arkadaşları sprej yöntemiyle 500 °C altlık sıcaklığında flor katkılı ZnS ince filmlerini ürettirler. Püskürtme hızını yaklaşık 5 ml/dk olacak şekilde ayarladılar. Bu şartlarla üretilen örneklerin SEM fotoğraflarının küçük taneli yapıya sahip olduğunu gördüler (Küçükömeroğlu vd., 2008). Elidrissi ve arkadaşları sprej yöntemiyle 300 ile 500 °C altlık sıcaklıkları arasında ve püskürtme hızı 5ml/dk olacak şekilde ZnS filmleri ürettirler. 500 °C altlık sıcaklığında üretilen örneklerin daha homojen ve yoğun bir yüzey görünümüne sahip olduğunu gördüler. Taneler rastgele dağılıma sahip orta büyüklükte dirler (Elidrissi vd., 2001). Burada dikkat edilecek önemli nokta şudur; bu tez çalışmasında üretilen Zn(O,S) filmleri 490 °C altlık sıcaklığında ve 1,67 ml/dk gibi daha düşük bir püskürtme hızında mikro çubuk benzeri yapıların oluştuğunu gösterdi. Böylece, ilk defa ZnS tabanlı örneklerde düzgün yönelimli çubuk biçiminde bir yapılanma görüldü.



Şekil 3-4. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C ve (d) 400°C] tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin SEM fotoğrafları



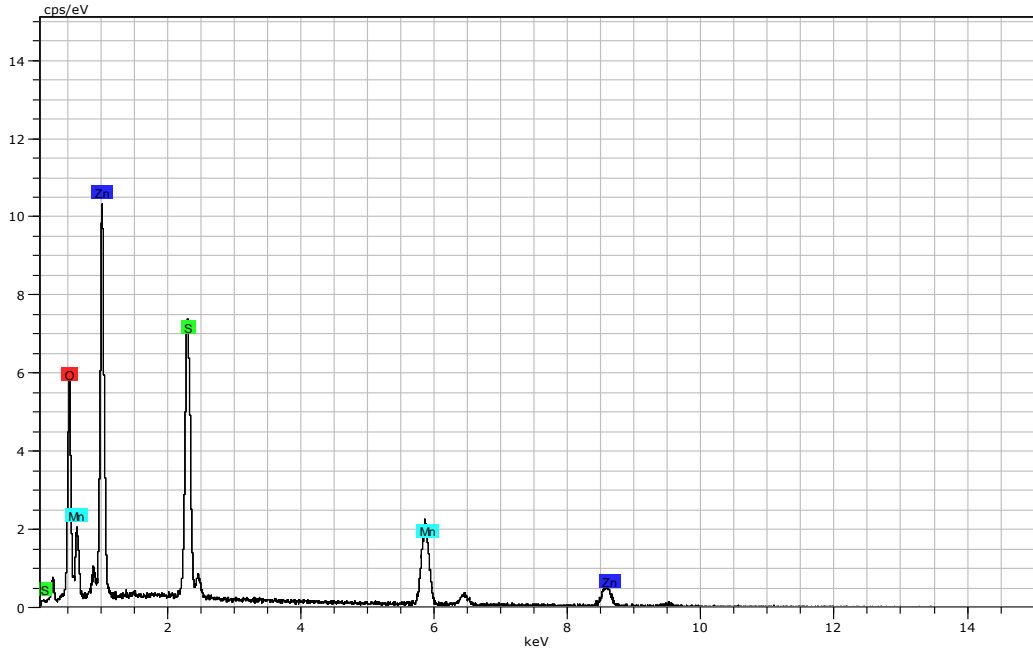
Şekil 3-5. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin SEM fotoğrafları



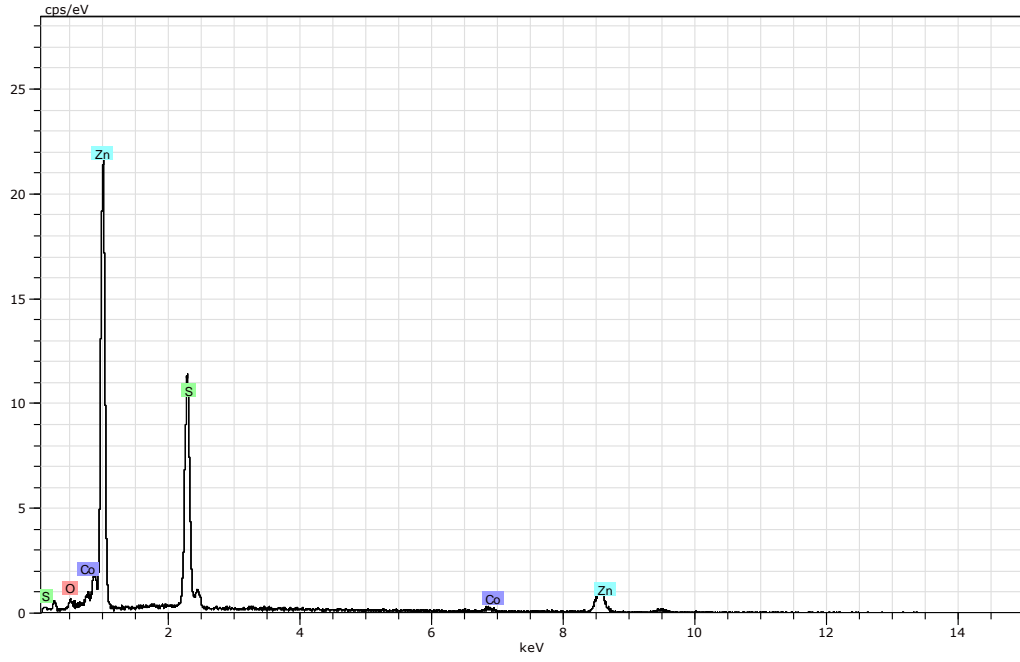
Şekil 3-6. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin SEM fotoğrafları

3.3. Mn, Co ve Ni Katkılı Zn(O,S) Filmlerinin “Enerji Dağılım X-ışını Spektrumu” (EDS) Analizi

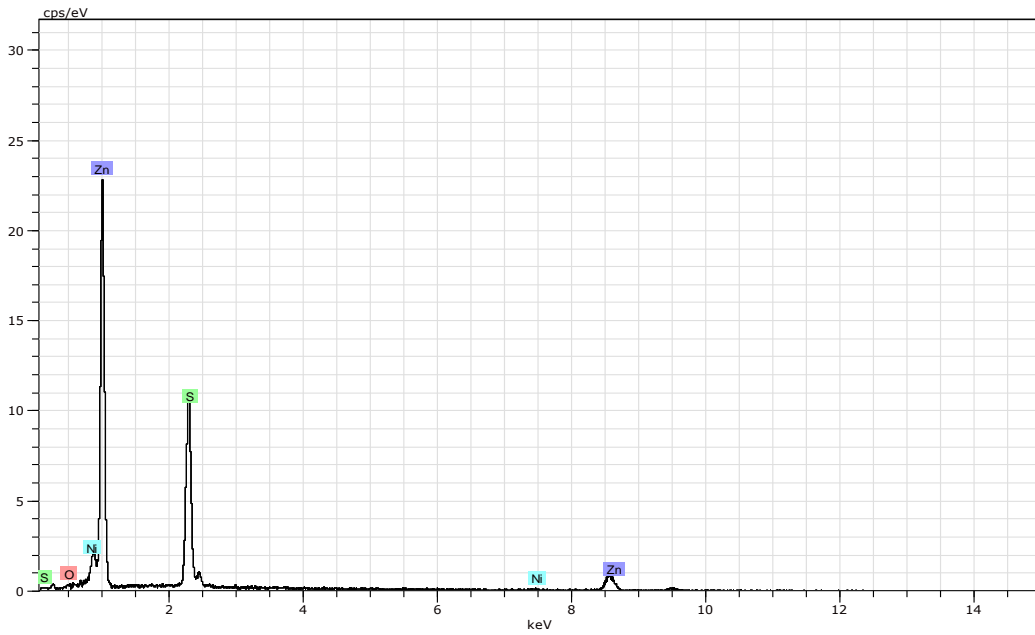
350 °C’de tavlanan Mn katkılı, 400 °C tavlanan Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin enerji dağılım X-ışını spektrumları sırasıyla Şekil 3-7, Şekil 3-8 ve Şekil 3-9’da verildi. Bu spektrumlarda Zn, S ve O piklerine ek olarak, katkılamının türüne bağlı, Mn, Co ve Ni pikleri de gözlemlendi. Böylece X-ışını kırınım deneylerinde varlıkları konusunda bilgi alınamayan Mn, Co ve Ni katkı atomlarının varlığı gözlenmiş oldu. Farklı sıcaklıklarında tavlanan Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin atomik konsantrasyonları ve S/Zn oranları sırasıyla Tablo 3-2, Tablo 3-3 ve Tablo 3-4’te listelendi. 350 °C’de tavlanan Mn katkılı, 400 °C tavlanan Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin S/Zn oranları sırasıyla 0,87, 0,76 ve 0,75 olarak bulundu. Bu S/Zn oranının 1’den küçük çıkmasının birçok nedenleri olabilir. Bu nedenler arasında, örneklerde oksijenin varlığı (Göde vd., 2007), kükürt kaybının gerçekleştiği (Subbaiah vd., 2006) ve değişik safsızlık atomlarının varlığı sayılabilir. Ayrıca Tablo 3-2’den katkısız Zn(O,S) filminde kükürt fazlalığı (at. %44) ve oksijen eksiliği (at. %12) görülmektedir. Bu durum Zn(O,S) filmlerinin baskın olarak ZnS doğasında olduğunu göstermektedir.



Şekil 3-7. 350 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminin EDS spektrumu



Şekil 3-8. 400 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filminin EDS spektrumu



Şekil 3-9. 400 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminin EDS spektrumu

Subbaiah ve arkadaşları, kapalı hacimde buharlaştırma (CSE) tekniği ile 200 ile 350°C altlık sıcaklıklarında ZnS filmleri ürettikler. 300 °C’de ürettikleri örneklerin hemen hemen stokiometrik oranda ($S/Zn = 0,98$) olduklarını buldular. Ancak altlık sıcaklığı 325°C’nin üzerinde ise örneklerde kükürt kaybının olduğunu ifade ettiler (Subbaiah vd., 2006).

Tablo 3-2. Farklı sıcaklıklarda tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin atomik konsantrasyonları

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Element	Atomik Konsantrasyon (%)	S/Zn
350	Zn	31,86	0,87
	O	22,86	
	S	27,77	
	Mn	17,31	
400	Zn	35,22	0,82
	O	16,88	
	S	29,01	
	Mn	18,89	

Tablo 3-3. Farklı sıcaklıklarda tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin atomik konsantrasyonları

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Element	Atomik Konsantrasyon (%)	S/Zn
400	Zn	50,37	0,76
	O	8,85	
	S	38,52	
	Co	2,26	
450	Zn	43,01	0,98
	O	10,93	
	S	42,55	
	Co	3,51	

Tablo 3-4. Farklı sıcaklıklarda tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin atomik konsantrasyonları

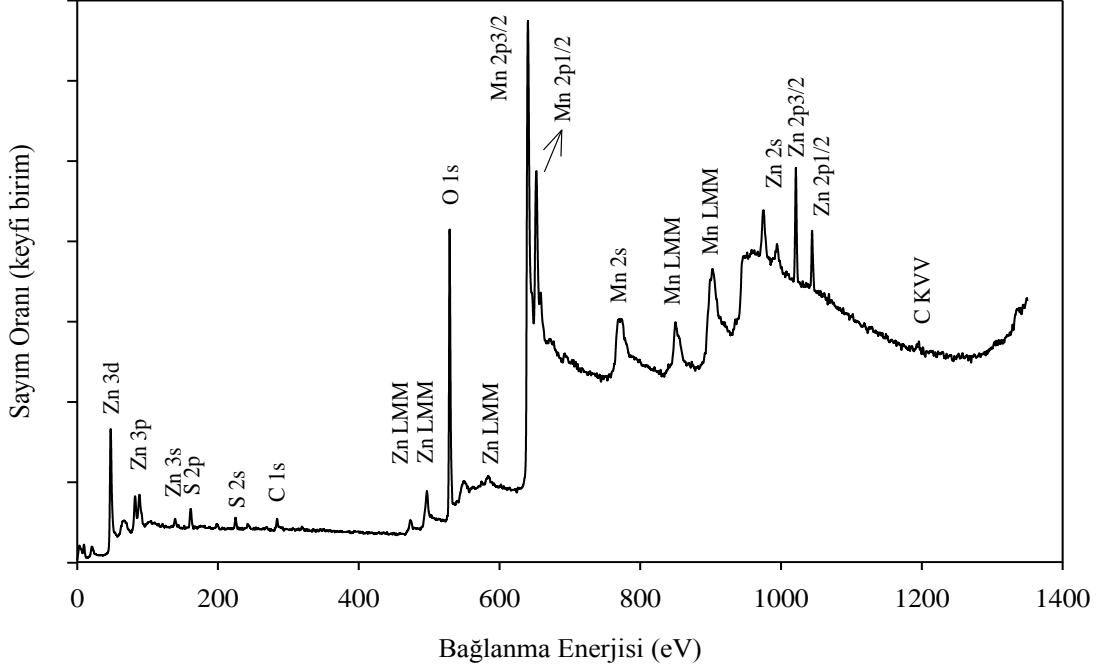
Tavlama Sıcaklığı (°C)	Element	Atomik Konsantrasyon (%)	S/Zn
350	Zn	51,13	0,83
	O	2,85	
	S	42,77	
	Ni	3,25	
400	Zn	51,58	0,75
	O	6,26	
	S	38,83	
	Ni	3,33	
450	Zn	50,41	0,82
	O	3,47	
	S	41,34	
	Ni	4,78	

3.4. Mn, Co ve Ni Katkılı Zn(O,S) Filmlerinin X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi Analizi

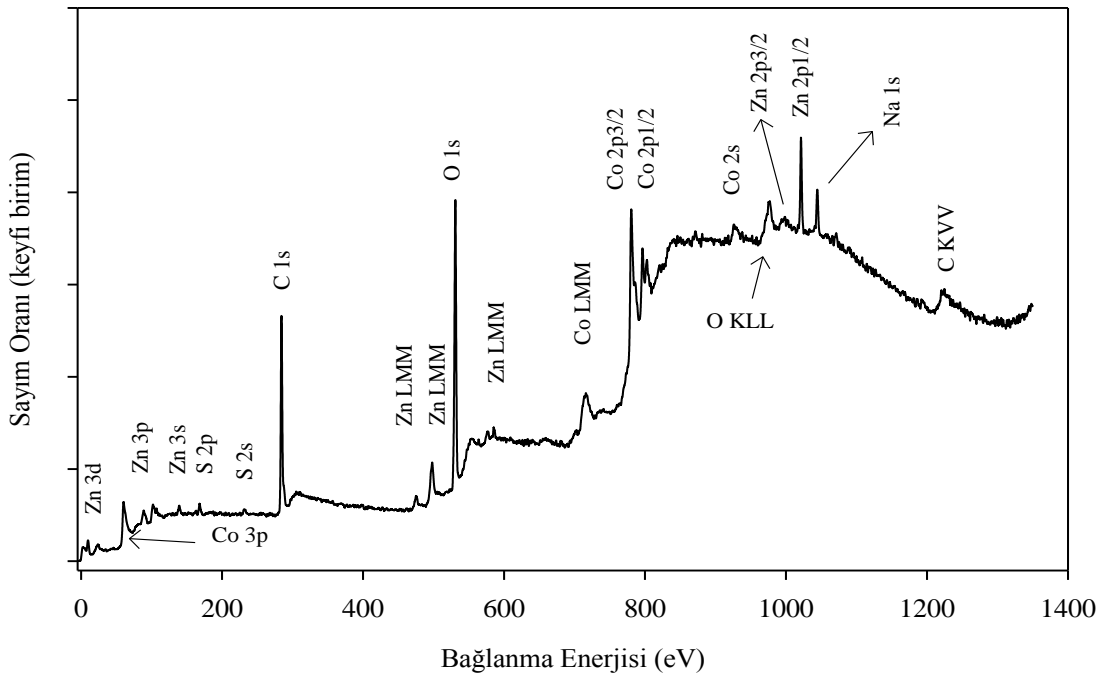
X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi, film yüzeyindeki ve yüzeye yakın bölgelerdeki var olan farklı elementlerin kimyasal durumlarını, bu elementlerin bağlanma enerjilerine bakarak, araştırmaya izin verir.

