

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**ZnO TABANLI SEYRELTİK MANYETİK YARIİLETKENLERİN ÜRETİMİ VE
BAZI YAPISAL, OPTİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Salih YILMAZ

**MART 2013
TRABZON**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

**ZnO TABANLI SEYRELTİK MANYETİK YARIİLETKENLERİN ÜRETİMİ VE
BAZI YAPISAL, OPTİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fizikçi Salih YILMAZ

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11.02.2013
Tezin Savunma Tarihi : 20.03.2013**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Emin BACAKSIZ

Trabzon 2013

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalında

Salih YILMAZ Tarafından Hazırlanan

**ZnO TABANLI SEYRELTİK MANYETİK YARIİLETKENLERİN ÜRETİMİ VE
BAZI YAPISAL, OPTİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 12 / 02 / 2013 gün ve 1493 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

**DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ

Üye : Prof. Dr. Abdülmecit TÜRÜT

Üye : Prof. Dr. Gençğa PÜRÇEK

Üye : Doç. Dr. Emin BACAKSIZ

Üye : Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda "Doktora Tezi" olarak gerçekleştirildi.

Bu çalışmada, ZnO nanoçubuklar buhar fazında taşınım yöntemiyle elde edildi ve bu nanoçubuklara Cu ve Mn difüzyonu gerçekleştirildi. Ayrıca Cr katkılı ZnO mikroçubuklar kimyasal püskürtme yöntemi ile üretildi. Farklı yöntem ve farklı element ile katkılamanın, ZnO nano ve mikroçubukların yapısal, optik ve manyetik özellikleri üzerine olan etkileri araştırıldı. Cr katkılı ZnO mikroçubukların deneysel çalışmaları Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda; Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubukların deneysel çalışmaları ise İrlanda'nın Dublin Şehir Üniversitesi (DCU) Fizik Bölümü Ulusal Plazma Bilim ve Teknoloji Merkezi'nde yapıldı.

Yüksek Öğretim Kurumu'na ve Karadeniz Teknik Üniversitesi'ne bir yıl süreyle yurtdışı imkânı sağladıkları için teşekkürlerimi sunarım. Doktora öğrenciliğimin her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Emin BACAKSIZ'a en içten dileklerle teşekkür ederim. Yurtdışı çalışmalarım sırasında görüş ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. Enda MCGLYNN'e özel teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Dr. Daragh BYRNE'a ZnO nanoçubukların üretiminin eğitimi konusundaki yardımlarından dolayı, Dr. Joseph CULLEN'a fotoluminesans sisteminin kullanımının öğretimi sebebiyle ve Dr. Ruth SAUNDERS'a ise bazı yararlı tartışmalar için teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında görüş ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocalarım Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ'a ve Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU'na teşekkür ederim. Tezimin hazırlanması aşamasında her türlü yardımı sağlayan Yrd. Doç. Dr. İsmail POLAT'a ve Arş. Gör. Yavuz ATASOY'a teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan aileme ve nişanlım Beyhan KORKMAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Salih YILMAZ

Trabzon 2013

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “ZnO Tabanlı Seyreltik Manyetik Yarıiletkenlerin Üretimi ve Bazı Yapısal, Optik ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Emin BACAKSIZ’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. 11/02/2013

Salih YILMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Çinko Oksit (ZnO)'in Bazı Özellikleri.....	4
1.2.1. Kristal Yapısı.....	4
1.2.2. Elektronik Bant Yapısı.....	6
1.2.3. Optik Özellikleri.....	9
1.2.3.1. Lüminesans Teorisi.....	9
1.2.3.2. ZnO Yapısında Oluşan İç Kusurlar.....	15
1.3. Manyetizma Hakkında Genel Bilgiler.....	17
1.3.1. Mıknatıslığın Atomik Kaynağı.....	17
1.3.2. Demir Grubu İyonları.....	21
1.3.3. Manyetik Alınganlık.....	22
1.3.4. Malzemelerin Manyetik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	24
1.3.4.1. Diyamanyetizm.....	24
1.3.4.2. Paramanyetizm.....	25
1.3.4.2.1. Curie Paramanyetizmi.....	25
1.3.4.2.2. Sıcaklıktan Bağımsız Paramanyetizm.....	26
1.3.4.3. Ferromanyetizm.....	28
1.3.4.3.1. Moleküler Alan Teorisi.....	30
1.3.4.3.2. Moleküler Alanın Fiziksel Kaynağı.....	31
1.3.4.4. Antiferromanyetizm ve Ferrimanyetizm.....	34
1.4. Manyetik Histerezis Eğrileri.....	34

1.5.	Mıknatıslanma-Sıcaklık Değişim Eğrileri	36
1.6.	Seyreltik Manyetik Yarıiletkenler	37
1.7.	Literatür Özeti.....	40
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	45
2.1.	Giriş	45
2.2.	ZnO Nanoçubukların Elde Edilmesi.....	45
2.2.1.	Giriş	45
2.2.2.	Çekirdek Tabakasının Oluşturulması	45
2.2.3.	Kimyasal Banyoda Çökeltme Yöntemiyle (CBD) ZnO Tabakasının Oluşturulması.....	46
2.2.3.1.	Buhar Fazında Taşınım (VPT) Yöntemiyle ZnO Nanoçubukların Elde Edilmesi.....	48
2.2.3.2.	İyi Yönelimli ZnO Nanoçubuklara Cu, Mn Difüzyonu ve Tavlama Süreci	51
2.3.	Kimyasal Püskürtme Yöntemi.....	52
2.4.	Üretilen Malzemelerin Karakterizasyonu.....	54
2.4.1.	X-ışını Kırınım Analizi.....	54
2.4.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı X-ışını Spektrometresi (EDS) Ölçümleri.....	56
2.4.3.	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi	57
2.4.4.	Optik Özelliklerin İncelenmesi.....	57
2.4.4.1.	Geçirgenlik Eğrileri	58
2.4.4.2.	Düşük Sıcaklık Fotoluminesans (PL) Ölçümleri.....	58
2.4.5.	Manyetik Özelliklerin İncelenmesi	60
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	61
3.1.	Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoçubuk ile Cr Katkılı ZnO Mikroçubukların Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	61
3.2.	Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoçubuk ile Cr Katkılı ZnO Mikroçubukların Yüzey Fotoğraflarının (SEM) İncelenmesi	70
3.3.	Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoçubuk ile Cr Katkılı ZnO Mikroçubukların “Enerji Dağılım X-ışını Spektrumu” (EDS) Analizi	75
3.4.	Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoçubuk ile Cr Katkılı ZnO Mikroçubukların X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi Analizi	80
3.5.	Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoçubuklar ile Cr Katkılı ZnO Mikroçubukların Optik Özelliklerin İncelenmesi.....	92
3.6.	Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoçubuklar ile Cr Katkılı ZnO Mikroçubukların Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi	104
4.	SONUÇLAR	120

5.	ÖNERİLER	122
6.	KAYNAKLAR.....	123
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

ZnO TABANLI SEYRELTİK MANYETİK YARIİLETKENLERİN ÜRETİMİ VE BAZI YAPISAL, OPTİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Salih YILMAZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Emin BACAKSIZ
2013, 134 Sayfa

Bu çalışmada, Cu, Mn ve Cr katkılı ZnO nano ve mikroçubukların bazı yapısal, optik ve manyetik özellikleri incelendi. ZnO nanoçubuklar buhar fazında taşınım yöntemiyle silisyum altlıklar üzerinde büyütüldü. Cu ve Mn metali bu yapılara, farklı sıcaklık ve sürelerde difüze edildi. Cr katkılı ZnO mikroçubuklar ise kimyasal püskürtme yöntemiyle cam altlıklar üzerinde üretildi. Katkılı ve katkısız ZnO nano-mikroçubukların *c* eksenli olarak hekzagonal yapıda büyüdüğü tespit edildi. SEM fotoğraflarından, ZnO:Cu ve ZnO:Mn nanoçubukların ~100 nm çap değerine ve 4 µm uzunluklarına sahip oldukları görüldü. Ayrıca artan Cr katkısıyla, ZnO mikroçubukların SEM fotoğraflarında bazı değişiklikler gözlemlendi. XPS analizleri, Cu, Mn ve Cr katkılarının ZnO örgüsüne sırasıyla +2, +2 ve +3 değerlikli olarak yerleştiğini gösterdi. Fotoluminesans sonuçları, Cu ve Cr katkısının ZnO nano-mikroçubukların görünür bant emisyon şiddetinde artış meydana getirdiğini, Mn katkısının ise nanoçubukların bant emisyon şiddetinde öncelikle artan ve sonra azalan bir davranış sergilediğini ortaya koydu. ZnO mikroçubuklarda, geçirgenlik eğrilerinden elde edilen yasak enerji aralık değerlerinde artan Cr katkısıyla gözükme değişim, 10 K ölçüm sıcaklığında yapılan fotoluminesans ölçümlerinde gözükmedi. Bu durumun nedeni ilk defa ayrıntılı olarak tartışıldı. Oda sıcaklığında alınan manyetik ölçümlerden, katkısız, Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubukların ferromanyetizm sergiledikleri gözlemlendi. Katkısız ZnO mikroçubuklar diyamanyetik davranış sergilemelerine karşın, Cr katkılı ZnO mikroçubuklarda ferromanyetik davranış görüldü.

Anahtar Kelimeler: Yarıiletken, Cu, Mn ve Cr katkılı ZnO, Nanoçubuk, Mikroçubuk, XPS, Fotoluminesans, Ferromanyetizm, İç kusurlar

PhD. Thesis

SUMMARY

THE PRODUCTION AND INVESTIGATION OF SOME
STRUCTURAL, OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF ZnO-BASED
DILUTED MAGNETIC SEMICONDUCTORS

Salih YILMAZ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Emin BACAŞIZ
2013, 134 Pages

In this study, the structural, optical and magnetic properties of Cu, Mn and Cr-doped ZnO nano-microrods were investigated. ZnO nanorods were grown on Si substrates by vapor phase transport method. Cu and Mn metals were diffused into these nanorods at different temperatures and for different times. Cr-doped ZnO microrods were produced on glass substrates by spray pyrolysis technique. Doped and undoped ZnO nano-microrods were seen to grow in the *c* axis of the wurtzite structure. From SEM images, ZnO:Cu and ZnO:Mn nanorods were observed to have diameters of ~100 nm and lengths of 4 µm. In the SEM images of ZnO microrods, some changes were observed with the increase of Cr doping. XPS analysis showed that Cu, Mn and Cr dopants were substituted into the ZnO matrix in the valence states of +2, +2 and +3, respectively. Photoluminescence results indicated that the incorporation of Cu and Cr led to an increase of green band deep level intensity of the nano-microrods, whereas Mn doping firstly increased and then decreased the green band intensity of nanorods. In the ZnO microrods, band gap values obtained from transmittance curves exhibited a change with the Cr doping. However, this change did not appeared in PL results obtained at 10 K. The reason of this change is discussed for the first time. From magnetic measurements performed at room temperature, the undoped, Cu- and Mn-doped ZnO nanorods were seen to exhibit ferromagnetism. Although undoped ZnO microrods showed diamagnetic behaviour; ferromagnetic character was observed for Cr-doped ZnO ones.

Key Words: Semiconductor, Cu, Mn and Cr-doped ZnO, Nanorod, Microrod, XPS, Photoluminescence, Ferromagnetism, Intrinsic defects

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No:

- Şekil 1.1. ZnO'nin kristal yapıları: (a) Kübik sodyum klorür, (b) kübik çinko sülfür, (c) hekzagonal yapı. Gri küreler Zn atomlarını, siyah küreler ise O atomlarını temsil etmektedir (Morkoç ve Özgür, 2009). 5
- Şekil 1.2. Hekzagonal yapıda kristalleşen ZnO'nin kristal yapısı..... 6
- Şekil 1.3. Yerel yoğunluk yaklaşımını içeren SIC-PP modeli kullanılarak hesaplanan bulk hekzagonal ZnO'nin bant yapısı (Morkoç ve Özgür, 2009). 7
- Şekil 1.4. Deneysel olarak 4,2 K'de elde edilen ZnO'nin şematik bant diyagramı (Meyer vd., 2004). 8
- Şekil 1.5. Genel lüminesans sürecinin şematik diyagramı: (a) Dış kaynak tarafından uyarılma süreci, (b) eksiton olarak adlandırılan kararlı elektron-delik çiftleri oluşturmak için rahatlama ve ısıl dengeye gelme süreci, (c) rekombinasyon süreci (İki çeşit olabilir: Işınımlı (τ_R) ve ışınımsız (τ_{NR})) 10
- Şekil 1.6. Coulomb kuvveti tarafından çekilen elektron ve delik sisteminin oluşturduğu eksitonun şematik gösterimi..... 11
- Şekil 1.7. Nötr durumdaki vericiye bağlı eksitonun şematik gösterimi 13
- Şekil 1.8. Doğrudan ve dolaylı geçiş 14
- Şekil 1.9. Yarıiletkende ışımali rekombinasyon sürecinin şematik gösterimi: (a) Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki geçişler, (b) eksitonik geçişler, (c) değerlik bandı ile verici seviyeleri arasındaki geçişler, (d) alıcı seviyeleri ile iletkenlik bandı arasındaki geçişler, (e) verici ve alıcı seviyeleri arasındaki geçişler 14
- Şekil 1.10. Dairesel bir yörüngedeki bir elektron bir akım ilmeğine ve buradan da bir manyetik momente eşdeğerdir 18
- Şekil 1.11. V^{+3} ve Fe^{+2} iyonlarının taban durumlarının S , L ve J kuantum sayılarını hesaplamak için Hund kurallarının kullanılması..... 21
- Şekil 1.12. Manyetik malzemelerin sınıflandırılması..... 24
- Şekil 1.13. (a) $\mathbf{B}=0$ olduğu zaman Fermi-Dirac dağılımının iki yarısı birbirine eşit olduğundan $M=0$ 'dır; (b) \mathbf{B} alanı uygulandığında, spinlerin alana antiparalel olduğu yarı bölgeden spinlerin alana paralel olduğu bölgeye geçmek suretiyle, alana paralel net bir mıknatıslanma ortaya çıkar (Omar, 1975). 27
- Şekil 1.14. 358 °C Curie noktasında, Ni'in gram başına düşen alınganlığın tersi, $1/\chi$ (Omar, 1975). 29
- Şekil 1.15. Fe, Co, Ni için T sıcaklığındaki doyma mıknatıslanmasının 0 K'deki değerine oranı, $M_s(T)/M_s(0)$ 'ın, T/T_c 'ye göre değişimi (Omar, 1975). 30

Şekil 1.16. Geçiş elementleri için J' değişim sabitinin atomlar arası mesafeye göre değişimi (Omar, 1975).	33
Şekil 1.17. (a) Paramanyetik ve diyamanyetik malzemeler için M-H eğrileri, (b) Bir ferromıknatısın histerezis eğrisi	35
Şekil 1.18. Farklı türde manyetik davranış gösteren malzemelerin mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri	37
Şekil 1.19. GMR sandviç yapısı	38
Şekil 1.20. Manyetik olmayan yarıiletkenin (solda) ve seyreltik manyetik yarıiletkenin (sağda) şematik gösterimi.....	39
Şekil 1.21. % 5 Mn içeren farklı p-tipi yarıiletkenlerde teorik olarak hesaplanan Curie sıcaklıkları (Dietl vd., 2002).	40
Şekil 2.1. ZnO nanoçubukları büyütme için kullanılan deneysel düzenek	49
Şekil 2.2. İkili ZnO tabakalarının üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların şematik gösterimi.....	49
Şekil 2.3. ZnO nanoçubukların büyüme aşamaları	50
Şekil 2.4. Kuartz kristal monitörü içeren elektron demetli buharlaştırma sistemi	52
Şekil 2.5. Kimyasal püskürtme yöntemi için kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi.....	53
Şekil 2.6. Bruker AXS D8 marka X-ışını difraktometresi	55
Şekil 2.7. Taramalı elektron mikroskopu (ZEISS EVO LS15).....	56
Şekil 2.8. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi cihazı (XPS).....	57
Şekil 2.9. UV-Visible spektrofotometresi (Shimadzu UV-1601).....	58
Şekil 2.10. Fotoluminesans ölçümleri için kullanılan deneysel düzenek (SPEX 1704)	59
Şekil 2.11. "Quantum Design PPMS" sistemi.....	60
Şekil 3.1. (a) Katkısız ZnO ve farklı sıcaklıklarda 8 saat [(b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700 °C], 700 °C'de farklı sürelerde [(e) 16 saat ve (f) 24 saat] tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların X-ışını kırınım desenleri	65
Şekil 3.2. (a) Katkısız ZnO ve farklı sıcaklıklarda 8 saat [(b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C], 700 °C'de farklı sürelerde [(e) 16 saat ve (f) 24 saat] tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların X-ışını kırınım desenleri	66
Şekil 3.3. (a) Katkısız ZnO ve farklı sıcaklıklarda 8 saat [(b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C], 700 °C'de farklı sürelerde [(e) 16 saat ve (f) 24 saat] tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların XRC ölçümleri.....	67
Şekil 3.4. (a) Katkısız ZnO ve farklı sıcaklıklarda 8 saat [(b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C], 700 °C'de farklı sürelerde [(e) 16 saat ve (f) 24 saat] tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların XRC ölçümleri.....	68
Şekil 3.5. (a) Katkısız, (b) % 2 Cr, (c) % 4 Cr ve (d) % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların X-ışını kırınım desenleri.....	69

Şekil 3.6. Cu katkısı yapıp 700 °C’de 16 saat vakum atmosferinde tavlanan ZnO nanoçubukların (a) üst yüzeyden, (b) 45°’lik açıdan ve (c) 45°’lik açıyla numune kenarından alınan SEM fotoğrafları	72
Şekil 3.7. Mn katkısı yapıp 600 °C’de 8 saat vakum atmosferinde tavlanan ZnO nanoçubukların (a) üst yüzeyden, (b) 45°’lik açıdan, (c) 45°’lik açıyla numune kenarından ve (d) 90°’lik açıyla numune kenarından alınan SEM fotoğrafları.....	73
Şekil 3.8. (a) Katkısız, (b) % 2 Cr, (c) % 4 Cr, (d) % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların yüzeyden ve (e) katkısız ZnO mikroçubukların 90°’lik açıyla numune kenarından alınan SEM fotoğrafları	74
Şekil 3.9. 700 °C’de 16 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların EDS spektrumu ..	76
Şekil 3.10. 700 °C’de 16 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların elementel harita analizleri	76
Şekil 3.11. 600 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların EDS spektrumu ...	77
Şekil 3.12. 600 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların elementel harita analizleri	77
Şekil 3.13. (a) Katkısız ve (b) % 4 Cr katkılı ZnO mikroçubukların EDS spektrumu.....	78
Şekil 3.14. Katkısız ZnO nanoçubukların XPS spektrumu	80
Şekil 3.15. 700 °C’de 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların XPS spektrumu ..	81
Şekil 3.16. 700 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların XPS spektrumu....	81
Şekil 3.17. % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların XPS spektrumu	82
Şekil 3.18. Katkısız ZnO, 700 °C’de 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO ve 700 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların Zn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu	83
Şekil 3.19. Katkısız ZnO ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların Zn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu.....	84
Şekil 3.20. Katkısız ZnO nanoçubukların O 1s yüksek çözünürlü XPS spektrumu	85
Şekil 3.21. 700 °C’de 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların O 1s yüksek çözünürlü XPS spektrumu.....	86
Şekil 3.22. 700 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların O 1s yüksek çözünürlü XPS spektrumu.....	86
Şekil 3.23. Katkısız ZnO mikroçubukların O 1s yüksek çözünürlü XPS spektrumu.....	87
Şekil 3.24. % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların O 1s yüksek çözünürlü XPS spektrumu	88
Şekil 3.25. 700 °C’de 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların Cu 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu.....	89
Şekil 3.26. 700 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların Mn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu.....	90
Şekil 3.27. % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların Cr 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu	91

Şekil 3.28. Katkısız ZnO nanoçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında alınan yapılı yeşil lüminesans bandı	94
Şekil 3.29. Katkısız ZnO nanoçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında 0,04 nm adımlarla alınan UV bölgenin lüminesans bandı	95
Şekil 3.30. (a)-(f) sırasıyla katkısız ZnO, 500 °C, 600 °C ve 700 °C’de 8 saat, 700 °C’de 16 ve 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubuklar, (g) ise 700 °C’de 24 saat tavlanan katkısız ZnO nanoçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında alınan fotolüminesans spektrumu	97
Şekil 3.31. (a)-(f) sırasıyla katkısız ZnO, 500 °C, 600 °C ve 700 °C’de 8 saat, 700 °C’de 16 ve 24 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubuklar, (g) ise 700 °C’de 24 saat tavlanan katkısız ZnO nanoçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında alınan fotolüminesans spektrumu	99
Şekil 3.32. Katkısız, % 2, % 4 ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların geçirgenlik eğrileri	100
Şekil 3.33. Katkısız, % 2, % 4 ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubuklarda $(ah\nu)^2$ ’nin foton enerjisine göre değişimi	101
Şekil 3.34. Katkısız, % 2, % 4 ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında alınan fotolüminesans spektrumları	104
Şekil 3.35. Katkısız ZnO nanoçubukların (a) Si altlık etkisi çıkarılmadan önce ve (b) Si altlık etkisi çıkarıldıktan sonra elde edilen M-H eğrileri. Ayrıca Si altlığın ölçülen M-H eğrisi iç kısımda verildi	105
Şekil 3.36. (a) Katkısız ZnO, (b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C’de 8 saat ile 700 °C’de (e) 16 saat ve (f) 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların 300 K’de ölçülen M-H eğrileri.....	107
Şekil 3.37. Bağlı manyetik polaron diyagramı. (a) yalıtılmış manyetik iyon, (b) yalıtılmış bağlı manyetik polaron ve (c) üst üste binen bağlı manyetik polaronlar (Gopalakrishnan vd., 2010).	110
Şekil 3.38. (a) Katkısız ZnO, (b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C’de 8 saat ile 700 °C’de (e) 16 saat ve (f) 24 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların 300 K’de ölçülen M-H eğrileri.....	112
Şekil 3.39. Katkısız, % 2, % 4 ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların 300 K’de ölçülen M-H eğrileri.....	115
Şekil 3.40. 700 °C’de 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların 500 Oe manyetik alan altında ölçülen M - T eğrisi	117
Şekil 3.41. 700 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların 500 Oe manyetik alan altında ölçülen M - T eğrisi	118
Şekil 3.42. % 4 Cr katkılı ZnO mikroçubukların 500 Oe manyetik alan altında ölçülen M - T eğrisi.....	119

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No:

Tablo 1.1. Demir grubu iyonlarının deneysel ve teorik p etkin manyeton sayıları (Kittel, 1996).	22
Tablo 1.2. Ferromanyetik malzemeler için Curie sıcaklığı ve doyma mıknatıslanmaları (0 K'de) ve (n_B , 0 K'deki manyeton sayısıdır) (Omar, 1975).	29
Tablo 3.1. Katkısız, Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubuklar ile katkısız ve Cr katkılı ZnO mikroçubukların örgü parametre değerleri (Ölçümlerdeki hata payı $\pm 0,001$ Å'dur.)	64
Tablo 3.2. Farklı sıcaklık ve sürelerde tavlanan Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubuklar ile farklı miktarlarda Cr katkılanan ZnO mikroçubukların atomik konsantrasyonları	79
Tablo 3.3. Katkısız ZnO, 700 °C'de 24 saat tavlanan Cu katkılı ve 700 °C'de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubuklar ile katkısız ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların gözlenen fotoelektron piklerin ayrışım parametreleri	92
Tablo 3.4. Katkısız ZnO, ZnO:Cu, ZnO:Mn nanoçubuklar ile ZnO:Cr mikroçubukların manyetik parametreleri.....	116

SEMBOLLER DİZİNİ

- A^0X : Nötr durumda alıcı seviyesine bağlı eksiton
 D^0X : Nötr durumda verici seviyesine bağlı eksiton
 B : Manyetik indüksiyon
 C : Curie sabiti
 E_A : Alıcı bağlanma enerjisi
 E_D : Verici bağlanma enerjisi
 E_{eks} : Eksiton bağlanma enerjisi
 E^f : Kusur oluşum enerjisi
 E_F : Fermi enerjisi
 E_g : Yasak enerji aralığı
 E_{yerel} : Eksiton yerelleşme enerjisi
 g_0 : Gyromanyetik oran
 h : Plank sabiti
 H : Manyetik alan
 H_c : Gidergen kuvvet
 H_W : Weiss alanı
 J : Toplam açısal momentum
 J' : Değişim enerjisi
 k : Dalga vektörü
 k_B : Boltzmann sabiti
 L : Yörünge açısal momentum
 m : Elektronun kütlesi
 M : Mıknatıslanma
 M_s : Doyum mıknatıslanması
 M_r : Kalıcı mıknatıslanma
 n_B : Bohr manyetonu
 p : Etkin Bohr manyeton sayısı
 S : Spin açısal momentum
 T_c : Curie sıcaklığı

- T_N : Neel sıcaklığı
 μ : Manyetik dipol moment
 μ_B : Bohr magnetonu
 μ_r : Bağıl geçirgenlik
 μ_0 : Boşluğun manyetik momenti
 χ : Alinganlık
 λ : Weiss sabiti
 α : Soğurma katsayısı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Bell laboratuvarlarında çalışan bilim adamlarının 1947 yılında yarıiletken transistörleri keşfetmesiyle yarıiletken endüstrisi önemli ölçüde gelişmeye başladı. Daha hızlı, daha küçük boyutlu ve daha güçlü çalışan cihazların düşük maliyetli üretimi günümüze kadar sürekli olarak gelişim göstermektedir. Germanyumun kolay işlenebilirliği onun ilk transistörün yapımında kullanılır olmasına karşın; silisyumun iletişim, bilgi depolama ve hesaplama gibi uygulamalarıyla yarıiletken endüstri alanlarında önemli bir konuma geldiği bilinmektedir. Silisyum tabanlı yarıiletken endüstrisinde meydana gelen muazzam büyüme, silisyumun olağanüstü özelliklere sahip olması ve geleneksel süreçle uyumluluğundan kaynaklanmaktadır. Fakat silisyum tabanlı cihazların performansı, malzemenin yasak enerji aralığı, iletkenlik tipi ve güç cihazlarında gelecekte oluşacak gelişimlere ayak uyduramaması gibi özelliklerinden ötürü limit değerlerine doğru yaklaşmaktadır. Silisyumun opto-elektronik cihazlar için uygun olmamasının belki de en önemli nedeni, direk olmayan yasak enerji aralığından kaynaklanmaktadır. Opto-elektronik cihazların verimliliğinin artması ancak kristal momentumunun korunduğu direk bant geçişli yarıiletkenlerin kullanılması ile mümkündür. Günümüzde, çok sayıda var olan yarıiletken malzemeler optik uygulamaları için silisyumdan daha elverişli durumdadır. Bu malzemelerden biri olan galyum arsenik (GaAs), direk geçişli yasak enerji aralığı, üstün elektron taşınım özellikleri ve birçok uygun optik özelliklerinden dolayı teknolojide en çok kullanılan malzemeler arasındadır. Galyum arsenik silisyum ile kıyaslandığında, daha büyük taşıyıcı hareketliliği ve daha büyük etkin taşıyıcı hıza sahip olması, daha hızlı çalışan cihazların oluşumuna yol açar (Chang and Kai, 1994). Bu özellikler GaAs ve ona benzer malzemeler olan InGaAs ve AlGaAs gibi malzemeleri, yüksek hız entegre devrelerinde, lazer ve ışık yayan diyotlar (LED) gibi opto-elektronik uygulama alanlarında çekici hale getirir. Galyum arsenik ve III-V grubu malzemelerin böylesine avantajlarının yanı sıra, yüksek güç ve yüksek sıcaklık elektronik cihazları ile mavi ve ultraviyole (UV) ışık yayıcılar gibi cihazlar için istenilen bütün özelliklere sahip olmamaları, bu malzemeleri dezavantajlı hale getirmektedir. Bu yüzden, son 40–50 yıldır araştırmalar yukarıda bahsedilen uygulama alanlarında kullanılmak üzere, diğer malzemeler üzerine

yoğunlaştı. Özellikle çalışılan malzemeler arasında, geniş yasak enerji aralıklı ve direk geçişli yarıiletkenler yoğun ilgi çekmektedir. Çeşitli uygulama alanlarında kullanılan çok ilginç ve eski bir tarihi geçmişe sahip olan ZnO, yer kabuğunda ZnO₄ mineral formunda bulunmaktadır. Fakat günümüzde ticari olarak kullanılan ZnO malzemesinin çoğu sentetik olarak üretilmektedir. Zehirli olmaması, doğada bolca bulunabilmesi ve radyasyona dayanıklı olması ZnO'ü endüstriyel alanlarda kullanışlı hale getirmektedir. ZnO boyalarda renk maddesi olarak kullanılmasının yanı sıra çimento, cam, lastik, yapıştırıcı, beyaz mürekkep, fotokopi kâğıdı, mantar öldürücü ilaç, kozmetik ve diş dolgusu gibi malzemelerin yapımında da kullanılmaktadır. Klingshirn'in raporuna göre ZnO, yılda yaklaşık 100,000 ton miktarında üretilmektedir (Klingshirn, 2007). Böylesine farklı kullanım özellikleri ZnO'ün beyaz renkli olmasına, kimyasal aktivitesine, UV soğurma yeteneğine, ısı iletkenliğine ve biyo-aktivitesine bağlıdır.

ZnO, yukarıda bahsedilen ticari kullanım alanlarının yanı sıra, bilimsel ve endüstriyel alanlarda çok farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır. ZnO yarıiletken bileşiminin karakteristik özelliklerinin incelenmesine 1920'li yıllarda başlandı. İlk çalışmalardan bir tanesi, ince bir bakır tel ZnO kristali ile temasa getirildiğinde metal/yarıiletken eklemine oluşmasıdır (Lormand, 1925). 1935'li yıllara gelindiğinde ZnO kristalinin değişik yöntemler ile büyütülerek karakteristik özelliklerinin incelendiği görülmektedir (Bunn, 1935). Epitaksiyel, külçe, tek kristal gibi değişik formlarda ve yüksek kalitede ZnO büyütülmesinin sonucunda, bu malzeme ile ilgili araştırmaları yeniden çekici hale getirdi. 1960'lı yılların başlarında ZnO toz ve ince film üretimi, sensör ve dönüştürücü (transducer) gibi uygulama alanlarından dolayı aktif bir çalışma alanıyken, günümüzde ise nanoyapılı üretilen ZnO malzemeler üzerine olan araştırmalar nanobilim ve nanoteknolojide önem kazandı.

Nanobilim ve nanoteknoloji kavramı, ilk olarak Nobel Ödüllü bilim adamı Richard Feynman'ın 1959'da yaptığı konuşma ile ortaya çıktı. Konuşmasında, gelecekte bilim adamlarının atom ve molekülleri kontrol edebilme ve istediği gibi değiştirebilme yeteneğine ulaşabileceğini vurgulamasından yaklaşık 20 yıl sonra, atomik düzlemleri gözleyebilen taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobunun (AFM) icadı ile nanobilim ve nanoteknolojide yeni bir çağ başlamış oldu. Bu gelişmeler, 1991 yılında karbon nanotüplerin keşfine yol açtı (Iijima, 1991). Karbon nanotüplerin karakteristik özelliklerinin incelenmesi sonucu, yüzey ve kuantum boyut etkilerinden dolayı, bir boyutlu nanomalzemelerin bulk malzemelerden önemli ölçüde farklı olduğu

sonucuna varıldı. Boyutta meydana gelen küçülmeye beraber bu tür bir boyutlu yapıların yeni elektrik, mekanik, kimyasal ve optik özellikler sergilediği gözlemlendi.

Özellikle son yıllarda nanotel, nanotüp, nanoçubuk ve nanokayış gibi değişik morfolojilerde büyütülen bir boyutlu ZnO nanomalzemeler bilim adamlarının ilgisini çekmektedir (Baruah vd., 2008; Sun vd., 2008). İki koordinat dikkate alındığında “size confinement” (= boyut sınırlamalı) özelliği gösteren bir boyutlu bu yapılar, değişik altlıklar üzerinde büyütüldüklerinde mükemmel kristallenme, yüksek sıkı paket istiflenme ve değişik aygıt yapılarından yararlanılan düşük güç alanlarında kullanım potansiyeline sahiptirler. Bu malzemeler sahip oldukları eşsiz geometriden dolayı yeni fiziksel özellikler sergilerken, bu yapılarla elde edilen nanojeneratör, nanosensör ve nanolazer gibi nano boyutlu cihazlar daha hızlı çalışır ve daha az enerji tüketirler (Wang ve Song, 2007; Zhao vd., 2006; Zhou vd., 2007).

Günümüzün en başarılı teknolojisi, bütünleştirici devreler ile bilgi depolama endüstrisinin beraber kullanıldığı cihazlardan oluşmaktadır. Bütünleştirici devreler işlevlerini yerine getirmek için elektron ve deliklerin yüklerini kullanırken, spin özelliğini ise ihmal ederler. Yüksek hızlı işleyen sinyal süreci ve güvenilirliği, bütünleştirici devrelerin avantajları olmasına karşın, güç kesintisi durumunda bütün bilginin kaybolması dezavantaj olarak görülmektedir. Manyetik bilgi depolama teknolojisinde ise, elektronların spin durumları önemli bir parametredir. Ferromanyetik malzemelerin doğal olarak kalıcı manyetik özelliklere sahip olması, manyetik bilgi depolama cihazlarını önemli hale getirmektedir.

Spin tabanlı elektroniğin kısaltılması olan spintronik, yeni bir araştırma alanıdır ve yarıiletkenlerde elektronların yük özelliklerinin yanı sıra spin özelliğini de kullanmaktadır. Böylece daha küçük boyutlu, daha az enerji harcayan ve daha hızlı çalışan spintronik cihazlar, manyetik ve yarıiletken cihazların mevcut olan özelliklerinin birleştirilmesi ile elde edilebilir. Bu tür cihazlar, seyreltik manyetik yarıiletken (DMS) olarak adlandırılan malzemelerden oluşmaktadır. Özellikle II-VI yarıiletkenler grubunda yer alan ZnO, son yıllarda seyreltik manyetik yarıiletkenler için ümit vadeden malzeme olarak ortaya çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasında, oda sıcaklığında hem yarıiletken hem de ferromanyetik özellik gösteren Mn, Cu ve Cr katkılı ZnO bileşiklerinin elde edilmesi ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi amaçlandı. ZnO nano ve mikroçubuklar sırasıyla iki katmanlı ZnO kaplı silisyum ve cam altlıklar üzerinde sırasıyla buhar fazında taşınım ve kimyasal püskürtme

yöntemleri ile büyütüldü. Mn ve Cu katkısı buhar fazında üretilen ZnO nanoçubuklara difüzyon yöntemi kullanılarak yapıldı. Cr katkılı ZnO mikroçubuklar ise kimyasal püskürtme yöntemi ile üretildi. Farklı yöntem ve farklı element ile katkılamının, ZnO nano/mikroçubukların yapısal, optik ve manyetik özellikleri üzerine olan etkileri araştırıldı.

1.2. Çinko Oksit (ZnO)'in Bazı Özellikleri

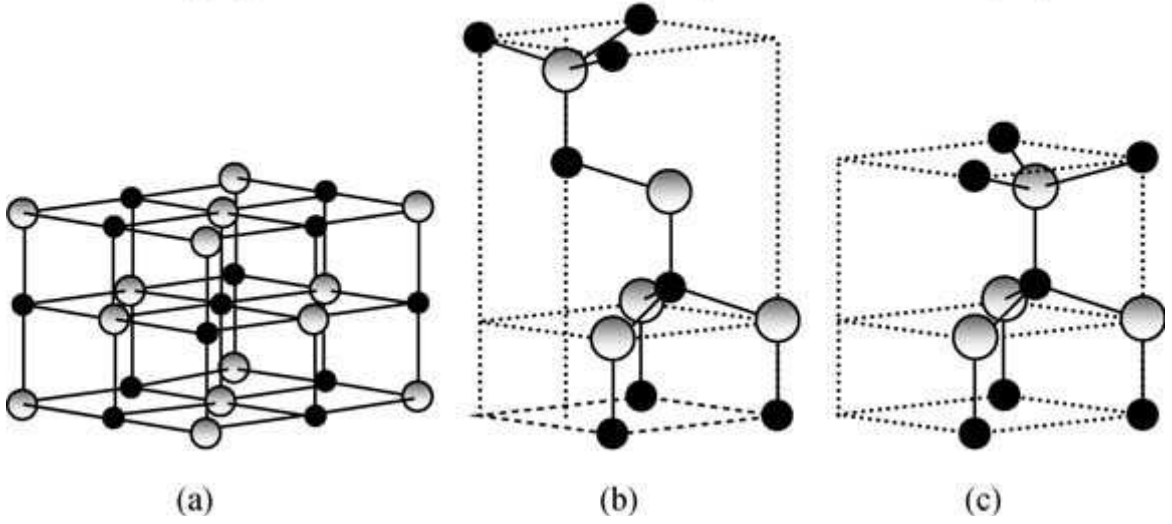
II-VI grubu yarıiletken bileşiklerinden olan ZnO, çok farklı kullanım alanına sahip önemli bir malzemedir. Benzer gruptaki diğer yarıiletkenlerle kıyaslandığında, piezoelektrik ve geçirgenlik özelliklerinden kaynaklanan önemli özellikler sergilerler. ZnO'nin oda sıcaklığında geniş bant enerji aralığına (3,37 eV) ve büyük eksitonik bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olması; güneş pilleri, lazer, diyot, gaz sensörleri gibi değişik cihazların yapımında verimli bir şekilde kullanılmasına yol açmaktadır (Liu vd., 2003; He vd., 2005). ZnO yarıiletken bileşiği, büyüme sürecinde stokiometrinin kayması sonucu oluşan oksijen boşluk ve çinko ara yer gibi kusurlardan dolayı n-tipi iletkenliğe sahiptir.

1.2.1. Kristal Yapısı

II-VI grubu yarıiletken bileşiklerin çoğu ya kübik ya da hegzagonal yapıda kristalleşir. Böyle yapılarda her anyon, tetrahedronun (dört yüzlü) köşelerindeki dört katyon atomu tarafından çevrelenmiştir. Bu yapılardaki bağlanmada genellikle sp^3 kovalent (tetrahedral) bağlanma baskın olmasına karşın iyonik bağlanma da oluşabilir (Özgür vd., 2005). ZnO, Şekil 1.1(a)-(c)'de gösterildiği gibi üç farklı yapıda kristalleşir. Bunlar sırasıyla hegzagonal (wurtzite), kübik çinko sülfür (çinko blend) ve özel şartlar altında büyütülebilen kübik sodyum klorür (rock-salt) yapılarıdır.

Uygun sıcaklık ve basınç şartlarında hegzagonal kristal yapı, ZnO için en kararlı yapıdır ve diğer kristal yapılarıyla kıyaslandığında, bu yapının en kararlı enerji değerine sahip olduğu teorik hesaplamalar sonucu gösterilmiştir. ZnO bileşiği, çinko sülfür yapısında ancak çinko sülfür yapıya sahip altlıklar üzerinde büyütülerek elde edilebilir. Hegzagonal yapıda kristalleşmiş olan ZnO, ~10 GPa gibi yüksek basınç değeri altında hegzagonal fazdan kübik sodyum klorür fazına dönüşebilir (Morkoç ve Özgür, 2009). ZnO bulk malzemesinin hegzagonal birim hücresinin örgü parametre değerleri; $a=b=3,295 \text{ \AA}$, $c=5,2069 \text{ \AA}$ ve yoğunluğu ise $5,605 \text{ g/cm}^3$ 'tür. İdeal hegzagonal yapıda kristalleşen bir

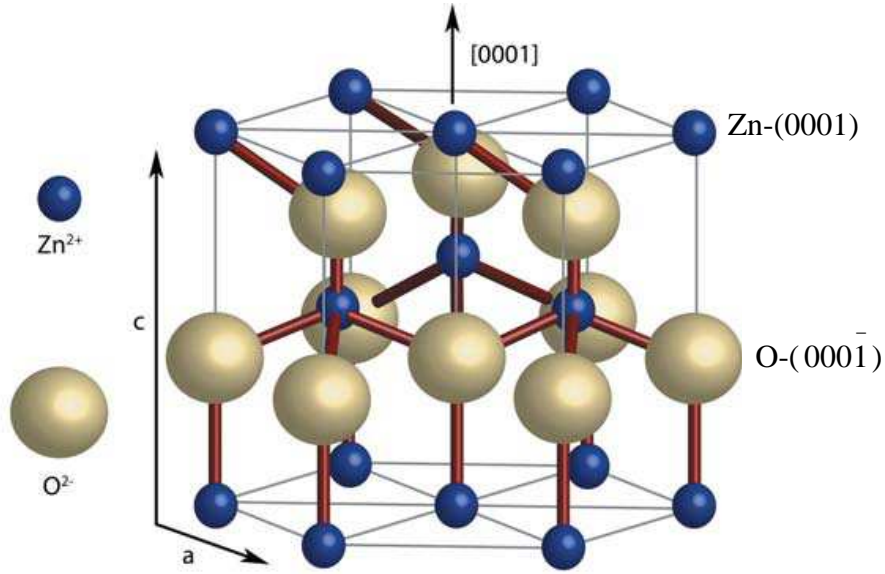
bileşik için $c/a=1,633$ 'tür. Gerçek ZnO yapılar ideal düzenlemeden sapma gösterdiği için a ve c değerlerinde farklılıklar meydana gelmektedir.



Şekil 1.1. ZnO'nin kristal yapıları: (a) Kübik sodyum klorür, (b) kübik çinko sülfür, (c) hekzagonal yapı. Gri küreler Zn atomlarını, siyah küreler ise O atomlarını temsil etmektedir (Morkoç ve Özgür, 2009).

Şekil 1.2'de görüldüğü gibi hekzagonal ZnO yapısının, iç içe geçmiş iki adet hekzagonal sıkı paket alt örgüsü mevcuttur ve her biri $u=3/8$ miktarında üç katlı (threefold) c -ekseni boyunca yerleşmiş bir atom tipini (O ya da Zn) içerir. Burada u parametresi c eksenine paralel olan bağ uzunluğu ya da c ile bölünen en yakın komşu b mesafesi olarak tasvir edilir. Bir başka deyişle, c -ekseni boyunca istiflenmiş tetrahedral konumlu O^{2-} ve Zn^{+2} iyonlarının oluşturduğu düzlemler takımı olarak ele alınabilir. Böylesi bir tetrahedral yapı, c -eksenli polar simetrisinin oluşmasına yol açar. Polar yüzey, ZnO'nin diğer önemli karakteristik özelliklerinden biridir. Bilindiği gibi, hekzagonal ZnO yapısı tersinme simetrisine sahip değildir. Şayet ZnO kristalleri nanoçubuk veya nanotüp şeklinde c -ekseni boyunca büyüyecek olursa, yapının sonlanması sebebiyle iki farklı polar yüzey kristalin zıt taraflarında oluşacaktır. (Yani, en dıştaki Zn katyonuna ait sonlanan Zn-(0001) yüzeyi ile en dıştaki O anyonuna ait sonlanan O-(000 $\bar{1}$) yüzeyi). Doğal olarak, pozitif yüklü Zn-(0001) yüzeyi ve negatif yüklü O-(000 $\bar{1}$) yüzey arasında c -ekseni boyunca net bir dipol moment ve kendiliğinden kutuplanma oluşur. Bu durum, ZnO'nin piezoelektrik etki sergilemesine sebebiyet vererek piezoelektrik uygulamaları için temel

teşkil etmektedir (Zayer vd., 1999). Ayrıca, ZnO'in polar olmayan $(11\bar{2}0)$ ve $(10\bar{1}0)$ yüzeyleri de mevcuttur ve bu yüzeyler eşit sayıda Zn ve O atomu içerir. Polar yüzeylerin farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilediği bilinmektedir. O- $(000\bar{1})$ polar yüzeyi, diğer üç polar ve polar olmayan yüzeylerden biraz farklı elektronik yapı sergilemektedir (Dulub vd., 2002).

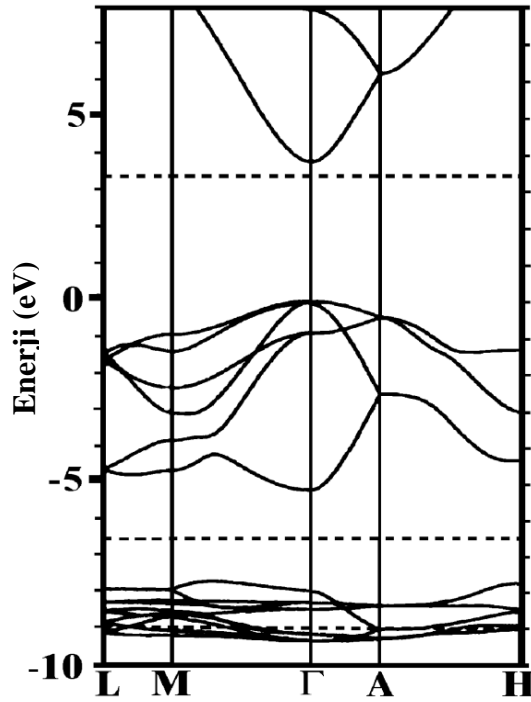


Şekil 1.2. Hekzagonal yapıda kristalleşen ZnO'in kristal yapısı

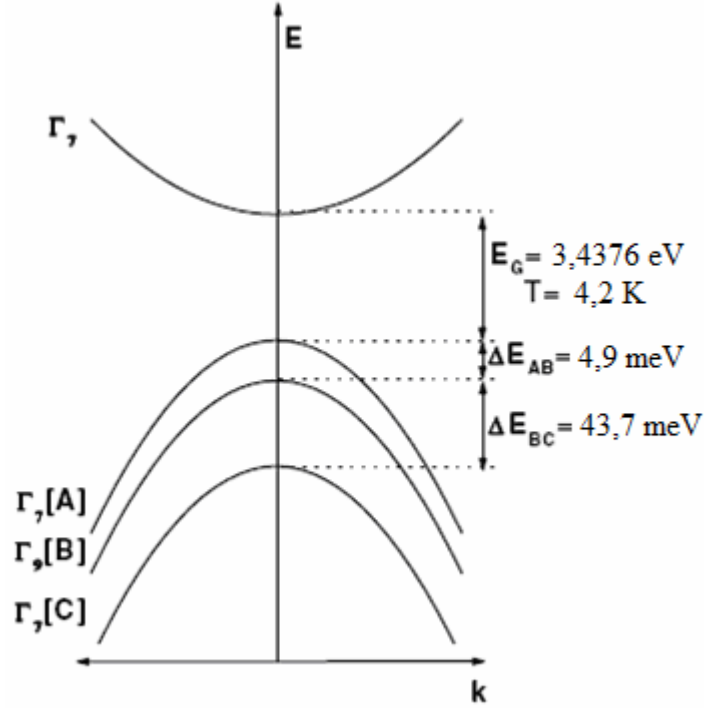
1.2.2. Elektronik Bant Yapısı

Opto-elektronik cihaz uygulamaları için önemli kullanım alanlarına sahip olan ZnO'in elektronik bant yapısı hakkında bilgi edinme, malzemenin elektrik ve optik özelliklerini açıklamak için kritik önemdedir. Çünkü bilindiği gibi bileşiğin bant yapısı yük taşıyıcılarının enerji ve momentumu arasındaki ilişkiyi belirlemektedir. ZnO'in elektronik bant yapısı birçok teorik grup tarafından yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Shröer vd., 1993; Vogel vd., 1995). Zn atomunun 3d elektronlarının katkısını doğru olarak modelleyemeyen standart yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), yasak enerji aralığı değerini $\sim 0,23$ eV olarak elde etmektedir. Diğer yandan, Zn atomunun 3d elektronlarının katkısını doğru bir şekilde modelleyen ve LDA yaklaşımının geliştirilmiş biçimi olan kendi etkileşme düzeltmeli püsodo potansiyel modeli (SIC-PP) ise E_g için 3,77 eV'lik bir sonuca ulaşmaktadır. Bu sonuç, deneysel olarak elde edilen 3,37 eV'lik yasak enerji aralık

değeriyle, LDA yaklaşımıyla elde edilen değerle kıyaslandığında, daha iyi uyum içinde olduğu görülmektedir (Vogel vd., 1995). SIC-PP modeli ile hesaplanan bant diyagramı Şekil 1.3'te verildi. Bant yapısı, hegzagonal Brillouin bölgesi sınırları içerisindeki yüksek simetrik çizgiler boyunca gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, ZnO'nin direk geçişli yarıiletken olmasının bir sonucu olarak, valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu aynı $k=0$ (Γ noktası) değerinde oluşmaktadır. Şekil 1.3'ün en altında gözüken 10 bant, Zn atomunun 3d seviyelerine karşılık gelir. -5 eV ile 0 eV arasındaki bantlar ise, oksijen atomunun 2p bağlanma durumlarıyla ilişkilidir. En üstteki iki bant, Zn atomunun boş olan 3s seviyelerine karşılık gelmektedir. Ayrıca, iletim bandının daha yüksek seviyeleri serbest elektron durumlarıyla ilişkiliyken, oksijen atomunun 2s bantları ise -20 eV'ler civarındadır.



Şekil 1.3. Yerel yoğunluk yaklaşımını içeren SIC-PP modeli kullanılarak hesaplanan bulk hegzagonal ZnO'nin bant yapısı (Morkoç ve Özgür, 2009).



Şekil 1.4. Deneysel olarak 4,2 K’de elde edilen ZnO’in şematik bant diyagramı (Meyer vd., 2004).

Deneysel olarak ZnO’in valans bandı, kristal alan ve spin-yörünge etkileşmesinden dolayı A, B ve C olarak adlandırılan üç alt banda yarılr. Bu durum şematik olarak Şekil 1.4’te gösterildi. A ve C alt bantlarının Γ_7 simetrisi sergilediği bilinmesine karşın, B bandı ise Γ_9 simetrisine sahiptir (Meyer vd., 2004).

Yasak enerji aralığı ve sıcaklık arasındaki ilişki Denklem (1)’de görülen Varshni’nin yarı-deneysel formülü ile verilmektedir (Varshni, 1967). Denklemden görüldüğü gibi ölçüm sıcaklığı azaldıkça yasak enerji aralığının değeri artmaktadır.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

Burada $E_g(T)$, T ölçüm sıcaklığındaki enerji aralık değeri; $E_g(0) = 3,437 \text{ eV}$ (T = 0 K’deki ZnO’nun enerji aralık değeri); $\alpha = -5,5 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$ ve $\beta = -900 \text{ K}$ ise, ZnO için sıcaklık katsayılarıdır (Morkoç ve Özgür, 2009).

1.2.3. Optik Özellikleri

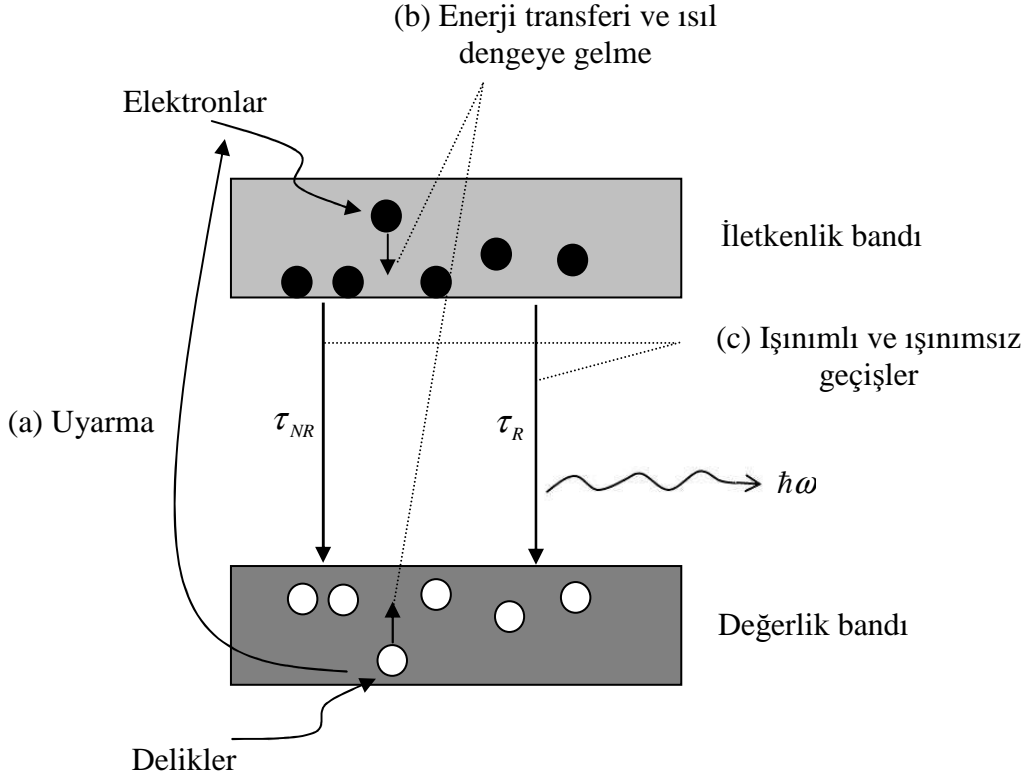
ZnO ve GaN, opto-elektronik uygulamaları için uygun olan geniş yasak enerji aralıklı iki farklı yarıiletken olmalarına karşın ZnO'nun GaN'e göre bazı avantajları mevcuttur. Bunlardan en önemlisi ZnO'nun eksitonik bağlanma enerji değeri olan 60 meV'in GaN bileşiğinin eksitonik bağlanma değerinden (25 meV) büyük olması, ZnO'ü daha kullanışlı hale getirmektedir. Ayrıca oda sıcaklığı termal enerji değeriyle (26 meV) kıyaslandığında, ZnO'nun daha büyük eksitonik bağlanma enerji değerine sahip olması, oda sıcaklığı ve üzerinde eksitonların kararlı olmasına yol açmaktadır. Bilindiği gibi, büyük eksiton bağlanma enerjisi, ışımali rekombinasyon ihtimalini artırarak lüminesans verimliliğini iyileştirmektedir.

Lüminesans terimi genellikle katı bir maddeye herhangi bir çeşit enerji uygulandığında maddeden radyasyon yayınımlı olarak tanımlanır. Işığın yarıiletken madde ile etkileşmesi, yarıiletken maddenin karakterizasyonu için önemlidir. Bu durumun madde üzerinde herhangi bir yıkıcı etkisi yoktur. Işık yayınlanmasına neden olan ve uyarıcı kaynağın tipine göre adlandırılan farklı lüminesans türleri vardır. Örneğin, uyarıcı kaynak elektromanyetik radyasyonsa lüminesans, fotolüminesans adını almaktadır. Şayet kimyasal reaksiyonlar sonucunda ışık yayınımlı gerçekleşirse, kimyasal lüminesans olarak adlandırılır. Yarıiletken malzemelerde ışık yayınımlı, belirli enerji seviyeleriyle birbirinden ayrılan kuantum mekanik durumlar arasındaki elektronik geçişler neticesinde gerçekleşir.

