

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SPİNTRONİK UYGULAMALARI İÇİN GERMANYUM BAZLI
MANYETİK NANOTELLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

İLKNUR GÜNDÜZ AYKAÇ
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SPINTRONİK UYGULAMALARI İÇİN
GERMANYUM BAZLI MANYETİK
NANOTELLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

İLKNUR GÜNDÜZ AYKAÇ
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. LEYLA ÇOLAKEROL ARSLAN

GEBZE
2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**DEVELOPMENT OF GERMANIUM BASED
MAGNETIC NANOWIRES FOR
SPINTRONIC APPLICATIONS**

İLKNUR GÜNDÜZ AYKAÇ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF PHYSICS**

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. LEYLA ÇOLAKEROL ARSLAN

GEBZE
2020



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 09/10/2020 tarih ve 2020/48 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 23/10/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan İlknur GÜNDÜZ AYKAÇ'ın tez çalışması FİZİK Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr. Leyla ÇOLAKEROL ARSLAN

ÜYE

: Prof. Dr. Fikret YILDIZ

ÜYE

: Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

ÜYE

: Prof. Dr. Savaş BERBER

ÜYE

: Doç.Dr. Doğan ERBAHAR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Nanoteller gibi bir boyutlu yapılar, ortaya çıkan kuantum özellikleri, elektronik ve sensörlerdeki potansiyel uygulamaları ve cihaz boyutlarının küçültülmesi nedeniyle araştırma ve ilgi odağı olmuştur. Özellikle, metal iletkenliği ve 296 K' ye kadar güçlü ferromanyetizması olan Mn_5Ge_3 , spintronik cihazların oluşturulmasına yönelik Si ve Ge'ye yüksek verimli bir spin enjeksiyon kaynağı olarak vaat etmektedir. Bu tez çalışmasında, ferromanyetik bir MnGe'nin Si ve Ge nanotellerinin yan yüzeylerine biriktirilmesi ve Ge/ GeMn ile Si/ GeMn çekirdek kabuk nanotelleri oluşturan kombine bir yaklaşım geliştirildi. Ayrıca Mn_5Ge_3 'ün Ge ve Si nanotel yüzeyleri üzerindeki birikim koşullarının manyetik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırıldı. Bu çalışmada Ge yüksek mobilitesi, düşük büyütme sıcaklığı ve Si ile uyumundan dolayı manganın ise, Mn atomları arasındaki mesafeye bağlı ferromanyetik davranışının kontrol edilebilmesinden dolayı tercih edilmiştir.

Tez kapsamında 3 farklı büyütme yöntemi ile MnGe ferromanyetik yapılar oluşturuldu. ve büyütme çalışmalarında karşılaşılan engeller üzerinde durulmuştur. İlk olarak AAO kaplı Si (111) üzerinde kimyasal biriktirme metodu kullanılarak MnGe kaplı Si nanotelleri (NW) sentezlendi. Düzgün dağılmış Si NW yüzeyleri başlangıçta Ge ile kaplanmış ve daha sonra Si / MnGe çekirdek / kabuk nanotel hetero yapıları katı faz epitaksiyal büyümesi ile sentezlendi. İkinci kısımda; Ge nanotelleri aynı alttaş üzerinde farklı iki kalınlıkta mangan ile kaplanarak sentezlendi. Mangan kalınlığının yüzey morfolojisine ve manyetik özelliklerine olan etkisi araştırıldı. Her iki teknik ile sentezlenen Ge ve Si nanotellerin Mn ile kaplanması sonucu elde edilen MnGe yapısının düşük sıcaklıktaki histerisiz eğrisine bakıldığında paramanyetik davranış sergilediği görüldü. Son bölümde ise VLS yöntemi ile Ge nanoteller sentezlendi. Sonra bu yapılar üzerinde yüksek spin enjeksiyon verimliliği, spin polarizasyonu ve oda sıcaklığındaki ferromanyetizmaya sahip Mn_5Ge_3 parçacıkları oluşturulmuştur. Mn_5Ge_3 'ün germanyum nanotel yüzeyleri üzerindeki birikim koşullarının manyetik özellikleri üzerindeki etkileri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Si/MnGe çekirdek/kabuk nanoteli; Ge/MnGe çekirdek/kabuk nanoteli; Manyetik heteroyapılar; Ferromanyetik Mn_5Ge_3 kümeleri.

SUMMARY

One-dimensional structures, such as nanowires, have been the focus of research and interest due to their emerging quantum properties, potential applications in electronics and sensors, and reduced device sizes. In particular, Mn_5Ge_3 , with its metal conductivity and strong ferromagnetism up to 296 K, promises Si and Ge as a highly efficient source of spin injection for the creation of spintronic devices. In this thesis, a combined approach was developed to deposit a ferromagnetic MnGe on the side surfaces of Si and Ge nanowires, and to form core shell nanowires of Ge / GeMn and Si / GeMn. We also investigated the effects of Mn_5Ge_3 deposition conditions on the magnetic properties of Ge and Si nanowire surfaces. In this study, Ge was preferred because of its high mobility, low temperature growth and compatibility with Si. Manganese was preferred because of its ability to control ferromagnetic behavior depending on the distance between Mn atoms.

Within the scope of the thesis, MnGe ferromagnetic structures were synthesized with 3 different growth methods and the obstacles encountered in growth studies were emphasized. First, MnGe coated Si nanowires were synthesized using the chemical vapor deposition method on AAO coated Si (111) substrate. Uniformly dispersed silicon NW surfaces were initially coated with Ge, and then Si / MnGe core / shell nanowire heterostructures were synthesized by solid phase epitaxial growth method. In the second part; Ge nanowires were synthesized by coating with two different thickness manganese on the same substrate. The effect of manganese thickness on the surface morphology and magnetic properties was investigated. The low temperature hysteresis curve of the MnGe structure obtained by coating the Ge and Si nanowires synthesized by both techniques showed that they exhibit paramagnetic behavior. In the last part, Ge nanowires were synthesized by VLS method. Subsequently, Mn_5Ge_3 particles with high spin injection efficiency, spin polarization and room temperature ferromagnetism were formed on these structures. The effects of deposition conditions of Mn_5Ge_3 on germanium nanowire surfaces on magnetic properties were investigated.

Keywords: Si/MnGe core/shell nanowire; Ge/MnGe core/shell nanowire; Magnetic heterostructures; Ferromagnetic Mn_5Ge_3 clusters.

TEŞEKKÜR

Tez ile ilgili çalışmalarım boyunca her türlü destek ve imkânı sunan, almış olduğum kararlarımda desteğini ve ilgisini esirgemeyen saygıdeğer hocam değerli danışmanım Doç. Dr. Leyla ÇOLAKEROL ARSLAN’a çok teşekkür ederim.

Tezimi okuyarak, değerli fikirleri ile beni yönlendiren çok kıymetli jüri üyelerim Prof. Dr. Fikret YILDIZ, Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN, Prof. Dr. Savaş BERBER ve Doç. Dr. Doğan ERBAHAR’a teşekkürlerimi sunarım.

Doktoram süresince aynı laboratuvarı paylaştığım akademik çalışmalarına önemli katkılar sunan değerli grup arkadaşlarım ve dostlarım Emrah Anıgi’ye, Okan Özdemir’e, Can Taner’e, Aykut Can Önel’e ve Bayram Kocaman’a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatımın tüm aşamaları boyunca beni destekleyen ve hayatımın her anında dualarını her zaman yanımda hissettiğim değerli anne-babama ve kardeşime çok teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve sıkıntılarımı paylaşan sevgili eşim Muhammed’e, ayrıca teşekkürü bir borç bilirim. Bu süreçte bana annelik duygusunu ve heyecanını yaşatan biricik kızım Meryem’e çok teşekkür ederim.

Doktora sırasındaki çalışmalarım, TÜBİTAK “BİDEB 2211/A Genel Yurt içi Doktora Burs Programı” kapsamında desteklenmiştir. Bu süreç içinde yapmış oldukları destekten dolayı TÜBİTAK BİDEB 2211/A programına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. FERROMANYETİK YARIİLETKEN NANOTELLER	5
2.1. Yarıiletkenlerde Spintronik	5
2.2. Ferromanyetik Yarıiletkenler	6
2.3. Nanotellerin Ferromanyetik Özellikleri	8
2.3.1. Manyetik Anizotropi	9
2.3.1.1. Dikey Manyetik Anizotropi	9
2.3.1.2. Manyetokristali Anizotropi	10
2.3.1.3. Şekil ve Manyetostatik Anizotropi	11
2.4. Yarıiletkenlerde Spin Enjeksiyonu ve Spin Tespiti	12
2.4.1. Fert-Jaffrès Model	15
2.5. Yarı İletkenlerde Spin Ömrü ve Difüzyon Uzunluğu	16
2.6. Spin Gevşeme Mekanizması	17
2.6.1. Elliott- Yafet (EY) Mekanizması	18
2.6.2. Dyakonov-Perel Mekanizması	19
2.7. Spin-Orbit Etkileşimi	20
2.7.1. Rashba ve Dresselhaus Spin Orbit Etkileşimleri	21
2.8. Silisyum ve Germanyumun Yapısal Özellikleri	23
2.9. Silisyum ve Germanyumun Bant Yapısı	25
2.10. Germanyumda Gerinim Etkileri	26
2.11. Nanotellerde Spin Enjeksiyonu	28

2.12. GeMn Sistemleri ve Manyetik Özellikleri	31
2.12.1. GeMn Sistemi Üzerine Teorik Çalışmalar	31
2.12.2. GeMn Sistemi Üzerine Deneysel Çalışmalar	32
2.12.2.1. DMS olarak GeMn Sistemi	33
2.12.2.2. İntermetalik Kümeler İçeren Heterojen Yarı İletken Olarak GeMn Sistemi	34
2.12.2.3. Metastabil Fazlar İçeren Heterojen Bir Yarı İletken Olarak GeMn	36
2.12.2.4. Nanoyapılarda GeMn	37
2.13. Nanotel Büyümesinde Termodinamik ve Kinetik Yaklaşımlar	38
2.13.1. Termodinamik Temel Prensipler	38
2.13.2. Altın Damlacıklarının Çekirdeklenmesi ve Ostwald Topaklaşması	39
2.13.3. Nanotel Oluşmasını Etkileyen Faktörler	40
2.13.3.1. Termodinamik Yaklaşım	40
2.13.3.2. Kinetik Yaklaşım	41
3. NANOTELLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	44
3.1. Aşağıdan Yukarıya Yöntemi	44
3.1.1. Buhar-Sıvı-Katı (VLS) Mekanizması ve CVD büyütme tekniği	44
3.1.2. VLS Metotunda Kullanılan Katalizör Çeşitleri	49
3.1.3. Katalizör Altın Parçacıklarının Üretimi	51
3.1.4. Au/Si ve Au/Ge Sistemleri	52
3.1.5. VLS metodu ile Sentezlenen Silikon ve Germanyum Nanoteller	53
3.1.6. Buhar-Katı-Katı (VSS) büyüme yöntemi	55
3.1.7. Katı-Sıvı-Katı (SLS) Büyüme Yöntemi	57
3.1.8. Süperkritik Akışkan Sıvı – Sıvı – Katı (SFLS) Büyüme Yöntemi	58
3.2. Yukarıdan Aşağıya Yöntemi	59
3.2.1. Nano-Baskı Litografi (NIL) büyüme yöntemi	59
3.2.2. Elektron-Işın Litografi (EBL) büyüme yöntemi	61

3.2.3. Seçici Optik Litografi (OL) büyüme yöntemi	61
3.3. Silikon ve Germanyum Nanotel Büyütme Sistemleri	62
3.3.1. Lazer Ablasyon	62
3.3.2. Moleküler Işın Epitaksi	63
3.3.3. Metal Destekli Kimyasal Aşındırma (MACE)	65
3.3.4. Şablon Metodu (Anodik Alüminyum Oksit)	66
4. UYGULANAN DENEYSEL YÖNTEMLER	70
4.1. Magnetron Saçtırma (Sputtering) Tekniği.	70
4.1.1. Doğru Akım (DC) Magnetron Saçtırma Yöntemi.	72
4.1.2. Radyo Frekansı (RF) Magnetron Saçtırma Yöntemi	73
4.2. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) Yöntemi	74
4.3. Elektron Spin Rezonans (ESR)	77
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	79
4.5. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	81
4.6. X-Işını Kırınım Analiz Yöntemi (XRD)	83
4.7. Moleküler Işın Epitaksi Yöntemi	84
5. DENEYSEL SONUÇLAR	89
5.1. Alttaş Temizleme Prosedürü	89
5.2. Örnek Büyütme Prosedürü	92
5.3. Farklı Büyütme Prosedürleri ile Sentezlenen Si/MnGe	
Çekirdek /Kabuk Nanoteller	95
5.3.1. VLS yöntemi ile sentezlenen Si/MnGe	
Çekirdek/Kabuk Nanotellerinin Yapısal	
Karakterizasyonu	95
5.3.1.1. VLS yöntemi ile sentezlenen Si /MnGe	
Çekirdek/Kabuk Nanotellerinin Elektronik	
Karakterizasyonu	97
5.3.1.2. VLS yöntemi ile sentezlenen Si /MnGe	
Çekirdek/Kabuk Nanotellerinin Manyetik	
Karakterizasyonu	98
5.3.2. Magnetron Sıçratma yöntemi ile sentezlenen	
Ge/Mn ₅ Ge ₃ Çekirdek/Kabuk Nanotellerinin Yapısal ve	
Manyetik Karakterizasyonu	102

5.3.3. VLS Yöntemi ile sentezlenen Ge/MnGe	
Çekirdek/Kabuk Nanotellerinin Yapısal	
Karakterizasyonu	107
5.3.3.1. VLS Yöntemi ile sentezlenen Ge/MnGe	
Çekirdek/Kabuk Nanotellerinin Manyetik	
Karakterizasyonu	110
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	112
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	128



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
μ	: Manyetik Moment
μ_0	: Serbest Uzayın Geçirgenliği
k_B	: Elektrik alan vektörü
E_{exc}	: Değiş-tokuş Enerjisi
AAO	: Anodik Alüminyum Oksit
Au	: Altın
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
ESR	: Elektron Spin Rezonans
eV	: Elektron Volt
FC	: Alan Altında Soğutma
Ge	: Germanyum
GMR	: Devmanyeto Direnç
LEED	: Düşük Enerjili Elektron Mikroskobu
MBE	: Moleküler Demet Epitaksi
Mn	: Mangan
MRAM	: Manyetik RAM
mT	: Militesla
N	: Azot
nm	: Nanometre
Oe	: Oersted
RTA	: Hızlı Termal Tavlama
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPE	: Katı Faz Epitaksi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
T_c	: Curie Sıcaklığı
TMR	: Tünelleme Manyetodirenç
UHV	: Ultra Yüksek Vakum
VLS	: Buhar Sıvı Katı

VSM	: Titreşimli Örnek Manyetometresi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı
XRR	: X-Işını Yansıtma
ZFC	: Sıfır Alan Altında Soğutma



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: GMR mekanizmasının şematik resmi	2
2.1: Spin tabanlı elektronik cihazların kavramsal bir gösterimi.	6
2.2: Datta-Das tipi spin-polarize FET şematik gösterimi.	6
2.3: 500x80x5 nm ³ büyüklüğünde bir nanotelin tasviri.	10
2.4: Manyetik momentler tarafından oluşturulan demanyetik alanı gösteren düzgün bir mıknatısın şematik gösterimi.	12
2.5: (a) Fm metal (sol) ve yarı iletken (sağ) için spine dayalı durum yoğunluğunu şematik görünümü.	14
2.6: Spin-yörünge yarıлма enerjisi ile temsil edilen SOI gücünün bir fonksiyonu olarak çeşitli yarı iletkenlerde spin ömürlerinin gösterimi.	17
2.7: v hızı ile hareket eden elektronun SO-etkin manyetik alan B_{so} 'nin diyagramı.	21
2.8: Doğrusal Rashba sistemi (solda) ve kübik Rashba sistemi (sağında) için düzlem içi dalga vektörü için manyetik alanın yönü.	23
2.9: Yüzey merkezli kübük elmas kristal yapısı.	23
2.10: Ge (sol) ve Si (sağ) band yapıları.	25
2.11: Baskılı ve çekme gerinimi gösteren diyagram.	27
2.12: Boşluk kusuru, Arayer Mn safsızlığı, Yer değişimli Mn safsızlığı ve çizgi dislokasyonu gösteren bir GaAs kristal yapısının iki boyutlu şeması.	28
2.13: Ge Fermi seviyesindeki bükülmenin metal ve oksit bariyer kontak oluşturulduğundaki şematik görünümü.	29
2.14: Ge(111) ve Mn ₅ Ge ₃ 'ün epitaksiyel ilişkisini gösteren diyagram.	35
3.1: a) Au-Ge ikili faz diyagramı b) Au-Si ikili faz diyagramı.	47
3.2: Bulk Au-Ge ikili alaşım sistemi için denge faz diyagramı.	48
3.3: Nanotel sentezi için VLS mekanizması.	48
3.4: Faz diyagramlarına göre sınıflandırılmış potansiyel katalizör metalleri içeren periyodik tablo.	50

3.5:	Au/Ge nanoyapılarının 450°C'de termal tavlamadan sonra oluşan TEM görüntüleri.	52
3.6:	Si(111) alttaş üzerinde altın katalizörlü silikon nanotellerin SEM görüntüsü.	53
3.7:	Ötektik sıcaklığın (T_e) (solda) üstünde, nanotellerin tepesinde altının sıvı halde olması ve VLS mekanizması ile büyümesinin şematik gösterimi.	56
3.8:	IPSLS silikon nanotellerin büyümesi için kullanılan iki farklı büyüme modunun şematik gösterimleri.	57
3.9:	NIL tekniğinin şematik gösterimi.	60
3.10:	Silikon nanotellerin T-NIL ile kesitsel SEM görüntüleri.	60
3.11:	EBL yöntemi ile üretilen silikon nanotellerin şematiği.	61
3.12:	(a) Bir lazer ablasyon düzeneğinin şeması. (b) Lazer ablasyonu ile büyütülmüş Si nanotellerinin TEM görüntüsü.	63
3.13:	(a) MBE ile Si nanotel büyümesinin şemaları. (b) Si (111) alttaş üzerinde Au-katalizörlü Si nanotellerinin SEM görüntüsü.	64
3.14:	Si nanotellerin sentezi için metal katalizör olarak Ag nanopartiküllerin kullanıldığı MACE tekniğinin şematik gösterimi.	66
3.15:	Anodik gözenekli alüminada (A) altıgen şeklinde düzenlenmiş nanoporların şematik gösterimi ve anodize tabakanın (B) enine kesit görünümü.	67
3.16:	AAO şablonunun kullanımına dayalı nano ölçekli malzemelerin üretiminin şematik diyagramı.	68
3.17:	AAO şablon içinde sentezlenen epitaksiyal dikey Si nanotel dizilerinin SEM görüntüsü.	69
4.1:	Temel saçtırma tekniğinin gösterimi.	70
4.2:	Magnetron saçtırma prosesinin şematik gösterimi.	71
4.3:	DC saçtırma tekniğinin gösterimi.	73
4.4:	RF saçtırma tekniğinin gösterimi.	74
4.5:	VSM çalışma prensibinin şematik gösterimi.	75
4.6:	Spin durumları arasındaki enerji farkı.	77
4.7:	Basit bir ESR spektrometresinin blok diyagramı.	78
4.8:	SEM cihazının şematik gösterimi.	80

4.9:	Elektron demeti ile örnek etkileşimi.	80
4.10:	XPS sisteminin çalışma prensibinin şematik gösterimi.	82
4.11:	Fotoemisyon olayı.	82
4.12:	X-ışını kırınım olayının şematik gösterimi.	83
4.13:	GTÜ NASAM Laboratuvarında kullanılan XRD karakterizasyon cihazı.	84
4.14:	a) Örgü uyumlu b) psödomorfik c) dislokasyonlu heteroepitaksiyel büyütmenin şematik gösterimi.	85
4.15:	Moleküler ışın demeti (MBE) için tipik bir sistemin şeması.	86
4.16:	Efüzyon hücresi mekanizması.	87
5.1:	Örneğin tavlansız olarak temizlendikten sonra alınan XPS spektrumu.	91
5.2:	Si(111) temiz altaşa ait 60 eV enerjide alınan LEED deseni.	91
5.3:	a) Homojen hizalı sadece Si nanotel dizisinin 70°'lik bir açıyla ve b) Si/MnGe çekirdek kabuğu nanotel dizisinin SEM görüntüleri. (c, d, e) Si / MnGe çekirdek-kabuk nanotellerinin kesitsel TEM görüntüleri.	96
5.4:	(a) Si/MnGe çekirdek kabuğu nanotelleri için Ge 2p _{3/2} ve (b) Mn 2p _{3/2} çekirdek seviyesi XPS spektrumları.	97
5.5:	SiO ₂ numaralı örneğin a) düzlem dışı b) düzlem içi M-H grafikleri.	99
5.6:	(a) Düzlem içi ve düzlem dışı yönlerde farklı alan konfigürasyonuna sahip nanotellerin manyetik histerezis döngüleri. (b) Si/MnGe çekirdek kabuk nanotelleri için Alan altında soğutmalı (FC) ve sıfır alan soğutmalı (ZFC) eğrisi.	100
5.7:	(a) Koersivite (b) Si/MnGe çekirdek-kabuk nanotelleri için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kalıntı ve doyum mıknatıslanmanın birbirine oran değerleri	101
5.8:	Nanotellerin açığa bağımlı düzlem dışı FMR ölçümü.	102
5.9:	Hiçbir kimyasal madde uygulanmamış ve üzerine büyütme yapılmamış AAO kaplı Silikon (111) altaş yüzeyinin SEM görüntüsü.	103
5.10:	a) S26 numaralı örneğin ve b) S30 numaralı örneğin 60° açı ile alınmış SEM görüntüleri c) S30 numaralı örneğin 45° açı ile alınmış SEM görüntüsü.	104

5.11:	a) S30 b) S26 numaralı örneklerin M-H grafikleri.	105
5.12:	Nanotellerin açıya bağımlı düzlem dışı FMR ölçümü.	106
5.13:	a) S30 b) S26 numaralı örneklerin alan altında soğutmalı (FC) ve sıfır alan soğutmalı (ZFC) eğrisi.	107
5.14:	1.2 nm kalınlıklı olması beklenen Au filminin XRR salınımı.	108
5.15:	Ge/MnGe çekirdek kabuğu homojen hizalı nanotel dizisinin 60°'lik bir açıyla alınmış SEM görüntüleri.	108
5.16:	Germanyum büyütüldükten sonra alınan LEED deseni.	109
5.17:	Si(111) üzerinde oluşturulan Ge/MnGe çekirdek nanotel dizisinin “düzlem dışı” geometrisindeki θ -2 θ taraması.	110
5.18:	Rezonans alanının farklı sıcaklıklarda numunenin normal eksenine, alan açısının fonksiyonu olarak değişimi b) FMR sinyallerinin farklı sıcaklıklardaki dağılımı.	111

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No:

Sayfa

5.1: Ge/MnGe Nanotel sentezi parametreleri.