İstenmeyen C ve O safsızlık atomlarının konsantrasyonunu azaltmak için örnekler, 60 s süreyle Argon bombardımanına maruz bırakıldıktan sonra ölçümler alındı. 350 °C’de tavlanan Mn katkılı, 400 °C’de tavlanan Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin X-ışını fotoelektron spektrumları sırasıyla Şekil 3-10, Şekil 3-11 ve Şekil 3-12’de gösterildi. Bu spektrumlarda Zn, S ve O fotoelektron piklerine ek olarak, katkılamının türüne bağlı, Mn, Co ve Ni fotoelektron pikleri de gözlemlendi. Ayrıca spektrumlarda, yüzeylerin Argon bombardımanına rağmen, C ve O safsızlık atomlarının ait fotoelektron pikleri de görüldü. C ve O fotoelektron piklerinin oluşmasının sebebi, örneklerin yüksek sıcaklıkta imali (490 °C), taşıyıcı gaz olarak basınçlı hava kullanılması ve numune üretim aşamasında kullanılan tuzların C, O ve bu elementlerin bileşimlerini ihtiva etmesinden kaynaklanmış olabilir. Ayrıca Zn, S, Mn, Co ve Ni elementlerine ait yüksek çözünürlü XPS spektrumları da

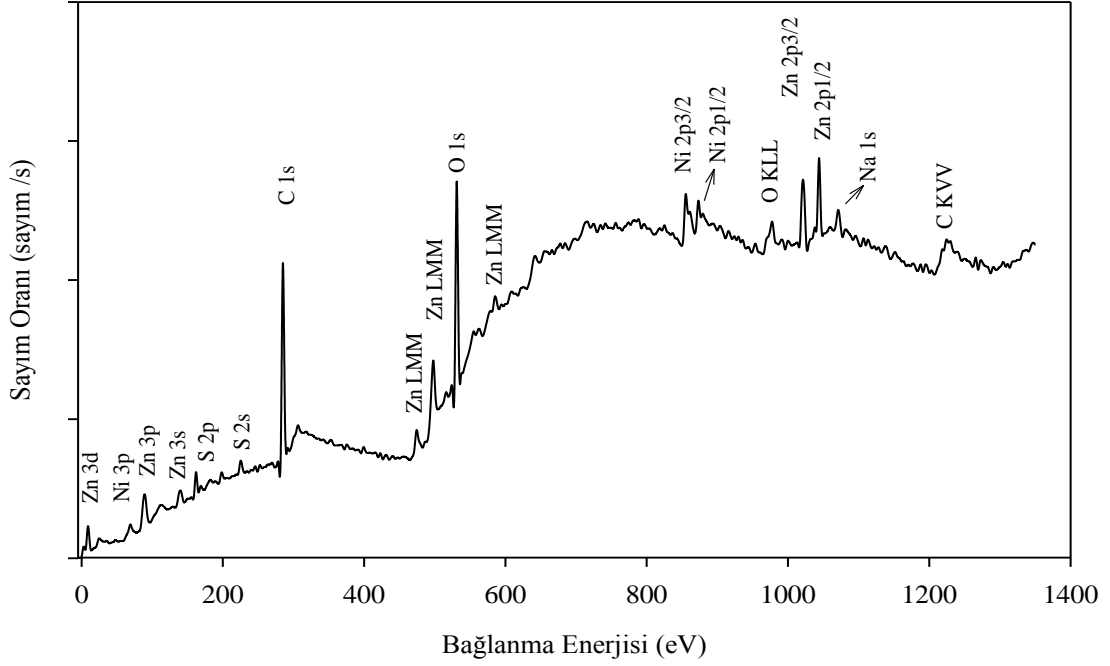
alındı. Elde edilen spektrumlar C 1s (284,8 eV) fotoelektron pikine göre kalibre edildi. Yüksek çözünürlü fotoelektron pikleri, “Origin 7.5 pik analiz (PFM) programı” yardımıyla analiz edildi.



Şekil 3-10. 350 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminin XPS spektrumu

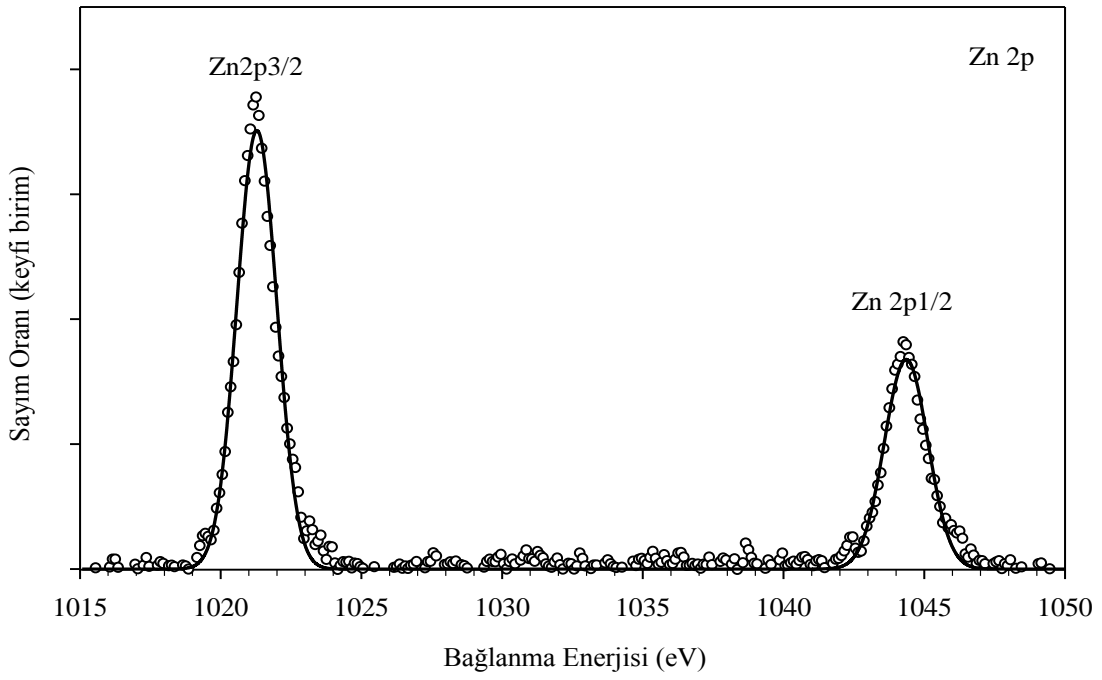


Şekil 3-11. 400 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filminin XPS spektrumu

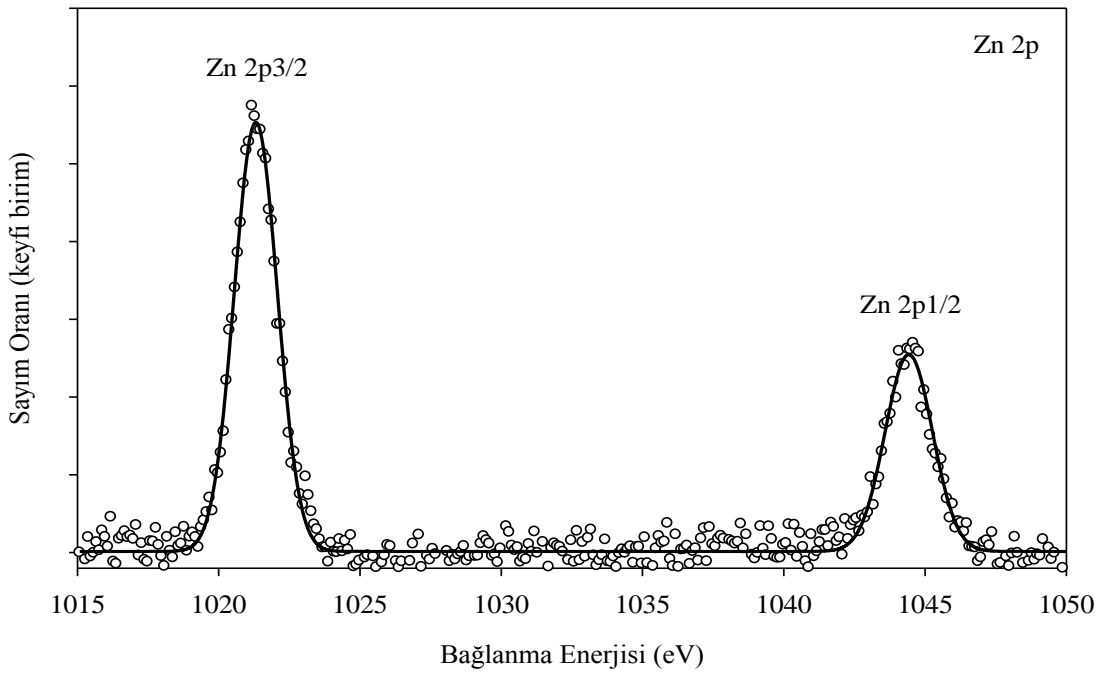


Şekil 3-12. 400 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminin XPS spektrumu

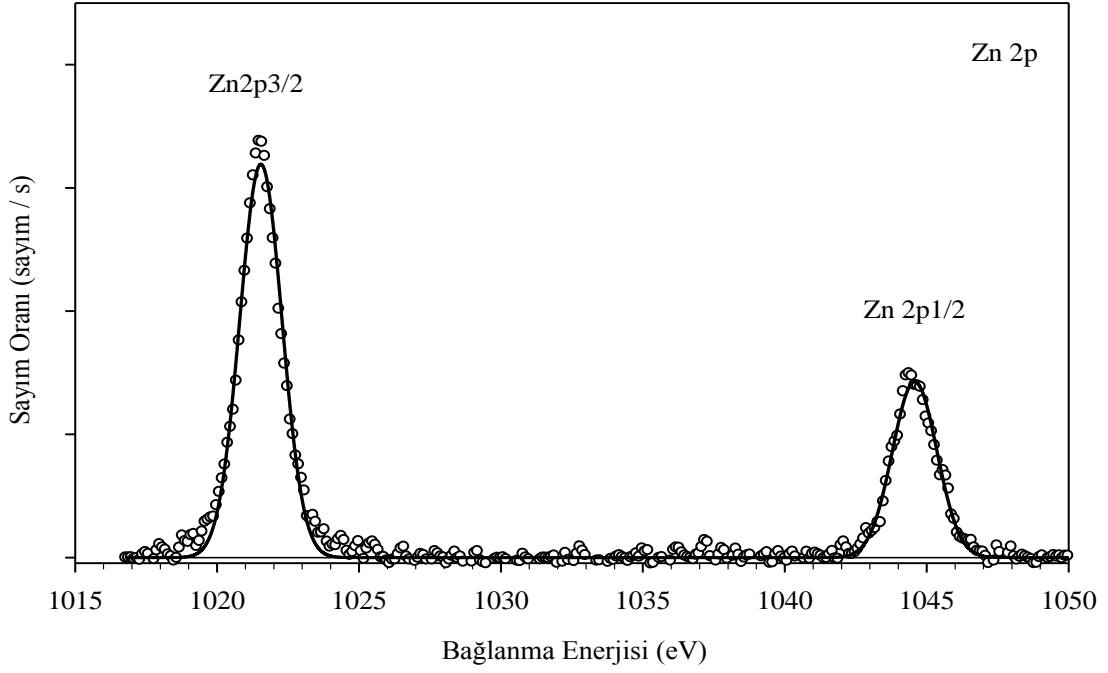
350 °C’de tavlanan Mn katkılı, 400 °C tavlanan Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin Zn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumları sırasıyla Şekil 3-13, Şekil 3-14 ve Şekil 3-15’de verildi. Spektrumlarda gözlenen Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} fotoelektron piklerinin bağlanma enerjileri sırasıyla 1021,8 eV ve 1045,0 eV olarak bulundu. Zn 2p_{3/2} fotoelektron pikinin bağlanma enerjisi olan 1021,8 eV değeri, Zn’nun 2p_{3/2} elementel değerleri olan 1021,45 eV’a çok yakındır. Böylece çinkonun bağlanma enerjisi kimyasal durumundaki değişikliklere çok az bağlı olduğu için, çinkonun bağlanma enerjisini tartışmada güçlükler vardır. Nasrallah ve arkadaşlarının 1021,84 eV değerinde buldukları Zn 2p_{3/2} fotoelektron piki, 1021,45 eV’daki elementel Zn 2p_{3/2} pikinin bulunduğu enerji değerine yakındır (Nasrallah vd., 2004). Bununla birlikte kükürdün bağlanma enerjisi, kükürdün kimyasal durumuna daha duyarlı olduğunu ve ZnS’te bağlanma enerjisini 161,7 eV değerinde bulduklarını ve bu değer de elementel değerden (164.0 eV) (Moulder vd., 1992) daha düşük olduğunu gözlediler. Böylece Nasrallah ve arkadaşları Zn ve S atomları arasında bağlanmanın gerçekleştiğini vurguladılar.



Şekil 3-13. 350 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminin Zn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu



Şekil 3-14. 400 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filminin Zn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu

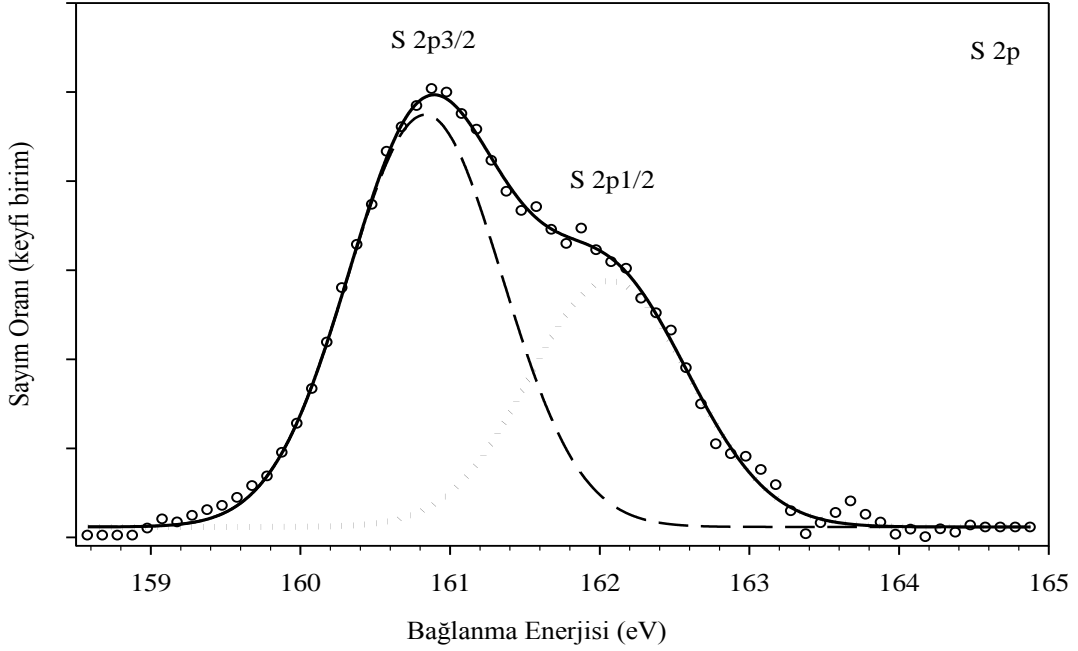


Şekil 3-15. 400 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminin Zn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu

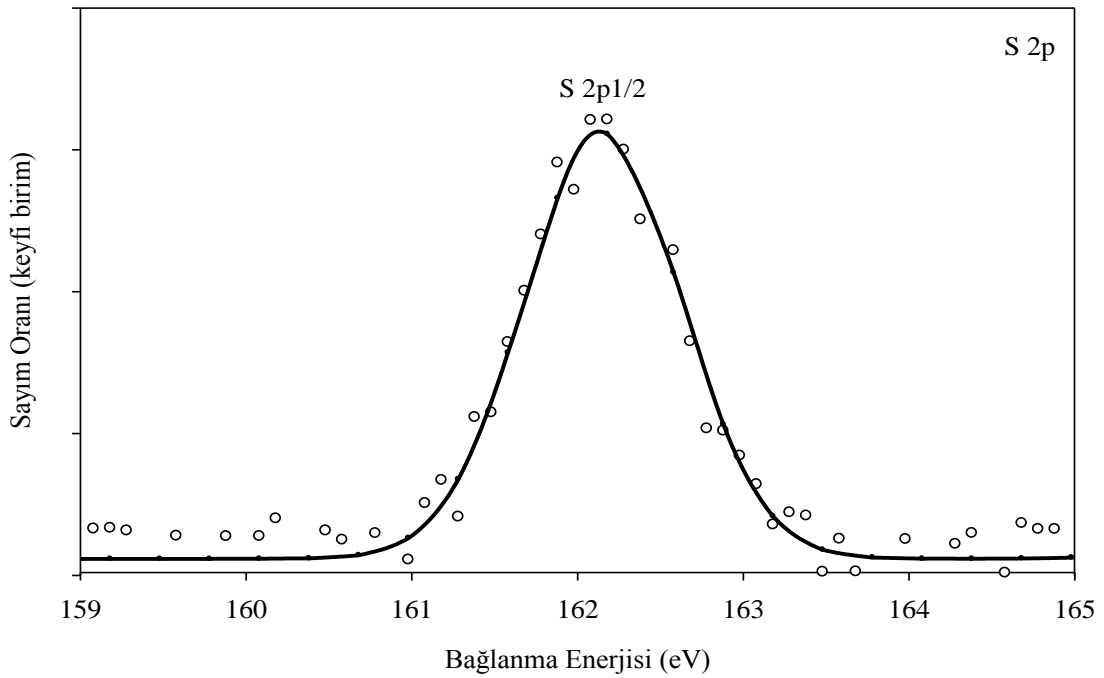
Şekil 3-16, Şekil 3-17 ve Şekil 3-18’de sırasıyla 350 °C’de tavlanan Mn katkılı, 400 °C tavlanan Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin S 2p yüksek çözünürlü XPS ölçümleri gösterildi. Spektrumdaki fotoelektron piklerine fit analiz işlemi uygulandı. Bu işlem sonucunda 350 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminin S 2p fotoelektron pikinin iki pikten oluştuğu anlaşıldı. Bu piklerin S 2p_{3/2} ve S 2p_{1/2} enerji seviyelerine ait olduğu ve bağlanma enerjilerinin sırasıyla 161,3 eV ve 162,6 eV olduğu tespit edildi. Bu bağlanma enerjilerine bakarak S atomlarının Zn atomları ile bağ yaptığı söylenebilir (Yu vd., 1990; Prathap vd., 2008). Şekil 3-17’de, 400°C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filminde tek pik elde edildi. Bağlanma enerjisi 162,7 eV olan bu pik, ZnS’te (Buckley vd., 1989) S’e ait 2p_{1/2} fotoelektron pikinden ileri geldiği anlaşıldı.