1.2.3.1. Lüminesans Teorisi

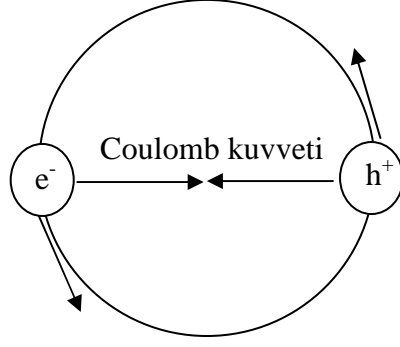
Şekil 1.5'te görüldüğü gibi, lüminesans olayı üç aşamada gerçekleşmektedir:

- i) Uyarma
- ii) Enerji transferi ve ısıl dengeye gelme
- iii) Taşıyıcıların ışınımlı veya ışınımsız geçişleri



Şekil 1.5. Genel lüminesans sürecinin şematik diyagramı: (a) Dış kaynak tarafından uyarılma süreci, (b) eksiton olarak adlandırılan kararlı elektron-delik çiftleri oluşturmak için rahatlatma ve ısıl dengeye gelme süreci, (c) rekombinasyon süreci (İki çeşit olabilir: Işınlı (τ_R) ve ışınımsız (τ_{NR}))

Yukarıda bahsedildiği gibi uyarıcı enerji kaynağı ışık olduğunda süreç fotolüminesans olarak adlandırılır. Bir yarıiletkende yasak enerji aralığından daha büyük enerji değerine sahip fotonların soğurulması, dengede olmayan dağılımlı serbest elektron ve deliklerin oluşumuyla sonuçlanır. Elektron ve delikler ~ 5 ps gibi bir zaman içerisinde hızlıca ısıl denge durumlarına ulaşırlar. Hâlbuki elektron-delik rekombinasyon süresi ise tipik olarak ~ 200 ps civarındadır. Bu ısıl dengeye gelme süreci ile değerlik ve iletkenlik bandı yakınlarında elektron ve delik sayılarında artış meydana gelir. Saf malzemelerde (elektrik alan etkilerinin küçük olduğu) ve düşük sıcaklıklarda, elektron ve delik arasında var olan çekici Coulomb etkileşmesi, eksiton olarak bilinen bağlı elektron-delik çifti oluşumuna yol açar.



Şekil 1.6. Coulomb kuvveti tarafından çekilen elektron ve delik sisteminin oluşturduğu eksitonun şematik gösterimi

Eksitonlar ile ilgili olan çalışmaların gelişimi, 1931 yılında Frenkel tarafından ortaya konan eksiton öngörüsüyle başladı. Bu tahmini, Mott ve Wannier'in 1937 yılında ortaya koyduğu zayıf bağlı eksitonlar teorisi takip etti (Rashba ve Sturge, 1982; Reynold ve Collins, 1981). Eksitonlar üzerine olan aktif deneysel çalışmalar, 1951 yılında Gross ve Kar'ev tarafından elde edilen bakır oksit (CuO) kristallerinin soğurma spektrumunda gözükken eksiton özelliklerin keşfiyle başladı (Sokolov ve Kikoin, 1989). Eksiton; birbirine bağlı elektron delik çifti olduğu için, eksiton oluşum enerjisi bağlanmamış haldeki elektron ve delik çiftinin enerjisinden biraz daha azdır. Eksitonik parçacık, ortak bir kütle merkezinin etrafında dönen ve toplam yükü sıfır olan bir elektron ve delik sistemi olarak düşünülebilir (Şekil 1.6). Bağlanma enerjisi, Bohr yarıçapı gibi eksitonik parametreler, Bohr modeli denklemleri kullanılarak hesaplanabilir. Eksitonlar genel olarak iki sınıfa ayrılır.

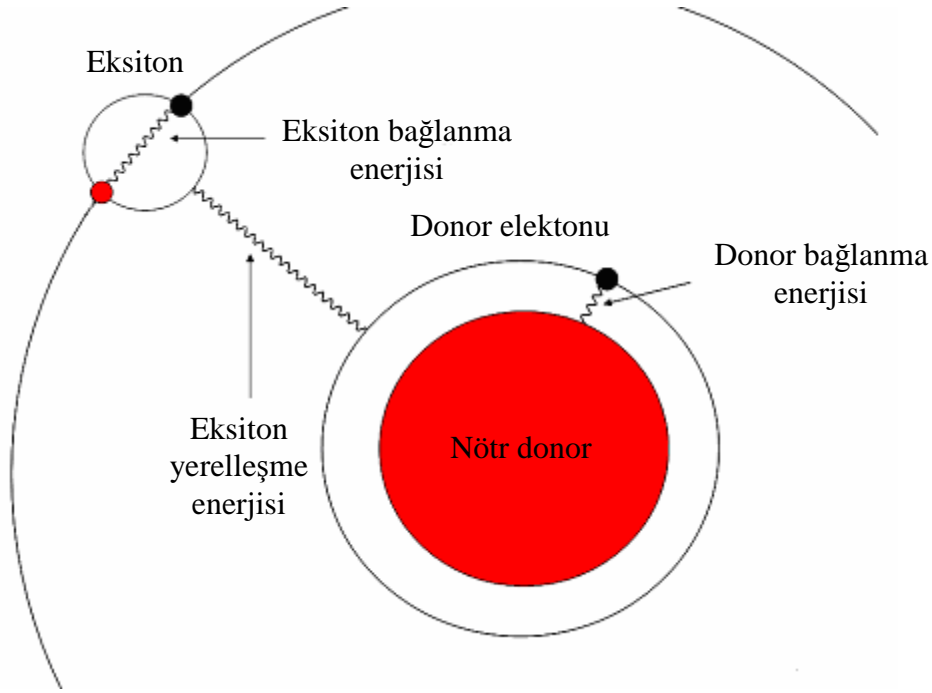
i) Frenkel eksitonları: Frenkel 1931 yılında yalıtkan kristallerde uyarımın kuantum yayımını hakkında bir model önerdi (O zamanlar eksiton olarak ifade edilmiyordu) (Rashba ve Sturge, 1982). Böyle bir durumda elektron ve delikler çok küçük bir yarıçap içerisinde birbirine sıkıca bağlıdırlar. Malzemenin dielektrik sabiti çok küçük olduğu zaman, elektron ve delik arasındaki Coulomb etkileşmesi çok güçlü olmakta ve eksiton yarıçapı, birim hücreyle aynı mertebede olacak şekilde çok küçük olmaya meyletmektedir. Sonuç olarak, temel olarak elektron ve delik aynı hücrede "oturan" olarak görülebilir ve eksiton, bir hücreden bir diğerine sıçrayabilir. Frenkel eksitonu tipik olarak 1 eV mertebesinde bağlanma enerjisine sahiptir ve alkali halojen (halide) kristallerinin yanısıra aromatik organik moleküllerin kristallerinin çoğunda bulunmaktadır.

ii) Mott-Wannier eksitonu: Frenkel eksiton modeli daha büyük dielektrik sabitine sahip birçok yarıiletken ve yalıtkan için yetersizdir. Böylesine durumlarda, eksiton yarıçapı çok daha büyüktür ve elektron, delikten çok sayıda birim hücre mesafesi uzağında dönen parçacık olarak düşünülebilir. Bu çeşit eksitonlar, örgü mesafesinden çok daha büyük yarıçapa sahiptirler. Elektron ve delik çok fazla sayıda atomlar arası aralık ile ayrılmıştır. Bu durum çoğunlukla dielektrik sabiti büyük olan yarıiletkenlerde elektron-delik arasındaki Coulomb etkileşmesini azaltmaya meyleden perdeleme olayının sonucunda gerçekleşir. Mott-Wannier eksitonun bağlanma enerji değeri 0,1 eV mertebesinde veya daha küçüktür (Biswas, 2010).

ZnO'nin 60 meV'lik eksitonik bağlanma enerjisi ve $\sim 1,8$ nm'lik eksitonik Bohr yarıçapına sahip olması, onun Mott-Wannier eksitonu olarak ele alınmasına neden olmaktadır. Yeterince düşük sıcaklıklarda ($kT < \text{eksiton bağlanma enerjisi}$) saf malzemelerde, eksiton kararlı bir parçacıktır ve termal çözülme olayı meydana gelmez.

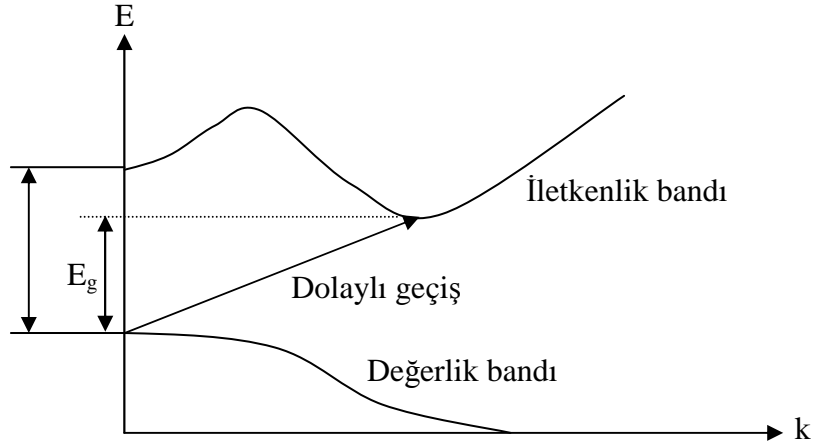
Herhangi bir kusur ve katkının olmadığı saf malzemede (özden yarıiletken), bütün kristal boyunca serbestçe hareket eden eksitona, serbest eksiton adı verilir ve FX ile gösterilir (Yu ve Cardona, 2005). Çoğu malzemede, sınırlı sayıda kusur veya katkı atomu vardır. Örgünün peryodikliğindeki herhangi bir bozulma (katkılar, boşluklar, dislokasyonlar), eksitonun ya yerelleşmesine ya da çözülmesine neden olur. Mott-Wannier eksitonunun katkı atomlarında yerelleşmesi, Lambert adlı bilim adamı tarafından 1958 yılında öngörüldü. 1960 yılında Haynes ve arkadaşları ise deneysel olarak Mott-Wannier eksitonlarını, silisyum elementinin serbest eksitonik seviyelerinin aşağısında dar pikler şeklinde gözlediler (Sokolov ve Kikoin, 1989). Katkı atomları serbest bir eksitonu yakalayabilir ve belirli bir katkı yerelleşme enerjisine sahip kusur yerine eksitonu bağlayabilir. Bu kusur seviyeleri nötr veya iyonlaşmış durumdaki alıcı veya verici seviyeleri olabilir. Böylesine seviyelere tuzaklanmış eksitonlar, bağlı eksitonlar olarak adlandırılır. Sırasıyla, nötr durumda alıcı ve verici seviyelerine bağlı eksitonlar, A^0X ve D^0X terimleri ile gösterilir. Şekil 1.7, nötr durumdaki verici seviyesine bağlı eksitonu göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi, nötr durumdaki vericiye bağlı eksiton sistemi, iki elektron ve bir delikten oluşmaktadır. Buradaki eksiton yerelleşme enerjisi (E_{yere1}), eksitonu verici atomundan ayırmak için verilmesi gereken enerji miktarıdır. E_{eks} ise, elektron ve deliği birbirinden ayırmak için verilmesi gereken enerji miktarını göstermektedir (Eksiton bağlanma enerjisi). Verici atomuna bağlı olan elektronun sahip olduğu enerji ise verici bağlanma enerjisi olarak adlandırılır (E_D). Bağlı eksitonun yerelleşme enerjisi kusurun

doğasına bağlıdır (kimyasal yapı, simetri, kusur yük durumu). Genellikle bir kusur üzerindeki eksitonun yerelleşme enerjisi, katkı atomlarının iyonlaşma enerjisinin bir kesridir. Örneğin ZnO için, $E_{\text{yerel}} = 0,1E_A$, $E_{\text{yerel}} = 0,2E_D$, $E_{\text{yerel}} = 8-12 \text{ meV}$, $E_{\text{eks}} = 60 \text{ meV}$, $E_D = 40-60 \text{ meV}$ 'dir (Liu vd., 2011). Düşük sıcaklıklarda, gerçek malzemelerdeki serbest eksitonların çoğu tuzaklanmıştır ve termal etkilerden dolayı kusurlara bağlı durumdadırlar. Sıcaklık arttığında, bağlı eksitonlar, serbest eksitonları oluşturmak suretiyle serbest kalırlar.



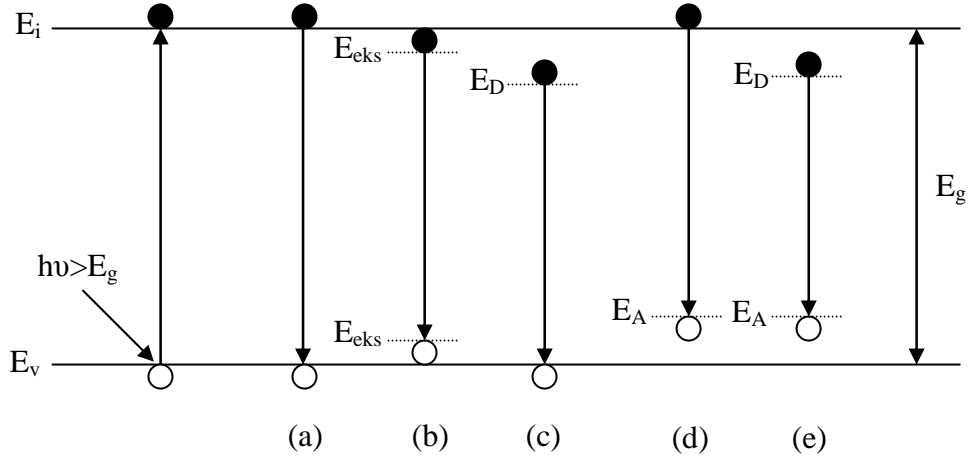
Şekil 1.7. Nötr durumdaki vericiye bağlı eksitonun şematik gösterimi

Yarıiletken malzemelerde değerlik ve iletim bantları arasında doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki çeşit elektronik geçiş mevcuttur. Doğrudan geçiş, elektronların \vec{k} değerinde bir değişim olmayan uyarma sürecidir. Dolaylı geçişte ise elektronun kristal içindeki momentum değeri değişir. Şekil 1.8 her iki tip geçişi göstermektedir. Dolaylı geçiş süreci, kristal momentumunu dengelemek için fononların oluşmasını veya yok olmasını gerektirir. Silisyum ve germanyum elementleri doğrudan olmayan geçişli yarıiletkenler olmalarına karşın, ZnO ve GaAs ise doğrudan geçişli yarıiletkenlere örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.8. Doğrudan ve dolaylı geçiş

Saf olmayan bir malzemede (katkılı veya örgü kusurlu), yasak enerji aralığının içerisinde yeni durumlar oluşur. Taşıyıcılar böylesine seviyelerde tuzaklanabilir veya rekombinasyona uğrar ve bu seviyelerden olan rekombinasyon, düşük sıcaklıklarda lüminesans spektrumunda baskın olur. İlk ve son enerji durumları arasındaki farka eşit enerjili bir foton yayınlanan bu sürece ışımalı rekombinasyon adı verilir.



Şekil 1.9. Yarıiletkende ışımalı rekombinasyon sürecinin şematik gösterimi: (a) Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki geçişler, (b) eksitonik geçişler, (c) değerlik bandı ile verici seviyeleri arasındaki geçişler, (d) alıcı seviyeleri ile iletkenlik bandı arasındaki geçişler, (e) verici ve alıcı seviyeleri arasındaki geçişler

Şekil 1.9, bir yarıiletkende ışık yayılımı sonucunda oluşan ışımalı bazı geçişleri göstermektedir. Yasak enerji aralığından büyük optik bir kaynakla uyarılan numunede,

elektron delik çifti oluşmaktadır. (a) süreci, iletim bandındaki elektronun değerlik bandındaki delikle birleşmesini (rekombinasyon) göstermektedir. Eğer malzeme yeterince safsa, serbest eksitonlar oluşur ve (b) sürecinde görüldüğü gibi fotonlar yaymak suretiyle rekombinasyona uğrarlar. Şekil 1.9 (c) ve (d)'de gösterilen geçişler, iletim bandının altında ve değerlik bandının üstündeki yerleşmiş katkı seviyelerinde başlar veya sonlanır. (e) süreci ise, nötr durumdaki donör üzerindeki bir elektronun, nötr haldeki akseptör üzerindeki bir delikle birleşmesi neticesinde oluşan donör-akseptör rekombinasyonunu göstermektedir.

Yarıiletkenlerde ışınımlı rekombinasyon sürecinin yanı sıra, uyarılmış taşıyıcıların rekombinasyona uğradığı diğer bir yol, ışınımlı olmayan rekombinasyon sürecidir. Böylesine bir rekombinasyon durumunda, uyarım enerjisi ışık olarak yayılmaksızın örgü atomlarının titreşimine (fononlar) harcanır. Fotonik uygulamalar için ışınımlı olmayan rekombinasyon süreci istenen bir durum değildir ve böylesine rekombinasyonun olduğu bazı fiziksel mekanizmalar mevcuttur. Kristal yapı ve çoklu fonon yayılımında olan kusurlar, bu çeşit rekombinasyonun neden olduğu en yaygın kusurlardır. İstenmeyen yabancı atomlar, iç kusurlar, dislokasyonlar ve bazı kusur kompleksleri bu kusurları oluşturabilir. Böylesine kusurlar yasak enerji aralığının içerisinde bir veya daha fazla sayıda enerji seviyeleri oluştururlar. Bu enerji seviyeleri ışınımlı olmayan rekombinasyon merkezleri için etkin rol oynarlar ve lüminesans olayının yok olmasına neden olurlar (Schubert, 2006). Yüksek sıcaklıklarda tuzaklanmış taşıyıcılar/eksitonlar, kusurlardan ayrılır ve hareketli hale gelirler. Böylece tuzaklanmış taşıyıcılar/eksitonlar, tüm kristalin içerisine difüze olurlar ve ışınımlı olmayan rekombinasyon ihtimalini artıran değişik kusur seviyeleriyle karşılaşılır ve sonuç olarak, malzemenin optik yayılım etkinliğinin azalmasına neden olurlar.

1.2.3.2. ZnO Yapısında Oluşan İç Kusurlar

Kusurlar, yarıiletkenlerin istisnasız en tartışmalı konularından birini oluşturmaktadır. Kusurların orijinini tam olarak belirlemek için günümüzde kullanılan ölçüm teknikleri yetersiz kalması nedeniyle, ZnO yapısında oluşan nokta kusurların kökenini iyi anlamının zor olduğunu söylemek mümkündür. Kusur ilişkili lüminesans bantlarıyla ilgili literatürde çok sayıda yayın olmasına karşın, bu yayınların çok azı güvenilirdir.

Nokta kusurların ZnO bileşiğinin elektrik, optik ve manyetik özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Nokta kusurlar; iç kusurlar (boşluk, ara yer ve antisite), katkı kusurları ve kusur komplekslerinden oluşur. Nokta kusurların konsantrasyonu onların oluşum enerjilerine bağlıdır. Van de Walle ve arkadaşları, hidrojen içeren ZnO malzemesinin, nokta kusurlarının elektronik yapısını ve oluşum enerjilerini, süper hücre yaklaşımını içeren düzlem dalgalı püsodo potansiyel tekniğini kullanarak hesapladılar (Kohan vd., 2000; Van De Walle, 2001). Bu teoriye göre, termodinamik denge durumunda bir kristal içerisindeki bir nokta kusurun konsantrasyonu Denklem (2)'de görüldüğü gibi, onların oluşum enerjilerine bağlıdır:

$$c = N_s \exp\left(-\frac{E^f}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Burada N_s , kristal içerisinde kusurların oluşabileceği yer sayısı; E^f , kusur oluşum enerjisi; k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. Bağlantıya göre, düşük kusur oluşum enerjisi, yüksek sayıda kusur oluşumuna yol açar.

q yük durumundaki bir nokta kusurun oluşum enerjisi ise;

$$E^f(q) = E^{top}(q) - n_{Zn}\mu_{Zn} - n_O\mu_O - qE_F \quad (3)$$

ile verilir. Burada, $E^{top}(q)$, n_{Zn} sayıda çinko ve n_O sayıda oksijen atomu içeren sistemin toplam enerjisi; μ_{Zn} ve μ_O ise sırasıyla çinko ve oksijen atomlarının kimyasal potansiyeli, E_F ise Fermi enerjisidir.

ZnO'in büyüme süresince stokiometrik olarak büyümemesi, nokta kusurların oluşumuna yol açmaktadır. ZnO'de nokta kusurların oluşum enerjileri üzerine yapılan çalışmalarda, baskın olan kusurların boşluklar olduğu ortaya kondu (Morkoç ve Özgür, 2009). Örneğin, çinko zengini şartlar altında ZnO üretimi, çinko arayer (Zn_i), oksijen boşluk (V_o) ve çinko antisite (Zn_o) gibi verici benzeri nokta kusurların sayısında artışa neden olur. Bununla beraber oksijen boşlukları, daha düşük oluşum enerjilerine sahip olmalarından dolayı yapıda sayıca çok miktarda oluşurlar. Aksine, oksijen zengini şartlarda ise, alıcı gibi davranan çinko boşlukları (V_{Zn}) ve oksijen ara yer (O_i) kusurları daha baskın durumda olurlar (Kohan vd., 2000).

1.3. Manyetizma Hakkında Genel Bilgiler

Manyetizm (mıknatıslanma) olayı kuantum mekaniğinin ayrılmaz bir parçasıdır, çünkü ısısal dengede klasik bir sistemde manyetik alan altında bile, manyetik moment oluşması imkânsızdır. Serbest bir atomun manyetik momentleri başlıca üç sebepten kaynaklanabilir: elektronların sahip oldukları spinden, elektronların çekirdek etrafındaki yörünge açısal momentumundan ve bir dış manyetik alanda kazandıkları yörünge momentinden. İlk iki etken mıknatıslanmaya paramanyetik olarak, üçüncüsü ise diyamanyetik olarak katkıda bulunur. Hidrojen atomunun 1s taban durumunda yörünge momentleri sıfır olup manyetik moment elektron spininden kaynaklanır ve küçük bir de diyamanyetik katkı içerir. Helyumun 1s² durumunda hem spin hem de yörünge momentleri sıfır olup sadece dış alandan kaynaklanan moment olur. Atomların tamamen dolu olan yörüngelerinde, spin ve yörünge momentleri sıfır olup, bu atomların manyetik momentleri sadece yarı dolu yörüngelerden kaynaklanır (Kittel, 1996).

1.3.1. Mıknatıslığın Atomik Kaynağı

Atomik dipol momentlerin orijini araştırmak için bir atomun basit klasik halini, yani çekirdek etrafında v hızıyla r yarıçaplı dairesel hareket yapan bir elektron göz önüne alınacaktır (Şekil 1.10). Yörüngesel dolanımın τ periyodu, $2\pi r/v$ 'dir ve bu nedenle, yörüngesel hareketteki elektron, $i=(-e)/\tau = -e v/2\pi r$ ' lik bir elektrik akımına eşdeğerdir. Eksi işareti elektronun akıma zıt yönde hareket ettiğini ifade eder. Böyle bir akım ilmeğinin

$$\boldsymbol{\mu} = i\mathbf{a} \quad (4)$$

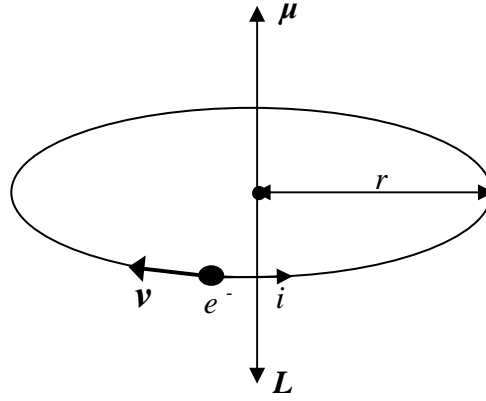
gibi manyetik bir dipol momente sahip olması elektromanyetizmanın bir ilkesidir. Burada \mathbf{a} , ilmeğin 'alan' vektörüdür ve \mathbf{a} boyunca bakıldığında, akım saat ibresinin tersi yönünde olacak şekilde yönelmiştir. Böylece,

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{ev}{2\pi r}\mathbf{a} = -\frac{e\hbar}{2m}\mathbf{l} = -\frac{e}{2m}\mathbf{L} \quad (5)$$

olur; burada $L = \hbar l$ elektronun yörünge açısal momentum vektörü ($|\hbar l| = mvr$) ve $|a| = \pi r^2$ 'de yörünge alanıdır. L vektörü Şekil 1-10'da görüldüğü gibi, yörünge manyetik momentine antiparalel yönelmektedir. Atomların yörünge açısal momentumları için \hbar doğal birim olduğundan açısal momentum $\hbar l$ olarak yazılır. Böylece, Denklem (5)'ten manyetik moment için doğal birimin, Bohr magnetonu (μ_B) olduğu ortaya çıkar ve değeri,

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1} \quad (6)$$

ile verilir. Denklem (5), bir atomun manyetik momentine içindeki elektronların yörüngesel açısal momentumundan bir katkı olacağına işaret ediyor. $\hbar l$, elektronun açısal momentum işlemcisi olarak göz önüne alındığı sürece, Denklem (5), kuantum mekaniksel incelemede de geçerli kalır.



Şekil 1.10. Dairesel bir yörüngedeki bir elektron bir akım ilmeğine ve buradan da bir manyetik momente eşdeğerdir

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

$$\mu = -g_0 \mu_B s \quad (7)$$

iyi bir yaklaşıklıkla $g_0 = 2$ 'dir.

Denklem (5) ve (7)'nin karşılaştırılması, spin açısai momentumunun yörüngesel açısai momentuma göre manyetik moment üretmede iki kat daha etkin olduğunu gösterir. $\hbar s$ 'nin z bileşeni $\hbar s_z$ 'in öz değeri $\pm \frac{1}{2} \hbar$ 'dir. Böylece Denklem (7)'den özden manyetik momentin z bileşeni $\pm \mu_B$ değeri alabilir.

Atomun toplam manyetik dipol momentini, içindeki bütün elektronlar üzerinden, Denklem (5) ve (7)'nin toplanmasıyla elde edilir. Böylece,

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (8)$$

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 açısai momentumlarıdır. Kapalı bir kabuktaki \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 ve iyonlarda olur. Uygulanan zayıf alanlarda bu elementlerin yalıtık iyonlardaki tamamlanmamış kabuklara eşlik eden $\hbar \mathbf{L}$, $\hbar \mathbf{S}$ ve $\hbar \mathbf{J} (= \hbar \mathbf{L} + \hbar \mathbf{S})$ açısai momentumları, bazen \mathbf{L} - \mathbf{S} bağlaşması denilen Russell-Saunders bağlaşma şeması ile belirlenirler. Bu şemaya göre kabuğun kararlı durumları \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 ve \mathbf{J}^2 'nin sırasıyla $L(L+1)$, $S(S+1)$ ve $J(J+1)$ öz değeri sahip öz durumlarıdır.

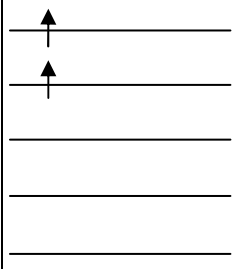
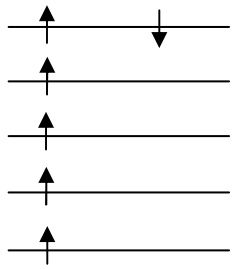
En düşük enerjili durum için, L , S ve J değeri Hund kurallarıyla verilir; buna göre sırasıyla uymak zorunda oldukları kurallar şunlardır:

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

Şekil 1.11'de, geçiş metal iyonları V^{+3} ve Fe^{+2} 'nin taban durumlarının değeri hesaplamada, bu kuralların kullanılışı gösterilmektedir. Tablo 1.1'de demir grubu iyonları için Hund kuralları ile tahmin edilen L , S ve J değeri göstermek için spektroskopik

gösterim (Şekil 1.11) kullanıldı. L ve S değerlerini belirleyen 1. ve 2. Hund kuralları, elektronlar arasındaki Coulomb kuvvetleriyle ilgilidir. Bu kuvvetler, manyetik kuvvetlerden çok daha büyük olduklarından, bir manyetik alanın uygulanması önemli bir sorun oluşturmaz. J 'nin değerini belirleyen üçüncü kural ise spin-yörünge etkileşmesiyle, yani atomdaki elektronların hareketiyle üretilen manyetik alan ile ilişkilidir. Bu alan, 10 T mertebesindedir; buna göre, bu kuralın bu mertebede uygulanan bir alan tarafından bozulabilme 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, ısıl dengede işgal edilebilirler. Katılarda, Hund'un üçüncü kuralı da komşu iyonların elektrik alanının etkisi nedeniyle başarısız olabilir (Hook ve Hall, 1991).

3d kabuğu için $l = 2$ 'dir. Böylece 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.

	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.	$S = 1/2 + 1/2$ $= 1$		$S = 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 - 1/2$ $= 2$
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 1.11. V⁺³ ve Fe⁺² iyonlarının taban durumlarının S, L ve J kuantum sayılarını hesaplamak için Hund kurallarının kullanılması

1.3.2. Demir Grubu İyonları

Tablo 1.1, periyodik cetvelde demir geçiş grubu diye bilinen elementlerin deneysel ve teorik manyeton sayılarını göstermektedir. Demir grubu iyonlarının $J \cong S$ olacakmış gibi manyetik davranış gösterdikleri bilinmektedir. Yani mıknatıslanmaya sadece spin momentini 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 (quenched) ve geriye mıknatıslanmaya katkıda bulunacak sadece spin momentini kalmaktadır. Bir diğer deyişle, bu iyonlardaki kristal alanının büyüklüğü, spin-yörünge

etkileşmesinin büyüklüğünden çok daha fazladır. Demir grubundaki kristal alanın ve spin-yörünge etkileşmelerinin tipik büyüklükleri sırasıyla 10^4 cm^{-1} ve 10^2 cm^{-1} 'dir.

Tablo 1.1. Demir grubu iyonlarının deneysel ve teorik p etkin manyeton sayıları (Kittel, 1996).

İyon	Atom düzeni	Taban Hali	Teori $p = g\sqrt{j(j+1)}$	$p = 2\sqrt{S(S+1)}$	Deney p
$\text{Ti}^{+3}, \text{V}^{+4}$	$3d^1$	${}^2D_{3/2}$	1,55	1,73	1,8
V^{+3}	$3d^2$	3F_2	1,63	2,83	2,8
$\text{Cr}^{+3}, \text{V}^{+2}$	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	0,77	3,87	3,8
$\text{Mn}^{+3}, \text{Cr}^{+2}$	$3d^4$	5D_0	0	4,90	4,9
$\text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+2}$	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe^{+2}	$3d^6$	5D_4	6,70	4,90	5,4
Co^{+2}	$3d^7$	${}^4F_{9/2}$	6,63	3,87	4,8
Ni^{+2}	$3d^8$	3F_4	5,59	2,83	3,2
Cu^{+2}	$3d^9$	${}^2D_{5/2}$	3,55	1,73	1,9

1.3.3. Manyetik Alınganlık

Manyetik alan, iki vektörden birisi ile tanımlanabilir: \mathbf{B} manyetik indüksiyon veya manyetik alan şiddeti \mathbf{H} . Bu iki büyüklük boşlukta

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (9)$$

şeklinde birbirine bağlanır. Burada $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ serbest uzayın geçirgenliğidir.

Bir madde manyetik alan içine konursa mıknatıslanır. Birim hacimdeki dipol moment olarak tanımlanan mıknatıslanma, \mathbf{M} mıknatıslanma vektörü ile gösterilir. Madde içindeki manyetik indüksiyon,

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (10)$$

bağıntısıyla verilir. İndüksiyon iki kısımdan oluşmaktadır: $\mu_0 \mathbf{H}$ kısmı dış kaynaklardan oluşur ve $\mu_0 \mathbf{M}$ kısmı da ortamın mıknatıslanmasından oluşur.

Mıknatıslanma, alan tarafından meydana getirildiği için \mathbf{M} 'nin \mathbf{H} ile orantılı olduğu kabul edilebilir. Yani,

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H} \quad (11)$$

yazılabilir. Orantı katsayısı χ , ortamın manyetik alınganlığı olarak bilinir. \mathbf{M} 'nin bu ifadesi, Denklem (10)'da yerine konursa şu denkleme varılır:

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H} \quad (12)$$

Böylece \mathbf{B} ve \mathbf{H} vektörleri birbiriyle orantılı olur:

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} \quad (13)$$

orantı katsayısı

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (14)$$

ortamın geçirgenliği olarak bilinir. $\mu_r = \mu / \mu_0$ şeklinde tanımlanan μ_r bağıl geçirgenliğinin kullanılması daha uygun düşmektedir. Bu sebeple ortamın alınganlığı ile geçirgenliğini birbirine bağlayan

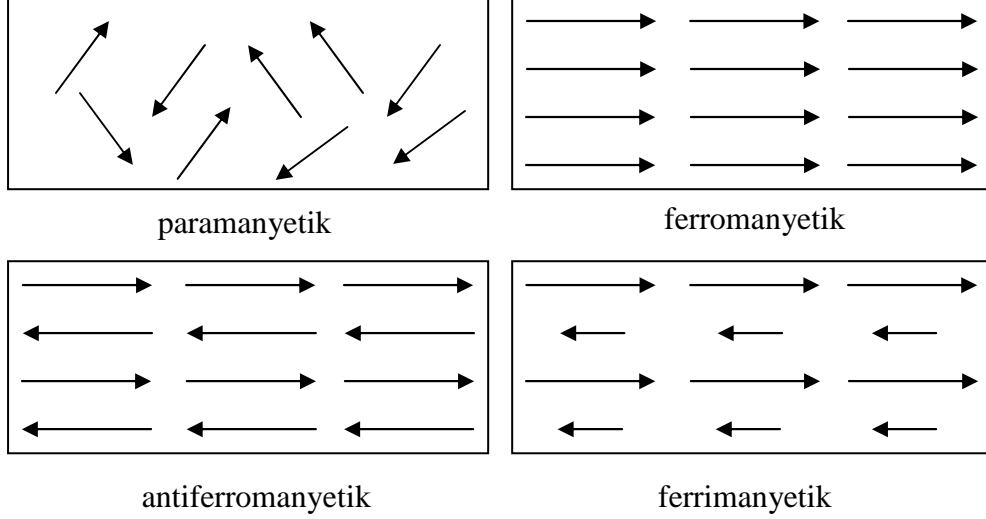
$$\mu_r = 1 + \chi \quad (15)$$

bağıntısı elde edilir.¹

¹Buradaki tartışmada ortamın manyetik olarak izotropik olduğu kabul edilmiştir. Fakat gerçek kristaller anizotropik olup, alınganlık ve geçirgenlik ikinci mertebe tensörler tarafından temsil edilirler. Bununla beraber matematiksel karışıklıktan kaçınmak için anizotropik etkiler ihmal edildi.

1.3.4. Malzemelerin Manyetik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Manyetik malzemeler; diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik olmak üzere farklı sınıflara ayrılabilirler (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Manyetik malzemelerin sınıflandırılması

1.3.4.1. Diyamanyetizm

Çoğu malzeme diyamanyetizm olarak bilinen genel bir davranış sergiler. Manyetik alan varlığında malzeme, uygulanan dış alana karşı bir iç mıknatıslanma geliştirir. Bu olay, Lenz yasasının sonucundan kaynaklanmaktadır. Diyamanyetik malzemelerin net bir atomik veya moleküler manyetik momenti yoktur. Langevin teorisi kullanılarak elde edilen diyamanyetik maddenin manyetik alınganlığı,

$$\chi_d = -\frac{\mu_0 e^2}{6m} (NZ\overline{r^2}) \quad (16)$$

ile verilir. Burada Z, elektron sayısı; N, birim hacimdeki atom sayısı; m elektronun kütlesi ve $\overline{r^2}$ ise; r yörüngeli dairede dolanan elektronun yarıçapının karesinin ortalama değeridir. Denklem (16)'dan görüldüğü gibi, diyamanyetik alınganlık sıcaklıktan bağımsızdır. İyonik ve kovalent bağlı kristaller diyamanyetik malzemelere örnek olarak verilebilir.

Diyamanyetik malzemelerde manyetik alınganlığın işareti negatiftir ve büyüklüğü 10^{-5} (cm^{-3}) mertebesindedir.

1.3.4.2. Paramanyetizm

Spinleri çiftlenmemiş atomlar içeren malzemelerde var olan diğer bir spin dizilimi, paramanyetizm olarak adlandırılır. Bu durumda, her bir atomun içerdği spinlerin yönelimi rastgele yönlerde olduğundan dolayı bütün spinler birbirini yok ederler ve böylece madde herhangi bir net manyetik momente sahip olmaz. Manyetik alan varlığında, çiftlenmemiş spinler manyetik alanla aynı yöne yönelmeye meyillidirler. Dış alan kaldırıldığında ise, manyetik momentler rastgele oldukları duruma geri dönerler ve net bir manyetik durum oluşmaz. Geçiş ve nadir-toprak iyonları paramanyetik malzemelere verilebilecek en güzel örneklerdir. Paramanyetik malzemelerde manyetik alınganlığın işareti pozitifdir ve büyüklüğü 10^{-5} (cm^{-3}) mertebesindedir.

1.3.4.2.1. Curie Paramanyetizmi

Curie yasası, paramanyetik maddelerin alınganlığının sıcaklıkla ters orantılı olduğunu göstermektedir ve

$$\chi_p = \frac{C}{T} \quad (17)$$

ile verilir. Burada C, Curie sabitidir. Bu yasa, genellikle düşük mıknatıslanma şartlarında geçerli olur. Doyum mıknatıslanmasının olduğu ve bütün manyetik dipollerin uygulanan dış alanla aynı yöne yöneldiği yüksek alan veya düşük sıcaklık bölgesine uygulanmaz. Manyetik dipoller yönlendiğinde, artan dış manyetik alan daha fazla yönelim oluşturmayacağı için toplam mıknatıslanma artmaz.

1.3.4.2.2. Sıcaklıktan Bağımsız Paramanyetizm

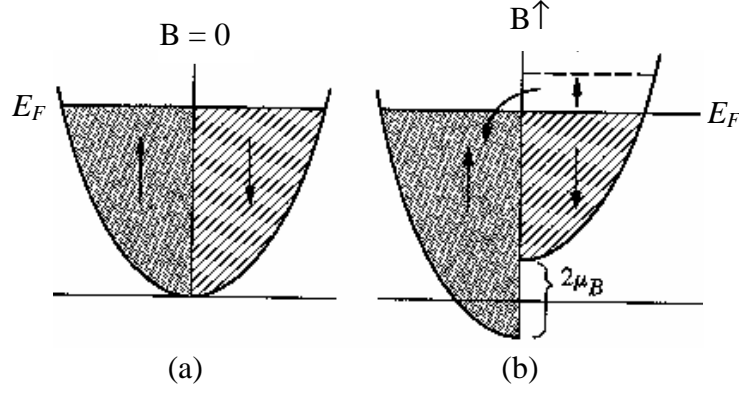
Bazı durumlarda, paramanyetik katkı Curie yasasına uymaz ve sıcaklıktan bağımsız bir hal alır. Böylesine bir durum Pauli paramanyetizmi olarak bilinir ve Na, Al gibi serbest elektron sayısı yüksek olan bazı metallerde görülür.

i) Pauli paramanyetizmi: Metallerdeki iletim elektronları paramanyetizme iki önemli katkıda bulunurlar: spinlerinden ileri gelen paramanyetik katkı ve manyetik alan tarafından indüklenen, yörünge hareketlerinden ileri gelen diyamanyetik katkı. Net elektronik alınganlık, bu iki katkının farkıdır. Spin paramanyetizmi, her iletim elektronunun alanla aynı yönü alma eğilimi gösteren bir manyetik momente sahip olması gerçeğinden doğar. Böylesi bir durumda manyetik alınganlık

$$\chi_p = \frac{\mu_0 N \mu_B^2}{k_B T} \quad (18)$$

ile verilir. Bu ifade Curie yasasında olduğu gibi, alınganlığın sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir. Bununla beraber, deneyler metallerdeki spin alınganlığının sıcaklıktan bağımsız olduğunu göstermektedir. Denklem (17) ile verilen ifade, Boltzmann dağılımına uyan yerleşmiş (lokalize) elektron temeline dayanarak çıkarılmıştır. Diğer taraftan, iletim elektronları lokalize olmayıp Fermi-Dirac dağılımına uyarlar.

Bu durumu dikkate alan bir işlem, Şekil 1.13 ile açıklandı. Manyetik alan olmadığı zaman, elektronların yarısı pozitif z yönünde, diğer yarısı da negatif z yönünde yönelen spinlere sahiptirler (Şekil 1.13(a)). Böylece net mıknatıslanma sıfır olmaktadır. z-doğrultusunda bir manyetik alan uygulandığı zaman, B'ye paralel olan spinlerin enerjisi $\mu_B B$ miktarında azaltılmış olup, bu sırada B'ye zıt olan spinlerin enerjisi de bu miktar kadar yükseltilir (Şekil 1.13(b)). Böylece oluşan durum, enerji bakımından kararsız olup Fermi seviyesine yakın elektronlardan bazıları manyetik alana zıt spinli yarıdan paralel spinli yarıya geçerek, net bir mıknatıslanma oluşturur. Fermi seviyesine yakın oldukça az sayıda elektronun spinlerinin yön değiştirerek alana paralel olabildiğine dikkat edilmelidir. Fermi dağılımının düşük enerjili diğer elektronları, Pauli dışarlama ilkesi uyarınca, bu türlü geçişler için yasaklanmışlardır.



Şekil 1.13. (a) $\mathbf{B}=0$ olduğu zaman Fermi-Dirac dağılımının iki yarısı birbirine eşit olduğundan $M=0$ 'dır; (b) \mathbf{B} alanı uygulandığında, spinlerin alana antiparalel olduğu yarı bölgeden spinlerin alana paralel olduğu bölgeye geçmek suretiyle, alana paralel net bir mıknatıslanma ortaya çıkar (Omar, 1975).

Spin sıçraması yapan elektronlar, genişliği yaklaşık $\mu_B B$ olan enerji aralığını işgal ederler (Şekil 1.13). Bu elektronların konsantrasyonu, $N_{etkin} = \frac{1}{2} g(E_F) \mu_B B$ şeklinde verilir. Buradaki $g(E_F)$, Fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğudur ($1/2$ çarpanının işe karışma sebebi, bir yöndeki spinlerin sıçrama işlemine uğramasıdır. Oysaki $g(E_F)$ her iki spin yönünü de içerir). Her bir spin sıçraması mıknatıslanmayı $2\mu_B$ kadar artırdığından ($-\mu_B$ 'den $+\mu_B$ 'ye), net mıknatıslanma şöyle verilir:

$$M \cong N_{etkin} 2\mu_B = \frac{1}{2} g(E_F) \mu_B 2\mu_B = \mu_B^2 g(E_F) B \quad (19)$$

Bunun da sebep olduğu paramanyetik alınganlık

$$\chi_p \cong \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) \quad (20)$$

şeklinde olur. Böylece, alınganlık Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu tarafından belirlenir. Denklem (20)'ye göre χ_p hemen hemen sıcaklıktan bağımsızdır. Bu durum, elektronların Fermi-Dirac dağılımının sıcaklıktan çok az etkilendiği gerçeğinden kaynaklanmakta ve sonuç olarak Denklem (20)'nin türetilmesi geçerli kalmaktadır.

İletim elektronları, manyetik alan içinde siklotron hareketi yapmaları sebebiyle, diyamanyetik özellik de sergilerler. Burada sunulamayacak kadar karmaşık olan kuantumsal işlem gösterir ki, Denklem (20) ile verilen spin paramanyetik alınganlığın üçte birine eşit olan bir diyamanyetik katkı vardır. Böylece net davranış paramanyetiklik gösterecek şekildedir.

ii) Van Vleck Paramanyetizmi: Sıcaklıktan bağımsız paramanyetizmin bir diğer formu Van Vleck paramanyetizmi olarak bilinir ve kuantum mekaniğinde ikinci mertebeye pertürbasyon teorisinden türetilir. Cr^{+2} , Mn^{+3} ve Fe^{+2} gibi d orbitalinde çiftlenmemiş d elektronuna sahip geçiş metalleri için önemlidir ve diyamanyetik davranışta olduğu gibi sıcaklıktan bağımsızdır.

1.3.4.3. 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 alaşımlarda ferromanyetizm gösterirler. Böylece Gd, Dy gibi nadir toprak metalleri ve CrO_2 gibi yalıtkan olan geçiş metal oksiti uygun koşullar altında ferromanyetik olurlar. Ferromanyetik malzemelerde manyetik alınganlığın işareti pozitifdir ve büyüklüğü 10^5 (cm^{-3}) mertebesindedir.

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.

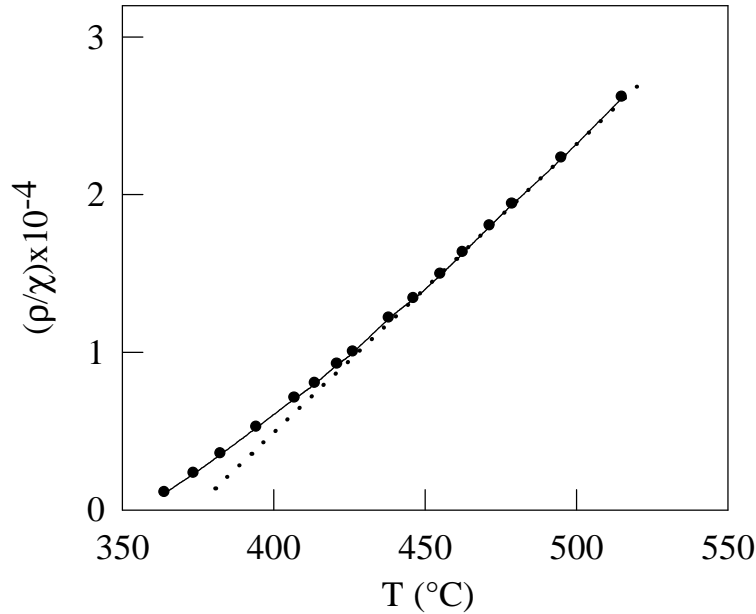
Ferromanyetizm, ferromanyetik dönüşüm sıcaklığı veya basitçe Curie sıcaklığı olarak bilinen belli bir sıcaklığın altında görülür. Bu sıcaklık malzemenin cinsine bağlıdır ve Tablo 1.2’de görüldüğü gibi büyüklük mertebesi 1000 K civarındadır. Curie sıcaklığının üzerinde, momentler gelişi güzel yönlendirilmiş olup net mıknatıslanma sıfırdır. Bu bölgede madde paramanyetikdir ve alınganlık Curie-Weiss yasası olarak bilinen

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (21)$$

denklemlerle verilir. C , Curie sabiti ve T_c 'de Curie sıcaklığıdır. Şekil 1.14, Curie-Weiss yasasının Ni'e uygulanabilirliğini göstermekte olup, dikkate değer sapmanın sadece Curie noktası yakınlarında görüldüğünü açıklamaktadır.

Tablo 1.2. Ferromanyetik malzemeler için Curie sıcaklığı ve doyma mıknatıslanmaları (0 K'de) ve (n_B , 0 K'deki manyeton sayısıdır) (Omar, 1975).

Madde	T_c (K)	$M_s \times 10^6$ (A/m)	n_B
Fe	1043	1,74	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

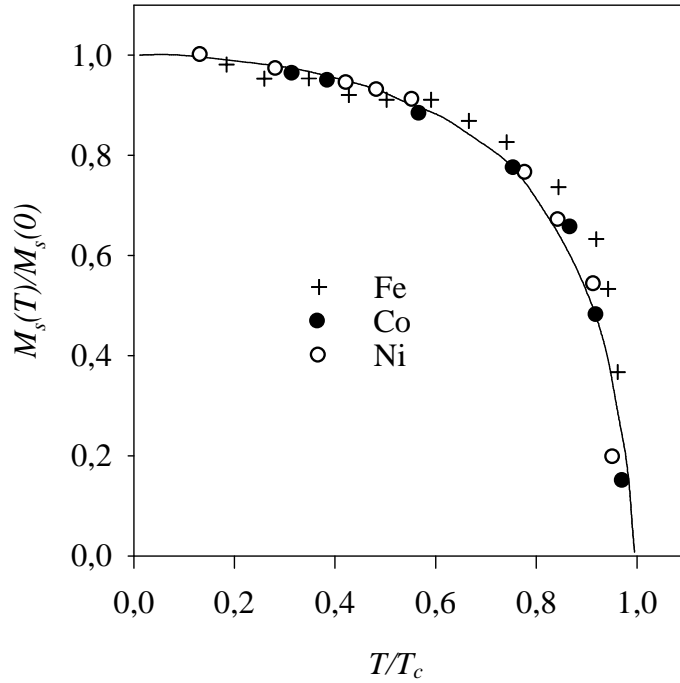


Şekil 1.14. 358 °C Curie noktasında, Ni'in gram başına düşen alınganlığın tersi, $1/\chi$ (Omar, 1975).

Burada ρ kütle yoğunluğudur. Kesikli çizgi yüksek sıcaklık bölgesinden gelen uzatma çizgisini temsil etmektedir.

Denklem (21)'de sıcaklık, T_c 'ye doğru yaklaştıkça, χ 'de bir anormal büyümenin meydana geleceğine dikkat edilmelidir. Bu, gelmekte olan bir ferromanyetik dönüşümü işaret eder.

$T < T_c$ sıcaklık bölgesindeki kendiliğinden mıknatıslanma, doyma mıknatıslanması olarak adlandırılır. Bu mıknatıslanma, sıcaklık düştükçe büyür (Şekil 1.15) 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 1.15. Fe, Co, Ni için T sıcaklığındaki doyma mıknatıslanmasının 0 K'deki değerine oranı, $M_s(T)/M_s(0)$ 'ın, T/T_c 'ye göre değişimi (Omar, 1975).

1.3.4.3.1. 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:

$$H_w = \lambda M \quad (22)$$

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

$$\lambda = \left(\frac{kT_c}{\mu_0 N (g\mu_B)^2} \right) \quad (23)$$

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

1.3.4.3.2. 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:

$$V_{\text{deg isim}} = -J' s_1 \cdot s_2 \quad (24)$$

Burada s_1 ve s_2 iki spini² ve J' değişim sabitini göstermektedir. $V_{\text{deg isim}}$, değişim enerjisi olarak adlandırılır. Bu etkileşmenin, ferromanyetizme yol açması için J' sabiti pozitif olmalıdır. Çünkü paralel spin hali yani $s_1 = s_2$, $-J' s^2$ enerjisine sahiptir. Antiparalel spin halinde ise $s_1 = -s_2$, $J' s^2$ enerjisine sahiptir. 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

² 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. Boyutsuz spin vektörlerinin tanımı kolaylık olsun diye yapıldı.

komşu sayısıdır. Bu, büyüklük olarak H_w moleküler manyetik alanın verdiği enerjiye eşdeğerdir.

$$zJ's^2 = (gs\mu_B)(\mu_0 H_w) \quad (25)$$

Burada $gs\mu_B$ manyetik momentin değeridir. H_w 'nin maksimum değeri Denklem (18)'e uygun olarak, $\lambda M(0) = \lambda Ngs\mu_B$ 'ye eşittir. Bu değer, Denklem (25)'de yerine konursa şu denklem elde edilir:

$$J' = \frac{\mu_0 N (gs\mu_B)^2}{z} \lambda \quad (26)$$

Beklenildiği gibi J' , λ ile orantılıdır. λ , moleküler alan büyüklüğünün bir ölçüsüdür ve üstelik 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 (24)'deki etkileşim enerjisinin kaynağı nedir? İleri sürülecek en doğal görüş dipol-dipol etkileşmesi olup $V_{12} = \mu_0 \mu_B^2 / r^3$ mertebede bir enerji verir. Burada r , dipoller arasındaki mesafedir. r için tipik bir değer yerine konulursa, $V_{12} \cong 10^{-4}$ eV 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.

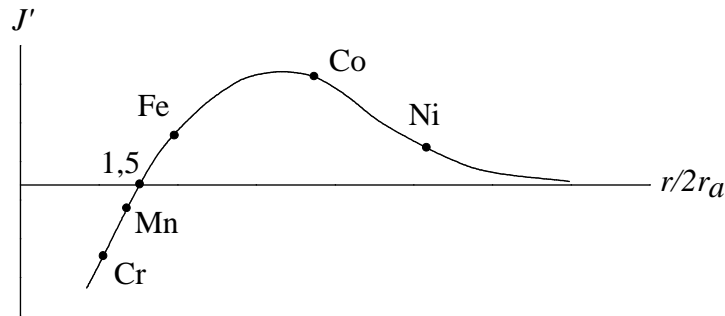
Probleme gerçekçi bir yaklaşım ilk defa Heisenberg tarafından yapılmıştır. Pauli dışarlama ilkesinin gereği olarak spine bağımlı olan kuvvetler ortaya çıkar. Çünkü bu ilkenin ifadesi spin terimini içermektedir. Coulomb kuvveti mertebesinde olan bu kuvvetler değişim kuvvetleri olarak adlandırılır³. Örnek olarak hidrojen molekülü verilebilir. İki çekirdeğin Coulomb alanında hareket eden iki elektronu vardır. Elektronların spinleri için mümkün olan iki düzenleme vardır: paralel ya da anti paralel. Elektronların spinleri paralel ise Pauli ilkesi, elektronların birbirinden uzak durmasını

³ Bu kuvvetlerle ilgili olarak değişim kelimesinin kullanılmasının sebebi, bu kuvvetlerin, elektronların birbirinden 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.

gerektirir. Spinler antiparalel ise elektronlar birbirine yaklaşılarak 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 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 antiparalel 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 çıkarmasıdır. Bu kuvvetin büyüklüğü $V_{12} \cong \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ şeklinde Coulomb etkileşmesi ile 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 1.16, 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 1.16. Geçiş elementleri için J' değişim sabitinin atomlar arası mesafeye göre değişimi (Omar, 1975).

Slater'in kriteri, 3d kabuğunun, ferromanyetizmanın kaynağındaki önemini vurgular. Bu kabuğun yarıçapının küçük olması gerçeği bu olayın görülmesinde çok önemli bir rol

oyunur. Benzer bir yorum, ferromıknatıslık gösteren nadir toprak metallerrinin 4f kabuğuna da uygulanır.