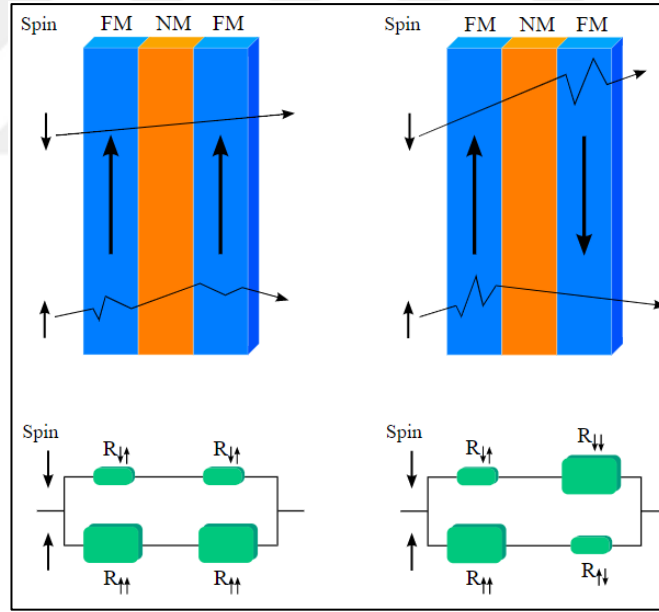
103



1. GİRİŞ

Silikon transistör boyutunun sürekli küçültülmesi çalışmaları, son yıllarda yarı iletken teknolojisinin ilerlemesine neden olmuştur. Bu eğilime Moore yasası denir ve birim alan başına transistör sayısının yaklaşık 18 ayda bir iki katına çıkacağını öngörür [1]. Bununla birlikte, yakın gelecekte, mevcut cihaz ve malzeme özellikleri temel sınırlamalarına ulaşacağı için uzunluk ölçeğinin basit bir şekilde azaltılması süresiz olarak devam edemez. Bu durumda spintronik alanı, elektroniklerin geleceği üzerinde önemli etkisi olabilecek yeni malzeme sınıfı geliştirme fırsatı sunuyor. Mevcut yarı iletken teknolojisinde cihazların çalışması, yüklerin (elektronlar veya delikler) hareketine dayanır. Yüklerin yokluğu veya varlığı, bir cihazın temel çalışma fonksiyonunu oluşturur. Spintronik ise, spin serbestlik derecelerinin değişimine dayanan bir alandır. Yük yerine temel fonksiyonel birim olarak spin açısal momentumu kullanılır. Bir elektron, kendi eksenini etrafında sabit frekansla saat yönünde veya saat yönünün tersine dönebilir ve sırasıyla iki farklı spin durumunu (spin-yukarı (+1/2) ve spin-aşağı (-1/2)) durumunu gösterir. Spinin iki olası dönüş durumu, mantıksal işlemlerde "0" ve "1" durumlarını temsil eder. 1930' lu yıllarda Mott tarafından, spin-yukarı ve spin-aşağı iletim elektronlarının her biri kendi farklı taşıma özelliklerine sahip iki bağımsız yük taşıyıcı ailesi olduğunu belirten iki spin kanalı modeli önerilmiştir [2]. Bu iki akımlı iletim daha sonra nicelendirilip modellendirilmiştir. Ardından spin bağımlı elektron taşıma üzerindeki ilk deneyler, bir ferromanyet/ yalıtkan/süperiletken (F/Y/S) bağlantısının manyetodirencini inceleyerek Tedrow ve Messervey tarafından yapılmıştır [3]. Julliere ise [4] bu çalışmayı, manyetik tünel bağlantısında (MTJ) tünelleme manyetorezistansının (TMR) keşfine yol açan F/Y/F bağlantılarına genişletmiştir. MTJ'de, yalıtım katmanı elektronların bir ferromanyetten diğerine tünellemesi için yeterince incedir (tipik olarak birkaç nanometre). TMR, ferromanyetik katmanların momentleri paralel olduğunda bağlantı direncinin daha düşük olduğu manyetorezistif bir etkidir. Nano üretim teknolojilerinin gelişmeleri ile Manyetik Rastgele Erişim Belleği (MRAM) ve yeniden programlanabilir manyetik mantık cihazları bu etkiye dayanarak gerçekleştirilmiştir. Spintronikteki bir başka büyük gelişme, Albert Fert [5] ve Peter Grunberg [6] grubu tarafından gözlemlenen dev manyetodirenç (GMR) etkisinin keşfiydi. GMR, spin elektronlarının başlangıcı olarak kabul edilerek, 2007 yılında fizik

dalında Nobel ödülü almasını sağlamıştır. Bitişik ferromanyetik katmanların mıknatıslanmasının paralel mi yoksa karşıt paralel hizalamada mı olduğuna bağlı olarak elektrik direncinde önemli değişiklikler bulunmaktadır (Şekil 1.1). Toplam direnç, manyetik katmanların yönlerine bağlı olarak ayarlanabilir. İlk GMR deneyleri akım düzleminde (CIP) geometride gerçekleştirildi. 1991'den sonra, tabakaların (CPP) geometrisinin düzlemine dik olan akımda deneyler de gerçekleştirilmiş ve spin birikimi fiziğinin analizine yol açmıştır. GMR, özellikle sabit disklerin okuma kafaları için önemli uygulamalara sahiptir. İkili bilgi depolayan bir sabit disk, paralel ve karşıt paralel katman hizalamaları arasındaki direnç farkını 1s ve 0s saklama yöntemi olarak kullanabilir. Dev manyetorezistans (GMR) etkisinin keşfinden buyana 1980'lerde Cu, Al, Si, Ge, GaAs ve grafen dahil olmak üzere çeşitli metallerde ve yarı iletkenlerde spin taşınmasını incelemek için çeşitli çalışmalar yapıldı. Spintroniğin yarı iletkenlerde genişletilmesi, metalik yapılarda erişilemeyen birçok yeni yol ve fırsat vaat etmektedir.



Şekil 1.1: Grünberg tarafından keşfedilen GMR mekanizmasının şematik resmi.

Örneğin, düşük güç uygulamaları için yük esaslı Si metal-oksit-yarı iletken (MOS) transistörünün yerini almak için çeşitli spin alanı etkili transistör (spinFET) varyantları önerilmiştir. Tipik bir spinFET, göreceli mıknatıslanma yönelimi transistörün akım sürülebilirliğini modüle eden iki ferromanyetik kontakta sahip bir yarı iletken kanaldan oluşur. SpinFET'lerin çalışması genellikle yük / spin taşıma işleminde elektron spinlerinin enjeksiyonu, manipülasyonu ve saptanmasını içerir.

Çoğu spintronik cihazı gerçekleştirmek için, yarı iletkenlere verimli spin enjeksiyonu yapmak ve ayrıca içindeki spin aktarımını etkili bir şekilde manipüle etmek önemlidir. Son yirmi yılda, Si [7-9] ve Ge [10-12] gibi yarı iletkenlere elektriksel spin enjeksiyonu hakkında çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Nanoteller gibi tek boyutlu yapılar, çeşitli elektronik cihaz uygulamaları için özel bir öneme sahiptir. Nano yapılar arasında manyetik nanoteller küçük boyutları ve ayarlanabilir özellikleri, optik, manyetik sensörler, depolama cihazları, termoelektriklerin yanı sıra kimyasal ve biyolojik algılama gibi birçok uygulama alanında geleneksel cihazları minyatürize etmesi sebebiyle oldukça elverişlidir. Özellikle Ge nanoteller, Ge'nin Si'ye göre yüksek yük taşıyıcı hareketliliği ve Ge nanotellerin 3-D entegre devrelerle uyumlu olmasını sağlayan kimyasal buhar birikimi yöntemi ile düşük büyüme sıcaklığı nedeniyle çok umut verici bileşenlerdir. Yarıiletkenlere etkili spin enjeksiyonunun gerçekleştirilmesi karmaşıktır. Her şeyden önce, ferromanyetik metaller ve yarı iletkenler arasındaki iletkenlikteki büyük fark, spin enjeksiyon verimini çok küçük hale getirir. Schottky bariyerinin yerleştirilmesi iletkenlik uyumsuzluğunu hafifletebilir [13, 14], ancak hatasız bir Schottky teması olan bir tünel oksit hazırlamak gerekir [15]. Bununla beraber katkılama konsantrasyonundaki artış, kirlilik saçılmalarından kaynaklanan spin gevşemesi nedeniyle taşıyıcı ömrünü azaltır. Ayrıca, yüzeyin pürüzlülüğü spin enjeksiyon işlemini önemli ölçüde etkileyebilir [16]. Bu nedenle, yüksek kaliteli ferromanyetik / yarıiletken hetero yapılarının hazırlanması, yarı iletkenlere yüksek verimli spin enjeksiyonunun tanınmasında çok önemlidir. Bu amaçla, çok çeşitli yarı iletkenlerdeki elektrikli spin enjeksiyonu ve nakliyesi, uzun spin ömrü ve difüzyon uzunluğu olan malzemeleri bulmak için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Literatürde, öncü çalışmaların çoğu bulk ve ince film yarı iletkenleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çünkü katkılama profilini ayarlamak ve cihazlara üretimini gerçekleştirmek kolaydır. Silikon ve Germanyum, gelecekte mevcut CMOS teknolojisine kolay entegrasyonları nedeniyle özellikle ilgi çekicidir. Gözlemlenen spin ömrü onlarca pikosaniyeden birkaç nanosaniyeye kadar değişmektedir ve difüzyon uzunluğu tipik olarak yüzlerce nanometredir. Son zamanlarda, yarı iletken nanotellere spin enjeksiyonu üzerine yapılan birçok çalışma, bulk / ince film muadillerine kıyasla daha uzun bir spin ömrü ve difüzyon uzunluğu ortaya koymuştur. Teorik çalışmalar ayrıca, yarı-tek boyutlu (1-D) nanoyapılarda spin gevşemesinin önemli ölçüde bastırılabilceğini düşündürmektedir.

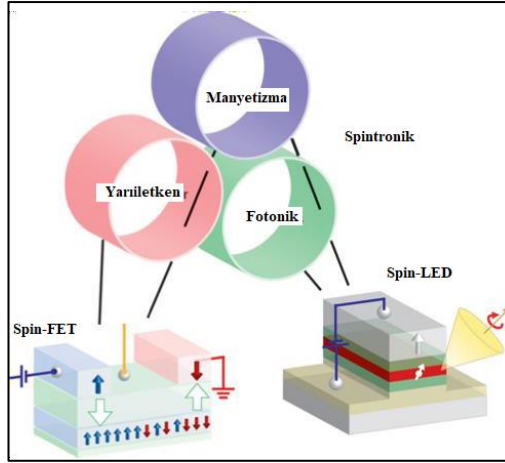
Mn_5Ge_3 'ün teorik olarak Ge'ye yüksek verimli bir spin enjeksiyon kaynağı olduğu tahmin edilmektedir [17]. Özellikle, metalik iletkenliği ve 296K'ye kadar gösterdiği güçlü ferromanyetizmayla, Mn_5Ge_3 , Si ve Ge içerisine yüksek verimle spin enjeksiyon kaynağı olma özelliği taşıdığından dolayı, spintronik cihazlar üretme konusunda güçlü bir adaydır. Aslında, yüksek kaliteli oda sıcaklığında ferromanyetik Mn_5Ge_3 kontaktı, bir Ge nanotel ve Mn kontakları arasındaki katı faz reaksiyonu yoluyla, termal tavlama üzerine üretilmiştir ve Ge nanotellere yüksek verimli spin enjeksiyonu için umut verici bir kaynak olarak gösterilmiştir. Spin elektroniklerinde Mn_5Ge_3 'ün pratik kullanımı için, silikon nanoteller üzerinde Mn_5Ge_3 oluşumu en verimli olanı olacaktır. Ferromanyetik Mn_5Ge_3 filmleri silikon nanotel yüzeyi üzerinde sentezlenirse, bir Schottky tünel bariyeri boyunca Si'ye elektriksel spin enjeksiyonu gerçekleştirilecektir. Ge nanoteller üzerinde büyütülen bulk ve ince film Mn_5Ge_3 'ün büyüme ve manyetik özellikleri kısmen incelenmiş olsa da, Mn_5Ge_3 'ün Si alttaşı üzerindeki büyümesinin ayrıntılı bir araştırması, bu tür bir sistemin birleştirilmesi için çok önemli olmasına rağmen henüz gerçekleştirilmemiştir.

Tez çalışmasında farklı büyütme tekniklerinin oluşan nanotellerin özellikle manyetik özellikleri üzerinde ki etkisi araştırıldı. Tez çalışması altı bölümden oluşmaktadır. Bundan sonraki ikinci ve üçüncü bölümde ferromanyetik nanotellerin farklı sentezlenme yöntemleri ve manyetik özellikleri üzerine genel kavramların üzerinde duruldu. Bu konuda önceden yapılmış çalışmalar hakkında bilgi verilip değerlendirildi. Tezin dördüncü bölümünde nanotellerin üretilmesi ve ölçülmesi için kullanılan deneysel yöntemlerin çalışma mekanizmasından bahsedildi. Ayrıca GTÜ Nanomanyetizma bünyesinde bulunan ve bu çalışmada kullanılan deneysel sistemlerin özellikleri anlatıldı. Tezin beşinci bölümünde deneysel sonuçlara yer verildi. Tez çalışmasının deneysel kısmı üç kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda VLS yöntemi ile büyütülen Si/GeMn çekirdek kabuk nanotellerin üretilmesi ve yapısal/manyetik özelliklerinin incelenmesine yer verildi. İkinci başlık olarak, magnetron sıçratma yöntemi ile sentezlenen Ge/GeMn nanotellerin büyütülmesi ve yapısal/manyetik karakterizasyonuna yer verildi. Üçüncü başlıkta ise VLS metodu ile magnetron sıçratma tekniği ile büyütülen Ge/ Mn_5Ge_3 nanotellerin üretilmesi ve manyetik/yapısal özelliklerinin incelenmesi yer aldı. Tezin son bölümünde ise tüm sonuçlar değerlendirildi.

2. FERROMANYETİK YARIİLETKEN NANOTELLER

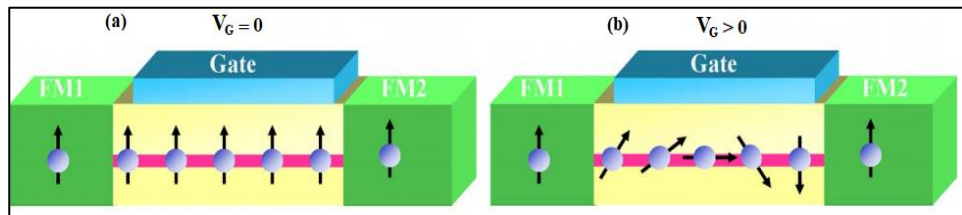
2.1. Yarıiletkenlerde Spintronik

Spintronik uygulamalarının mikroelektronik uygulamalarına genişletmek için, araştırmacılar tarafından manyetik malzemelerin ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılması üzerine çalışmalar yapıldı. Bu, katkılama ve kapı voltajları yoluyla yarı iletkenlerdeki taşıyıcı konsantrasyonlarını ve taşıma karakteristiklerini kolayca kontrol edebilme yeteneğinden kaynaklanmaktadır 1990'larda GaAs'larda yapılan deneysel çalışmalar, yüksek spin difüzyon uzunluklarını, 100 ns' den uzun spin ömürlerini ve spin polarize elektronların geleneksel kanal uzunluklarından daha büyük mesafelerde koherent taşınmasını göstermiştir [18]. Bu parametreler, yarı iletkenlerde metallere oranla çok daha yüksektir. Elektron spininin elektron yükünü taşımadan bilgiyi aktaracağı ve işleyeceği bir spintronik cihazı için güç tüketiminin azalması, yüksek veri işleme hızı ve kalıcı bilgi sağlama özellikleri avantajlı yeniliklerdir. Kuantum hesaplama ise spintronikğin bir başka olası uygulamasıdır. Klasik bilgisayarlar üzerinde önemli bir hızlanma sağlayabildikleri için (elektron veya çekirdek) spinleri kuantum bitleri olarak kullanmanın bir avantajı vardır. Yarı iletken tabanlı bir spintronik teknolojisinin uygulanabilmesi için en az üç maddenin bilinmesi gerekmektedir: 1) spin-polarize taşıyıcıların cihaz heteroyapısına uygun bir kontakta verimli elektriksel enjeksiyonu, 2) spin gevşemesi ve spin ömrü bilgisine sahip olma, 3) istenen fonksiyonu uygulamak için spin sisteminin etkin kontrolü ve manipülasyonu. Spintronik alanı, araştırma alanları arasında manyetizma, yarı iletken, fotonik ve elektronik üzerine yayılan disiplinlerarası araştırmalara yol açmaktadır (Şekil 2.1) [19]. 1990'dan buyana, bir dizi spin tabanlı cihaz modeli önerilmiştir. Spin-tabanlı transistörler, spin-ışık yayan diyotlar (spin-LED'ler) ve spin transfer tork bellekleri tipik örneklerdir. 1990'da Datta ve Das, Şekil 2.2'de [20] gösterildiği gibi spin-polarize bir FET önermişlerdir. Bu Datta-Das tipi spinFET'te, spin polarize elektronlar bir ferromanyetik kontakta (spin enjektör veya polarizör) bir yarı iletken kanala enjekte edilir, daha sonra elektron spin presasyonu, Rashba etkisinden dolayı kapı voltajı tarafından ayarlanır ve son olarak diğer ferromanyetik kontakta (spin detektör veya analizör) algılanır.



Şekil 2.1: Spin tabanlı elektronik cihazların kavramsal bir gösterimi.

Burada, spin detektöründen geçen elektron iletim katsayısı, presesyondan sonraki elektron spin ile spin detektörünün mıknatıslanması arasındaki yönelim ile belirlenir. Spin polarize FET'in tam işlevselliği deneysel olarak doğrulanmamıştır. Güçlü spin-yörünge etkileşimine sahip yarı iletkenler (SOI) genellikle spin polarize FET'in geliştirilmiş bir Rashba etkisine sahip olması için tercih edilirken, güçlü SOI'nin spin ömrü ve spin difüzyon uzunluğunda bozulmaya yol açabileceği belirtilmelidir. Bu nedenle, uygulamada yarı iletken kanal malzemesi, bu iki durum arasında denge oluşturacak şekilde dikkatle seçilmelidir.



Şekil 2.2: Datta-Das tipi spin-polarize FET şematik gösterimi. (a) Sıfır kapı voltajı altında açık durumu; (b) Rashba etkisi ile elektron presesyonunu tetikleyen ve elektronun 180 derece döndürülmesine neden olan pozitif bir kapı voltajı altında kapalı durumu.

2.2. Ferromanyetik Yarıiletkenler

Ferromanyetik yarıiletkenler, yarıiletkenlerin manyetik atomlarla katkılanması veya alaşımlanması ile elde edilir. Tez çalışmasında elde edilmeye çalışılan GeMn nanosütunları, ferromanyetik yarı iletkenler (FMS) olarak bilinen geniş bir malzeme

sınıfına aittir. Bu nanoyapılar spintronik alanı için geliştirilmekte ve aynı malzeme içindeki elektronik ve manyetik özelliklerinin birleştirilmesi amaçlanmaktadır. FMS, manyetik atomların dağılımına göre üç farklı başlıkta sınıflandırılabilir: (i) konsantre, (ii) seyreltilmiş ve (iii) heterojen manyetik yarı iletkenler. Konsantre Manyetik Yarıiletkenler (CMS), yarı iletken malzemelerdeki manyetik atom alaşımlarından oluşur. Manyetik atomlar örgü bölgelerinde bulunur ve malzeme homojen tek kristaldir. Mevcut mikro elektroniklerle yüksek potansiyel uyumluluğu nedeniyle, ferromanyetik seyreltilmiş manyetik yarı iletkenler (DMS) ise son on yıl boyunca kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. DMS'lerde yaklaşım, yarı iletkeni az miktarda manyetik atomla (en fazla yüzde birkaç) katkılanmak ve yük taşıyıcıları aracılığıyla ferromanyetizmaya aracılık etmektir. Heterojen manyetik yarıiletkenler (HMS) ise; araştırmalarda en yeni manyetik yarı iletken grubudur. Metastabil fazların oluşumu gerçekleşir ve bu fazlar, çevreleyen matris ile tamamen uyumlu olabilir, ancak yine de bölgesel olarak daha yüksek manyetik atom konsantrasyonu gösterir. Ferromanyetizma ve yük taşıyıcısı ile birleşme beklenebilir. Manyetik nanoyapılar arasında manyetik nanoteller küçük boyutları, yüksek yoğunluklu ultra hızlı veri depolama ve ayarlanabilir özellikleri sayesinde pek çok alanda çalışma konusu haline gelmiştir. Uzun spin ömrü ve difüzyon uzunluğuna sahip yeni malzemeleri keşfetmek için, düşük boyutlu yarı iletken nanoyapılar, taşıyıcı ve spin transportu gibi fiziksel özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Örneğin, Ge/Si kuantum kuyu yapıları, yüksek spin difüzyon uzunluğu vaat edebilen yüksek hareket kabiliyetine sahip iki boyutlu elektron/delik gaz kanalı üretir. Kristal katı malzemelerde var olmayan D'yakonov-Perel spin gevşeme mekanizması Ge/Si nanoyapılarında etkisini gösterir [21]. Kuantum kuyularında ters simetrisinin kırılması, spin transportunun kapı modülasyonu için Rashba etkisini artıran SOI (spin-orbit etkileşimi)'yi artırır, ancak bu arada spin ömrünü azaltabilir. Kuantum kuyu yapılarında var olan kısa spin ömrüne rağmen yarıiletken nanotellerde spin ömrü oldukça uzundur. Bunun nedeni ise fonon saçılmasının, enerji durumlarının azaltılmış yoğunluğu nedeniyle nanotellerde önemli ölçüde bastırılmasıdır, böylece momentum gevşemesi ve dolayısıyla spin gevşemesi, Elliott-Yafet mekanizmasında etkili bir şekilde azaltılır. Ayrıca, 1-D kanalı nanotel eksen boyunda momentumu sınırlar ve tüm spin dönüşleri tek bir eksenle sınırlıdır; bu nedenle, D'yakonov-Perel spin gevşeme mekanizmasındaki rastgele momentuma bağlı manyetik alan tarafından indüklenen spin faz farkı en aza indirilir [22, 23].

2.3. Nanotellerin Ferromanyetik Özellikleri

Manyetik bir örneğin harici bir alana manyetik tepkisini gösteren mıknatıslanma histerezis çevrimi, nanoyapılı manyetik malzemelerin davranışını karakterize etmek için kullanılmaktadır. Nanotel dizileri için, histerezis eğrisi nanoteller arasındaki etkileşimlere de bağlı olabilir. Manyetik özellikleri tanımlamak için kullanılan ortak parametreler sırası ile; doyma mıknatıslanması M_{sat} (malzemedeki tüm manyetik momentler aynı yönde hizalandığında), kalıcı mıknatıslanma M_r ($H = 0$ 'da ki mıknatıslanma), koersivite H_c (mıknatıslanmanın sıfır olduğu alan) ve doyum alanı H_{sat} (doyum mıknatıslanmasına ulaşmak için gereken alan). Manyetik davranışı açıklayan diğer bir parametre, manyetizasyonu bir yönden zıt yöne geçirmek için gereken alan olan H_{sw} anahtarlama alanıdır. Anahtarlama alanı H_{sw} , $M-H$ çevriminin eğiminin maksimum olduğu alan olarak tanımlanabilir (yani, $d^2M/dH^2=0$). Bir dizi nanotel için, boyut, şekil veya mikroyapıdaki küçük farklılıklar nedeniyle anahtarlama alanlarının bir dağılımı olması muhtemeldir. Prensipite, mıknatıslanma histerezis çevrimi, dış bir alanın varlığında toplam serbest enerjinin en aza indirilmesiyle hesaplanabilir. Mıknatıslanma durumu, sistemin toplam enerjisini en aza indiren mıknatıslama vektörü konfigürasyonunun öz değerinden belirlenir. Toplam enerji E şu şekilde ifade edilebilir:

$$E = E_x + E_H + E_{EA} + E_{ca} + E_D \quad (2.1)$$

E_{ex} değiş-tokuş enerjisi, E_H Zeeman enerjisi, E_{EA} manyetoelastik enerjisi, E_{ca} kristal anizotropi enerjisi ve E_D manyetostatik enerjidir (demagnetizasyon enerjisi). Zeeman enerjisi dışarıdan uygulanan bir manyetik alanda mıknatıslanmanın enerjisi olan manyetik potansiyel enerji olarak adlandırılır. Zeeman enerjisi, mıknatıslanma uygulanan alanla hizalandığında her zaman en aza indirilir; denklem 2.2' de ki gibi ifade edilebilir.

$$E_H = -M \cdot H \quad (2.2)$$

Burada H dış alan vektörü ve M mıknatıslanma vektörüdür. Manyetoelastik enerji ise bir malzemenin mıknatıslanması üzerindeki stres veya gerilimin etkisini ilişkilendiren

manyetostriksiyon etkisini tanımlamak için kullanılır. Değiş-tokuş enerjisi, manyetik düzende spinler arasındaki etkileşim ile ilgilidir ve şu şekilde yazılabilir:

$$E_{ex} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} S^2 \cos \theta_{ij} \quad (2.3)$$

Burada J_{ij} değiş-tokuş integrali, S her atoma ait spin ve θ_{ij} komşu spin yönelimleri arasındaki açıdır. Ferromanyetik malzemeler için J pozitifdir ve minimum enerji durumu, spinler birbirine paralel olduğunda ortaya çıkar ($\theta_{ij} = 0$). Değiş-tokuş sertliği, spinleri kendilerine paralel tutmak için etki eden kuvvetin bir ölçüsüdür ve $A = JS^2c/a$ ifadesi ile tanımlanır, burada a örgü parametresidir, c malzemenin kristal yapısı ile ilişkili geometrik bir faktördür (basit bir küp yapı için $c = 1$, cisim merkezli bir kübik yapı için $c = 2$, yüzey merkezli bir kübik yapı için $c = 4$).

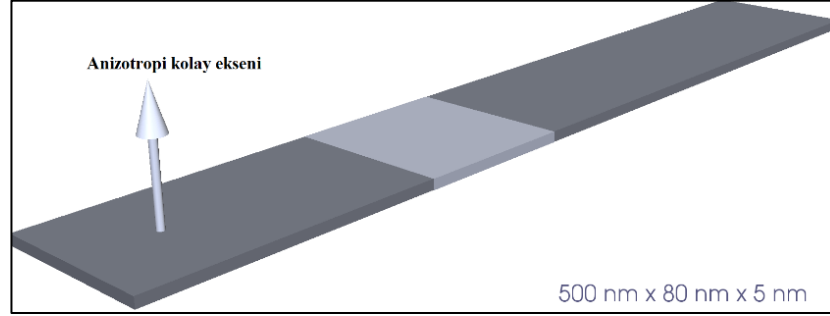
2.3.1. Manyetik Anizotropi

Ferromanyetik malzemelerdeki manyetik momentler belirli bir yönde hizalanmayı tercih eder. Bu yaklaşım manyetik anizotropi olarak adlandırılır. Ferromanyetik malzemelerde iki tane manyetik anizotropi kaynağı vardır. Birincisi spin-yörünge çiftleniminden kaynaklanır ve manyetokristalin anizotropiyi hem de manyetoelastik anizotropiyi içerir. İkinci kategori, nanotellerin ölçülmesinde en önemli anizotropi olan manyetostatik veya şekil anizotropisi olarak adlandırılır ve dipol-dipol etkileşimlerinden kaynaklanır.