Şekil 3-18’de ise 400°C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminde S 2p fotoelektron pikinin 161,5, 162,8 ve 163,0 eV bağlanma enerjilerine sahip üç pikten oluştuğu görüldü. Bu piklerden ilk ikisinin 2p_{3/2} fotoelektron pikine ait olduğu üçüncüsünün ise 2p_{1/2} fotoelektron pikine ait olduğu tespit edildi. Bu piklerin bağlanma enerjilerine bakarak S atomlarının Zn ve Ni atomlarıyla bağ yaptığı söylenebilir (Dake vd., 1989; Wagner vd., 1980; Buckley vd., 1989). S 2p fotoelektron piklerine ait bağlanma enerjileri Mn, Co ve Ni

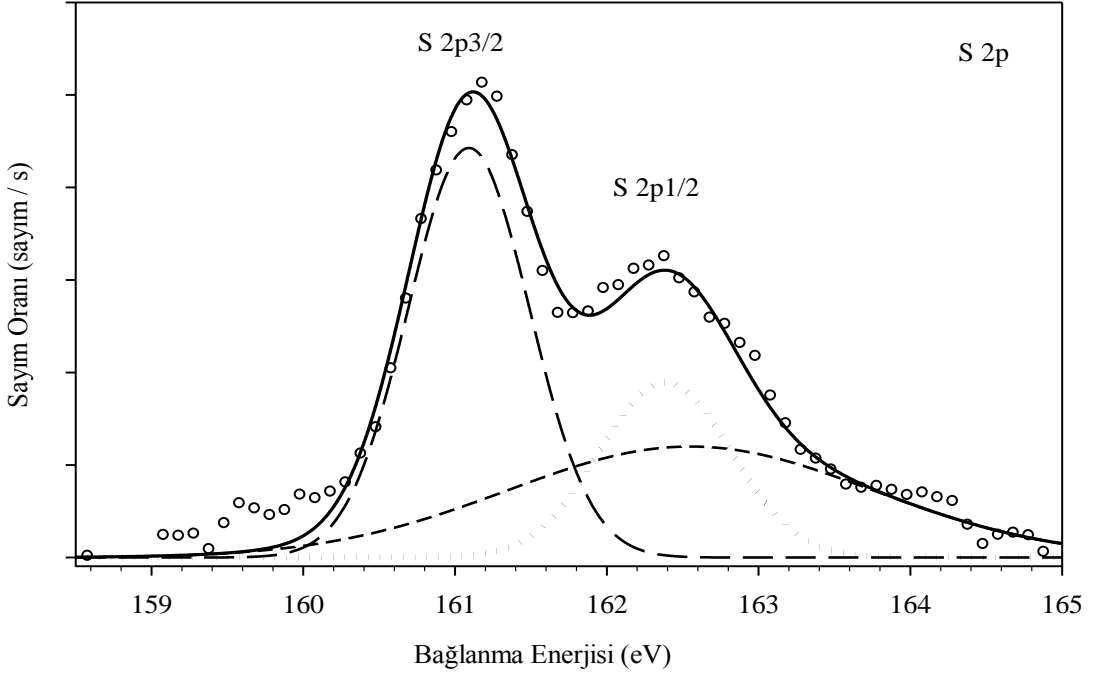
katkılı Zn(O,S) filmleri için sırasıyla Tablo 3-5, Tablo 3-6 ve Tablo 3-7’de listelendi. Elde edilen verilerin literatürle uyum içerisinde olduğu görüldü.



Şekil 3-16. 350 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminin S 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu

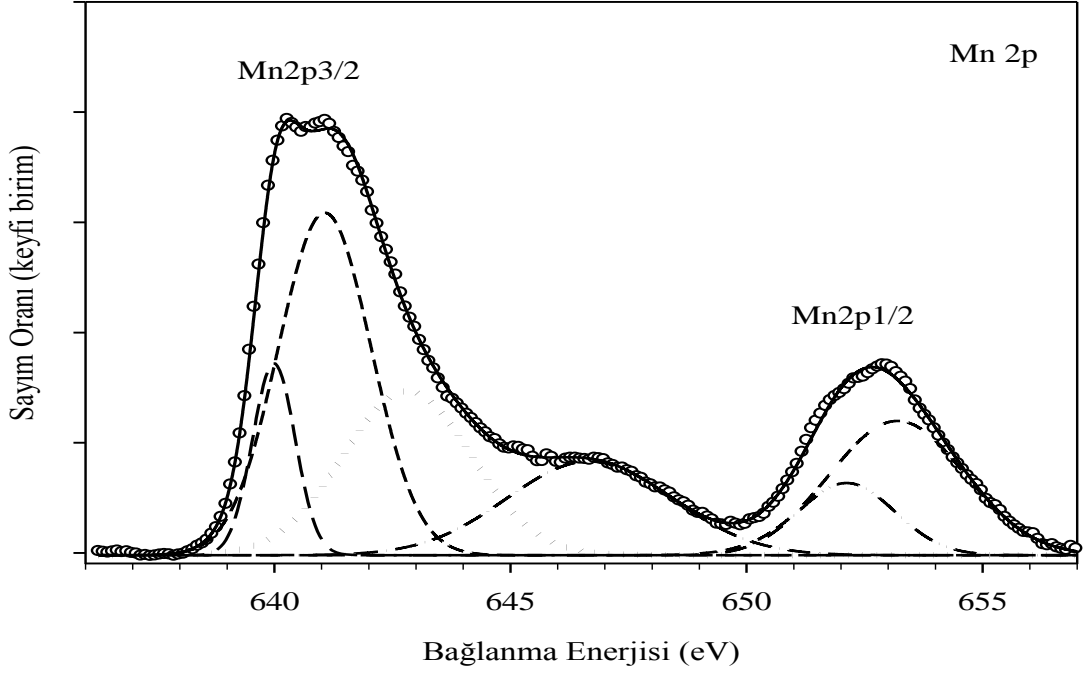


Şekil 3-17. 400 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filminin S 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu



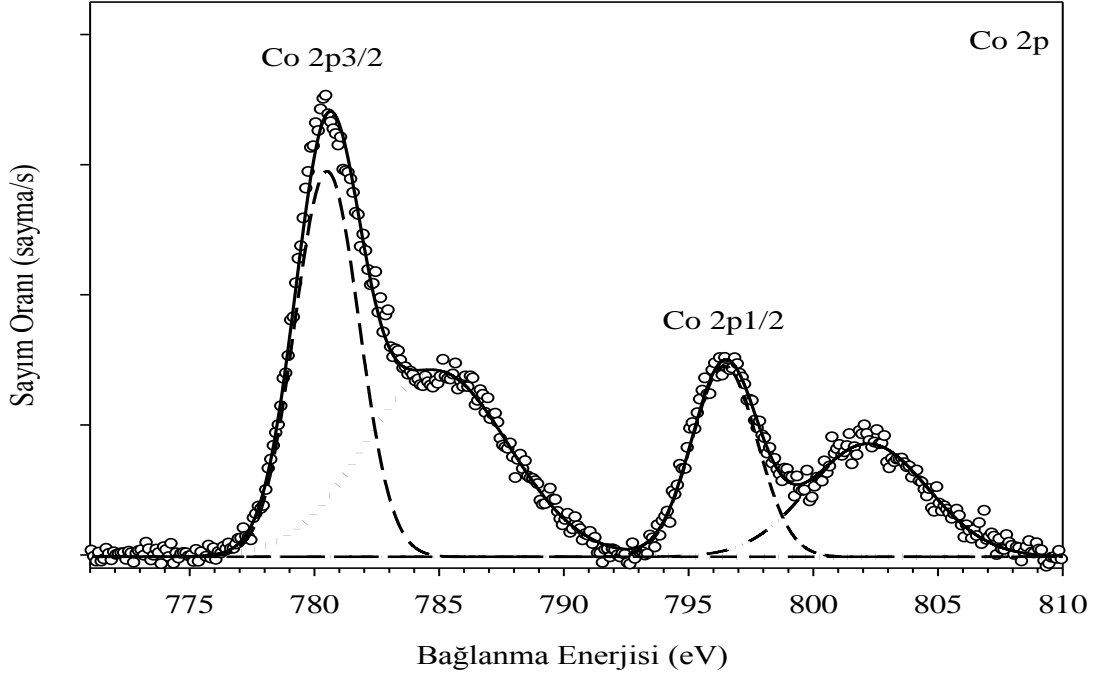
Şekil 3-18. 400 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminin S 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu

350°C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmine ait Mn 2p yüksek çözünürlü XPS ölçümü Şekil 3-19’da verildi. Mn 2p enerji seviyesi, spin-yörünge etkileşmesi nedeniyle Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} enerji seviyelerine ayrıldığı görüldü (Beermann vd., 2006). Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} fotoelektron piklerine fit analiz işlemi uygulanarak pikler ayrıştırıldı. Mn 2p_{3/2} fotoelektron pikinin, bağlanma enerjileri sırasıyla 640,0, 641,1 ve 642,8 eV olan üç pikten oluştuğu anlaşıldı. Bu piklerin MnO (Singhal vd., 2009), MnS (Beermann vd., 2006) ve MnO₂ veya Mn₂O₃ (Ansell vd., 1978) fazlarına ait olduğu anlaşıldı. Bu bilgi yardımıyla Mn atomlarının hem O hem de S atomlarıyla kimyasal bağ yaptığı sonucu çıkarıldı. Bu piklere ilave olarak bağlanma enerjisi 646,7 eV olan bir uydu piki ile bağlanma enerjisi 653,2 eV olan MnO fazına ait (Tan vd., 1991) Mn 2p_{1/2} fotoelektron piki de tespit edildi. Ancak metalik Mn’a (Mn 2p_{3/2} için 637,7 eV) ait herhangi bir bilgiye rastlanmadı. Mn yüksek çözünürlü XPS sonuçlarına ait bağlanma enerjileri ve bu enerjilere karşılık gelen bağ türleri Tablo 3-5’te listelendi. Elde edilen bilgilerin literatürle uyum içerisinde olduğu görüldü.



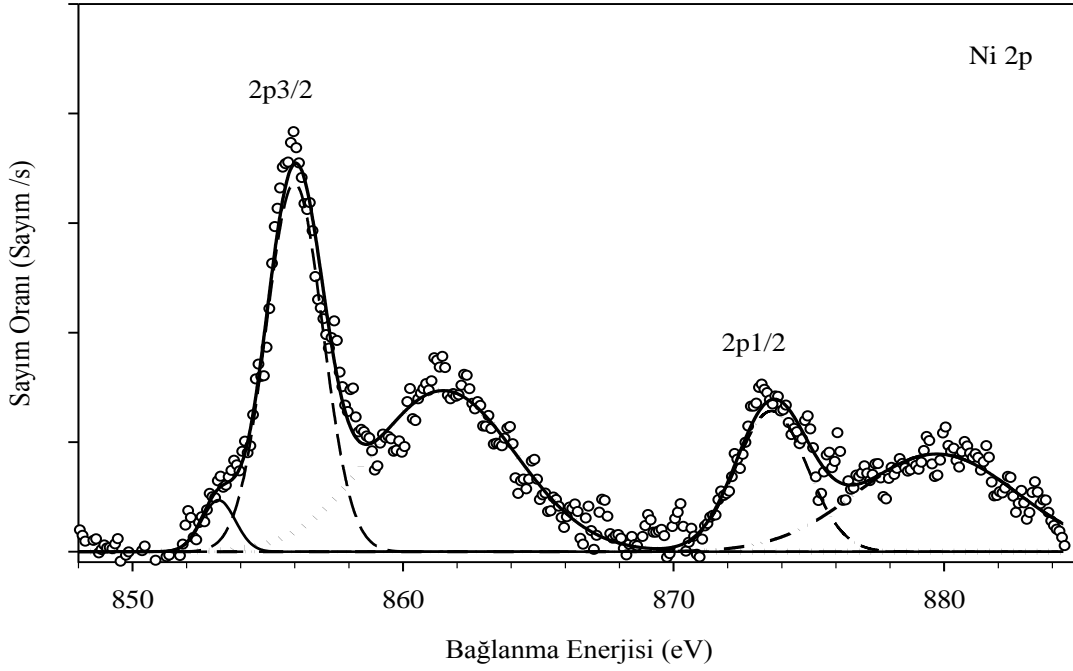
Şekil 3-19. 350 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminin Mn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu

400°C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmine ait Co 2p yüksek çözünürlü XPS ölçümü Şekil 3-20’de verildi. Co 2p enerji seviyesi spin-yörünge etkileşmesi nedeniyle iki enerji seviyesine ayrıldığı görüldü (Beermann vd., 2006). 780,5 ve 796,4 eV’luk bağlanma enerjilerinde elde edilen Co 2p3/2 ve Co 2p1/2 fotoelektron piklerinin CoO fazına ait olduğu belirlendi. Böyle bir durum, Co atomlarının Zn(O,S) yapısının içerisine Co^{+2} şeklinde girdiğini göstermektedir (Tan vd., 1991; Okomoto vd., 1980). Ayrıca spektrumda bağlanma enerjileri 784,9 ve 802,2 eV olan sırasıyla Co 2p3/2 ve Co 2p1/2 fotoelektron piklerine ait uydu (satellite) pikleri de belirlendi (Choi ve Kim 1991). Ancak Metalik Co’ya (2p3/2 için bağlanma enerjisi 777,90 eV ve 2p1/2 için bağlanma enerjisi 792,95 eV) ait herhangi bir bulguya rastlanmadı (Cong vd., 2009). Co yüksek çözünürlü XPS sonuçlarına ait bağlanma enerjileri ve bu enerjilerine karşılık gelen bağ türleri Tablo 3-6’te listelendi. Edinilen bilgilerin literatürle uyum içerisinde olduğu görüldü.



Şekil 3-20. 400 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filminin Co 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu

Şekil 3-21’de, 400°C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmine ait Ni 2p yüksek çözünürlü XPS ölçümü verildi. Ni 2p enerji seviyesi spin-yörünge etkileşmesi nedeniyle Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2} enerji seviyelerine ayrıldı (Iqbal vd., 2009). Ni 2p_{3/2} fotoelektron pikininin, 853,2 ve 856,0 eV’luk bağlanma enerjilerine sahip olan sırasıyla NiS (Dickinson vd., 1977) ve NiO (Schreifels vd., 1980)’e ait pikler olduğu tespit edildi. Böylece Ni atomlarının O ve S atomlarıyla bağ yaptığı düşünülebilir. Ayrıca spektrumda bağlanma enerjileri 861,5 ve 879,7 eV olan sırasıyla Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2} fotoelektron piklerine ait uydu pikleri ile bağlanma enerjisi 873,6 eV olan NiO (Ghosh vd., 2008)’e ait Ni 2p_{1/2} fotoelektron piki tespit edildi. Ancak metalik Ni’e (2p_{3/2} için 777,90 eV ve 2p_{1/2} için 792,95 eV) ait herhangi bir bilgiye rastlanmadı. Ni yüksek çözünürlü XPS sonuçlarına ait bağlanma enerjileri ve bu enerjilerine karşılık gelen bağ türleri Tablo 3-7’de listelendi. Edinilen bilgilerin literatürle uyum içerisinde olduğu görüldü.