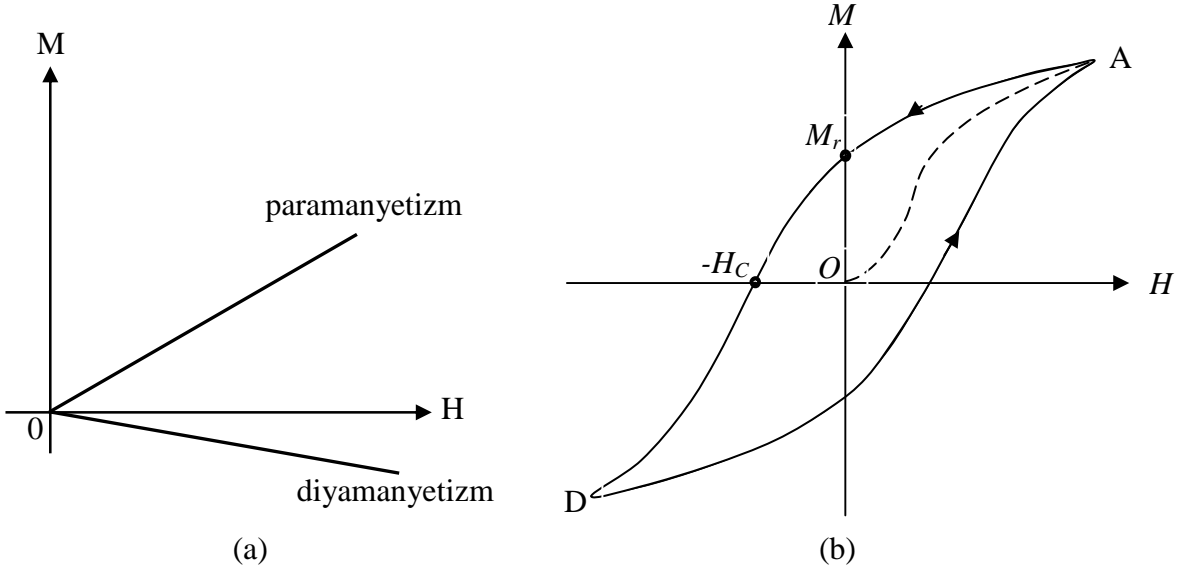
1.3.4.4. Antiferromanyetizm ve Ferrimanyetizm

Ferromanyetizm, pozitif ve güçlü bir etkileşme enerjisinin varlığını gerektirir. Bu etkileşim, spinlerin aynı yöne yönelimine sebep olur. Enerji bakımından en çok tercih edilebilir manyetik spin yönelimi, ardışık spinlerin paralel olarak aynı yönde yöneldikleri durumun aksine, antiparalel olarak yöneldikleri durumdur. Ferromanyetizmde olduğu gibi, spinlerin antiparalel olarak yönelmeleri belli bir sıcaklığın altında olur. Bu sıcaklık Neel sıcaklığı olarak adlandırılır. Bu sıcaklığın üzerinde, malzeme paramanyetik davranış sergiler. Ferromanyetik davranışta olduğu gibi manyetik momentlerin büyüklüğü aynı, fakat ardışık momentler zıt yönlüdür. Böyle momentler, birbirini dengeleyerek net mıknatıslanmanın sıfır olmasını sağlarlar (Şekil 1.12).

Antiferromanyetik etkileşmenin alternatif bir durumu, net bir manyetik momentin oluştuğu ferrimanyetizm durumudur. Adından da anlaşılacağı üzere, ferromanyetik davranışa benzerdir, fakat daha zayıf bir net manyetik moment söz konusudur. Bu düzenlemede, komşu momentler zıt yönde düzenlenirler, fakat bu durumda momentlerin büyüklükleri eşit olmadığından birbirlerini tümüyle dengeleyemezler. Böylece net bir mıknatıslanma oluşur (Şekil 1.12) (Omar, 1975; Kane, 2007).

1.4. Manyetik Histerezis Eğrileri

Malzemelerin ne tür bir manyetik davranış sergilediğini belirlemek için, mıknatıslanma ölçümleri SQUID veya VSM gibi manyetometre sistemleri kullanılarak yapılır. Bu ölçüm teknikleri, uygulanan manyetik alanın malzemenin mıknatıslanma değerlerine göre olan eğrilerinden oluşur. Değişik tipteki manyetik malzemelerin mıknatıslanma eğrileri Şekil 1.17'de görülmektedir. Paramanyetik ve diyamanyetik malzemeler için mıknatıslanma, uygulanan alanla lineer olarak değişmektedir ve alan kaldırıldığında mıknatıslanma sıfır olur. Diyamanyetik malzemelerin eğrilerinin eğimleri küçük ve negatif olmasına karşın, paramanyetik malzemeler ise pozitif eğimli eğrilere sahiptirler. Ferromanyetik malzemeler ise, histerezis gösteren mıknatıslanma eğrileri ile kolayca tanınabilirler.



Şekil 1.17. (a) Paramanyetik ve diyamanyetik malzemeler için M - H eğrileri, (b) Bir ferromıknatısın histerezis eğrisi

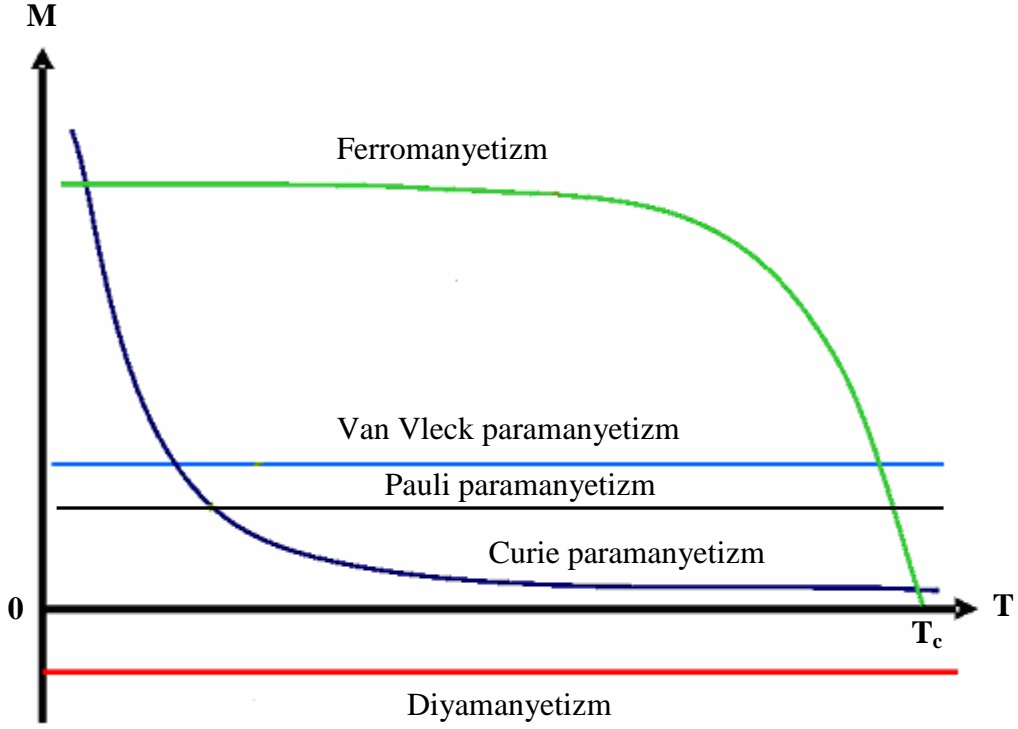
Ferromanyetik bir numune genellikle mıknatıslığı giderilmiş (demagnetized) halde bulunur. Numuneyi mıknatıslamak için bir dış alan uygulanmalıdır. Şekil 1.17(b), dış alan artırıldıkça mıknatıslanma sürecinin oluşumunu açıklamaktadır. Başlangıç noktasından hareket eden M mıknatıslanması önce yavaş olarak 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 giderici kuvvet (coercive force) denilen negatif H_C alanı gereklidir. Açıkça numune bir histerezis göstermekte ve H alanı periyodik olarak yön değiştirirse, mıknatıslanma eğrisi Şekil 1.17(b)'deki histerezis halkası adını alan sürekli çizgiyle çizilmiş değişimi gösterecektir.

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 bulunur. Bu da μ_0 çarpanı dışında gerçekten halkanın alanıdır. Mıknatıslanma nasıl gerçekleşmiştir? Mıknatıslığı giderilmiş (demagnetized) 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. Mıknatıslanma-Sıcaklık Değişim Eğrileri

Bir malzemenin manyetik düzenlemesinin sıcaklığa göre olan değişimini veya sergilediği manyetik davranışın türünü belirlemek için, genellikle mıknatıslanma-sıcaklık eğrilerinin incelenmesi gerekir. Değişik türdeki mıknatıslığın sıcaklığa göre olan değişim eğrileri Şekil 1.18'de gösterilmektedir. Diyamanyetizm sergileyen malzemelerin mıknatıslanması negatif değerli ve sıcaklıktan bağımsız iken, Pauli ve Van Vleck paramanyetizmi gösteren malzemeler pozitif mıknatıslanma değerlerine sahiptirler. Curie paramanyetizmi sergileyen malzemeler ise mıknatıslanmanın sıcaklıkla ters orantılı olmasından kaynaklanan azalan parabolik davranış sergilerler. Düşük sıcaklıklarda mıknatıslanma değerleri çok büyük olmasına karşın, sıcaklık arttıkça hızlıca bu değerler düşmektedir. Ferromanyetik malzemeler ise kendine özgü M-T eğrilere sahiptirler. Düşük sıcaklıklarda mıknatıslanma sıcaklıktan bağımsız bir davranış gösterirken, Curie sıcaklık değerine yaklaştıkça, malzeme ferromanyetik düzenden paramanyetik düzene doğru geçmekte ve böylece mıknatıslanma değeri hızlıca sıfıra düşmektedir (Kane, 2007).

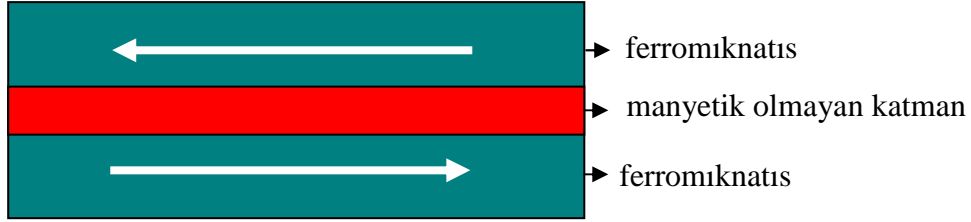


Şekil 1.18. Farklı türde manyetik davranış gösteren malzemelerin mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri

1.6. Seyreltik Manyetik Yarıiletkenler

Geleneksel mikro elektronik teknolojisi, elektron yükünün bilgiyi taşıma ve işlemede kullandığı silisyum yarıiletken cihaz teknolojisine dayanır. Aksine manyetik malzemeler elektronun spin özelliğini kullanma avantajına sahiptirler. Yükün geleneksel elektronik durumlarıyla ilgili olan “açık” ve “kapalı” durumundan farklı olarak, elektron spininin kuantum mekaniksel doğasından kaynaklanan “yukarı” ve “aşağı” durumları söz konusudur. Ayrıca, yük ile karşılaştırıldığında spini kullanmanın üstünlüğü, spinin dıştan uygulanan manyetik alan tarafından yönlendirilebilmesidir. Bu özellik manyetik depolama teknolojisinde halen kullanılmaktadır. Spinin bir diğer özelliği ise, uzun koherent veya durulma zamanına (elektronun 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; hâlbuki kusurlarla, safsızlıklarla veya tekrar birleşmeler yoluyla gerçekleşen saçılmalar sebebiyle elektronun yük durumları kısa zamanda değişir (decay) (Sarma, 2001).

Elektronun yüküne ek olarak spininin de teknolojide kullanılmaya başlanmasıyla küçük boyutlu, daha az ısınan, düşük güç tüketen ve büyük veri erişim hızına sahip yeni nesil cihazların üretimi mümkün olacaktır. Bu tür cihazlara spintronik cihazlar adı verilir. Spintronik cihazlar iki farklı şekilde oluşturulabilir. Birincisi, ferromanyetik metalleri kullanan metal-tabanlı spintronik cihazlar, ikincisi ise ferromanyetik yarıiletkenlerden oluşan yarıiletken-tabanlı spintronik cihazlardır. Metal tabanlı spintronik cihazlardan olan manyetik hard disk sürücü kafaları, büyük manyeto-direnç (GMR) etkisinin 1988 yılında keşfinden itibaren bilgi depolama cihazlarının temelini oluşturmaktadır. GMR olayı, Şekil 1.19'da görüldüğü gibi, iki manyetik ince film tabakası arasında manyetik olmayan ince film tabakasının yerleştirilmesiyle oluşturulur. Manyetik olan katmanlar aynı yönelimde olduklarında malzeme düşük direnç, farklı yönelimde olduklarında ise yüksek direnç sergilerler.

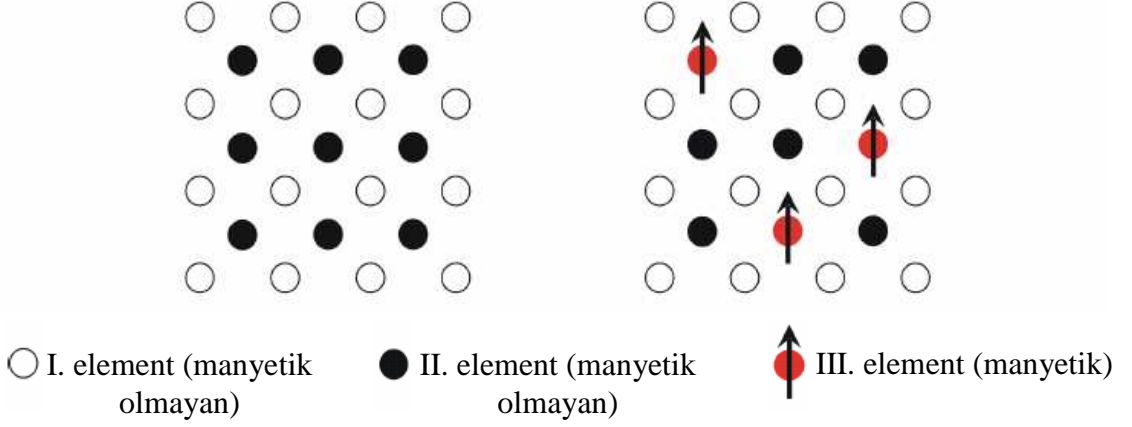


Şekil 1.19. GMR sandviç yapısı

Metal/yalıtkan eklem ara yüzeyinde oluşan direnç uyuşmazlığı, etkin spin enjeksiyonunu engellemektedir ve bu durum, metal tabanlı spintronik cihazların düşük verimliliğine yol açmaktadır. Yarıiletken-tabanlı spintronik cihazların geliştirilmesi, bu tür etkilerin azalmasına ve spin polarize akım enjeksiyonunun gerçekleşmesine sebebiyet vererek daha yüksek verimle çalışan cihazların üretilmesine neden olacaktır. Yarıiletken-tabanlı spintronik cihazlara örnek olarak; spin alan etkili transistör, spin ışık yayan diyot, spin vanalı transistörler ve mantık cihazları verilebilir (Furdyna, 1988; Pearton vd., 2004). Bu tür cihazların çalışması, oda sıcaklığı ve üzerinde Curie (T_c) sıcaklığına sahip yarıiletken malzemelerin geliştirilmesiyle mümkündür. Bu tür malzemelere seyreltik manyetik yarıiletkenler (DMS) denir.

Seyreltik manyetik yarıiletkenler; Mn, Fe, Cr, Ni, Co gibi 3d grubu geçiş metal atomlarının, manyetik olmayan yarıiletkenin içine katılanması sonucu, örgüdeki katyon atomlarının bir kısmıyla yer değiştirmesi neticesinde oluşurlar (Şekil 1.20). Yapılan

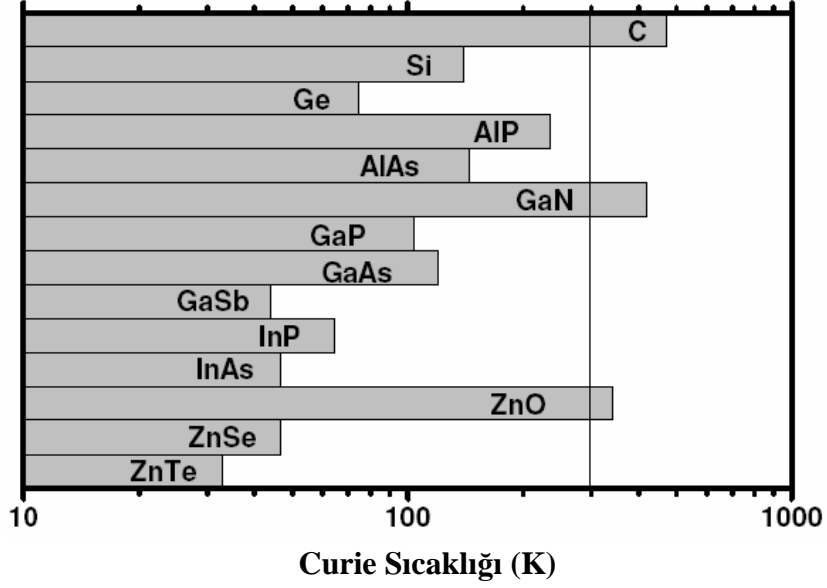
manyetik katkı atomlarının spini, örgüdeki taşıyıcıların spinleriyle etkileşmesi neticesinde, malzemede ferromanyetik düzen meydana gelebilir.



Şekil 1.20. Manyetik olmayan yarıiletkenin (solda) ve seyreltik manyetik yarıiletkenin (sağda) şematik gösterimi

Seyreltik manyetik yarıiletkenler ile ilgili yapılan ilk çalışmalar III-V grubu yarıiletkenler üzerinedir. Moleküler demetli epitaksiyel (MBE) olarak büyütülen ve az miktarda Mn konsantrasyonu (% 3-8) içeren $In_{1-x}Mn_xAs$ ve $Ga_{1-x}Mn_xAs$ çalışmaları sırasıyla, Munekata ve arkadaşları ile Ohno ve arkadaşları tarafından yapıldı (Munekata vd., 1993; Ohno vd., 1996). Fakat elde edilen bu DMS sistemlerinde Curie sıcaklıklarının oda sıcaklığının altında yani $In_{1-x}Mn_xAs$ için 35 K ve $Ga_{1-x}Mn_xAs$ 172 K olarak bulunması, bu malzemelerin pratik olarak kullanılmamasına yol açtı.

Dietl ve arkadaşları, 2000 yılında, Mn katkılı ZnO ve GaN malzemeleri üzerine yaptıkları hesaplamalar sonucunda, bu malzemelerin oda sıcaklığında ferromanyetik davranış sergileyeceğini ve böylece bu malzemelerin spintronik uygulamaları için uygun olabileceğini ispatladılar (Dietl vd., 2000). Şekil 1.21, % 5 Mn içeren farklı p-tipi yarıiletkenlerde teorik olarak hesaplanan Curie sıcaklıklarını göstermektedir. Bu teorik çalışmadan sonra, Sato ve arkadaşlarının yerel yoğunluk yaklaşımına dayanan ab initio hesaplamalarını kullanarak yaptıkları teorik çalışmada, V-, Fe-, Co-, Ni- ve Cr- katkılı ZnO malzemelerin oda sıcaklığının üzerinde ferromanyetik davranış gösterdiğini ortaya koymasıyla, ZnO tabanlı seyreltik manyetik yarıiletkenler üzerine olan çalışmaların sayısında artış oldu (Sato vd., 2000).



Şekil 1.21. % 5 Mn içeren farklı p-tipi yarıiletkenlerde teorik olarak hesaplanan Curie sıcaklıkları (Dietl vd., 2002).

Bu teorik çalışmalar geçiş metali katkılı ZnO deneysel çalışmalarının başlamasına neden oldu. Ayrıca Co katkılı TiO₂ sistemlerinde, oda sıcaklığı ferromanyetizminin keşfi bu malzemeler üzerine olan ilgiyi artırdı (Matsumoto vd., 2000). Böyle sistemlerin çoğunda ferromanyetik davranış görülmesine karşın, ferromanyetik düzenlemenin gerçek mekanizması hakkında kesin bir görüşe henüz varılamadı.

1.7. Literatür Özeti

Çinko oksit, II-VI grubuna ait doğrudan geçişli yasak enerji aralığına sahip olup kübik çinko sülfür, hekzagonal ve sodyum klorür yapıda kristalleşir. ZnO'in oda sıcaklığındaki yasak enerji değeri 3,37 eV'tur ve GaN'ün yasak enerji değerine (3,39 eV) yakındır. Fakat hem GaN (25 meV) hem de oda sıcaklık termal enerji değeri olan 26 meV ile kıyaslandığında, ZnO'in daha büyük eksitonik bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olması, oda sıcaklığında eksitonun kararlılığını artırır ve böylece opto-elektronik cihazların (mavi ve UV ışık yayıcılar ve dedektörler) verimli olarak çalışmasını mümkün kılar. ZnO'in büyük kırılma indisine (2,0) sahip olması optik uygulamaları (fiber optik) için önemliyen, güçlü piezoelektrik özellik sergilemesi ise elektromekanik dönüştürücü (transducer), sensör ve akustik dalga cihazları gibi uygulama alanları için önem arz etmektedir (Minne vd., 1995). Ayrıca ZnO'in radyasyona dayanıklı olması onun uzay

uygulamalarında kullanımına yol açarken, biyo-güvenli ve biyo-uyumlu olması da medikal uygulamaları için önem teşkil etmektedir (Look vd., 1999). ZnO'in büyüme süresince oluşan oksijen boşluk ve çinko arayer gibi iç kusurlar, n-tipi iletkenliğine yol açar. Bu n-tipi karakter, Al, Ga ve In element katkılarıyla daha da artırılabilir. Diğer taraftan, ZnO'in güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçlarla p-tipi iletkenlikte elde edilmesi oldukça zordur (Norton vd., 2004). Ayrıca, ZnO'e Cd, Mg ve Be gibi elementler katılarak yasak enerji aralık değeri 2,99 ile 5,50 eV arasında değiştirilebilir. Böylece ZnO tabanlı homo ve heteroeklemlerde farklı bant aralıklarına sahip katmanlar oluşturulabilir (Özgür vd., 2005; Ryu vd., 2006).

Son zamanlarda nano ve mikro ölçekte üretilen, elektronik ve opto-elektronik cihazlarda kullanılan ZnO ile ilgili olan çalışmalar çok ilgi çekmektedir. ZnO nano ve mikro yapılar; nanoçubuk, nanotel, nanokayış, nanohalka, mikroçubuk ve mikrotüp gibi değişik morfolojilerde elde edilebilmektedir (Biswas vd., 2009; Dong vd., 2010). Altlıklar ile ZnO nano ve mikro çubuklar arasındaki epitaksiyel büyüme, altlık üzerinde iyi yönelimli ve bir boyutlu malzemelerin oluşumuna yol açar. Böylesine bir epitaksiyel büyüme, altlıklar üzerine çekirdek ZnO tabakası veya ikili ZnO tabakası büyütülerek başarılabılır. İyi yönelimli ZnO nanoçubuklar güneş pili uygulamalarında kullanıldıklarında, geleneksel olarak kullanılan güneş pillerine göre daha hızlı elektron taşınması mümkün olacağından daha verimli olarak çalışan güneş pillerinin üretilmesi mümkün olacaktır. Günümüzde bu tür potansiyel uygulama alanları üzerine olan çalışmalar devam etmektedir (Law vd., 2005; Baxter vd., 2006). ZnO nano ve mikroçubuklar uygun altlıklar üzerinde değişik yöntemlerle elde edilebilir. Bu yöntemlerden bazıları; kimyasal buharda çökeltme (CVD) (Ren vd., 2011), elektroçökeltme (electrodeposition) (Qui vd., 2011), moleküler demet epitaksi (MBE) (Heo vd., 2002), kimyasal banyoda çökeltme (CBD) (Yılmaz vd., 2012), buhar fazında taşınım (VPT) (Yılmaz vd., 2012) ve kimyasal püskürtme (spray pyrolysis) (Bacaksız vd., 2010) örnek olarak verilebilir. Bu yöntemler arasında buhar fazında taşınım ve kimyasal püskürtme yöntemi en kolay ve en ucuz olanlarıdır.

Yukarıda bahsedilen kullanım alanlarının yanısıra, ZnO, spintronik cihazlar için de önem arzeden bir malzeme olmaktadır. Oksijen atomunun güçlü elektronegativite özelliğinden dolayı, yerleşmiş spinler ve bant taşıyıcıları arasında güçlü bir p-d değiş-tokuş etkileşmesinin oluşması beklenir ve bu da DMS için gerekli olan önemli bir durumdur (Fukumura vd., 2004).

ZnO'e yapılan geçiş metali katkıları arasında manganın, mümkün olabilen en yüksek manyetik momente sahip olması onu en çok tercih edilen katkılardan birisi haline getirmektedir. Ayrıca d bandının ilk yarısının dolu olması, tamamen kararlı bir polarize durumun oluşmasına yol açar (Khanna vd., 2003). Mn katkılı ZnO ile ilgili olan teorik çalışmaların, oda sıcaklığında çalışan spintronik cihazların üretilebileceğini ortaya koyması ve manganın antiferromanyetik bir malzeme olması bu malzemeyi daha da çekici hale getirmektedir (Sato vd., 2003). Bunun yanı sıra, Mn katkılı ZnO ile ilgili bulk, ince film ve nanoparçacık gibi farklı morfolojilerde büyütülen çok sayıda deneysel çalışma mevcuttur. ZnO:Mn çalışmalarında elde edilen manyetik davranışın; üretim metodu, katkı miktarı, altlık tipi, altlık sıcaklığı ve tavlama atmosferi gibi parametrelere bağlı olduğu görülmektedir. Örneğin, Zang ve arkadaşları standart katı hal reaksiyon yöntemiyle $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ bulk numunelerini ürettiler. Sinterleme sıcaklığının $500\text{ }^{\circ}C$ olduğu durumda oda sıcaklığı ferromanyetizmini görmelerine karşın, sıcaklığın $900\text{ }^{\circ}C$ 'ye artırılması durumunda paramanyetik davranış elde ettiler (Zhang vd., 2005). Pradhan ve arkadaşları, $500\text{ }^{\circ}C$ 'de ürettikleri $Zn_{1-x}Mn_xO$ ince filmlerde oda sıcaklığı ferromanyetizmi gözlediler. Fakat bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda ise mangan kümelerinin oluşumundan dolayı mıknatıslanmada azalma meydana geldi (Pradhan vd., 2005). Hou ve arkadaşları, Mn katkılı ZnO ince filmleri manyetik saçırma (magnetron sputtering) yöntemi ile ürettiler. Oksijen atmosferinde tavlanan numunelerin net mıknatıslanmasının azaldığını, vakum atmosferinde tavlanan numunelerin mıknatıslanmasının ise arttığını tespit ettiler. Bu durumu, vakum atmosferinde tavlamanın kusurların sayısında artışa yol açarak ferromanyetizmi iyileştirdiği ve aksine oksijen atmosferinde tavlamanın ise bütün kusurları yok ederek ferromanyetizmi kötüleştirilmesi olarak yorumladılar (Hou vd., 2007). Wang ve arkadaşları ise sol-jel yöntemi ile Mn katkılı ZnO nanoparçacıkları ürettiler ve Mn konsantrasyonunun nanoparçacıkların üzerine olan etkilerini araştırdılar. % 2 Mn katkısına kadar ferromanyetik düzende iyileşme gözlemelerine karşın, % 5'lik katkı değerinde ise ferromanyetizmin kaybolduğunu ve numunelerin paramanyetik davranış sergilediğini buldular (Wang vd., 2006).

Cu ve bileşiklerinin ferromanyetizm sergilememesi ve Cu atomlarının kümeleşme eğiliminde olmaması, ZnO:Cu sistemine olan ilgiyi artırmaktadır. Ayrıca, uygun miktarda Cu atomunun yer değiştirmeli olarak Zn atomları yerine girmesiyle ferromanyetik durumun desteklendiği öngörüsünün teorik çalışmalar sonucu ortaya konması da Cu katkılı ZnO çalışmalarına olan ilgiyi artırmaktadır (Ye vd., 2006). Sonraları bu teorik öngörüler,

deneysel olarak oda sıcaklığı ferromanyetizmi sergileyen Cu katkılı ZnO ince film ve nanoıgne gibi malzemeler için doğrulandı (Chakraborti vd., 2007; Herng vd., 2007). Jin ve arkadaşları $Zn_{0.9894}Cu_{0.0106}O$ nanokristallerini sol-jel yoluyla elde ettiler ve oda sıcaklığı ferromanyetizmi gözlediler ve Cu atomlarının Zn atomları yerine girmesinin ferromanyetizmi etkileyen önemli bir faktör olduğunu ifade ettiler (Jin vd., 2009). Diğer taraftan, Jin ve arkadaşlarının (001) yönelimli safir altlıklar üzerinde ürettiği Cu katkılı ZnO ince film numunelerinde herhangi bir ferromanyetik davranışa rastlanmadı (Jin vd., 2001).

Sato ve arkadaşlarının Cr katkılı ZnO için oda sıcaklığı ferromanyetizmi gösteren bant hesaplamalarından sonra, Cr katkısı, ZnO tabanlı DMS için önemli bir araştırma konusu oldu (Sato vd., 2000). Cr metalinin antiferromanyetik olması ve dolayısıyla oluşabilecek Cr çökeltisinin ferromanyetizme katkısı olmaması, bu metalin DMS çalışmalarında önemini artırmaktadır. Ayrıca, Mn ve Co katkılı ZnO çalışmalarıyla kıyaslandığında, hem teorik hem de deneysel Cr katkılı ZnO çalışmalarının sayısı daha azdır ve özellikle deneysel olanları birbiriyle çelişkilidir. Örneğin; Zhuge ve arkadaşları Cr katkılı ZnO ince filmlerini kuartz altlıklar üzerinde radyo frekanslı manyetik saçırma yöntemiyle ürettirler ve oda sıcaklığı ferromanyetizmini gözlediler. Ferromanyetizmin kökeninin özden (intrinsic) olduğunu ifade ettiler (Zhuge vd., 2009). Diğer taraftan, Ueda ve arkadaşları lazer atımlı çökeltme yöntemiyle hazırladıkları ZnO:Cr ince filmlerinde herhangi bir ferromanyetik davranışa rastlamadılar (Ueda vd., 2001). Ayrıca Roberts ve arkadaşları manyetik saçırma yöntemiyle ZnO:Cr ince filmleri ürettirler. % 9,5 Cr katkılı ZnO örneklerde vakum atmosferi tavlamaıyla ferromanyetizmi gözlediler ve Zn atomları yerine giren Cr atomları arasındaki etkileşmelerin ferromanyetizmin kaynağını oluşturduğunu belirttiler (Roberts vd., 2005). Jin ve arkadaşlarının ürettiği Cr katkılı ZnO ince film örneklerinde ise 3 K ölçüm sıcaklığında bile herhangi bir ferromanyetik davranışa rastlanmadı (Jin vd., 2001).

Görüldüğü gibi, üretilen ZnO tabanlı spintronik malzemelerin ferromanyetik özellik sergilemesi ve kökeninin açıklanması konusunda tam bir uzlaşma yoktur. Bazı çalışmalar ferromanyetizmin kökeninin ikincil fazlardan veya Zn atomlarının yerine giren geçiş metali iyonlarından kaynakladığını ifade ederken, diğerleri ise ferromanyetik düzenlemenin doğal kusurlardan meydana geldiğini öne sürmektedir (Jayakumar vd., 2006; Yan vd., 2007).

Literatürde, buhar fazında taşınım ve kimyasal püskürtme yöntemleriyle üretilen, bir boyutlu ve geçiş metali katkıli nano ve mikro yapıli ZnO malzemeleri üzerine çok az sayıda çalışma vardır. Amacımız bu yöntemlerle büyütölen yeni ve potansiyel spintronik uygulamaları için gerekli olduğu düşünölen ZnO tabanlı DMS elde etmektir. Bu bağlamda, iyi yönelimli ZnO nanoçubuklar, iki katmanlı ZnO kaplı Si altlıklar üzerinde buhar fazında taşınım metoduyla büyütöldü. Cu ve Mn katkısı difüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Ayrıca Cr katkıli ZnO mikroçubuklar kimyasal püskürtme yöntemi ile cam altlıklar üzerinde elde edildi. Farklı iki yöntem kullanılarak Mn, Cu ve Cr katkılarının üretilen ZnO nano-mikroçubukların yapısal, optik ve manyetik özellikleri araştırılarak, ZnO tabanlı spintronik aygıtlar için optimum şartlar tespit edildi. Bunlara ek olarak, optik ve XPS ölçümleri ile manyetik ölçümler arasında ilişki kurularak, Mn, Cu ve Cr katkıli ZnO nano-mikroçubukların sergiledikleri ferromanyetik davranışın kökeni açıklanmaya çalışıldı.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Bu çalışmada, iyi yönelimli ZnO nanoçubuklar, iki aşamalı ZnO ile kaplanan silisyum altlıklar üzerinde buhar fazında taşınım yöntemi kullanılarak hazırlandı. Büyütülen ZnO nanoçubuklar üzerine Cu ve Mn buharlaştırılması ve tavlama olayı ile Cu ve Mn'nin ZnO numunelerine difüze edilmesi amaçlandı. Ayrıca cam altlıklar üzerinde kimyasal püskürtme yöntemi ile Cr katkılı ZnO mikroçubuklar üretilerek, Cr katkısının bu malzemelerin yapısal, optik ve manyetik özellikleri üzerine olan etkileri araştırıldı.

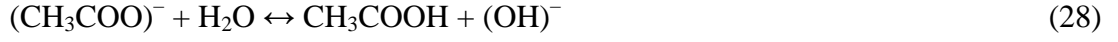
2.2. ZnO Nanoçubukların Elde Edilmesi

2.2.1. Giriş

İyi yönelimli ZnO nanoçubuklar üç aşamalı olarak silisyum altlıklar üzerinde büyütüldü. İlk olarak, ZnO çekirdek tabakası silisyum altlıklar üzerinde oluşturulduktan sonra, ikinci ZnO tabakası kimyasal banyoda çökeltme yöntemi ile çekirdek tabakanın üzerinde büyütüldü. Son olarak, bu oluşturulan ikili ZnO tabakaları üzerinde buhar fazında taşınım yöntemiyle ZnO nanoçubuklar elde edildi.

2.2.2. Çekirdek Tabakasının Oluşturulması

(100) yönelimli, 0,5 mm kalınlığında ve 5-9 Ω cm öz dirence sahip n-tipi silisyum altlıklar 1,0x1,5 cm² alanlı olacak şekilde kesildi ve sırasıyla, aseton ve etanolle ultrasonik olarak temizlendikten sonra altlık yüzeyleri azot gazı ile kurulandı. ZnO çekirdek tabakasını oluşturmadan önce, molaritesi 5 mM olacak şekilde çinko asetat dihidrat (Zn(OOCCH₃)₂·2H₂O) malzemesi, saf etanolün içerisinde çözüldü. Elde edilen bu çözelti, altlık yüzey alanı 3,5 μ L/cm² olacak şekilde silisyum altlıklar üzerine kaplandı. 20 s bekleddikten sonra kaplanan yüzeyler bol saf etanolle temizlendi ve daha sonra yüzeyler nazik bir şekilde azot gazıyla kurulandı. Bu adımlar boyunca oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Fragala vd., 2010 ; Byrne vd., 2010):



(27) numaralı reaksiyonda çinko asetat, etanol çözeltisi içerisinde çözünmesi neticesinde $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ ve Zn^{+2} olacak şekilde iyonlarına ayrıştı. (28) numaralı reaksiyonda ise asetat iyonları havadaki su molekülleriyle birleşerek asetik asidi (CH_3COOH) ve hidroksil iyonlarını $(\text{OH})^-$ oluşturdu. Oluşan bu hidroksil iyonları ile Zn^{+2} iyonlarının reaksiyonu sonucunda ara faz olan çinko hidroksit $\text{Zn}(\text{OH})_2$ fazı meydana geldi (Denklem 29). Bu süreç, her numune için altlık yüzeyinde homojen kaplama olması için 5 kez tekrarlandı ve tavlama işlemi, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika boyunca hava atmosferinde yapıldı.

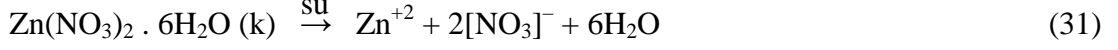


Ara faz $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 'in hava atmosferinde tavlama ile (Denklem 30), ZnO çekirdek katmanı silisyum altlıklar üzerinde elde edildi. ZnO çekirdek tabakasının oluşturulma amacı, silisyum altlıklar üzerinde çekirdeklenme merkezleri oluşturmak suretiyle, üzerinde kimyasal banyoda çökeltme yöntemiyle büyütülecek olan ZnO nanoçubukları kolayca elde edebilmektir. Ayrıca çekirdek tabakası oluşumu, nanoçubuklar ile silisyum altlıklar arasında var olan örgü uyumsuzluk etkisini ortadan kaldırarak epitaksiyel büyümeye imkân tanımaktadır. Bu durum literatürde, Greene ve arkadaşları ile Byrne ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarla ilk olarak ortaya kondu (Greene vd., 2005; Byrne vd., 2010). Çekirdek tabakasının çözelti tabanlı yöntemlerle büyütmenin yanı sıra bazı diğer yöntemlerle de üretilebilmektedir (Li vd., 2006; Fang vd., 2007).

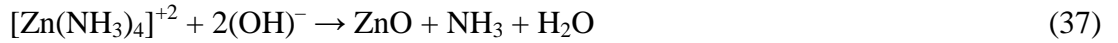
2.2.3. Kimyasal Banyoda Çökeltme Yöntemiyle (CBD) ZnO Tabakasının Oluşturulması

Kimyasal banyoda çökeltme sürecinde, 25 mM'lık çinko nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) malzemesi, 40 ml'lik saf suda çözüldükten sonra aynı molariteye sahip nanoçubuk oluşumunu sağlayan hexamethylenetetramine=HMT ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) malzemesi

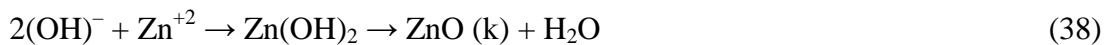
çözeltiye eklendi ve manyetik karıştırıcıyla çözünme olayı hızlandırıldı. ZnO çekirdek tabakası oluşturulmuş altlıklar dikey olarak çözeltinin içerisine yerleştirildi. 80 °C'lik sabit sıcaklıkta manyetik karıştırma işlemi altında 40 dakikalık süreyle, malzemenin yüzeyinde homojen kaplama sağlanmaya çalışıldı. Bu süreçte oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Denklem (31), çinko nitratin saf suda çözünmesiyle çözeltiye Zn^{+2} iyonları sağlar. Denklem (32) ve (33) ile verilen reaksiyonlarda HMT'nin görevi çözeltiye hidroksil iyonları $(\text{OH})^-$ ve amonyum molekülleri (NH_3) sağlamaktır. Fakat ilk başlarda HMT'nin çözeltiye eklenmesiyle herhangi bir çökeltme gözlenmedi. Sıcaklığın artmasıyla HMT suda çözünmeye başlayarak, çözeltiye hidroksil iyonları sağlamaya başladı. Denklem (34) ve (35)'te, hidroksil ve amonyum iyonlarıyla çinko iyonlarının reaksiyonu sonucunda $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$ ve $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ iyon komplekslerinin oluştuğu düşünülmektedir.



Denklem (36) ve (37) ile verilen $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$ ve $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ iyon kompleksleri reaksiyon şartlarına bağlı olarak, ZnO nanoçubuk tabakasının kaynağını oluşturduğu bilinmektedir (Yang vd., 2009; Ashfold vd., 2007).



Ayrıca (38) numaralı denklemdaki reaksiyon ile de $Zn(OH)_2$ oluşmakta ve bu ara faz, çözelti sıcaklığının $50^\circ C$ 'nin üstüne çıkmasıyla ZnO tabakasının oluşumuna katkıda bulunmaktadır (Gao vd., 2005).

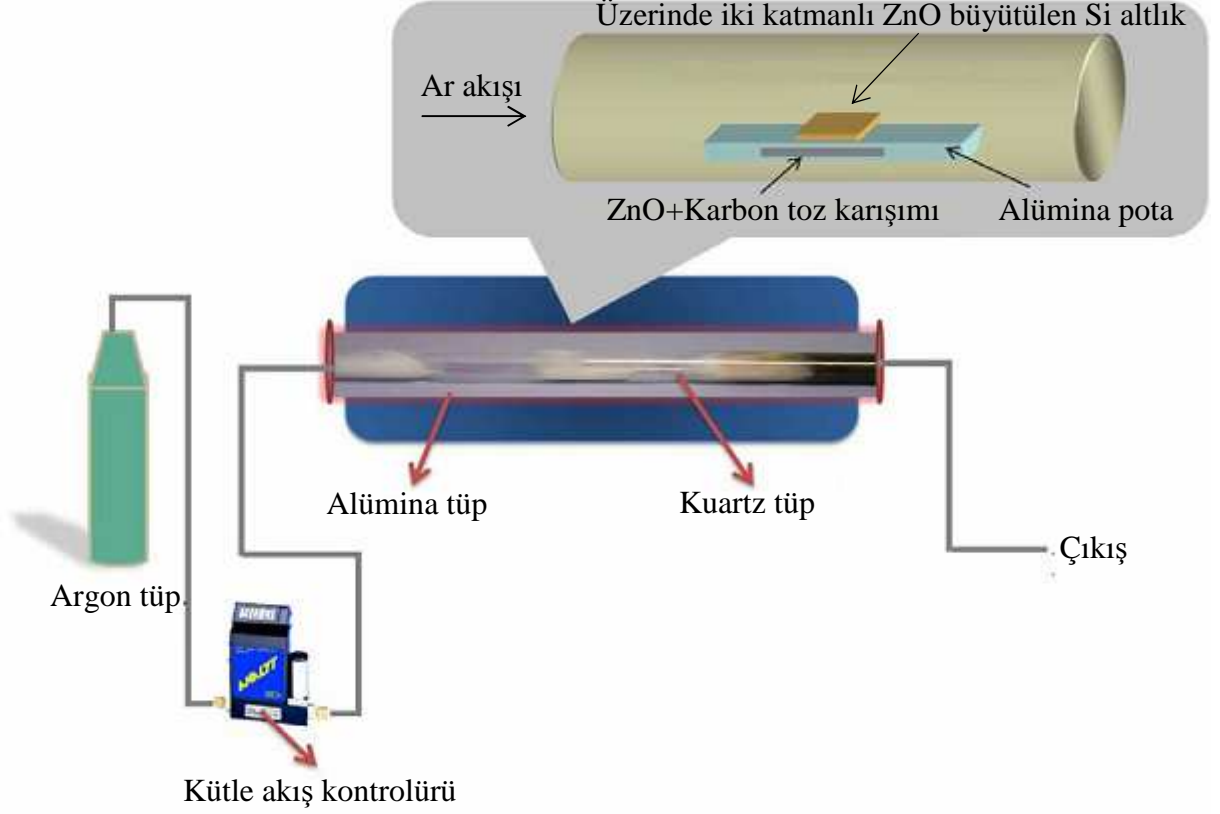
2.2.3.1. Buhar Fazında Taşınım (VPT) Yöntemiyle ZnO Nanoçubukların Elde Edilmesi

Buhar fazında taşınım yöntemi, buhar halindeki Zn ve O atomlarının taşıyıcı gaz ile altlık üzerine taşınması suretiyle ZnO oluşturmak için reaksiyona girmesi olayına dayanır. Zn ve O buhar karışımı genellikle, (i) ZnO tozunun direkt olarak ayrışmasına (süblimleşme) dayanan ve $1975^\circ C$ ve üzerindeki yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. (ii) ZnO + Karbon toz karışımı kullanılarak elde edilen ve karbotermal azalım olarak adlandırılan diğer bir yöntem mevcuttur. Bu durumda, karbon tozları ZnO'in ayrışma (decomposition) sıcaklığını $900^\circ C$ 'lere kadar düşürerek ZnO nanoçubukların oluşmasına yardımcı olur. Bir diğer seçenek ise, erime sıcaklığı $420^\circ C$ olan Zn metalinin, oksijen akışına maruz bırakılarak ZnO yapısının elde edilmesidir (Xu vd., 2004). Bu durumda Zn metali, taşınım ve reaksiyon bölgeleri altlıktan uzak bölgelerde Zn ve O arasında olası reaksiyonların gerçekleşmesini önlemek için birbirinden uzak olmalıdır. Nanoyapı oluşumu ve nanoyapının şekli tamamıyla, Zn ve O atomlarının mutlak basınç değerlerine ve oranlarına bağlıdır. Buhar fazında taşınım yöntemi, değişik nanoyapılı malzemeleri elde etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

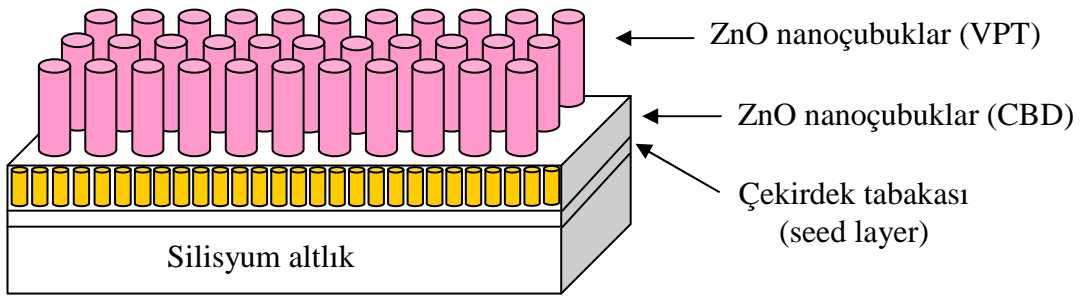
ZnO nanoçubuklar aşağıdaki süreçte ifade edildiği gibi elde edildi:

%99,9999 saflıkta olan 0,06 g ZnO ve 0,06 g karbon tozları karışımı, karıştırma potasının içinde iyice karıştırıldıktan sonra alümina eritme potasının merkezine doğru yayılarak serildi. İki aşamalı olarak üzerinde ZnO büyütülen Si altlıklar, eritme potasının içindeki toz karışımını direk olarak görecekte şekilde potanın üst tarafına yerleştirildi ve alümina eritme potası fırının merkezine doğru itildi. Fırının sıcaklığı $925^\circ C$ 'ye çıkarılmadan önce, yüksek saflıktaki Ar gazının akış oranı $90\text{ cm}^3/\text{dk}$ (sccm) olacak şekilde ayarlandı ve 10 dakika kadar Ar gazının (%99,9999 saflıkta) akışına müsaade edildi. Sonrasında 1 saatlik süreyle bu toz karışımının buharlaşmasına izin verildi. Bu zaman aralığından sonra, fırın oda sıcaklığına soğutuldu ve ZnO nanoçubuk büyütülen malzemeler fırından çıkarıldı. Şekil 2.1, deneyde kullanılan buharlaştırma düzeneğini

gösterirken, Şekil 2.2 ise, ikili ZnO tabakalarının üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların şematik şeklini göstermektedir.



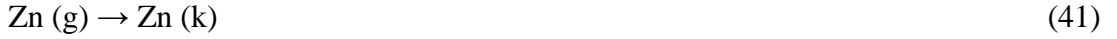
Şekil 2.1. ZnO nanoçubukları büyütmek için kullanılan deneysel düzenek



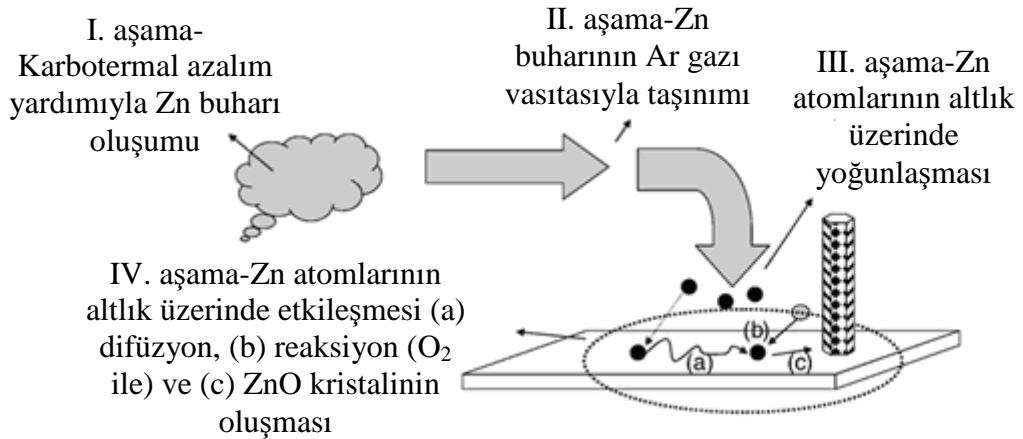
Şekil 2.2. İkili ZnO tabakalarının üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların şematik gösterimi

Karbotermal azalım (CTR), karbon tozları vasıtasıyla metal oksit bileşiğinden metali açığa çıkarılmasıdır. Bu süreç, buhar fazında taşınım yöntemiyle ZnO nanoyapıları elde etmek için kullanılır. Denklem (39) ile gösterildiği gibi, ZnO tozları ile karbon tozlarının reaksiyonu sonucunda Zn metali buhar fazına geçmektedir ve ayrıca CO

oluşmaktadır. ZnO tozlarının Zn ve O'ya ayrılarak buhar fazına geçme sıcaklığı 1975 °C gibi yüksek bir değerdedir. Oysa karbon tozları kullanımı ile birlikte, kaynama noktası 907 °C'de olan Zn buharı oluşturulmaktadır. Denklem (40) ile verilen reaksiyon, Denklem (39) neticesinde oluşan ara reaksiyondur. İkinci aşamada, Zn buharı akış halindeki argon gazı ile altlıklar üzerine taşınmaktadır. Üçüncü aşama, buhar fazındaki atomların altlık yüzeyine çarpması, etkin bir şekilde bu atomların yüzeyde yoğunlaşması ve çekirdeklenmeye başlamasını içerir ve Denklem (41) ile verilir. Dördüncü ve son aşama ise, Denklem (42) veya (43) ile verilen, altlık üzerinde oluşan Zn atomlarının difüzyonu, yeniden buharlaşması ve son olarak da Zn atomları ile O atomlarının altlık yüzeyinde reaksiyonu sonucunda kristal büyümesinin başlamasıdır (Saunders vd., 2011).



Yukarıda bahsedilen bu dört aşamanın şematik gösterimi Şekil 2.3 ile verildi.



Şekil 2.3. ZnO nanoçubukların büyüme aşamaları

Saunders ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, ZnO nanoçubukları büyütme işlemine başlamadan önce 10 dakikalık süreyle kapalı fırın içinde, numunenin 90 sccm'lik argon akışı altında olması gerektiğini ortaya koydu. Numuneyi fırın içerisine yerleştirdikten ve fırının sıcaklığını artırdıktan sonra, fırın içerisinde kalan artık oksijen hızlıca karbon tozuyla reaksiyona girerek CO/CO₂ oluşturmaktadır. Bu durum, karbotermal olayı gerçekleştirmeksizin karbon tozlarının çabuk tükenmesine ve böylece ZnO nanoyapıları üretilmemesine neden olmaktadır. Diğer taraftan, fırının sıcaklığını artırmadan önce çok uzun süre argon gaz akış ortamında beklenmesi ise, artık gazların (O₂) temizlenmesine yol açmakta ve ZnO nanoçubukların elde edilememesi ile sonuçlanmaktadır. Bu sonuçlar; altlık yüzeyine yakın yerlerde tuzaklanmış, küçük bir miktar oksijen varlığının ZnO nanoçubukları elde etmek için gerekli olduğunu ortaya koymaktadır (Saunders vd., 2010).

2.2.3.2. İyi Yönelimli ZnO Nanoçubuklara Cu, Mn Difüzyonu ve Tavlama Süreci

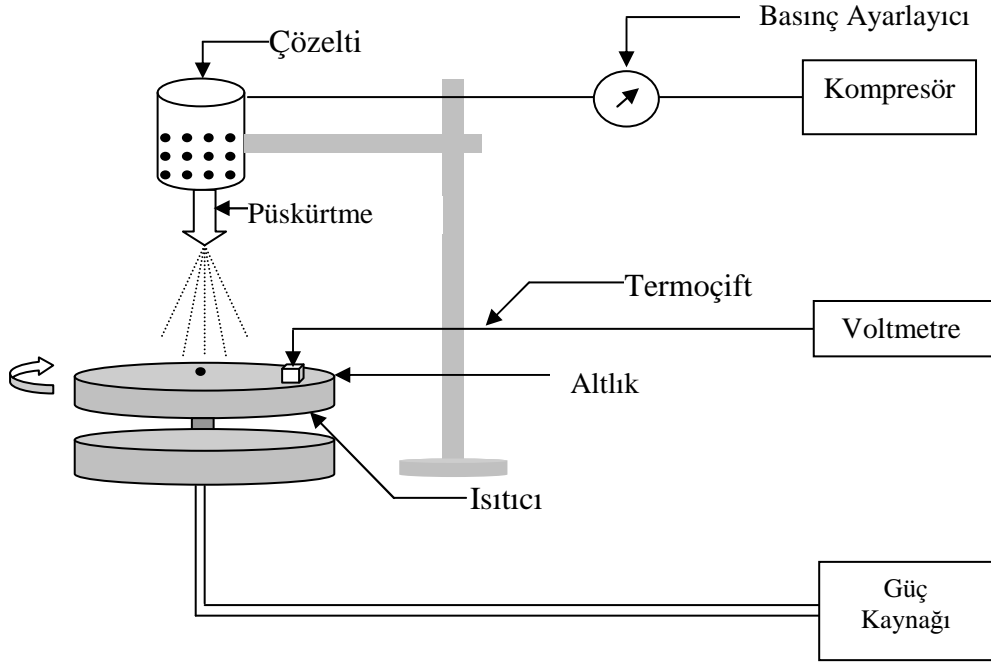
Cu (% 99,98 saflıkta) ve Mn (% 99 saflıkta) metalleri, iyi yönelime sahip ZnO nanoçubukların üzerine, hem elektron demetli buharlaştırma sistemi hem de termal buharlaştırma sistemini içeren Leybold marka Univex 350 sistemi kullanılarak buharlaştırıldı. Cu metalini buharlaştırmak için elektron demetli buharlaştırma sistemi kullanılırken, Mn metali ise termal buharlaştırma sistemiyle buharlaştırıldı. Çökeltme işlemi boyunca vakum seviyesi $\sim 6 \times 10^{-6}$ Torr'du. ZnO nanoçubuklar üzerine buharlaştırılan Cu ve Mn miktarı, Inficon XTM/2 marka kuartz kristal kalınlık monitörüyle kontrol edildi ve ~ 5 nm olması sağlandı. Bakır ve mangan çökeltme işleminden sonra numuneler, 8 saat süreyle 500 °C, 600 °C ve 700 °C'lik farklı sıcaklıklarda ve ayrıca 16 ile 24 saat süreyle 700 °C'lik sabit sıcaklıkta, $\sim 10^{-2}$ Torr'luk vakum atmosferinde kuartz tüp içerisinde tavlandı. Buharlaştırma sistemi olarak kullanılan kuartz kristal monitörü içeren elektron demetli buharlaştırma sistemi Şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4. Kuartz kristal monitörü içeren elektron demetli buharlaştırma sistemi

2.3. Kimyasal Püskürtme Yöntemi

Kimyasal püskürtme yöntemi, elde edilecek malzemenin elementlerini içeren çözeltinin ısıtılmış altlıklar 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, değişik yapıları numune (ince film, mikroçubuk) elde etme yöntemleri arasında en kolay ve ucuz olan yöntemdir. Kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edilen malzemelerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar; altlık sıcaklığı, püskürtme hızı, altlık ile püskürtme başlığı (nozzle) arasındaki mesafe, çözeltinin bileşim oranları, püskürtme süresi ve püskürtülen toplam çözelti miktarıdır (Feigelson vd., 1977). Bu çalışmada kullanılan kimyasal püskürtme düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 2.5'te verilmektedir.