2.3.1.1. Dikey Manyetik Anizotropi

Ferromanyetik nanotellerin dikey manyetik anizotropisi, Şekil 2.3'de [24] gösterildiği gibi nanotelin düzlemine dik olan kolay bir eksende bulunur. Manyetik momentler, kolay eksene bağlı paralel bir hizalanmayı ve dolayısıyla düzlem dışı bir yönelimi destekler. Bununla birlikte, manyetizasyonun düzlem içi yönelimi ile demanyetizasyon enerjisi en aza indirilir. Ortaya çıkan etkileşim genellikle her iki enerji arasındaki boyutsuz oran Q ile ifade edilir ve ince bir manyetik filmde denklem 2.4'deki gibi ifade edilir.

$$Q = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s^2} \quad (2.4)$$



Şekil 2.3: 500x80x5 nm³ büyüklüğünde bir nanotelin tasviri. Anizotropi kolay eksen, mıknatıslanmanın düzlem dışı bir yönelimi ile sonuçlanan dikey manyetik anizotropiyi gösterir. Daha açık renkte gösterilen alan ise değiştirilmiş malzeme parametrelerini gösterir.

$Q > 1$ oranı için kristal anizotropi manyetik momentler üzerinde şekil anizotropisinden daha güçlü bir etkisi vardır ve bu nedenle mıknatıslanma düzlem dışı yönlendirilir. $Q < 1$ oranı için manyetizasyon nanotelin düzlemiyle aynı hizadadır. İnce film de ise, Q faktörü sadece doygunluk mıknatıslanması M_s ve anizotropi sabiti K_1 ile belirlenir, fakat demanyetizasyon enerjisinin küp veya küre gibi farklı geometriler için çok farklı olabilir, bu sebeple Q bu kadar kolay hesaplanamaz.

2.3.1.2. Manyetokristal Anizotropi

Ferromanyetik malzemelerde manyetik momentler genellikle kolay mıknatıslanma eksenini olarak bilinen belirli bir kristalografik eksen boyunca yönlendirilir. Manyetik momentleri hizalamanın zor olduğu yöne ise zor mıknatıslanma eksenini denir. Bu yaklaşım manyetokristal anizotropi olarak bilinir. Bu anizotropi, yörüngedeki elektronların spininin, spin-yörünge çiftlenimi adı verilen bir mekanizma ile örgüye güçlü bir şekilde bağlanmış olmasından kaynaklanmaktadır. Fe ve Ni sırasıyla BCC ve FCC kristal yapısına sahiptir. Fe'yi [100] eksenini boyunca doygunluğa mıknatıslamak [111] 'den daha kolaydır. Bu nedenle, [100] eksenini Fe için kolay mıknatıslanma eksenidir. Aksine, Ni için [111] eksenini, mıknatıslanmanın kolay eksenidir ve [100] eksenini, mıknatıslanmanın zor yönüdür.

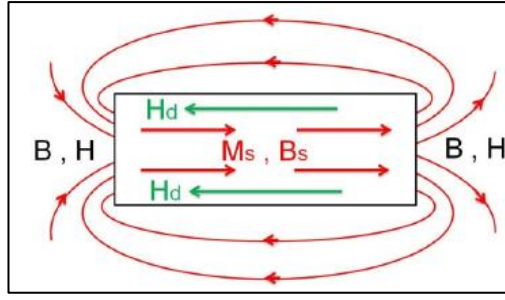
Ferromanyetik bir malzemedeki malzemedeki manyetik momentleri kolay mıknatıslanma ekseninden uzaklaştırabilmek için, spin-yörünge çiftleniminin üstesinden gelebilecek kadar enerji gereklidir. Bu enerji manyetokristal anizotropi enerjisi olarak bilinir. Fe ve Ni gibi kübik bir yapıda manyetokristalin anizotropi enerjisi E_{ca} , manyetizasyon yönü ile kübik eksen arasındaki açılar bir seri açılım ile verilir:

$$E_{ca} = K_0 + K_1(\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 + \cos^2\theta_2\cos^2\theta_3 + \cos^2\theta_1\cos^2\theta_1) + K_2\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2\cos^2\theta_3 + \dots \quad (2.5)$$

Burada K_0 , K_1 , K_2 ,...belirli bir malzeme için manyetokristalin anizotropi sabitleri olarak bilinir ve sırasıyla θ_1 , θ_2 ve θ_3 mıknatıslanma yönü ile üç kristal eksen arasındaki açılardır. Manyetokristal anizotropi sabitleri K_0 ve K_2 ihmal edilebilir çünkü K_0 manyetizasyon yönünden bağımsızdır ve K_2 değeri K_1 ile karşılaştırıldığında çok küçük bir değere sahiptir. Örneğin, nikel için K_1 ve K_2 sırasıyla $-5,7 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ ve $-2,3 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ 'tür. Manyetokristal anizotropinin, ferromanyetik nanoyapıların manyetik özellikleri ve mıknatıslanma tersine çevirme süreci ile nanotellerin manyetik hizalanması üzerinde önemli etkileri mevcuttur.

2.3.1.3. Şekil ve Manyetostatik Anizotropisi

Manyetokristal anizotropi yokluğunda herhangi bir yön boyunca manyetik bir kürenin mıknatıslanması eşit derecede kolaydır, fakat küresel olmayan şekillerde kısa eksenlerine göre daha uzun olan eksenleri boyunca daha kolay mıknatıslanır [10]. Bu yaklaşım şekil anizotropisi olarak bilinir. Şekil anizotropisi manyetik dipolar etkileşimden kaynaklanır. Şekil 2.4' te gösterildiği gibi düzgün mıknatıslanmış bir mıknatıs için manyetik akı yoğunluğu, B , süreklidir ve malzeme süreksizliği serbest kutupların oluşumuna yol açar. Kutuplar, çubuk mıknatısının dışında ve içinde bir manyetik alan, oluşturur [25]. Mıknatısın içindeki manyetik alan, manyetik momentlere ters yönde hareket eder ve bu nedenle mıknatısı demanyetize eder. Bu demanyetizasyon alanı, hem etkili manyetik alanı hem de manyetik malzemelerin mıknatıslanma davranışını etkilediği için çok önemlidir.



Şekil 2.4: Manyetik momentler tarafından oluşturulan demanyetik alanı gösteren düzgün bir mıknatısın şematik gösterimi.

Demanyetizasyon alanı, malzeme manyetizasyonu ile orantılıdır ve

$$H_d = -N_d M \quad (2.6)$$

ile gösterilir. Burada N_d , demanyetizasyon faktörü veya demanyetizasyon katsayısı olarak bilinir ve malzemenin şekline ve mıknatıslanma eksenine bağlıdır. Bir küre için, üç demanyetizasyon faktörü birbirine eşittir [26], fakat küresel olmayan şekiller için demanyetizasyon faktörünün kısa eksen boyunca daha büyük olduğu ve bu nedenle mıknatıslanmayı doyurmak için büyük bir manyetik alanın, M_s , gerekli olduğu bulunmuştur. Belirli bir mıknatıslanma yönü için manyetostatik enerji, E_{mag} , cgs birimleri cinsinden ifade edilebilir:

$$E_{mag} = \frac{1}{2} N_d M_s^2 \quad (2.7)$$

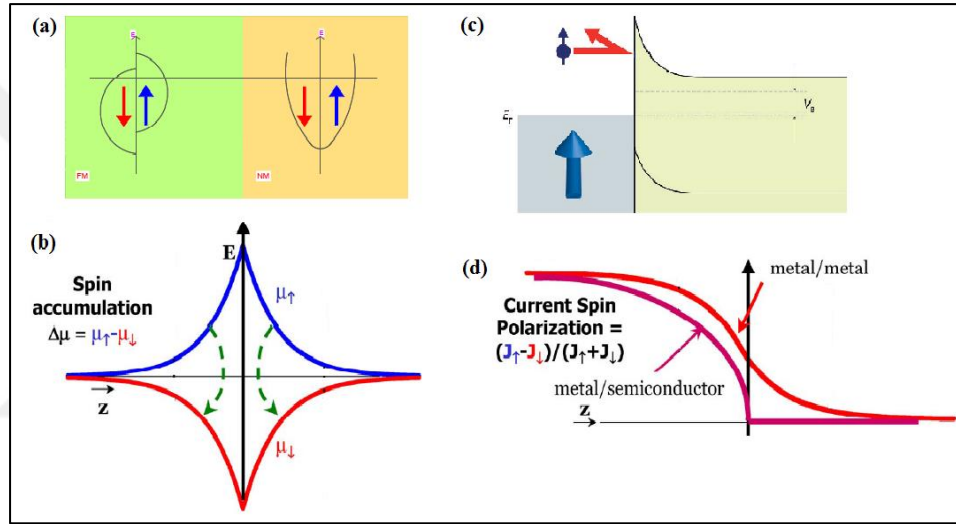
2.4. Yarıiletkenlerde Spin Enjeksiyonu ve Tespiti

Elektriksel spin enjeksiyonu ve tespiti spintronik cihazlarını keşfetmek için gerekli anahtar adımlardan biridir. En basit tasarım, bir ferromanyetik elektrodu yarı iletken üzerine yapıştırmak ve arayüz üzerinden spin polarize elektronları enjekte etmektir. Fakat metalik FM elektrodu ve yarı iletken arasındaki iletkenlik uyumsuzluğunun arayüzde bir spin birikimine yol açtığı gösterilmiştir. Bu polarize akımın enjeksiyonunu önler. Bunu önlemek için iki olası çözüm üzerinde çalışılmaktadır: 1) bir tünel bariyerinden enjeksiyon: Bu durumda, FM elektrodu ve yarı iletken ince bir tünel bariyeri ile ayrılır. 2) dirençli bir ferromanyetten enjeksiyon:

FM elektrotunun direncini yarıiletkeninkine uyarlandığında, enjeksiyon işlemi mümkün olabilir. Ferromanyetik bir metalde (FM) akım, spin polarize olurken manyetik olmayan malzemede (NM) durum böyle değildir. Spin enjeksiyonu, bu manyetik olmayan malzemede dengede olmayan bir spin popülasyonunun oluşmasını ifade eder. Bu, FM'den spin-polarize elektronların NM'ye yayılmasına ve net bir spin-polarize elektron popülasyonu oluşturmaya neden olan FM/NM arayüzü boyunca potansiyel farkın uygulanmasıyla gerçekleştirilebilir. Bu konseptte dayanarak Datta ve das 1990 yılında bir ilk spintronik cihaz olan spin transistörü önermiştir [27]. Spin kutuplu akımların elektrik alan kullanılarak kontrol edilebileceği gösterilerek bu cihazların geliştirilmesi yönünde önemli bir aşama kaydedilmiştir. Fakat bu aygıtların tam manasıyla geliştirilebilmesi için spin kutuplu akımları yarı iletkenlere vermenin ve yarı iletkenlerden almanın kolay ve ucuz bir yolunun bulunması gerekmektedir. Bu ihtiyacı karşılamak için son yıllarda iki ana yöntem geliştirilmiştir: spin polarizörü olarak seyreltilmiş ferromanyetik yarı iletken (DMS) kullanmak ya da yarı iletken içerisine spin kutulu akım enjeksiyonu ferromanyetik bir metal üzerinden gerçekleştirmek. DMS'ler ev sahibi yarı iletken içerisine katılan Mn gibi geçiş metal atomlarının yarı iletken içerisindeki taşıyıcıları kutuplaştırmasıyla elde edilen malzemelerdir. Fakat manyetik elementlerin bileşikler içerisindeki çözünürlük-lerinin düşük olmasından dolayı, elde edilen FM yarı iletkenlerin Curie sıcaklıkları oldukça düşüktür [27]. Karşılaşılan bu güçlüklerden dolayı, ilgi ikinci yöntem olan yarı iletken içerisine ferromanyetik metal üzerinden spin enjeksiyonu sistemine kaymıştır.

Yarı iletken ile ferromanyetik metal arasındaki iletkenlik uyumsuzluğu, spin kutuplu taşıyıcıların FM/yarı iletken arayüzeyinden taşınırken saçılmalarına ve depolarize olmalarına neden olmaktadır [28] İletkenlik uyumsuzluğunu azaltmak için uygulanan yoğun katkılama işlemi nedeniyle katkı atomlarından saçılmalar spin gevşeme mekanizmasını olumsuz yönde etkilerken spin ömrünü düşürmektedir. Bu zorlukları aşmak için, fiziğin temel ilkelerine dayanan spin enjeksiyonu hatırlamak gerekir. Şekil 2.5' te [29] görüldüğü gibi 3d manyetik geçiş metallerinin Fermi seviyesindeki yukarı spin ve aşağı spin elektronlarının yoğunlukları arasındaki fark bu malzemelerin kalıcı mıknatıslanmalarına neden olmaktadır. Ancak yarı iletken içerisinde bu şekilde bir spin polarizasyonu söz konusu değildir. Böylece, iki malzeme arasındaki spin akış dengesinin sağlanabilmesi için, yukarı spin kutuplu elektronlar yarı iletken içerisine geçerken aşağı yöne çevirilir. Buna neden olan arayüz bölgesinde

biriken yukarı spin kutuplu elektronlardır ve bunların Fermi seviyeleri ayrılmıştır. Bu bölgedeki spin birikiminin miktarı spin enjeksiyon hızına ve yarı iletken içerisine spin aktarma hızına bağlıdır. Bu bölgedeki spin yoğunluğu arayüzden uzaklaştıkça spin yayılım uzunluğuna $I_{sd} \propto \sqrt{\frac{\tau_{\uparrow\downarrow}}{\rho}}$ ($\tau_{\uparrow\downarrow}$ spinin gevşeme süresi, ρ direnç ve λ elektronun ortalama serbest yolu) bağlı expensiyel olarak $\exp(-\frac{\lambda}{I_{sd}})$ azalır. Ama FM metal yönündeki ara yüzey bölgesinin spin yoğunluğu çok daha fazla olduğu için, Şekil 2.5(c)' de görüldüğü gibi spin kutuplu elektronlar daha bu bölgeden geçmeden ters döndürülürler ve çok düşük yoğunluklu kutuplu akım sağ tarafa ulaşır.



Şekil 2.5: (a) Fm metal(sol) ve yarı iletken (sağ) için spine dayalı durum yoğunluğunun şematik görünümü (b) Ara yüzeydeki spine bağlı kimyasal potansiyelin ayrışması (c) FM metal ile yarıiletkenin bant hizalama ve spin saçılma mekanizması (d) Her iki bölgedeki spin kutuplu akım yoğunluğu.

Bu problemi ortadan kaldırmak için, ya iki malzeme arasına kimyasal potansiyel sürekliliğini yok ederek spine bağlı geçiş sağlayan bir tabaka yerleştirilmek ya da arayüzeydeki yük yoğunluğunu düşürmek için her iki malzemenin dirençlerini birbirine yakın tutmak gerekmektedir. İlk yöntem kullanılarak GaAs içerisine MgO bariyeri üzerinden %47 (290K) oranında, Si içerisine ise SiO₂ bariyeri kullanılarak %34 (300K)'e kadar spin enjeksiyonu gerçekleştirilmiştir [30, 31]. Tünnelleme olasılığı yukarı spin ve aşağı spin elektronları için farklı olduğu için bu ara mekanizma da spine bağlı olarak farklı direnç değerlerine neden olmakta ve bu yöntem pratik uygulamalarda sorun oluşturmaktadır. İkinci yöntem de ise, spin enjeksiyonu Schottky bariyeri üzerinden yapıldığı için yarı iletkenin içerisine yeterince taşıyıcı katkılanması

ve ara yüzeydeki spin biriken bölgenin kalınlığının çok inceltirilerek tünelleme bariyeri olarak davranması gerekmektedir. Ayrıca arayüzey bölgesinde oluşan dislokasyonlar ya da düzlemsel kusurlar, spin kutuplu akımların film içerisine aktarımını önemli derecede etkilerler. Yakın zamanda yapılan teorik çalışmalar, yarı iletken ve FM metalin iletkenlik bantları arasındaki uyumun spin enjeksiyonuna etkilerinden bahsetmiştir [29]. Nitekim arayüzeydeki transport simetri bantları uyumlu olan Fe/GaAs (001) için spin enjeksiyonu kolaylıkla sağlanırken, transport simetrisinin oldukça düşük olduğu Fe/GaAs (110) arayüzeyinde çok zayıf bir şekilde spin enjeksiyonu sağlanmaktadır [33]. Kristal yönelime göre farklılık gösterebilir, yarı iletken üzerine arayüz uyumlu bir FM metal kontak oluşturma yöntemi III-V tabanlı kuantum kuyuları içine spin enjeksiyonu alanında çok ilerleme kaydedilmesine rağmen, spin modülasyonu yönünden çok daha muazzam olan Ge ve Si içine spin enjeksiyonu alanındaki çalışmalar oldukça sınırlıdır. Ayrıca IV. grup yarı iletkenleri, elektronlar aralarındaki düşük spin-yörünge etkileşiminden dolayı, spin yönelimini diğer yarı iletkenlere oranla çok daha uzun süre koruduğundan spin elektronu için ideal bir malzemedir [34].

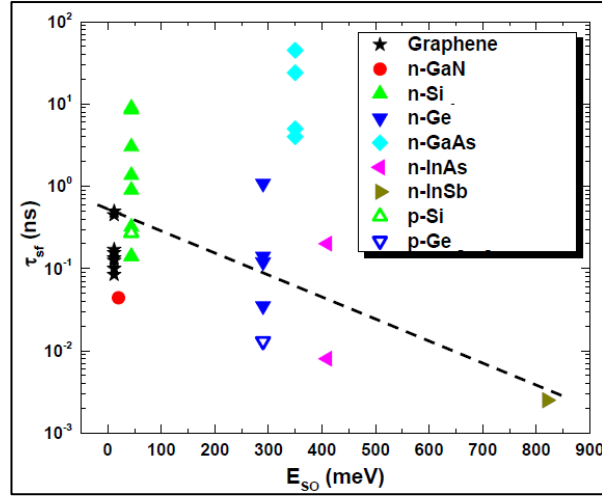
2.4.1. Fert-Jaffrès Modeli

Manyetik bir metalden manyetik olmayan bir yarı iletken içine spin enjeksiyonu durumunda, FM ve SC arasındaki arayüzde iki tarafında spin birikimi meydana gelir. Bununla birlikte, spin döndürme miktarı; $\Delta\mu/\rho L_{sf}$ ile orantılı olduğundan, spin döndürme işlemlerinin çoğu, SC tarafında çok daha büyük öz direnç nedeniyle FM tarafında olur. ρ spin direnci, L_{sf} ise spin difüzyon uzunluğudur. Bu nedenle akım, yarı iletken girilmeden önce FM/SC arayüzünde neredeyse tamamen depolarize edilir. Bu durum “iletkenlik uyumsuzluğu” olarak adlandırılır. 2001 yılında Fert ve Jaffrès, ferromanyetik bir metalden (FM) bir yarı iletken (SC) spin enjeksiyonunu araştırdı [13]. Valet-Fert modelini, arayüzde elektron kimyasal potansiyelinin $\Delta\mu = \mu \pm \mu$ spine bağlı bir süreksizliğini tanıtmak için, tipik olarak bir tünel birleşimiyle, spine bağlı bir arayüz direnci ekleyerek genişlettiler. Böylece yarı iletken tarafında FM tarafında olduğundan çok daha yüksek bir $\Delta\mu$ üretir. Bu, yarı iletken tarafındaki spin çevirme oranını artırır ve FM-SC arasında daha dengeli bir spin-dönüş oranına yol açar ve daha sonra depolarizasyonu metalikten yarı iletken tarafa kaydırır. Rashba aynı

zamanda, tünellerin kullanımının empedans uyumsuzluğu problemini çözerek bir yarı iletken spin enjeksiyonunu nasıl önemli ölçüde artırabileceğini teorik olarak gösterdi [14]. Bununla birlikte, manyetik olmayan taraftaki spin gevşemesini ihmal ederek, Rashba'nın yaklaşımı tam olarak doğru değildi, çünkü saptama koşulunun spin bilgilerinin korunması için deneysel olarak gerekli olduğu gösterilmiştir. Buna karşılık, Fert-Jaffrès modeli daha eksiksiz bir bakış açısıyla inşa edildi ve deneysel gözlemlerle uyumluydu.

2.5. Yarı İletkenlerde Spin Ömrü ve Difüzyon Uzunluğu

Literatürde, hem n-tipi hem de p-tipi Ge/Si'de spin ömrü ve spin difüzyon uzunluğu üzerine, dejenere olan seviyeye kadar katkılama konsantrasyonları, sıvı helyum sıcaklığından oda sıcaklığına ve 500 K'ye kadar olan sıcaklıklarda, farklı ferromanyetik metaller ve bariyerler (tüneller ve Schottky bariyeri) ile kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Ters kristal simetrisine sahip Si/Ge için spin gevşemesi, spin yörünge etkileşimi yoluyla momentum saçılmalarının (fononlar ve kirlilikler ile) eşlik ettiği Elliott-Yafet mekanizması hakimdir. Ge/Si ince film ve bulk yapıların spin ömrü ve difüzyon uzunluğu üzerine farklı araştırma grupları tarafından elde edilen değerler arasında büyük bir tutarsızlık olduğu belirtilmektedir. Bunun nedeni, spin enjeksiyon işleminin FM/SC bağlantısının nasıl hazırlandığı ile yakından ilişkili olan FM/SC arayüzüne çok hassas olmasıdır. Yüzey pürüzlülüğü ve arayüz durumları gibi arayüz kusurları, elektron spinlerini yakalayabilir veya FM/SC arayüzü üzerinden spin aktarımını tehlikeye atabilir [16]. Genel olarak, Si'nin Ge'ye kıyasla nispeten daha uzun bir spin ömrüne sahip olduğu bulunmuştur, çünkü Si ($E_{SO} = 44$ meV) Ge' den ($E_{SO} = 290$ meV) çok daha zayıf bir SOI (spin-orbit etkileşimi)'ye sahiptir. Spin ömrünün SOI'ye bağımlılığını daha iyi anlamak için, Ge/Si'nin ölçülen spin ömrünü, Şekil 2.6'da [32] gösterildiği gibi spin yörünge yarıma enerjisi (E_{SO}) ile temsil edilen SOI kuvvetinin bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. Genel olarak, daha güçlü SOI'nin daha güçlü spin gevşemesine ve dolayısıyla daha az spin ömrüne yol açtığı eğilimini takip ederler.



Şekil 2.6: Spin-yörünge yarıma enerjisi ile temsil edilen SOI gücünün bir fonksiyonu olarak çeşitli yarı iletkenlerde spin ömürlerinin gösterimi.

Elliot-Yafet spin gevşeme mekanizması durumunda, elektron spin gevşeme süresinin (spin ömrü) τ_{sf} 'nin SOI aracılığıyla spin saçılma süresi (momentum gevşeme süresi) τ_e ile ilişkili olduğunu göstermiştir:

$$\frac{\tau_e}{\tau_{sf}} = cons \sim \left(\lambda^2 / \Delta E^2 \right) \quad (2.8)$$

burada λ , belirli bir enerji bandı için atomik SOI sabiti, ΔE , atomik SOI ile bağlanan en yakın 2 enerji bandı arasındaki enerji boşluğudur ve bu denklemde τ_e/τ_{sf} oranının sıcaklıktan bağımsız olduğu gösterilmiştir. Kare ifadesi ise iki zıt spin durumu arasındaki saçılma olasılığının hesaplanmasından gelir.

2.6. Spin Gevşeme Mekanizması

Spin gevşemesi, ilk denge dışı spin polarizasyonunun bozulmasıdır. Momentum saçılması ve spin-yörünge etkileşiminin birleşimi veya rastgele dalgalanan bir manyetik alan etrafındaki spinlerin presesyonu, manyetik uyarımların emisyonu /emilimi (FM'deki magnonlar gibi) nedeniyle oluşabilir. Rastgele manyetik alan iki parametre ile tanımlanabilir: rastgele alandaki ortalama spin presesyon frekansı ω , ve korelasyon süresi τ_c olarak ifade edilen alanın sabit olarak kabul edildiği zaman. Spin, ω frekansı ve τ_c süresince etkili manyetik alan etrafında presesyon hareketi yapar. Bir süre sonra alanın yönü ve mutlak değeri rastgele değişir ve spin, alanın yeni yönü

etrafındaki hareketine başlar. Boyutsuz parametre olan $\omega\tau_c$ korelasyon süresi boyunca spin presesyon açısıdır. $\omega\tau_c$ için iki sınırlayıcı durum mevcuttur:

i) $\omega\tau_c \ll 1$ ise elektron spini korelasyon süresi $\omega\tau_c$ sırasında presesyon yapar ve spin küçük bir açısal difüzyona uğrar. Spin gevşeme süresi τ_s , bu açının 1 derecesine geldiği zaman olarak tanımlanabilir:

$$\frac{1}{\tau_s} \sim \omega^2 \tau_c \quad (2.9)$$

ii) $\omega\tau_c \gg 1$ ise korelasyon süresi boyunca spinin manyetik alanın yönü çevresinde birçok dönüş hareketi yapacağını gösterir. Bu nedenle spin τ_c sırasında kaybolur:

$$\tau_s \sim \tau_c \quad (2.10)$$

Spin gevşemesinden sorumlu birkaç olası mekanizma vardır. Bu mekanizmalar sırası ile Elliott-Yafet ve D'yakonov Perel Mekanizmalarıdır.