Şekil 3-21. 350 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminin Ni 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu

Tablo 3-5. 350 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminde gözlenen fotoelektron piklerin ayrışım parametreleri

Fotoelektron piki	Kimyasal Bağ	Kimyasal Bileşik	Göz.Bağ. Ener.(eV)	Ref. Bağ. Enerjisi (eV)	Referanslar	
Zn	2p3/2	Zn – S	ZnS	1021,8	1021,8	(Nasrallah vd., 2004)
	2p1/2	Zn – S	ZnS	1044,9	1045,0	(Liu, 2006)
S	2p3/2	S – Zn	ZnS	161,3	161,3	(Yu vd., 1990)
	2p1/2	S – Zn	ZnS	162,6	162,5	(Prathap vd., 2008)
Mn	2p3/2	Mn – O	MnO	640,0	640,0	(Singhal vd., 2009)
		Mn – S	MnS	641,1	641,0	(Beermann vd., 2006)
	2p1/2	Mn – O	MnO ₂	642,8	642,8	(Ansell vd., 1978)
		Mn – O	MnO	653,2	653,1	(Tan vd., 1991)

Tablo 3-6. 400 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filminde gözlenen fotoelektron piklerinin ayrışım parametreleri

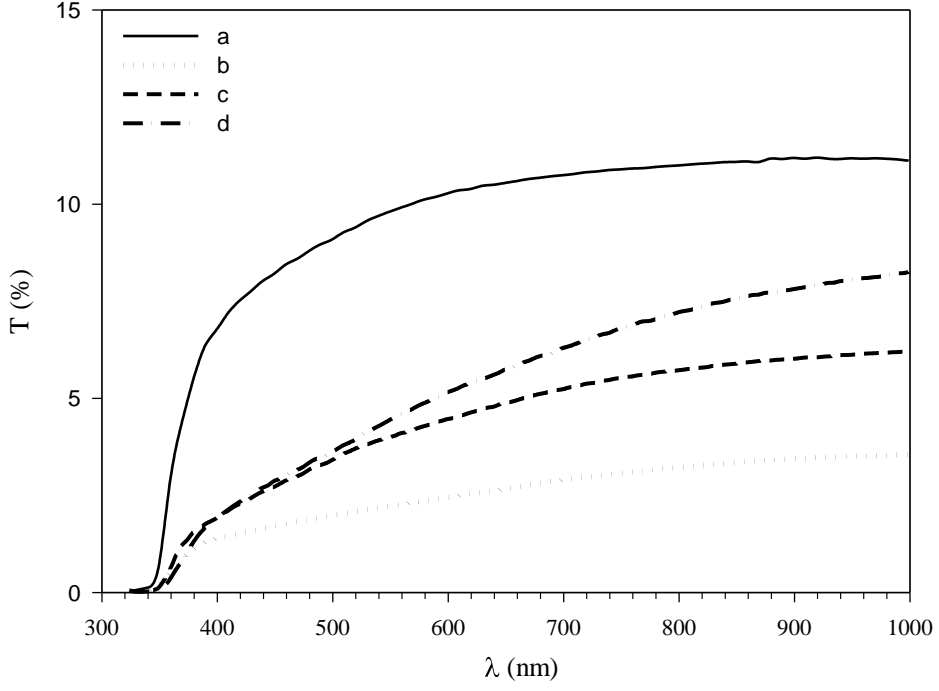
Fotoelektron piki	Kimyasal Bağ	Kimyasal Bileşik	Göz.Bağ. Ener.(eV)	Ref. Bağ. Enerjisi (eV)	Referanslar	
Zn	2p3/2	Zn – S	ZnS	1021,9	1021,8	(Nasrallah vd., 2004)
	2p1/2	Zn – S	ZnS	1045,0	1045,0	(Liu, 2006)
S	2p1/2	S – Zn	ZnS	162,7	163,0	(Buckley vd., 1989)
Co	2p3/2	Co – O	CoO	780,5	780,5	(Okomoto vd., 1980)
	2p1/2	Co – O	CoO	796,4	794,4	(Tan vd., 1991)

Tablo 3-7. 350 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminde gözlenen fotoelektron piklerin ayrışım parametreleri

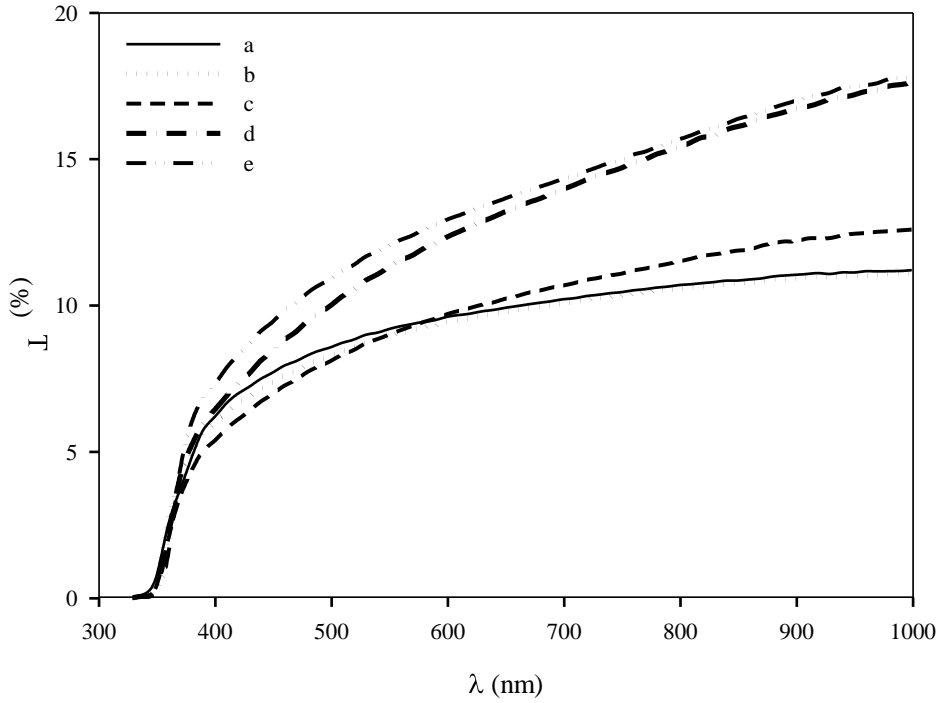
Fotoelektron piki	Kimyasal Bağ	Kimyasal Bileşik	Göz.Bağ. Ener.(eV)	Ref. Bağ. Enerjisi (eV)	Referanslar	
Zn	2p3/2	Zn – S	ZnS	1021,9	1021,8	(Nasrallah vd., 2004)
	2p1/2	Zn – S	ZnS	1045,0	1045,0	(Liu, 2006)
S	2p3/2	S – Zn	ZnS	161,5	161,6	(Dake vd., 1989)
		S – Ni	NiS	162,8	162,8	(Wagner vd., 1980)
	2p1/2	S – Zn	ZnS	163,0	163,0	(Buckley vd., 1989)
Ni	2p3/2	Ni – S	NiS	853,2	853,2	(Dickinson vd., 1977)
		Ni – O	NiO	856,0	856,0	(Schreifels vd., 1980)
	2p1/2	Ni – O	NiO	873,6	873,7	(Ghosh vd., 2008)

3.5. Mn, Co ve Ni Katkılı Zn(O,S) Filmlerinin Optik Özelliklerin İncelenmesi

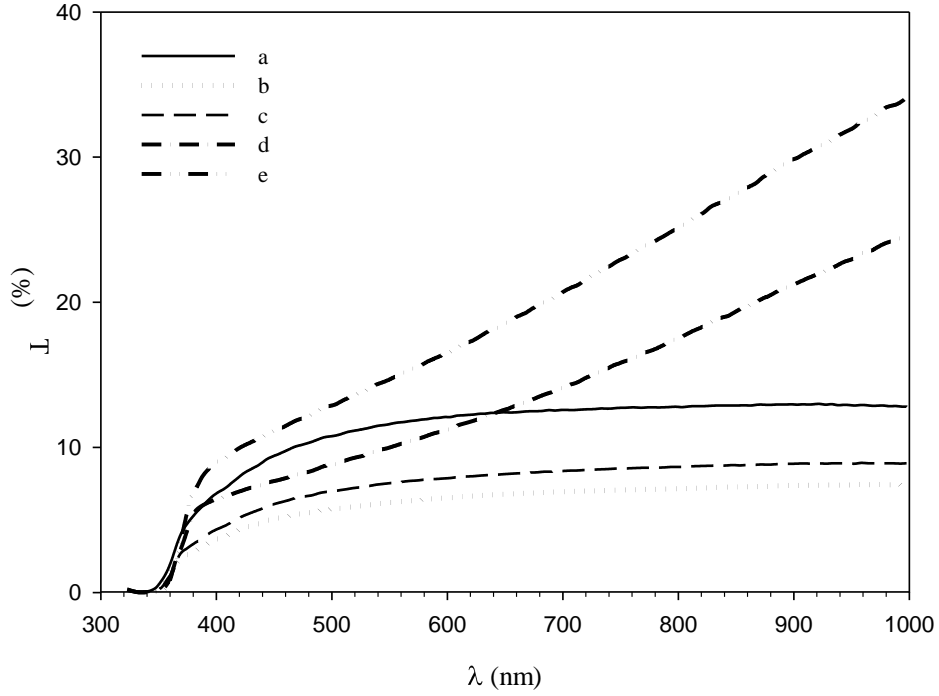
Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda tavlanan Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin geçirgenlik eğrileri, Şekil 3-22 (a-d), Şekil 3-23 (a-e) ve Şekil 3-24 (a-e)’de gösterildi. Spektrumun görünür bölgesinde, tüm örneklerin geçirgenliklerinin yaklaşık olarak % 2 ile 20 arasında düşük değerlere sahip olduğu belirlendi. 300°C tavlanan Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin geçirgenliklerinin, katkısız Zn(O,S) filminin geçirgenliğine göre daha az olduğu bulundu. Bu davranış 300°C tavlama sıcaklığında katkı atomlarının kısmi difüzyonundan kaynaklanmış olabilir. Difüzyon sıcaklığının artmasıyla, katkı atomlarının yapı içerisine daha fazla girmesi sonucu geçirgenliklerin iyileştiği söylenebilir. Filmlerin optik özellikleri filmlerin yüzey morfolojisinden oldukça etkilenmektedir. Yüzey ne kadar pürüzsüz ve tane sınırı yoğunluğu ne kadar az ise örneklerin geçirgenliği o kadar iyi olmaktadır (Lee vd., 2004). Ayrıca rod benzeri yapıların geçirgenlikleri ince film örneklerin geçirgenliklerine göre daha az olduğu bilinmektedir (Sahraei vd., 2008). Bu tez çalışmasında elde edilen filmlerin geçirgenliklerinin düşük olması; filmlerin kalın olması (yaklaşık 2-3 µm), film üzerine düşen ışığın tane sınırlarında saçılması ve SEM fotoğraflarında görülen rod benzeri yapıların oluşması gibi etkenlerden kaynaklanmış olabilir (Bacaksız vd., 2008).



Şekil 3-22. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C ve (d) 400°C] tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin geçirgenlik eğrileri



Şekil 3-23. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin geçirgenlik eğrileri

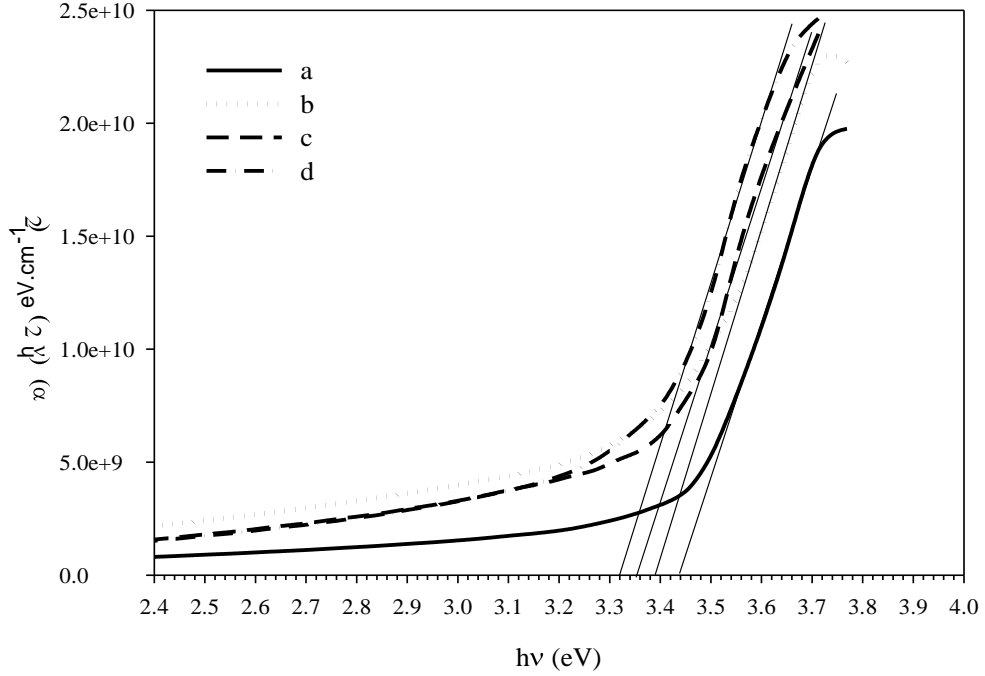


Şekil 3-24. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin geçirgenlik eğrileri

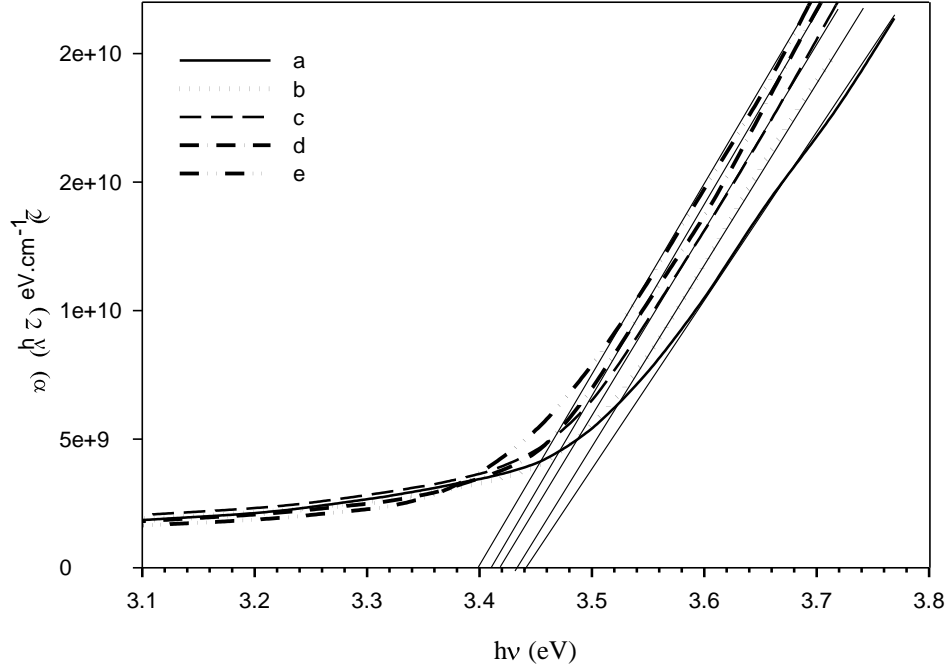
Örneklerin yasak enerji aralığını belirlemek için geçirgenlik ölçümleri kullanılarak soğurma katsayısı $\alpha = 2,303 \cdot \ln(1/T)/d$ hesaplandı. Burada, T örneğin geçirgenliğini, d filmin kalınlığını göstermektedir. Daha sonra (ZnS doğrudan geçişli bir yarıiletken olduğu için) $(ah\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre grafiği çizildi. Bu grafiğin doğrusal kısmı uzatılarak enerji ekseninin kestirildiği nokta belirlendi ve örneklerin yasak enerji aralıkları hesaplandı. Bu işlem, yasak enerji aralığını belirlemenin standart bir yöntemidir. Bu yöntem, doğruluğu ve uygunluğu dikkate alındığında, daha önceleri kullanılan ve iletkenlik ölçümlerine dayanan yöntemin yerine geçmiştir. Optik metot, iletkenlik yöntemine kıyasla, band yapıları hakkında çok daha fazla ayrıntıyı gösterir.