Şekil 2.5. Kimyasal püskürtme yöntemi için kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi

Katkısız, % 2, % 4 ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukları kimyasal püskürtme yöntemiyle elde etmek için, $ZnCl_2$ (% 98) ve $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (% 98) tuzları Aldrich Chemical Co.'dan temin edildi. Altlık olarak $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ boyutlarında adi camlar kullanıldı. Altlıklar saf su ve alkol ile temizlenerek üzerindeki istenmeyen maddelerden arındırıldı. 0,1 M ve 200 ml olacak şekilde damıtılmış su kullanılarak çözeltiler hazırlandı. Bu işlem için kullanılan tuzların miktarları Tablo 2.1'de verildi.

Tablo 2.1. 200 ml'lik katkısız ve Cr katkılı ZnO çözeltileri için kullanılan tuz kütleleri

Örnek	Molarite (M)	$ZnCl_2$ miktar (g)	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ miktar (g)
ZnO	0,1	2,73	-
$Zn_{0,98}Cr_{0,02}O$	0,1	2,67	0,11
$Zn_{0,96}Cr_{0,04}O$	0,1	2,62	0,21
$Zn_{0,94}Cr_{0,06}O$	0,1	2,56	0,32

Hazırlanan çözeltiler, 550 °C altlık sıcaklığında, basınçlı hava yardımıyla cam altlıklar üzerine püskürtüldü. Denklem (44), çinko klorürün suda çözünmesiyle çözeltiyeye Zn^{+2} ve Cl^{-} iyonlarını sağlamaktadır. Denklem (45) ise Zn^{+2} iyonlarının havadaki oksijen molekülleri ile birleşmesi neticesinde ZnO mikroçubukları oluşum reaksiyonunu göstermektedir.



Cr katkılı ZnO mikroçubuklar ise Denklem (44), (46) ve (47) ile verilen oluşum reaksiyonlarından elde edilmektedir.



Püskürtme sırasında homojen numune 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 15 cm ve püskürtme süresi 120 dakika olacak şekilde ayarlandı. Püskürtme işlemi bittikten sonra malzemelerin beyaz renkte olduğu görüldü.

2.4. Üretilen Malzemelerin Karakterizasyonu

2.4.1. X-ışını Kırınım Analizi

X-ışınları kırınım desenlerinden faydalanılarak bir malzemenin kristal yapısı ve örgü parametreleri hakkında bilgi edinilebilir. Hem buhar fazında taşınım yöntemi hem de kimyasal püskürtme yöntemiyle üretilen malzemelerin X-ışını kırınım analizi, Bruker AXS D8 difraktometresi (Şekil 2.6) kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçümler esnasında difraktometredeki bakır hedefe 40 kV'luk gerilim ve 40 mA'lik akım uygulanarak elde edilen CuK_{α} ($\lambda=1,540598 \text{ \AA}$) x-ışınları kullanıldı. Ölçümler oda sıcaklığında, $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ aralığı boyunca $0,01^{\circ}$ 'lik adımlar ile $0,5^{\circ}/dk$ tarama hızıyla yapıldı.



Şekil 2.6. Bruker AXS D8 marka X-ışını difraktometresi

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

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (48)$$

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

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (49)$$

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 (49) ifadesi kullanıldı. Örgü parametresi c , en şiddetli yansımanın gerçekleştiği (002) düzleminde hesaplandı.

Ayrıca üretilen malzemelerin kristal kalitesi, X-ışını Rocking Curve (XRC) ölçümleri ile incelendi. (002) yansıma düzlemlerinden faydalanılarak, $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ aralığı boyunca $0,01^\circ$ 'lik adımlar ile yapılan ölçümler ile kristal kalitesi hakkında daha detaylı bilgi edinildi.

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

Buhar fazında taşınım yöntemiyle üretilen ve Cu, Mn difüze edilen ZnO nanoçubuklar ile kimyasal püskürtme yöntemiyle büyütülen saf ve Cr katkılı ZnO mikroçubukların yüzey şekilleri ve çubuk boyutları, ZEISS EVO LS15 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelendi. Şekil 2.7'de gösterilen taramalı elektron mikroskobuyla ölçümler farklı büyütme ve açılarda, 20 kV'luk hızlandırma voltajı ile alındı. Numunelerin atomik konsantrasyonları ise ZEISS EVO LS15 taramalı elektron mikroskobuna bağlı INCA marka enerji dağılımı X-ışını spektrometresi kullanılarak, aynı hızlandırma voltajı değerinde ölçüldü.

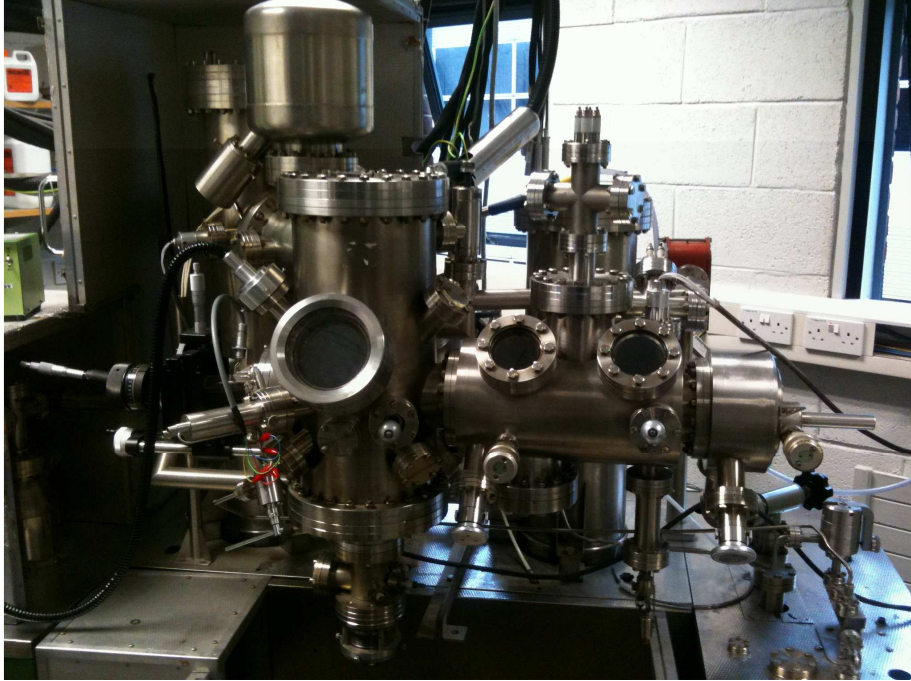


Şekil 2.7. Taramalı elektron mikroskobu (ZEISS EVO LS15)

2.4.3. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

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

Üretilen numunelerin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri, VG Clam 100 elektron spektrometresiyle (Şekil 2.8) yapıldı. Ölçümler yüksek vakumda ($1,0 \times 10^{-9}$ mbar), 1486,6 eV'luk enerjiye sahip olan ve yüzeyin 5 nm yakınına kadar girebilen Al K_{α} X-ışınları kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 2.8. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi cihazı (XPS)

2.4.4. Optik Özelliklerin İncelenmesi

Numunelerin optik özellikleri, hem geçirgenlik eğrileri hem de düşük sıcaklık (10 K) fotoluminesans ölçümleri yapılarak incelendi.

2.4.4.1. Geçirgenlik Eğrileri

Üretilen numunelerin yasak enerji aralıkları, geçirgenlik eğrileri yardımıyla belirlendi. Örneklerin, (Şekil 2.9)'da görülen "Shimadzu 1601 UV Vis spektrofotometresi"yle, oda sıcaklığında ve 190-1100 nm dalga boyu aralığında geçirgenlik deneyleri yapıldı.



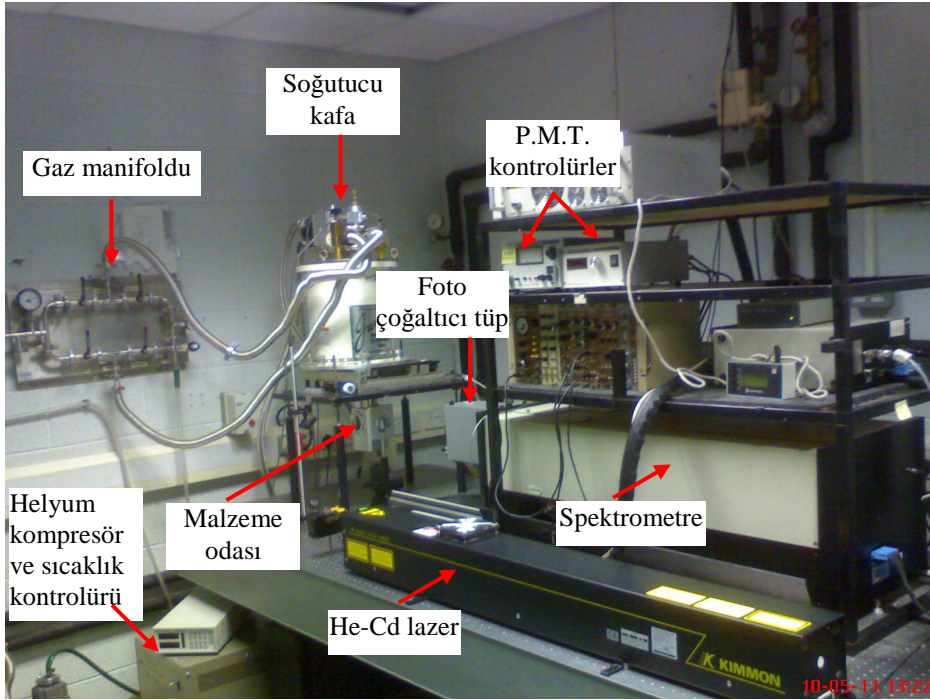
Şekil 2.9. UV-Visible spektrofotometresi (Shimadzu UV-1601)

2.4.4.2. Düşük Sıcaklık Fotolüminesans (PL) Ölçümleri

Fotolüminesans ölçümleri, malzemenin opto-elektronik özelliklerini incelemek için kullanılan ve malzeme üzerinde herhangi bir yıkıcı etkisi olmayan bir yöntemdir. Ölçüm sonuçlarından, malzemenin kristal kalitesi, yasak enerji aralığı, malzemeye yapılan katkının ve safsızlıkların varlığı hakkında bilgi edinilmektedir. Ayrıca özellikle ZnO gibi iç kusurların önemli olduğu malzemelerde, kusur ve kusur-safsızlık etkileşmelerini daha iyi anlamada ve böylece ZnO'nun kusur kompozisyonunu kontrol etmede fotolüminesans ölçümleri çok fazla önem arz etmektedir.

Numunelerin fotolüminesans ölçümleri, 20 mW ışık şiddeti ve 325 nm'lik dalga boyuna sahip He-Cd lazeri kullanılarak yapıldı. Bu dalga boyuna karşılık gelen enerji değeri 3,8 eV'tur ve ZnO'nun yasak enerji aralığından daha büyüktür. Şekil 2.10,

fotoluminesans ölçümü için kullanılan SPEX 1704 marka fotoluminesans sistemini göstermektedir. Ölçüm sistemi; He-Cd lazeri, yansıtıcı aynalar, malzeme odası, spektrometre, foto-çoğaltıcı tüp, PMT kontrol üniteleri, gaz manifoldu, sıcaklık kontrolörü ve helyum kompresöründen oluşmaktadır. He-Cd lazerinden çıkan ışın demeti aynalardan yansıtılarak malzeme odacığına gelmekte ve belirli bir açıda duran malzemenin üzerinden yansımaktadır. Malzeme odacığının bulunduğu sistem, Janis SHI-950-5 marka düşük sıcaklık krostatının içerisinde ve sıcaklığı, sıcaklık kontrolörüyle ayarlanmaktadır. Numune üzerinden yansıyan ışınlar, mercek vasıtasıyla toplanarak spektrometrenin yarığının bulunduğu yere odaklanmaktadır. Deneylerde kullanılan yarık genişliği, tüm spektrum ölçümü için 2 mm ve sadece ultraviole bölgede yapılan hassas ölçümler için ise 0,1 mm olmak üzere iki farklı değerdedir. Son olarak, spektrometreden çıkan ışınlar foto-çoğaltıcı tüp vasıtasıyla elektrik sinyallerine dönüştürülmekte ve bilgisayara aktarılmaktadır.



Şekil 2.10. Fotoluminesans ölçümleri için kullanılan deneysel düzenek (SPEX 1704)

2.4.5. Manyetik Özelliklerin İncelenmesi

Numunelerin manyetik özellikleri (M-H, M-T eğrileri) düşük sıcaklık VSM (Vibrating Sample Magnetometer) sistemi (Şekil 2.11) kullanılarak ölçüldü. Bu sistemde süperiletken mıknatıs ve sıvı azot ceketli helyum tankı bulunmaktadır. Sistem, 1,9 K ile 300 K sıcaklık aralığında ölçüm alabilmekte ve 7 T'ya kadar manyetik alan üretebilmektedir. Cihazın tüm bileşenleri bilgisayar kontrolüyle sağlanmaktadır.

Histerezis (M-H) eğrileri, -20 kOe ile 20 kOe arasında oda sıcaklığında alındı. Numunelerin yüzey alanları yaklaşık $3 \times 3 \text{ mm}^2$ olacak şekilde ayarlandı ve manyetik alan malzemelerin yüzeyine paralel olacak şekilde uygulandı. (M-T) eğrileri ise, 500 Oe'lik sabit manyetik alan altında 5 ile 300 K aralığında ölçüldü.



Şekil 2.11. “Quantum Design PPMS” sistemi

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoçubuk ile Cr Katkılı ZnO Mikroçubukların Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Buhar fazında taşınım yöntemiyle iki katmanlı ZnO kaplı silisyum altlıklar üzerinde büyütülen katkısız ZnO nanoçubukların X-ışını kırınım deseni, karşılaştırma yapmak amacıyla, Cu katkılı ZnO ve Mn katkılı ZnO nanoçubuklar için sırasıyla Şekil 3.1(a) ve Şekil 3.2(a)'da gösterildi. Katkısız ZnO nanoçubukların polikristal ve hekzagonal yapıda büyüdüğü görüldü. Kırınım deseninde, ZnO hekzagonal yapı için (002) ve (110) yansıma düzlemlerine ait piklerin gözlemlendiği ve bu yansıma düzlemlerinin ZnO'nun JCPDS (kart no:36-1451) kartlarındaki verilerle uyum içinde olduğu tespit edildi. En şiddetli pikin (002) yansıma düzlemine ait olduğu ve tercihli yönelimin altlık yüzeyine dik (*c*-eksenli) olarak gerçekleştiği görüldü. Daha düşük yüzey enerjisi sağlayan [002] doğrultusu boyunca olan büyüme, literatürde, nanoçubuk şeklinde elde edilen ZnO numunesi için en sık görülen büyüme şeklidir (Grabowska vd., 2005). Ayrıca, Zn₂SiO₄ fazıyla ilişkili (200), (013), (042) ve (240) yansıma düzlemlerine ait piklerin de olduğu tespit edildi. Zn₂SiO₄ fazı için belirtilen bu yansıma düzlemleri, Zn₂SiO₄'nin JCPDS (kart no:24-1469) kartlarındaki verilerle uyum içindedir. Bu fazın, hem çekirdek tabakası oluşumu sonrası gerçekleştirilen tavlama işlemi hem de yüksek sıcaklıklarda üretilen ZnO nanoçubukların oluşumu sürecinde silisyum altlıklar üzerinde oluştuğu düşünülmektedir. Zn₂SiO₄ fazı; silisyum atlıklar, altlık üzerinde çok ince olarak var olan SiO₂ tabakası ve ortamdaki oksijen molekülleri arasındaki reaksiyonlar sonucunda oluşmaktadır (Zhou vd., 2007; Byrne vd., 2011). Bununla birlikte, katkısız ZnO nanoçubukların kırınım desenlerinden, baskın olan fazın hekzagonal ZnO fazı olduğu açıkça görülmektedir. Katkısız ZnO nanoçubukların *c* örgü parametresi en şiddetli yansımanın gerçekleştiği (002) düzlemine ait pikten hesaplandı ve 5,206 Å olarak bulundu. Bu değer, toz kırınım dosyasındaki ZnO'nun *c* örgü parametre değeri olan 5,207 Å değerine çok yakındır.

Şekil 3.1(b)-(f)'de sırasıyla 500, 600 ve 700 °C'de 8 saat ve 700 °C'de 16 ve 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların X-ışını kırınım desenleri verildi. Katkısız numunede görülen tercihli yönelimin Cu katkılı ZnO nanoçubuklarda değişmediği ayrıca hekzagonal yapının korunduğu tespit edildi. Kırınım desenlerinde, metalik Cu ve Cu'a ait ikincil fazlara (Cu₂O ve CuO gibi) rastlanmadı. Cu katkılı ZnO nanoçubukların *c* örgü

parametre değerleri hesaplanarak Tablo 3.1’de listelendi. Tablodan görüldüğü gibi, Cu katkılı ZnO nanoçubukların örgü parametre değerleri, katkısız ZnO örneğe göre önemli bir değişim göstermedi. Bu durumun dörtlü bağlanmaya sahip kristal (tetrahedral) alanı içerisinde Cu iyonlarının, Zn iyonlarının yerine yer değiştirmeli olarak girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bilindiği gibi, Zn^{+2} (0,74 Å) ve Cu^{+2} (0,73 Å) iyonları çok yakın iyonik yarıçap değerlerine sahiptirler (Khan ve Ghosh, 2011).

Şekil 3.2(b)-(f)’de sırasıyla 500, 600 ve 700 °C’de 8 saat ve 700 °C’de 16 ve 24 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların X-ışını kırınım desenleri verildi. Kırınım desenleri incelendiğinde, tavlama sıcaklığı ve süresine bakılmaksızın Mn difüzyonu ile hekzagonal yapının bozulmadığı ve (002) tercihli yönelimin korunduğu görüldü. Ayrıca kırınım desenlerinde, metalik Mn ve Mn’a ait ikincil fazlar (MnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ gibi) görülmedi. Diğer yandan, hem katkısız hem de Mn katkılanmış ZnO numunelerin kırınım desenlerinde, Zn₂SiO₄ ikincil fazına rastlanmasına karşın, baskın fazın ZnO olduğu görüldü. Mn katkılı ZnO nanoçubukların örgü parametre *c* değerleri hesaplanarak Tablo 3.1’de verildi. Mn difüzyon sıcaklığı ve süresinin artmasıyla katkısız ZnO numunesine göre örgü parametre değerlerinde önemli bir değişimin olmadığı tespit edildi.

Bir boyutlu ZnO nanoçubukların yönelim ve kristalliği daha ayrıntılı olarak (002) yansıma düzlemlerinden elde edilen X-ışını Rocking Curve (XRC) ölçümleriyle incelendi. Şekil 3.3(a)-(f) ve 3.4(a)-(f)’de sırasıyla katkısız, 500, 600 ve 700 °C’de 8 saat ve 700 °C’de 16 ve 24 saat tavlanan Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubukların XRC eğrileri gösterildi. Katkısız ZnO numunesinin yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değeri 3,36°’dir. Bu değer, ikili ZnO tabakasının üzerinde büyütülen ZnO nanoçubukların *c* eksenli olarak düzgün bir şekilde yöneldiğini göstermektedir. Bu değere çok yakın XRC FWHM değeri, Wang ve arkadaşlarının manyetik saçtırma metodu ile büyüttükleri katkısız ZnO numunesi için elde edildi (Wang vd., 2007). Diğer taraftan, Yanmei ve arkadaşları ise hidrotermal yöntem ile büyüttükleri ZnO nanoçubuklarda, 10,4°’lik daha büyük bir FWHM değeri buldular (Yanmei vd., 2011). ZnO nanoçubuklara Cu ve Mn difüzyonu ve tavlama sürecinden sonra elde edilen FWHM verileri Tablo 3.1’de listelendi. Tablo 3.1, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’ten görüldüğü gibi, katkısız ZnO numunesiyle kıyaslandığında Cu ve Mn katkısıyla, hem FWHM değerlerinde artma hem de pik şiddetlerinde azalma olduğu görüldü. ZnO ile ilgili literatürde yapılan çalışmalarda, XRC desenlerinde görülen pik şiddetlerindeki azalma veya piklerin yarı maksimumdaki tam

genişliğinde gözükken artma, Mn ve Cu katkısıyla malzemenin kristalleşme mükemmeliyetinin azaldığı şeklinde yorumlanmaktadır (McCarthy vd., 2011).

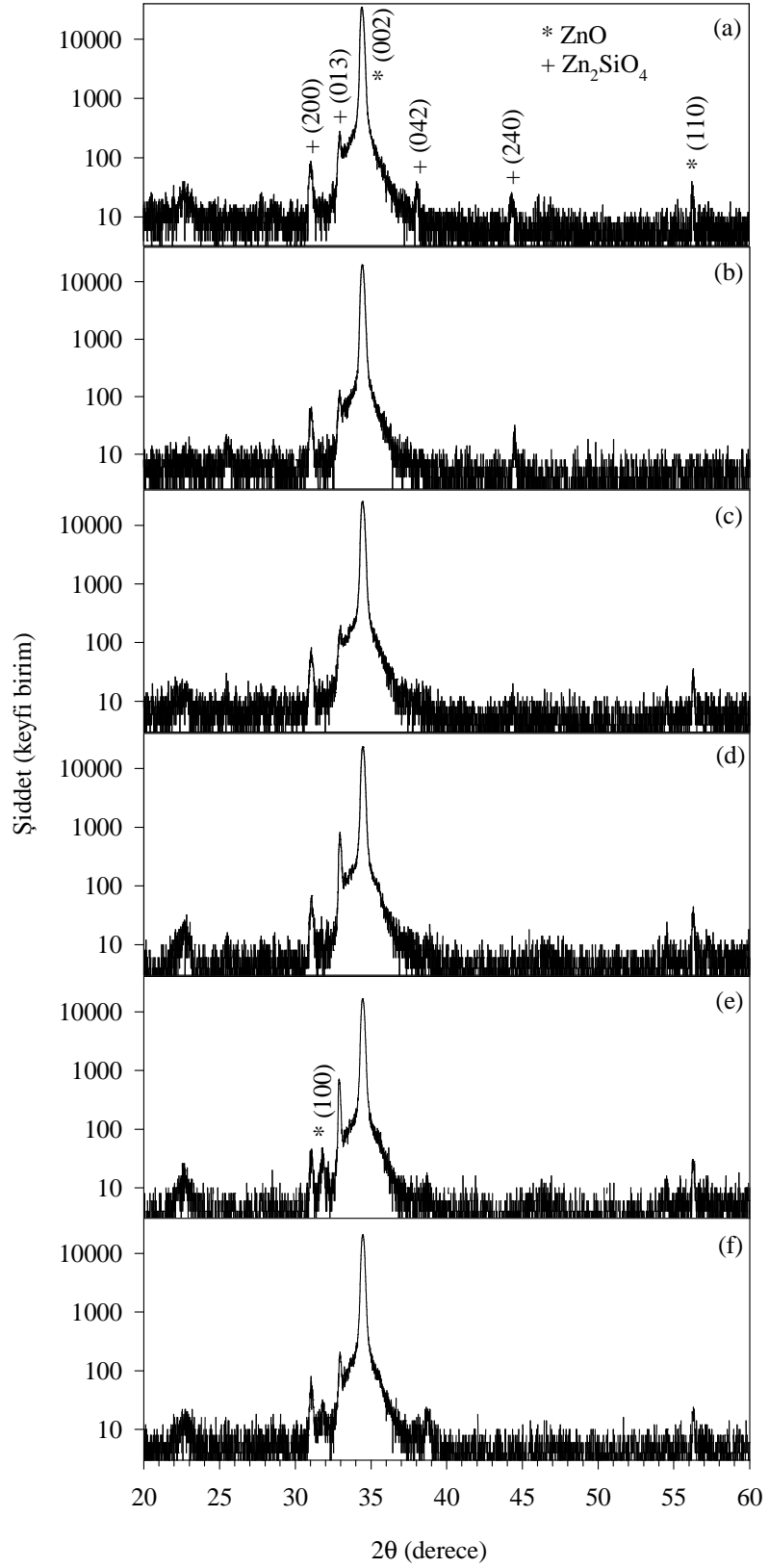
Kimyasal püskürtme yöntemiyle cam altlıklar üzerinde büyütülen katkısız, % 2, 4 ve 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.5(a)-(d)'de gösterildi. Kırınım desenleri incelendiğinde piklerin tümünün hekzagonal fazın (100), (002), (101) ve (102) yansıma düzlemlerine ait oldukları belirlendi. ZnO mikroçubuklar için belirtilen bu yansıma düzlemleri JCPDS (kart no:36-1451) kartlarındaki verilerle uyum içindedir. Tüm malzemelerin (002) tercihli yöneliminde olduğu ve büyük ölçüde altlığa dik (*c* eksenli) olarak büyüdüğü görüldü. Ayrıca kırınım desenlerinden metalik Cr ve Cr'a ait ikincil fazlara (CrO₂, Cr₂O₃, Cr₃O₄ gibi) rastlanmadı. Bu sonuçlar, Cr katkı miktarlarının ZnO yapısında çözünebilirlik sınırları içerisinde olduğunu göstermektedir (Ajimsha vd., 2011).

Katkısız ZnO ile karşılaştırıldığında kırınım desenlerinden (002) düzlemine ait pikin artan Cr miktarıyla daha büyük açılara doğru kaydığı gözlemlendi. Katkısız ZnO mikroçubukların hesaplanan *c* örgü parametre değeri Tablo 3.1'de gösterildiği gibi 5,210 Å iken, % 6 Cr katkılı ZnO numunesi için ise *c* değeri 5,192 Å olarak elde edildi. Cr iyonlarının yapıya girmesiyle örgü parametresinde meydana gelen bu azalma, numunelerin *c* eksenine paralel düzgün bir sıkıştırma zoru (strain) altında olduğunu göstermektedir (Deng vd., 2004). Örgü parametresindeki değişimin bir diğer nedeni, ZnO yapısı içerisinde Zn⁺² (0,74 Å) iyonları yerine yer değiştirmeli olarak giren Cr⁺³ (0,63 Å) iyonlarının daha küçük iyonik yarıçapa sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Cr₂O₃ bileşiğindeki Cr ile O arasındaki bağ mesafesi (1,96 Å), Zn ile O arasındaki bağ mesafesinden (1,98 Å) küçük olması da örgü parametre değerinde değişime yol açtığı bilinmektedir (Bu sonuçlar daha sonra ele alınacak olan XPS sonuçları ile uyum içindedir) (Tusche vd., 2007; Kizler vd., 1996). Bir diğer neden olarak, farklı iyonik yarıçaplara sahip olan safsızlık atomlarının örgü konumlarına girmesi, stokiometride kayma ve yapıda kusurların var olması (oksijen boşluk ve çinko arayer gibi) sıralanabilir. Ayrıca farklı Cr katkısı içeren ZnO mikroçubuklar ile cam altlıklar arasında oluşan termal genişleme katsayıları farkı da örgü parametre değerlerinin değişmesine neden olmaktadır (Morkoç ve Özgür, 2009). Kimyasal püskürtme yöntemi ile üretilen katkısız ve Cr katkılı ZnO mikroçubukların X-ışını Rocking Curve (XRC) ölçümleri de yapıldı. Ancak, XRC eğrilerinin FWHM değerleri çok büyük ve şiddetleri çok küçük olduğundan teze

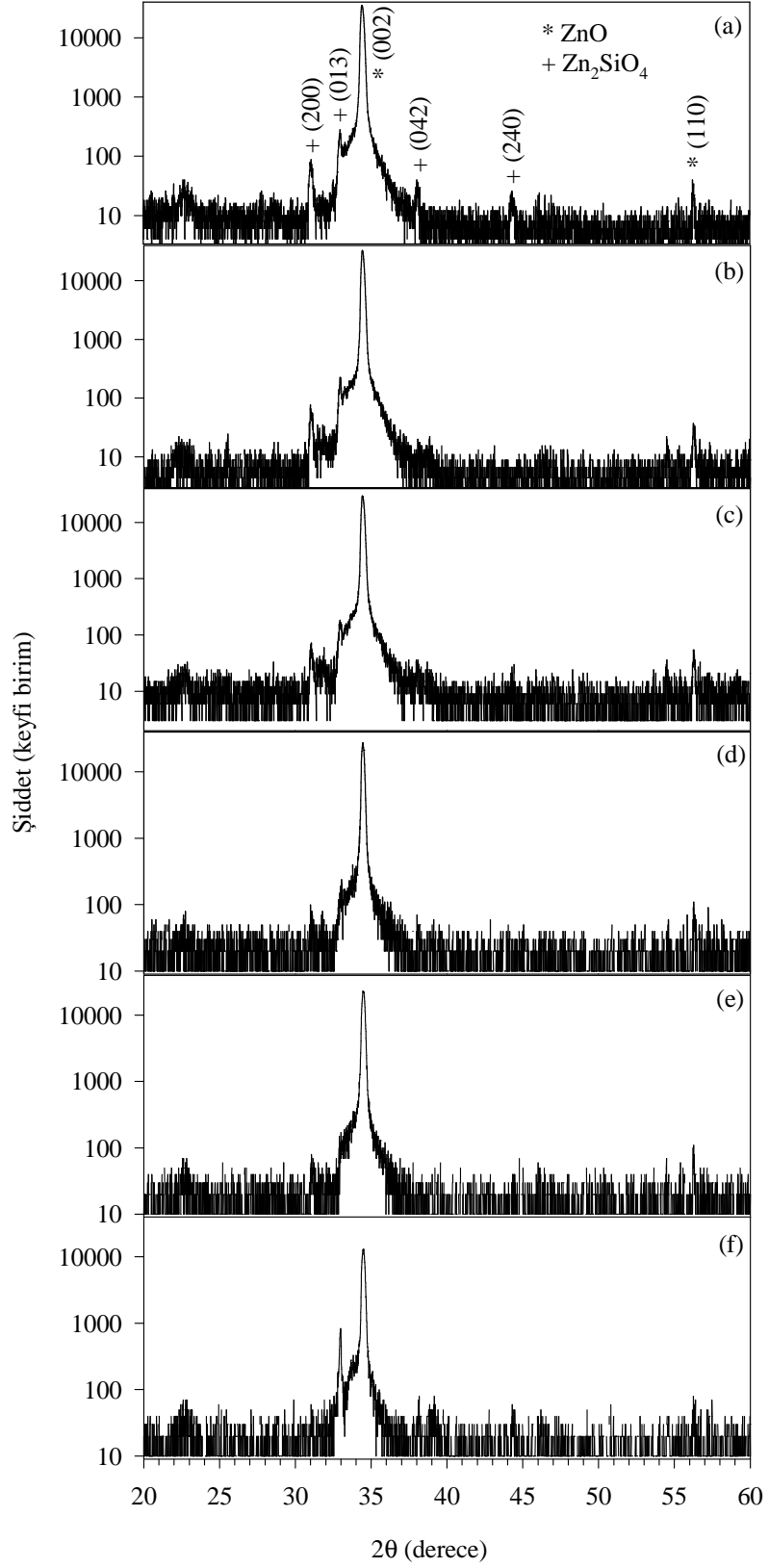
eklenmedi. Bunun nedeni, altlık olarak amorf cam kullanımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 3.1. Katkısız, Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubuklar ile katkısız ve Cr katkılı ZnO mikroçubukların örgü parametre değerleri (Ölçümlerdeki hata payı $\pm 0,001$ Å'dur.)

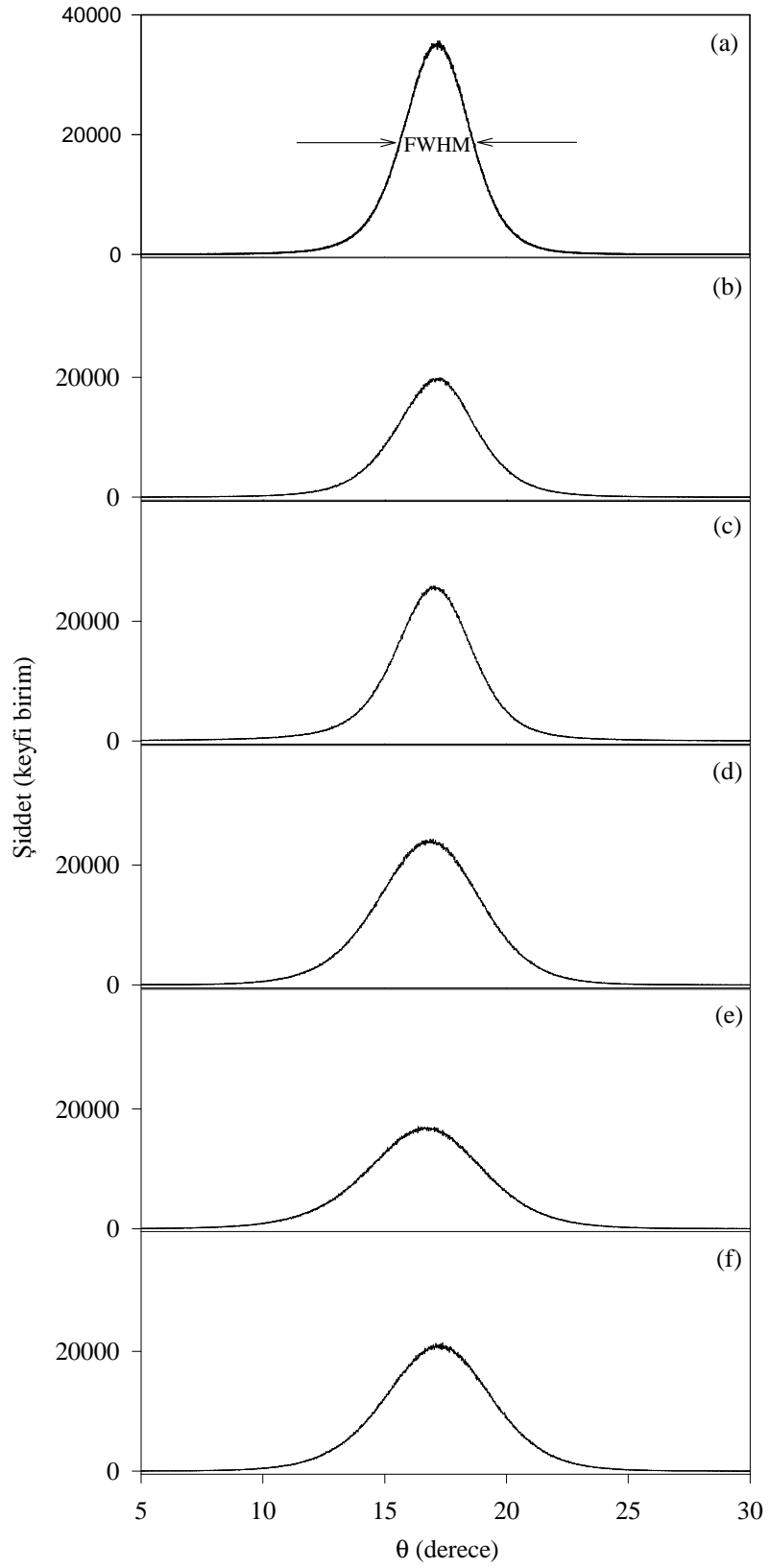
Numune	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Tavlama Süresi (saat)	2θ (°)	c (Å)	FWHM (°)
ZnO nanoçubuk	-	-	34,43	5,206	3,36
ZnO:Cu nanoçubuklar	500	8	34,42	5,207	4,07
	600	8	34,43	5,206	3,91
	700	8	34,46	5,201	5,08
	700	16	34,46	5,201	5,74
	700	24	34,45	5,203	5,28
ZnO:Mn nanoçubuklar	500	8	34,41	5,208	4,09
	600	8	34,41	5,208	4,41
	700	8	34,45	5,203	6,62
	700	16	34,45	5,203	5,59
	700	24	34,47	5,200	8,39
ZnO:Cr mikroçubuklar	Cr katkı miktarı (%)				
	0		34,40	5,210	-
	2		34,42	5,207	-
	4		34,50	5,195	-
	6		34,52	5,192	-



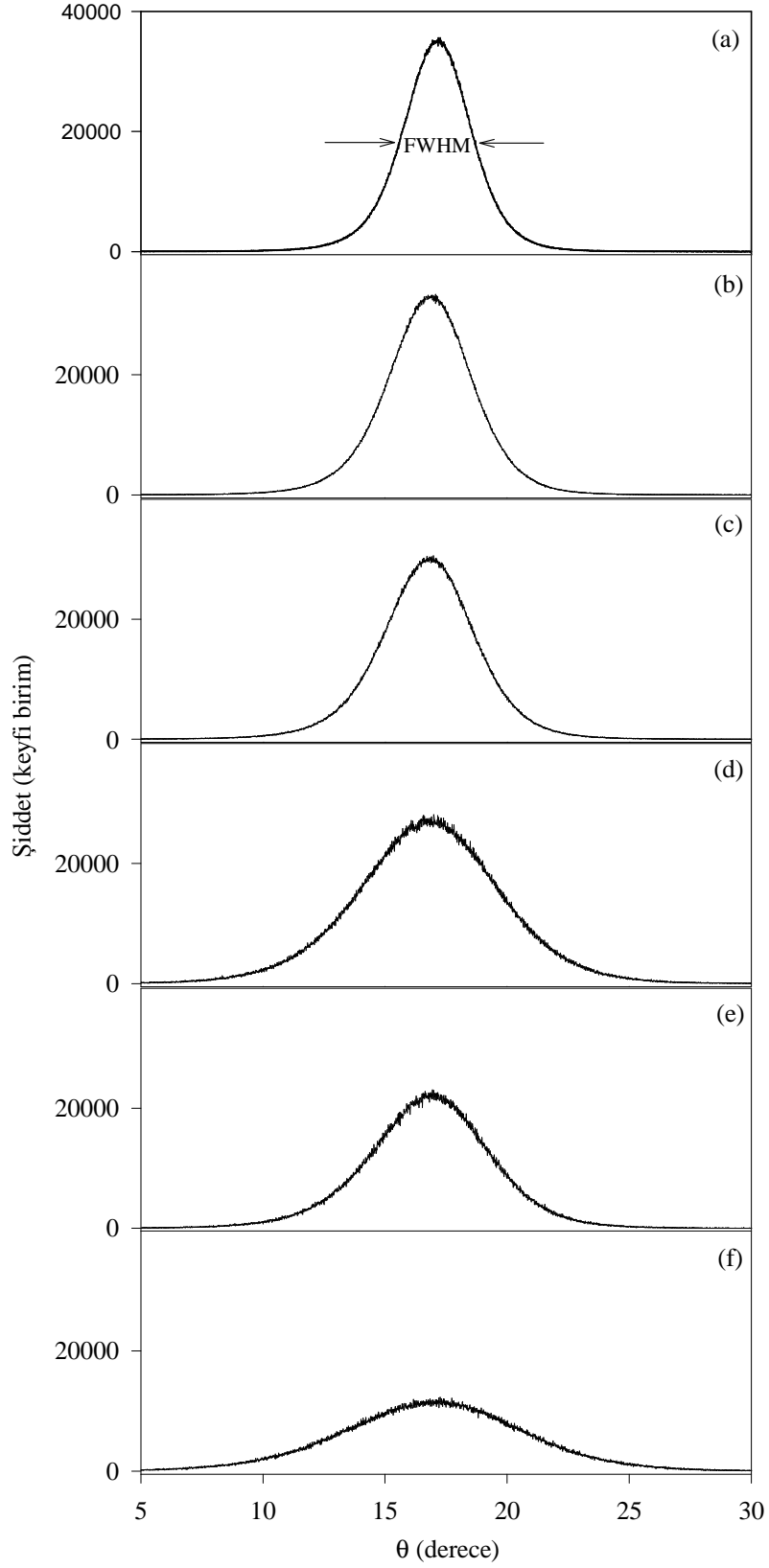
Şekil 3.1. (a) Katkısız ZnO ve farklı sıcaklıklarda 8 saat [(b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700 °C], 700 °C’de farklı sürelerde [(e) 16 saat ve (f) 24 saat] tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların X-ışını kırınım desenleri



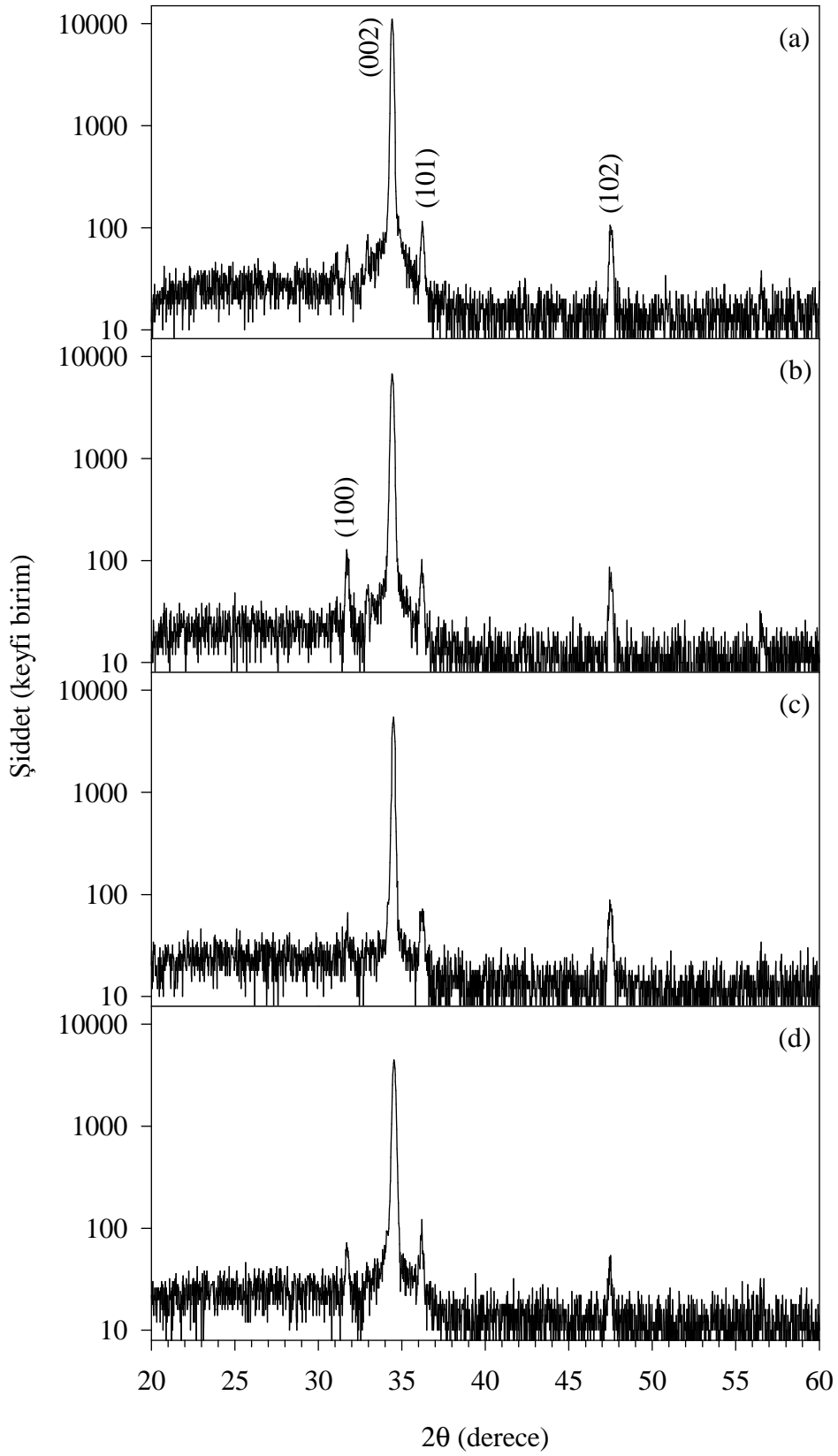
Şekil 3.2. (a) Katkısız ZnO ve farklı sıcaklıklarda 8 saat [(b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C], 700 °C’de farklı sürelerde [(e) 16 saat ve (f) 24 saat] tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların X-ışını kırınım desenleri



Şekil 3.3. (a) Katkısız ZnO ve farklı sıcaklıklarda 8 saat [(b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C], 700 °C'de farklı sürelerde [(e) 16 saat ve (f) 24 saat] tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların XRC ölçümleri



Şekil 3.4. (a) Katkısız ZnO ve farklı sıcaklıklarda 8 saat [(b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C], 700 °C’de farklı sürelerde [(e) 16 saat ve (f) 24 saat] tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların XRD ölçümleri



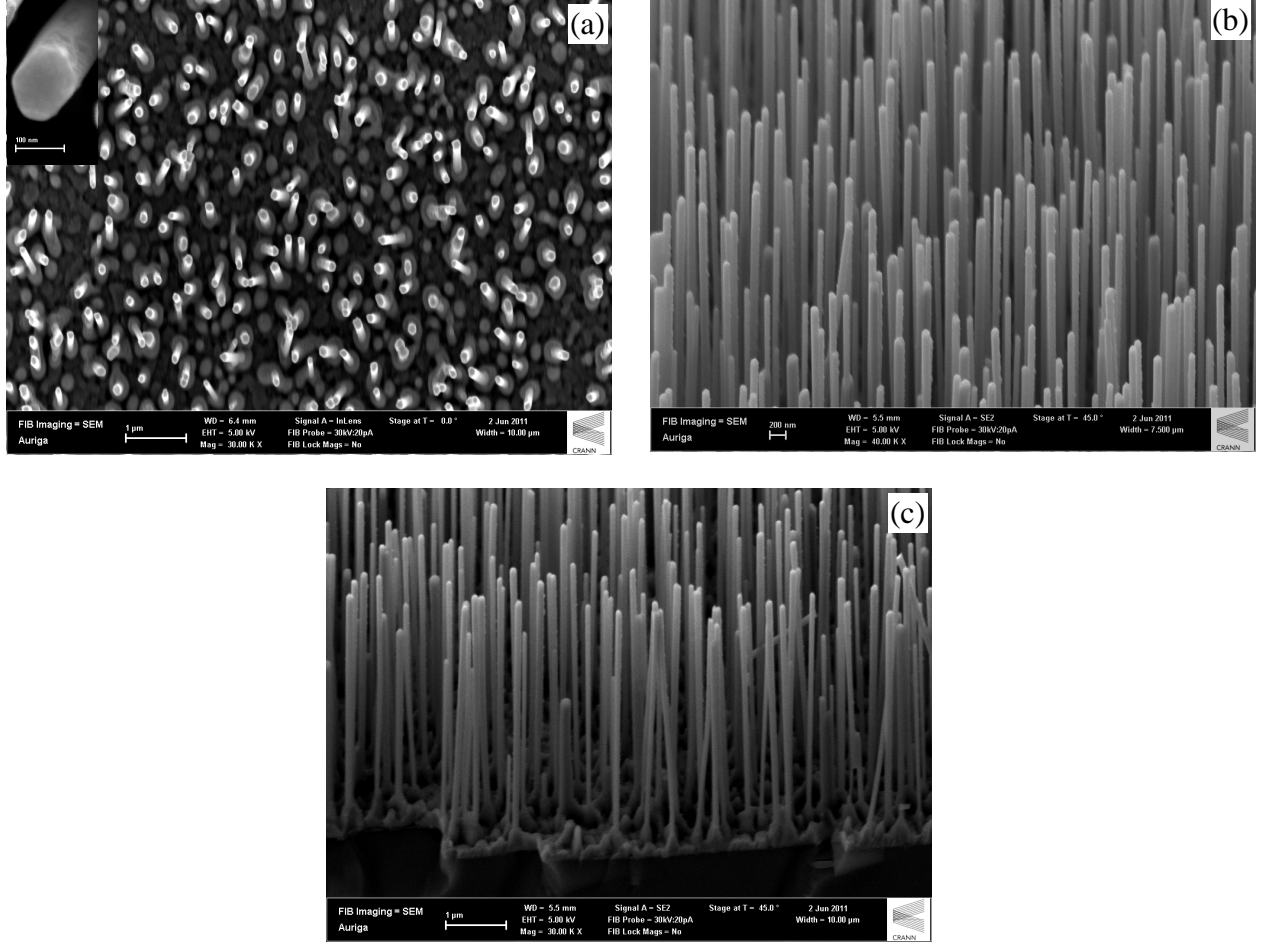
Şekil 3.5. (a) Katkısız, (b) % 2 Cr, (c) % 4 Cr ve (d) % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların X-ışını kırınım desenleri

3.2. Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoçubuk ile Cr Katkılı ZnO Mikroçubukların Yüzey Fotoğraflarının (SEM) İncelenmesi

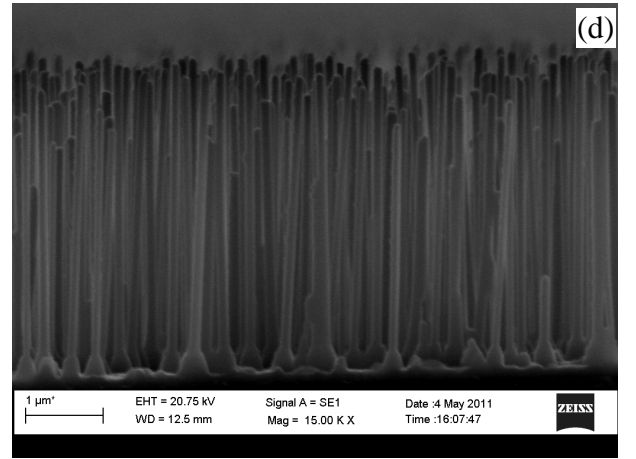
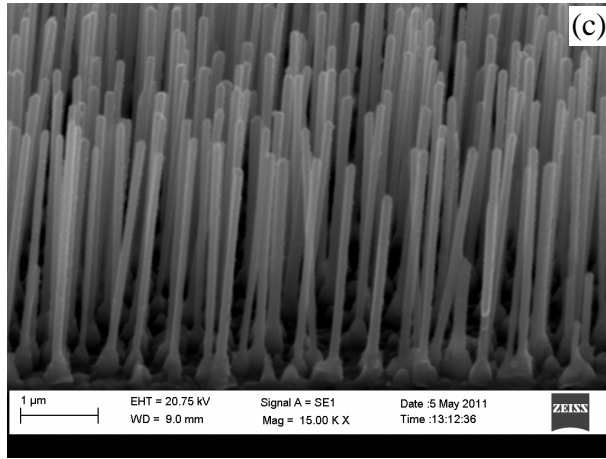
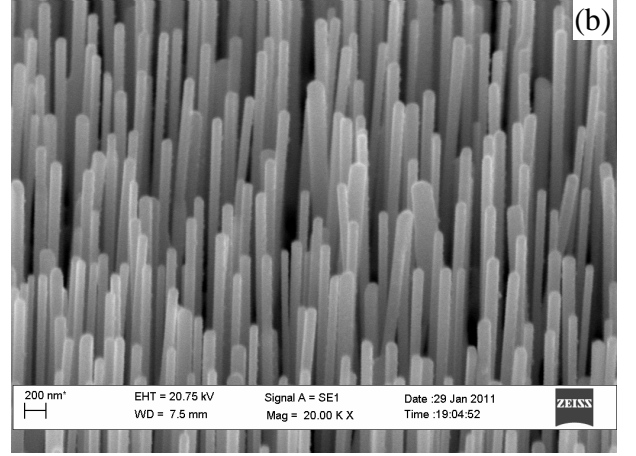
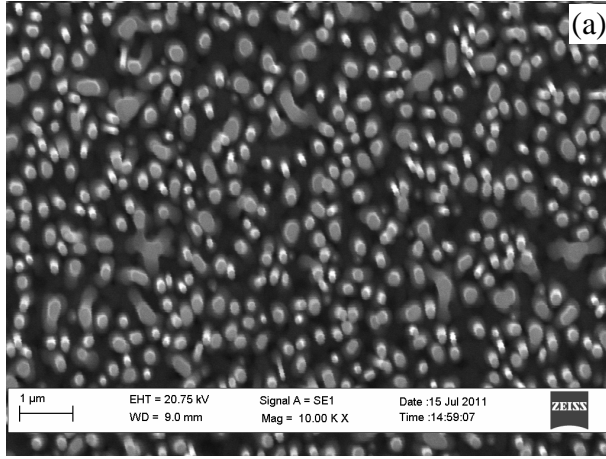
Şekil 3.6 ve Şekil 3.7 sırasıyla buhar fazında taşınım yöntemiyle iki katmanlı ZnO tabakası üzerine büyütülen, Cu ve Mn katkısı yapıpı sırasıyla 700 °C’de 16 saat ve 600 °C’de 8 saat vakum atmosferinde tavlanan ZnO nanoçubukların yüzey fotoğraflarını göstermektedir. Şekil 3.6(a) ve Şekil 3.7(a) sırasıyla Cu ve Mn katkılanmış ZnO nanoçubukların üstten alınan SEM fotoğraflarını göstermektedir. Fotoğraflardan görüldüğü gibi, ZnO:Cu ve ZnO:Mn nanoçubuklar geniş alan üzerinde ve düzenli şekilde büyümektedir. Şekil 3.6(a)’nın iç kısmında büyük ölçekli büyütmede verilen şekilde ise, nanoçubukların hekzagonal yapıda büyüdüğü ve yaklaşık 100 nm’lik çapa sahip oldukları görülmektedir. Şekil 3.6(b)-(c)’de Cu katkılı ZnO nanoçubukların sırasıyla 45°’lik açıyla ve 45°’lik açıyla numune kenarından alınan SEM fotoğrafları verildi. Şekil 3.7(b)-(d)’de ise sırasıyla Mn katkılı ZnO nanoçubukların 45°’lik açıyla, 45°’lik açıyla numune kenarından ve 90°’lik açıyla numune kenarından alınan SEM fotoğraflarını göstermektedir. Bu fotoğraflardan görüldüğü gibi, ZnO nanoçubuklar iki katmanlı olarak büyütülen ZnO katmanları (çekirdek tabakası + CBD) üzerinde dikey olarak büyümektedirler ve hemen hemen bütün nanoçubuklar 4 µm gibi özdeş uzunluklara sahiptirler. Bu sonuçlar, çubukların [002] doğrultusu boyunca tercihli olarak büyüdüğünü ve daha önce tartışılan XRD ve XRC sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Li ve arkadaşları, buhar fazında taşınım yöntemiyle ZnO nanoçubukları, lazer atımlı çökeltme (PLD) yöntemiyle ürettikleri ZnO ince film çekirdek katmanı üzerinde büyüttüler ve benzer SEM sonuçlarını gözlediler (Li vd., 2006). Ayrıca, Xu ve arkadaşları aynı yöntemle ZnO nanotel ve nanoçubukları, bakır ve altın metallerini katalizör olarak kullanarak nispeten daha düşük sıcaklıklarda (500 °C) silisyum altlıklar üzerinde ürettiler (Xu vd., 2004). Diğer taraftan, Mofor ve arkadaşları ise buhar fazında taşınım yöntemiyle SiC ve Al₂O₃ altlıklar üzerinde herhangi bir katalizör kullanmadan, çinko metali ve oksijen gazını kullanarak iyi yönelimli ZnO nanoçubukları elde ettiler (Mofor vd., 2007). Biswas ve arkadaşları farklı morfolojideki ZnO nanoyapıları, 90 sccm’lik sabit Ar gazı akış durumunda buhar fazında taşınım yöntemiyle 5 nm altın kaplı silisyum altlıklar üzerinde ürettiler. Üretim sıcaklığının 750 °C olması durumunda taneli ZnO yapılarını görmelerine karşın, sıcaklığın 900 °C olması durumunda iyi yönelimli ZnO nanoçubuklar, 950 °C’de ise nanodüvar morfolojisinde ZnO yapılarını gözlediler (Biswas vd., 2009). Bu çalışmalarda görüldüğü gibi, ZnO nanoyapı morfolojisinin önemli

ölçüde üretim yöntemine ve şartlarına (üretim sıcaklığı, kullanılan malzeme türü, taşıyıcı gaz miktarı ve türü, altlık türü ve büyütme süresi) bağlı olduğu anlaşılmaktadır.