2.6.1. Elliott-Yafet (EY) Mekanizması

Elliott Yafet (EY) spin saçılımı, bir elektronun yarı iletken içindeki belirli bir kusurdan elektronun spininin dönüşüne neden olacak şekilde saçılma mekanizmasını ifade eder. Bu kusurlar, uyumsuz dislokasyonlar veya safsızlıklar gibi yapısal kusurlar olabilir veya fononlar gibi dinamik kusurlar olabilir. Örgü titreşimlerine eşlik eden elektrik alanı veya yüklü safsızlıkların elektrik alanı, bir spin-yörünge çiftlenimi yoluyla manyetik bir alana dönüştürülür [35]. Bu spin-orbital etkileşimi nedeniyle, gerçek kristallerin Bloch durumları (yani momentum öz durumları) artık spin-öz durumları değildir. Manyetik alan, Bloch durumlarının spin dejenerasyonunu kaldırır ve spin-yukarı, spin-aşağı durumlarını karıştırır. Bunun nedeni, dalga fonksiyonlarının spin bileşeninin, tamamen orbital dalga fonksiyonunun ve tamamen spin bileşeninin tek bir ürününe çarpanlara dönüşmemesi nedeniyle oluşur. Dalga fonksiyonunun spin bileşeni ile dalga fonksiyonunun orbital bileşeni arasındaki korelasyon farklı momentumları olan elektronik durumlar için farklılık gösterir ve bu

nedenle momentumu $\sim k_1$ olan bir durumdan momentumu $\sim k_2$ olan başka bir duruma manyetik olmayan saçılma, küçük bir spin döndürme olasılığına yol açacaktır.

Spin gevşeme hızı, momentum saçılma oranı ile orantılıdır ve dolayısıyla safsızlık konsantrasyonundaki artışla artar. Sıcaklığa bağlı olarak, daha düşük sıcaklıklarda safsızlıklar daha yüksek sıcaklıklarda ise fononlar tarafından spin gevşemesi meydana gelir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda spin gevşeme hızının $(1 / \tau_s)$ zayıf bir sıcaklık bağımlılığı gözlenir, ancak sıcaklık arttıkça fonon saçılması baskın hale gelir ve çok daha yüksek sıcaklık bağımlılığı gözlenir. Bu saçılma mekanizması, basit metaller ve Si ve Ge gibi yarı iletkenler gibi ters simetrik malzemeler için baskındır.

2.6.2. D'yakonov-Perel' Mekanizması

Bu spin gevşeme mekanizması, ters simetriye sahip olmayan yarı iletkenlerin iletim bandının spin-yörünge yarılması ile ilgilidir. Elektron hareket ettikçe, spin-yörünge etkileşimi ve malzemenin ters asimetri kombinasyonu, etkin bir manyetik alan hissetmesine neden olur. Bu alan, spin-yukarı ve spin-aşağı elektronların momentum durumlarının dejenerasyonunu kaldırır: $E_{k\uparrow} \neq E_{-k\downarrow}$ aynı momentum durumuna ancak farklı enerjilere sahiptir. Ters simetrisi olmayan malzemelerin en belirgin örnekleri, ters simetrisinin Bravais örgüsünde iki ayrı atomun varlığı ile bozulduğu III-V (GaAs gibi) ve II-VI (ZnSe) gibi yarı iletkenlerden gelir. Yarıiletkenler için bu yarıлма ilk olarak Dresselhaus tarafından gösterilmiştir. Elektron hamiltonyeninde spine bağımlı terim, etkili bir manyetik alandaki spin enerjisidir ve $g\mu_B(k) \cdot S = \hbar\Omega(k) \cdot S$ şeklinde ifade edilir. Burada $\Omega(k)$ elektron momentumunun kristal eksenlerine göre oryantasyonuna bağlı bir vektördür. Bu nedenle, iletim bandındaki bir elektronun enerjisi, şu şekilde yazılır:

$$E(k) = \frac{(\hbar k)^2}{2m^*} + \hbar\Omega(k) \cdot S \quad (2.11)$$

Belirli bir k için $\Omega(k)$ spin presesyon frekansıdır. Etkin manyetik alan, B_{eff} , içerisinde bu frekans:

$$\Omega(k) = \frac{e\hbar}{m} B_{eff}(k) \quad (2.12)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Momentum uzayında bu etkin manyetik alan homojen değildir. Bu durum etkili manyetik alanın zaman içinde değiştiğini gösterir, çünkü $\sim k$ yönü elektron çarpışmalarına bağlı olarak değişir. Böylece korelasyon süresi τ_c , momentum gevşeme süresi τ_k için eğer τ_k yeterince küçükse, spin gevşeme oranı denklem 2.13’de ki gibi verilir:

$$\frac{1}{\tau_s} \approx \Omega^2 \tau_k \quad (2.13)$$

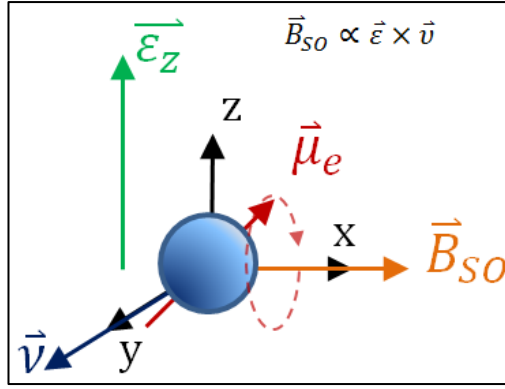
Elliott-Yafet mekanizmasının aksine, spin gevşeme hızı momentum saçılma oranı ile ters orantılıdır. Bu, saçılma olayları arasındaki sürenin çok kısa olması durumunda, yük taşıyıcının spinin dönmesi için yeterli zamana sahip olmayacağı, böylece uzun bir spin gevşeme süresi olacağı ile açıklanabilir. Spin, çarpışmalar sırasında değil, çarpışmalar arasında döner ve bu nedenle safsızlık konsantrasyonu azaldığında gevşeme oranı artar. Bu spin gevşeme mekanizması daha yüksek sıcaklıklarda ($> 70K$) baskındır. Si ve Ge gibi ters simetriye sahip yarıiletkenler için D’yakonov-Perel mekanizması geçerli değildir. Bu nedenle, bu sistemlerde spin ömrü, III-V yarı iletkenlerindeki spin ömrünü aşabilir.

2.7. Spin-Orbit Etkileşimi

Spin orbit etkileşimi (SOI), hareketli spinlerin elektrik alanlarını etkili manyetik alan olarak yorumlandığı ve hem spintronik hem de kuantum hesaplamada bir dizi ilginç yaklaşımın temelini oluşturduğu göreceli bir etkidir [36]. İlk keşfi, bir elektronun spin ve orbital açısal momentumu arasındaki etkileşimi tanımlamak için kullanıldı. Elektronun sabit referans çerçevesinde, yüklü çekirdek elektronun etrafında bir yörünge içinde hareket eder, böylece elektron/çekirdeğin hızına (v) dik bir manyetik alan üretiyor ve elektrik alanı ile ilişkisi:

$$B_{so} = (1/c)E \times v \quad (2.14)$$

bağıntısı ile verilir. Şekil 2.7’de bir elektrik alanının v ’ye dik olarak uygulanan bir elektrona uygulanmasından elde edilen etkili manyetik alanı gösterilmektedir.



Şekil 2.7: v hızı ile hareket eden elektronun SO-etkin manyetik alan B_{so} 'nin diyagramı. Noktalı kırmızı çizgi B_{so} nedeniyle spin presesyon hareketini temsil eder.

Zeeman'ın bölünmesi gibi, bu etkili alan da atomik enerji seviyelerinde bir kaymaya yol açar. Enerji kaymasının boyutu, içsel ve yörünge açısal momentumuna (s ve l) ve ayrıca elektrik alanının büyüklüğünü tanımlayan çekirdeğin Z (atomik) sayısına bağlıdır. Bu genellikle daha ağır elementlerin, daha hafif elementlerden daha büyük SO enerji kaymaları üretme eğiliminde olduğu anlamına gelir.

2.7.1. Rashba ve Dresselhaus Spin Orbit Etkileşimleri

Çekirdeğin pozitif alanı nedeniyle iletim elektronları veya delikler tarafından hissedilen SOI, çekirdeğin elektrik alanının diğer elektronlar tarafından maskelenmesi nedeniyle oldukça küçüktür. Dresselhaus, çoğu III-V yarı iletkenin sahip olduğu çinko blende tipi kristal gibi yapısal ters simetrisi olmayan kristal yapıların sıfır alan spin yarılmaya ek bir katkı sağlayacağını ileri sürmüştür [37]. Ters simetri durumunda spin durumları $E_+(k) = E_+(-k)$ (burada $+$ ve $-$ spin-yukarı ve spin-aşağı ifade eder) ve zaman ters simetrisi ile $E_+(k) = E_-(-k)$ dejenere olur. Dresselhaus tarafından önerilen kristal örgünün ters asimetrisinden kaynaklanan spin yarılmayı, Dresselhaus SOI veya katı ters asimetrisi (BIA) olarak bilinir. Ters asimetrisinden kaynaklanan spin ayrılması için Hamiltonyen, Zeeman benzeri bir form alabilir:

$$H_{so} = \frac{\hbar}{2} \sigma \cdot \Omega(k) \quad (2.15)$$

$\Omega(k)$, etkili manyetik alanın Larmor frekansı ve σ spin vektörü formudur. Dresselhaus SOI için, $\Omega(k)$ kübik k bağımlılığına sahiptir, ancak elmasın merkezi simetrik

yapısından dolayı, Si ve Ge BIA'dan ve ek olarak Dresselhaus SOI'den etkilenmez. Dresselhaus etkileşimi herhangi bir dış elektrik alanından bağımsızdır. Merkezi-simetrik yarı iletkenler, yapıya yerleşik simetrik olmayan bir potansiyelin dahil edilmesinden dolayı ters asimetri yaşayabilir, bu Bychkov-Rashba SOI olarak bilinir. Yapısal ters asimetrisi (SIA), bant süreksizliği nedeniyle asimmetrik kuantum kuyularında ve 2D-katman arayüzlerinde görülür ve harici bir elektrik alanından potansiyelin eklenmesini hesaba katarak, SOI' nin gücü üzerinde kontrol sağlar. Elektronlar için, Rashba SOI $\Omega_R^1(k) \sim \alpha_R(k_y, -k_x, 0)$ formunu alarak k için doğrusaldır, α burada Rashba parametresi, E_z 2D düzlemine dik olan elektrik alandır ve $(k_x; k_y; 0)$, 2D düzlemindeki k elementleridir. Rashba parametresi olarak adlandırılan α_R , Rashba SOI'nin gücünü belirler ve genellikle farklı malzeme sistemleri arasındaki Rashba etkileşiminin göreceli gücünü karşılaştırmak için kullanılır. İletim bandının Fermi dalga vektörü k_F 'de ki spin yarılmaları α_R ile ilgilidir:

$$\Delta_0 = 2\alpha_R k_F \quad (2.16)$$

Bununla birlikte, valans bandındaki Rashba etkileşimi, LH (hafif delik) ve HH (ağır delik) bantlarında daha karmaşıktır. LH bandının iletim bandında bir k-lineer bağımlılık ile elektron gibi davrandığı bilinirken, Rashba etkileşimi, bir k-kübik bağımlılık ile Dresselhaus etkileşimine daha yakındır. HH bölgesi için spin yarma enerjisi:

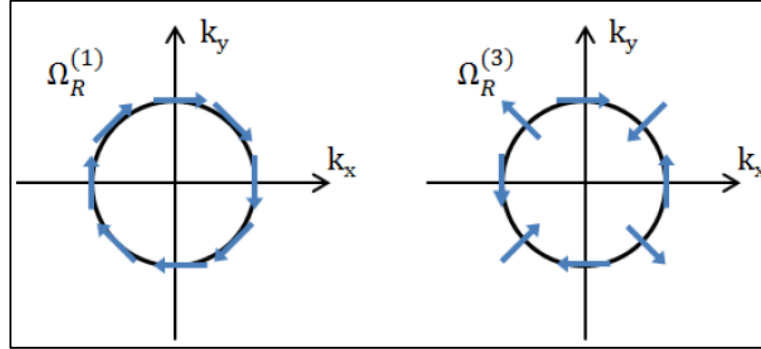
$$\Delta_0 = 2\beta_R k_F^3 \quad (2.17)$$

Burada β_R , k^3 Rashba katsayısıdır. LH'nin dahil olduğu bir sistem için, denklem 2.17 geçerlidir. Genel olarak;

$$\Delta_0 = 2\hbar\Omega \quad (2.18)$$

İki etkili presesyon vektörü Şekil 2.8'de ki [33] gibi çizildiğinde etkili alan yönünün k'ye bağımlı olduğu görülür. Etkili alan k'ye bağlı olduğundan, spin kuantizasyon

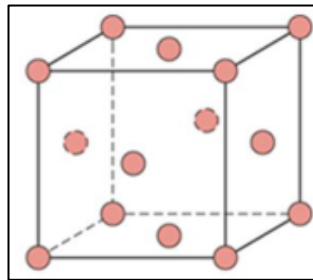
ekseni SO etkileşimi ile k 'ye bağlanır, sadece Rashba SOI'ye sahip bir sistem için, spin her zaman 2D düzlemde yönlendirilir.



Şekil 2.8: Doğrusal Rashba sistemi (solda) ve kübik Rashba sistemi (sağda) için düzlem içi dalga vektörü için manyetik alanın yönü.

2.8. Silisyum ve Germanyumun Yapısal Özellikleri

Germanyum ve silisyum tek kristal yapıya sahiptir. Silisyum elmas yapısını oluşturan hkl düzlemleri incelendiğinde tüm düzlemlerin birbirine eşit uzaklıkta bulunduğu görülmektedir. hkl düzlemlerinin ve yönlerinin birbirlerine göre açıları farklı olmasına rağmen bu düzlemler enerjik olarak birbirine eşittir. Silisyum ve germanyum kristalleri; Si ve Ge atomlarının birbirleri ile kovalent bağ yapması ve her silisyum, germanyum atomunun dört komşusu olacak şekilde oluşur. Si atomunun çapı 1,17 Å, iyonunun (Si^{+4}) çapı ise 0,39 Å'dur. Silisyumun örgü sabiti $a = 5,43$ Å'dur. Ge atomunun çapı 1,52 Å, iyonunun (Ge^{+4}) çapı ise 0,53 Å'dur. Germanyum örgü sabiti ise $a=5,65$ Å'dur. Silisyum ve germanyum nanotellerin kristal yapısı ile büyüme yönelimleri incelendiğinde, yüzey merkezli kübik elmas örgü yapısında kristalleştiği görülmektedir (Şekil 2.9) [38].



Şekil 2.9: Yüzey merkezli kübik elmas kristal yapısı.

Kristalleşme alttaşa göre bütün yönelimlerde epitaksiyel olarak gerçekleşmektedir. Ancak alttaş üzerinde amorf bir oksit tabakası mevcut ise epitaksiyel büyüme gerçekleşmez. Bu sebeple alttaşın yapısı oldukça önemlidir. Yarıiletken nanotellerin kristal yönelimleri sadece yüzey özelliklerinin etkileriyle değil aynı zamanda kendi optik ve taşıma özelliklerine de bağlıdır. Nanoteller genellikle yarı iletken ve metal katalizör arasındaki arayüzün yüzey serbest enerjisinin baskın olduğu toplam serbest enerjiyi en aza indiren kristal yönünde büyür. Elmas ve çinko-blende kristalleri (yani Si, Ge, GaAs, InP) için, yarı iletken-katalizör ara yüzünün genellikle en düşük enerjili (111) düzlemde tek bir yüzey oluşturduğu ve dolayısıyla $\langle 111 \rangle$ yönünde nanotellerin büyüme eğiliminde olduğu yaygın olarak gözlemlenmiştir [39]. $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ yönleri dahil olmak üzere diğer düşük endeksli büyüme yönleri de bildirilmiştir. Ge nanotellerinin büyüme yönünü kontrol etmenin yaygın bir yöntemi, GaAs (110), Si (111) ve Ge (111) gibi alttaşlar üzerine epitaksiyal büyümedir. Alttaşın yönelimi, örgü eşleşmesi nedeniyle nanotellerin kristalografik büyüme yönünü yönlendirir. Ge nanotellerinin esas olarak GaAs alttaşlarında 110 yönü boyunca büyüdüğü gözlenirken, Si ve Ge alttaşlarının yaygın olarak $\langle 111 \rangle$ büyüme yönüne sahip nanoteller ürettiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, Ge (111) alttaşlarında ağırlıklı olarak $\langle 110 \rangle$ oryantasyonlu Ge nanotelleri sağladığı bildirilmiştir. Nanoteller $\langle 110 \rangle$ yön boyunca tekrarlanabilir bir şekilde büyütülebilir ve çalışmalarda bunu nanotellerin çoğunlukla $\langle 111 \rangle$ yönelimini tercih ettiği alttaş üzerinde yönlendirilmemiş büyümeyle karşılaştırdılar. Örneğin, Ni nanoparçacıkları kullanan bir VSS mekanizması aracılığıyla Ge nanotellerinin katı faz tohumlaması, nanotel çapları kontrol etmek için kullanılabilir. Thombare ve arkadaşları tarafından benzer bir yöntem, dar çaplı Ge nanotellerinin (25 nm'nin altında) baskın olarak $\langle 110 \rangle$ yönelimini benimsediğini ve kusurlardan arındırıldığını daha büyük çaplı tellerin (25 nm'nin üzerinde) yüksek yoğunluklu kusurlu bir yapıda olup $\langle 111 \rangle$ yönelimine sahip olduğu vurgulandı [40]. Çapa yönelik bu yönelim bağımlılığı daha önce Schmidt ve arkadaşları tarafından 25 nm civarında bir geçiş çapı rapor etmiştir [41]. Aynı çapa sahip katalizörler oluşturulup, aynı sıcaklıkta büyütülen tüm nanotellerin büyüme yönünün hep aynı olduğu belirlenmiştir.

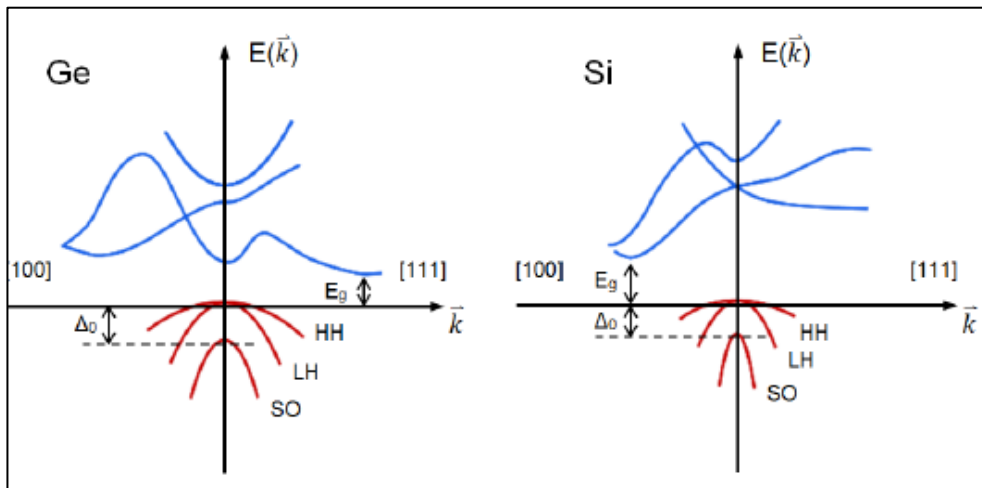
Wagner ve Ellis tarafından yapılan araştırmaya göre çapları 20 nm ve daha az olan Si nanotellerin $\langle 110 \rangle$ yönde büyümeyi tercih ettikleri, çapları 50 nm ve daha büyük olan Si nanotellerin $\langle 111 \rangle$ yöneliminde büyüdükleri belirtilmiştir. Çapları 20-

50 nm arasında olan nanotellerin büyüme yönleri ise $\langle 112 \rangle$ olarak belirtilmiştir. Büyüme yönündeki bu değişiklik farklı yan yüzlerdeki enerji katkıları yarıçap r ile orantılı olmasına karşılık, sıvı-katı arayüzey ile Si hacmine enerji katkıları r^2 ile doğru orantılıdır. Bu farklılıktan dolayı ince Si nanoteller enerjik olma yönünden daha çok yan yüzeylere doğru bir yönelim seçerken; kalın nanoteller tel-katalizör arayüz katkısını en aza indirecek bir büyüme yönünü tercih ederler [42].

2.9. Silisyum ve Germanyumun Bant Yapısı

Bir maddenin bant yapısı, bir elektronun bir örgüde (dalga vektörü k ile karakterize edilen) belirli durumları işgal ederken sahip olabileceği olası enerjileri açıklar, bunlar elektronların dalga fonksiyonlarını atomların/moleküllerin örgüsü tarafından tanımlanan periyodik bir potansiyelde çözerek türetilir. Yarı iletkenlerin bant boşluğu, iletim (minimum) ve değerlik bandı (maksimum) arasındaki enerji olarak tanımlanır; burada, herhangi bir safsızlığın yokluğunda elektronlar için hiçbir durumun bulunmadığı yasaklanmış bir dizi enerji aralığı vardır.

Si ve Ge'nin direkt olmayan bant boşlukları vardır, burada Si iletim bandı minimumu $[100]$ yönündedir ve (Δ minimum olarak bilinir) 1.12 eV bant aralığına sahiptir. Ge minimumu $[111]$ yönündedir (L minimum) ve 0.66 eV bant aralığına sahiptir. Si ve Ge için bant diyagramları Şekil 2.10'da verilmektedir [39].



Şekil 2.10: Ge (sol) ve Si (sağ) bant yapıları.

Yarı iletkenlerdeki iletim bandı $l = 0$ açısai momentumuna karşılık gelen s-benzeri durumlar içerir, burada değeriik bantları p-tipi ($l = 1$) olduğu için aşığıdaki durumlara karşılık gelen üç banttai oluşur ve toplam açısai momentum ($j = l + s$) $j = 3/2$ için $m_j = \pm 3/2, \pm 1/2$ ve $j = 1/2$ için $m_j = \pm 1/2$ değeriini alır. Değeriik bandı maksimumda ($k = 0$), SOI göz ardı edildiğinde üç bantın altı kat dejenere olması beklenir. $J = 1/2$ bandının $s = -1/2$ 'sine bağıli olarak SOI, $j=3/2$ ve $j=1/2$ bantları arasındaki dejenereyonu kaldırır ve SO-yarılmış enerjiyi Δ_0 (Ge için $\Delta_0=0.30$ eV ve Si için $\Delta_0=0.044$ eV) indükler. $J = 1/2$ bandındaki kayma, spin yörünge-yarılmış bant olarak adlandırılmasına neden olmuştur. İki $j = 3/2$ bantı, etkin kütleleri (m^*) nedeniyle ağır delik (HH) ve hafif delik (LH) bantları olarak bilinir.

Bir taşıyıcının kütlesi periyodik bir potansiyelde vakumdan farklı olduğu için etkin kütlesi kullanılır. Değeriik bandı minimuma yakın bantlar $E_v = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ denklem formunu alarak parabolik olarak kabul edilebilir. Şekil 2.10'da gösterildiğı gibi LH bandı, daha küçük bir m^* 'ye karşılık gelen HH bandından daha büyük bir eğriliğe sahiptir. Taşıyıcı mobilitesi (μ), aşığıdaki denkleme göre etkin kütle ile ilişkilidir.

$$\mu = \frac{q\tau_{tr}}{m^*} \quad (2.19)$$

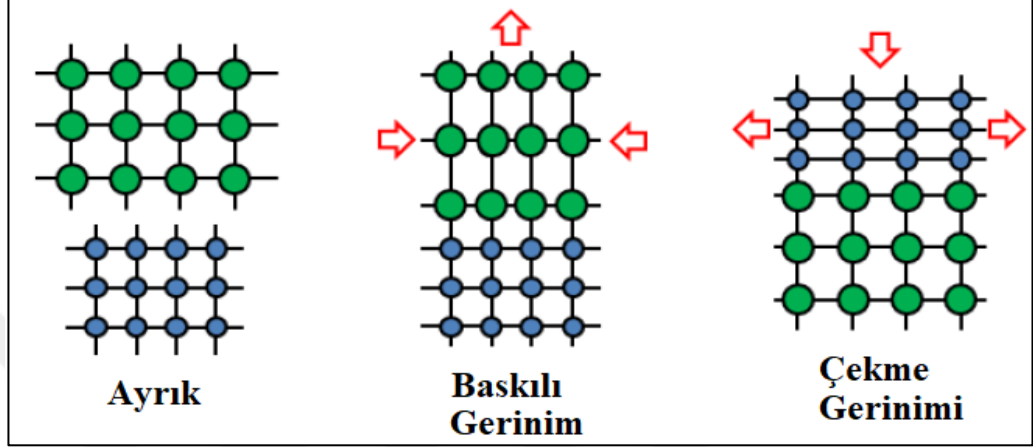
Burada q , taşıyıcı yüktür ve τ_{tr} transport saçılma süresidir. Ge ile karşılaştırıldığında Si taşıyıcılar için düşük m^* , Ge'deki daha yüksek mobilitayı açıklar.

2.10. Germanyumda Gerinim Etkileri

Bir malzemenin aynı kristal yapıya ve farklı örgü parametresine sahip bir alttaşı üzerine büyümesi, en üst tabakanın gerilmesine neden olabilir, en üst tabakanın atomları/molekülleri, aşığıdaki katmanlardaki ilgili atomların/ molekülleerin konumlarını eşleştirmeye çalışır. Şekil 2.11 [39], farklı örgü parametrelerine sahip alttaşlar üzerinde büyürken oluşan gerilme türlerini göstermektedir. Epitaksiyel tabaka daha büyük örgü parametresine sahip bir alttaşı gerilirse, epitaksiyel tabaka gerilme gerilimi altında olacaktır, tersine eğer alttaşı daha küçük bir örgü parametresine sahipse üst tabaka sıkıştırılarak gerilecektir. Alttaşı göre bir epitaksiyel tabakanın gerilimi (ϵ) denklem 2.20'de ki bağıntı ile hesaplanır.