Katkısız Zn(O,S) filminde $(ah\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre grafiği, karşılaştırma maksadıyla, Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmleri için sırasıyla Şekil 3-25 (a), Şekil 3-26 (a) ve Şekil 3-27 (a)'da verildi. Katkısız örneğin yasak enerji aralığının 3,44 eV olduğu bulundu. Bu değer, bulk ZnS (~3,65 eV)'ün yasak enerji aralığı ile kıyaslandığında daha düşük bir değerdir. Bu durumun bir nedeni, üretilen filmlerde, XRD analizlerinden belirlenen ve yasak enerji aralığı ZnS'ün yasak enerjiden küçük olan ZnO (~3,20 eV) fazının varlığı olabilir (Hernández-Fenollosa vd., 2008). Farklı sıcaklıklarda tavlanan

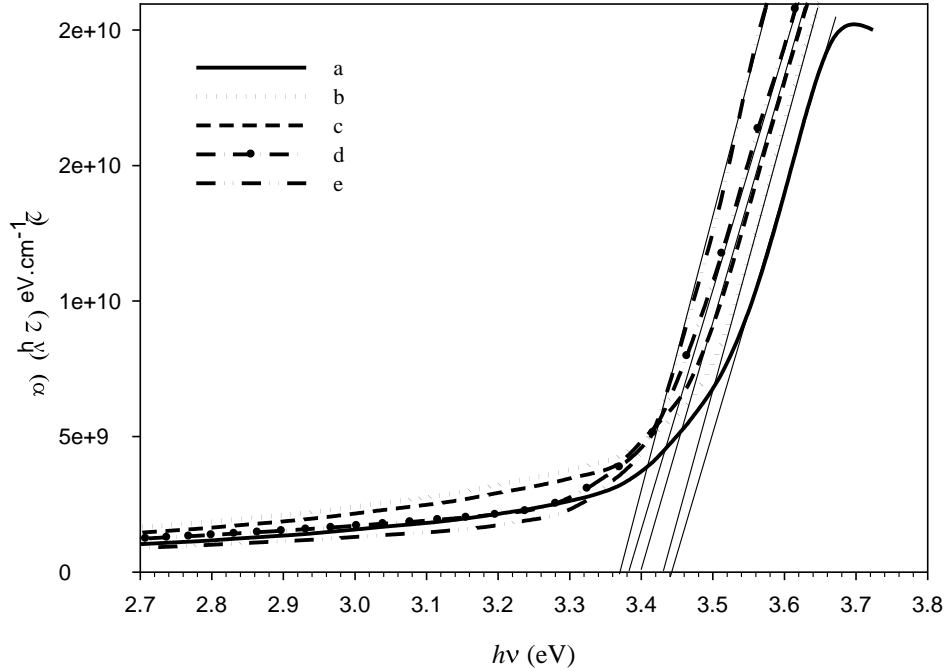
Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmleri için $(ahv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimleri sırasıyla Şekil 3-25 (b-d), Şekil 3-26 (b-e) ve Şekil 3-27 (b-e)'de gösterildi. 400 °C'de tavlanan Mn, 450 °C'de tavlanan Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin yasak enerji aralıkları sırasıyla 3,32, 3,40 ve 3,37 eV olarak bulundu. Tavlama sıcaklığının artmasıyla yasak enerji aralığının azaldığı tespit edildi. Yasak enerji aralığında gözlenen bu küçülmenin, literatürde yarıiletkenin band elektronları ile yerleşmiş safsızlık iyonlarının d elektronları arasında meydana gelen, *sp-d* değiştokuş etkileşmesine atfedilmektedir (Sing vd., 2009; Bacaksız vd., 2008; Thota vd., 2008).



Şekil 3-25. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C ve (d) 400°C] tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinde $(ahv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi



Şekil 3-26. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinde $(ahv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi



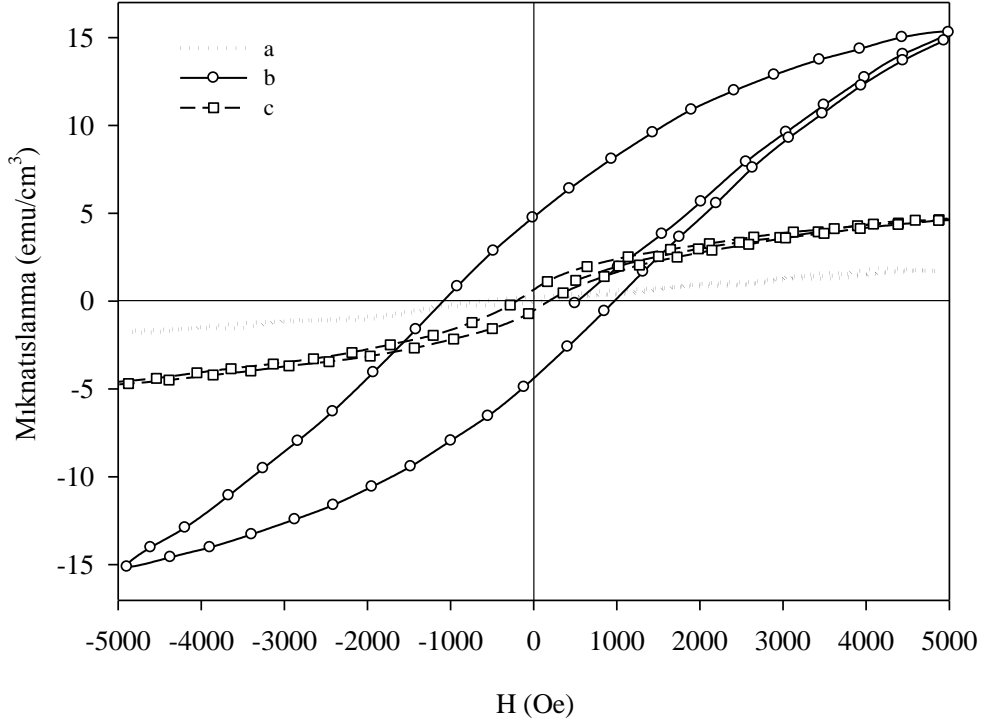
Şekil 3-27. (a) Katkısız Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda [(b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C ve (e) 450°C] tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinde $(ahv)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi

Yasak enerji aralığında meydana gelen değişim; tane büyüklüğü, yapısal parametreler, taşıyıcı yoğunluğu, safsızlığın varlığı, filmdeki stokiometrik kayma ve örgü zorlanması gibi değişik etkenlerden ileri gelebilir (Tomakin, 2008; Zelaya-Angel vd., 1999). Bu parametrelerden her birinin yasak enerji aralığına etkisini ortaya koymak için ayrıntılı bir analiz yapmak gerekir.

3.6. Mn, Co ve Ni Katkılı Zn(O,S) Filmlerinin Manyetik Özelliklerin İncelemesi

Farklı sıcaklıklarda tavlanan Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin manyetik özellikleri (M-H, M-T eğrileri) düşük sıcaklık titreşen örnek manyetometresi (VSM) kullanılarak ölçüldü. DC manyetik alan, yüzey alanları yaklaşık 2,9x3,0 mm² olan filmlerin yüzeylerine paralel olacak şekilde uygulandı.

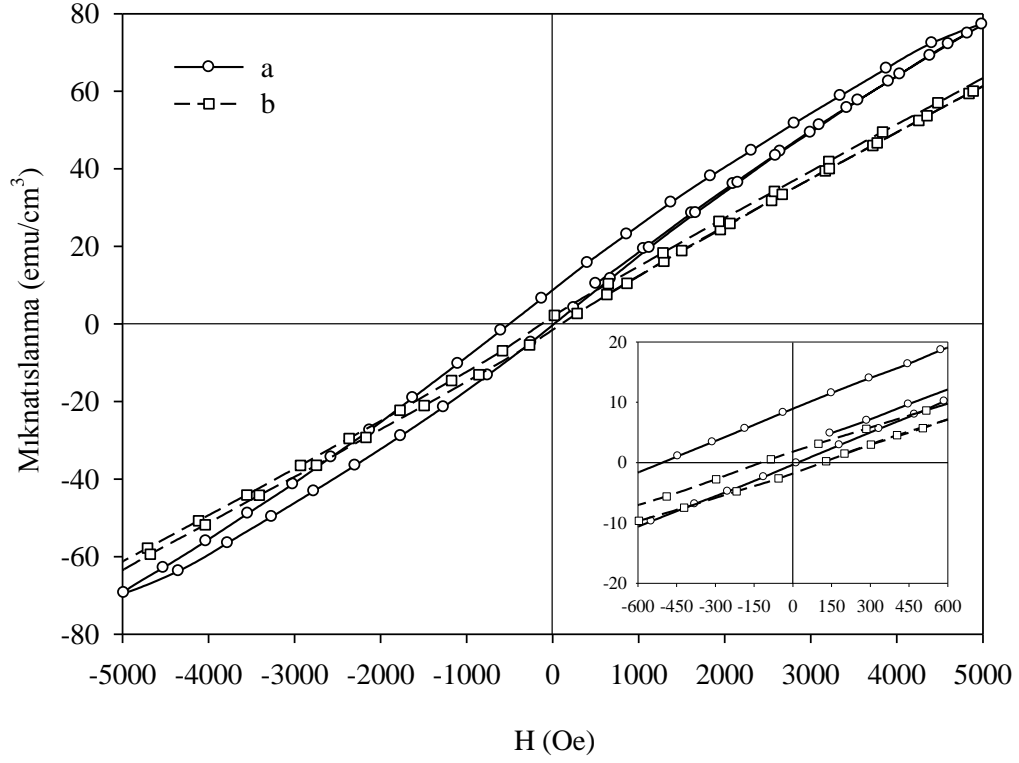
300, 350 ve 400°C'de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin 300 K'de ölçülen M-H eğrileri, Şekil 3-28'de verildi. 350 ve 400 °C tavlanan filmlerde ferromanyetik davranış gözlemlendi. Bu iki örneğe ait kalıcı mıknatıslanma (M_r) ve gidergen kuvvet (H_k) değerleri sırasıyla 4,86, 0,7 emu/cm³ ve 1051, 152 Oe olarak bulundu. Şekil 3-28'den, 300 °C'de tavlanan örneğin doyum mıknatıslanması (M_s), 350 ve 400 °C'de tavlanan filmlerin doyum mıknatıslanmasından daha az olduğu görüldü. 300°C'de tavlanan filmin M-H eğrisi, paramanyetik katkı ile ferromanyetik katkının toplamı şeklindedir. Ancak paramanyetik katkı daha baskındır. Bu davranışın, paramanyetik düzenlenmeye sahip olan Mn atomlarının, film yüzeyinde oluşturduğu Mn tabakasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla, film yüzeyinde bulunan Mn atomlarının Zn(O,S) yapısı içerisine girmesiyle, ferromanyetik katkının paramanyetik katkıdan daha baskın hale geldiği söylenebilir. 350 ve 400 °C'de tavlanan filmlerin M_s değerleri sırasıyla 15,2 ve 4,7 emu/cm³ olarak bulundu. Mn'in atomik konsantrasyonları (EDS ölçümlerinden belirlenen) ise sırasıyla %17,3 ve % 18,9 olarak tespit edildi.



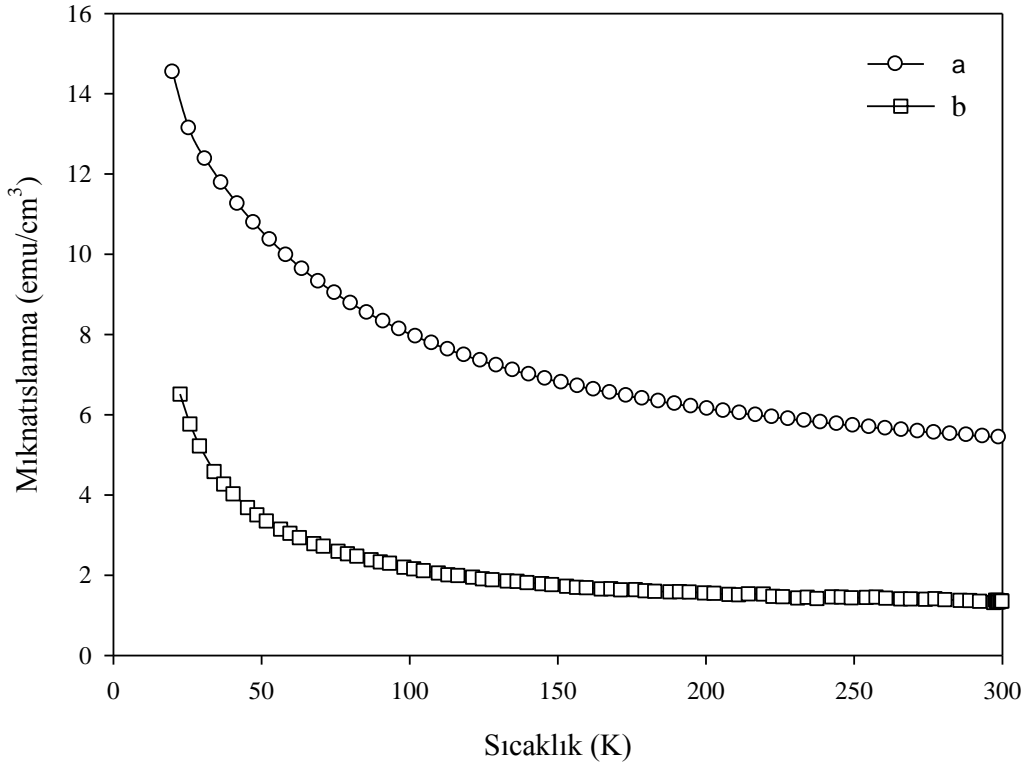
Şekil 3-28. (a) 300, (b) 350 ve (c) 400°C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin 300 K’de ölçülen M-H eğrileri

350 ve 400 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin 20 K’de ölçülen M-H eğrileri Şekil 3-29’da verildi. Bu grafiğin sağ alt köşesinde ise düşük manyetik alan bölgesi genişletilerek gösterildi. Örneklerin 20 K’de alınan M_r ve H_k değerleri oda sıcaklığında ölçülen değerlerden daha büyük olduğu belirlendi. Burada 350 °C tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filminin histerezis eğri merkezi, yaklaşık 500 Oe kadar negatif manyetik eksen boyunca kaydığı görüldü. Literatürde M-H eğrisinin manyetik alan eksenine göre kayması, ferromanyetik/antiferromanyetik malzemelerin ara yüzeyinde meydana gelen değiş-tokuş (exchange-bias) çiftlenmesi ile açıklanmaktadır (Xue ve Zhao, 2009 ; Sambasivam vd., 2009).

Şekil 3-30, 350 ve 400 °C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin M-T eğrilerini göstermektedir. Ölçümler 200 Oe sabit manyetik alan altında ve 300 ile 20 K sıcaklığı aralığında elde edildi. Şekil 3-30’da görüldüğü gibi mıknatıslanma değeri, 300 K ile 100 K aralığında yavaş bir şekilde artarken 100 K’in altında daha keskin bir şekilde arttı. M-H eğrilerinden elde edilen bilgiler yardımıyla Curie sıcaklığının oda sıcaklığı üzerinde olduğu tahmin edildi.