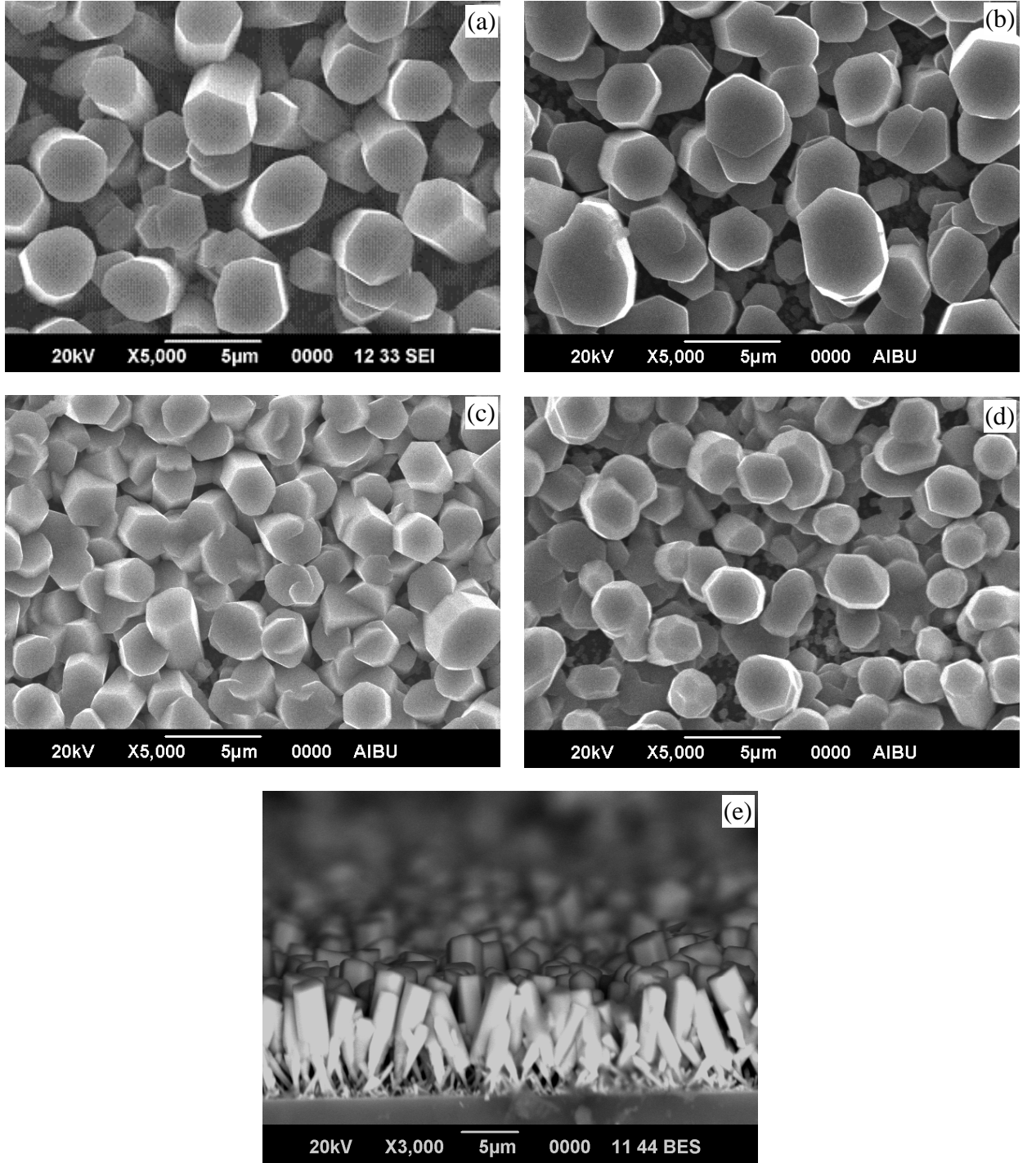
Şekil 3.8(a)-(d), kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edilen sırasıyla katkısız ve % 2, 4, 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların yüzey fotoğraflarını göstermektedir. Katkısız ZnO malzemesinin yüzey fotoğrafı incelendiğinde, birkaç mikrometre çapında ve hekzagonal yapıda büyüyen mikroçubuklar elde edildiği görüldü. Katkısız ZnO numunesi ile kıyaslandığında, özellikle % 4 ve % 6 Cr katkılı numunelerin daha yoğun çubuk ve daha küçük çubuk çaplarına sahip olduğu görülmektedir. Literatürde benzer bir davranış, Lan ve arkadaşlarının elektrokimyasal yöntemle ürettikleri Cr katkılı ZnO numunelerinde görüldü (Lan vd., 2010). Diğer taraftan, Jayanthi ve arkadaşları çökeltme yöntemi ile elde ettikleri katkısız ve Cr katkılı ZnO numunelerinde, Cr katkısının artmasıyla yüzey morfolojisinde önemli bir değişim olduğunu gözlediler. Katkısız ZnO numunesi tüp görünümüne sahipken, % 2 Cr katkılı ZnO numunesinde içi boş küre biçimli yapılar elde ettiler. % 10 Cr katkılı ZnO numunesinde ise birbirine paralel olarak büyüyen pipet görünümlü yapıların oluştuğunu gözlemlediler (Jayanthi vd., 2010). Mikroçubukların boyutlarında hem katkısız hem de farklı Cr katkılı ZnO numuneleri için homojen bir dağılımın olmadığı tespit edildi. Bu durum, cam altlıklar üzerinde çekirdek tabakası oluşturmaksızın büyütülen numunelerin homojen çap dağılımına sahip olmaması, altlık yüzeyine dik olarak büyümemesi ve altlığa zayıf tutunmasıyla sonuçlanmaktadır (Byrne vd., 2010). Şekil 3.8(e), katkısız ZnO mikroçubukların 90°'lik açıyla numune kenarından alınan SEM fotoğrafını göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi, yaklaşık 7 µm uzunluğuna sahip olan hekzagonal çubukların düzenli ve hemen hemen altlığa dik olarak yönlendiği gözlemlendi. Bu durum, mikroçubukların [002] doğrultusu boyunca tercihli olarak büyüdüğünü göstermektedir.



Şekil 3.6. Cu katkısı yapıлып 700 °C’de 16 saat vakum atmosferinde tavlanan ZnO nanoçubukların (a) üst yüzeyden, (b) 45°’lik açıdan ve (c) 45°’lik açıyla numune kenarından alınan SEM fotoğrafları



Şekil 3.7. Mn katkısı yapıp 600 °C'de 8 saat vakum atmosferinde tavlanan ZnO nanoçubukların (a) üst yüzeyden, (b) 45°'lik açıdan, (c) 45°'lik açıyla numune kenarından ve (d) 90°'lik açıyla numune kenarından alınan SEM fotoğrafları

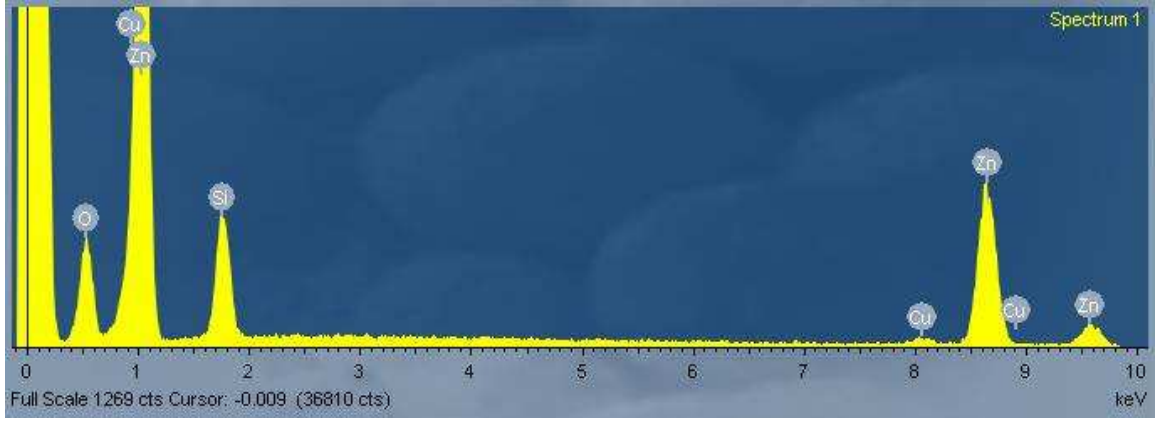


Şekil 3.8. (a) Katkısız, (b) % 2 Cr, (c) % 4 Cr, (d) % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların yüzeyden ve (e) katkısız ZnO mikroçubukların 90°'lik açıyla numune kenarından alınan SEM fotoğrafları

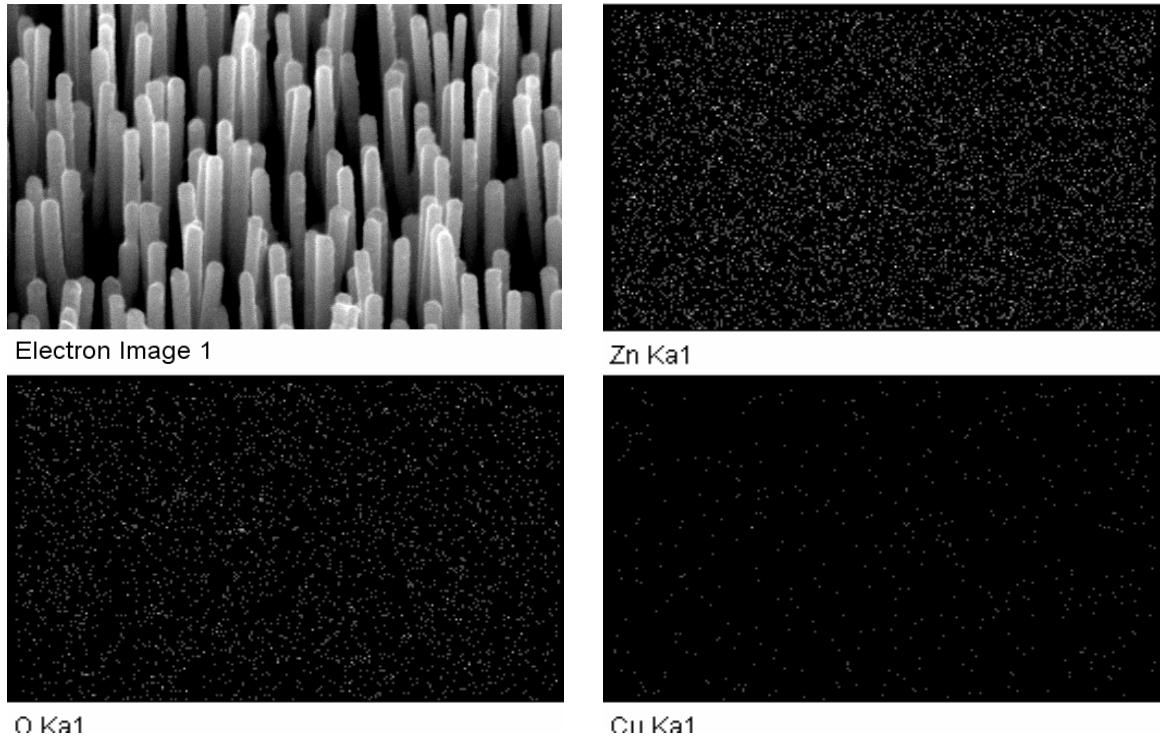
3.3. Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoçubuk ile Cr Katkılı ZnO Mikroçubukların “Enerji Dağılım X-ışını Spektrumu” (EDS) Analizi

Şekil 3.9 ve Şekil 3.10 sırasıyla buhar fazında taşınım yöntemiyle büyütülen, Cu ve Mn katkısı yapıp 700 °C’de 16 saat ve 600 °C’de 8 saat vakum atmosferinde tavlanan ZnO nanoçubukların enerji dağılım X-ışını spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlarda Zn, O ve Si piklerine ek olarak, katkılamanın türüne bağlı olarak Cu ve Mn pikleri de gözlemlendi. Aynı numunelerin elementel haritalama sonuçları ise Şekil 3.11 ve Şekil 3.12 ile verildi. Zn, O ve Cu/Mn elementlerinin numuneler içerisinde homojen olarak dağıldıkları görüldü. Bu ölçümlerde altlıktan gelen silisyum etkisi çıkarıldı. Ayrıca farklı sıcaklıklarda tavlanan Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubukların atomik konsantrasyonları Tablo 3.2’de listelendi. Katkisız, Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubukların oksijen atomu açısından zengin olup çinko atomu bakımından fakir olması, silisyum altlıklar üzerinde var olan SiO₂ tabakası ve tavlama ile oluşan çinko silikat (Zn₂SiO₄) fazının sahip olduğu fazlalık oksijen atomlarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Byrne vd., 2011). Ayrıca ZnO nanoçubuklar içerisindeki Cu ve Mn yüzdelik konsantrasyonlarının küçük olması, yapılan katkı miktarlarının az olduğunun göstergesidir.

Katkısız ve % 4 Cr katkılı ZnO mikroçubukların enerji dağılım X-ışını spektrumları sırasıyla Şekil 3.13(a) ve (b)’de verildi. Bu spektrumlarda yalnızca Zn, O ve Cr piklerine rastlandı. Tablo 3.2’de, saf, % 2, % 4 ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların yüzdelik gerçek atomik konsantrasyonları verildi. Beklenen (nominal) Cr katkı miktarının artmasıyla, gerçek Cr konsantrasyonunun yapı içerisinde arttığı görüldü. Ayrıca Tablo 3.2, gerçek Cr miktarının atomik yüzdesinin beklenen değerden daha düşük olduğunu ortaya koymaktadır. Gerçek ve beklenen Cr konsantrasyonları arasındaki farkın nedeni, Cr atomlarının ZnO yapısının içerisine homojen olmayan bir dağılımdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Katkisız ZnO ile kıyaslandığında, Cr katkılı ZnO mikroçubukların stokiometrik olmadığı tespit edildi. Benzer bir durum, Wang ve Lin’in kimyasal banyoda çökeltme yöntemiyle büyüttükleri ve nanoparçacık katmanlarından oluşan ZnO:Cu çalışmasında görüldü (Wang ve Lin, 2011).



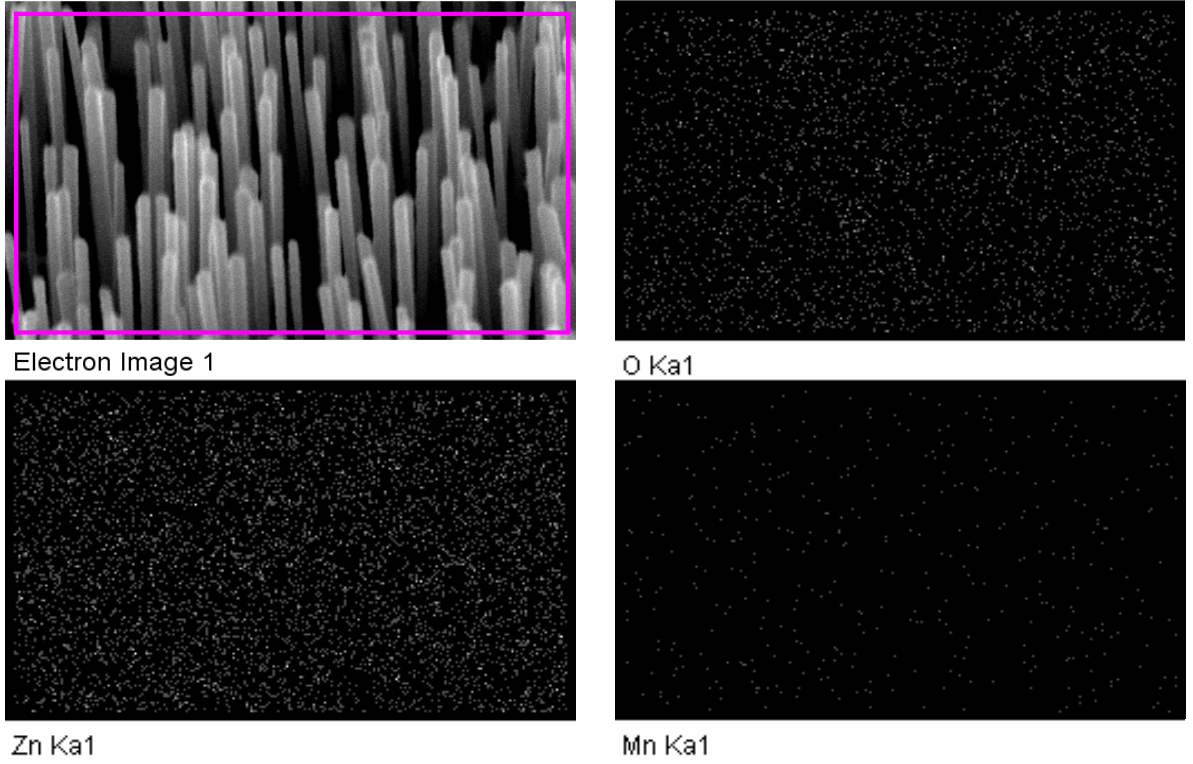
Şekil 3.9. 700 °C’de 16 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların EDS spektrumu



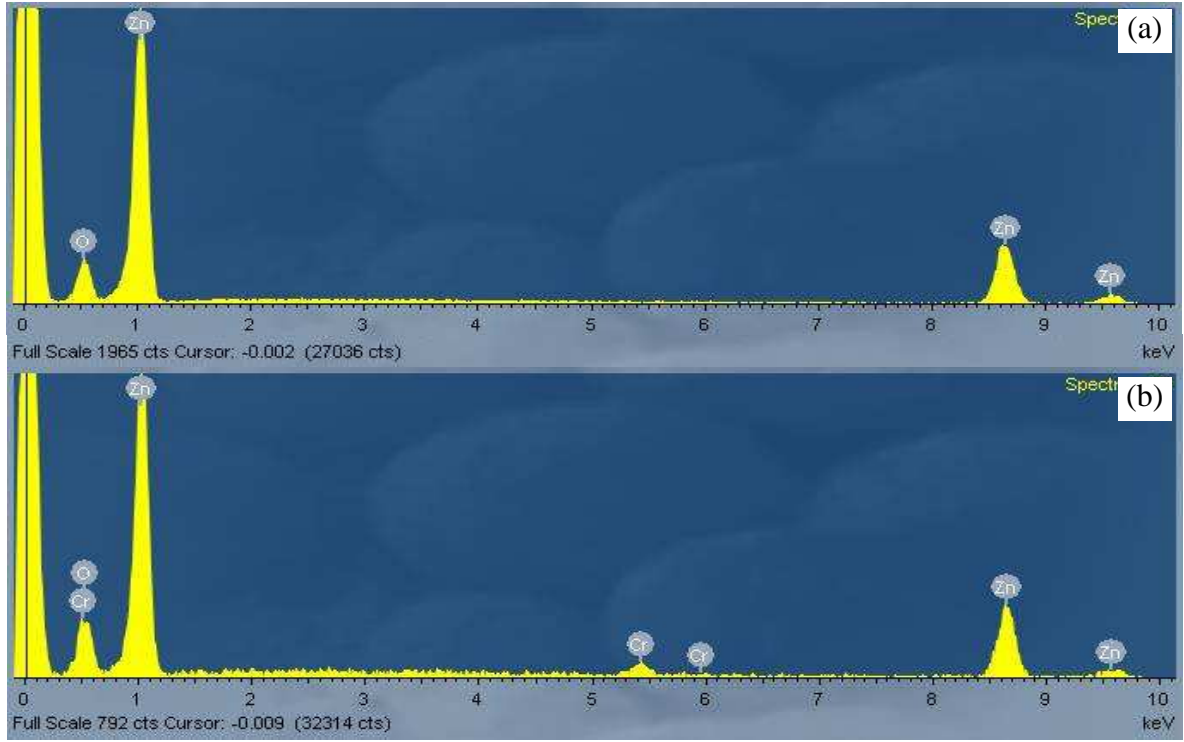
Şekil 3.10. 700 °C’de 16 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların elementel harita analizleri



Şekil 3.11. 600 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların EDS spektrumu



Şekil 3.12. 600 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların elementel harita analizleri



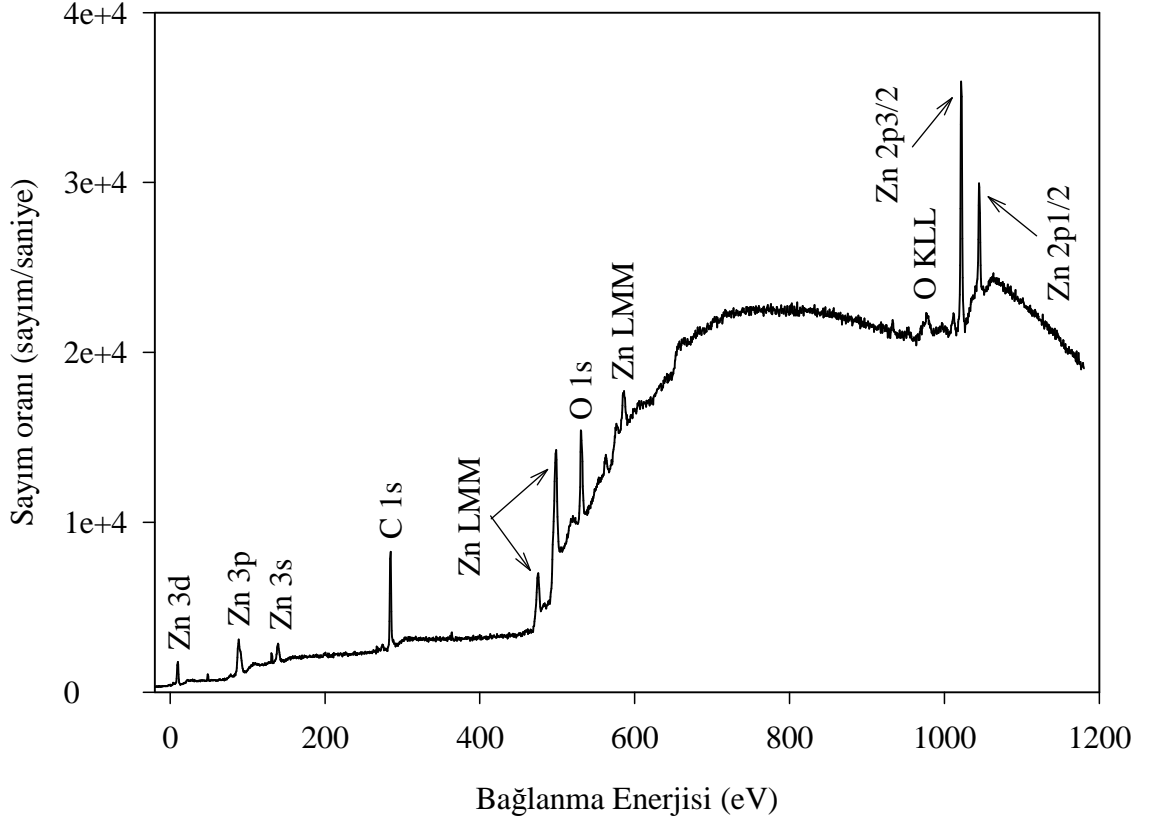
Şekil 3.13. (a) Katkısız ve (b) % 4 Cr katkılı ZnO mikroçubukların EDS spektrumu

Tablo 3.2. Farklı sıcaklık ve sürelerde tavlanan Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubuklar ile farklı miktarlarda Cr katkılanan ZnO mikroçubukların atomik konsantrasyonları

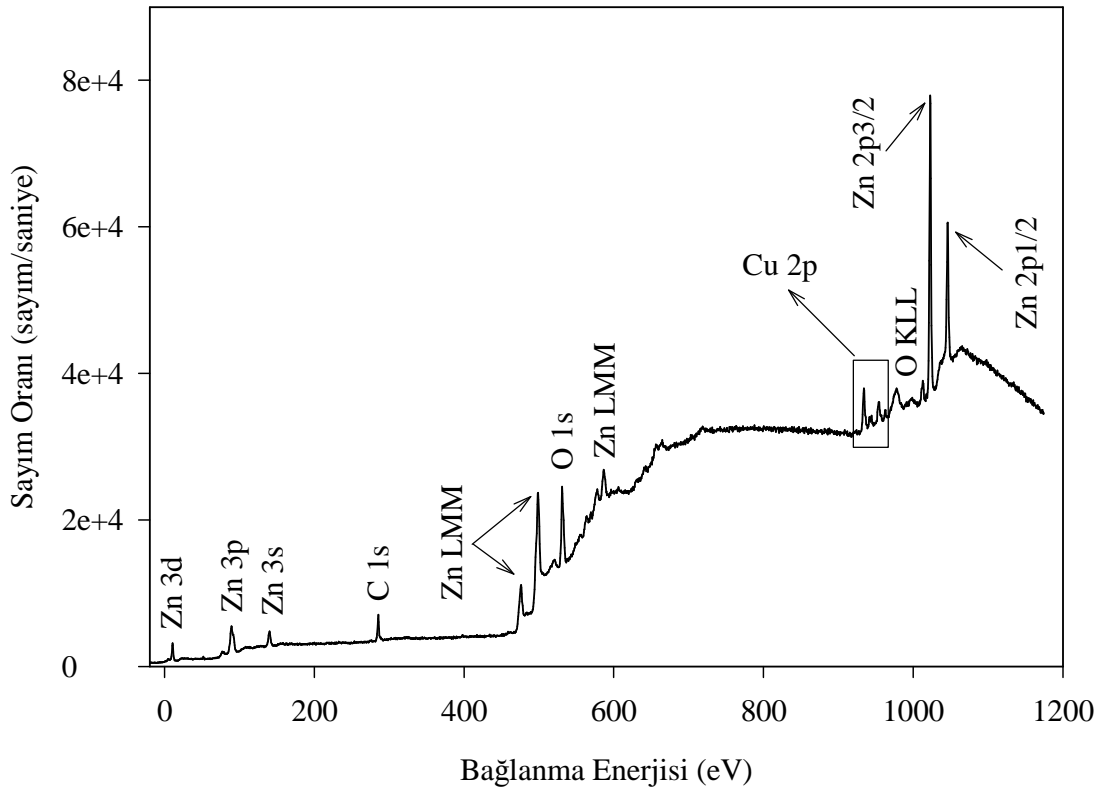
Numune	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Tavlama Süresi (saat)	Atomik Konsantrasyon (%)			
			Cu	Mn	Zn	O
ZnO nanoçubuk	-	-	-	-	39,73	60,27
ZnO:Cu nanoçubuklar	500	8	1,09	-	36,80	62,11
	600	8	0,64	-	39,44	59,92
	700	8	1,08	-	37,90	61,02
	700	16	1,07	-	37,77	61,16
	700	24	1,20	-	40,93	57,86
ZnO:Mn nanoçubuklar	500	8	-	1,36	38,44	60,20
	600	8	-	1,67	40,84	57,49
	700	8	-	1,02	39,57	59,41
	700	16	-	1,11	38,59	60,30
	700	24	-	1,31	38,51	60,18
ZnO:Cr mikroçubuklar	Cr katkı miktarı (%)		Atomik Konsantrasyon (%)			
			Cr	Zn	O	
	0		-	49,02	50,98	
	2		1,07	42,64	56,29	
	4		2,49	40,19	57,32	
6		4,63	38,93	56,45		

3.4. Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoçubuk ile Cr Katkılı ZnO Mikroçubukların X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi Analizi

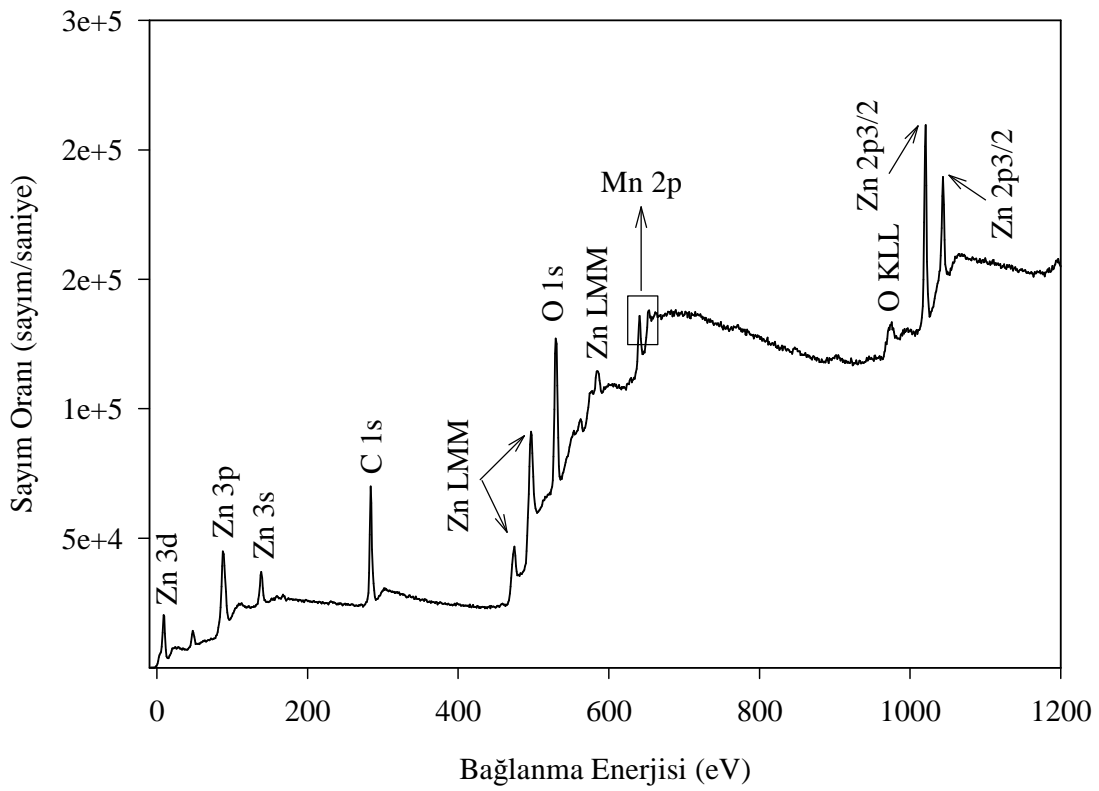
Buhar fazında taşınım yöntemiyle büyütülen katkısız ZnO nanoçubuk, 700 °C’de 16 saat tavlanan Cu katkılı ve 700 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubuklar ile % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların X-ışını fotoelektron spektrumları sırasıyla Şekil 3.14, Şekil 3.15, Şekil 3.16 ve Şekil 3.17’de gösterildi. Bu spektrumlarda Zn ve O fotoelektron piklerine ek olarak, katkılamamanın türüne bağlı olarak Cu, Mn ve Cr fotoelektron pikleri gözlemlendi. Ayrıca spektrumlarda, C safsızlık atomlarına ait fotoelektron pikleri de görüldü ve bütün spektrumlar C 1s (285,0 eV) fotoelektron pikine göre kalibre edildi.



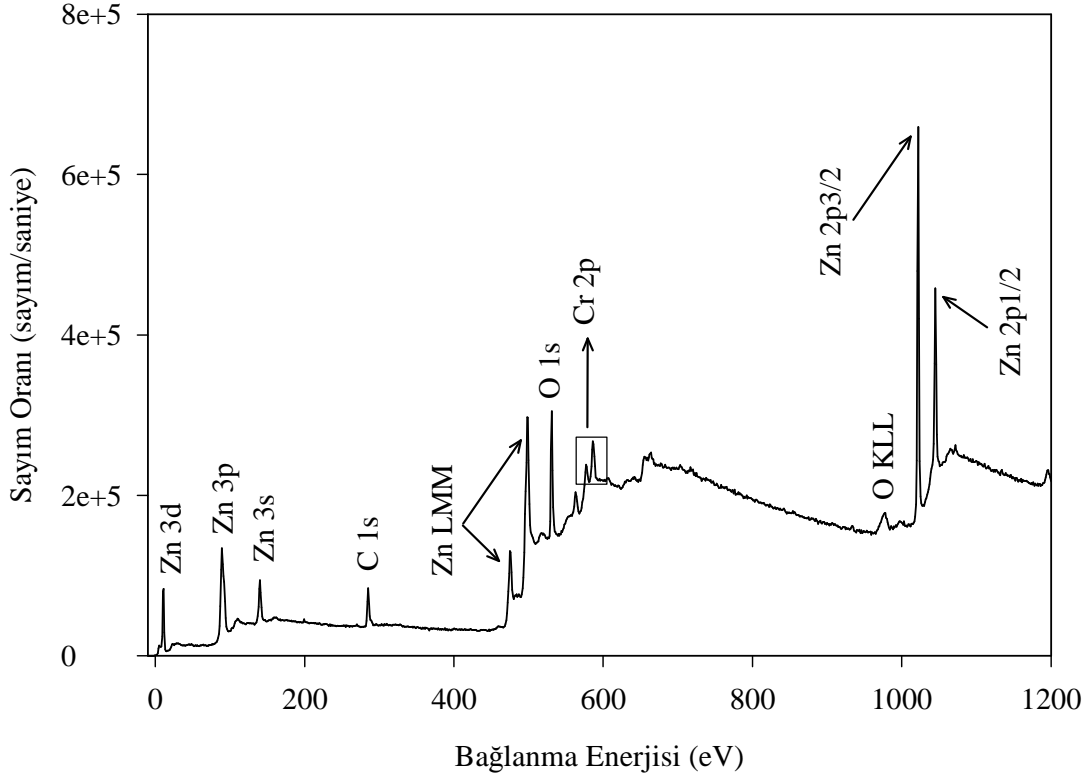
Şekil 3.14. Katkısız ZnO nanoçubukların XPS spektrumu



Şekil 3.15. 700 °C’de 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların XPS spektrumu



Şekil 3.16. 700 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların XPS spektrumu

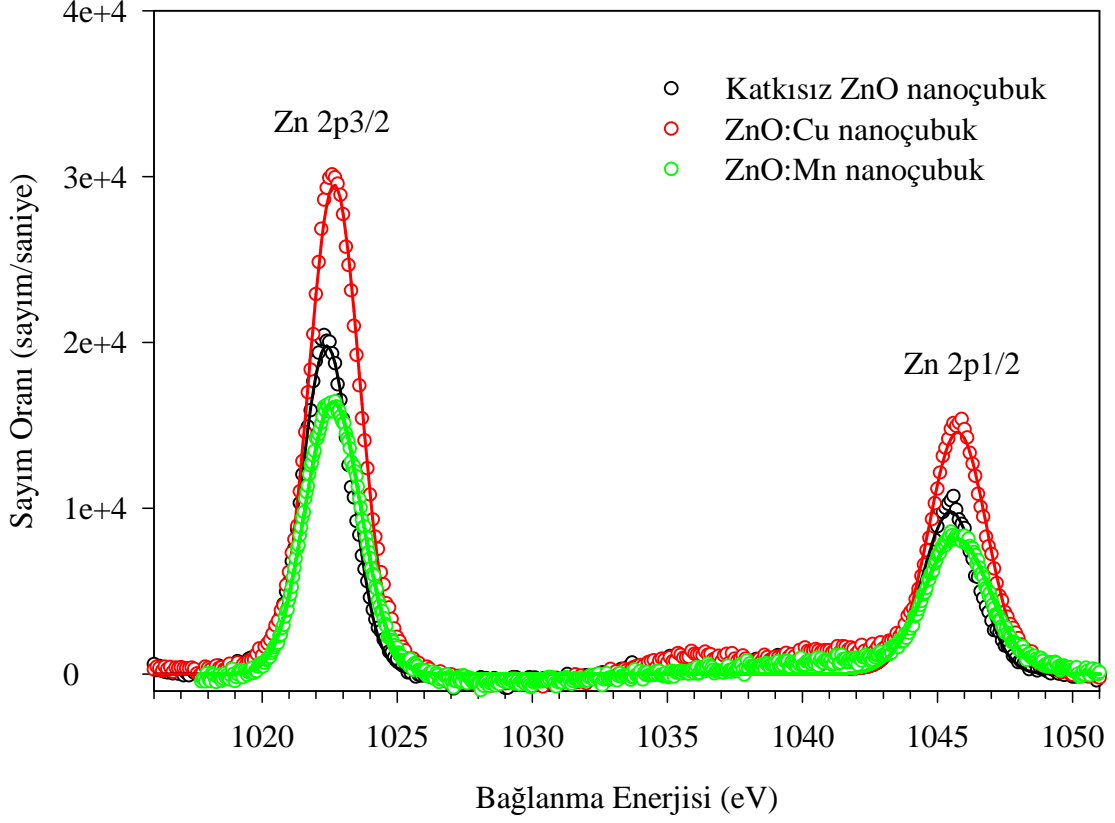


Şekil 3.17. % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların XPS spektrumu

Ayrıca Zn, O, Mn, Cu ve Cr elementlerine ait yüksek çözünürlü XPS spektrumları da alındı. Yüksek çözünürlü fotoelektron pikleri, “Origin 7.5 pik analiz (PFM) programı” yardımıyla Gaussian fonksiyonlarını kullanarak analiz edildi.

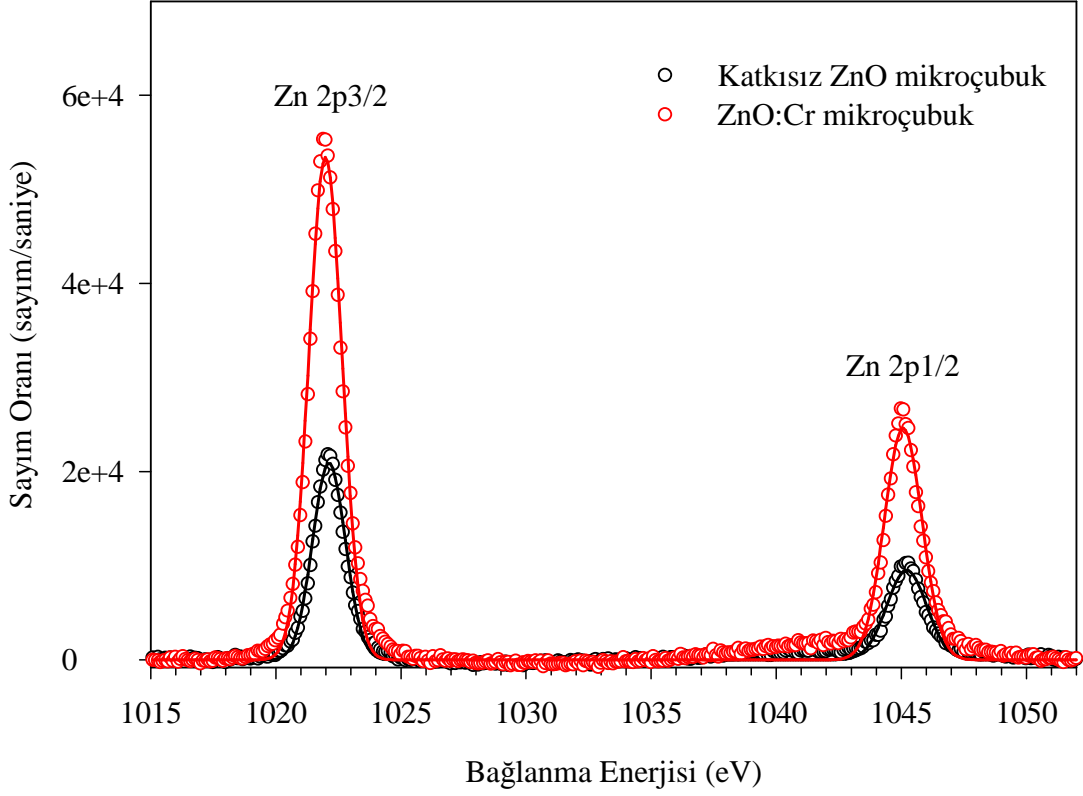
Buhar fazında taşınım yöntemiyle üretilen katkısız ZnO, 700 °C’de 24 saat tavlanan Cu katkılı ve 700 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların Zn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumları Şekil 3.18’de verildi. Katkısız ZnO nanoçubukların Zn 2p3/2 ve Zn 2p1/2 fotoelektron piklerinin bağlanma enerjileri sırasıyla, 1022,40 eV ve 1045,49 eV olarak bulundu. Zn 2p3/2 fotoelektron pikinin bağlanma enerjisi olan 1022,40 eV değeri, elementel değeri olan 1021,45 eV ile kıyaslandığında daha büyük olduğu görüldü. Bu durum Zn atomlarının metalik durumda olmayıp Zn⁺² durumunda olduğunun göstergesidir ve literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir (Gaarenstroom ve Winograd, 1977; Zhou vd., 2012). Ayrıca Zn 2p3/2 ve Zn 2p1/2 piklerinin simetrik olması, metalik Zn atomlarının yapıda olmaması şeklinde yorumlanmaktadır (Sheini, 2012). Tablo 3.3’ten görüldüğü gibi, Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubukların Zn 2p3/2 ve Zn 2p1/2 fotoelektron piklerinin bağlanma enerji değerleri, katkısız ZnO numunesine göre daha büyük enerji değerlerine doğru kaymaktadır. Vakum atmosferinde tavlama ile ZnO:Cu ve ZnO:Mn

numunelerinde iç kusurlar meydana gelmekte ve bu kusurlar kaymanın nedenini oluşturmaktadır (Bang vd., 2011).



Şekil 3.18. Katkısız ZnO, 700 °C’de 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO ve 700 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların Zn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu

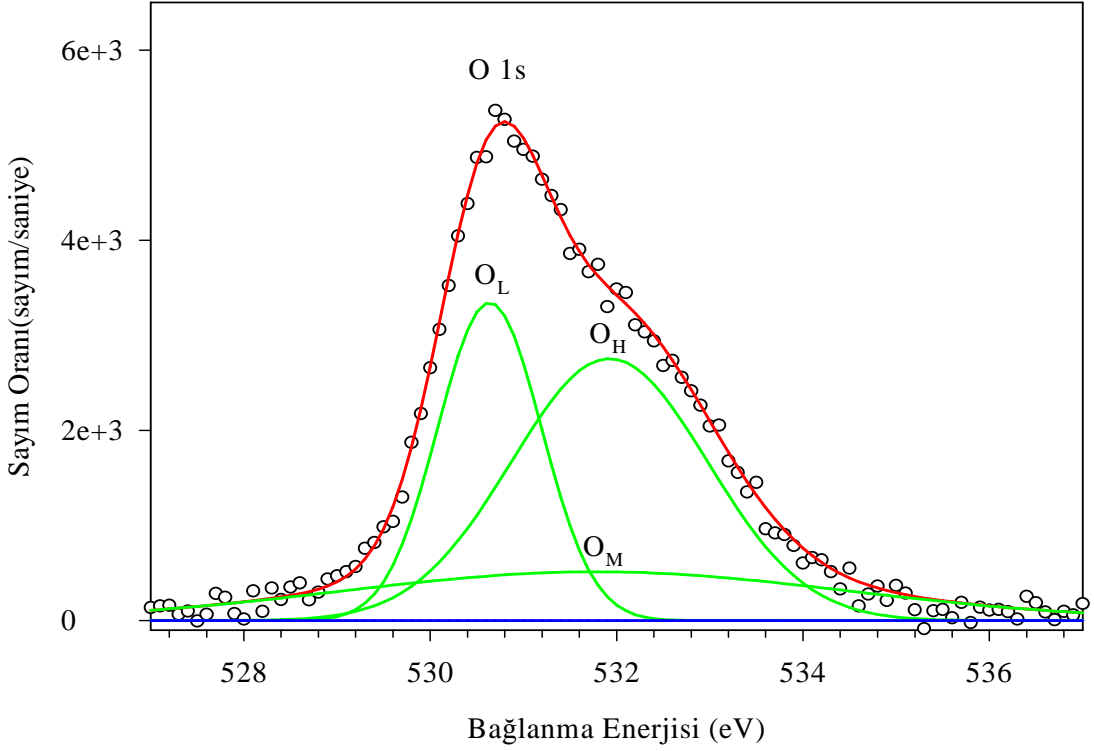
Kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edilen katkısız ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların Zn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumları ise Şekil 3.19 ile verildi. Katkısız ZnO mikroçubukların Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} fotoelektron piklerinin bağlanma enerjileri sırasıyla, 1022,12 eV ve 1045,22 eV olarak bulundu ve bu değerler Tablo 3.3’te görüldüğü gibi, % 6 Cr katkısıyla daha düşük enerji değerlerine doğru kaymaktadır. Bu durum literatürde, Zhou ve arkadaşları tarafından daha fazla sayıda çinko atomunun oksijen atomuna bağlanmasının sonucu şeklinde yorumlanmaktadır (Zhou vd., 2012).



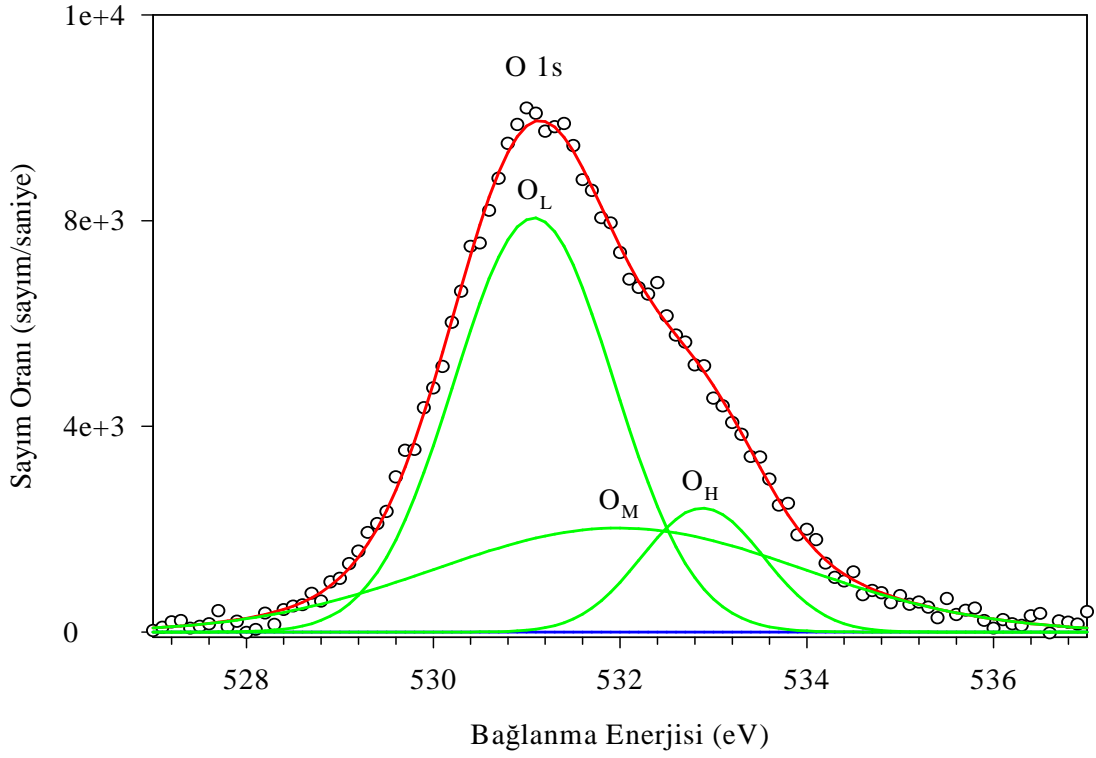
Şekil 3.19. Katkısız ZnO ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların Zn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu

Şekil 3.20, Şekil 3.21 ve Şekil 3.22’de sırasıyla katkısız, 700 °C’de 24 saat tavlanan Cu katkılı ve 700 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların O 1s yüksek çözünürlü XPS ölçümleri gösterildi. Spektrumdaki fotoelektron piklerine fit analiz işlemi uygulanması sonucunda bütün numunelerin O 1s fotoelektron piklerinin üç pikten oluştuğu görüldü. Bu durum literatürle uyumluluk göstermektedir (Zhou vd., 2012). Şekil 3.20 incelendiğinde, O 1s pikinin asimetrik yapıda ve sırasıyla 530,68 eV (O_L), 531,65 eV (O_M) ve 532,10 eV (O_H) bağlanma enerji değerlerine sahip olduğu tespit edildi. Düşük bağlanma enerji değerine karşılık gelen O_L piki, hekzagonal ZnO yapısında Zn^{+2} atomlarına bağlı olan O^{-2} atomlarını (Zn-O) temsil etmektedir. Diğer taraftan, bağlanma enerjisi 531,65 eV olan O_M piki, çinko arayer ve oksijen boşlukları gibi iç kusurlarla ilişkilidir. Yüksek bağlanma enerji değerine karşılık gelen O_H piki ise genellikle yüzeye tutunan (chemisorbed) veya ayrılan (dissociated) oksijen veya hidroksil gruplar (OH) ile yüzey kirlenmesine atfedilmektedir (Singhal vd., 2010; Can vd. 2012). A_M , O 1s fotoelektron pikinin O_M pikine karşılık gelen fit alanı ve A_T ise toplam fit alanı olmak üzere, katkısız ZnO nanoçubuklar için $A_M/A_T = 0,21$ ’dir. Şekil 3.21’de görülen Cu katkılı

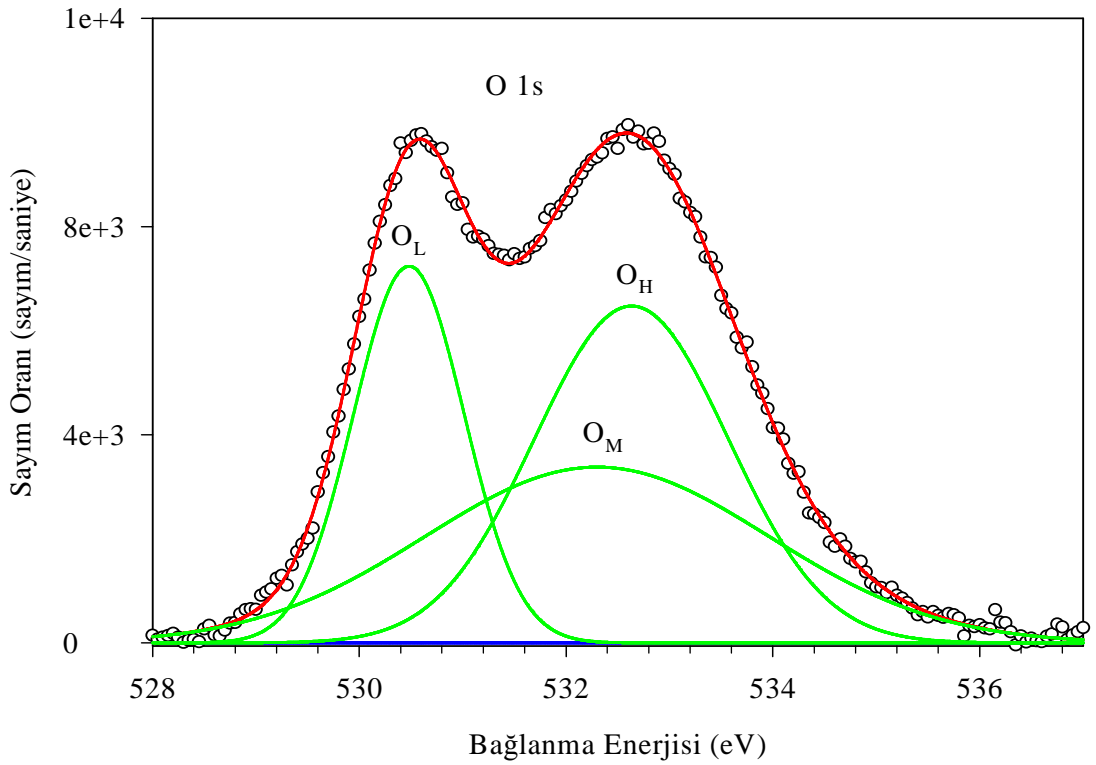
ZnO nanoçubuklar için ise bu oran $A_M/A_T = 0,32$ olmaktadır. Diğer taraftan, Mn katkılı ZnO nanoçubuklarda $A_M/A_T = 0,36$ değerindedir (Şekil 3.22). Bu durum V_o ve Zn_i gibi iç kusurların ZnO:Cu ve ZnO:Mn numunelerinde daha fazla olduğunu göstermektedir ve daha sonra ele alınacak olan fotoluminesans ölçümleri ile uyum içindedir. Ayrıca vakum atmosferinde tavlama işlemi, stokiometride kaymaya neden olmakta ve böylece numunenin kristal yapısında bozukluklara yol açtığı bilinmektedir (Wei vd., 2007).