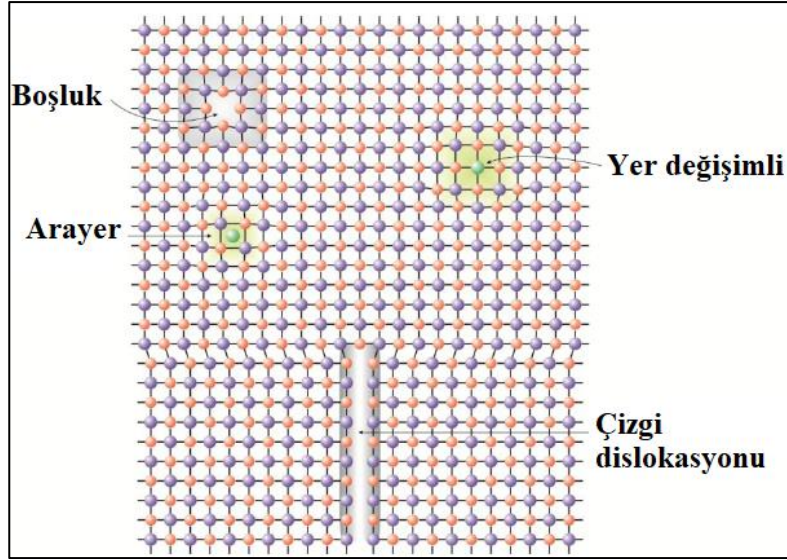
$$\varepsilon = \frac{a_{altta\text{ş}} - a_{tabaka}}{a_{altta\text{ş}}} \quad (2.20)$$

Ge ve Si için örgü uyumsuzluğu % 4.17'dir, yani Si üzerine büyütülen Ge gerilecektir ($\varepsilon = -0.0471$).



Şekil 2.11: Baskılı ve çekme gerinimi gösteren diyagram.

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alaşımları, x 'i değiştirerek Si ve Ge'nin ara değerlerini alabilen bir örgü parametresine sahip olabilir, bu, oluşturulan $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ yapay alttaşındaki kristal Ge'yi büyütür Ge katmanlarında ($0.0471 > \varepsilon > 0$) iki eksenli gerilme seviyeleri elde etmek için kullanılabilir. Bununla birlikte, gerilmesi mümkün olan malzeme miktarı sınırlıdır, kritik bir kalınlığın üstünde, bir tabakadaki gerginliği serbest bırakmak için dislokasyonlar oluşur, bu kalınlık örgü parametreleri arasındaki uyumsuzluk arttıkça azalacaktır. Si üzerinde Ge için, kritik kalınlık MBE [43] tarafından büyütüldüğünde sadece 4 tek tabakalı olduğu ölçülmüştür. Genel anlamda düzensiz bir yarı iletken, kristal yapının düzeninin kusurların varlığıyla bozulduğu anlamına gelir. Yarı iletkenlerdeki yaygın kusurlar, örneğin antisitler, boş alanlar, safsızlıklar, çizgi dislokasyonları içerir. Kusurlar, yarı iletken malzemenin elektriksel özelliklerini değiştirme eğilimindedir. Yarı iletken malzemelerin oluşturulmasında, diğer kusurlar da ortaya çıkabilir; örneğin, bir dizi atom, düzenli kristal yapılarından eksik olduğunda, bir çizgi dislokasyonu olarak adlandırılan çizgi kusuru ortaya çıkar.



Şekil 2.12: Boşluk kusuru, Arayer Mn safsızlığı, Yer değişimli Mn safsızlığı ve Çizgi dislokasyonu gösteren bir GaAs kristal yapısının iki boyutlu şeması.

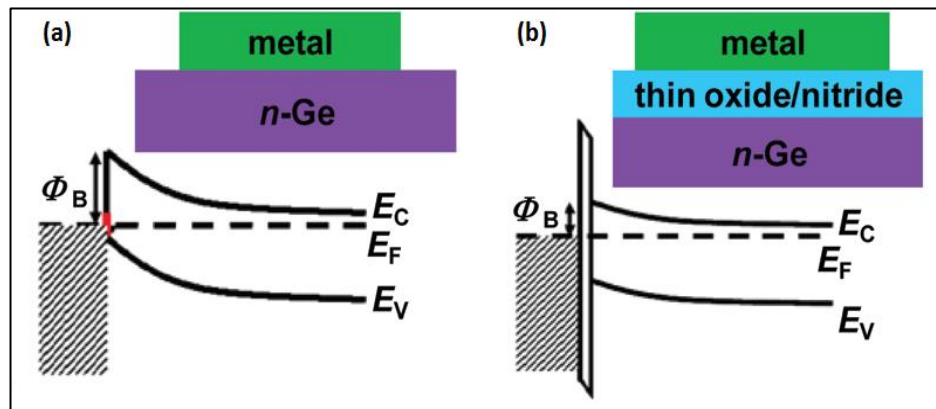
Kirlilik atomları, büyüme sırasında dahil edilen kontaminasyonlar olarak bulunur veya katkı maddesi olarak eklenir. Kristalin yapıdaki tam olarak düzenli bölgelerde bulunan safsızlık atomlarına yer değişimli safsızlık denir. Kristal yapıdaki düzenli bölgeler arasında yer alan safsızlık atomlarına ise arayer safsızlıkları denir. Burada açıklanan tüm kusurlar şematik olarak Şekil 2.12’de gösterilmiştir [44]. Boş alan kusuru, arayer kusuru ve çizgi dislokasyonları ise düzenli kristal yapının geometrik periyodikliğini ve kristal içindeki atomik bağları bozar. Bu dislokasyon kusurları malzemenin elektriksel özelliklerini nokta kusurlarından daha güçlü bir şekilde değiştirebilir.

2.11. Nanotellere Spin Enjeksiyonu

Çoğu spintronik cihazın üretiminde, yarı iletkenlerde verimli bir spin enjeksiyonu gerçekleştirmek ve bunların içindeki spin aktarımını etkili bir şekilde manipüle etmek önemlidir. Bunun için uzun taşıyıcı spin ömrüne ve difüzyon uzunluğuna sahip çeşitli yarı iletkenlerde (Si, Ge, GaAs, vb.) spin enjeksiyonu ve transport hakkında kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. IV. grup elementlerinden silisyum içerisine spinleri enjekte etmek için pek çok çalışma yürütülmektedir. FeCo/Al₂O₃/Al katmanları üzerinden kinetik enerjileri Fermi enerjisinden daha yüksek olan hot elektronlarla Si içine spin enjeksiyonu sağlanmaya çalışılmıştır. Appelbaum ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu teknikte manyetik tabakadan geçen elektronlar

balistik elektron davranışı sergilediği için onların ortalama serbest yolları spinlerine bağıllık gösterir [45]. Bu teknikle oda sıcaklığında Si içerisine %70 oranında spin kutuplu akımlar gönderilmesine rağmen, spinleri detekte etmekte sıkıntılar vardır. Jonker ve arkadaşları p-i-n türü diyot içine demir metali kullanılarak spin enjeksiyonunun gerçekleştirileceğini, ancak spin kutuplu taşıyıcıların Fe/Si arayüzeyinde saçılmalarından dolayı iletilen spin sinyalinin sadece %2 seviyelerinde kaldığı gözlemlenmiştir [7]. Bu oranın düşük olmasının diğer bir sebebi de Fe ve Si'nin kimyasal olarak reaksiyona girmesidir. Daha önce Co/Si arayüzeyindeki Fermi seviyesindeki bant bükülmesi, Si içerisine Ge ilavesiyle ortadan kaldırılmıştır. Ayrıca CoSi alaşımının elektriksel direnci, içerisine Ge karıştırılarak düşürülmüştür. Bu sebeplerden dolayı SiGe tabanlı yapılar spintronik uygulamaları için uygun yapılardır. Fakat bu tür yapıların manyetik özellikleri ve mıknatıslanma dinamikleri üzerine yürütülen çalışmalar oldukça sınırlıdır.

Silisyumla karşılaştırıldığında Ge içerisindeki taşıyıcıların mobilitelerinin daha yüksek olması ve metal/Ge tavlama sıcaklığının çok daha düşük olması sebebiyle, Ge spintronik uygulamaları için daha çok umut vaat etmektedir. Ancak Şekil 2.13 'te [46] görüldüğü gibi arayüzeyinde bulunan elektron yoğunluğu sebebiyle, Ge metallerle kontak oluşturduğunda Fermi seviyesinde iletkenlik bandına doğru bükülme meydana gelmektedir. Ge ile FM metal arasına yalıtkan bir tampon tabakası yerleştirilerek Ge'nin Fermi seviyesi bükülmesini hafifletip Schottky bariyer yüksekliğini ayarlamak mümkündür. Bu alanda en etkili yalıtkan MgO'dur, çünkü atomik seviyede pürüzsüz olan ve tek kristal yönelime sahip olan MgO epitasiyel olarak Ge üzerine rahatlıkla büyütülmektedir.



Şekil 2.13: Ge Fermi seviyesindeki bükülmenin metal ve oksit bariyer kontak oluşturulduğundaki şematik görünümü.

Ge içerisine uygulanan ilk spin enjeksiyonu Fe/MgO/Ge ara katmanları aracılığıyla yapılmıştır [11]. Diğer taraftan, FM metal ile Ge arasındaki arayüzünün atomik olarak pürüzsüz tutulması karşılaşılan problemlerin büyük oranda ortadan kalkmasına yol açmaktadır. Daha uzun spin ömrü ve difüzyon uzunluğu ile yeni malzemeler keşfetmek için yapılan çalışmalarda, düşük boyutlu yarı iletken kuantum yapıları da elektron elektrik ve spin taşıma gibi fiziksel özellikleri nedeniyle çok fazla ilgi çekmiştir. Örneğin, Ge/Si kuantum kuyu yapıları, uzun bir spin difüzyon uzunluğuna sahip yüksek mobilitelere sahip 2D elektron/delik gaz kanalı üretir. Bu düşük boyutlu Ge/Si nanoyapılarında, ters kristal simetrisi korunmaz (örneğin, Ge/Si heteroyapılarındaki ters simetrisi asimetric sınırlama potansiyellerinin varlığı ile kırılır). Bu nedenle, katı kristallerde D'yakonov-Perel'in spin gevşeme mekanizması Ge/Si nanoyapılarında etkili olur.

Kuantum kuyularında ters asimetrinin kırılması, SOI'yi artırır, bu da Rashba etkisi aracılığıyla spin transportun kapı modülasyonunu geliştirebilir, ancak bu arada taşıyıcı spin ömrünü azaltabilir. Kuantum kuyu yapılarındaki kısa spin ömrüne rağmen, yarı iletken nanoteller, bulk malzemelerdekilerden bile daha uzun spin ömürlerine sahip olabilir. Bunun nedeni, fonon saçılmasının, azalan durum yoğunluğu nedeniyle nanotellerde önemli ölçüde bastırılmasıdır, böylece Elliott-Yafet mekanizmasındaki momentum gevşemesi ve dolayısıyla spin gevşemesi etkili bir şekilde azalır. Ayrıca, tek boyutlu kanal tel eksenine boyunca momentumu sınırlar ve tüm spin dönüşleri tek bir eksenle sınırlıdır; bu nedenle, D'yakonov-Perel spin gevşeme mekanizmasındaki rastgele momentuma bağlı manyetik alan tarafından indüklenen spin faz farkı en aza indirilmiştir.

Diğer taraftan, yüzey pürüzlülüğü saçılması, nanotellerin yüksek yüzey/hacim oranını dikkate alındığında, spin gevşemesine katkıda bulunabilmesine rağmen, bastırılmış Elliott-Yafet ve D'yakonov-Perel mekanizmaları, yüzey pasivasyonu ile birlikte bulk malzemelere kıyasla nanotellerde genel spin gevşemesini etkin bir şekilde azaltır. Germanyum ters simetrik kristal yapısına sahiptir, bu nedenle D'yakonov-Perel'in gevşeme mekanizması etkili değildir. Bu, spin-difüzyon uzunluklarını artırır ve Elliot-Yafet mekanizması (nanoyapılar ve heteroyapılar hariç) tarafından spin gevşemesi meydana gelir. Bu, Ge'yi spintronik uygulamaları için daha ilginç hale getirir.

2.12. GeMn Sistemleri ve Manyetik Özellikleri

Manyetik (Ge, Mn) yarı iletkenlerde, Ge spin enjektörü olarak yaygın kullanılmaktadır. Germanyum'u Mn tarafından manyetik bir yarı iletken yapmak için katkılanmak, iletkenlik uyuşmazlığı problemini çözebilir. Ayrıca mevcut Si teknolojisiyle uyumluluğu ve taşıyıcı aracılı ferromanyetizmanın olası elektrik kontrolü nedeniyle spintronik uygulamalarında yüksek potansiyele sahiptir. Bununla birlikte, % 10^{-6} civarında ölçülen Ge'deki Mn'nin düşük çözünürlük sınırı, dengede büyüme teknikleri ile büyütüldüğünde GeMn'in DMS olarak kullanımını sınırlandırabilir. Ge: Mn ikili faz diyagramına bakıldığında tüm kararlı fazların faz diyagramının yüksek Mn içerdiği tarafta olduğunu gösterir. Bu, Ge'deki Mn atomlarının yüksek Mn konsantrasyonu bileşiklerini toplama yönünde güçlü bir eğilime sahip olduğu anlamına gelir. Denge büyümesinde gözlenen birkaç kararlı faz $\text{GeMn}_{3.4}$, Ge_3Mn_7 , $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ ve Ge_3Mn_5 'dir. Tüm bu fazlar metaliktir ve son iki faz ise ferromanyetiktir. Bu, seyreltilmiş bir sistem oluşturmak veya kararlı fazların oluşmasını önlemek için denge dışı büyüme tekniklerini gerekli kılar.

2.12.1. GeMn Sistemi Üzerine Teorik Çalışmalar

GeMn sistemi üzerine yapılan teorik çalışmaların çoğunda DMS yaklaşımı, bir Ge elmas matrisinde yerdeğişimli bölgelere yerleşen Mn atomları için uygulanmıştır. Dietl ve arkadaşları Zener modelini kullanarak % 2,5 Mn^{+2} ve $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 'lük bir delik konsantrasyonu ile yaklaşık 80 K'lık bir Curie sıcaklığı beklenebildiğini gösterdiler [47]. 2001 yılında, Schultess ve Butler, yerdeğişimli bölgelere yerleşen Mn atomundaki manyetik momentin, izole edilmiş Mn^{+2} atomunda $5 \mu_B$ yerine Mn d orbitallerinin Ge p orbitalleri ile hibridizasyonu nedeniyle $3 \mu_B$ olduğunu göstermiştir [48]. 2003 yılında Zhao ve arkadaşları ise Ge atomları arasında seyreltilmiş 2 Mn atomlu bir sistem için RKKY teorisine karşılık gelen salınımlı değiş-tokuş etkileşimlerini hesaplamışlardır [49]. 2006 yılında Continenza ve arkadaşları Ge'deki Mn'nin istenen ferromanyetik hizalamayı ve yüksek manyetik momenti sağlayabildiğinden, spintronik materyallere en uygun manyetik safsızlık olduğunu bildirmişlerdir [50]. Daha önce gösterildiği gibi, yerdeğişimli Mn atomlarında yaklaşık $3 \mu_B$ 'lik bir manyetik momenti ve Mn atomlarının kümelenmeye yönelik bir eğilimi

olduğunu da gösterdiler. Mn atomlarının Ge matrisindeki düzenlenmesi, Picozzi ve arkadaşları tarafından gösterildiği gibi, yüksek katkılanan tarafta (yaklaşık % 10) manyetik özellikleri önemli ölçüde etkiler. [51]. Continenza ve arkadaşları ayrıca amorf Ge'de (i) Mn-katkılamının, Mn atomları üzerinde $3 \mu_B$ momenti olan yarı metalik bir sisteme yol açtığını göstermişlerdir (ii) düzensizlik ise Mn çözünürlüğünü artırır, çünkü oluşum ısısı elmastaki değere göre 0.5 eV azalır [52]. Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda nanoyapılı GeMn ve özellikle GeMn nanokolonlara odaklanıldı.

Caprara ve arkadaşları metalik kolonlardaki taşıyıcıların hapsedilmesinden dolayı, bant boşluğunda yarı -tek boyutlu spin-polarize alt bantların oluşumunu öngördüler. Bu bant kenarları arasındaki uyarım, kolonlararası değiş-tokuşa aracılık etmelidir. Bu çalışmada çiftlenimi taşıyıcı-hapsi-aracılı bir mekanizma olarak tanımlamışlardır. Bu mekanizma, kolonlar arası mesafelere veya yarı bir boyutlu spin-polarize alt bantların doldurulmasına bağlı olarak hem FM hem de AFM çiftlenimini açıklayabilir. Arantes ve arkadaşları ise % 2 Mn atomu ile katkılı [110] yönlendirilmiş Ge nanotellerinin ab initio metodu ile çalışmalarını gerçekleştirdi [53]. Çapları 2,7 ile 3,5 nm arasında değişmektedir. Çalışmada Mn atomlarının yüzeye yakın olmak yerine nanotellerin içinde enerjik olarak tercih edildiğini bulmuşlardır. Bu durum ancak nanotellerin yüzeyi H atomları ile doyurulursa tersine çevrilir. Ayrıca Mn-Mn mesafesi $4^\circ A$ 'dan daha büyük olduğunda manyetik moment değerleri $3,5 \mu_B$ civarında olan manyetik momentin ferromanyetik hizalanmasını buldular.

2.12.2. GeMn Sistemi Üzerine Deneysel Çalışmalar

Ferromanyetik yarı iletken olarak (Ge, Mn) ilk deneysel kanıtlar Park ve arkadaşları tarafından 2002 yılında verildi. Düşük sıcaklık moleküler ışın epitaksi yöntemi ile $Ge_{1-x}Mn_x$ ince filmler ($0.006 < x < 0.035$) büyütüldü. Filmler, Mn konsantrasyonu ile doğrusal olarak değişen 25 ile 116 K arasında Curie sıcaklığında ferromanyetikti. Düşük sıcaklık büyümesine rağmen, 2 ile 6 nm çapında Mn bakımından zengin çökeltilerin oluşumunu gözlemlediler. Bununla birlikte, bir kapı voltajı uygulayarak, ferromanyetizmanın gerçekten de yük taşıyıcıları (delikler) tarafından aracılık edildiğini kanıtlayan olağanüstü Hall etkisinde (EHE) bir değişiklik gözlemlediler. Bu bölümde GeMn sistemleri üzerine yapılan çalışmalar. (i) DMS

yapısında (ii) metalik çökeltileri olan heterojen malzeme olarak (iii) metastabil fazları ve (iv) nanoyapıların (nanoteller veya kuantum kuyuları) büyütülmesi durumunda, olmak üzere 4 başlık altında özeti verilmiştir.

2.12.2.1. DMS olarak GeMn Sistemi

İlk deneysel çalışmayı yayınlayan Park ve arkadaşlarının elde ettikleri sonuçlarının ardından, seyreltilmiş (Ge, Mn) sistemi üzerine MBE'de birçok deneysel sonuç yayınladı. Özellikle, ferromanyetizma oda sıcaklığında gözlemlendi ve bağlı manyetik polaron (BMP) esas alınarak transport ve manyetik özellikleri yorumlandı.

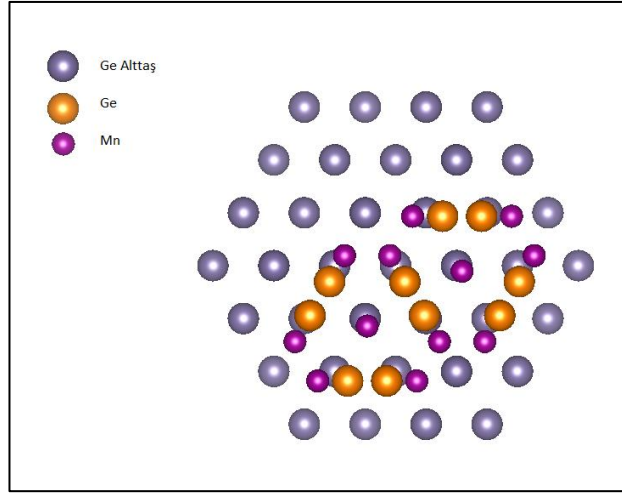
İyon implante edilmiş Ge filmleri üzerine yapılan araştırmada ise [54, 55] öngörülen aralıktan (32 nm) daha büyük derinlikte kümelenme oluşumu gözlemlendi. TEM, XRD ve EXAFS sonuçlarına göre, yüzey altı tabakasındaki Mn atomlarının sadece yer değişimi pozisyonlarını işgal ettiği gözlemlendi. Özellikle, XAS ölçümlerinde implantasyondan hemen sonra Mn $L_{2,3}$ geniş emilim kenarlarında tavlama olmadan sonra baskın hale gelen Mn^{+2} yerdeğişimli atomlarından kaynaklanan çoklu bir yapı görüldü [55]. Tavlama üzerine bu atomlar enerjik olarak daha uygun yer değişimli bölgelerine hareket eder ve Mn^{+2} benzeri spektrumları verir. Morgunov ve arkadaşları ise ferromanyetik Ge_3Mn_5 yapısının manyetik özellikleri ayırt edip seyreltilmiş Mn^{+2} iyonlarının davranışını manyetik polaron modeliyle açıkladı. Özellikle düşük sıcaklıkta (13 K altında) spin dalga rezonansı gözlemlendiler [56]. 2002'de Güney Kore'deki bir grup ise bir fırında toz olarak karıştırılarak büyütülen (Ge, Mn) örneklerde mıknatıslanma ve transport ölçümlerini yayınladı [57]. Şaşırtıcı bir şekilde, x-ışını toz kırınım deseninde ikincil fazların hiçbiri gözlenemedi. Yine de, sıcaklık 4,2'den 400 K'ye yükseldikçe çift geçişli AFM-FM-PM durumu (Bu geçiş Ge_8Mn_{11} yapılarında vardır) gözlemlendi ve Curie sıcaklığı 285 K olarak tespit edildi. Bu sonuca bağlı olarak taşıyıcı katkısı ile Curie sıcaklığının daha da artırılabilceği bulundu. Homojen olarak katkılı sentezlemenin başka bir yolu (Ge, Mn) “yüzey aktif madde epitaksi” yöntemi ile gerçekleştirildi [58].

İlk olarak çok düşük sıcaklıkta MBE (150 K) kullanılarak Ge üzerinde sadece Mn atomları buharlaştırıldı, atomların çoğunun yer değişim bölgelerinde oturduğu, ancak bazılarının diğer pozisyonlarda kaldığı gözlemlendi. Düşük sıcaklık tarafından yanal difüzyon ve kümelenme ise engellenir. Daha sonra yüzey Ge atomları ile

kaplanır. Sonuç olarak, Ge yüzeyinde yüzey aktif madde etkisi nedeniyle arayer Mn atomları yüzerken, yerdeğişimli Mn atomları ise Ge'de eşit olarak dağılır. Bu şekilde % 0,25 homojen Mn katkı seviyesine ve 400 K'dan daha yüksek Curie sıcaklığına ulaşılar. Özellikle DMS tipi anormal bir Hall etkisi gözlemlendi. 2007 yılında ise [59] yüksek konsantrasyonlu $\text{Ge}_{0.43}\text{Mn}_{0.57}$ (yani $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ ile aynı stokiometri) filmlerde Mn atomu başına yaklaşık $1\mu_B$ manyetik momente sahip 213 K'ye kadar ferromanyetizmanın deneysel kanıtı yayınlandı. Örnekler, ince Mn ve Ge katmanının 60 tekrardan oluşan bir sekans üzerinde alternatif püskürtme yöntemi ile elde edildi. Olası bir $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ fazı hariç, sıcaklık artışında AFM-FM geçişi gözlenmedi. Aynı grup, ayrıca amorf malzemeleri kullanmanın Mn çözünürlüğünü arttırmanın bir yolu olduğunu belirtmiştir [60]. Sıvı azot soğutmalı alttaşlar üzerinde Mn ve Ge atomlarını birlikte buharlaştırdılar. % 52' ye kadar Mn konsantrasyonu için 220 K'ye kadar T_C 'ye sahip ferromanyetik, homojen bir faz elde edildi. Daha yüksek konsantrasyonlar faz ayrılmasına ve $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ kümelerinin oluşmasına neden oldu.

2.12.2.2. İntermetalik Kümeler İçeren Heterojen Yarı İletken Olarak GeMn Sistemi

Son zamanlarda ise oda sıcaklığında ferromanyetik ve yarı metalik özellik gösteren, % 42 oranında spin polarizasyonuna, düşük koersif alana ve etkili mıknatıslanmaya sahip olan Mn_5Ge_3 alaşımı üzerine de pek çok çalışma yapılmıştır. Bir takım deneysel ve teorik çalışmalar bu malzemelerin yarı metal özelliğinin CrO_2 gibi olmasa da, birçok Heusley bileşikler mertebesinde olduğunu göstermiştir [17, 61]. Mn_5Ge_3 'ün Ge (111) üzerine epitaksiyel olarak büyütülmesi alanında pek çok çalışmalar yapılmıştır ve katı-faz epitaksisi yöntemiyle arayüzeyde herhangi bir gerilim olmadan kolaylıkla büyütülebilmektedir [60, 61]. Bulk yapılarda hexagonal kristal anizotropiden dolayı kolay eksen c-ekseni yönündedir. Ancak ince film halinde Ge (111) üzerine büyütüldüğünde şekil anisotropisinin kristal anisotropiyi bastırarak kolay ekseninin film düzlemine paralel konuma geldiği gözlemlenmiştir [62] Mn_5Ge_3 direk olarak GaAs üzerine ya da Ge (001) düzlemi üzerine büyütüldüğünde, heteroepitaksiyel büyütmenin yol açtığı gerilimden dolayı Curie sıcaklığının 350 K'e kadar çıktığı gözlemlenmiştir [63, 64].