Şekil 3-29. (a) 350 ve (b) 400 °C tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin 20 K’de ölçülen M – H eğrileri



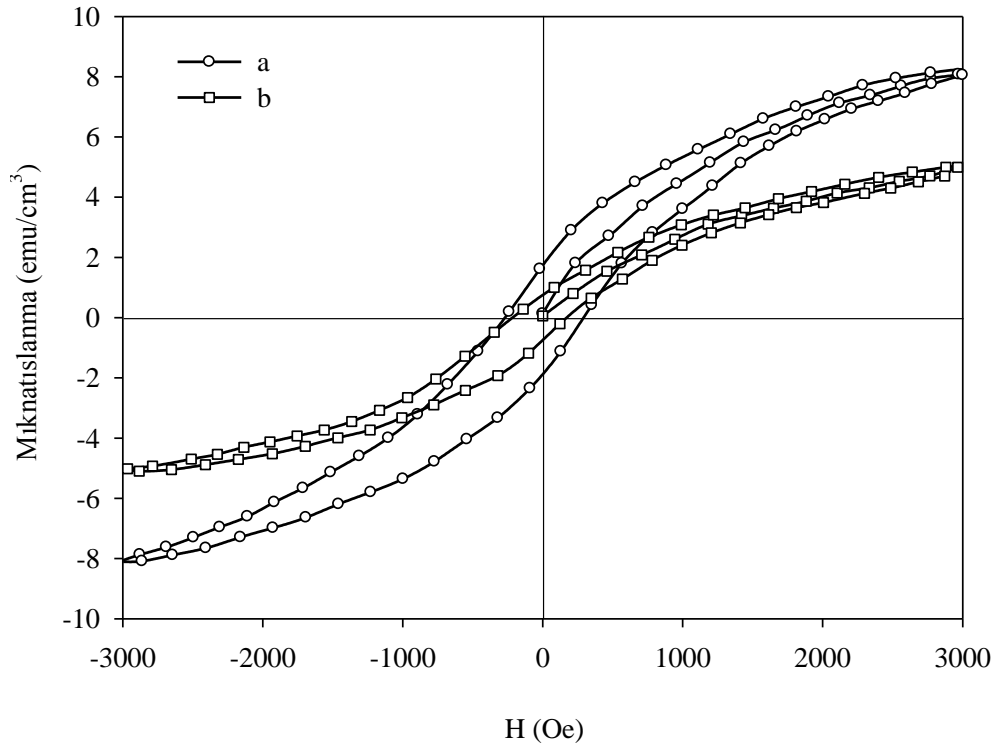
Şekil 3-30. (a) 350 ve (b) 400°C’de tavlanan Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinin 200 Oe manyetik alan altında ölçülen M – T eğrileri

Mn katkılı Zn(O,S) örneklerinde görülen ferromanyetizm için akla gelen ilk olasılık XPS ölçümlerinde belirlenen MnS, MnO, MnO₂ ve Mn₂O₃ gibi ikincil fazların meydana gelmesidir. Ancak MnS, MnO, MnO₂ ve Mn₂O₃ fazlarının sırasıyla 152, 116, 92 ve 76 K Neel sıcaklıklarına sahip olan antiferromanyetik özellik gösterdikleri bilinmektedir (Jung vd., 2002; Kolesnik vd., 2004). Başka bir olasılık, filmlerde Mn kümelerinin oluşmasıdır. Ancak XRD, SEM ve XPS sonuçlarından, Mn kümelerine ait herhangi bir bulguya rastlanmadı. Ayrıca Mn atomlarının kendisi paramanyetik özellik göstermektedir. Böylece Mn katkılı Zn(O,S) filmlerinde gözlenen ferromanyetizm, Mn'a ait ikincil fazlardan ve metalik Mn'dan kaynaklandığı söylenemez. Bu çalışmadaki örneklerde gözlenen yüksek sıcaklık ferromanyetizmasının, Zn iyonları ile yer değiştiren Mn iyonları arasındaki ferromanyetik etkileşmeden kaynaklandığı düşünülmektedir.

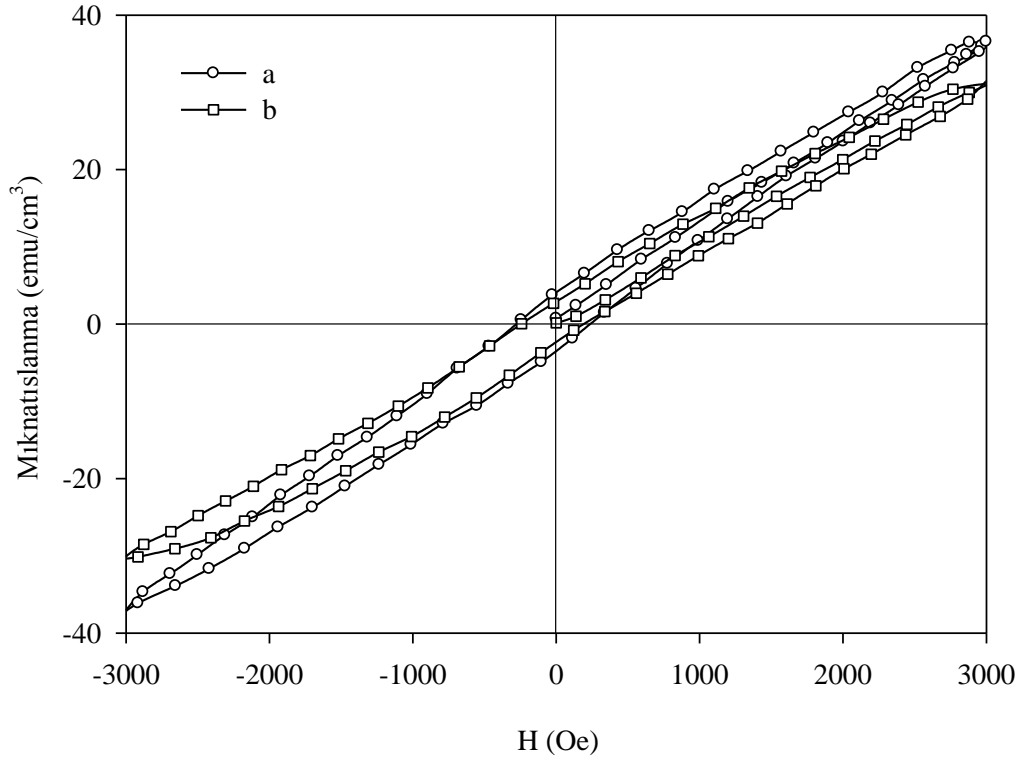
Mi ve arkadaşları, Mn katkılı ZnO filmlerinde, M_s değerinin Mn konsantrasyonu ile değişimini, en yakın Mn⁺² iyonları arasındaki mesafenin değişimi cinsinden açıkladılar (Mi vd., 2007). Ürettikleri % 0,8 ile % 7,2 arasında farklı konsantrasyonlarda Mn katkılı ZnO filmlerinde, Mn konsantrasyonunu % 0,8'den %2,2'ye arttırdığında Mn başına ortalama manyetik momentin arttığını, %2,2'den %7,2'ye arttırdığında ise ortalama Mn başına manyetik momentin düştüğünü buldular. Düşük Mn konsantrasyonlarında Mn⁺² - Mn⁺² iyonları arasındaki mesafenin oldukça uzun olduğunu ve ferromanyetik etkileşmenin zayıf olduğunu söylediler. Mn konsantrasyonunun artmasıyla Mn iyonları arasındaki mesafenin azalarak ferromanyetik etkileşmenin baskın hale geldiğini ve ortalama manyetik momentin arttığını ifade ettiler. Konsantrasyonun daha da artırılmasıyla Mn iyonları arasındaki uzunluğun küçüldüğü ve böylece Mn iyonları arasındaki antiferromanyetik enerjinin ferromanyetik enerjiden daha küçük olduğunu vurguladılar (Mi vd., 2007). Ferromanyetik etkileşme sülfür ve oksijen boşluklarından ve malzemede bulunan kusurlarla da ilişkili olabilir (Xie, 2010; Bi vd., 2009).

Şekil 3-31, 400 ve 450 °C tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin 300 K'de ölçülen M-H eğrilerini göstermektedir. Şekil 3-31'den, her iki tavlama sıcaklığında Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin oda sıcaklığında ferromanyetik davranış gösterdiği görüldü. Bu eğrilere ait M_r ve H_k değerleri sırasıyla 1,72, 0,79 emu/cm³ ve 265, 223 Oe (Tablo 3-8) olarak belirlendi. EDS analizlerinden atomik konsantrasyonları %2,26 ve 3,51 olarak bulunan Co katkılı filmlerde M_s doyma mıknatıslanma değerleri ise sırasıyla 8,07 ve 5,01 emu/cm³ olarak tespit edildi. Tavlama sıcaklığının artmasıyla M_s, M_r ve H_k değerleri azaldı. 400 ve 450 °C tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin 20 K'de ölçülen M-H

eğrileri Şekil 3-32’de verildi. 20 K ölçüm sıcaklığında elde edilen M_s , M_r ve H_k , değerleri oda sıcaklığında ölçülen değerlerden daha büyüktür. 400 ve 450 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin M-T eğrileri ise Şekil 3-33’te verildi. Ölçümler 200 Oe sabit manyetik alan altında ve 300 ile 20 K sıcaklık aralığında alındı. Bu eğrilerden mıknatıslanma değerlerinin, 300 ile 100 K aralığında yavaş bir şekilde arttığı 100 K’in altında ise mıknatıslanma değerinde daha keskin bir artış olduğu görüldü. Ayrıca M-H eğrilerinden Curie sıcaklığının oda sıcaklığı üzerinde olduğu tahmin edilmektedir.



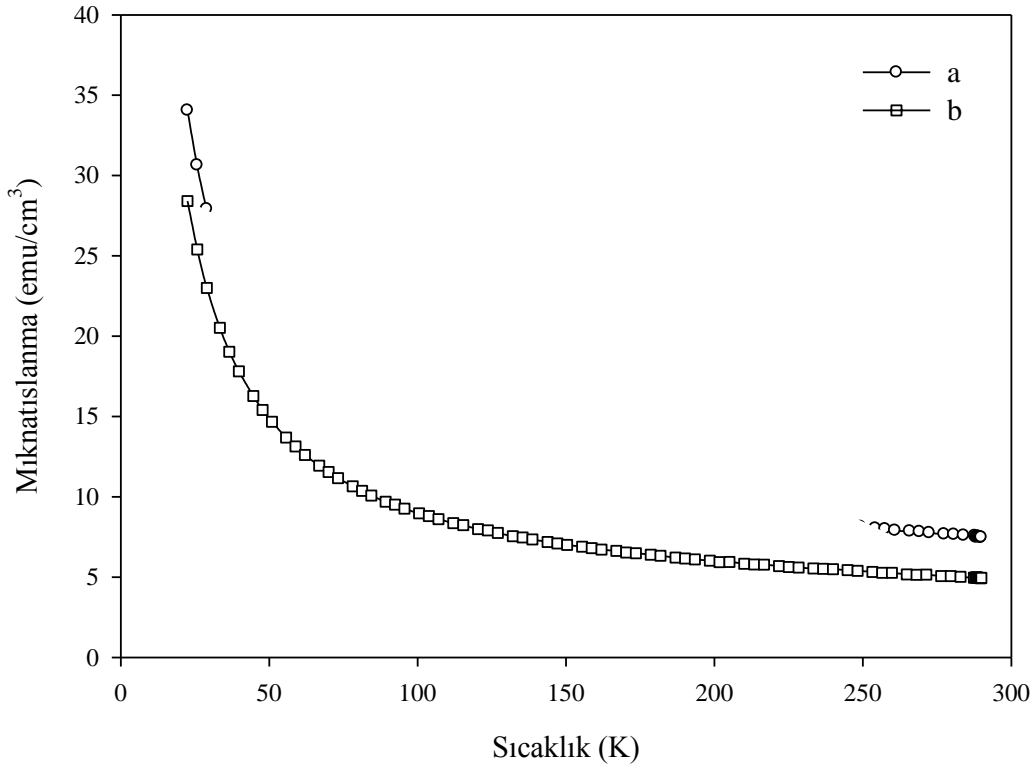
Şekil 3-31. (a) 400 ve (b) 450 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin 300 K’de ölçülen M-H eğrileri



Şekil 3-32. (a) 400 ve (b) 450 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin 20 K’de ölçülen M-H eğrileri

Tablo 3-8. 400 ve 450 °C tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin manyetik özellikleri

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Ölçüm Sıcaklığı (K)	M_s (emu/cm ³)	M_r (emu/cm ³)	H_k (Oe)
400	300	8,07	1,72	265
450		5,01	0,79	223
400	20	36,7	4,15	280
450		31,7	2,91	243

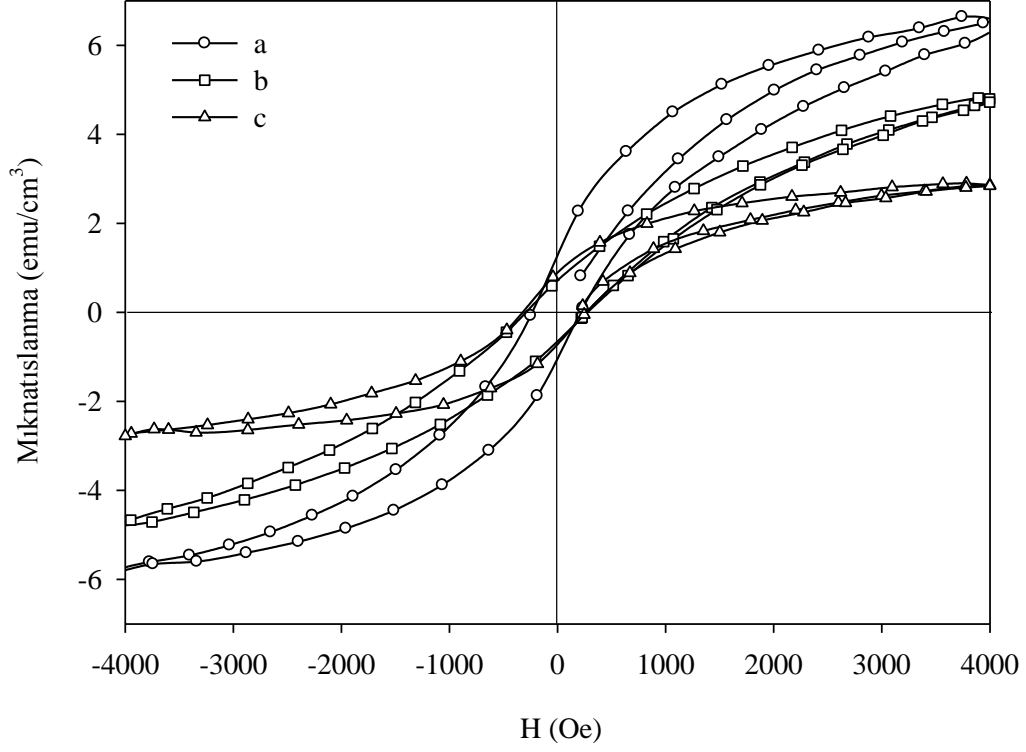


Şekil 3-33. (a) 400 ve (b) 450 °C’de tavlanan Co katkılı Zn(O,S) filmlerinin 200 Oe manyetik alan altında M-T eğrileri

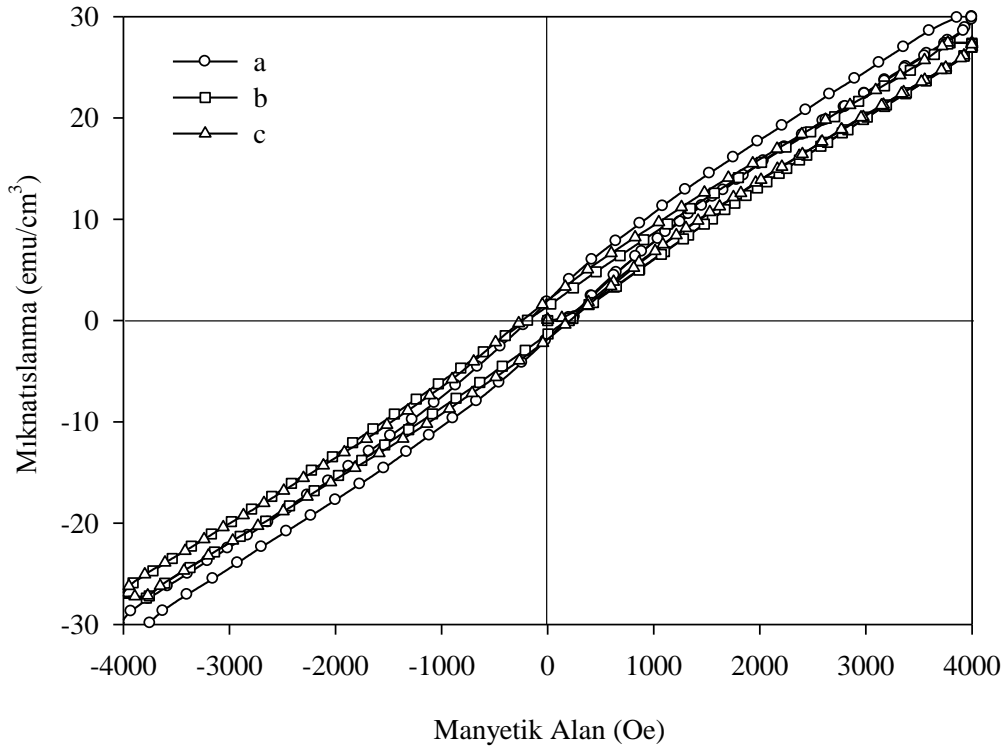
Bu tez çalışmasında oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösteren Co katkılı Zn(O,S) mikro çubukları üretildi. Co katkılı Zn(O,S) mikro çubuklarda gözlenen ferromanyetizmin kaynağını belirlemek için olası durumlar değerlendirildi. Bu olasılıklardan ilki kendisi ferromanyetik düzenlenmeye sahip olan metalik Co kümeleridir. XRD, XPS ve SEM sonuçlarına bakıldığında Co atomlarının Zn(O,S) yapısı içerisine yerdeğiştirmeli bir şekilde girdiği anlaşıldı ve metalik kümelere ait herhangi bir bulguya rastlanmadı. Başka bir olası durum XPS analizlerinden belirlenen CoO fazıdır. Ancak CoO fazı 293 K Neel sıcaklığına sahip antiferromanyetik malzeme olarak bilinmektedir (Cong vd., 2009). Ayrıca Co’ya ait ikincil fazlardan olan Co₃O₄ ve CoS fazları da görülmedi. Böylece Co katkılı Zn(O,S) filmlerinde gözlenen ferromanyetizmin kaynağının metalik Co’tan ve Co’ya ait ikincil fazlardan da kaynaklanmadığı anlaşıldı.