Şekil 3.20. Katkısız ZnO nanoçubukların O 1s yüksek çözünürlü XPS spektrumu

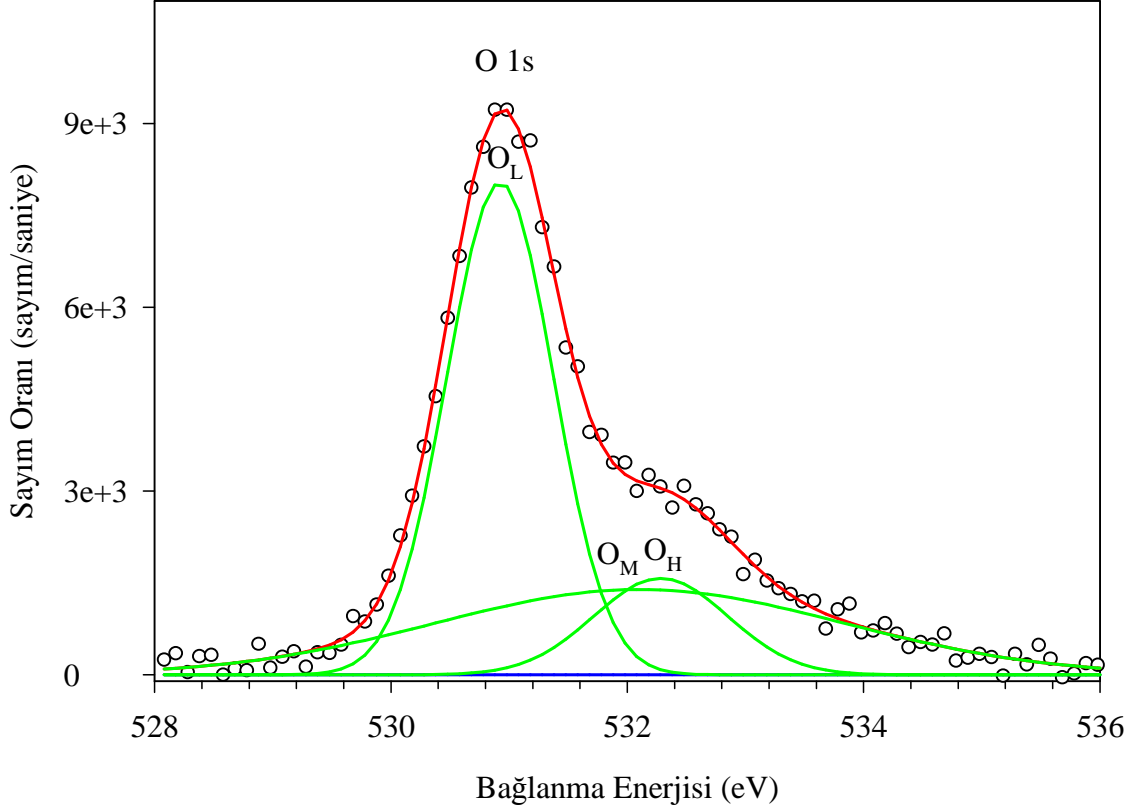


Şekil 3.21. 700 °C'de 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların O 1s yüksek çözünürlü XPS spektrumu

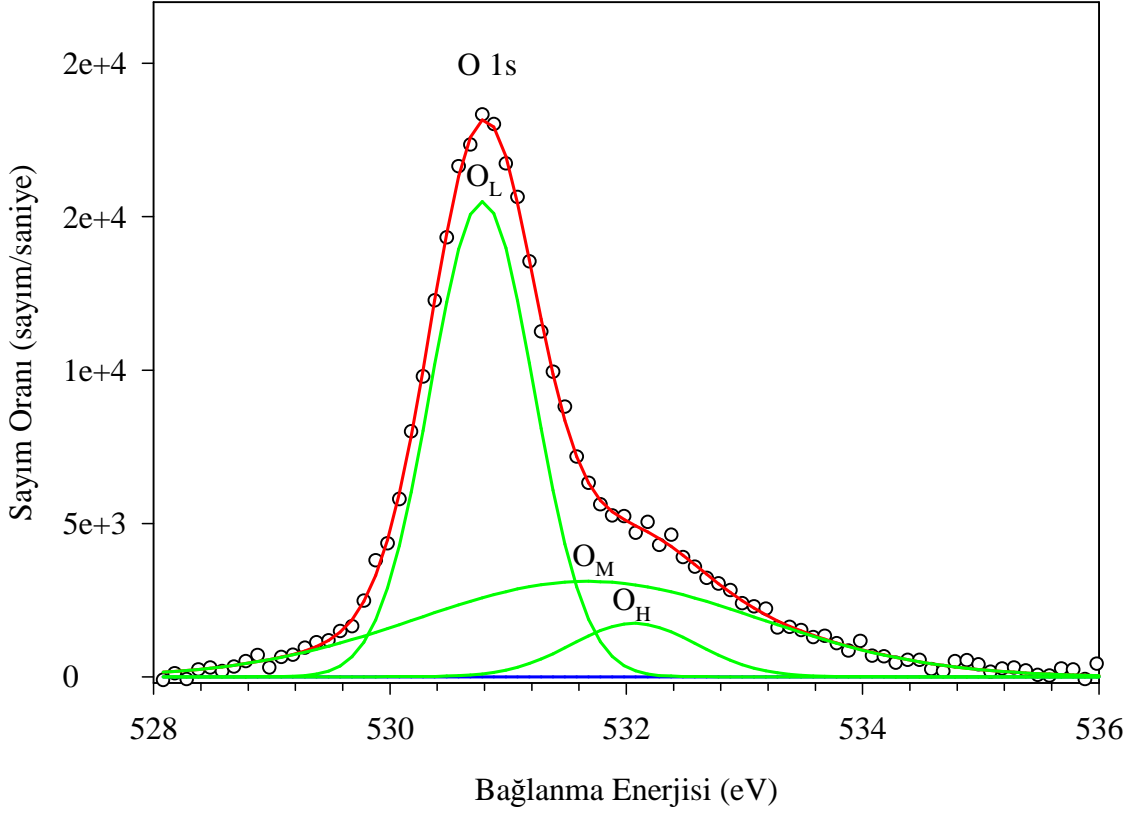


Şekil 3.22. 700 °C'de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların O 1s yüksek çözünürlü XPS spektrumu

Katkısız ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların O 1s yüksek çözünürlü XPS spektrumları ise sırasıyla Şekil 3.23 ve Şekil 3.24 ile verildi. Katkısız nanoçubuklara benzer olarak, O 1s fotoelektron piklerinin 530,92 eV (O_L), 532,10 eV (O_M) ve 532,28 eV (O_H) olmak üzere üç farklı pikten oluştuğu görüldü. Tablo 3.3'te görüldüğü gibi, Cr katkısıyla beraber bu pikler daha düşük bağlanma enerji değerlerine doğru kaymaktadır. Wang ve arkadaşları benzer bir davranışı Mn katkılı ZnO ince filmleri için gözlediler ve kaymanın nedenini Mn katkısıyla oluşan örgü bozulmasına atfettiler (Wang vd., 2008). Ayrıca katkısız ZnO mikroçubuklar için $A_M/A_T = 0,34$ iken, % 6 Cr katkılı ZnO numuneler için ise $A_M/A_T = 0,37$ 'dir. Bu durum, az da olsa Cr katkısının iç kusurların sayısını artırdığını göstermektedir.



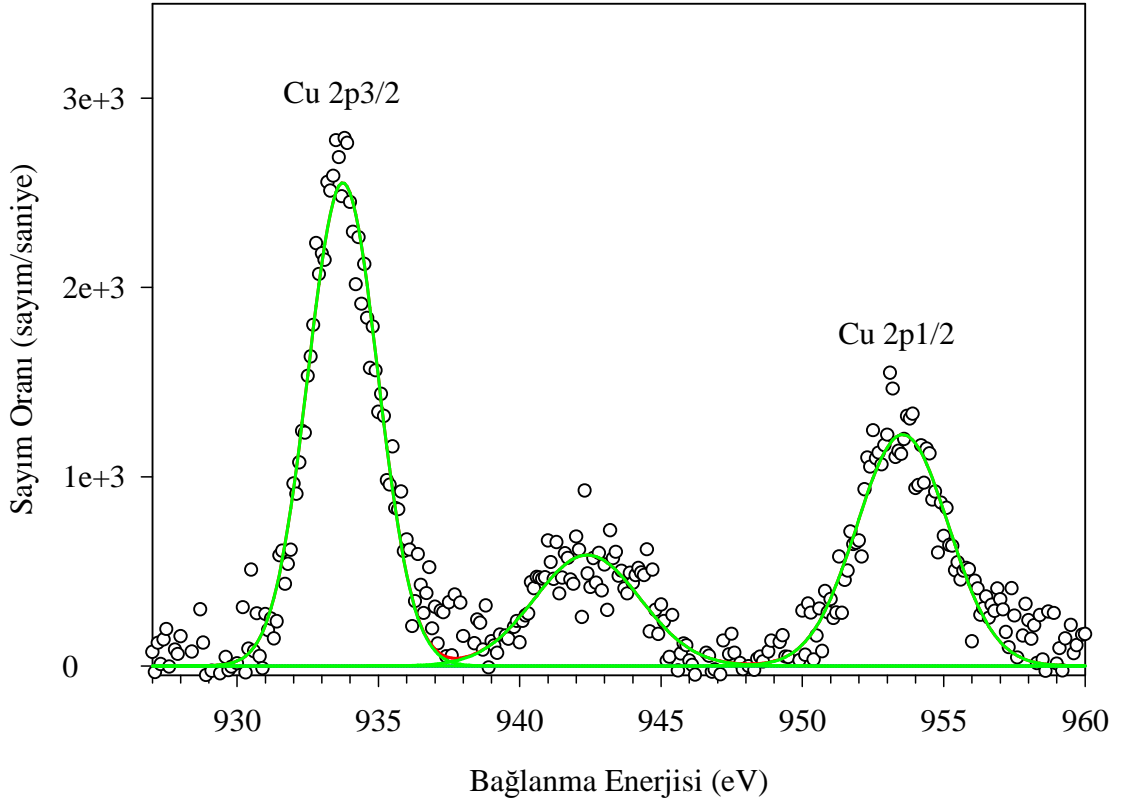
Şekil 3.23. Katkısız ZnO mikroçubukların O 1s yüksek çözünürlü XPS spektrumu



Şekil 3.24. % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların O 1s yüksek çözünürlü XPS spektrumu

700 °C’de 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubuklara ait Cu 2p yüksek çözünürlü XPS ölçümü Şekil 3.25’te verildi. Cu 2p enerji seviyesinin spin-yörünge etkileşmesi nedeniyle Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2} enerji seviyelerine ayrıldığı görüldü (Peter and Cordona, 2001). Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2} fotoelektron piklerine Gaussian fonksiyonları yardımıyla fit işlemi uygulanarak pikler ayrıştırıldı ve bu piklerin sırasıyla 933,75 eV ve 953,55 eV bağlanma enerji değerlerine sahip oldukları belirlendi. Bu enerji değerleri, Cu atomlarının ZnO yapısında +2 değerlikli olarak Zn atomları yerine yerleştiğinin göstergesidir ve literatürdeki çalışmalarla uyum içerisindedir (Fu vd., 2011). Ayrıca spektrumda 942,39 eV’a karşılık gelen uydu pikinin gözükmesi, Cu atomlarının yerdeğıştirmeli olarak Zn atomları yerine girmesi şeklinde yorumlanmaktadır (Jin vd., 2009). Eğer Cu atomları yapıda Cu⁺¹ valans durumunda olursa, uydu pikleri oluşmayıp sadece Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2} fotoelektron pikleri ortaya çıkar. Bilindiği gibi CuO (Cu⁺²), metalik bakır (Cu⁰) ve Cu₂O (Cu⁺¹)’den farklı valans bant konfigürasyonuna sahiptir. Cu⁺² (Cu 3d⁹)’nin yüksek enerji bölgesinde Cu 3d delik (hole) durumlarının varlığından kaynaklanan güçlü uydu piklerini içerdiği bilinmektedir. Fakat Cu⁺¹ ve Cu⁰, 3d bandının

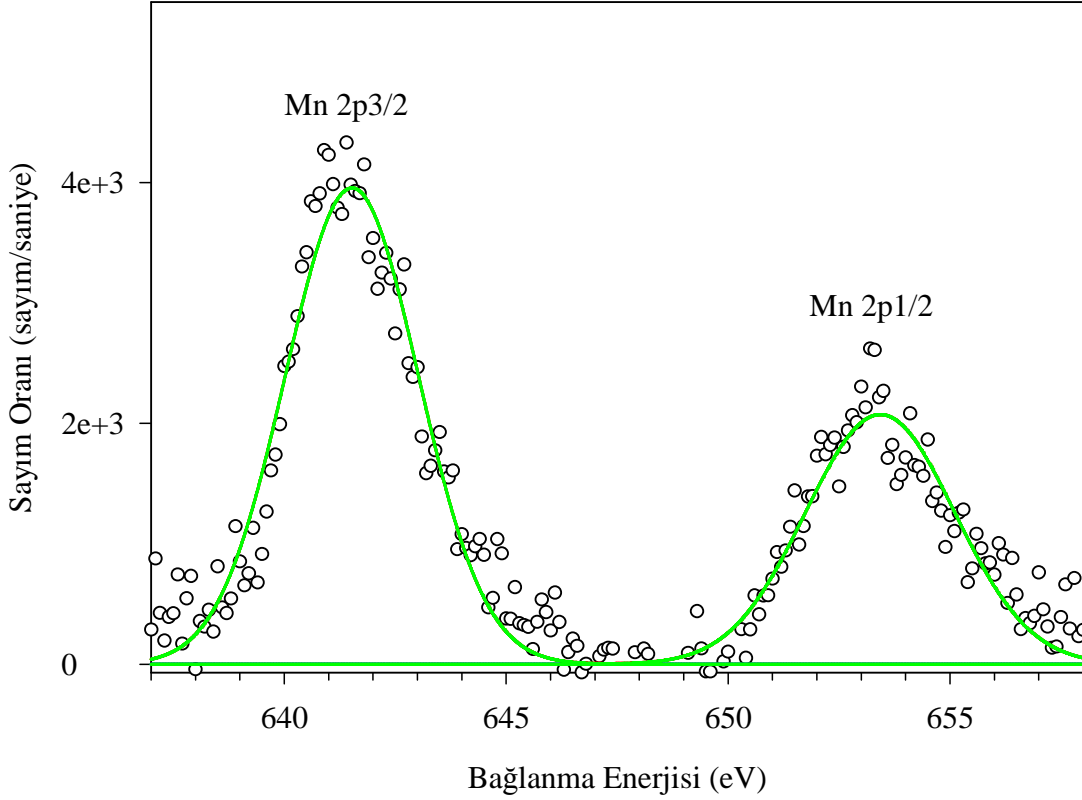
dolu olması ($\text{Cu } 3d^{10}$) ve 4s bandının boş olması sebebiyle böylesine pikler sergilemezler. Diğer taraftan, metalik bakır 932,7 eV'luk bağlanma enerjisine ve daha keskin FWHM'e sahipken, Cu^{+1} 'in Cu 2p_{3/2} piki ise 932,5 eV'luk enerji değerinde daha büyük FWHM değeriyle ortaya çıkmaktadır (Wang vd., 2005). Literatürde bazı Cu katkılı ZnO çalışmalarında elde edilen Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2} fotoelektron piklerine uygulanan Gaussian fit sonuçlarından, karışık durumun yani aynı anda hem Cu^{+1} hem de Cu^{+2} durumunun elde edildiği görülmektedir (Wang vd., 2007).



Şekil 3.25. 700 °C'de 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların Cu 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu

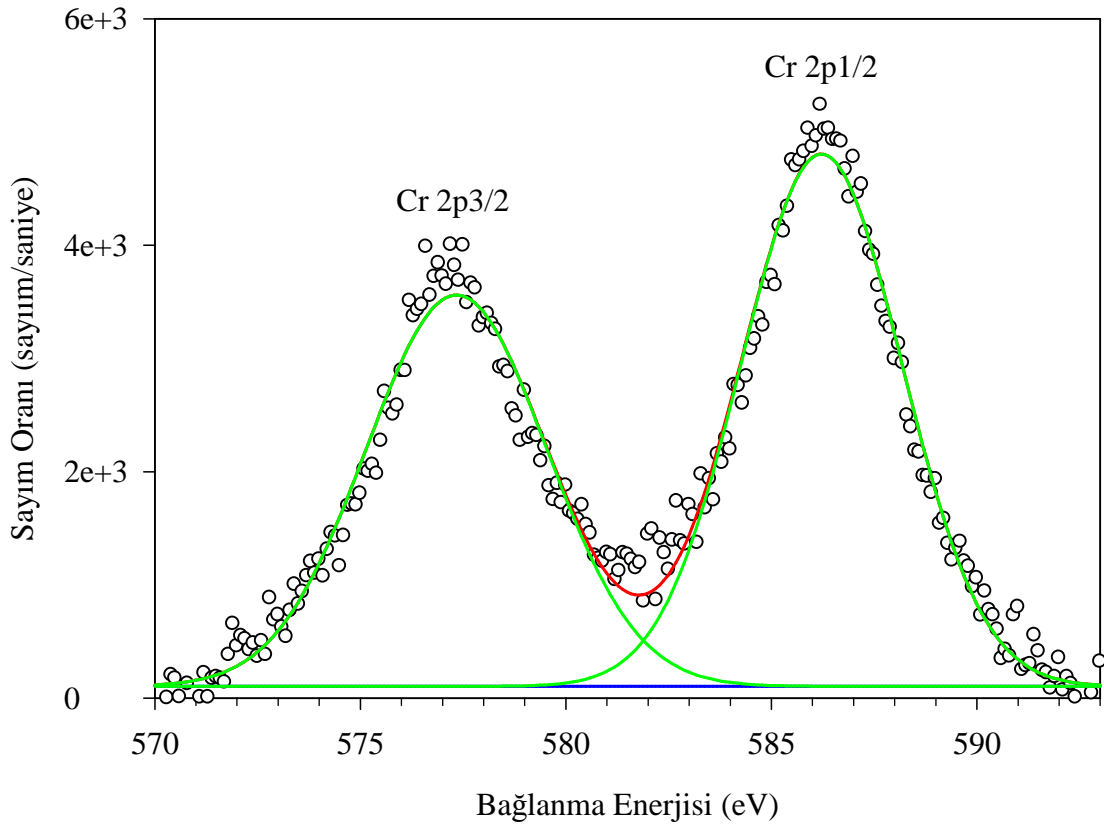
Şekil 3.26, 700 °C'de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubuklara ait Mn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumunu göstermektedir. Mn 2p enerji seviyesi, spin-yörünge etkileşmesi nedeniyle Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} enerji seviyelerine ayrıldığı görüldü (Peter and Cordona, 2001). Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} fotoelektron piklerinin bağlanma enerjileri değerlerinin sırasıyla 641,52 ve 653,43 eV olduğu tespit edildi. Bu değerler, mangan atomlarının ZnO yapısı içerisine +2 değerlikli olarak girdiğini göstermektedir (MnO) ve bu değerlerler, literatürdeki çalışmalarla uyum içerisindedir (Mi vd., 2007; Wang vd.,

2009). Bilindiği gibi, metalik Mn'in Mn 2p_{3/2} fotoelektron piki 637,7 eV değerinde ortaya çıkmaktadır. Ayrıca manganın oksit bileşikleri olan Mn₂O₃ ve MnO₂ ise sırasıyla 642,9 eV ve 645,0 eV değerlerinde ortaya çıkan Mn 2p_{3/2} fotoelektron piklerine sahiptirler (Yan vd., 2011; Singhal vd., 2009).



Şekil 3.26. 700 °C'de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların Mn 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu

% 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların Cr 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu Şekil 3.27'de verildi. Cr 2p enerji seviyesinin spin-yörünge etkileşmesi nedeniyle iki enerji seviyesine ayrıldığı görüldü (Peter and Cordona, 2001). 577,30 ve 586,20 eV bağlanma enerjilerinde elde edilen Cr 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} fotoelektron piklerinin Cr₂O₃ fazına ait olduğu belirlendi. Böyle bir durum, Cr atomlarının ZnO yapısının içerisine Cr⁺³ şeklinde girdiğini göstermektedir ve literatürdeki çalışmalarla uyum içerisindedir (Yang vd., 2008; Reddy vd., 2007). Bilindiği gibi metalik kromun 2p_{3/2} seviyesi 574,0 eV'luk bağlanma enerji değerine sahipken, kromun +4 değerlikli olan CrO₂ bileşiğinin 2p_{3/2} seviyesi ise 576,30'luk bağlanma enerji değerinde ortaya çıkmaktadır. Ayrıca Cr⁺² değerliğine karşılık gelen CrO bileşiğinin 2p_{3/2} enerji seviyesi de 576,0 eV değerindedir (Xu vd., 2008).



Şekil 3.27. % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların Cr 2p yüksek çözünürlü XPS spektrumu

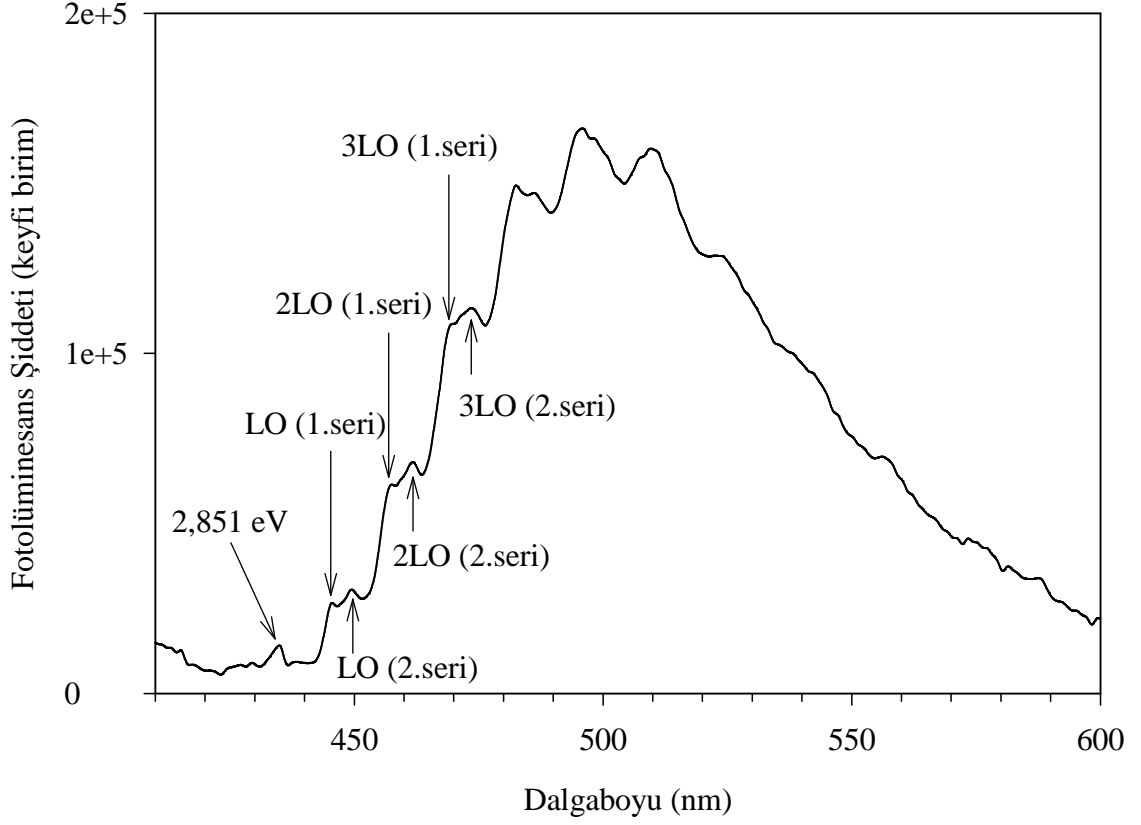
Tablo 3.3. Katkısız ZnO, 700 °C’de 24 saat tavlanan Cu katkılı ve 700 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubuklar ile katkısız ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların gözlenen fotoelektron piklerin ayrışım parametreleri

Numune	Fotoelektron piki		Bağlanma Enerjisi (eV)	
Katkısız ZnO nanoçubuk	Zn	2p _{3/2}	1022,40	
		2p _{1/2}	1045,49	
	O	1s	O _L	530,68
			O _M	531,65
			O _H	532,10
ZnO:Cu nanoçubuk	Zn	2p _{3/2}	1022,67	
		2p _{1/2}	1045,75	
	O	1s	O _L	531,08
			O _M	531,99
			O _H	532,89
	Cu	2p _{3/2}	933,75	
		2p _{1/2}	953,55	
ZnO:Mn nanoçubuk	Zn	2p _{3/2}	1022,70	
		2p _{1/2}	1045,50	
	O	1s	O _L	530,48
			O _M	532,30
			O _H	532,63
	Mn	2p _{3/2}	641,52	
2p _{1/2}		653,43		
Katkısız ZnO mikroçubuk	Zn	2p _{3/2}	1022,12	
		2p _{1/2}	1045,22	
	O	1s	O _L	530,92
			O _M	532,10
			O _H	532,28
ZnO:Cr mikroçubuk	Zn	2p _{3/2}	1022,00	
		2p _{1/2}	1045,10	
	O	1s	O _L	530,78
			O _M	531,68
			O _H	532,07
	Cr	2p _{3/2}	577,30	
2p _{1/2}		586,20		

3.5. Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoçubuklar ile Cr Katkılı ZnO Mikroçubukların Optik Özelliklerin İncelenmesi

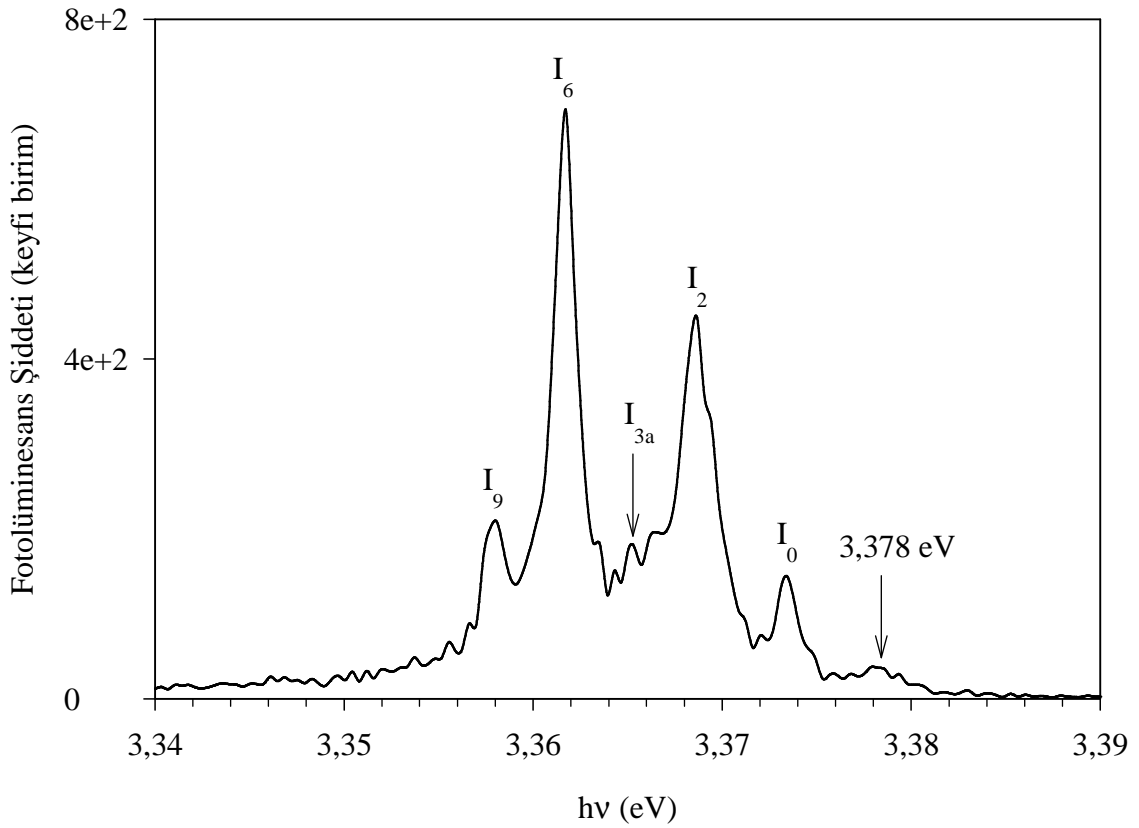
Şekil 3.28, katkısız ZnO nanoçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında 410 ile 600 nm dalgalımları arasında alınan fotolüminesans spektrumunu göstermektedir. Şekilden elde edilen bu ince yapı, ilk defa 1969 yılında Dingle tarafından katkısız ZnO numuneleri için düşük sıcaklık fotolüminesans ölçümlerinde görüldü (Dingle, 1969). Bu yapı daha

sonraları katkısız ZnO'in optik özellikleri ile ilgilenen bazı araştırma grupları tarafından da elde edildi ve yapılı yeşil lüminesans bant (structured green luminescence band) olarak adlandırıldı (Reynolds vd., 2001; Reshchikov vd., 2009). Spektrumun sıfır fonon çizgisinin olduğu (ZPL) bölgede var olan ve 2,851 eV'a karşılık gelen pik, yapılı yeşil lüminesans bandın, Cu atomlarını içerdiğinin açık bir göstergesidir (Byrne vd., 2012). Şekil 3-28'de, iki eşit seri olarak birbirinden ayrılan ince yapılar literatürde gözükten yapılarla uyum içindedir ve her bir serideki herhangi iki ardışık pik arasındaki enerji farkı, yaklaşık olarak bulk ZnO'in boyuna optik (LO) fonon enerji değerlerine yakındır. İki farklı seri arasındaki enerji farkı 25 meV iken, ince yapıdaki aynı seri arasındaki enerji farkı ise 72 meV'dir. Katkısız ZnO nanoçubuklarda LO fonon yapılı geniş yeşil lüminesansın gözükmesi, güçlü elektron-LO fonon etkileşmesinin göstergesidir. Ayrıca 25 meV enerji mesafesiyle ayrılan iki farklı seride ince yapının gözükmesi ise örgü titreşimi ile etkileşen iki elektronik geçişin var olduğunun göstergesidir. Fotolüminesans ölçüm sıcaklığı arttıkça bu ince yapı, her titreşim etkileşmesinin (vibronic transition) termal genişlemesinden dolayı gözükmemektedir (Shi vd., 2006). Şekil 3.28'de görülen ve bakır atomlarının neden olduğu yapılı yeşil lüminesans bandın ZnO numunelerinde rastlanmasının yanı sıra, yapısız (unstructured) yeşil lüminesans bandına da düşük sıcaklık fotolüminesans ölçümlerinde rastlanmaktadır ve bu bant; çinko boşluk, oksijen boşluk, çinko arayer ve oksijen arayer gibi iç kusurlara atfedilmektedir (Özgür vd., 2005; Look vd. 2005). Ayrıca Garces ve arkadaşları kimyasal buhar fazında taşınım yöntemiyle yüksek kalitede katkısız ZnO kristalleri büyüttüler. Tavlama işlemine tabi olmayan ZnO kristallerinin 5 K'de alınan lüminesans ölçümlerinde, yapısız yeşil lüminesans bandını gözlediler. Fakat 900 °C'de hava atmosferinde 1 saat tavlanan ZnO kristallerinde ise yapılı yeşil lüminesans bandın oluştuğunu belirlediler. Bu durumu, tavlamadan önce Cu atomlarının +1 valans durumunda olduğunu ve tavlama ile beraber ise Cu atomlarının +2 valans durumuna geçtiğini öne sürdüler. Dönüşümün nedenini, tavlama süresince sığ akseptör seviyelerinin oluşması neticesinde Fermi seviyesinde meydana gelen azalmaya atfettiler (Garces vd., 2002).



Şekil 3.28. Katkısız ZnO nanoçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında alınan yapılı yeşil lüminesans bandı

Şekil 3.29, katkısız ZnO nanoçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında 365 ile 371 nm dalgaboyları arasında 0,04 nm adımlarla alınan ultraviyole (UV) bölgenin fotoluminesans spektrumunu göstermektedir. Şekilde görülen 3,357 eV ve 3,361 eV enerji değerlerinde ortaya çıkan pikler sırasıyla I_9 ve I_6 çizgileri olarak adlandırılır ve sırasıyla alüminyum ile indiyum elementlerinin nötr durumda donora bağlı eksitonlara (neutral donor bound excitons) karşılık gelmektedir. Spektrumda gözükten indiyum elementi, buhar fazında taşınım sisteminde ZnO nanoçubukları büyötmek için kullanılan ZnO toz malzemesinin kaynağından gelmektedir. Alüminyum elementi ise, hem kullanılan ZnO toz malzemesinden hem de ZnO+C toz karışımını buharlaştırmak için kullanılan alümina (Al_2O_3) potadan kaynaklandığı düşünölmektedir. Miktarı çok küçük olan bu katkılara, EDS ve XPS spektrumlarında rastlanmadı. Diğer yüksek enerji değerlerinde görölen bağı eksiton pikleri (I_{3a} , I_2 , I_0); safsızlıklardan, nötr durumda donora bağı eksitonların uyarılmış durumlarından (excited states of neutral donor bound excitons) ve iyonize olan donora bağı eksitonlardan (ionized donor bound excitons) ortaya çıktığı düşünölmektedir (Meyer vd., 2004).



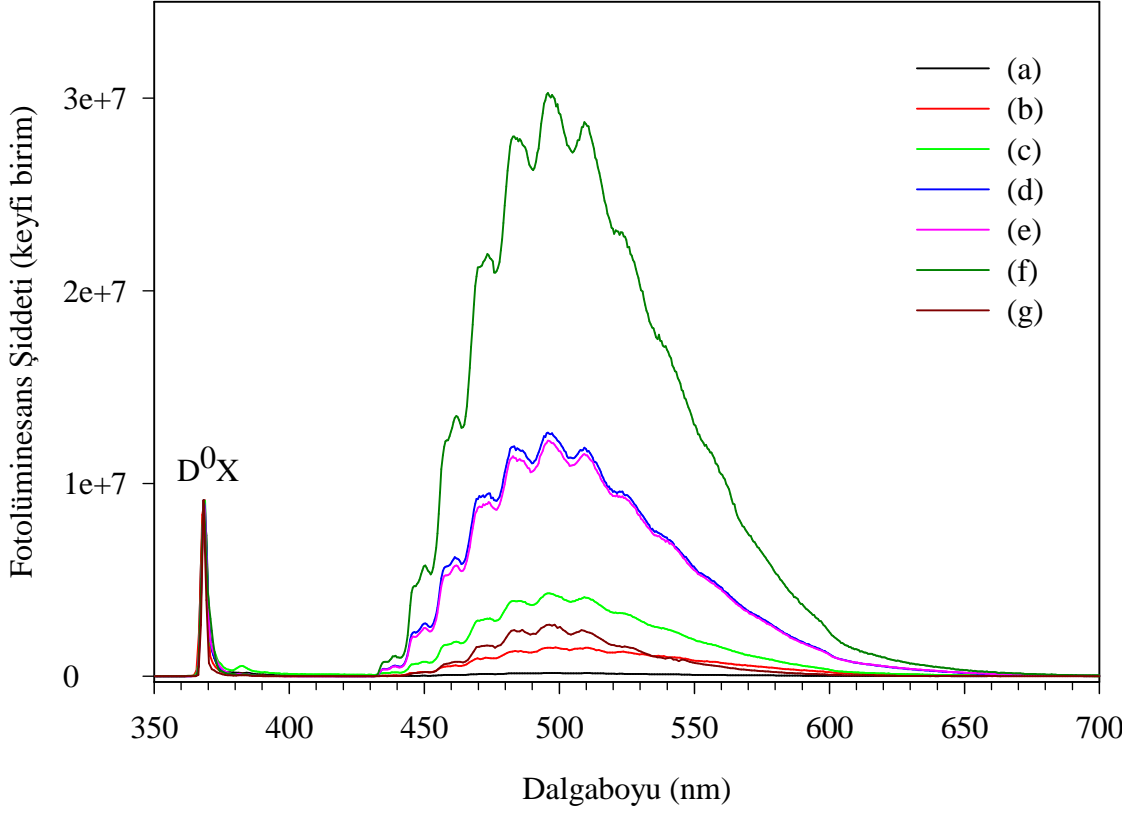
Şekil 3.29. Katkısız ZnO nanoçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında 0,04 nm adımlarla alınan UV bölgenin lüminesans bandı

Şekil 3.30 (a)-(f) sırasıyla katkısız ZnO, 500 °C, 600 °C ve 700 °C’de 8 saat, 700 °C’de 16 ve 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında 350 ile 700 nm dalgaboyları arasında alınan fotolüminesans spektrumunu göstermektedir. Tüm ölçümlerin bant kenarı (NBE) piki, katkısız ZnO’in UV pikine göre normalize edildi. Bütün numunelerde görülen ve baskın olan UV piki ~ 3,367 eV’de ortaya çıkmaktadır ve donorlara bağlı eksitonların bant kenarı emisyonuna atfedilmektedir (D^0X) (Meyer vd., 2004). Bu piklerin enerji değerlerinin 4 meV gibi çok küçük bir enerji değer sapması haricinde özdeş olduğu söylenebilir. Bu durum, donorlara bağlı olan eksiton emisyonunun Cu katkısıyla önemli bir şekilde değişmediğini göstermektedir.

430 ile 650 nm dalgaboyları arasında gözüken ve derin seviye emisyonu (DLE) olarak bilinen bölge, yapısız bant için iç kusurlara atfedilirken, yapılı bant için ise yer değiştirmeli olarak yapıya giren Cu atomlarına atfedilmektedir. Şekil 3.28’de görülen katkısız ve Şekil 3.30’da görülen tüm Cu katkılı ZnO nanoçubuklarda görülen yapılı lüminesans bandı, 2,50 eV’luk maksimum pike sahip yeşil lüminesans emisyonu oluşturmaktadır. Tüm numunelerde görülen bu yeşil emisyonun varlığı, Cu’ın ZnO

malzemesinin yasak enerji aralığında derin seviyeler oluşturduğunun bir kanıtıdır. Cu atomları ZnO örgüsünde Zn iyonlarının yerine girdiğinde, bağ oluşumu için iki elektron verir ve Cu^{+2} ($3d^9$) nötr durumunu oluşturmak suretiyle, iletim bandının 0,17-0,19 eV altında derin akseptör seviyeleri meydana getirir. Bu Cu^{+2} ($3d^9$) iyonları taban durumunda (2T_2) seviyesindedirler. Numune ışıkla uyarıldığında, komşu oksijen atomundan bir elektron Cu^{+2} 'ye transfer olur ve (Cu^+,h) olarak ifade edilen sığ akseptör seviyelerinin valans bandının 0,45 eV üzerinde oluşmasına yol açar. Sonuçta Cu^{+2} (2T_2) seviyesinden (Cu^+,h) seviyesine olan geçişler meydana gelir ve bu geçişler yeşil emisyonun kaynağını oluşturur (Zhu vd., 2008; McCluskey ve Jokela, 2009).

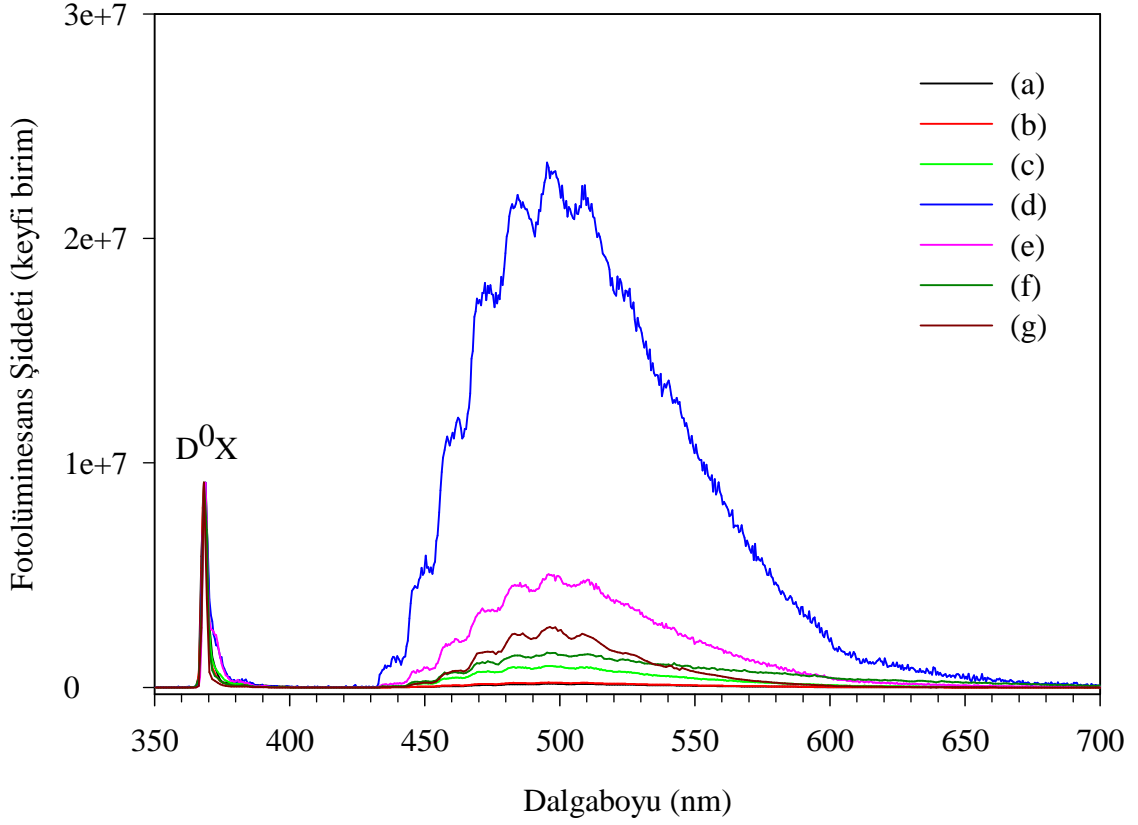
Şekil 3.30'da görüldüğü gibi, Cu katkılı ZnO nanoçubuklar yapılu lüminesans bandı sergilemekte ve bu bandın kısmi şiddeti hem tavlama sıcaklığının hem de tavlama süresinin artmasıyla gitgide artmaktadır. Yeşil lüminesans bant şiddetindeki artışın nedenini daha fazla araştırmak için, katkısız ZnO numunesi 700 °C'de 24 saat süreyle vakum atmosferinde tavlandı. Isıl işlem görmemiş katkısız ZnO numunesi ile kıyaslandığında, lüminesans bant şiddetinde artış olduğu gözlemlendi (Şekil 3.30 (g)). Bu artışın nedenlerinden biri kontrol edilemeyen (katkısız ZnO'de bile bulunan) Cu atomlarının tavlama süresince lüminesans açıdan aktif duruma geçmesi yani ara yerlerden örgü konumlarına değişmesi olabilir (Alivov vd., 2004). Vakum ve argon gibi oksijen eksiği olan ortamlarda tavlanan ZnO numunelerinde iç kusurların olduğu iyi bilinen bir gerçektir (Du ve Zeng, 2011). Dolayısıyla bir diğer neden olarak, tavlama işleminin iç kusurların sayısını artırması öne sürülebilir. Fakat bu artışın çoğu Cu katkılı ZnO nanoçubuklarla kıyaslandığında daha küçük olduğu tespit edildi. Cu katkısı ve vakum atmosferinde tavlama işlemi, ZnO nanoçubuklarda daha fazla iç kusur oluşumuna neden olur ve Şekil 3.20 ile Şekil 3.21'de ele alınan XPS sonuçlarıyla uyum içindedir. Üstelik bu sonuç kristal kalitesinin kötüleşmesi olarak da yorumlanabilir ve XRD sonuçlarıyla uyum içindedir. Ayrıca oluşan bu iç kusurlarla Cu atomları arasında oluşması muhtemel bazı kompleksler ile Cu atomlarının yerdeğiştirmeli olarak Zn atomları yerine geçmesi lüminesans şiddetinde artışa sebebiyet verebilir (Rahmani vd., 2009). Gerçekte, çinko boşluk, oksijen boşluk, çinko arayer ve oksijen arayer gibi iç kusurlar yapısız yeşil lüminesans bantta ortaya çıkmaktadır. Fakat numunelerimizde aynı spektral bölgede vuku bulan yapılu yeşil lüminesans bant, yapısız yeşil lüminesans bandı maskeleyiği düşünülmektedir.



Şekil 3.30. (a)-(f) sırasıyla katkısız ZnO, 500 °C, 600 °C ve 700 °C’de 8 saat, 700 °C’de 16 ve 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubuklar, (g) ise 700 °C’de 24 saat tavlanan katkısız ZnO nanoçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında alınan fotoluminesans spektrumu

Şekil 3.31 (a)-(f) sırasıyla katkısız ZnO, 500 °C, 600 °C ve 700 °C’de 8 saat, 700 °C’de 16 ve 24 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında 350 ile 700 nm dalgaboyları arasında alınan fotoluminesans spektrumunu göstermektedir. Şekil 3.30’a benzer olarak, tüm ölçümlerin bant kenarı (NBE) piki, katkısız ZnO’in UV pikine göre normalize edildi. Tüm numunelerde gözükten UV piki ~ 3,367 eV değerinde ortaya çıkmakta ve D⁰X olarak adlandırılmaktadır. Bu D⁰X pikinin enerji değerlerinin 5 meV gibi çok küçük bir enerji sapma değeri dışında özdeş olduğu söylenebilir. Böylece Mn katkısının ZnO nanoçubukların bant kenarı değerlerini değiştirmedeği görülmektedir. 430 ile 650 nm dalgaboyları arasında yapılı yeşil lüminesans bandı hem katkısız hem de tüm Mn katkılı ZnO nanoçubuklarda gözlemlendi. Yukarıda yapılan tartışmaya benzer olarak, istemsiz (unintentionally) olarak ZnO numunesinde bulunan ve ZnO tozlardan geldiği düşünülen Cu safsızlığının, bu bandı oluşturduğu düşünülmektedir. Fakat daha önce tartışılan XRD, EDS ve XPS spektrumlarında bu tür Cu safsızlıklarına rastlanmadı.

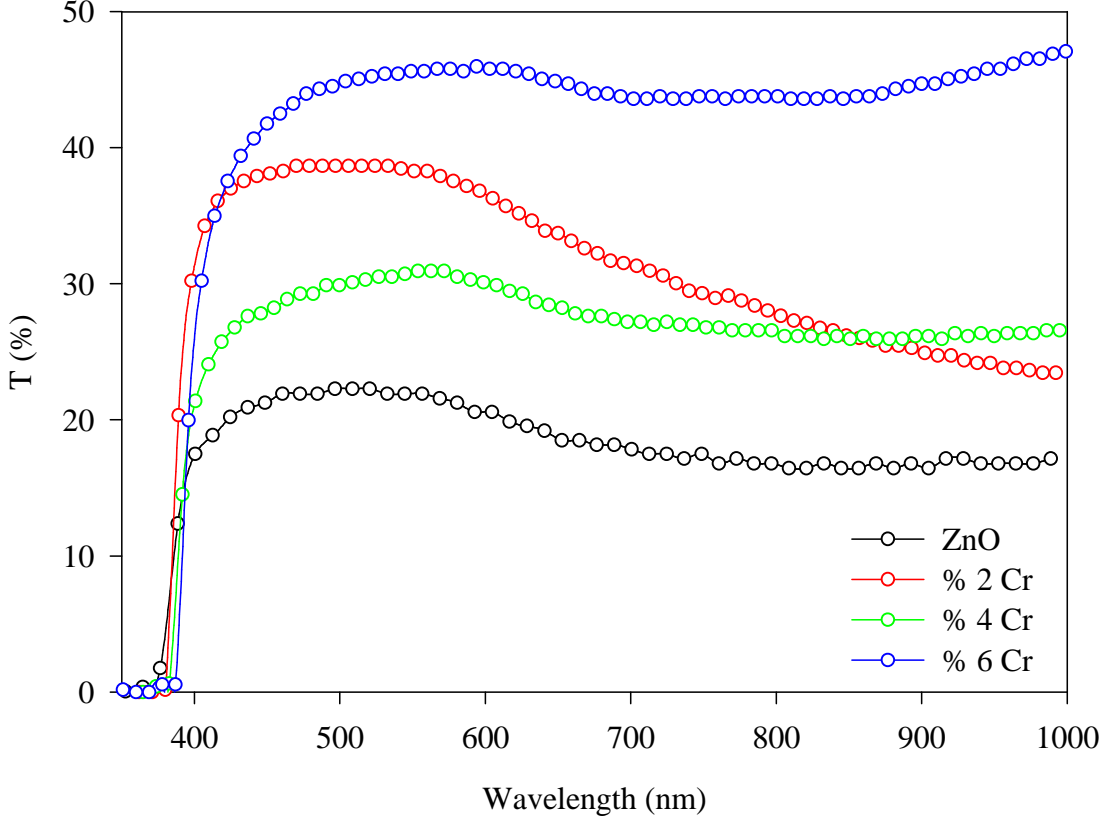
Şekil 3.31’de görüldüğü gibi, katkısız ZnO ile kıyaslandığında Mn katkılı ZnO nanoçubukların yeşil lüminesans bandı tavlama sıcaklığının artmasıyla gitgide artmaktadır. Fakat bu artış, 700 °C’de 24 saat tavlanan katkısız ZnO (Şekil 3.31 (g)) ile kıyaslandığında çok önemli hale gelmemektedir. Diğer taraftan 700 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO numuneler için ise yeşil lüminesans piki maksimum olmaktadır. Yeşil lüminesans banttaki bu iyileşmenin nedenlerinden biri, istemsiz olarak yapıda bulunan Cu atomlarının lüminesans açıdan aktifleşerek örgü konumlarına geçmesi olarak yorumlanabilir (Alivov vd., 2004). Ayrıca eş zamanlı olarak vakum tavlamasından kaynaklanan iç kusurların da bu artışa sebep olduğu düşünülmektedir ve XPS sonuçlarıyla uyum içindedir. Tavlama süresinin 700 °C’de 8 saatten 24 saate artmasıyla, ZnO:Mn nanoçubukların kısmi yeşil lüminesans bandı gitgide azalmaktadır. Bu durum, Mn atomları ve iç kusurlar tarafından oluşturulan ışımali olmayan merkezlerin sayısında meydana gelen artış neticesinde oluşan termal sönüme (quench) atfedilebilir (Shuang vd., 2011). Kuhnert ve arkadaşları farklı verici atomu katkılama işlemiyle benzer bir sönüm etkisini gözlediler. Bu olayı, verici atomu katkılama işleminin, Fermi seviyesini Cu^{+2} seviyesinin üzerine çıkardığını ve böylece deliğin artık d kabuğunda kararlı olmamasının yeşil lüminesans bandı sönüme uğratması şeklinde açıkladılar (Kuhnert ve Helbig, 1981). Artan tavlama süresinin Mn katkılı ZnO nanoçubukların yeşil lüminesans bandında oluşturduğu azalmanın bir diğer nedeni ise, V_o ve O_i gibi iç kusurların yeniden birleşme (recombination) işlemine uğrayarak bu kusurların sayısında azalma meydana getirmekte ve bu da lüminesans şiddetinde azalmaya neden olmaktadır (Chen vd., 2006).



Şekil 3.31. (a)-(f) sırasıyla katkısız ZnO, 500 °C, 600 °C ve 700 °C’de 8 saat, 700 °C’de 16 ve 24 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubuklar, (g) ise 700 °C’de 24 saat tavlanan katkısız ZnO nanoçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında alınan fotoluminesans spektrumu

Katkısız, % 2, 4 ve 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların geçirgenlik eğrileri, Şekil 3.32’de gösterildi. Spektrumun görünür bölgesinde, katkısız ZnO mikroçubukların geçirgenliğinin % 20 gibi düşük değere sahip olduğu belirlendi. Yüzey morfolojilerinin numunelerin optik özelliklerini önemli ölçüde etkilediği iyi bilinmektedir. Yüzeyin pürüzsüz olması numunelerin geçirgenliğini artırmaktadır. Özellikle çubuk (rod) morfolojisinde büyütülen malzemelerin geçirgenlikleri düzlemsel olmayan (non-planar) yüzey morfolojisinden kaynaklanan saçılma etkileri gösterirler. Bu durum geçirgenliğin düşük olmasının nedenlerinden biridir (Lee vd., 2004). Katkısız ZnO mikroçubukların SEM fotoğraflarından gözükten kalınlık değerinin yaklaşık 7 μm olması, geçirgenlik değerinin düşük olmasının başka bir nedeni olarak sıralanabilir. Cr konsntrasyonunun artmasıyla geçirgenlik eğrilerinin % 50’ye kadar artış gösterdiği gözlemlendi. Benzer bir davranış, Sato ve arkadaşları tarafından Cr katkılı ZnO nanoparçacık numunelerinde gözlemlendi (Sato vd., 2005). Ayrıca Şekil 3.32’de görüldüğü gibi, katkısız ZnO ile

kıyaslandığında artan Cr konsantrasyonunun soğurma kenarını daha büyük dalga boylarına doğru kaydıracağı görüldü.



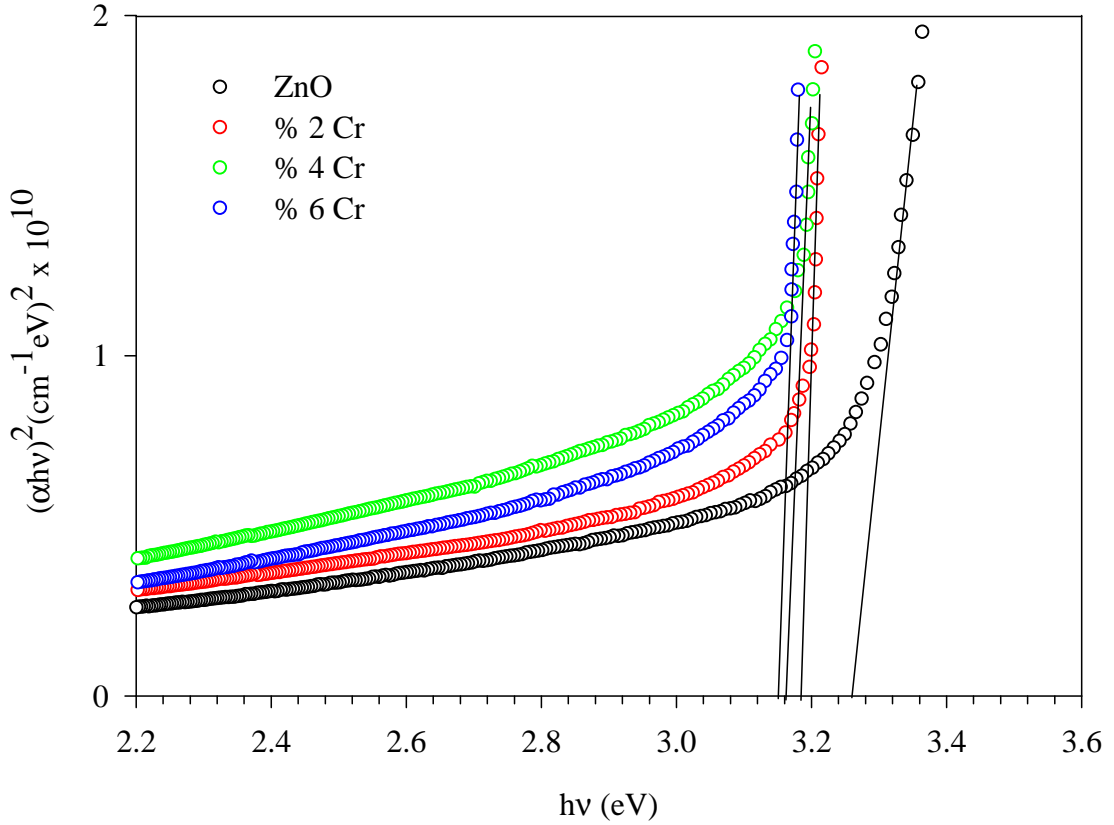
Şekil 3.32. Katkısız, % 2, % 4 ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların geçirgenlik eğrileri

Numunelerin yasak enerji aralığını belirlemek için geçirgenlik değerleri kullanılarak soğurma katsayısı $\alpha = 2,303 \cdot \ln(1/T)/d$ formülü yardımıyla hesaplandı. Burada, T numunenin geçirgenliğini, d numunenin kalınlığını göstermektedir.

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (50)$$

Denklem (50)'de A bir sabit ve E_g ise numunenin yasak enerji aralık değeridir. Gelen fotonun enerjisi $h\nu$ olmak üzere $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre grafiği elde edilir. Elde edilen bu eğrinin lineer bölgesi dikkate alınıp, $\alpha = 0$ olan yere bu eğriyi ekstrapole ederek E_g yasak enerji aralığının değeri bulunur. Bu yöntem, Tauc eğri analizi olarak adlandırılır.

Katkısız, % 2, 4 ve 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişim grafikleri Şekil 3-32'de verildi. Katkısız ZnO mikroçubukların yasak enerji aralığı 3,26 eV olduğu bulundu. Cr katkı miktarının artmasıyla ZnO mikroçubukların bant aralık değerlerinin gitgide azaldığı ve % 6 Cr katkısı için bu değer 3,15 eV olduğu görüldü. Böyle bir değişim, farklı yöntemlerle elde edilen Cr katkılı ZnO ince filmlerde de gözlemlendi (Hu vd., 2010). Fakat, Cr katkısının ZnO numunelerinin yasak enerji aralığında bir artış oluşturduğuna dair literatür çalışmaları da mevcuttur (Kumar vd., 2012). Diğer taraftan, Tauc eğri analizi ile elde edilen bu yasak enerji aralık değerlerinin güvenilirliği konusunda aşağıda bir tartışma ortaya konacaktır.