Şekil 2.14: Ge (111) ve Mn_5Ge_3 'ün epitaksiyel ilişkisini gösteren diyagram.

Hem deneysel hem de teorik çalışmalar, Mn_5Ge_3 içindeki Mn-Mn bağı uzunluğunun bu malzemenin manyetik özellikleri üzerinde büyük etkileri olduğunu ve film içerisinde oluşturulacak gerilimle bu uzunluğun kontrol edilebileceğini göstermişlerdir. Bazı Mn atomlarının Fe atomlarıyla yer değiştirilmesi suretiyle spin polarizasyonu %60 seviyesine ve Curie sıcaklığı 319 K'ye kadar arttırılmıştır [65]. Ayrıca, bu malzemelerin içine %6 oranında karbon eklenerek Curie sıcaklığı 450K'ye kadar çıkartılabilmektedir [66]. Birim hücre içerisinde Mn atomu başına düşen manyetik momentleri $1,96 \mu_B$ ve $3,23 \mu_B$ olan iki tip Mn atomu bulunmaktadır ve ortalama manyetik moment $2,6 \mu_B$ değerindedir. Ge (111)'in atomik dizilimi Şekil 3'te görüldüğü gibi altıgen yapıdadır ve Mn_5Ge_3 epitaksiyel olarak Ge (111) hexagonal düzlemi üzerine oturur. Mn_5Ge_3 'ün Ge üzerine rahatlıkla ince ya da kalın katmanlar halinde büyütülebilmesi ve Curie sıcaklığının oda sıcaklığında olması sebebiyle, IV. grup elementleri içerisine spin enjeksiyonu amacıyla kullanmaya elverişli malzemelerdir. Ayrıca, teorik çalışmalar Ge'nin içerisine spin enjekte etmek için yüksek spin polarizasyonuna sahip olan Mn_5Ge_3 'ün iyi bir kaynak olacağını göstermektedir [17, 67]. Ge içerisine yüksek verimle spin enjeksiyon kaynağı olarak kullanılarak, Ge bazlı SpinFET geliştirilmesi için Mn_5Ge_3 üzerine çalışmalar sürdürülmüş ama bu çalışmaların büyük çoğunluğunda cihaza entegrasyonun kolaylığından dolayı ince filmleri üzerine epitaxial olarak Mn_5Ge_3 oluşturması üzerine gidilmiştir. Seyreltilmiş (Ge, Mn) yapısını inceleyen grupların çoğu ise büyüme sırasında faz ayrılması ile karşılaşmış ve oluşan kümelerin (Ge_8Mn_{11} veya Ge_3Mn_5 fazları) sonuçlarını incelemiştir. Gunnella ve arkadaşları Ge matrisine gömülü ve %

1.5'e kadar Mn içeren örneklerinde çoğunlukla Ge_3Mn_5 kümeleri ile daha az oranda $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ içerdiğini gözlemlenmiştir [68]. 2007 yılında, Güney Kore'den bir grup 350 K'ye kadar ferromanyetik olan Ge_3Mn_5 ve/veya $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$ kümeleri içeren Ge_3Mn amorf ince filmleri RF magnetron püskürtme yöntemi ile büyüttüler [69]. 300 K üzerinde ölçülen manyetik sinyalin sadece amorf Ge_3Mn 'den kaynaklandığı açıklandı. Bihler ve arkadaşları ise Ge matrisine gömülü Ge_3Mn_5 kümelerinin yapısal ve manyetik özelliklerini araştırdı [70]. Her iki örgünün c ekseninde hizalanmasıyla, elmas matrisinde altıgen kümelerin tutarlı bir şekilde dahil edildiğini gözlemlediler. Matris, DMS benzeri bir davranış gösterdi. Lechner ve grubu germanyum içerisinde iki farklı konumda Ge_3Mn_5 kümeleri tespit ettiler: birincisi çoğu Ge_3Mn_5 kümeleri c ekseninde hizalanıp tabakaya gömülüken ikincisi; yüzeye yakın yerde yer alıp farklı eksenlerde hizalanmıştır [71]. Zhou ve grubu ise Ge'deki Ge_3Mn_5 kümelerinde sıcaklığa bağlı manyetik hafıza etkisini göstermişlerdir [72].

2.12.2.3. Metastabil Fazlar İçeren Heterojen Bir Yarı İletken Olarak GeMn

Mn katkılı Ge filmlerinde amorf ve sütunsu yapılara benzeyen Mn açısından zengin bölgelerin oluştuğu Sugahara ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [73]. Net bir ferromanyetik sinyal gözlenmiştir, ancak metaller arası bileşik görülmemiştir. D. Bougeard ve arkadaşları ise metaller arası çökelti içermeyen $\text{Ge}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}$ filmlerinde Mn açısından zengin kübik kümelerin oluştuğunu bildirdi [74]. 2009'da aynı grup, Mn atomlarının sütunlu yapıların içerisindeki pozisyonunu araştırmak için atom prob tomografisini kullandı ve nanosütunların içinde güçlü yapısal bozukluklar buldular. 2006 yılında Jamet ve grubu ise GeMn nanosütunların Curie sıcaklığını oda sıcaklığının üzerinde olduğunu gösteren ilk çalışmayı yayınladılar [75]. Özellikle, düşük sıcaklıktaki MBE büyüme parametrelerinin (alttaş sıcaklığı ve büyüme oranı) hassas ayarlanması ile, Mn-fakir matris içine gömülmüş Mn açısından zengin nanosütunlardan oluşan (Ge, Mn) filmlerin elde edilebileceği gösterilmiştir. Tipik boyutları 3–5 nm çapında ve yoğunlukları $10^4 \mu\text{m}^{-2}$ civarındadır. 2007 yılında ise, Li ve grubu (Ge, Mn) 'de uyumlu nanometre büyüklüğünde, nanosütunlardaki Mn konsantrasyonunun % 17-30 aralığında olduğunu ve Mn atomlarındaki manyetik momentin 1,0-1,5 μ_B aralığında olduğunu bulmuşlardır [76].

2.12.2.4. Nanoyapılarda GeMn

Birçok grup, Ge, Mn üzerine çalışmalarını kuantum noktaları veya nanoteller gibi diğer nano yapılara genişletmiştir. Yarı iletken nanotellerin içine spin enjeksiyonu üzerine yapılan çalışmalar, aynı malzemelerin ince film yapılarıyla karşılaştırıldığında daha uzun bir spin koruma süresinin ve spin difüzyon uzunluğunun olduğunu göstermektedir [10]. Diğer taraftan, teorik çalışmalar spin gevşemesinin tek boyutlarda önemli ölçüde bastırıldığını göstermektedir [156]. Ayrıca ince film yarı iletkenlerle karşılaştırıldığında, yüksek kalitede kristal yapılarıyla ilişkili olarak, entegre devrelerin boyutu küçültme çalışmalarının devam ettiği günümüzde nanoçubuklar fonksiyonel olarak önemli bir yer tutmaktadır. Örneğin, Ge/Si nanotelleri, yüksek devirgenliğe sahip iki boyutlu elektron/deşik gaz kanalını oluşturarak daha uzun spin difüzyon uzunluğu sağlarlar [9, 10, 12, 157]. Ayrıca, Ge/Si nanotelleri tek boyutlu kanallar oluşturarak önemli bir quantum sınırlaması getirirler. Böylelikle, ince film kristallerinde görülmeyen D'yakonov-Perel' spin gevşeme mekanizması Ge/Si nanoyapılarda kayda değer hale gelebilir [77]. Ayrıca, boyutların düşürülmesi geleneksel FM/Ge bağlantılarında görülen Fermi seviyesi bükülmesinin hafifletmesine neden olmaktadır [78]. Tang ve arkadaşları Ge nanotelleri üzerinde Mn_5Ge_3 kaynak ve savak terminalleri kullanılarak Ge nanotel transistörlerinin geliştirilebileceğini göstermişlerdir ve bu yapılardaki spin difüzyon uzunluğunun ve spin ömrü süresinin sırasıyla 480 nm ve 244 ps olduğunu belirlenmiştir [12]. Bu değerler ince film Ge içerisindeki spin difüzyon uzunluğu ve spin ömür süreleriyle karşılaştırıldığında çok daha büyüktür ve durum nanoboyutlardaki spin relaksasyonunun bastırılmasıyla ilişkilendirilebilir. Elektron ve spin transferinde epitaksiyel olarak büyütülen katmanlar arasındaki kristal dizilim çok önemli olduğu için spin transferinde ortalama değer baz alınır. Bu sebeple arayüz uyumu ve kristal düzeni, uygulanabilir ve tekrarlanabilir spin transport sistemleri geliştirmek için elzemdir. Bu sebeplerden dolayı yüksek verimlilikle çalışan spintronik cihazların geliştirilmesi için düşük boyutlu yapıların oluşturulması gerekmektedir. Xiu ve grubu % 5 Mn içeren Ge'deki yüksek Curie sıcaklığına sahip kuantum noktalarının oluştuğunu gözlemlemişlerdir [79] ve geçit voltajı uygulayarak yapının manyetik özelliklerini ayarlayabilmişlerdir. Mn katkılı Ge nanotelleri ise Kazakova ve arkadaşları tarafından gözlemlenmiştir. Alüminyum oksit membranların gözeneklerinde % 1-5 oranında Mn büyütülerek 35

nm genişliğinde (Ge, Mn) filmde oda sıcaklığında ferromanyetizma gözlemleniler. Elde ettikleri nanoteller ise kristal yapı olup hiçbir ikincil faz gözlemlenmemiştir [80]. Jae Cho ise [81] Buhar-Sıvı-Katı (VLS veya termal buhar taşıma) tekniği kullanılarak büyütülen (Ge, Mn) nanotellerinin, metaller arası çökelti içermediği, nanotellerin tipik çaplarının 60 nm, uzunluklarının 20 µm oldukları ve oda sıcaklığının üzerinde ferromanyetizmaya sahip olduğu bildirilmiştir. Elementel haritalaması yapıldığında ise Mn atomlarının nanotelde homojen olarak seyreltildiği gösterilmiştir.

2.13. Nanotel Büyümesinde Termodinamik ve Kinetik Yaklaşımlar

2.13.1 Termodinamik Temel Prensipler

Bu bölümde, VLS büyümesinde meydana gelen faz geçişlerinin altında yatan süreçleri anlamak için termodinamik temellere kısa bir giriş verilmektedir. 1920'lerde ortaya atılan Gibbs teorisi küçük ölçekli sıvı kümelerinin katı parçacık şeklinde çekirdeklenebilmeleri için sınır değerlerini belirler. Gibbs-Thomson etkisi olarak bilinen bu termodinamik olgu yüzey eğriliğinin yüzey gerilimi, kimyasal potansiyeli ve yüzeye gönderilen atomik parçacıkların buhar basıncı ile ilişkilidir. Temel olarak faz geçişleri, farklı fazlardaki bileşenlerin kimyasal potansiyelindeki farklılıklar ile açıklanabilir. Gibbs serbest enerjisi ise, parçacık miktarının değişimini ifade eder (denklem 2.21).

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right) \quad (2.21)$$

Kural olarak, başlangıç durumunun kimyasal potansiyeli son durumdan daha yüksek olduğundan dolayı sistem her zaman en düşük enerji durumunda olma eğilimindedir. Bu nedenle, faz geçişini sağlayan, bir parçacığın geçişten önce ve sonraki kimyasal potansiyelinin farkı olarak tanımlanan süper doyumluk durumudur. Bu formül, bir alttaş üzerinde yoğunlaşan bir moleküler ışın durumunda uygulandığında çözücünün (çözünen madde) süper doyumluğu, germanyumun bir altın damlacık içinde çözüldüğü VLS işleminde olduğu gibi, ideal çözeltinin konsantrasyonları cinsinden denklem 2.22'de ki gibi ifade edilebilir. Denklemdaki x, çözünmüş malzemenin mol kesri ve x_e ise doyma konsantrasyonuna karşılık gelir.

$$\Delta\mu = k_B T \ln\left(\frac{x}{x_e(T)}\right) \quad (2.22)$$

2.13.2. Altın Damlacıklarının Çekirdeklenmesi ve Ostwald Topaklaşması

Bir sistem aşırı doymun hale geldiğinde, metastabil denilen denge durumuna ulaşılır, yani sistemin toplam enerjisi faz geçişi ile azaltılabilir, ancak üstesinden gelinmesi gereken bir enerji bariyeri nedeniyle gerçekleşmez. Bir yandan, faz geçişi atomların kimyasal potansiyelinde bir değişikliğe ve dolayısıyla toplam enerjinin düşmesine yol açar. Öte yandan, bir faz sınırının oluşması için enerjiye ihtiyaç vardır. Gibbs serbest enerjisindeki değişim denklem 2.23' de ki gibi ifade edilir.

$$\Delta G = -N\Delta\mu + E_A \quad (2.23)$$

burada μ süper doymunluk, N kümedeki atomların (moleküllerin) sayısı ve E_A ise yüzey enerjisidir. Gibbs serbest enerjisinin, ΔG 'nin maksimum olduğunda kritik sayıda N^* atomuna ulaşılan kadar kümedeki artan atom sayısı ile beraber yükselmesine neden olur. Bu nedenle, $N < N^*$ atomu içeren kümeler kararsızdır ve kolayca çözülebilir. Sadece N 'den daha fazla atomu olan kümeler kararludur ve daha da büyüebilir. Altın damlacıkları, bir efüzyon hücresinden altın buharlaştırılarak oluşturulur. Moleküler ışın, heterojen çekirdeklenmeye ve birkaç on nanometrelik çaplara sahip damlacıkların oluşumuna yol açan alttaşın üzerinde süper doymuş buhar olarak anlaşılabilir. Damlacıklar çekirdeklendikten sonra, moleküler ışıktan gelen atomlar alttaş yüzeyi boyunca dağılırken, atomların daha fazla bağlanması ve ayrılması gerçekleşebilir. Böylece, damlacıkların büyümesi, sıcaklığa bağlı bir süreç olan adsorbe atomların difüzyonuna bağlıdır. Daha yüksek sıcaklık, yeni bir çekirdeklenme olayında yer almak yerine mevcut bir damlacık tarafından yakalanma olasılığının daha yüksek olması için daha geniş adsorbe atom difüzyon uzunluğuna yol açar. Bu anlamda, mevcut damlacıkların yakalama kesiti sıcaklıkla artar. Sonuç olarak, son aşamada daha yüksek sıcaklıklarda daha az ama daha büyük damlacıklara kıyasla daha düşük sıcaklıklarda birçok küçük damlacık beklenebilir. Bununla birlikte, genel olarak, bir damlacıklar topluluğunun boyut dağılımı, zamanla ortalama yarıçapın artacağı şekilde değişir.

Bu sürece, ilk olarak 1900'de bu olayı tanımlayan Wilhelm Ostwald'ın kendi adını verdiği Ostwald topaklaşması denir [82]. Böylelikle daha yüksek buhar basıncına sahip daha küçük damlacıklara rağmen daha büyük damlacıklar büyür. Son zamanlarda yapılan deneylerde çok yüksek sıcaklıklarda, çok yavaş büyüme hızlarında ve ultra yüksek vakumdaki temiz alttaş yüzeyleri kullanılarak yapılan büyütmelelerde nanotel büyümesi sırasında katalitik altın damlacığının irileştiği görülmüştür [4]. Bu nedenle, yüzey üzerinde altın büyütülmesi nanotel büyüme öncesi öncül atomların depolanması için çok büyük önem arz etmektedir.

2.13.3. Nanotel Oluşmasını Etkileyen Faktörler

1964'te silikon nanotellerin büyümesi bildirildiğinden itibaren, nanotelin büyümesini tanımlamak için birçok yaklaşım benimsenmiştir. Nanometre boyutundaki yapıların termodinamik yönleri ve kinetik modeller dikkate alınmıştır. Termodinamik yaklaşımlar çoğunlukla büyüme potansiyelini tanımlamak için Gibbs-Thomson etkisi ile ilişkilirken, kinetik modeller yüzey difüzyonu ile malzeme taşınmasını tanımlamak için türlerin konsantrasyon gradyanlarını ifade eder.

2.13.3.1. Termodinamik Yaklaşım

Termodinamik prensipleri yardımıyla nanotel büyümesini tanımlayan ilk büyüme modeli Givargizov tarafından sunulmuştur [83]. Gibbs-Thomson etkisine göre kimyasal potansiyelin yarıçapa olan bağımlılığı, büyüme hızının çapa bağlı olmasına neden olur. Nanotel büyüme hızı için anahtar parametre, katalizör damlasında çözünmüş silikonun kimyasal potansiyeli ile nanotelin silikon kimyasal potansiyeli arasındaki fark olarak tanımlanan silikon süper doyumludur. Sıvı-katı arayüzünde silikonun çekirdeklenmesi için belirli bir süper doyumluk gereklidir. Dolayısıyla, kristalizasyon hızının (silikonun sıvı-katı arayüzeyinde kristallenmesi ve nanotel formuna girmesi) süper doyumluğun bir fonksiyonu olması ve artan süper doyumluk ile artması beklenebilir. Şimdilik, silikonun katılma oranının (Si öncü moleküllerinin katalizör damlacıklarının yüzeyinde kırılması ve silikonun damlacık içine dahil edilme durumu) aşırı doyumluğa bağlı olduğunu varsayalım. Bunun nedeni, süper doyumluğun artmasının, buhardaki ve damlacıktaki silikon arasındaki

kimyasal potansiyel farkını da azaltmasıdır ve bu da silikon katılımını potansiyel olarak azaltabilir. Buna göre, süper doygunluğun artmasıyla birleşme oranının düşmesi beklenebilir. Ancak kararlı durumda, malzemenin katılma oranının kristalleşme hızına eşit olması gerekir. Kararlı durum, katılma oranını kristalleşme hızına bağlar; ve her ikisi de süper doygunluğa bağlı olduğundan, kararlı durumdaki süper doygunluk her iki hızın eşit olduğu bir seviyede ayarlanır.

Süper doygunluğun bir fonksiyonu olarak tek bir kristal yüzün büyüme hızının, $\Delta\mu$ 'nin n'inci kuvveti ile orantılı olduğu varsayılabilir.

$$\left(\frac{dL}{dt}\right) = b \left(\frac{\Delta\mu_0}{k_B T} - \frac{2\sigma_w \Omega}{r k_B T}\right)^n \quad (2.24)$$

Ω büyüyen malzemenin atom hacmi, σ_w nanotelin özgül yüzey enerjisi, $k_B T$ Boltzman sabiti, b kinetik katsayı ve n deneylerden tespit edilmesi gereken bir sayıdır. Büyüme oranının uzunluğa oranını ifade eder. Bu denklemden, Gibbs-Thomson etkisinin, büyümenin durduğu kritik bir yarıçap r^* ye ulaşılan kadar azalan yarıçap ile büyüme oranının azalmasına yol açtığı görülebilir $\left(\frac{\Delta\mu_0}{k_B T} - \frac{2\sigma_w \Omega}{r k_B T} = 0\right)$. Kritik yarıçap denklem 2.25' de ki gibi ifade edilir.

$$r^* = \frac{2\sigma_w \Omega}{\Delta\mu_0} \quad (2.25)$$

Bu durumda, süper doygunluk ne kadar yüksek olursa, daha ince nanoteller büyütülebilir. CVD yöntemi ile büyütülen nanoteller için büyüme oranına, malzemenin katalizör damlacığında biriktirildiği ve yüzey difüzyonu ile malzeme taşınmasının olmadığı termodinamik etkiler hakimdir.

2.13.3.2. Kinetik Yaklaşım

Herhangi bir yüzeye biriktirilmek istenen atomların yüzeyde çekirdeklenme ve yüzeye tutunma süreçleri yüzey biliminin en önemli konularındandır. Nanotellerin kontrollü büyütülmesinde bu süreç daha da önem kazanmaktadır. Özellikle katalitik nanoparçacık tarafından belirlenen nanotelin yarıçapının kontrol edilmesinde bu durum etkili rol oynamaktadır. Bu modelde, bir önceki bölümdeki termodinamik

modelin aksine, Gibbs-Thomson etkisi gibi termodinamik boyut etkileri olmayan bir difüzyon modeli sunulmuştur. Gibbs-Thomson etkisinin bir difüzyon modeline dahil edilmesi, özellikle kimyasal potansiyelin sürekli olması gereken damlacık- nanotel arayüzünde değiştirilmiş sınır koşulları gerektirir. Yüzey difüzyonu özellikle MBE tarafından epitaksiyal büyümede önemli bir rol oynamaktadır. Sadece tabaka büyümesi adsorbe atom difüzyonundan etkilenmez, aynı zamanda nanotel büyümesinin yüzey difüzyonuna oldukça bağımlı olduğu düşünülebilir. Atomlar alttaş ve nanotel boyunca katalizör damlacıklarına doğru yayılabilir, daha yüksek büyüme oranları beklenebilir. Nanotellerin büyümesi sırasında yüzey difüzyonunun etkilerini analiz etmek için alttaş ve nanotel boyunca malzeme taşınmasını açıklayan bir model gereklidir. Johansson ve arkadaşları [84], alttaş üzerinde ve nanotelde adsorbe atom konsantrasyonunu elde etmek için bir difüzyon modeli kullanıldılar. Böylece, elde edilen malzemenin damlacıklara taşınması ve nanotellerin karşılık gelen büyüme oranı hesaplanabilir.

Basit olması için bazı genel bazı varsayımlar yapılır: (1) Metal parçacığın yarımküresel olduğu varsayılır ve (2) alttaştan tel boyunca metal parçacığına doğru kararlı durum difüzyon koşulları vardır, (3) parçacık içindeki süreçler ve damlacık-tel arayüzündeki çekirdeklenme süreçleri de dikkate alınmamalıdır, çünkü bunların çok daha hızlı olduğu ve dolayısıyla toplam büyüme hızını sınırlamadığı varsayılır ve (4) nanoteller arası ayrılma büyüme türlerinin difüzyon uzunluğuna kıyasla büyüktür. Moleküler ışın, alttaş üzerine belirli bir oranda çarpar ve daha sonra malzeme, büyüme sürecinin başlangıcında bir katalizör damlasına dahil edilene veya devamında mevcut bir nanotelin tabanına ulaşana kadar yayılır. Modelin temelleri, kütle korunmasına uymak için alttaştan nanotel tabanına adsorbe atom akısı yoluyla birbirine bağlanan iki difüzyon denklemdir. Yüzeye eklenmek istenen her kaynak element atomlarının temiz bir yüzey üzerinde difüzyonunu temsil eden karakteristik yüzey difüzyon katsayısına sahiptir. Denklem 2.26' da verilen bu katsayı sıcaklık, yüzey difüzyonu ve aktivasyon enerjisine bağlıdır.

$$D = \frac{va_0^2}{4} \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right) \quad (2.26)$$

Burada E_d difüzyon aktivasyon enerjisi, v yüzey atomlarının karakteristik titreşim enerjisi, a_0 altlık örgü sabitidir. Difüzyon katsayısı sıcaklığın artmasıyla artarken

yüzeye gelen atomların alttaş üzerindeki atomlar ile bağ yapması sonucu koordinatlarının artması ile azalmaktadır. Yüksek sıcaklık söz konusu olduğunda difüzyon uzunluğu difüzyonun gerçekleştiği süre tarafından belirlenir ve bu durum kritik bir biriktirme oranı oluşturur. Kritik biriktirme oranından daha hızlı biriktirmede yüzeye gelen atomların yüzeyde yayılabilmesi için daha az zaman kalacağından dolayı yüzeyde yayılan atomların difüzyonu önceden yüzeyde var olan atomlar tarafından durdurulur ve bu sebeple yüksek frekanslı çekirdeklenme olayı gerçekleşir. Çarpışmadan önceki difüzyon zamanının kısa olması yüzeyde aşırı yoğunlukta kümelenme oluşturur. Düşük sıcaklıkta ise biriktirme difüzyon katsayısını düşüreceğinden dolayı yine aynı etkiye sebep olur. Düşük biriktirme oranı ve yüksek alttaş sıcaklığında ise altın atomlarının difüzyonu için daha fazla süre olduğundan daha düşük yoğunlukta kümelenme görülecektir [81].

3. NANOTELLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Nanotellerin pek çok cazip avantajları ve potansiyel uygulamaları olmasına rağmen, bunlar henüz modern yarı iletken endüstrisinde standartlaştırılmamış ve seri üretime girmemiştir. Bunun en önemli nedenlerinden biri, nanotellerin çok çeşitli sentez yöntemlerine sahip olmasıdır. Nanotellerin büyüme yöntemleri yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya olmak üzere iki metot altında toplanmaktadır. Bu iki metot da nano-yapıların sentezini gerçekleştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak ikisinin de gerçekleştirme yolu birbirinden tamamen farklıdır. Her iki metodun kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır. Elektron ışını ve odaklanmış iyon ışını litografisini içeren yukarıdan aşağıya yöntemler, yarı iletken nanotellerin homojen ve düzenli sıralanmış dizilerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yukarıdan aşağıya yöntemler germanyum ve silikon nanotellerini oluşturmak için yaygın olarak kullanılmadığından, bu bölümde, daha çok aşağıdan yukarıya yaklaşımlara odaklanarak yaygın olarak kullanılan yöntemler gözden geçirilecektir.