Şekil 3-34 ve Şekil 3-35, farklı sıcaklıklarda tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin 300 ve 20 K ölçüm sıcaklıklarında alınan M-H eğrilerini göstermektedir. M-H eğrilerinden, 350, 400 ve 450 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin ferromanyetik olduğunu gösteren histerezis çevrimleri görüldü. Tablo 3-10 ise ölçüm sıcaklığına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin M_s, M_r ve H_k değerlerini

göstermektedir. 300 K sıcaklığında elde edilen ve 350, 400 ve 450 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerine ait M_r ve H_k değerleri sırasıyla 1,36, 0,67, 0,77 emu/cm³ ve 264, 195, 320 Oe olarak bulundu. 20 K ölçüm sıcaklığında alınan 350, 400 ve 450 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerin M_r ve H_k değerleri ise sırasıyla 1,90, 1,40, 2,04 emu/cm³ ve 182, 196, 242 Oe (Tablo 3-9) olarak tespit edildi.



Şekil 3-34. (a) 350°C, (b) 400°C ve (c) 450°C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin 300 K’de ölçülen M-H eğrileri



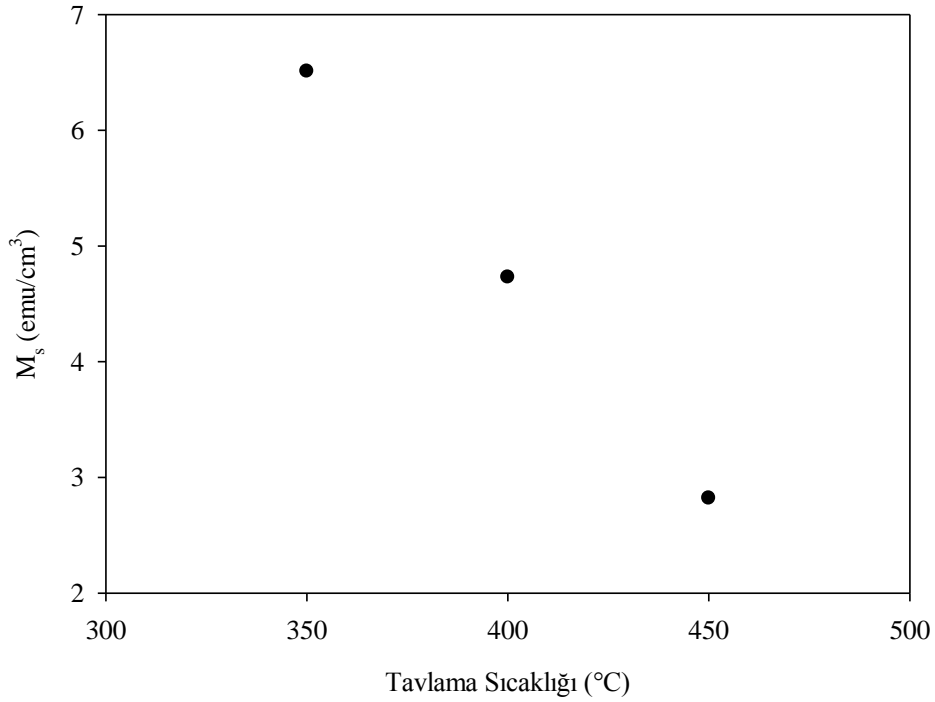
Şekil 3-35. (a) 350°C, (b) 400°C ve (c) 450°C'de tavlanan Ni katkılı ZnS filmlerinin 20 K'de ölçülen M-H eğrileri

Tablo 3-9. 350, 400 ve 450 °C tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin manyetik özellikleri

Tavlama Sıcaklığı (°C)	Ölçüm Sıcaklığı (K)	M_s (emu/cm ³)	M_r (emu/cm ³)	H_k (Oe)
350	300 K	6,51	1,36	264
400		4,73	0,67	195
450		2,82	0,77	320
350	20 K	29,6	1,90	182
400		27,3	1,40	196
450		27,3	2,04	242

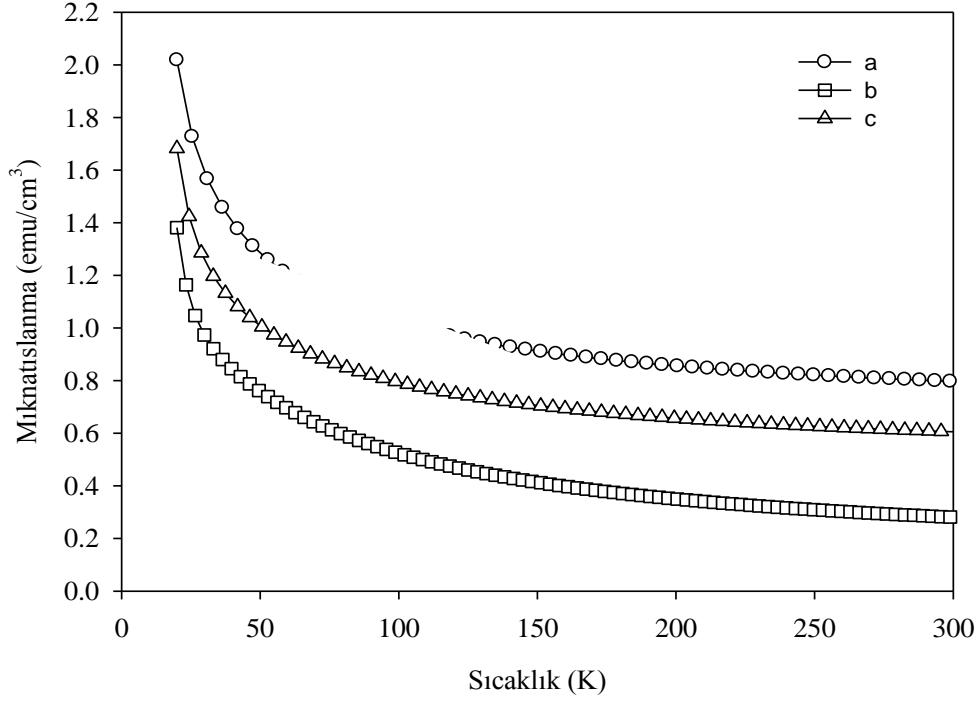
EDS analizlerinden atomik konsantrasyonları %3,25, 3,33, 4,78 olarak bulunan Ni katkılı filmlerde M_s doyma mıknatıslanma değerleri sırasıyla 6,51, 4,73 ve 2,82 emu/cm³ olarak bulundu. Şekil 3-36, 300 K ölçüm sıcaklığında belirlenen Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin M_s değerinin tavlama sıcaklığına göre değişimini göstermektedir. Grafikten görüldüğü gibi tavlama sıcaklığının artmasıyla M_s değeri lineer olarak azalmaktadır. Filmlerde gözlenen ferromanyetizm için ilk olası durum kendisi de ferromanyetik

düzenlenmeye sahip olan Ni kümeleridir. XRD, XPS ve SEM sonuçlarına bakıldığında metalik Ni'e ait herhangi bir bulgu yoktur. Başka bir olası durum XPS analizlerinden belirlenen NiS ve NiO fazlarıdır. Ancak NiS ve NiO fazları sırasıyla 150 ve 520 K Neel sıcaklıklarına sahip antiferromanyetik malzemelerdir (Tsubokawa, 1958; Kodama vd., 1997). Ayrıca XRD analizlerinde ZnS ve ZnO dışında Zn, Ni ve O atomlarını ve bu atomların bileşimlerini içeren başka ikincil fazlar da gözlenmedi. Bu sebeple gözlenen ferromanyetizm, Zn(O,S):Ni filmlerinde kendini gösteren özden gelen bir etkidir. Ferromanyetik spin-spin bağlaşımının uzun mesafe etkileşme özelliklerini düşünerek Zn(O,S):Ni filmlerinin manyetik karakteristikleri, Ni'in Zn(O,S) içinde yerdeğıştirmeli olarak bulunmasına ve buna uygun olarak mikro yapıdaki değışiklere bağılı olduğı sonucuna varılabilir.



Şekil 3-36. 300 K'de ölçülen Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinde doyum mıknatıslanmasının tavlama sıcaklığına göre değışimi

Şekil 3-37'de, farklı sıcaklıklarda tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin M-T eğrilerini göstermektedir. Ölçümler 200 Oe sabit manyetik alan altında ve 300 ile 20 K sıcaklık aralığında elde edildi. Tüm filmlerde 300 ile 50 K sıcaklık aralığında mıknatıslanma değerinin yavaş bir şekilde arttığı gözlemlendi. 50 K sıcaklığının altında ise, Mn ve Co katkılı filmlerde olduğu gibi, mıknatıslanmada keskin bir artış olduğu görüldü.



Şekil 3-37. (a) 350, (b) 400 °C ve (c) 450 °C’de tavlanan Ni katkılı Zn(O,S) filminin 20 K’de M-T eğrileri

Co ve Ni konsantrasyonlarının artmasıyla Zn(O,S) filmlerinde doyma mıknatıslanma değerinin sistematik olarak azaldığı gözlemlendi. Mıknatıslanmadaki bu sistematik azalmanın sebebi, Co ve Ni katkı atomlarının konsantrasyonlarının arttıkça antiferromanyetik düzenlenmenin ortaya çıkmasından kaynaklandığı ileri sürülebilir (Martinez vd., 2005; Wang vd., 2006). Co ve Ni katkılı Zn(O,S) yapısında manyetik etkileşmenin doğasındaki olası değişme (ferromanyetik veya antiferromanyetik), katkı atomları arasındaki mesafeye bağlı olduğu beklenmektedir. Zn ve Co ile Zn ve Ni atomlarının, bir yapıda, rastgele dağılımında bazı katkı atomları diğerlerinden daha da kısa mesafelerde bulunarak antiferromanyetik etkileşme öne çıkabilir. Böylece katkı konsantrasyonunun artması Co-Co ve Ni-Ni mesafelerinin azalmasına ve antiferromanyetik etkileşmenin teşvik edilmesine yardım edebilir. Böylece mıknatıslanmadaki azalma, katkı konsantrasyonunun artmasıyla numune içindeki antiferromanyetik ve ferromanyetik düzenlemeler arasındaki yarıştan kaynaklanabilir.

Farklı sıcaklıklarda tavlanan Mn, Co ve Ni katkılı Zn(O,S) filmlerinin M-T eğrilerine bakarak örneklerin Curie sıcaklıklarının oda sıcaklığı üzerinde olduğu söylenebilir. Ancak kullanılan VSM sistemi oda sıcaklığı üzerinde ölçüm alamadığı için Curie sıcaklığının tam tespiti yapılamadı.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada Mn, Co ve Ni katkıli Zn(O,S) filmlerinin bazı yapısal, optik ve manyetik özellikleri incelendi.

Elde edilen katkıli ve katkısiz Zn(O,S) filmlerinin polikristal ve hekzagonal yapıda olduğu görüldü. XRD kırınım desenlerinde görülen piklerin, tavlama sıcaklığına bakılmaksızın ZnS hekzagonal yapı için (100), (002), (101), (110), (103) ve (004) yansıma düzlemlerine ait oldukları ve en şiddetli pikin (002) yansıma düzlemine ait olduğu belirlendi. Ayrıca 400 °C’de tavlanan Zn(O,S) filminin c örgü parametresi $6,243 \pm 0,005 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı. Katkıli Zn(O,S) filmlerinde tavlama sıcaklığının artmasıyla örgü parametrelerinde önemli bir değişikliğin olmadığı görüldü.

SEM fotoğraflarında katkısiz Zn(O,S) ve farklı sıcaklıklarda tavlanan Mn, Co, Ni katkıli Zn(O,S) filmlerinin yüzey şekillerinin birbirine benzediği, düzgün dağılmış birkaç mikrometre çapında hekzagonal çubuk benzeri parçacıklardan oluştuğu görüldü. Tavlama sıcaklığının artmasıyla, filmlerdeki çubukların çaplarında önemli bir değişikliğin olmadığı tespit edildi.

EDS analizlerinden üretilen film örneklerinde Mn, Co ve Ni katkı atomlarının varlığı gözlemlendi. 350 °C’de tavlanan Mn, 400 °C’de tavlanan Co ve Ni katkıli Zn(O,S) filmlerinin atomik konsantrasyonları sırasıyla %17,31, 2,26 ve 3,33 olarak bulundu. Ayrıca S/Zn oranları Mn, Co ve Ni için sırasıyla 0,87, 0,76 ve 0,75 olarak tespit edildi.

XRD ve XPS analizleri, katkı atomlarının başarılı bir şekilde Zn(O,S) yapısı içerisine yerdeğiştirmeli olarak girdiğini gösterdi.

Katkılı ve katkısiz Zn(O,S) filmlerinin % 2 ile 20 arasında düşük geçirgenliğe sahip olduğu görüldü. Katkısiz örneğin yasak enerji aralığı 3,44 eV olarak bulundu. 400 °C’de tavlanan Mn, 450 °C’de tavlanan Co ve Ni katkıli Zn(O,S) filmlerinin yasak enerji aralıkları sırasıyla 3,32, 3,40 ve 3,37 eV olarak bulundu. Tavlama sıcaklığının artmasıyla yasak enerji aralığının azaldığı tespit edildi.

Manyetik ölçümlerden, 350 ve 400 °C’de tavlanan Mn katkıli, 400°C ve 450 °C tavlanan Co katkıli ve 350, 400 ve 450 °C’de tavlanan Ni katkıli örneklerin oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösterdiği tespit edildi.

5. ÖNERİLER

Geçiş elementi katkılı II-VI grubu yarıiletkenlerde gözlenen ferromanyetizmin kaynağı hala tartışılmaktadır. Örneklerde gözlenen ferromanyetizm hakkında daha fazla bilgi elde edilmesi için yapılması gereken bazı deneysel çalışmalara ihtiyaç vardır.

Yapı içerisinde bulunan atomlarının dağılımı hakkında bilgi elde etmek için örneklerin derinlik profillerinin çıkarılması gerekmektedir. Ayrıca tavlama sıcaklığına bağlı olarak örneklerin XPS ölçümleri de alınabilir.

Örneklerin özdirenç ve taşıyıcı yoğunlukları ölçülerek elektriksel özellikler hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca örneklerin düşük sıcaklıklarda fotoluminesans ölçümlerinin alınarak optik özellikleri hakkında daha ayrıntılı bilgi edinilebilir.

Mn, Co ve Ni elementleri kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edilen Zn(O,S) filmleri üzerine buharlaştırıldıktan sonra Ar atmosferinde farklı sıcaklıklarda tavlama yeni bir çalışma konusu olarak düşünülebilir. Ayrıca bundan sonraki yapılacak çalışmalarda, V, Cr ve Cu katkılı Zn(O,S) filmleri üretilip hem vakumda hem de Ar atmosferinde tavlama yapısal optik ve manyetik özellikleri incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Alver, U., Kılınc, T., Bacaksız, E., Küçükömeroğlu, T., Nezir, S., Mutlu, İ.H. ve Aslan, F., 2007. Synthesis and characterization of spray pyrolysis Zinc Oxide microrods, Thin Solid Films, 515, 3448–3451.
- Ansell, R.O., Dickinson, T. ve Povey, A.F., 1978. An X-ray photo-electron spectroscopic study of the films on coloured stainless steel and coloured ‘Nilomag’ alloy 771, Corros. Sci., 18, 245-256.
- Ashour, A., Afifi, H.H. ve Mahmoud, S.A., 1994. Effect of some spray pyrolysis parameters on electrical and optical properties of ZnS films, Thin Solid Films, 248, 253–256.
- Bacaksız, E., Aksu, S., Basol, B.M., Altunbaş, M., Parlak, M. ve Yanmaz E., 2008. Structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films prepared by spray pyrolysis, Thin Solid Films, 516, 7899-7902.
- Bacaksız, E., Tomakin, M., Altunbaş, M., Parlak, M. ve Çolakoğlu, T., 2008, Structural, optical and magnetic properties of $Cd_{1-x}Co_xS$ thin films prepared by spray pyrolysis, Physica B, 406, 3740-3745.
- Beermann, P.A.G., McGarvey, B.R., Skadtchenko, B.O., Muralidharan, S. ve Sung, R.C.W., 2006. Cationic substitution sites in Mn^{2+} -doped ZnS nanoparticles, J. Nanopart. Res., 8, 235–241.
- Bhatti, K.P., Malik, V. K. ve Chaudhary, S., 2008. Cobalt substituted ZnO thin films: a potential candidate for spintronics, J Mater Sci: Mater Electron, 19, 849–854.
- Bi, C., Pan, L., Xu, M., Qin, L. ve Yin, J., 2009. Synthesis and magnetic properties of Co-doped wurtzite ZnS nanocrystals, 9th IEEE Conference on Nanotechnology, 874 – 877.
- Buckley, A.N., Wounerlood, H.J. ve Woods, R., 1989. The surface composition of natural sphalerites under oxidative leaching conditions, Hydrometallurgy, 22, 39 – 56.
- Chambers, S.A., 2002. A potential role in spintronics, Mater. Today, 5, 34-39.
- Choi, C.H. ve Kim, S.H., 1991. Characterizations of ferromagnetic $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films grown on Al_2O_3 (0001) by reactive radio-frequency magnetron sputtering coupled with post-growth annealing, Thin Solid Films, 515, 2864–2871.
- Cong, C.J., Hong, J.H. ve Zhang, K.L., 2009. Effect of atmosphere on the magnetic properties of the Co-doped ZnO magnetic semiconductors, Mater. Chem. Phys., 113, 435–440.
- Dake, L.S., Baer, D.R. ve Zachara, J.M., 1989. Auger parameter measurements of zinc compounds relevant to zinc transport in the environment, Surf. Interface Anal., 14, 71 – 75.
- Dash, W.C. ve Newman, R., 1955. Intrinsic Optical Absorption in Single-Crystal Germanium and Silicon at 77°K and 300°K, Phys. Rev., 99, 1151–1155.