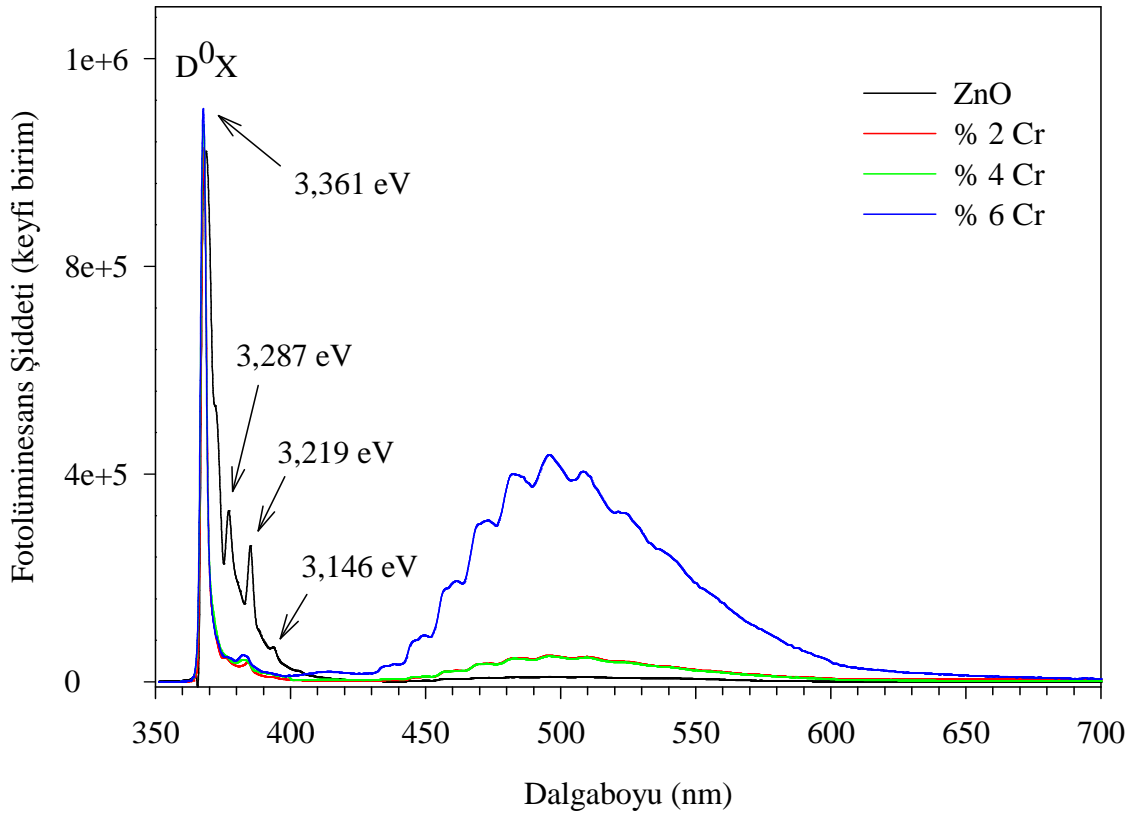
Şekil 3.33. Katkısız, % 2, % 4 ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubuklarda $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimi

Şekil 3.34, 10 K'de ölçülen katkısız, % 2, 4 ve 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların fotoluminesans spektrumlarını göstermektedir (Tüm ölçümlerin bant kenarı (NBE) piki, maksimum yüksekliğe sahip olan katkısız ZnO'ün UV pikine göre normalize edildi). Bütün numunelerde görülen ve baskın olan UV piki ~ 3,361 eV'de görülmektedir ve

D^0X 'in NBE emisyonuna atfedilmektedir (D^0X) (Meyer vd., 2004). Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubuklara benzer olarak, bu piklerin enerji değerlerinin 2 meV'lik sapma dışında özdeş olduğu söylenebilir. Böylece baskın olan donörlara bağlı eksitonların (dominant donor bound exciton) enerji değerlerinin, Cr katkısıyla önemli bir şekilde değişmediği tespit edildi. D^0X emisyonu yasak enerji aralığının altında sabit bir enerji değerinde ortaya çıkmakta ve bütün numunelerin düşük sıcaklıklardaki yasak enerji aralık değerlerinin özdeş olduğunu göstermektedir. Böylece düşük sıcaklık fotoluminesans spektrumlarından elde edilen bu verilerin, yukarıda Tauc eğri analiz yöntemiyle hesaplanan yasak enerji aralık değer değişimleriyle uyum içinde olmadığı görüldü. Düşük sıcaklık fotoluminesans verileri yasak enerji aralığını belirlemede keskin emisyon çizgilerinden kaynaklı daha kesin sonuçlar vermektedir. Dolayısıyla bu verilere dayanarak, artan Cr katkısıyla ZnO mikroçubukların yasak enerji aralıklarında herhangi bir değişme olmadığı söylenebilir. Bu durum şöyle açıklanabilir: Tauc eğri analiz yöntemi, elektron-delik etkileşmelerini dikkate almadan sadece serbest taşıyıcı davranışını ele alır. Oysa ZnO'in büyük eksitonik bağlanma enerjisine sahip olması, oda sıcaklığında bile önemli derecede elektron-delik ilişkisinin olduğunu göstermektedir. Sommerfeld iyileşme faktörü olarak adlandırılan etki, oda sıcaklığında geçirgenlik spektrumunda açıkça görülmektedir (Elliott, 1957; Liang ve Yoffe, 1968; Klingshirn, 2006). Böylece Tauc eğri analiz yaklaşımının ZnO gibi malzemeler için eksitonik etki iyileştirmelerini yapmadıkça, geçerli olmadığı sonucuna varılır. Şekil 3.32'nin soğurma kenarının şeklinde belirgin değişimler olması, yasak enerji aralığındaki değişimlerden ziyade, eksitonik bağlanma/kararlılık ve eksitonun spektral bant genişliğindeki değişimlerden kaynaklı Sommerfeld faktöründe bir değişim ortaya koyabilir. Şaşırtıcı bir şekilde literatürde, ZnO'in yasak enerji aralığını belirleyen çok sayıda Tauc eğri analizi yöntemini kullanan çalışmalar mevcuttur. Fakat bu çalışmalarda elektron-delik bağlanma etkileri ile malzeme kalitesinin ve kusur konsantrasyonunun değişmesinden kaynaklanan eksiton bağlanma/kararlılık değişimlerinin dikkate alınmaması malzemelerin yasak enerji aralığında değişimler meydana getirmektedir. Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, düşük sıcaklık fotoluminesans ölçüm sonuçlarının daha güvenilir olduğu ve Cr katkısıyla numunelerin bant enerji aralık değerlerinde herhangi bir değişim olmadığı sonucunun daha doğru olduğu söylenebilir.

Şekil 3.34'ten görüldüğü gibi katkısız ZnO mikroçubuklar 3,287 eV, 3,219 eV ve 3,146 eV olmak üzere bant bölgesinde üç keskin pik sergilemektedirler. Bu pikler daha

sıkı bağılı eksitonlara (more tightly bound excitons) karşılık gelebilir ve bu pikler arasındaki LO fonon enerji değerleri ~ 72 meV'dir (Reynolds vd., 1999). ZnO mikroçubuklara yapılan Cr katkısıyla, bu piklerin tamamen kaybolduğu görüldü. Diğer taraftan, 430 ile 650 nm arasında bütün numunelerde gözükken yapılı yeşil lüminesans bandının varlığı, yapıda istemsiz olarak Cu safsızlıklarının olduğunu göstermektedir. Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubuklara benzer olan bu davranış, ZnO mikroçubukları elde etmek için kullanılan $ZnCl_2$ tuzundan ileri geldiği düşünülmektedir. Fakat daha önce tartışılan XRD, EDS ve XPS spektrumlarında bu tür Cu safsızlıklarına rastlanmadı. Katkısız ZnO mikroçubuklar ile kıyaslandığında, artan Cr katkısının yeşil lüminesans bandının şiddetini artırdığı görülmektedir. Benzer bir davranış Wang ve arkadaşları tarafından Cr katkılı ZnO nanomalzemelerde gözlemlendi (Wang vd., 2009). Bilindiği gibi yeşil lüminesans bandı iç kusurlar olan çinko boşluk, çinko arayer, oksijen boşluk ve oksijen arayer kusurlarına atfedilmektedir. Böylece Cr miktarının artmasıyla yeşil lüminesans bant şiddetinin artması, yukarıda bahsedilen kusurların sayısında artış olduğunu göstergesidir ve Şekil 3.23 ile Şekil 3.24'te sırasıyla tartışılan katkısız ve Cr katkılı ZnO mikroçubukların XPS sonuçlarıyla uyum içindedir. Ayrıca oluşan bu iç kusurlarla Cr atomları arasında oluşabilen bazı kompleksler de lüminesans şiddetinde artışa sebebiyet verebilir.



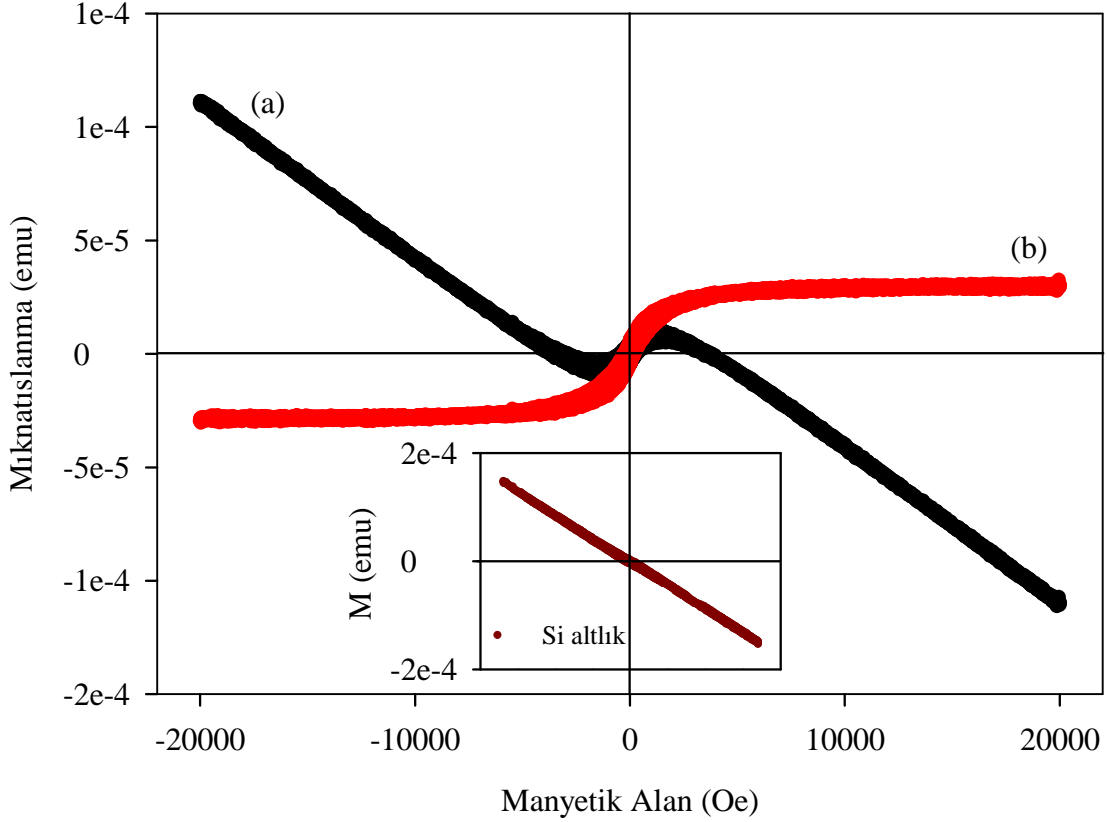
Şekil 3.34. Katkısız, % 2, % 4 ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında alınan fotoluminesans spektrumları

3.6. Cu ve Mn Katkılı ZnO Nanoçubuklar ile Cr Katkılı ZnO Mikroçubukların Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

Şekil 3.35(a)-(b), sırasıyla katkısız ZnO nanoçubukların Si altlık etkisi çıkarılmadan önce ve çıkarıldıktan sonra elde edilen oda sıcaklık M-H eğrilerini göstermektedir. Ayrıca Şekil 3.35'in iç kısmında verilen silisyum altlığının M-H eğrisinin diyamanyetik yapıda olduğu görülmektedir. Tüm numunelerin diyamanyetik altlık etkisi çıkarma işlemi, M-H eğrilerinin yüksek alan bölgesinde var olan lineer kısmın eğimi yardımıyla Denklem (51) kullanılarak yapıldı.

$$M_{num} = M_{top} - \chi H \quad (51)$$

Burada M_{top} , ölçülen toplam mıknatıslanma değeri, M_{num} altlık etkisi çıkarılan numunenin mıknatıslanma değeri, H uygulanan manyetik alan ve χ ise, M-H eğrilerinin yüksek alan bölgesinden hesaplanan alınganlık değeridir.

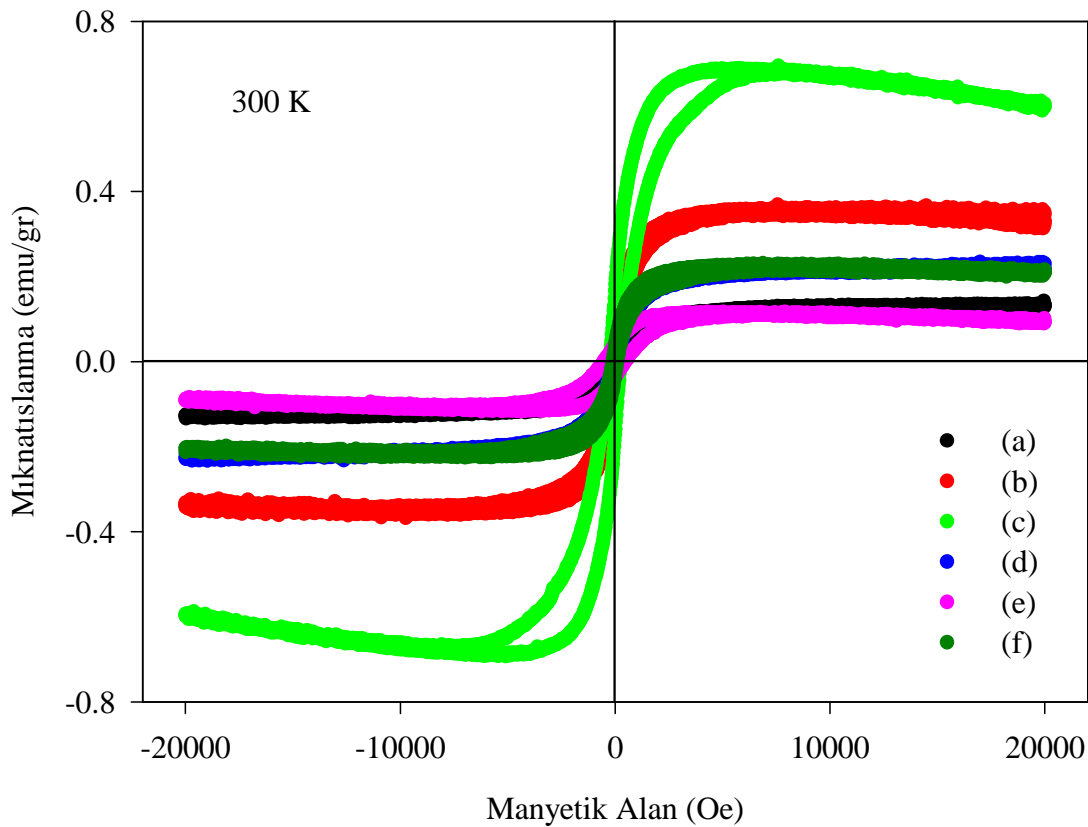


Şekil 3.35. Katkısız ZnO nanoçubukların (a) Si altlık etkisi çıkarılmadan önce ve (b) Si altlık etkisi çıkarıldıktan sonra elde edilen M-H eğrileri. Ayrıca Si altlığın ölçülen M-H eğrisi iç kısımda verildi

Katkısız ZnO, 500, 600, 700 °C'de 8 saat ve 700 °C'de 16 ile 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların 300 K'de ölçülen M-H eğrileri, Şekil 3.36'da verildi. Hem katkısız hemde Cu katkılı ZnO nanoçubukların oda sıcaklık ferromanyetizmi sergilediği gözlemlendi. Katkısız ZnO numunesinin sergilediği ferromanyetik davranışın kökeninin manyetik moment taşıyan kusurlardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Coey, 2005). Daha önce ele alınan düşük sıcaklık PL ölçümlerinde, istemsiz olarak katkısız ZnO numunesinde dahi gözükten Cu atomlarının Zn atomları yerine yer değiştirmeli olarak girmesi neticesinde Cu iyonları arasında oluşan ferromanyetik etkileşme, katkısız ZnO'in oda sıcaklık ferromanyetizmi sergilemesinin bir diğer nedeni olarak sıralanabilir. Benzer

bir ferromanyetik davranış, Ghosh ve arkadaşları tarafından üretilen K-katkılı ZnO numunelerinde katkısız ZnO nanoteller için elde edildi (Ghosh vd., 2011). Katkısız ZnO'nun 210 Oe'lik mıknatıslığı giderici (H_c) alan, 0,02 emu/g'lık kalıcı mıknatıslanma (M_r) ve 0,13 emu/g'lık doyum mıknatıslanma değerine (M_s) sahip olduğu tespit edildi. Buna karşın, 500 °C'de 8 saat tavlanan ZnO:Cu nanoçubukların M_s ve M_r değerleri sırasıyla, 0,35 emu/g ve 0,05 emu/g'a artış gösterdi. Tavlama sıcaklığının 500 °C'den 600 °C'ye artmasıyla beraber ise, M_s önemli bir şekilde artış gösterdi ve 0,61 emu/g'lık maksimum değere ulaştı. Bu artış, Zn_i , V_o ve V_{Zn} gibi iç kusurların konsantrasyonlarındaki artıştan kaynaklanabilir. Vakum ortamında tavlama işleminin bu tür kusurların oluşturulması için etkili bir yöntem olduğu çok iyi bilinmektedir. Ayrıca tavlama işleminin yanı sıra, Cu katkısının da iç kusur oluşumuna katkı sağlamaktadır (Zhang vd., 2001) ve bu durum daha önce incelenen PL sonuçlarıyla uyum içindedir. Mıknatıslanma değerindeki artışın bir diğer muhtemel nedeni ise, Cu/Zn+O atomik oranının 600 °C'de tavlanan ZnO:Cu numunesi için diğer numunelerle kıyaslandığında daha düşük değerde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. EDS sonuçlarından görüldüğü gibi, Cu'nun ZnO içindeki çözünürlüğü 600 °C tavlama sıcaklığı için % 1'lik değer altındadır (% 0,64). Oysa diğer tüm Cu katkılı ZnO nanoçubuklarda Cu/Zn+O atomik oranı % 1'in üzerindedir. Bilindiği gibi Cu konsantrasyonunun artmasıyla, komşu örgü konumlarını işgal eden Cu atomları sayısında artış olmakta ve bu durum antiferromanyetik yönelimi meydana getirmektedir. Sonuç olarak Cu-Cu iyonları arasında oluşan antiferromanyetik düzen baskın hale gelmekte ve ferromanyetizmi kötüleştirilmektedir (Kim vd., 2010). Benzer bir davranış, Cho ve arkadaşları tarafından yapılan ZnO:Cu çalışmasında gözlemlendi. Cu konsantrasyonunun % 1'lik değerine kadar M_s değeri artarken, % 1 ve üzerindeki değerlerde ise M_s değerinde azalma meydana geldi (Cho vd., 2004). Ayrıca Sudakar ve arkadaşları, $x < 1$ değeri için $Zn_{1-x}Cu_xO$ ince filmlerinde ferromanyetik davranış gözlerken, $x > 1$ değeri için ise, ferromanyetizmin önemli ölçüde kötüleştiğini tespit ettiler (Sudakar vd., 2007). Bu çalışmada, 500 ve 600 °C tavlama sıcaklıkları ile kıyaslandığında, 700 °C'de 8 saat tavlanan ZnO:Cu nanoçubukların M_s değerinin önemli ölçüde azaldığı görüldü. Bu azalmanın nedeni, ara yerlerde bulunan çinko atomlarının hareketliliğine ve yok olmasına atfedilebilir. Diğer iç kusurlar ile kıyaslandığında, ZnO yapısında oluşan Zn_i kusurlarının en hareketli kusurlar olduğu ve bu kusurların ferromanyetik davranışı iyileştirdiği teorik çalışmalardan bilinmektedir (Sluiter vd., 2005). 700 °C'de 8 saat tavlama ile, arayer Zn atomları

potansiyel bariyerini aşmak için yeterince enerjiye sahip olurlar ve tekrar eski örgü konumlarına geri dönerler. Böylece yüksek sıcaklıklarda tavlanan ZnO:Cu numunelerinde oluşan Zn_i kusurlarının sayısında azalma meydana gelir ve bu da, M_s değerinin azalmasına yol açar. Tablo 3.4'te görüldüğü gibi, 700 °C'de 16 saat tavlanan ZnO:Cu nanoçubukların M_s değeri 0,10 emu/g'lık en düşük değerde olmasına karşın, bütün numuneler içerisinde en büyük H_c değerine sahiptir. Diğer taraftan, 700 °C'de 24 saat tavlanan ZnO:Cu nanoçubukların M_s değeri ise 0,21 emu/g'a artmaktadır ve bu değer, 700 °C'de 8 saat tavlanan ZnO:Cu numunelerinin M_s değerine yakındır. Böylece 700 °C'lik sıcaklıkta uzun süre tavlamanın ZnO:Cu numunelerinin manyetik özelliklerini çok önemli ölçüde değiştirmediği sonucuna varılabilir. Benzer bir davranış, Co katkılı ZnO nanokristal örnekte, tavlama süresinin manyetik özellikler üzerine etkisinin incelendiği çalışmada gözlemlendi (Bhatti vd., 2006).



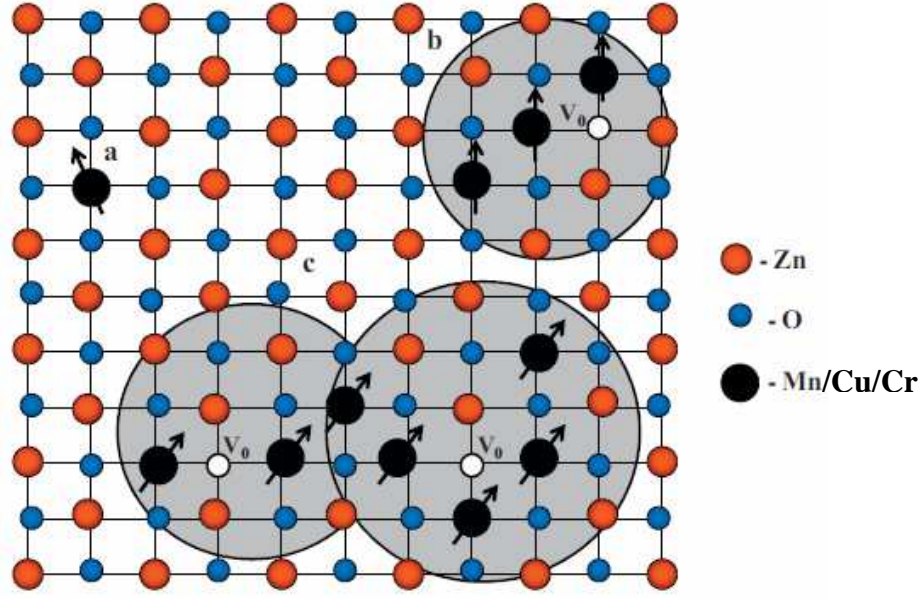
Şekil 3.36. (a) Katkısız ZnO, (b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C'de 8 saat ile 700 °C'de (e) 16 saat ve (f) 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların 300 K'de ölçülen M-H eğrileri

Cu katkılı ZnO nanoçubuklarda görülen ferromanyetizmin kökeni konusunda birçok olasılık sıralanabilir. Bu olasılıklardan ilki, metalik Cu kümeleridir. Cu atomlarının kendisinin diyamanyetik özellik gösterdiği bilinmektedir. Ayrıca bakırın ikili bileşiklerinden, CuO fazı 230 K'lık Neel sıcaklığına sahip antiferromanyetik bir fazdır. Bir diğer faz olan Cu₂O fazı ise diyamanyetik özellik sergilemektedir (Kopylov ve Sergeev, 2008; Wei vd., 2005). Dahası, metalik Cu ve bakır oksite ilişkin fazlar XRD ve XPS sonuçlarında gözlenmedi. Böylece Cu katkılı ZnO nanoçubuklarda gözlenen ferromanyetizm, Cu'a ait ikincil fazlardan ve metalik Cu'dan kaynaklandığı söylenemez. Bu çalışmadaki ZnO:Cu numunelerinde gözlenen yüksek sıcaklık ferromanyetizmin nedenlerinden birinin, Zn⁺² iyonları ile yer değiştiren Cu⁺² iyonları arasındaki ferromanyetik etkileşmeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ferromanyetizmin kökenini daha iyi anlamak için Cu iyonlarının elektronik konfigürasyonunu incelemek önem arz etmektedir. Cu atomları nötr durumda en dış kabuğunun elektronik konfigürasyonu 3d¹⁰4s¹ şeklindedir. Böylece Cu⁺¹ ve Cu⁺²'nin sırasıyla 3d¹⁰4s⁰ ve 3d⁹4s⁰ konfigürasyonlarına sahip olması beklenir. 3d¹⁰ konfigürasyonunda, bütün d elektronları çiftlenmiştir ve bu yüzden Cu⁺¹ iyonları herhangi bir manyetik momente sahip değildirler. Diğer taraftan, 3d⁹ konfigürasyonundaki Cu⁺² iyonlarının ise bir tane çiftlenmemiş elektronu vardır ve bu, ½'lik spin açısız momentumuna yol açar. Sonuç olarak Cu atomu başına net manyetik moment yani $M = 1,73 \mu_B$ olur ($M = g\mu_B \sqrt{S(S+1)}$; $g = 2$, $S = 1/2$) (Tiwari vd., 2008). Böylece Cu⁺² iyonlarının yapı içerisinde varlığı, ferromanyetizm açısından Cu⁺¹'e göre daha yararlıdır. XPS sonuçlarından görüldüğü gibi, Cu atomları ZnO yapısının içerisinde +2 valans durumundadır ve bu durum ZnO:Cu numunelerinde görülen oda sıcaklık ferromanyetizminin nedenlerinden birini açıklamaktadır.

Ayrıca ZnO:Cu nanoçubuklarda gözlenen ferromanyetizmin bir diğer nedeni ise özden gelen bir etkidir. Daha önce ele alınan PL sonuçlarında, katkısız ZnO nanoçubuklar ile kıyaslandığında Cu katkılı ZnO numunelerinin önemli ölçüde iç kusurlara (V_o , Zn_i ve V_{Zn}) sahip olduğu görüldü. Literatüre göre; manyetik katyonlar, iç kusurlar ve taşıyıcılar arasındaki etkileşmeler, bağlı manyetik polaronları (BMP) oluştururlar ve bu BMP'ler oda sıcaklık ferromanyetizmin kökenini açıklar. İlk kez Coey ve arkadaşları tarafından öne sürülen BMP modeline göre, V_o ve Zn_i gibi iç kusurlara eşlik eden elektronlar, hidrojen atom benzeri bir yapı oluştururlar ve hidrojenik yörünge yarıçapı r_H olan mesafeye hapsolürlar. Bağlı manyetik polaronlar, kusur yerine eşlik eden elektronlar ile elektronun yerleşen r_H yarıçapı içerisinde yer alan manyetik katyonlar (Cu⁺², Mn⁺², Cr⁺³

gibi) arasındaki ferromanyetik değiş-tokuş etkileşmesiyle meydana gelirler. Bağlı manyetik polaronların üst üste gelmeye başlamasıyla tüm numune içerisinde sürekli bir BMP zinciri oluşur ve oluşan bu BMP zinciri ile ferromanyetik davranış elde edilir. Başka bir deyişle, s-d değiş-tokuş etkileşmesi vasıtasıyla oluşan ferromanyetik çiftlenim, BMP'lerin üst üste binmeye başlamasıyla meydana gelir ve bu üst üste binme, spin-split katkı bandının oluşmasına imkân verir. Kusur sayısının fazla olması, daha fazla sayıda yer işgal eden BMP'lerin oluşumuna katkıda bulunur. Böylece üst üste binen BMP'lerin sayısının artması ise ferromanyetizmi iyileştirdiği söylenebilir (Coey vd., 2005). Şematik olarak BMP'lerin oluşumu Şekil 3.37 ile verildi. ZnO örgüsüne giren manyetik iyonlar (a) ile verilen konumlarda farklı yönelimlere sahiptirler. (b) ile verilen durumda ise yalıtılmış bağlı manyetik polaronlar gözükmemektedir. Hem (a) hem de (b) ile verilen durumlar için ferromanyetizm söz konusu değildir. (c) ile verilen ve bağlı manyetik polaronların üst üste binmesi durumunda ise ferromanyetizm ortaya çıkmaktadır (Gopalakrishnan vd., 2010).

Enerji bant oluşumu açısından incelemek gerekirse, üst üste gelen bağlı manyetik polaronlar spin-split katkı bandını oluştururlar. Elektronlar, oluşan bu BMP katkı bandından Fermi seviyesindeki Cu^{+2} , (Mn^{+2} veya Cr^{+3}) iyonlarının işgal edilmemiş 3d durumlarının bulunduğu seviyeye transfer olurlar ve böylece ferromanyetizm ortaya çıkar (Lu vd., 2011). Ayrıca, V_o ve Zn_i gibi iç kusurların ana kristalin bant yapısında önemli değişikliğe sebep olduğu ve ferromanyetizme önemli katkı yaptığı teorik çalışmalardan bilinmektedir (Jaffe vd., 2005).

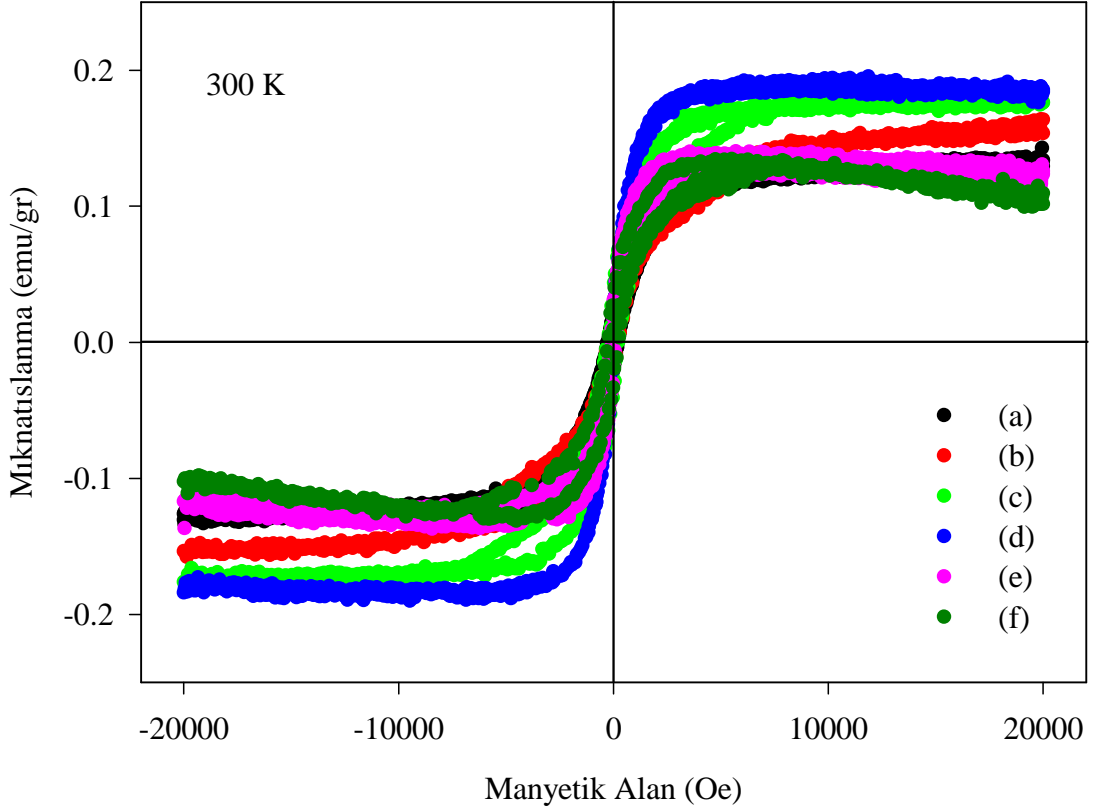


Şekil 3.37. Bağlı manyetik polaron diyagramı. (a) yalıtılmış manyetik iyon, (b) yalıtılmış bağlı manyetik polaron ve (c) üst üste binen bağlı manyetik polaronlar (Gopalakrishnan vd., 2010).

Şekil 3.38 (a)-(f) sırasıyla, katkısız ZnO, 500, 600, 700 °C'de 8 saat ve 700 °C'de 16 ile 24 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların 300 K'de ölçülen M-H eğrilerini göstermektedir. Katkısız ve tüm Mn katkılı ZnO nanoçubukların oda sıcaklığında ferromanyetik davranış sergilediği gözlemlendi. 500 °C ve 600 °C'de 8 saat tavlanan ZnO:Mn nanoçubukların M_s değerlerinin sırasıyla 0,16 emu/g ve 0,18 emu/g olarak Şekil 3.38'de bulundu ve Tablo 3.4'te verildi. Tavlama sıcaklığının 700 °C'ye artmasıyla, ZnO:Mn nanoçubukların doyum mıknatıslanmasının 0,19 emu/g'lık maksimum değere ulaştığı görüldü. Şekil 3.31'de ele alınan Mn katkılı ZnO nanoçubukların PL ölçümleri incelendiğinde, yeşil lüminesans bandının şiddetiyle doyum mıknatıslanma değerlerinin değişimleri arasında benzerlik olduğu görülmektedir. Yani V_o ve Zn_i gibi iç kusurların sayısının, Mn katkılı ZnO nanoçubukların ferromanyetizmi üzerinde önemli bir etkisi olmaktadır. Katkısız ZnO numunesiyle kıyaslandığında, 500 °C, 600 °C ve 700 °C'de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların M_s değerlerinin daha büyük olması, bu numunelerin daha fazla sayıda V_o ve Zn_i gibi iç kusurlara sahip olduğunun göstergesidir. Böylece artan kusur sayısının daha fazla sayıda BMP oluşturması muhtemel olacağı için, ferromanyetizmin iyileşmesi kaçınılmaz hal alır. Literatürde, Liu ve arkadaşları kimyasal buharda çökeltme yöntemiyle 750 °C, 850 °C ve 950 °C altlık sıcaklıklarında Mn katkılı ZnO nanotelleri elde ettiler. 750 °C ve 850 °C'de ürettikleri numunelerde paramanyetik

davranışa rastlarken, 950 °C'de elde edilen ZnO:Mn nanotellerde ise oda sıcaklığında ferromanyetik davranış sergilediğini gözlediler. Bu durumu, yüksek sıcaklıklarda tavlamanın daha fazla miktarda Mn^{+2} iyonunu Zn^{+2} iyonları yerine yerleşmesinin ve kusurların yapıda daha düzenli bir şekilde dağılmasının doyum miktatsızlanmasını artırmasına atfettiler (Liu vd., 2007). Bu tez çalışmasında, katkısız ve tüm Mn katkılı ZnO nanoçubuklarla kıyaslandığında, 700 °C'de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO numunesinin en küçük $M_r = 0,01$ emu/g ve $H_c = 36$ Oe değerlerine sahip olduğu gözlemlendi. Histerezis eğrisinin altında kalan alanın küçük olması, numunelerin yumuşak ferromagnetik özellik sergilediğinin bir göstergesidir (Jayakumar vd., 2006). Diğer taraftan, 700 °C'de 8 saat tavlanan ZnO:Mn nanoçubuklara göre, 16 ve 24 saat tavlanan numunelerin M_s değerleri sırasıyla 0,13 emu/g ve 0,11 emu/g'a azalmaktadır. Bu durum PL sonuçlarıyla uyum içindedir ve O_i , V_o gibi kusurların yeniden birleşme süreciyle sayılarında azalma meydana gelmesiyle açıklanabilir (Chen vd., 2006). Böylece kusur sayısının azalması (V_o) BMP'lerin sayısının azalmasına neden olacağı için ferromanyetizmde kötüleşme meydana gelir. Sharma ve arkadaşları katı hal tepkime yöntemiyle ürettikleri % 2 Mn katkılı ZnO bulk numunelerini % 90 Ar ve % 10 H_2 gazı içeren bir ortamda, 800 °C'de farklı sürelerde (1, 3 ve 5 saat) tavladılar. 1 saat tavlanan numuneyle kıyaslandığında 3 saat tavlanan $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$ numunesinin ferromanyetizmi iyileşme göstermesine karşın, 5 saat tavlanan numunesinin ferromanyetizminde kötüleşme meydana geldi. Bu kötüleşmenin nedenini uzun süre hidrojen gazı atmosferinde tavlamanın V_o kusurları çok fazla sayıda attıracağını ve bu kusurların da ferromanyetizmi kötüleştireceğine atfettiler (Sharma ve Varma, 2007).

Tüm Mn katkılı ZnO nanoçubuk numunelerinde maksimum M_s değeri, 700 °C'de 8 saat tavlanan numune için elde edildi (0,19 emu/g). Bu değer, Tablo 3.4'te görüldüğü gibi, 0,27 μ_B/Mn değerine karşılık gelmektedir. Fakat 0,27 μ_B/Mn değeri, serbest Mn^{+2} iyonunun ($S = 5/2$ ve $g = 2$) Mn^{+2} başına manyetik moment değeri olan 5,92 μ_B 'den çok küçüktür. Bu durum, komşu Mn iyonları arasında oluşan ferromanyetik - antiferromanyetik etkileşmeler arasındaki yarışa atfedilmektedir. Mn^{+2} - Mn^{+2} iyonları arasında baskın olan antiferromanyetik etkileşmelerden dolayı ferromanyetik etkileşmelerde azalma meydana gelir ve bu, Mn iyonunun miktatsızlanma değerinin teorik değerinden küçük olmasıyla sonuçlanır (Zhang vd., 2007).



Şekil 3.38. (a) Katkısız ZnO, (b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C’de 8 saat ile 700 °C’de (e) 16 saat ve (f) 24 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların 300 K’de ölçülen M-H eğrileri

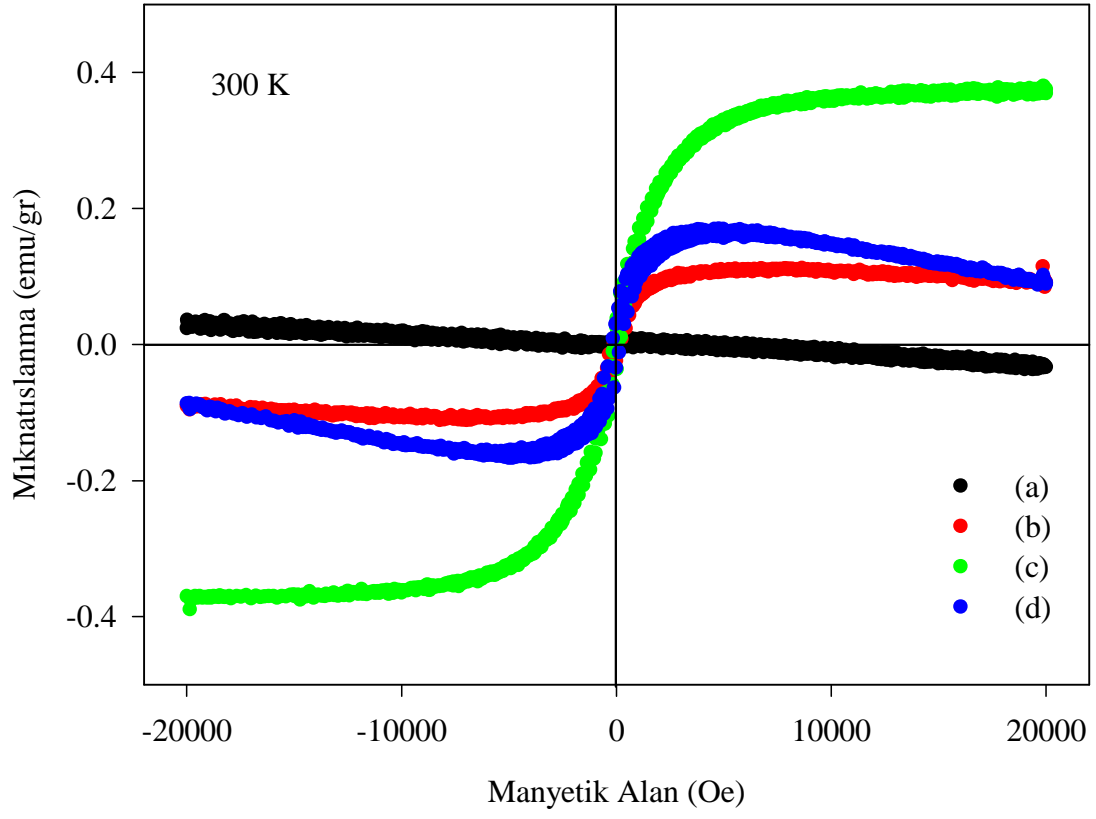
Mn katkılı ZnO nanoçubuklarda gözlenen ferromanyetizmin kaynağını belirlemek için bazı olası durumlar değerlendirildi. Bu olasılıklardan ilki kendisi antiferromanyetik düzenlenmeye sahip olan metalik Mn kümeleridir ($T_N = 100$ K). Başka bir olası durum MnO, MnO₂, Mn₂O₃ ve Mn₃O₄ gibi ikincil fazların meydana gelmesidir. Ancak MnO, MnO₂ ve Mn₂O₃ fazlarının sırasıyla 116, 92 ve 76 K’lik Neel sıcaklıklarına sahip olup antiferromanyetik özellik gösterdikleri ve Mn₃O₄ fazının ise 43 K’lik Curie sıcaklığına sahip ferromanyetik bir faz olduğu bilinmektedir (Cong vd., 2006; Hou vd., 2007). XRD ve XPS sonuçlarına bakıldığında Mn atomlarının ZnO yapısı içerisine yerdeğiştirmeli bir şekilde girdiği anlaşıldı ve metalik kümeler ile ikincil fazlara ait herhangi bir bulguya rastlanmadı. Böylece Mn katkılı ZnO nanoçubuklarda gözlenen ferromanyetizmin kaynağının metalik Mn’dan ve Mn’a ait ikincil fazlardan da kaynaklanmadığı anlaşıldı. Bu çalışmadaki ZnO:Mn nanoçubuklarda gözlenen yüksek sıcaklık ferromanyetizminin, Şekil 3.37’de görülen ve daha önce ZnO:Cu nanoçubuklar için bahsedilen BMP modelinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Vakum atmosferinde tavlama işleminin ZnO nanoçubukların ferromanyetizmi üzerine olan etkilerini araştırmak için, ZnO nanoçubuklar 700 °C'de 24 saat vakum atmosferinde tavlandı ve sonuçlar Tablo 3.4'te listelendi. Tablo 3.4'ten görüldüğü gibi, 700 °C'de 24 saat tavlama işleminin nanoçubukların M_s değerlerinde artış meydana getirdiği tespit edildi. Bu durum, vakum atmosferinde uzun süre tavlamanın ZnO numunesinde V_o , Zn_i gibi iç kusurların oluştuğunun ispatıdır. Ayrıca vakumda tavlama işleminin Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubuklara olan etkisi dikkatle incelendiğinde, ferromanyetizmde meydana gelen iyileşmenin vakumda tavlama işleminin yanı sıra sırasıyla Cu ve Mn katkılarından kaynaklandığı Tablo 3.4'den de açıkça görülmektedir. Bu sonuçlar daha önce incelenen PL sonuçlarıyla uyum içindedir.

Şekil 3.39, katkısız, % 2, % 4 ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların 300 K'de ölçülen M-H eğrilerini göstermektedir. Buhar fazında taşınım yöntemiyle büyütülen ZnO nanoçubukların aksine, ZnO mikroçubukların diyamanyetik davranış sergilediği görüldü. Benzer bir diyamanyetik davranış, Bhargava ve arkadaşları tarafından sol-jel yöntemiyle üretilen Cr katkılı ZnO numunelerinde, katkısız ZnO nanoparçacıklar için elde edildi (Bhargava vd., 2011). Diğer taraftan Wang ve arkadaşları ise kimyasal banyoda çökeltme yöntemiyle ürettikleri ZnO nanoçubuklar için paramanyetik davranışa rastladılar (Wang vd., 2009). Böylece farklı üretim yönteminin ve elde edilen farklı morfolojilerin numunenin manyetik özellikleri üzerine önemli etkisi olduğu görülmektedir. % 2, % 4 ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların ferromanyetik olduğunu gösteren histerezis çevrimleri oda sıcaklık M-H ölçümlerinden görüldü. Tablo 3.4'te listelendiği gibi, % 2 Cr katkılı ZnO mikroçubuklara ait M_s , M_r ve H_c değerleri sırasıyla 0,10 emu/g, 0,02 emu/g ve 148 Oe olduğu tespit edildi. Cr katkı konsantrasyonunun % 4'e artmasıyla, M_s değeri 0,38 emu/g değerine artarken, M_r ve H_c değerinde ise çok önemli bir değişim meydana gelmedi. Artan Cr katkısıyla ferromanyetizmde meydana gelen bu iyileşme, ZnO yapısı içerisine giren artan sayıdaki Cr atomlarının daha fazla sayıda iç kusurların oluşumuna yol açarak daha fazla sayıda BMP oluşumuna neden olmaktadır. BMP'lerin sayısının artması ise ferromanyetizmin iyileşmesine katkı sağladığı bilinmektedir (Zhu vd., 2011). % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların M_r ve H_c değerleri sırasıyla 0,04 emu/g ve 201 Oe olmasına karşın, M_s değerinin ise 0,10 emu/g olduğu tespit edildi. % 4 Cr katkılı ZnO numunesi ile kıyaslandığında % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların M_s değerinde meydana gelen bu azalma, ZnO yapısı içerisinde artan Cr konsantrasyonuyla daha kısa mesafelerde oluşan Cr^{+3} - Cr^{+3} antiferromanyetik etkileşmelerinin daha baskın hale gelmesinden

kaynaklanmaktadır (Liu vd., 2011). Şekil 3.34'te ele alınan PL ölçümlerinde, % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların en yüksek yeşil bant emisyonuna ve dolayısıyla en fazla iç kusura (V_o , Zn_i , V_{Zn}) sahip olduğu görüldü. Buna karşın % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların ferromanyetizminde kötüleşme meydana geldiği tespit edildi. Literatürde bu durum, V_o gibi iç kusurların sayısının çok fazla olması, antiferromanyetik davranışı tetikleyerek ferromanyetik davranışta azalma oluşturması şeklinde yorumlanmaktadır (Xu vd., 2011).

ZnO:Cr mikroçubuklarda gözlenen ferromanyetizm için olası durumlardan biri metalik Cr kümeleri ve kroma ait bileşiklerdir. Fakat bilindiği gibi metalik Cr ($T_N = 311$ K) ve Cr_2O_3 ($T_N = 308$ K), $ZnCr_2O_4$ ($T_N = 12,5$ K) gibi kroma ait fazlar antiferromanyetik karaktere sahiptirler (Li vd., 2008). Fakat diğer krom fazlarının aksine, CrO_2 fazı 386 K Curie sıcaklığına sahip ferromanyetik bir fazdır (Liu vd., 2007). Bununla beraber XRD ve XPS sonuçlarına bakıldığında metalik Cr ve krom fazlarına ait herhangi bir bulguya rastlanmadı. Böylece oda sıcaklık ferromanyetizminin yukarıda bahsedilen metalik Cr kümelerinden veya krom fazlarından kaynaklandığı söylenemez. ZnO:Cr mikroçubuklarda gözlenen ferromanyetizmin kökeninin, ZnO:Cu ve ZnO:Mn nanoçubuklarda da kendini gösteren BMP modelinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca Cr 3d ve O 2p spin momentleri arasında oluşan değiş-tokuş etkileşmelerinin de ferromanyetizme katkısının olduğunu ortaya koyan teorik çalışmalar mevcuttur (Chu vd. 2007).

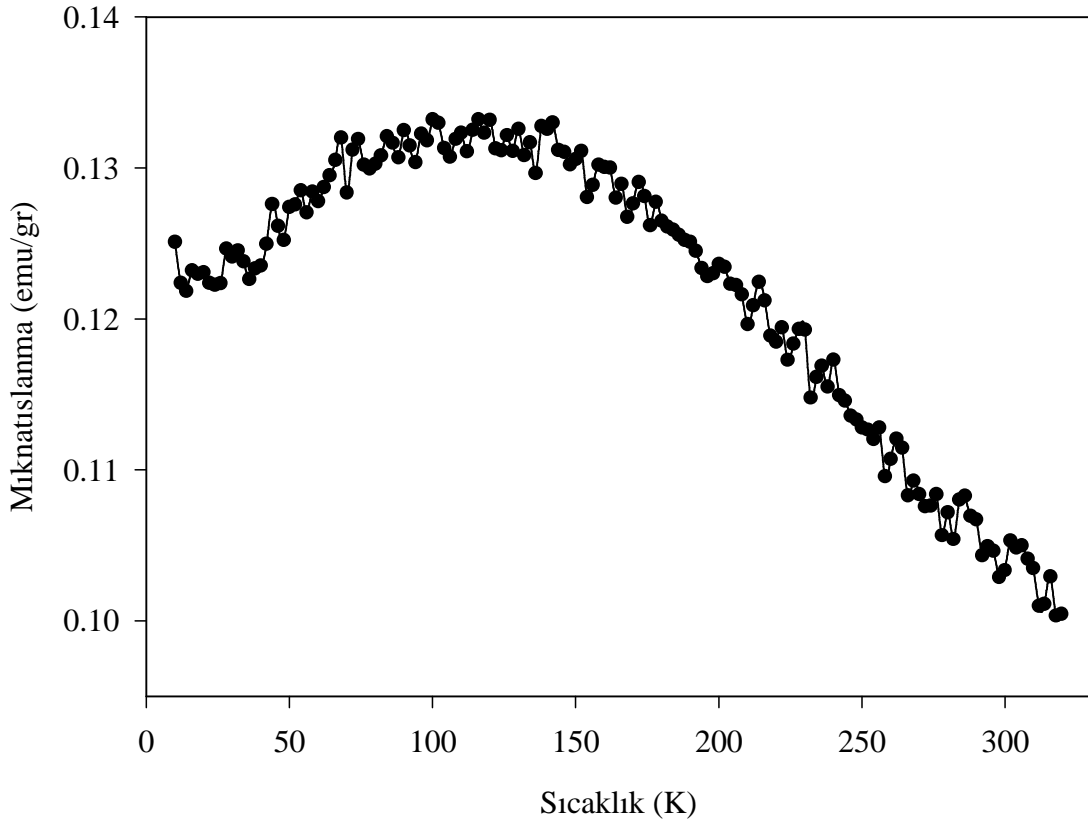


Şekil 3.39. Katkısız, % 2, % 4 ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların 300 K’de ölçülen M-H eğrileri

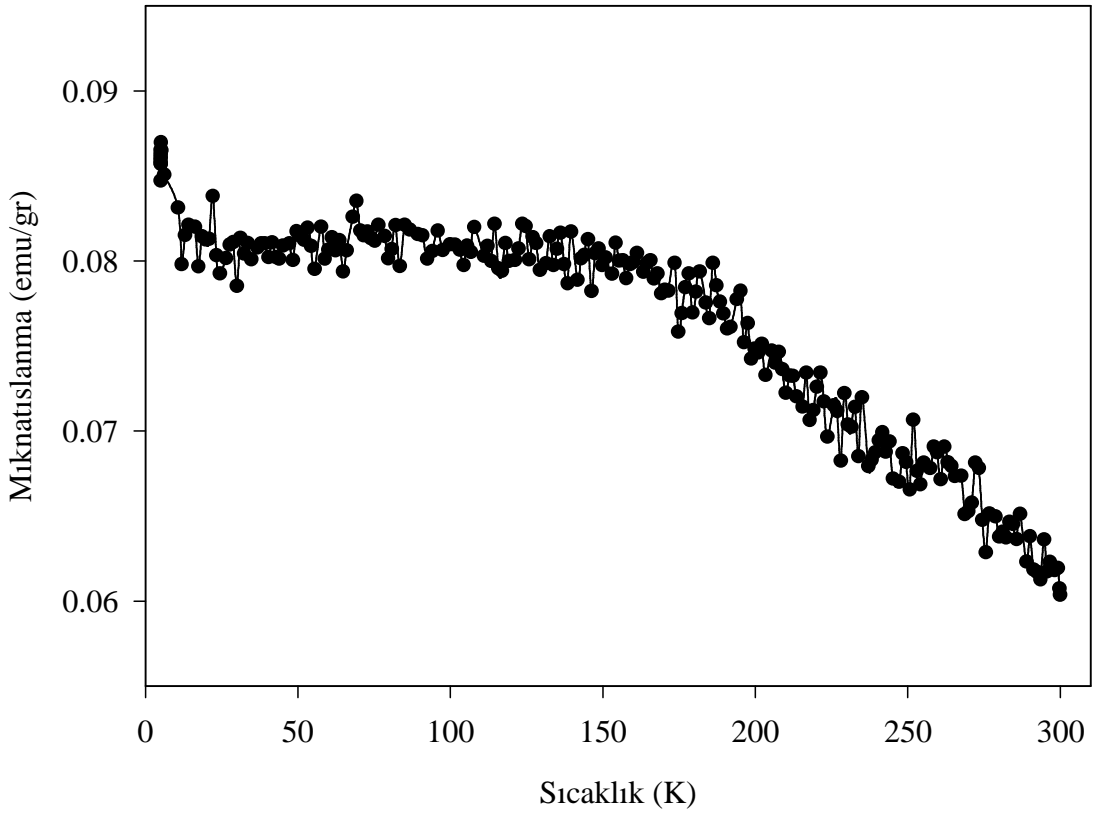
Tablo 3.4. Katkısız ZnO, ZnO:Cu, ZnO:Mn nanoçubuklar ile ZnO:Cr mikroçubukların manyetik parametreleri

Numune	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Tavlama Süresi (saat)	Mıknatıslanma Parametreleri				
			M_s (emu/g)	$M_s(\mu_B/Cu$ veya Mn)	M_r (emu/g)	$M_r(\mu_B/Cu$ veya Mn)	H_c (Oe)
ZnO nanoçubuk	-	-	0,13	-	0,02	-	210
ZnO nanoçubuk	700	24	0,15	-	0,01	-	24
ZnO:Cu nanoçubuklar	500	8	0,35	0,47	0,05	0,07	81
	600	8	0,61	1,39	0,16	0,36	250
	700	8	0,23	0,31	0,02	0,03	85
	700	16	0,10	0,14	0,04	0,05	492
	700	24	0,21	0,26	0,04	0,05	103
ZnO:Mn nanoçubuklar	500	8	0,16	0,17	0,03	0,03	242
	600	8	0,18	0,16	0,04	0,03	246
	700	8	0,19	0,27	0,01	0,01	36
	700	16	0,13	0,17	0,02	0,03	103
	700	24	0,11	0,12	0,03	0,03	237
ZnO:Cr mikroçubuklar	Cr katkı miktarı (%)		Mıknatıslanma Parametreleri				
			M_s (emu/g)	$M_s(\mu_B/Cr)$	M_r (emu/g)	$M_r(\mu_B/Cr)$	H_c (Oe)
	2		0,10	0,14	0,02	0,03	148
	4		0,38	0,22	0,03	0,02	143
6		0,10	0,03	0,04	0,01	201	

Şekil 3.40 ve Şekil 3.41, sırasıyla 700 °C'de 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubuklar ile 700 °C'de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların M-T eğrilerini göstermektedir. Ölçümler 500 Oe sabit manyetik alan altında ve 10 ile 300 K sıcaklık aralığında elde edildi. Her iki grafikte elde edilen eğrilerin azalan ölçüm sıcaklığıyla artan mıknatıslanma değerlerine sahip oldukları gözlemlendi. Bilindiği gibi Curie sıcaklığı, mıknatıslanma değerinin sıfır olduğu durumda M-T eğrisinin sıcaklık eksenini dik olarak (dM/dT maksimum) kestiği noktaya karşılık gelmektedir. Bu M-T verilerine dayanılarak, ZnO:Cu ve ZnO:Mn numunelerinin Curie sıcaklığının oda sıcaklığının üzerinde olduğunu söylemek mümkündür. Fakat ölçümlerde kullanılan VSM sistemi oda sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda ölçüm alamadığı için Curie sıcaklığının tam değeri tespit edilemedi. Literatürde oda ve üzeri Curie sıcaklık değerlerine sahip Cu ve Mn katkılı ZnO çalışmaları mevcuttur ve bu çalışmalar, bizim verilerimizle uyum içindedirler (Shukla, 2009; Sharma vd., 2007).