3.1. Aşağıdan Yukarıya Yöntemi

"Aşağıdan yukarıya", daha küçük bileşenlerin kendi kendine birleştirme işlemiyle daha karmaşık nesnelere yerleştirilmesini amaçlamaktadır. Kendi kendine montaj kavramı, çok sayıda tek atom veya molekülü kendi kendini organize ederek nano ölçekli nesneler oluşturmaktır. Aşağıdan yukarıya metotta; yaygın olarak gaz-sıvı-katı (VLS) mekanizması ve bunun türevleri olan buhar-katı-katı (VSS), katı-sıvı-katı (SLS), süperkritik akışkan sıvı – sıvı – katı (SFLS), süperkritik akışkan sıvı–katı – katı (SFSS) yaklaşımları yer almaktadır.

3.1.1 Buhar-Sıvı-Katı (VLS) Mekanizması ve CVD Büyütme Tekniği

Si ve Ge nanotellerinin büyümesi için en yaygın kullanılan tekniklerden biri, 1964'te Wagner ve Ellis [85] tarafından silikon nanotellerin büyümesi için uygulanan VLS yöntemidir. VLS yönteminde ilk olarak, nanotel büyümesini başlatmak için temiz ve kusurlardan arındırılmış yarıiletken bir alttaş yüzeyinde biriktirilen küçük metal

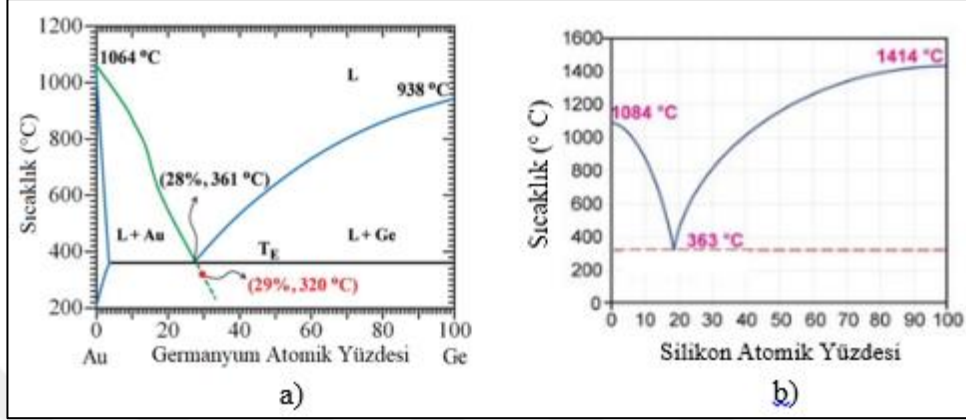
kümeleri (çapı 100 nm'nin altında) eriyene ve sıvı damlacıklar oluşturasıya kadar ısıtılır. Nanotellerin epitaksiyal büyüebilmesi için, damlacıkların alttaşa doğrudan teması sağlanmalıdır. İkinci adımda, büyüme materyalini içeren bir gaz, reaksiyon tüpünden gönderilir. Sıvı damlacık yüzeyi katı alttaştan çok daha büyük bir yapışma katsayısına sahip olduğundan, öncü atomlar sıvının yüzeyinde birikmeyi tercih eder ve bir alaşım oluşturur. Bu katalitik damlacıklar çoğunlukla büyüyen nanotellerin tepe kısmında bulunurlar ve bu damlacıkların boyutu nanotellerin çapını, buharın (öncü gaz) akış hızı ise oluşan nanotellerin uzunluğunu belirler. Öncü atomların sıvı damlacıklarına sürekli dahil edilmesi ile yarı iletken bileşenin aşırı doygunluğuna yol açar. Sonuç olarak, katı-sıvı arayüzünde kristal büyümesi meydana gelir ve nanotellerin büyümesi başlar.

VLS bazlı silikon ve germanyum nanotellerin büyümesinde, lazer ablasyon [86], moleküler ışın epitaksi (MBE) [87] ve Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) gibi birçok farklı büyüme yöntemi kullanılmaktadır. Silikon ve germanyum nanotelleri sentezlemek için en çok kullanılan yöntem ise CVD büyütme metotudur. CVD tekniği ile epitaksiyel nanoteller üretilebilmektedir ve bu sayede nanotellerin alttaşa göre kristal oryantasyonu epitaksiyel arayüzde kontrol edilebilir. Ayrıca CVD metodu ile oluşturulan nanotellerin uzunluk ve çap miktarları kontrol edilebilir. CVD tekniğinin avantajları ve dezavantajları büyütmede kullanılan sıcaklığa bağlıdır. Yüksek sıcaklık büyümesinde (700°C 'nin üzerinde) birincil avantaj, VLS mekanizması kullanılarak nanotelleri büyütme için kullanılabilen katalizör malzeme aralığının daha fazla olmasıdır. Au ve Cu, 850°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda iyi sonuçlar verirken, daha yüksek sıcaklıklarda, Pt ve Ni de kullanılır. Yüksek sıcaklık CVD'nin olası bir dezavantajı ise, atomların yüzey difüzyonunun (termodinamik süreç) daha büyük olması ve bu nedenle Ostwald olgunlaşmasının etkisinin artmasına bağlı olarak nanotellerde homojen çap dağılımının sağlanamaması durumudur.

Genellikle bir yüzeydeki metal kümelerinin, adaların veya damlacıkların topaklaşma eğilimi göstermesi Ostwald olgunlaşması olarak adlandırılır. Ostwald olgunlaşmasının ilerleme hızı, farklı katalizör damlacıklarının birbirleriyle malzeme alışverişi yapabileceği orana bağlıdır. Bu, bir alttaş üzerindeki nanotel büyümesi için Ostwald olgunlaşmanın aslında daha yüksek sıcaklıklarda daha hızlı olması beklenen yüzey difüzyonuna bağlı olduğu anlamına gelir. Katalizör damlacıklarının Ostwald olgunlaşmasının bir sonucu olarak, yüksek sıcaklıklarda istenilen çaplara sahip

nanotelleri büyütmek son derece zorlaşır, çünkü damlacık boyutu sabit kalmaz. Bu nedenle, dar homojen çaplı nanoteller isteniyorsa, daha düşük sıcaklıklar tercih edilmelidir. Düşük büyüme sıcaklıklarında (500°C 'den düşük) daha dar çaplı nanoteller elde etmek mümkündür. Ayrıca, nanotellerin daha düşük sıcaklıklarda katkısı daha kolay elde edilir, bu da elektrik özelliklerinin daha kolay ayarlanabilmesini sağlar [88]. Düşük sıcaklık CVD'nin avantajlarından bir diğeri ise, çok çeşitli çap ve uzunluklara sahip nanotellerin Si alttaşlar üzerinde epitaksiyal olarak büyütülebilmesidir. Alttaş üzerinde önceden belirlenmiş pozisyonlarda nanotel büyümesi mümkündür. Nanotellerin uzunlukları ise büyüme işlemi süresi ile orantılı olduğu için kolaylıkla ayarlanabilir. CVD'nin bir diğer avantajı ise; katalitik metal malzeme olarak altın kullanıldığında düşük sıcaklıklarda (altın-germanyum ikili alaşım malzemesinin ötektik sıcaklığında veya altında) germanyum nanotellerinin sentezlenebilmesidir. Bu düşük sıcaklık yaklaşımı, çok yüksek sıcaklıklarda germanyum nanotel sentezi gerçekleştirilen termal buharlaşma yöntemlerinin aksine düşük maliyetli uygulamalar için avantajlı bir durum oluşturur. Silisyum ve germanyum, altın metali ile benzer ötektik davranışlar sergilediğinden aynı büyüme mekanizması germanyum nanotellerinin büyümesi için de geçerlidir. Genel olarak germanyum nanotel büyümesi 300°C ile 500°C arasında gerçekleştirilirken, silikon nanotellerin büyümesi daha yüksek sıcaklıklarda (350°C – 1000°C) gerçekleşir. Bunun sebebi ise; germanyum öncü atomları, silikon öncülerinden daha kolay ayrıştığından dolayı germanyum nanotel için büyüme sıcaklığı daha düşüktür [89]. CVD büyüme tekniği ile silikon nanotellerin oluşturulma aşamaları sırası ile şu şekildedir. İlk önce, metal nanokümler oluşturabilmek için kullanılan metal (Au, Ag, Pt, Al) ötektik sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Au-Si ikili faz diyagramı karakteristik bir özelliğe sahiptir, yani oluşan altın-silikon alaşımının erime noktası güçlü bir şekilde yüzdelik bileşimlerine bağlıdır. % 19 atom silikon ve % 81 atom altın karışımının erime sıcaklığı 363°C 'dir (Şekil 3.1) [90] ve bu değer saf altının erime noktasından yaklaşık 700 K, saf silikonun erime noktasından ise 1000 K daha düşüktür. Böylece, altın 363°C 'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar ısıtıldığında silikon alttaş üzerinde sıvı Au-Si alaşım damlacıkları oluşacaktır. Ge nanotellerin büyüyebileceği sıcaklık aralığı, hem temel hem de pratiksel olarak ilginin konusu olan Ge nanotel büyümesinin mekanizması ile ilgilidir. Özellikle, başlangıçta katı altın nanoparçacığının germanyumu absorbe ederek erimesini gerektiren VLS mekanizması

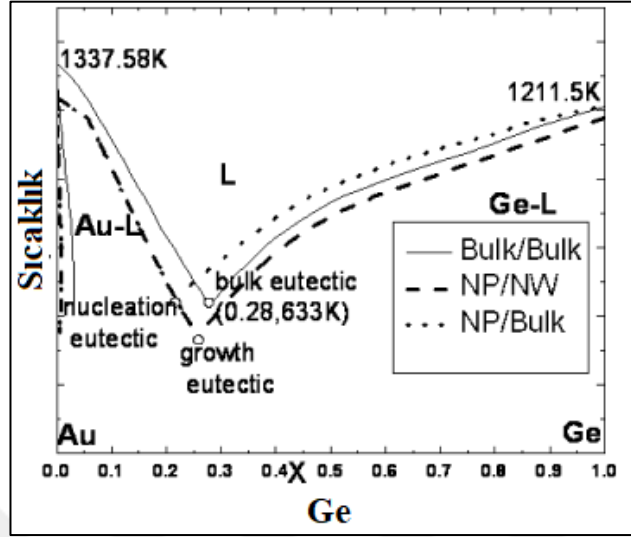
Ge nanotel büyümesinden sorumlu olup olmadığını belirlemek önemlidir. Ötektik sıcaklığın altındaki nanotel oluşumu mutlaka VLS mekanizmasını dışlamaz, çünkü kılcal etkiler nano ölçekli sistemlerde ötektik sıcaklığı düşürebilir ve daha genel olarak, büyüme sürecinin kendisi dengede değildir.



Şekil 3.1: a) Au-Ge ikili faz diyagramı [22] b) Au-Si ikili faz diyagramı.

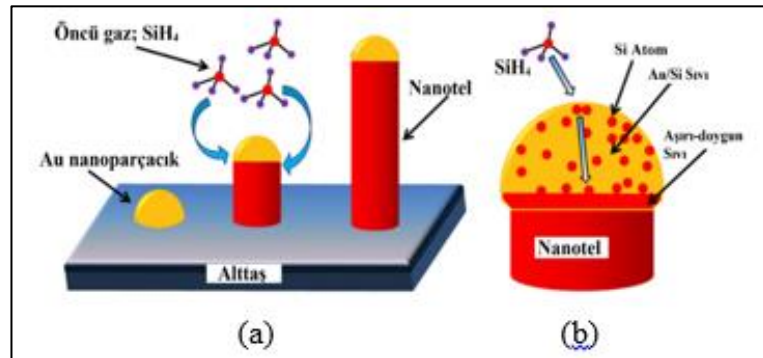
Genellikle yüzey eğriliği ve yüzey enerjisinin çarpımı ile orantılı olan Gibbs-Thomson basıncı ile temsil edilen kılcal etkiler, nanoparçacık katalizörünün ve nanotelin serbest enerjisini kütle değerlerine göre artırır. Genel olarak, katılardan daha düşük yüzey enerjisine sahip sıvılar, yüzey eğriliği arttıkça serbest enerjilerinde katıdan daha az artış yaşarlar. Katalizör nanoparçacığının başlangıçta düz bir Ge yüzeyi ile temas halinde olduğu ve kavisli bir Ge nanotel ile temas halinde olduğu nanotel büyümesi çok farklı durumlardır. Bir nanotelin çekirdeklenmesi durumunda, katı altın nanoparçacık serbest enerjide büyük bir Gibbs-Thomson artışı yaşar, sıvı nanoparçacık serbest enerjide daha küçük bir artış yaşarken katı bulk Ge serbest enerjide hiç Gibbs-Thomson artışı yaşanmaz. Bu nedenle, Şekil 3.2'deki noktalı çizgilerle gösterildiği gibi, hem Au nanoparçacık / sıvı nanoparçacık hem de sıvı nanoparçacık / bulk Ge sıvı eğrilerinin, bulk ötektikten daha az Ge bakımından zengin olan ötektik bir bileşim verecek şekilde kayması beklenir. Ötektik sıcaklığın sadece küçük bir değişiklik göstermesi beklenir. Bununla birlikte, nanotel büyümesi durumunda, hem katı Au nanoparçacık hem de katı Ge nanotel, serbest enerjide büyük Gibbs-Thomson artışları yaşarken, sıvı nanoparçacık daha küçük bir artış yaşar. Bu sebeple, Şekil 3.2'deki [91] kesik çizgilerle gösterildiği gibi, Au nanoparçacık / sıvı

nanoparçacık eğrisinin daha düşük Ge konsantrasyonlarına kayması beklenir, ancak sıvı nanoparçacık/bulk Ge sıvı eğrisinin zıt bir kaymaya sahip olması beklenir.



Şekil 3.2: Bulk Au-Ge ikili alaşım sistemi için denge faz diyagramı.

Sonuç, özellikle daha düşük bir ötektik sıcaklık olacaktır, ancak ötektik bileşimde sadece küçük bir değişiklik olacaktır. Bu Au-Si alaşımı damlacıklarının silikon tetraklorür (SiCl_4), silan (SiH_4) veya disilan (Si_2H_6) gibi prekürsör gazına maruz bırakıldığında, prekürsör (öncü gaz) moleküllerinin bu damlacıkların yüzeyinde çözülür ve böylece prekürsörden ayrıştırılan silikon kaynağı damlacıklara dahil edilir. Denge halinde faz diyagramı sadece Au-Si damlacıklarında çözünmüş sınırlı miktarda silikona izin verir. Gaz fazından ilave silikon gelmesi durumunda, damlacıkları fazla olan bu silikonun nasıl imha edileceğinin bir yolunu bulmaya zorlar.



Şekil 3.3: Nanotel sentezi için VLS mekanizması. (a) büyüdüğü nanotelin üstünde yüzen bir sıvı altın katalizör Au parçacığından Si nanotellerin büyüme şeması (b) Si nanotel büyümesi için kinetik adımları gösteren genişletilmiş görünüm.

Bu durum, damlacık-nanotel arayüzünde katı silikonun kristalleştirilmesiyle gerçekleştirilir (süper-doygunluk durumu). Sonuç olarak sürekli bir silikon tedariki, tepe uçlarında bir Au-Si damlacıklı nanotellerin büyümesine yol açar (Şekil 3.3) [89]. Si nanotelleri büyümesi için SiCl_4 öncü buhar gazı kullanılıyorsa yaklaşık 800°C ile 1000°C aralığında bir büyüme sıcaklığı gerektirirken [92, 93], silan (SiH_4) prekürsör gazı kullanılıyorsa yaklaşık 400°C – 600°C düşük sıcaklık gerekmektedir [94]. Sonuç olarak; buhar fazı ve katı yarı iletken fazdaki silikon arasındaki kimyasal potansiyel ($\Delta\mu$) farkı olan süper doygunluk durumu, VLS-nanotel büyümesinin arkasındaki itici güçtür.

3.1.2 VLS Metotunda Kullanılan Katalizör Çeşitleri

Silikon ve germanyum nanoteller, denge faz diyagramına ve ötektik sıcaklıklarına bağlı olarak bir dizi farklı katalizör (Ag, Cu, In, Ga, Zn, Ni, Pt, and Ti) kullanılarak sentezlenebilir, ancak yaygın olarak VLS metotunda altın metali kullanılmaktadır. Fakat nanotellerin büyüme sürecinde yarı iletken alttaş üzerine dahil edilen katalizörün difüzyonu yapının elektriksel ve optik özelliklerini etkileyebilir. Nanotellerde katalizör materyalin varlığı, bant boşluğunun ortasında elektronlar ve delikler için rekombinasyon merkezleri gibi davranan tuzak durumları oluşturur ve bu tuzak durumları taşıyıcıların difüzyon miktarında azalmaya neden olur [89]. In, Ga, Al gibi interdifüz katalizör atomları, bant aralığına yakın yerlerde tuzak seviyeleri oluşturur ve p-tipi katkılama yol açar. Bi, Li, Sb, Te gibi katalizörler ise bazı uygulamalar için yararlı olabilecek n tipi katkılama sağlar. Au, Cu, Fe, Cr ve Co gibi diğer katalizörler ise band aralığının orta boşluğuna daha yakın seviyeler oluşturur ve bu nedenle aktif tabakadaki varlıklarından kaçınılmalıdır. Altın, germanyum nanotellerinin büyümesi için standart katalizör malzemesi olarak Kabul edilir, çünkü inerttir ve germanyum ile düşük sıcaklıkta ötektik oluşturur. Ayrıca altın-alüminyum gibi katı faz katalizörlerinin germanyumda daha düşük bir çözünürlüğe sahip olmasından dolayı, heteroyapılı nanotellerdeki “rezervuar etkisini” önemli ölçüde azaltır, böylece kaynak malzeme değiştirildiğinde çok daha keskin arayüzler sağlar. Buna rağmen altın, nanotel malzemesine alaşımlama ve büyüme aşamalarında dahil edildiğinde sorun yaratabilir. Altındaki kirlilikler, düşük konsantrasyonlarda bile germanyumda derin seviye tuzakları oluşturabilir ve taşıyıcı mobilitesi ile ömrünü

	L+S	L	L/S	
VLS ve VSS metodu kullanıldı →	Al			Type A: Yüksek Si çözünürlüğü, metal-silicid fazı oluşmaz
VLS metodu kullanıldı →		Ga		Type B: Düşük Si çözünürlüğü, metal-silicid fazı oluşmaz
			Mn	Type C: Metal-Silicid fazı oluşur
			vp	← yüksek buhar basıncı
			Hg	

Şekil 3.4: Faz diyagramlarına göre sınıflandırılmış potansiyel katalizör

İçeren periyodik tablo.

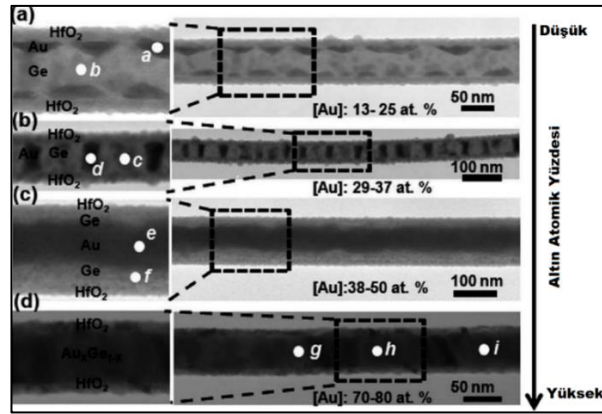
metallerdir. Faz diyagramları, bir veya daha fazla silisitin varlığını gösterir. Ötektik sıcaklığı 800°C' nin üzerindedir.

3.1.3. Katalizör Altın Parçacıklarının Üretimi

VLS mekanizmasında metal katalizör olarak kullanılan altın, termal buharlaştırma, magnetron püskürtme, elektron demeti buharlaşması, kolloidal altın, lazer ablasyon gibi çeşitli yöntemlerle büyütülebilir. Büyütme metotlarının tümünde amaç boyutu, konumu, yüzey yoğunluğu ve yüzey temizliği yönünden VLS büyüme sürecinde katalizör olarak kullanılacak uygun nano altın parçacıklarını sentezleyebilmektir. Bu bölümde, altın nano parçacıkları üretmek için en çok kullanılan iki farklı yöntem tanıtıldı. Bunlardan birincisi ince film tavlama yöntemidir. Bu yöntemde üretilen parçacıklar, termal buharlaştırma veya magnetron püskürtme sistemleri tarafından bir alttaş üzerinde ince bir altın film büyütülmesi ile başlar. Daha sonra altın ince filmler örnek reaktör odasına aktarılır ve burada belli bir süre 600°C sıcaklığa kadar tavllanır böylece altın parçacıklarına ayrılır. Parçacıkların boyutu esas olarak biriken katalizör filmin kalınlığına bağlıdır. Nispeten uzun bir tavlama süresi (20-30 dakika), örnek üzerine daha homojen damlacıkların yayılmasını sağlar [98]. Tavlama yöntemi basit, düşük maliyetli ve yüksek verimli bir altın büyüme yöntemi sağlar, ancak konum, çap ve yoğunluk kontrolünde zorluklar vardır. İkinci bir yöntem ise kolloidal altın parçacık büyüme yöntemidir. 2 nm ile 30 nm altın çaplarına sahip kolloid parçacıkları (kolloidal çözelti) ticari olarak temin edilebilir ve ince film tavlama yönteminde olan parçacıkların çapının kontrol edilebilirlik problemi bu yöntemde ortadan kalkmıştır. Örnek, altın parçacıklarının elektrostatik etkileşimlerle alttaşa yapışmasını sağlayan % 0.1 poli-L-lizin (PLL) çözeltisinden oluşan pozitif yüklü bir tabaka üzerinde negatif yüklü bir koloidal çözelti damlası kullanılarak spin kaplama ile hazırlanır. Bu yöntemi kullanarak, Y. Cui ve arkadaşları [99], ortalama 6.4, 12.3, 20 ve 31.3 nm altın nanoteller ile 5, 10, 20 ve 30 nm altın nanokümeler elde etmeyi başardılar. Bu da metal katalizörlerin boyutunun, oluşturulan nanotellerin çapını belirlediğini gösterdi. Bu yüzden bu yöntem, çap kontrol edilebilirliği problemini ortadan kaldırmıştır, ancak ince film tavlama yönteminde olduğu gibi pozisyon kontrolü problemi çözülememiştir. Ek olarak, PLL çözeltisinin neden olduğu yeni bir kontaminasyon problemi meydana getirir.

3.1.4. Au/Si ve Au/Ge Sistemleri

Au/Ge sistemi Ge nanotellerinin büyümesi için önemlidir, çünkü altın ile germanyum düşük sıcaklıkta ötektik oluşturur. Bu sistemin davranışı Au/Ge katı faz diyagramı ile bilinebilir ve iki fazlı sistemde germanyum bileşeninin konsantrasyonu arttıkça, altın filmde germanyum nanotel büyümesine kadar ki süreçte Au/Ge ikili alaşımının oluşumunu izlemek için kullanılır. Fakat nano ölçekli sistemlerde Au/Ge alaşım parçacıklarının, katı faz diyagramlarında sapmalar meydana gelir [100-103]. Yine nano ölçekli sistemlerde ötektik sıcaklık ve ötektik bileşim oranı, Gibbs–Thomson denkleminde yer alan kapilar etkisi nedeniyle azalış gösterir. Sutter ve arkadaşları tarafından Au/Ge sisteminin nano ölçekli faz diyagramı, germanyum nanotellerin uçlarındaki alaşım damlalarının azalışını sıcaklığa bağlı denge bileşimini belirlemek için kullanıldı [100, 101]. Fakat, Kim ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma ise Au-Si faz diyagramının, parçacık hacmi ile süper doyumluğunda herhangi bir değişiklik olmadığı için gözlemlenebilir bir boyut bağımlılığına sahip olmadığı bulundu [104]. Au/Ge ikili-tabakasının erime davranışı ise Kryshtal ve arkadaşları tarafından, ötektik sıcaklıktaki sıvı faz oluşumunun sadece altın film kalınlığının kritik bir değerin üzerinde olması durumunda meydana geldiğini gözlemlendi [105]. Au/Ge alaşım sisteminin büyük ve nano ölçekli faz diyagramları arasındaki fark Chueh ve arkadaşları tarafından, nanotellerdeki altın konsantrasyonunu değiştirerek ve devamında altın ve germanyumun faz ayrılmasını indüklemek için bir tavlama/soğutma adımı kullanılarak gösterilmiştir [106].

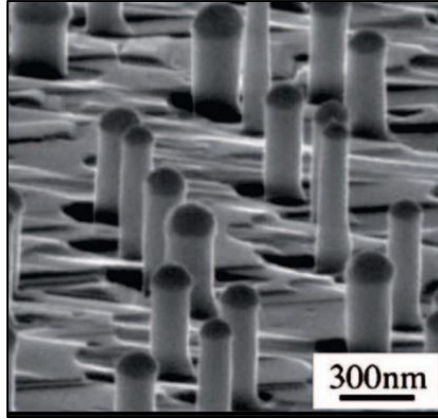


Şekil 3.5: Au/Ge nanoyapılarının 450°C'de termal tavlamadan sonra oluşan (a) %13–25, (b) %29–37, (c) %38–5 ve (d) % 70–80 atomlu nanotellerin TEM görüntüleri.

Germanyum, yüzey enerjilerindeki farklılıklar nedeniyle soğutmadan sonra altın fazından ayrılacak ve mevcut altın miktarına bağlı olarak, Şekil 3.5' te [106] gösterildiği gibi piramit şekilli nanoadalardan homojen çekirdek-kabuk yapılarına kadar çeşitli yapılar oluşturulabilir. Bu çeşitli nanoyapıların (nanoadalar, periyodik nanodiskler ve çekirdek-kabuk yapıları dahil) oluşumu, faz diyagramı ile açıklanır ve altının atomik yüzdesi ile ötektik sıcaklığın üzerindeki termal tavlama bu diyagram kullanılarak kontrol edilir.