- Dickinson, T., Povey, A.F. ve Sherwood, P.M.A., 1977. Dissolution and passivation of nickel. An X-ray photoelectron spectroscopic study, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 73, 327-332.
- Dietl, T., 2002. Ferromagnetic semiconductors, Semicond. Sci. Technol., 17, 377-392.
- Dietl, T., Ohno, H. ve Matsukura, F., 2001. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors, Phys. Rev. B, 63, 195205-21.
- Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J. ve Ferrand, D., 2000. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors, Science, 287, 1019-1022.
- Duchemin, S., Bougnot, J. ve Kaka, M., 1986. Crystallographic and Morphological Characterization of Sprayed CdZnS Thin Films, Thin Solid Films, 136, 289-298.
- Elidrissi, B., Addou, M., Reqraqui, M., Bougrine, A., Kachouane, A. ve Bermede, J.C., 2001. Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis, Mater. Chem. Phys., 68, 175-179.
- Feigelson, R.S., Abdourahim, N.D., Shaiw-Yih, Y. ve Richard, H.B., 1977. II - VI solid-solution films by spray pyrolysis, J. Appl. Phys., 48, 3162-3164.
- Furdyna, J.K., 1988. Diluted magnetic semiconductors, J. Appl. Phys., 64, R29-36.
- Galakhov, V. R., Surkova, T. P., Sokolov, V. I., Kurmaev, E. Z., Zubragel, C., Ünlü, H., Permogorov, S. A. ve Tenishev, L. N., 1994. Transition metal impurities and band offsets in wide gap II-VI semiconductors: $Zn_{1-x}Mn_xSe(Ni)$ compounds, Solid State Commun., 91, 279-282.
- Ghosh, C. K., Malkhandi, S., Mitra, M. K. ve Chattopadhyay, K. K., 2008. Effect of Ni doping on the dielectric constant of ZnO and its frequency dependent exchange interaction, J. Phys. D: Appl. Phys., 41, 245113 - 245121.
- Göde, F., 2011. Annealing temperature effect on the structural, optical and electrical properties of ZnS thin films, Physica B, 406, 1653-1659.
- Göde, F., Gümüş, C. ve Zor, M., 2007. Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method, J. Cryst. Growth, 299, 136-141.
- Hernández-Fenollosaa, M.A., López, M.C., Donderis, V., González, M., Marí, B. ve Ramos-Barrado, J.R., 2008. Role of precursors on morphology and optical properties of ZnS thin films prepared by chemical spray pyrolysis, Thin Solid Films, 516, 1622-1625.
- Hook, J.R. ve Hall, H.E., 1991. Solid State physics, John walley&Sons Ltd., England, 467 s.
- Iqbal, J., Wang, B., Liu, X., Yu, D., He, B. ve Yu, R., 2009. Oxygen-vacancy-induced green emission and room-temperature ferromagnetism in Ni-doped ZnO nanorods, New J. Phys., 11, 063009-14.
- Jung, S. W., An, S.-J., Yi, G.C., Jung, C. U., Lee, S.I. ve Cho, S., 2002. Ferromagnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ epitaxial thin films, Appl. Phys. Lett., 80, 4561-4563.

- Kim, J.H, Kim, H, Ihm, Y.E, ve Choo, W.K, 2002. Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films by pulsed laser deposition, J. Appl. Phys., 92, 6066-6.
- Kittel, C., 1996. Introduction to solid state physics, John Wiley & Sons Inc, New York, 675 s.
- Kodama, R.H., Makhlof, S.A. ve Berkowitz, A.E., 1997. Finite Size Effects in Antiferromagnetic NiO Nanoparticles, Phys. Rev.lett., 79,1393-1396.
- Kolesnik, S. ve Dabrowski, B., 2004. Absence of room temperature ferromagnetism in bulk Mn-doped ZnO, J. Appl. Phys., 96, 5379–5381.
- Kucukomeroglu, T., Bacaksiz, E., Terzioglu C. ve Varilci, A., 2008. Influence of fluorine doping on structural, electrical and optical properties of spray pyrolysis ZnS films, Thin Solid Films, 516, 2913–2916.
- Lahtinen, J.A., Lu, A. ve Tuomi, T., 1985. Effect of growth temperature on the electronic energy band and crystal structure of ZnS thin films grown using atomic layer epitaxy, J. Appl. Phys., 58, 1851-53.
- Lakshmi, P.V.B., Raj, K.S. ve Ramachandran, K., 2009. Synthesis and characterization of nano ZnS doped with Mn, Cryst. Res. Technol., 44, 153-158.
- Ledger, A.M., 1979. Inhomogeneous interface laser mirror coatings, Appl. Opt., 18, 2979-2989.
- Lee, J.H., Yeo, B.W. ve Park, B.O., 2004. Effects of the annealing treatment on electrical and optical properties of ZnO transparent conduction films by ultrasonic spraying pyrolysis, Thin Solid Films, 457, 333–337.
- Ley, L., Taniguchi, M., Ghijssen, J., Johnson, R. L. ve Fujimori, A., 1987. Manganese-derived partial density of states in $Cd_{1-x}Mn_xTe$, Phys. Rev. B, 35, 2839-2843.
- Li, Y.Q., Zapien, J.A., Shan, Y.Y., Liu, Y.K. ve Lee, S.T., 2006. Manganese doping and optical properties of ZnS nanoribbons by postannealing, Appl. Phys. Lett., 88, 013115-3.
- Liu, E., Xiao, P., Chen, J.S., Lim, B.C. ve Li, L., 2008. Ni doped ZnO thin films for diluted magnetic semiconductor materials, Curr. Appl. Phys., 8, 408–411.
- Liu, W., 2006. Low temperature synthesis of hexagonal phase ZnS nanocrystals by thermolysis of an air-stable single-source molecular precursor in air, Mater. Letters, 60, 551–554.
- Lu, M. Y., Chen, L. J., Mai, W. ve Wang, Z. L., 2008. Tunable electric and magnetic properties of $Co_xZn_{1-x}S$ nanowires, Appl. Phys. Lett., 93, 242503-3.
- Martinez, B., Sandiumenge, F., Balcells, L., Fontcuberta, J., Sibieude, F. ve Monty, C., 2005. Magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles prepared by vaporization-condensation in a solar reactor, J. Appl. Phys., 97, 10D311-3.
- McMurdie, M., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L. ve Hubbard, C., 1986. New JCPDS/NBS Patterns, Powder diffraction, 1, 77-78.
- Mi, W.B., Bai, H.L., Liu H. ve Sun, C.Q., 2007. Microstructure, magnetic and optical properties of sputtered Mn-doped ZnO films with high-temperature ferromagnetism, J. Appl. Phys., 101, 023904-05.

- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E. ve Bomben, K.D., 1992. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, edited by J. Chastain, Perkin-Elmer, United State America, 162 s.
- Nasrallah, T. B., Amlouk, M., Bernède, J. C. ve Belgacem, S., 2004. Structure and morphology of sprayed ZnS thin films, phys. stat. sol. (a), 201, 3070–3076.
- Nazmul, A.M, Sugahara, S. ve Tanaka, M., 2003. High Ferromagnetic Transition Temperature (~172K) in Mn δ -doped GaAs with *p*-type Selective Doping, Cond-mat., 1, 0208299-306.
- Ohno, H., Matsukura, F. ve Ohno, Y., 2002. Semiconductor spin electronics, JSAP International, 5, 4-13.
- Okomoto, Y., Imanaka, T., Teranishi, S., 1980. Surface structure of CoO-MoO₃/Al₂O₃ catalysts studied by X-ray photoelectron spectroscopy, J. Catal., 65, 448-460.
- Omar, M.A., 1975. Elementary solid state physics: principles and applications, Addison-Wesley, London, 670 s.
- Öztaş, M., Bedir, M., Ocak, Ş. ve Yıldırım, R.G., 2007. The role of growth parameters on structural, morphology and optical properties of sprayed ZnS thin films, J Mater Sci: Mater Electron, 18, 505–512.
- Pearnton, S.J., Abernathy, C.R., Norton, D.P., Hebard, A.F., Park, Y.D., Boatner, L.A. ve Budai, J.D., 2003. Mat Sci. Eng. R., 40, 137-145.
- Prathap, P., Revathi, N., Subbaiah, Y.P.V. ve Reddy, K.T.R., 1990. Thickness effect on the microstructure, morphology and optoelectronic properties of ZnS films, J. Phys.:Condens. Matter., 20, 035205 – 035215.
- Ray, B., 1969. II-VI Compounds, Printed in Great Britain by Neil & Co., New York, 272 s.
- Reddy, L.R.M., Prathap, P. ve Reddy, K.T.R. 2009. Influence of substrate temperature on physical properties of sprayed Zn_{0.85}Mn_{0.15}O films, Curr. Appl. Phys., 9, 667–672.
- Ruffner, J.A., Hilmel, M.D., Mizrahi, V., Stegeman, G. I. ve Gibson U., 1989. Effects of low substrate temperature and ion assisted deposition on composition, optical properties, and stress of ZnS thin films, Appl. Opt., 28, 5209-5214.
- Sahraei, R., Aval, G.M. ve Goudarzi, A., 2008. Compositional, structural, and optical study of nanocrystalline ZnS thin films prepared by a new chemical bath deposition route, J. Alloys compd., 466, 488–492.
- Sambasivam, S., Joseph, D. P., Lin, J.G. ve Venkateswaran, C., 2009. Doping induced magnetism in Co–ZnS nanoparticles J. Solid State Chem., 182, 2598–2601.
- Sarkar, I., Sanyal, M. K., Kar, S., Biswas, S., Banerjee, S., Chaudhuri, S., Takeyama, S., Mino, H. ve Komori, F., 2007. Ferromagnetism in zinc sulfide nanocrystals: Dependence on manganese concentration, Phys. Rev.B, 75, 224409-5.
- Sarma, S.D., 2001. A new class of device based on electron spin, rather than on charge, may yield the next generation of microelectronics, American Scientist, 89, 516-521.

- Schreifels, J.A., Maybury, P.C. ve wartz, W.E., 1980. X-Ray photoelectron spectroscopy of nickel boride catalysts: Correlation of surface states with reaction products in the hydrogenation of acrylonitrile, J. Catal., 65, 195 – 206.
- Seo, K.W., Yoon, S.H., Lee, S.S. ve Shim, I.W., 2005. Preparation of ZnS Thin Film Using Zn(dithiocarbamate)₂ Precursors by MOCVD Method, B. Korean Chem. Soc., 26, 1582-1584.
- Singh, P., Deepak, A., Goyal, R.N., Pandey, A.K ve Kaur, D., 2008. Intrinsic magnetism in Zn_{1-x}CoxO (0.03 ≤ x ≤ 0.10) thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, J. Phys. Condens. Matter., 20, 315005-315010.
- Singh, P., Kaushal, A. ve Kaur, D., 2009. Mn-doped ZnO nanocrystalline thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, J. Alloys compd., 471, 11-15.
- Singhal, R.K., Dhawan, M.S., Gaur, S.K., Dolia, S.N., Kumar, S., Shripathi, T., Deshpande, U.P., Xing, Y.T., Saitovitch, E. ve Garg, 2009. K.B., Room temperature ferromagnetism in Mn-doped dilute ZnO semiconductor: An electronic structure study using X-ray photoemission, J. Alloys compd., 477, 379–385.
- Subbaiah, Y.P.V., Prathap, P. ve Reddy, K.T.R., 2006. Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation, Appl. Surf. Sci., 253, 2409–2415.
- Subbaiah, Y.P.V., Prathap, P. ve Reddy, K.T.R., 2006. Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation, Appl. Surf. Sci., 253, 2409–2415.
- Tamomura, Y., Kitaqawa, M. , Suziki, A. ve Nakajima S, 1990. Homoepitaxial growth of ZnS single crystal thin films by molecular beam epitaxy, J. Cryst. Growth, 99, 451-454.
- Tan B.J., Klabunde, K.J. ve Sherwood, P.M.A., 1991. XPS Studies of Solvated Metal Atom Dispersed Catalysts. Evidence for Layered Cobalt-Manganese Particles on Alumina and Silica, J. Am. Chem. Soc., 113, 855-861.
- Tan, B.J., Klabunde, K.J. ve Sherwood, P.M.A., 1991. XPS Studies of Solvated Metal Atom Dispersed Catalysts. Evidence for Layered Cobalt-Manganese Particles on Alumina and Silica, J. Am. Chem. Soc., 113, 855-861.
- Thota, S., Kukreja, L.M. ve Kumar, J., 2008. Ferromagnetic ordering in pulsed laser deposited Zn_{1-x}Ni_xO/ZnO bilayer thin films, Thin Solid Films, 517, 750–754.
- Tomakin, M., 2008. CdS ince film örneklerinin soğuk altlık üzerinde üretilmesi, yapısal elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, KTU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 92 s.
- Tsubokawa, I., 1958. On the Magnetic Properties of Nickel Sulfide, J. Phys. Soc. Jpn., 13, 1432-1438.
- Wagner, C.D. ve Taylor J.A., 1980. Generation of XPS Auger lines by bremsstrahlung, J. Electron Spectrosc., 20, 83-85.
- Wang, Y., Song, Y., Yin, S., Yu, G., Miao, J. ve Yuan, S., 2005. Ferromagnetism in manganese and cobalt co-doped ZnO bulk samples, Mater. Sci. Eng. B, 131, 9-12.

- Xie, J., 2010. First-principles study on the magnetism in ZnS-based diluted magnetic semiconductors, J. Magn. Magn. Mater., 322, L37–L41.
- Xue, H.T. ve Zhao, P.Q., 2009. Synthesis and magnetic properties from Mn-doped CdS/SiO₂ core–shell nanocrystals, J. Phys. D: Appl. Phys., 42, 015402-015406.
- Yu, X.R., Liu, F., Wang, Z.Y. ve Chen, Y., 1990. Auger parameters for sulfur-containing compounds using a mixed aluminum-silver excitation source, J. Electron Spectrosc., 50, 159-166.
- Yu, X.R., Liu, F., Wang, Z.Y. ve Chen, Y., 2008. Auger parameters for sulfur-containing compounds using a mixed aluminum-silver excitation source, J. Electron Spectrosc., 50, 159-166.
- Zelaya-Angel, O., Picos-Vega, A., Ramirez-Bon, R. ve Espinoza-Beltran, F.J., 1999. Interstitial Cd doping CdTe films by co-sputtering, Vacuum, 52, 99-102.
- Zunger, A., 1986. in Solid State Physics, edited by H. Ehrenreich and D. Turnbull, Academic, New York, 425s.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Kocaeli ili Gebze ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Gebze'de tamamladı. 1997-2001 yılları arasında KTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü lisans programını bölüm birincisi olarak bitirdi. 2002 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans eğitimine başlayarak 2005 yılında eğitimini tamamladı ve aynı sene içerisinde doktora eğitimine başladı. 2006 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesinde Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen Karadeniz Teknik Üniversitesinde Araştırma görevlisi olarak devam eden İsmail POLAT evli ve iyi derecede İngilizce bilmektedir.