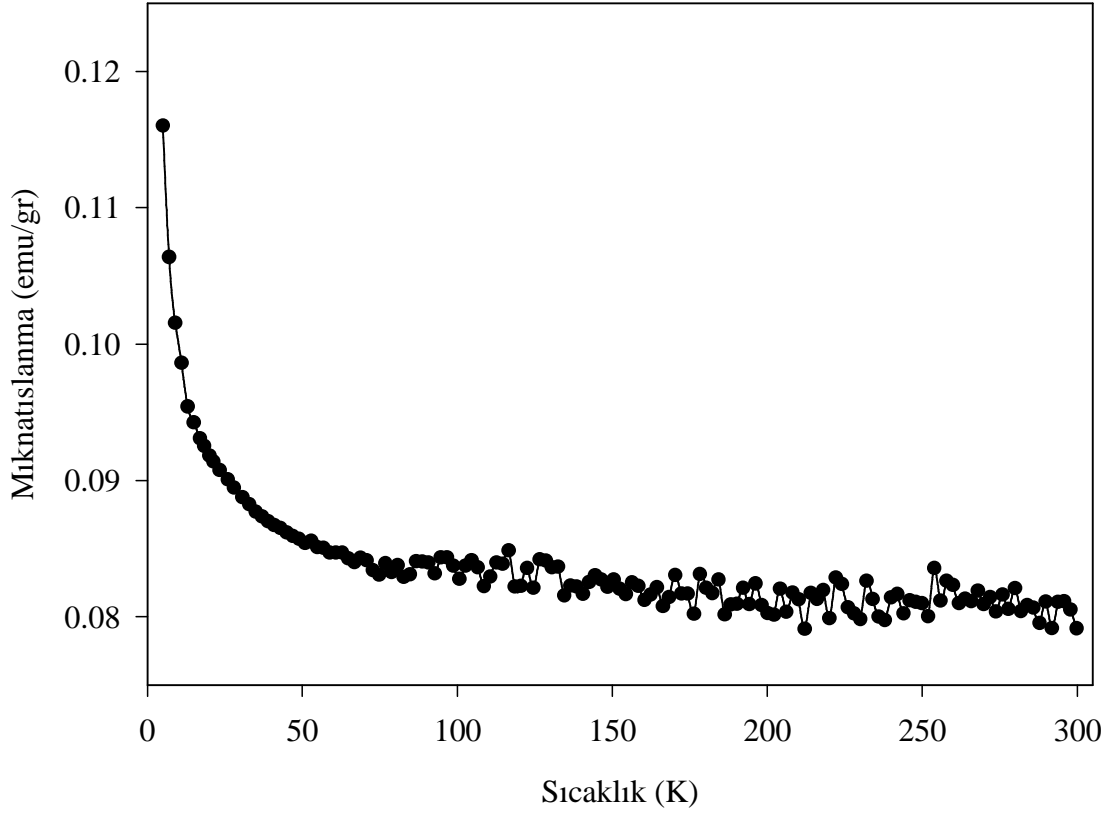


Şekil 3.40. 700 °C'de 24 saat tavlanan Cu katkılı ZnO nanoçubukların 500 Oe manyetik alan altında ölçülen M - T eğrisi



Şekil 3.41. 700 °C’de 8 saat tavlanan Mn katkılı ZnO nanoçubukların 500 Oe manyetik alan altında ölçülen M - T eğrisi

% 4 Cr katkılı ZnO mikroçubukların M-T eğrisi ise Şekil 3.42’de verildi. Ölçümler 500 Oe sabit manyetik alan altında ve 10 ile 300 K sıcaklık aralığında alındı. ZnO:Cr numunesi 70 K’den büyük sıcaklıklarda lineer bir davranış sergilerken, 70 K’den düşük sıcaklıklarda ise belirgin bir manyetik faz geçişi göstermeyen ve mıknatıslanma değerinde keskin artış sergileyen konkav bir eğri görülmektedir. Jin ve arkadaşları, manyetik sputtering (saçtırma) yöntemiyle Cr katkılı ZnO ince filmleri ürettiler ve benzer bir M-T eğrisi elde ettiler. M-T eğrisinde düşük sıcaklıklarda gözüken konkav davranış, genellikle lokalize taşıyıcı rejiminde ortaya çıkmaktadır ve Weiss ortalama-alan teorisinden önemli derecede farklılık göstermektedir (Jin vd., 2010). Bu sonuçlara dayanarak, % 4 Cr katkılı ZnO mikroçubukların Curie sıcaklığının oda sıcaklığının üzerinde olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 3.42. % 4 Cr katkılı ZnO mikroçubukların 500 Oe manyetik alan altında ölçülen M - T eğrisi

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada Cu ve Mn katkılı ZnO nanoçubuklar ile Cr katkılı ZnO mikroçubukların bazı yapısal, optik ve manyetik özellikleri incelendi.

Elde edilen katkısız ZnO nano ve mikroçubukların polikristal ve hekzagonal yapıda olduğu görüldü. XRD kırınım desenlerinden, tavlama sıcaklık ve süresine bakılmaksızın Cu ve Mn difüzyonu ile hekzagonal yapının bozulmadığı ve (002) tercihli yönelimin korunduğu görüldü. Ayrıca tüm ZnO nanoçubuklarda Zn_2SiO_4 fazının yansıma düzlemlerine ait piklerin olduğu belirlendi. Fakat önemli ölçüde baskın olan fazın hekzagonal ZnO fazı olduğu tespit edildi. Cr katkılı ZnO mikroçubuklarda artan Cr katkısının, (002) tercihli yönelimde herhangi bir değişikliğe neden olmadığı, c örgü parametre değerinde ise azalmaya yol açtığı bulundu.

XRC ölçümlerinden, katkısız ZnO nanoçubukların FWHM değeri $3,36^\circ$ olarak elde edildi. Ayrı ayrı Cu, Mn difüzyonu ve tavlama işlemiyle FWHM değerlerinin önemli ölçüde büyüdüğü ve XRC pik şiddetlerinin azaldığı belirlendi.

SEM fotoğraflarından, ZnO:Cu ve ZnO:Mn nanoçubukların yaklaşık 100 nm çap değerine ve 4 μm gibi özdeş uzunluklara sahip olduğu görüldü. ZnO mikroçubukların ise birkaç mikrometre çapında, hekzagonal yapıda büyüdüğü tespit edildi. Cr katkısının artmasıyla, özellikle % 4 ve % 6 Cr katkılı numunelerin daha yoğun ve daha küçük çubuk çaplarına sahip olduğu belirlendi.

EDS analizlerinden, katkılanan ZnO nano ve mikroçubuklarda Cu, Mn ve Cr katkı atomlarının varlığı gözlemlendi. Elementel haritalama sonuçlarından ise Zn, O ve Cu/Mn elementlerinin numuneler içerisinde homojen olarak dağıldığı görüldü.

XPS analizleri, katkı atomlarının başarılı bir şekilde ZnO nano ve mikroçubukların yapısı içerisine yerdeğiştirmeli Cu^{+2} , Mn^{+2} ve Cr^{+3} olarak girdiğini gösterdi. Ayrıca O 1s yüksek çözünürlü XPS sonuçlarından, sırasıyla katkısız ZnO nano ve mikro çubuklar için $A_M/A_T = 0,21$ ve $A_M/A_T = 0,34$ olarak hesaplandı. ZnO:Cu, ZnO:Mn ve ZnO:Cr numuneleri için ise bu oranlar sırasıyla 0,32, 0,36 ve 0,37 olarak bulundu. Bu durum, V_o ve Zn_i gibi iç kusurların ZnO:Cu, ZnO:Mn ve ZnO:Cr numunelerinde daha fazla olduğunu belirtmektedir.

Katkısız ZnO nanoçubukların 10 K ölçüm sıcaklığında alınan fotoluminesans spektrumundan görülen yapılı luminesans bandı, yapıda istemsiz olarak Cu atomlarının

olduğunun göstergesidir. Fakat numunelerimizde aynı spektral bölgede oluşan bu bant, iç kusurlardan oluşan yapısız yeşil lüminesans bandı maskeleymektedir. ZnO:Cu, ZnO:Mn ve ZnO:Cr nano ve mikroçubukların fotolüminesans sonuçlarında görülen bu bandın şiddetinin, hem tavlama hem de katkı işlemleriyle arttığı görüldü. Bu durum, bu numunelerde daha fazla iç kusurun var olduğunun göstergesidir.

Geçirgenlik eğrilerinden, katkısız ZnO mikroçubukların % 20 civarında geçirgenliğe sahip olduğu görüldü. Katkısız numunenin yasak enerji aralık değeri 3,26 eV olarak bulundu. Cr katkı miktarının % 6'ya artmasıyla yasak enerji aralığı 3,15 eV'ye azaldığı tespit edildi. Fakat 10 K sıcaklığında ölçülen fotolüminesans ölçümlerinden, katkısız, % 2, % 4 ve % 6 Cr katkılı ZnO mikroçubukların yasak enerji aralık değerinin önemli bir değişim göstermediği görüldü. Tauc eğri analiz yönteminin, elektron-delik etkileşmelerini dikkate almaması nedeniyle, ZnO gibi eksitonik bağlanma enerjisine sahip numunelere uygulanması doğru değildir. Dolayısıyla fotolüminesans ölçümlerinde bulunan sonuçların daha doğru olduğu söylenebilir.

Manyetik ölçümlerden, katkısız ve tüm Cu, Mn katkılı ZnO nanoçubukların oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösterdiği tespit edildi. Ayrıca kimyasal püskürtme yöntemiyle elde edilen katkısız ZnO mikroçubuklar oda sıcaklığında diyamanyetik özellik sergilerken, Cr katkılı ZnO mikroçubukların ise ferromanyetik davranışa sahip oldukları belirlendi. ZnO:Cu, ZnO:Mn ve ZnO:Cr numunelerinde görülen oda sıcaklığı ferromanyetizminin kökeni BMP modeli ile açıklandı.

5. ÖNERİLER

Katkısız ve geçiş elementi katkılı ZnO yarıiletken bileşiklerinde gözlenen ferromanyetizmin kaynağı hala tartışılmaktadır. Örneklerde gözlenen ferromanyetizmin doğasını açıklamak için, teorik ve deneysel çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Ayrıca, son yıllarda geçiş elementi olmayan katkı atomlarının (C, In, N ve B gibi) ZnO'nun yapısı içerisine girmesiyle, örneklerin oda sıcaklığının üzerinde Curie sıcaklıklarına sahip olduğu bazı literatür çalışmalarında mevcuttur. Bu çalışmalarda, hem geçiş elementi hem de geçiş elementi olmayan katkılama işlemiyle elde edilen ferromanyetik davranışın kökeninin iç kusurlar tarafından oluşturulduğu öne sürülmektedir.

Buhar fazında taşınım yöntemi ile üretilen ZnO nanoçubuklara C, In, N ve B elementleri katkısı yapılarak, örneklerin yapısal optik ve manyetik özellikleri incelenebilir. Ayrıca örneklerin pozitron yok olma spektrum (PAS) ölçümleri alınarak, büyüme ve katkı sürecinde oluşan iç kusurlar hakkında daha detaylı bilgi edinilebilir. Bu kusurlar yardımıyla ise örneklerde gözlenen ferromanyetizmin kaynağı açığa kavuşturulabilir. Ayrıca durum yoğunluğu (density of states) hesaplamaları yapılarak deneysel sonuçlar, teorik açıdan desteklenebilir.

Ayrıca buhar fazında taşınım yöntemiyle ZnO örnekler farklı altlıklar üzerinde büyütülebilir ve büyüme mekanizması, yapısal (XRD, FESEM) ve optik ölçümler (Fotoluminesans) yapılarak açığa kavuşturulabilir.

6. KAYNAKLAR

- Ajimsha, R.S., Das, A.K., Singh, B.N., Misra, P. ve Kukreja, L.M., 2011. Correlation Between Electrical and Optical Properties of Cr:ZnO Thin Flms Grown by Pulsed Laser Deposition, Physica B, 406, 4578-4583.
- Ashfold, M.N.R., Doherty R.P., Ndifor-Angwafor, N.G., Riley, D.J. ve Sun, Y., 2007. The Kinetics of The Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures, Thin Solid Films, 515, 8679-8683.
- Bacaksiz, E., Aksu, S., Yılmaz, S., Parlak, M. ve Altunbaş, M., 2010. Structural, Optical and Electrical Properties of Al-Doped ZnO Microrods Prepared by Spray Pyrolysis, Thin Solid Films, 518, 4076-4080.
- Bang, S., Lee, S., Park, J., Park, S., Ko, Y., Choi, C., Chang, H., Park, H. ve Jeon, H., 2011. The Effects of Post-Annealing on The Performance of ZnO Thin Film Transistors, Thin Solid Films, 519, 8109-8113.
- Baruah, S., Thanachayanont, C. ve Dutta, J., 2008. Growth of ZnO Nanowires on Nonwoven Polyethylene Fibers, Sci. Technol. Adv. Mater., 9, 025009-025016.
- Baxter, J.B., Walker, A.M., Ommering, K.V. ve Aydil, E.S., 2006. Synthesis and Characterization of ZnO Nanowires and Their Integration into Dye-sensitized Solar Cells, Nanotechnology, 17, S304-S312.
- Bhargava, R., Sharma, P.K., Chawla, A.K., Kumar, S., Chandra, R., Pandey, A.C. ve Kumar, N., 2011. Variation in Structural, Optical and Magnetic Properties of $Zn_{1-x}Cr_xO$ ($x = 0.0, 0.10, 0.15, \text{ and } 0.20$) Nanoparticles: Role of Dopant Concentration on Non-saturation of Magnetization, Mater. Chem. Phys., 125, 664-671.
- Bhatti, K.P., Kundu, S., Chaudhary, S., Kashyap, S.C. ve Pandya, D.K., 2006. Observation of Room Temperature Ferromagnetism in Nanocrystalline ZnO:Co System, J. Phys. D: Appl. Phys., 39, 4909-4914.
- Biswas, M., 2010. Growth and Characterisation of ZnO Nanostructures: Excitonic Properties and Morphology, Ph.D. Thesis, Dublin City University, IRELAND.
- Biswas, M., McGlynn, E. ve Henry, M.O., 2009. Carbothermal Reduction Growth of ZnO Nanostructures on Sapphire-comparisons between Graphite and Activated Charcoal Powders, Microelectron. J., 40, 259-261.
- Biswas, M., McGlynn, E., Henry, M.O., McCann, M. ve Rafferty, A., 2009. Carbothermal Reduction Vapor Phase Transport Growth of ZnO Nanostructures: Effects of Various Carbon Sources, J. Appl. Phys., 105, 094306-094311.
- Bunn, C.W., 1935. The Lattice-Dimensions of Zinc Oxide, Proc. Phys. Soc. London, 47, 835-842.

- Byrne, D., Allah, R.F., Ben, T., Robledo, D.G., Twamley, B., Henry, M.O. ve McGlynn, E., 2011. Study of Morphological and Related Properties of Aligned Zinc Oxide Nanorods Grown by Vapor Phase Transport on Chemical Bath Deposited Buffer Layers, Cryst. Growth Des., 11, 5378-5386.
- Byrne, D., Herklotz, F., Henry, M.O. ve McGlynn, E., 2012. Unambiguous Identification of The Role of A Single Cu Atom in The ZnO Structured Green Band, J. Phys. Condens. Matter, 24, 215802-215806.
- Byrne, D., McGlynn, E., Kumar, K., Biswas, M., Henry, M.O. ve Hughes, G., 2010. A Study of Drop-Coated and Chemical Bath-Deposited Buffer Layers for Vapor Phase Deposition of Large Area, Aligned, Zinc Oxide Nanorod Arrays, Cryst. Growth Des., 10, 2400-2408.
- Can, M.M., Shah, S.I., Doty, M.F., Haughn, C.R. ve Firat, T., 2012. Electrical and Optical Properties of Point Defects in ZnO Thin Films, J. Phys. D: Appl. Phys., 45, 195104-195114.
- Chakraborti, D., Narayan, J. ve Prater, J.T., 2007. Room Temperature Ferromagnetism in $Zn_{1-x}Cu_xO$ Thin Films, Appl. Phys. Lett., 90, 062504-062506.
- Chang, C.Y. ve Kai, F., 1994. GaAs High Speed Devices Physics Technology and Circuit Applications, John Wiley & Sons Inc., New York, 1 s.
- Chen, Z.Q., Maekawa, M., Kawasuso, A., Sakai, S. ve Naramoto, H., 2006. Annealing Process of Ion-Implantation-Induced Defects in ZnO: Chemical Effect of The Ion Species, J. Appl. Phys., 99, 093507-093511.
- Cho, C.-R., Hwang, J.-Y., Kim, J.-P., Jeong, S.-Y., Jang, M.-S., Lee, W.-J. ve Kim, D.-H., 2004. Ferromagnetism of Heteroepitaxial $Zn_{1-x}Cu_xO$ Films Grown on n-GaN Substrates, Jpn. J. Appl. Phys., 43, L1383- L1386.
- Chu, D.W., Zeng, Y.P. ve Jiang, D.L., 2007. Synthesis and Growth Mechanism of Cr-Doped ZnO Single-Crystalline Nanowires, Solid State Commun., 143, 308-312.
- Coe, J.M.D., 2005. d^0 Ferromagnetism, Solid State Sci., 7, 660-667.
- Coe, J.M.D., Venkatesan, M. ve Fitzgerald, C.B., 2005. Donor Impurity Band Exchange in Dilute Ferromagnetic Oxides, Nat. Mater., 4, 173-179.
- Cong, C.J., Liao, L., Liu, Q.Y., Li, J.C. ve Zhang, K.L., 2006. Effects of Temperature on The Ferromagnetism of Mn-Doped ZnO Nanoparticles and Mn-Related Raman Vibration, Nanotechnology, 17, 1520-1526.
- Deng, H., Russell, J.J., Lamb, R.N. ve Jiang, B., 2004. Microstructure Control of ZnO Thin Films Prepared by Single Source Chemical Vapor Deposition, Thin Solid Films, 458, 43-46.
- Dietl, T., 2002. Ferromagnetic Semiconductors, Semicond. Sci. Technol., 17, 377-392.
- 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.
- Dingle, R., 1969. Luminescent Transitions Associated with Divalent Copper Impurities and the Green Emission from Semiconducting Zinc Oxide, Phys. Rev. Lett., 23, 579-581.

- Dong, H., Sun, L., Xie, W., Zhou, W., Shen, X. ve Chen, Z., 2010. Facile Synthesis and Ultraviolet Lasing Properties of ZnO Microtubes, J. Phys. Chem. C, 114, 17369-17373.
- Du, Y. ve Zeng, F., 2011. Annealing Effects on The Cathodoluminescence Properties of Individual ZnO Nanowire, Mater. Lett., 65, 2238-2240.
- Duchemin S., Bougnot, J. ve Kaka, M., 1986. Crystallographic and Morphological Characterization of Sprayed CdZnS Thin Films, Thin Solid Films, 136, 289-298.
- Dulub, O., Boatner, L.A. ve Diebold, U., 2002. STM Study of The Geometric and Electronic Structure of ZnO(0 0 0 1)-Zn, (0 0 0 $\bar{1}$)-O, (1 0 $\bar{1}$ 0), and (1 1 $\bar{2}$ 0) Surfaces, Surf. Sci., 519, 201-217.
- Elliott, R.J., 1957. Intensity of Optical Absorption by Excitons, Phys. Rev., 108, 1384-1389.
- Fang, F., Zhao, D.X., Zhang, J.Y., Shen, D.Z., Lu, Y.M., Fan, X.W., Li, B.H. ve Wang, X.H., 2007. Growth of Well-Aligned ZnO Nanowire Arrays on Si Substrate, Nanotechnology, 18, 235604-235608.
- 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.
- Fragala, M.E., Aleeva, Y. ve Malandrino, G., 2010. ZnO Nanorod Arrays Fabrication Via Chemical Bath Deposition: Ligand Concentration Effect Study, Superlattices Microstruct., 48, 408-415.
- Fu, M., Li, Y., Wu, S., Lu, P., Liu, J. ve Dong, F., 2011. Sol-gel Preparation and Enhanced Photocatalytic Performance of Cu-doped ZnO Nanoparticles, Appl. Surf. Sci., 258, 1587- 1591.
- Fukumura, T., Yamada, Y., Toyosaki, H., Hasegawa, T., Koinuma, H. ve Kawasaki, M., 2004. Exploration of Oxide-Based Diluted Magnetic Semiconductors Toward Transparent Spintronics, Appl. Surf. Sci., 223, 62-67.
- Furdyna, J.K., 1988. Diluted Magnetic Semiconductors, J. Appl. Phys., 64, R29-R64.
- Gaarenstroom, S.W. ve Winograd, N., 1977. Initial and Final State Effects in The ESCA Spectra of Cadmium and Silver Oxides, J. Chem. Phys., 67, 3500-3506.
- Gao, X.D., Li, X.M. ve Yu, W.D., 2005. Rapid Preparation, Characterization and Photoluminescence of ZnO Films by A Novel Chemical Method, Mater. Res. Bull., 40, 1104-1111.
- Garces, N.Y., Wang, L., Bai, L., Giles, N.C., Halliburton, L.E. ve Cantwell, G., 2002. Role of Copper in The Green Luminescence From ZnO Crystals, Appl. Phys. Lett., 81, 622-624.
- Ghosh, S., Khan, G.G., Das, B. ve Mandal, K., 2011. Vacancy-induced Intrinsic d^0 Ferromagnetism and Photoluminescence in Potassium Doped ZnO Nanowires, J. Appl. Phys., 109, 123927-123932.
- Gopalakrishnan, N., Balakrishnan, L., Srimathy, B., Kumar, M.S. ve Balasubramanian, T., 2010. Vacancy-Mediated Room-Temperature Ferromagnetism in $Zn_{1-x}Mn_xO$ Thin Films, Phys. Status Solidi A, 207, 2180-2184.

- Grabowska, J., Meaney, A., Nanda, K.K., Mosnier, J.-P., Henry, M.O., Duclère, J.-R. ve McGlynn, E., 2005. Surface Excitonic Emission and Quenching Effects in ZnO Nanowire/nanowall Systems: Limiting Effects on Device Potential, Phys. Rev. B, 71, 115439-115445.
- Greene, L.E., Law, M., Tan, D.H., Montano, M., Goldberger, J., Somorjai, G. ve Yang, P., 2005. General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds, Nano Lett., 5, 1231-1236.
- He, H., Lao, C.S., Chen, L.J., Davidovic, D. ve Wang, Z.L., 2005. Large-Scale Ni-Doped ZnO Nanowire Arrays and Electrical and Optical Properties, J. Am. Chem. Soc., 127 16376-16377.
- Heo, Y.W., Kaufman, M., Pruessner, K., Norton, D.P., Ren, F., Chisholm, M.F. ve Fleming, P.H., 2002. Optical Properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ Nanorods Using Catalysis-driven Molecular Beam Epitaxy, Solid State Electron., 47, 2269-2273.
- Herng, T.S., Lau, S.P., Yu, S.F., Yang, H.Y., Wang, L., Tanemura, M. ve Chen, J.S., 2007. Magnetic Anisotropy in The Ferromagnetic Cu-doped ZnO Nanoneedles, Appl. Phys. Lett., 90, 032509-032511.
- Hook, J.R ve Hall H.E., 1991. Solid State Physics, Secon Edition, John walley&Sons Ltd., England, 251 s.
- Hou, D.L., Ye, X.J., Meng, H.J., Zhou, H.J., Li, X.L., Zhen, C.M. ve Tang, G.D., 2007. Magnetic Properties of Mn-doped ZnO Powder and Thin Films, Mater. Sci. Eng. B, 138, 184-188.
- Hu, Y.M., Hsu, C., Wang, C.Y., Lee, S.S., Chiou, J.W., Han, T.C., Chen, G.J., Chou, W.Y. ve Chang, J., 2010. Formation and Identification of Secondary Oxide Phases in co-sputtered ZnO:Cr Films, Thin Solid Films, 518, 2916-2919.
- Iijima, S., 1991. Helical Microtubules of Graphitic Carbon, Nature, 354, 56-58.
- Jaffe, J.E., Droubay, T.C. ve Chambers, S.A., 2005. Oxygen Vacancies and Ferromagnetism in $Co_xTi_{1-x}O_{2-x-y}$, J. Appl. Phys., 97, 073908-073913.
- Jayakumar, O.D., Salunke, H.G., Kadam, R.M., Mohapatra, M., Yaswant, G. ve Kulshreshtha, S.K., 2006. Magnetism in Mn-doped ZnO Nanoparticles Prepared by A co-precipitation Method, Nanotechnology, 17, 1278-1285.
- Jayanthi, K., Chawla, S., Joshi, A.G., Khan, Z.H. ve Kotnala, R.K., 2010. Fabrication of Luminescent, Magnetic Hollow Core Nanospheres and Nanotubes of Cr-Doped ZnO by Inclusive Coprecipitation Method, J. Phys. Chem. C, 114, 18429-18434.
- Jin, C.G., Gao, Y., Wu, X.M., Cui, M.L., Zhuge, L.J., Chen, Z.C. ve Hong, B., 2010. Structural and Magnetic Properties of Transition Metal Doped ZnO films, Thin Solid Films, 518, 2152-2156.
- Jin, Y., Cui, Q., Wen, G., Wang, Q., Hao, J., Wang, S. ve Zhang J., 2009. XPS and Raman Scattering Studies of Room Temperature Ferromagnetic ZnO:Cu, J. Phys. D: Appl. Phys., 42, 215007-215010.

- Jin, Z., Fukumura, T., Kawasaki, M., Ando, K., Saito, H., Yoo, Y.Z., Murakami, M., Matsumoto, Y., Hasegawa, T. ve Koinuma, H., 2001. High Throughput Fabrication of Transition-Metal-Doped Epitaxial ZnO Thin Films: A Series of Oxide-Diluted Magnetic Semiconductors and Their Properties, Appl. Phys. Lett., 78, 3824-3826.
- Kane, M.H., 2007. Investigation of The Suitability of Wide Bandgap Dilute Magnetic Semiconductors for Spintronics, Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, USA.
- Khan, Z.A. ve Ghosh, S., 2011. Robust Room Temperature Ferromagnetism in Cu Doped ZnO Thin Films, Appl. Phys. Lett., 99, 042504-041506.
- Khanna, S.N., Rao, B.K., Jena, P. ve Knickelbein, M., 2003. Ferrimagnetism in Mn₇ Cluster, Chem. Phys. Lett., 378, 374-379.
- Kim, C.O., Kim, S., Oh, H.T., Choi, S.-H., Shon, Y., Lee, S., Hwang, H.N. ve Hwang, C.-C., 2010. Effect of Electrical Conduction Properties on Magnetic Behaviors of Cu-Doped ZnO Thin Films, Physica B, 405, 4678-4681.
- Kittel, C., 1996. Introduction to Solid State Shysics, Seventh Edition, John Wiley & Sons Inc, New York, 98 s.
- Kizler, P., He, J., Clarke, D.R. ve Kenway, P.R., 1996. Structural Relaxation Around Substitutional Cr³⁺ Ions in Sapphire, J. Am. Ceram. Soc., 79, 3-11.
- Klingshirn, C., 2007. ZnO: From Basics Towards Applications, Phys. Status Solidi B, 244, 3027-3028.
- Klingshirn, C.F., 2006. Semiconductor Optics, 3rd Ed., Springer, Berlin, 2006, 109 s.
- Kohan, A.F., Ceder, G., Morgan, D. ve Van de Walle, C.G., 2000. First-Principles Study of Native Point Defects in ZnO, Phys. Rev. B, 61, 15019-15027.
- Kopylov, V.B. ve Sergeev, E.V., 2008. Thermoemission of Singlet Oxygen and Chemical Structure of Copper Oxides, Russ. J. Gen. Chem., 78, 1111-1117.
- Kuhnert, R. ve Helbig, R., 1981. Vibronic Structure of The Green Photoluminescence Due to Copper Impurities in ZnO, J. Lumin., 26, 203-206.
- Kumar, P., Singh, J., Parashar, V., Singh, K., Tiwari, R.S., Srivastava, O.N., Ramam, K. ve Pandey, A.C., 2012. Investigations on Structural, Optical and Second Harmonic Generation in Solvothermally Synthesized Pure and Cr-Doped ZnO Nanoparticles, CrystEngComm, 2012, 14, 1653-1658.
- Lan, C.J., Tsay, J.S., Lo, C.K., Lin, C.A., He, J.H. ve Chung, R.J., 2010. Cr-Doped ZnO Prepared by Electrochemical Deposition, J. Electrochem. Soc., 157, D559-D563.
- Law, M., Greene, L.E., Johnson, J.C., Saykally, R. ve Yang, P., 2005. Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells, Nat. Mater., 4, 455-459.
- 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.

- Li, C., Fang, G., Su, F., Li, G., Wu, X. ve Zhao, X., 2006. Synthesis and Photoluminescence Properties of Vertically Aligned ZnO Nanorod-Nanowall Junction Arrays on A ZnO-Coated Silicon Substrate, Nanotechnology, 17, 3740-3744.
- Li, L., Liu, H., Luo, X., Zhang, X., Wang, W., Cheng, Y. ve Song, Q., 2008. Ferromagnetism in Polycrystalline Cr-doped ZnO films: Experiment and Theory, Solid State Commun., 146, 420-424.
- Liang, W.Y. ve Yoffe, A.D., 1968. Transmission Spectra of ZnO Single Crystals, Phys. Rev. Lett., 20, 59-62.
- Liu, C.H., Zapien, J.A., Yao, Y., Meng, X.M., Lee, C.S., Fan, S.S., Lifshitz, Y. ve Lee, S.T., 2003. High-Density, Ordered Ultraviolet Light-Emitting ZnO Nanowire Arrays, Adv. Mater., 15, 838-841.
- Liu, H., Zhang, X., Li, L., Wang, Y.X., Zheng, R.K., Ringer, S.P., Zhang, B. ve Zhang, X.X., 2007. Role of Point Defects in Room-Temperature Ferromagnetism of Cr-Doped ZnO, Appl. Phys. Lett., 91, 072511-072513.
- Liu, J.J., Wang, K., Yu, M.H. ve Zhou, W.L., 2007. Room-Temperature Ferromagnetism of Mn Doped ZnO Aligned Nanowire Arrays with Temperature Dependent Growth, J. Appl. Phys., 102, 024301-024307.
- Liu, Y., Yang, Y., Yang, J., Guan, Q., Liu, H., Yang, L., Zhang, Y., Wang, Y., Wei, M., Liu, X., Fei, L. ve Cheng, X., 2011. Intrinsic Ferromagnetic Properties in Cr-Doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductors, J. Solid State Chem., 184, 1273-1278.
- Liu, Y.P., Guo, Y., Li, J.Q., Trunk, M., Kuznetsov, A.Y., Xu, J.B., Mei, Z.X. ve Du, X.L., 2011. Temperature Dependence of Surface Plasmon Mediated Near Band-Edge Emission from Ag/ZnO Nanorods, J. Opt., 13, 075003-075007.
- Look, D.C., Farlow, G.C., Reunchan, P., Limpijumng, S., Zhang, S.B. ve Nordlund, K., 2005. Evidence for Native-Defect Donors in n-Type ZnO, Phys. Rev. Lett., 95, 225502-225505.
- Look, D.C., Reynolds, D.C., Hemsley, J.W., Jones, R.L. ve Sizelove, J.R., 1999. Production and Annealing of Electron Irradiation Damage in ZnO, Appl. Phys. Lett., 75, 811-813.
- Lormand, C., 1925. Industrial Production of Synthetic Methanol, Ind. Eng. Chem., 17, 430-432.
- Lu, J.J., Lin, T.C., Tsai, S.Y., Mo, T.S. ve Gan, K.J., 2011. Structural, Magnetic and Transport Properties of Ni-Doped ZnO Films, J. Magn. Magn. Mater., 323, 829-832.
- Matsumoto, Y., Murakami, M., Shono, T., Hasegawa, T., Fukumura, T., Kawasaki, M., Ahmet, P., Chikyow, T., Koshihara, S.Y. ve Koinuma, H., 2001. Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide, Science, 291, 854-856.

- McCarthy, E., Kumar, R.T.R., Doggett, B., Chakrabarti, S., O'Haire, R.J., Newcomb, S.B., Mosnier, J.-P., Henry, M.O. ve McGlynn, E., 2011. Effects of The Crystallite Mosaic Spread on Integrated Peak Intensities in $2\theta-\omega$ Measurements of Highly Crystallographically Textured ZnO Thin Films, J. Phys. D: Appl. Phys., 44, 375401-375406.
- McCluskey, M.D. ve Jokela, S.J., 2009. Defects in ZnO, J. Appl. Phys., 106, 071101-071113.
- Meyer, B.K., Alves, H., Hofmann, D.M., Kriegseis, W., Forster, D., Bertram, F., Christen, J., Hoffmann, A., Straßburg, M., Dworzak, M., Haboek, U. ve Rodina, A.V., 2004. Bound Exciton and Donor-Acceptor Pair Recombinations in ZnO, Phys. Status Solidi B, 241, 231-260.
- 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, 023904-023908.
- Minne, S.C., Manalis, S.R. ve Quate, C.F., 1995. Parallel Atomic Force Microscopy Using Cantilevers with Integrated Piezoresistive Sensors and Integrated Piezoelectric Actuators, Appl. Phys. Lett., 67, 3918-3920.
- Mofor, A.C., Bakın, A.S., Elshaer, A., Fuhrmann, D., Bertram, F., Hangleiter, A., Christen, J. ve Waag, A., 2007. Vapour Transport Growth of ZnO Nanorods, Appl. Phys. A, 88, 17-20.
- Morkoç, H. ve Özgür, Ü., 2009. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 4 s.
- Munekata, H., Zaslevsky, A., Fumagalli, P. ve Gambino, R.J., 1993. Preparation of (In,Mn)As/(Ga,Al)Sb Magnetic Semiconductor Heterostructures and Their Ferromagnetic Characteristics, Appl. Phys. Lett., 63, 2929-2931.
- Norton, D.P., Heo, Y.W., Ivill, M.P., Ip, K., Pearton, S.J., Chisholm, M.F. ve Steiner, T., 2004. ZnO:Growth, Doping & Processing, Mater. Today, 7, 34-40.
- Ohno, H., Shen, A., Matsukara, F., Oiwa, A., Endo, A., Katsumoto, S. ve Iye, Y., 1996. (Ga,Mn)As: A New Diluted Magnetic Semiconductor Based on GaAs, Appl. Phys. Lett., 69, 363-365.
- Omar, M.A., 1975. Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, Addison-Wesley, London, 156 s.
- Özgür, Ü., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S.J. ve Morkoc, H., 2005. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices, J. Appl. Phys., 98, 041301-041403.
- Pearton, S.J., Heo, W.H., Ivill, M., Norton, D.P. ve Steiner, T., 2004. Dilute Magnetic Semiconducting Oxides, Semicond. Sci. Technol., 19, R59-R74.
- Peter, Y.Y. ve Cardona, M., 2001. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties, 3rd Edition, Springer, Berlin, 74 s.

- Pradhan, A.K., Zhang, K., Mohanty, S., Dadson, J.B., Hunter, D., Zhang, J., Sellmyer, D.J., Roy, U.N., Cui, Y., Burger, A., Mathews, S., Joseph, B., Sekhar, B.R. ve Roul, B.K., 2005. High-Temperature Ferromagnetism in Pulsed-Laser Deposited Epitaxial (Zn,Mn)O Thin Films: Effects of Substrate Temperature, Appl. Phys. Lett., 86, 152511-152513.
- Qiu, J.H., Guo, M., Zhang, M. ve Wang, X.D., 2011. Density-Controlled Electrodeposition Growth of Zinc Oxide Nanorod Arrays, J. Nanosci. Nanotechnol., 11, 4957-4967.
- Rahmani, M.B., Keshmiri, S.H., Shafiei, M., Latham, K., Wlodarski, W., Plessis, J.D. ve Kalantar-Zadeh, K., 2009. Transition from n- to p-Type of Spray Pyrolysis Deposited Cu Doped ZnO Thin Films for NO₂ Sensing, Sens. Lett., 7, 1-8.
- Rashba, E.I. ve Sturge, M.D., 1982. Excitons, North-Holland Publishing Company, Netherlands, 83 s.
- Reddy, K.M., Benson, R., Hays, J., Thurber, A., Engelhard, M.H., Shutthanandan, V., Hanson, R., Knowlton, W.B. ve Punnoose, A., 2007. On The Room-Temperature Ferromagnetism of Zn_{1-x}Cr_xO Thin Films Deposited by Reactive co-sputtering, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91, 1496-1502.
- Ren, S., Fan, G., Qu, S. ve Wang, Q., 2011. Enhanced H₂ Sensitivity at Room Temperature of ZnO Nanowires Functionalized by Pd Nanoparticles, J. Appl. Phys., 110, 084312-084317.
- Reshchikov, M.A., Avrutin, V., Izyumskaya, N., Shimada, R., Morkoç, H. ve Novak, S.W., 2009. About The Cu-Related Green Luminescence Band in ZnO, J. Vac. Sci. Technol. B, 27, 1749-1754.
- Reynolds, D.C. ve Collins, T.C., 1981. Excitons Their Properties and Uses, Academic Press Inc., New York, 110 s.
- Reynolds, D.C., Look, D.C. ve Jogai, B., 2001. Fine Structure on The Green Band in ZnO, J. Appl. Phys., 89, 6189-6191.
- Reynolds, D.C., Look, D.C., Jogai, B., Jones, R.L., Litton, C.W., Harsch, W. ve Cantwell, G., 1999. Optical Properties of ZnO Crystals Containing Internal Strains, J. Lumin., 82, 173-176.
- Roberts, B.K., Pakhomov, A.B., Shutthanandan, V.S. ve Krishnan, K.M., 2005. Ferromagnetic Cr-doped ZnO for Spin Electronics Via Magnetron Sputtering, J. Appl. Phys., 97, 10D310-10D312.
- Ryu, Y.R., Lee, T.S., Lubguban, J.A., Corman, A.B., White, H.W., Leem, J.J., Han, M.S., Park, Y.S., Youn, C.J. ve Kim, W.J., 2006. Wide-Band Gap Oxide Alloy:BeZnO, Appl. Phys. Lett., 88, 052103-052104.
- Sarma, S.D., 2001. A New Class of Device Based on Electron Spin, Rather Than on Charge, May Yield The Next Generation of Microelectronics, Am. Sci., 89, 516-521.
- Sato, H., Kawamura, Y., Ogawaa, T., Murakami, Y., Ohsumi, H., Mizumaki, M. ve Ikeda, N., 2003. Critical Phenomena in Helical Magnet β -MnO₂: X-ray Magnetic Scattering Study, Physica B, 329, 757-758.

- Sato, K. ve Katayama-Yoshida H., 2000. Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductors, Jpn. J. Appl. Phys., 39, L555-L558.
- Sato, T., Suzuki, H., Kido, O., Kurumada, M., Kamitsuji, K., Kimura, Y., Kawasaki, H., Kaneko, S., Saito, Y. ve Kaito, C., 2005. Production of Transition Metal-Doped ZnO Nanoparticles by Using RF Plasma Field, J. Cryst. Growth, 275, e983-e987.
- Saunders, R.B., McGlynn, E. ve Henry, M.O., 2011. Theoretical Analysis of Nucleation and Growth of ZnO Nanostructures in Vapor Phase Transport Growth, Cryst. Growth Des., 11, 4581–4587.
- Saunders, R.B., McGlynn, E., Biswas, M. ve Henry, M.O., 2010. Thermodynamic Aspects of The Gas Atmosphere and Growth Mechanism in Carbothermal Vapour Phase Transport Synthesis of ZnO Nanostructures, Thin Solid Films, 518, 4578-4581.
- Schubert, E.F., 2006. Light-Emitting Diodes, Cambridge University Press, Second Edition, Cambridge, 98 s.
- Sharma, V.K. ve Varma, G.D., 2007. Oxygen Vacancies Induced Room Temperature Ferromagnetism in Hydrogenated Mn-Doped ZnO, J. Appl. Phys., 102, 056105-056107.
- Sharma, V.K., Xalxo, R. ve Varma, G.D., 2007. Structural and Magnetic Studies of Mn-Doped ZnO, Cryst. Res. Technol., 42, 34-38.
- Sheini, F.J., 2012. Chemical Solution Deposition of ZnO Nanostructure Films: Morphology and Substrate Angle Dependency, Ceram. Int., 38, 3649-3657.
- Shi, S.L., Li, G.Q., Xu, S.J., Zhao, Y. ve Chen, G.H., 2006. Green Luminescence Band in ZnO: Fine Structures, Electron-Phonon Coupling, and Temperature Effect, J. Phys. Chem. B, 110, 10475-10478.
- Shröder, P., Krüger, P. ve Johannes P., 1993. First-Principles Calculation of The Electronic Structure of The Wurtzite Semiconductors ZnO and ZnS, Phys. Rev. B, 47, 6971-6980.
- Shuang, D., Zhu, X.X., Wang, J.B., Zhong, X.L., Huang, G.J. ve He, C., 2011. The Influence of Mn Content on Luminescence Properties in Mn-Doped ZnO Films Deposited by Ultrasonic Spray Assisted Chemical Vapor Deposition, Appl. Surf. Sci., 257, 6085-6088.
- Shukla, G., 2009. Magnetic and Optical Properties of Epitaxial n-type Cu-doped ZnO Thin Films Deposited on Sapphire Substrates, Appl. Phys. A, 97, 115-118.
- 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, K.B., 2009. Room Temperature Ferromagnetism in Mn-Doped Dilute ZnO Semiconductor: An Electronic Structure Study Using X-Ray Photoemission, J. Alloys Compd., 477, 379-385.
- Singhal, R.K., Samariya, A., Xing, Y.T., Kumar, S., Dolia, S.N., Deshpande, U.P., Shripathi, T. ve Saitovitch, E.B., 2010. Electronic and Magnetic Properties of Co-Doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor, J. Alloys Compd., 496, 324-330.

- Sluiter, M.H.F., Kawazoe, Y., Sharma P., Inoue, A., Raju, A.R., Rout, C. ve Waghmare, U.V., 2005. First Principles Based Design and Experimental Evidence for A ZnO-Based Ferromagnet at Room Temperature, Phys. Rev. Lett., 94, 187204-187207.
- Sokolov, V.I. ve Kikoin, K.A., 1989. Excitons Bound to Impurities of 3d Elements in II-VI Compounds, Soviet Scientific Reviews, Harwood Academic Publisher, Netherlands, 122 s.
- Sudakar, C., Thakur, J.S., Lawes, G., Naik, R. ve Naik, V.M., 2007. Ferromagnetism Induced by Planar Nanoscale CuO Inclusions in Cu-Doped ZnO Thin Films, Phys. Rev. B, 75, 054423-054428.
- Sun, T., Qiu, J. ve Liang, C., 2008. Controllable Fabrication and Photocatalytic Activity of ZnO Nanobelt Arrays, J. Phys. Chem. C, 112, 715.
- Tiwari, A., Snure, M., Kumar, D. ve Abiade, J.T., 2008. Ferromagnetism in Cu-Doped ZnO films: Role of Charge Carriers, Appl. Phys. Lett., 92, 062509-062511.
- Tusche, C., Meyerheim, H.L. ve Kirschner, J., 2007. Observation of Depolarized ZnO(0001) Monolayers: Formation of Unreconstructed Planar Sheets, Phys. Rev. Lett., 99, 026102-026105.
- Ueda, K., Tabata, H. ve Kawai, T., 2001. Magnetic and Electric Properties of Transition-Metal-Doped ZnO films, Appl. Phys. Lett., 79, 988-990.
- Van de Walle, C.G., 2001. Defect Analysis and Engineering in ZnO, Physica B, 308, 899-903.
- Varshni, Y.P., 1967. Temperature Dependence of The Energy Gap in Semiconductors, Physica, 34, 149-154.
- Vogel, D., Krüger, P. ve Pollmann, J., 1995. Ab Initio Electronic-Structure Calculations for II-VI Semiconductors Using Self-Interaction-Corrected Pseudopotentials. Phys. Rev. B, 52, R14316-R14319.
- Wang, B., Iqbal, J., Shan, X., Huang, G., Fu, H., Yu, R. ve Yu, D., 2009. Effects of Cr-Doping on The Photoluminescence and Ferromagnetism at Room Temperature in ZnO Nanomaterials Prepared by Soft Chemistry Route, Mater. Chem. Phys., 113, 103-106.
- Wang, D., Park, S., Lee, Y., Eom, T., Lee, S., Lee, Y., Choi, C., Li, J. ve Liu, C., 2009, Epitaxial ZnMnO/ZnO Coaxial Nanocable, Cryst. Growth Des., 9, 2124-2127.
- Wang, J., Chen, W. ve Wang, M., 2008. Properties Analysis of Mn-Doped ZnO Piezoelectric Films, J. Alloys Compd., 449, 44-47.
- Wang, J.B., Huang, G.J., Zhong, X.L., Sun, L.Z., Zhou, Y.C. ve Liu, E.H., 2006. Raman Scattering and High Temperature Ferromagnetism of Mn-Doped ZnO Nanoparticles, Appl. Phys. Lett., 88, 252502-252504.
- Wang, R.C. ve Lin, H.Y., 2011. Cu Doped ZnO Nanoparticle Sheets, Mater. Chem. Phys., 125, 263-266.
- Wang, X., Xu, J.B., Cheung, W.Y., An, J. ve Ke, N., 2007. Aggregation-Based Growth and Magnetic Properties of Inhomogeneous Cu-Doped ZnO Nanocrystals, Appl. Phys. Lett., 90, 212502-212504.

- Wang, X.B., Li, D.M., Zeng, F. ve Pan, F., 2005. Microstructure and Properties of Cu-Doped ZnO Films Prepared by Dc Reactive Magnetron Sputtering, J. Phys. D: Appl. Phys., 38, 4104-4108.
- Wang, X.B., Song, C., Geng, K.W., Zeng, F. ve Pan, F., 2007. Photoluminescence and Raman Scattering of Cu-Doped ZnO Films Prepared by Magnetron Sputtering, Appl. Surf. Sci., 253, 6905-6909.
- Wang, Z.L. ve Song, J.H., 2007. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays, Science, 312, 242-246.
- Wei, M., Braddon, N., Zhi, D., Midgley, P.A., Chen, S.K., Blamire, M.G. ve MacManus-Driscoll, J.L., 2005. Room Temperature Ferromagnetism in Bulk Mn-Doped Cu₂O, Appl. Phys. Lett., 86, 72514-72514.
- Wei, X.Q., Man, B.Y., Liu, M., Xue, C.S., Zhuang, H.Z. ve Yang, C., 2007. Blue Luminescent Centers and Microstructural Evaluation by XPS and Raman in ZnO Thin Films Annealed in Vacuum, N₂ and O₂, Physica B, 388, 145-152.
- Xu, C., Yang, K., Liu, Y., Huang, L., Lee, H., Cho, J. ve Wang, H., 2008. Buckling and Ferromagnetism of Aligned Cr-Doped ZnO Nanorods, J. Phys. Chem. C, 112, 19236-19241.
- Xu, C.X., Sun, X.W., Dong, Z.L., Yu, M.B., My, T.D., Zhang, X.H., Chua, S.J. ve White, T.J., 2004. Zinc Oxide Nanowires and Nanorods Fabricated by Vapour-Phase Transport at Low Temperature, Nanotechnology, 15, 839-842.
- Xu, X., Cao, C. ve Chen, Z., 2011. Effects of Temperature and Atmosphere on The Magnetic Properties of Co-Doped ZnO Rods, J. Magn. Magn. Mater., 323, 1886-1889.
- Yan, H.L., Zhong, X.L., Wang, J.B., Huang, G.J., Ding, S.L., Zhou, G.C. ve Zhou, Y.C., 2007. Cathodoluminescence and Room Temperature Ferromagnetism of Mn-Doped ZnO Nanorod Arrays Grown by Chemical Vapor Deposition, Appl. Phys. Lett., 90, 082503-082505.
- Yan, X., Hu, D., Li, H., Li, L., Chong, X. ve Wang, Y., 2011. Nanostructure and Optical Properties of M Doped ZnO (M=Ni, Mn) Thin Films Prepared by Sol-Gel Process, Physica B, 406, 3956-3962.
- Yang, L.L., Zhao, Q.X. ve Willander, M., 2009. Size-Controlled Growth of Well-Aligned ZnO Nanorod Arrays with Two-Step Chemical Bath Deposition Method, J. Alloys Compd., 469, 623-629.
- Yang, Y.C., Song, C., Wang, X.H., Zeng, F. ve Pan, F., 2008. Cr-Substitution-Induced Ferroelectric and Improved Piezoelectric Properties of Zn_{1-x}Cr_xO Films, J. Appl. Phys., 103, 074107-074112.
- Yanmei, L., Tao, W., Xia, S., Qingqing, F., Qingrong, L., Xueping, S. ve Zaoqi, S., 2011. Structural and Photoluminescent Properties of Ni Doped ZnO Nanorod Arrays Prepared by Hydrothermal Method, Appl. Surf. Sci., 257, 6540-6545.
- Ye, L.H., Freeman, A.J. ve Delley, B., 2006. Half-Metallic Ferromagnetism in Cu-Doped ZnO: Density Functional Calculations, Phys. Rev. B, 73, 33203-33206.

- Yılmaz, S., Bacaksız, E., Polat, İ., Atasoy, Y., 2012. Fabrication and Structural, Electrical Characterization of i-ZnO/n-ZnO Nanorod Homojunctions, Curr. Appl. Phys., 12, 1326-1333.
- Yılmaz, S., Polat, İ., Altındal, Ş. ve Bacaksız, E., 2012. Structural and Electrical Characterization of Rectifying Behavior in n-Type/Intrinsic ZnO-Based Homojunctions, Mater. Sci. Eng., B, 177, 588-593.
- Yu, P.Y. ve Cardona, M., 2005. Fundamentals of Semiconductor, Physics and Material Properties, Ed. 3, Springer, Germany, 345 s.
- Zayer, N.K., Greef, R., Rogers, K., Grellier, A.J.C. ve Pannell, C.N., 1999. In Situ Monitoring of Sputtered Zinc Oxide Films for Piezoelectric Transducers, Thin Solid Films, 352, 179-184.
- Zhang, J., Li, X.Z., Shi, J., Lu, Y.F. ve Sellmyer, D.J., 2007. Structure and Magnetic Properties of Mn-Doped ZnO Thin Films, J. Phys.: Condens. Matter, 19, 036210-036217.
- Zhang, J., Skomski, R. ve Sellmyer, D.J., 2005. Sample Preparation and Annealing Effects on The Ferromagnetism in Mn-Doped ZnO, J. Appl. Phys., 97, 10D303-10D305.
- Zhang, S.B., Wei, S.H. ve Zunger, A., 2001. Intrinsic n-type Versus p-Type Doping Asymmetry and The Defect Physics of ZnO, Phys. Rev. B, 63, 075205-075211.
- Zhao, Q.X., Klason, P., Willander, M., Bergman, P.J., Jiang, W.L. ve Yang, J.H., 2006. Synthesis and Characterization of ZnO Nanostructures Grown on Si Substrates, Phys. Scr, T126, 131.
- Zhou, B., Rogachev, A.V., Liu, Z., Piliptsov, D.G., Ji, H. ve Jiang, X., 2012. Effects of Oxygen/Argon Ratio and Annealing on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films, Appl. Surf. Sci., 258, 5759-5764.
- Zhou, H., Wissinger, M., Fallert, J., Hauschild, R., Stelzl, F., Klingshirn, C. ve Kalt, H., 2007. Ordered, Uniform-Sized ZnO Nanolaser Arrays, Appl. Phys. Lett., 91, 181112-181114.
- Zhou, J., Liu, J., Wang, X., Song, J., Tummala, R., Xu, N.S. ve Wang, Z.L., 2007. Vertically Aligned Zn₂SiO₄ Nanotube/ZnO Nanowire Heterojunction Arrays, Small, 3, 622-626.
- Zhu, H., Iqbal, J., Xu, H. ve Yu, D., 2008. Raman and Photoluminescence Properties of Highly Cu Doped ZnO Nanowires Fabricated by Vapor-Liquid-Solid Process, J. Chem. Phys., 129, 124713-124717.
- Zhu, M., Hu, Y., Li, Y., Li, Y. ve Jin, H., 2011. Magnetic Properties of Cr-Doped ZnO Nanorods Fabricated by Hydrothermal Method in A High Pulsed Magnetic Field, Phys. Status Solidi A, 208, 2384-2387.
- Zhuge, L.J., Wu, X.M., Wu, Z.F., Chen, X.M. ve Meng, Y.D., 2009. Effect of Defects on Room-Temperature Ferromagnetism of Cr-Doped ZnO Films, Scr. Mater., 60, 214-217.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Rize ilinin İkizdere ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğreniminin bir kısmına Erzurum'da devam ettikten sonra geri kalanını Trabzon'da tamamladı. 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde başladığı lisans programından 2004 yılında ikincilikle mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve 2007 yılında Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2005 yılında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2010 - 2011 yılları arasında ZnO tabanlı nano-malzemeler üzerine araştırma yapmak üzere İrlanda'nın Dublin Şehir Üniversitesi (DCU), NCPST laboratuvarında bir yıl süreyle araştırmacı olarak bulunan Salih YILMAZ, iyi derecede İngilizce bilmektedir.