3.1.5. VLS metodu ile Sentezlenen Silikon ve Germanyum Nanoteller

VLS metodu ile epitaksiyel silikon nanotel sentezi, uygun bir alttaş üzerinde oluşturulan nanotellerin kristal oryantasyonunun kontrol edilebilmesine olanak sağlar. İlk olarak Wang ve arkadaşları, bir alüminyum katalizörü kullanılarak CVD metodu ile silikon (111) alttaş üzerinde dikey olarak hizalanmış epitaksiyel silikon nanotelleri sentezledi (Şekil 3.6) [108]. Son zamanlarda ise ultra yüksek vakum TEM mikroskobu kullanılarak silikon nanotellerin VLS metodu ile sentezlenme aşamaları Ross ve arkadaşları tarafından gözlemlendi [107]. Lieber ve grubu ise Si-Au ötektik davranışına bağlı silikon nanotellerin büyütülmesi üzerine çalışma yayınladı [86].



Şekil 3.6: Si (111) alttaş üzerinde altın katalizörlü silikon nanotellerin SEM görüntüsü.

Kayes ve arkadaşları ise Si alttaş üzerine büyütülen düzenli altın nanoparçacıkların tavlama işleminden sonra damlacık oluşturduğunu fakat düzenli yapının ortadan kalktığını gözlemlendi [97]. Damlacık yığılmasını en aza indirmek için altın katalizör materyali için difüzyon bariyeri görevi yapan ilave bir SiO₂ tabakası büyütüldü.

Fakat yüzey difüzyonu sadece başlangıçtaki katalizör boyutunu etkilemekle kalmayıp, aynı zamanda katalizör materyali komşu nanotellere yayılabileceğinden büyümenin kendisi etkilediği gözlemlendi. Bu sebeple katalizör difüzyonu ile ilgili problemler göz önüne alındığında, yüksek sıcaklık CVD'nin nanotellerden ziyade mikroskopik silikon tellerinin büyümesi için daha uygun olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklık CVD metodu ile yaklaşık 40 nm çapında silikon nanotel büyümesi gerçekleştirilmiştir [109]. Heteroyapısal nanotellerde ise, kullanılan öncü atom değiştirilerek birinci yarı iletken katmana, bir veya daha fazla ikinci bir yarı iletken malzeme katmanı yatay veya radyal olarak eklenebilir. Fakat ince film tabanlı cihazlar için, farklı malzemelerin birarada kullanılmasının önündeki engellerinden biri örgü sabitlerinin aynı olmamasıdır. Örneğin, Si/Ge heteroyapılarında var olan % 4'lük örgü uyumsuzluğu, belirlenen "kritik kalınlığın" üzerinde kusursuz büyümeyi zorlaştırır ve katmanlarda yer alan dislokasyonlar yapının elektronik ve optik özelliklerini olumsuz etkiler. Nanotel sistemlerinde ise, bu kritik kalınlık değerinin altında dislokasyonlardan arındırılmış büyümenin gerçekleştirilebildiği bir "kritik yarıçap" yer alır. Bu özellik uyumsuz yüzeylerde epitasiyel nanotellerin büyümesine olanak sağlar ve bu özelliğin kullanıldığı, Si/SiGe [110] superörgü nanotel yapısı örnek verilebilir.

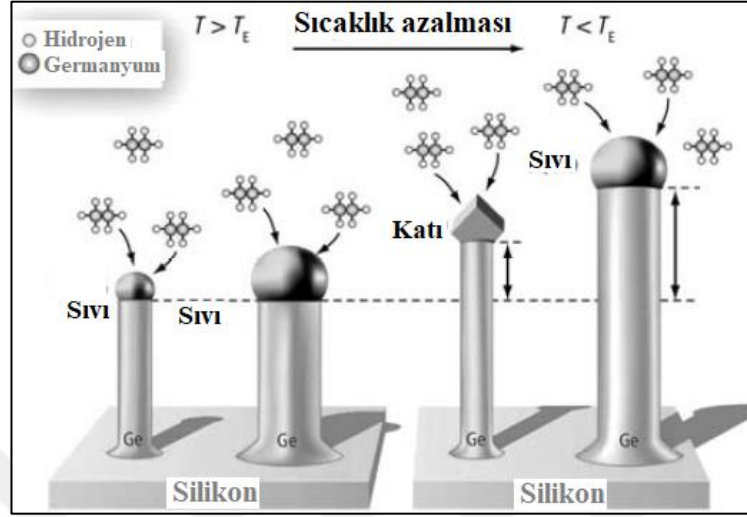
Nanotellerin genel olarak silikon alttaş üzerinde büyütülmesi, iyi tekrarlanabilir olması ve pozisyon kontrolü oldukça zordur. Bu sebeple çok yakın zamanda Berbezier ve arkadaşları [111], altın katalizörleri kullanarak germanyum nanotelleri elde etmek ve altın nanokümelerin özelliklerini değiştirerek germanyum nanotellerin boyutunu ve yoğunluğunu kontrol etmek için bir yöntem geliştirdiler. Bu yöntem 3 aşamadan oluşmaktadır. 1. Aşama ultra yüksek çözünürlük odaklı iyon ışını (HR-FIB) kullanarak nanopatternasyonun gerçekleştirilmesi, 2. aşamada UHV tavlama süresince AuSi oluşumu ve 3. aşamada ise VLS metodu ile MBE sisteminde germanyum nanotel büyümesini içerir. Germanyum nanotellerin VLS metodu ile sentezine ait yapılan farklı çalışmalarda mevcuttur. Kim ve arkadaşları, homojen ve yüzeye dik germanyum nanotelleri, germanyum tampon tabakası [112, 113] ile iki farklı sıcaklık kullanarak sentezledi. Gunji ve arkadaşları tarafından ise bu iki-sıcaklıklı proses ile VLS oksidasyonu yapılarak GeO_x nanotelleri büyütüldü [114]. Hawley ve arkadaşları ise oksit destekli büyüme (OAG) mekanizmasını CVD ile birleştirerek germanyum nanotellerin radyal büyüme ve incelme probleminin kontrolünü sağladılar [115, 116]. OAG mekanizmasında, amorf bir oksit kabuğuna sarılmış kristal nanotelleri

oluşturmak için bir oksit buharının buharlaşmasını ve birikmesini içerir, bu da radyal büyümeyi ve nanotellerin incelme problemini önler, böylece sabit çapa sahip nanoteller elde edilir. MBE büyütme sisteminde ise germanyum ve manganın birarada büyütülmesi ile germanyum nanotelleri sentezlenebilir. Germanyum nanotelleri büyüme süreci, $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{Ge}$ sisteminin arayüzler arası serbest enerjisini azaltan ve nanotellerin belirli kristalografik yönler boyunca tek eksenli büyümesini sağlayan düşük ötektik noktaya sahip bir GeMn fazının oluşumu ile sonuçlanır. Homojen uzunluk ve çapta dikey yönlendirilmiş germanyum nanotelleri altın kolloidlerden silikon alttaşı üzerinde büyütülmüş ve daha sonra altın katalizörleri uzaklaştırılmıştır. Altın kolloidlerden silikon alttaşlar üzerinde germanyum nanotellerini epitaksiyel büyütebilmek için silikon alttaşın oksit içermemesi gerekir. Bir triiyodür aşındırıcıya HCl ilave edilmesi, büyüme sonrası altın katalizörlerin germanyum nanotel uçlarından çıkarılmasına sağlarken, nanotellerin aşınmasını ise engeller.

3.1.6. Buhar-Katı-Katı (VSS) Büyüme Yöntemi

VLS mekanizması germanyum nanotel için ayrıntılı olarak incelenirken, VSS mekanizması ile germanyum dahil çoğu malzeme için yapılmış çalışmalar oldukça azdır. Lensch-Falk ve arkadaşları [96] tarafından, alternatif katalizörler ve standart VLS yönteminin olası bir alternatifi olan buhar-katı-katı (VSS) mekanizması ile germanyum nanotellerinin sentezi gerçekleştirildi. VSS metodu düşük büyüme sıcaklıkları, homojen çap dağılımları, nanotel yöneliminin daha iyi kontrolü, artan saflık ve nanotel heteroyapıları için daha keskin arayüzler dahil olmak üzere özellikle heteroyapıların sentezlenmesinde yaygın olarak kabul edilen bir yöntemdir. VSS mekanizmasının en önemli dezavantajlarından biri ise VLS mekanizmasına kıyasla daha düşük bir nanotel büyüme oranı sağlamasıdır. Germanyum nanoteller üzerine yapılan dikkat çeken çalışmalardan biri; Kodambaka ve arkadaşları tarafından [117], Ge/Au sistemi için nanotellerin, aynı sıcaklıkta sıvı veya katı katalizörler ile ötektik sıcaklığın altında büyüyebileceği gösterildi. Buradaki belirleyici nokta nanotelin ucundaki katalizör altın damlacığının şeklidir. Sıvı altın damlacık pürüzsüz, neredeyse yarı küresel bir şekle sahipken, katı altın ise kolayca tanımlanabilen düzlem, kenar ve köşelere sahiptir. Şekil 3.7’de, bir Ge_2H_6 öncü buharı kullanılarak altın

damlacıklarından germanyum nanotellerinin VLS ve VSS metodu ile büyümesini göstermektedir [118].



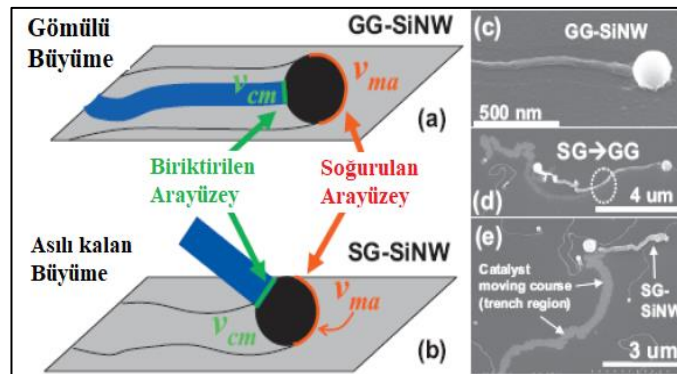
Şekil 3.7: Ötektik sıcaklığın (T_e) (solda) üstünde, nanotellerin tepesinde altının sıvı halde olması ve VLS mekanizması ile büyümesinin şematik gösterimi. T_e 'nin (sağ) altında, kalın nanotellerin ucu sıvı iken, ince nanotellerin ucunun kristal bir katı hal alması.

Ötektik sıcaklığın üzerinde, germanyum nanotellerin ucunda sıvı bir damlacık yer alırken (Şekil (3.7), sol panel), sıcaklık ötektik sıcaklığın altına düşürüldüğünde, iki farklı fenomen gözlenmiştir (Şekil (3.7), sağ panel). Germanyum nanotellerinin büyüdüğü mekanizma sadece sıcaklığa değil, aynı zamanda nanotelin çapına da bağlı olabilir. Bazı altın nanodamlacıklar, sıcaklık Ge/Au ötektik sıcaklığı olan 360^0C 'nin 100^0C altında olmasına rağmen sıvı halde kalır ve VLS büyüme mekanizmasına göre daha büyük çaplı nanoteller sentezlendi. Buna karşılık, nispeten küçük çaplara sahip nanoteller için, sıcaklık ötektik sıcaklığın altına düştüğünde altın damlacık katı hale geldi. Bu sırada nanoteller büyümeye devam etti, ancak büyüme oranı VLS metotuna göre daha yavaş gerçekleşti. (Şekil (3.7), sağ panel). Elde edilen sonuçlar, ötektik sıcaklığın çok altında bile, altın katalizör damlacıklarının hala VLS büyüme mekanizmasına karşılık gelen sıvı olarak kaldığını göstermektedir. Yani, katı altın parçacıkları da nanotel büyümesini katalize edebilir. Bu yöntem, germanyumların ve diğer yarı iletken nanotellerin büyümesini kontrol etmek için yeni fırsatlar sunar, ve nanotelleri gerçek uygulamalara bir adım daha yaklaştırır.

3.1.7. Katı-Sıvı-Katı (SLS) Büyüme Yöntemi

Metal katalizörler kullanılarak silikon ve germanyum nanotel sentezleme yöntemlerinden biri katı-sıvı-katı (SLS) mekanizmasıdır [59]. Silikon nanotel sentezi L. Yu ve P. Roca [119, 120] tarafından geliştirilen IPSLS (Düzlem İçi Katı-Sıvı-Katı) büyüme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. SLS mekanizmasında metal açısından zengin katalizör tüm proses boyunca silikon alttaşların yüzeyinde kalır ve alttaşın kendisi, dışarıdan herhangi bir ek kaynak olmadan bir silikon kaynağı olarak işlev görür. Bu çalışmada silikon nanotel sentezi, tavlama işlemi süresince hidrojenize amorf silikonu (a-Si:H) matrisine gömülü katalitik indiyum damlacıkları tarafından gerçekleştirildi. Silikon nanotelleri için IPSLS yönteminin iki farklı modu bulunmuştur: birincisi üretilen silikon nanotellerin alttaş yüzeyine tutturulduğu GG (gömülü büyüme) modu ve üretilen nanotellerin katalizör damlacık tarafından süspanse edildiği ve taşındığı SG (asılı kalan büyüme) modu (Şekil 3.8) [120]. Ayrıca sentezlenen silikon nanotellerin çapının ve büyüme hızının, katalizör damlacığının çapı ile orantılı olduğu bulundu.

CVD yöntemi, lazer ablasyon yöntemi, termal buharlaşma, SFLS sentezi ve kalıp yöntemi gibi farklı büyüme mekanizmaları kullanılarak germanyum nanoteller sentezlenmiştir. Fakat bu yöntemlerde genellikle yüksek sıcaklık (genellikle 400°C'den daha yüksek, hatta 800°C) gereklidir. Katı-sıvı-katı (SLS) büyüme işlemi ile hazırlanan germanyum nanotellerinin hazırlama sıcaklığı 500°C'den düşük olsa da germanyum nanotelleri oluşturma basıncı ise oldukça yüksektir (genellikle 20 MPa'dan yüksektir).



Şekil 3.8: IPSLS silikon nanotellerin büyümesi için kullanılan iki farklı büyüme modunun şematik gösterimleri: a) GG modu ve (b) SG modu. (c) ve (e) sırasıyla GG ve SG Silikon nanotellerin SEM görüntüleri (d) Büyüme sırasında ilk SG modundan son GG moduna geçiş süreci.

3.1.8. Süperkritik Akışkan Sıvı – Sıvı – Katı (SFLS) Büyüme Yöntemi

Germanyum nanotellerin sentezlenmesinde SFLS yöntemi kullanılmaktadır. Nanotellerin çözelti faz sentezinde, katalizör olarak alkanetiol kaplı altın nanokristaller ve germanyum öncü gazı olarak difenilgerman (DPG) ve tetraetilgerman (TEG) kullanılır. Elde edilen germanyum nanotelleri kübik kristal yapı sergiler ve ağırlıklı olarak $\langle 110 \rangle$ doğrultusu boyunca büyür. Ayrıca nanotellerin, nanoyapılarda ötektik sıcaklığın azalması nedeniyle, katı malzemenin ötektik noktasının altındaki sıcaklıkta da oluştuğu gözlenmiştir. SFLS yöntemi ile germanyum nanotellerinin büyük oranda düzgün ve nanopartikül içermediğini ortaya koyan bir patent yayınlanmıştır. Ngo ve arkadaşları tarafından [121] çapı 40-160 nm arasında değişen süperkritik akışkanlı germanyum nanotellerinin mekanik özelliklerini bildirildi. Deformasyonu sırasında eğilme ve çekme gerilmelerinin analizi, nanotellerin Young modülünün katı değeri ile karşılaştırılabilir olması ile beraber, bu nanotellerin maksimum teorik gücü olan 15 GPa'lık bir güce sahip olduklarını ortaya koymaktadır. Bu güç değeri herhangi bir yarı iletken malzeme için bildirilen en yüksek değerdir. Germanyumun bu keşfedilen mekanik özellikleri bilinen elektriksel özellikleri ile birleştirildiğinde, olağanüstü güçte germanyum nanotellerinin nano ölçekli cihaz uygulamaları için ideal yapı taşları olabileceğini düşündürmektedir. SFLS metotunda katalizör olarak kullanılabilen altın, silikon ve germanyumda derin elektronik tuzaklar oluşturduğundan, altın katalizörlü nanoteller, silikon tamamlayıcı metal-oksit-yarı iletken (CMOS) teknolojisi ile birleştirilen elektronik uygulamalar için nispeten istenmeyen bir durumdur.

Alternatif metaller kullanarak SFLS yöntemi ile germanyum nanotel büyümesinin karşılaştığı zorluk ise, Fe, Ni, Ti ve Co gibi Si CMOS ile daha uyumlu metallerin çoğunun sıvı metal-yarı iletken ötektik sıcaklıklarının silisyum ve germanyum ile yüksek sıcaklık ötektikleri oluşturmasıdır. Nikel nanokristaller, organik çözücüler içinde en düşük Ni-Ge ötektik sıcaklığının yaklaşık 350° C altında kristalin germanyum nanotelleri oluşumunu sağlar [122]. Bu sonuçlar gaz fazındaki VLS nanotel büyümesi çalışmaları ile tutarlıdır. Nikel nanokristaller, Ni/Ge faz diyagramında en düşük ötektik sıcaklığın altındaki sıcaklıkta germanyum nanotelleri yetiştirmek için etkili bir katalizördür. SFLS yöntemi VLS nanotel büyümesinin

aksine, daha büyük çaplı nanoteller için daha yavaş büyüme oranı ve çap dağılımını daha küçük boyutlardaki nanotellere odaklar.

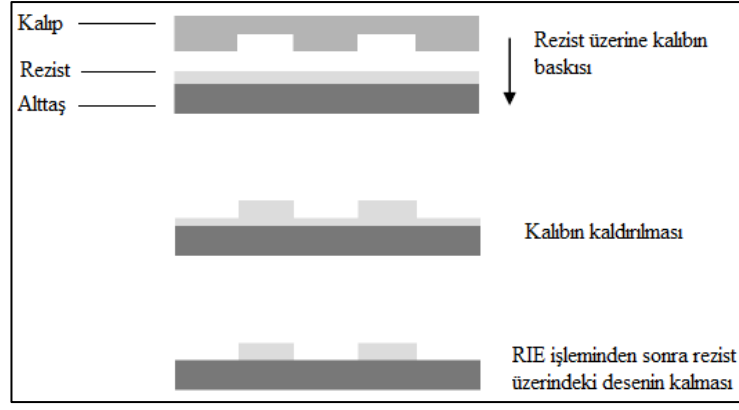
3.2. Yukarıdan Aşağıya Yöntemi

“Yukarıdan aşağıya” yönteminin ana fikri, makroskopik bir nesneyi nano ölçekli bir nesneye modellemektir. Litografi ve aşındırma teknikleri nanotelleri gerçekleştirmek için mikro veya nano desenlerin oluşturulmasına izin verir. Bununla birlikte, çok önemli bir faktör olan litografi tarafından kullanılan dalga boyu, ölçek küçültme eğilimini sınırlamaktadır. Optik litografi yöntemlerinin çoğu sadece 50-100 nm'de elde edilebilir. Bu sebeple, nanotelleri daha küçük boyutlu sentezleyebilmek için, nano-baskı litografi, elektron-ışın litografi gibi teknikler kullanılır.

3.2.1 Nano-Baskı Litografi (NIL) Büyüme Yöntemi

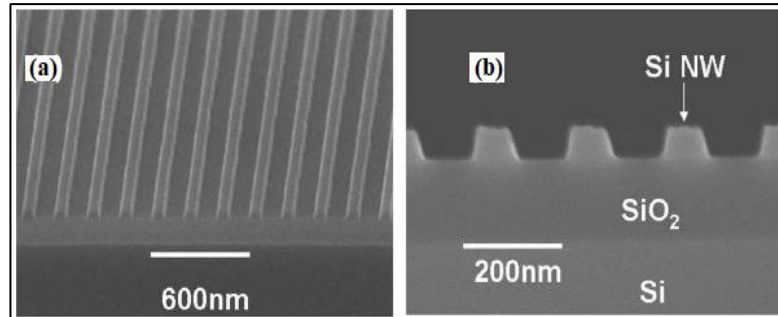
Nano-baskı litografi (NIL), baskı direncinin mekanik deformasyonu ile bir kalıp kullanarak desen oluşturan nano ölçekli nesnelerin üretilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem kağıda bir damga yapıştırmak gibi kabul edilebilir. Kalıp, rezist kaplı alttaşa bastırıldığında, kaplanmış olan kısım kalıbın kenarlarına sıkıştırılır. Ters desen alttaşa aktarılmış olur. En sık kullanılan baskı rezisti poli-dimetil siloksan (PDMS) veya poli-metil metakrilattır (PMMA). Kalıp modelleri ise ürünlerin son ölçeğini belirleyen elektron ışını litografisi (EBL) ve reaktif iyon aşındırma (RIE) tekniği ile üretilir. Kalıbın tekrar kullanılabilir özelliği, nano-baskı litografisini yarı iletken endüstrisinde popüler bir teknik haline getiren düşük maliyetli bir seri üretimine izin verir.

Nano-baskı litografi yöntemi, kalıpların rezistle kaplanan alttaşa baskısı ve rezist ile kalıp arasında RIE işlemi olmak üzere iki adımdan oluşur (Şekil 3.9) [123]. RIE tekniği, desenin alttaşa aktarımını optimize etmek için istenmeyen rezistin çıkarılmasına izin verir. En çok tercih edilen termoplastik nano baskı litografisi (T-NİL) ve foto-nano baskı litografisi (P-NİL) olmak üzere birçok farklı nano baskı litografisi türü mevcuttur.



Şekil 3.9: NIL tekniğinin şematik gösterimi.

PMMA rezisti kalıp ile birlikte belirli bir basınç altında (13×10^6 Pa) preslenir ve belirli bir sıcaklıkta (200°C) ısıtılır. Kalıp üzerindeki desen, belirli bir yüksek sıcaklığa ulaşana kadar yumuşatılmış rezist filmine bastırılabilir. Sistem soğutulduğunda, kalıp rezisten ayrılır ve kalıbın deseni malzemenin altına bırakılır. Foto-nano baskı litografi de kısmen aynı prensip ile çalışır ve aralarındaki tek fark UV ışığında sıvı resist kullanılmasıdır. UV ışığına maruz kaldıktan sonra rezist katılaşır. Ardından kalıp rezistten ayrılır. Şekil 3.10'da 100 nm kalınlığında bir monokristal silikon tabakasının yüzeyinde geniş ve ince rezist çizgileri (100 nm) elde etmek için T-NIL uygulandı [124]. Bunlar daha sonra silikon nanotelleri elde etmek için Cl_2/HBr altında plazma aşındırma için bir maske olarak kullanılır.

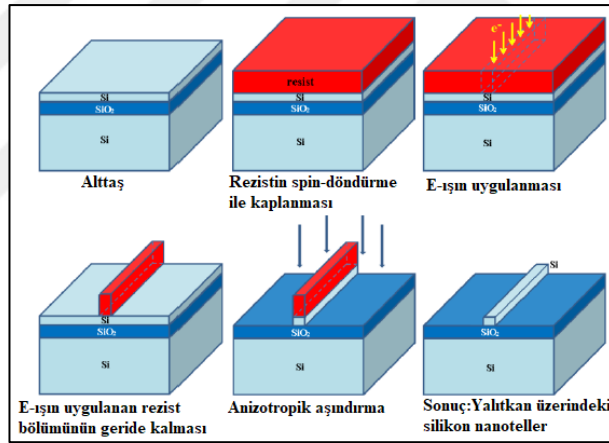


Şekil 3.10: Silikon nanotellerin T-NIL ile kesitsel SEM görüntüleri.

NIL, ayarlanabilir aralık ve boyutta çeşitli desenler üretmek için nanoküre litografisi ve kolloidal kristaller gibi diğer tekniklerle de birleştirilebilir, bu da esnekliğini ve kapasitesini daha da artırır. Örnek olarak, Hochbaum ve arkadaşları ise [109] mikrometre ölçeğinde silikon nanotellerin büyümesi için altın kolloidlerin NIL yöntemi ile kombinasyonunu gerçekleştirdiler.

3.2.2. Elektron-Işın Litografi (EBL) Büyüme Yöntemi

Elektron ışını litografisi (EBL), rezist desenlerini tanımlamak için odaklanmış bir elektron ışını kullanılan litografik bir süreci ifade eder. Enerji aralığındaki elektronlar tarafından sergilenen kısa dalga boyu ($\leq 1\mu\text{m}$) sayesinde EBL, çözünürlüğü kırınım ile sınırlanan optik litografiye göre nano ölçeğe daha kolay erişebilen daha yüksek desen çözünürlüğü sunar. Ancak rezist deseninin üretilmesindeki “seri” yöntem, EBL sistemlerini optik sistemlere kıyasla daha az verimli hale getirir. Bu yöntemin bir başka dezavantajı ise EBL sistemlerinin genellikle pahalı ve karmaşık olduğundan dolayı düzenli bir bakım gerektirir. Uygulamada EBL yöntemi, elektronlara duyarlı bir rezist malzemesi üzerinde desenler oluşturmak için kullanılır. Şekil 3.11’da silikon nanotelleri gerçekleştirmek için teknolojik adımları göstermektedir [123].



Şekil 3.11: EBL yöntemi ile üretilen silikon nanotellerin şematığı.

3.2.3 Seçici Optik Litografi (OL) Büyüme Yöntemi

EBL gibi gelişmiş litografi yöntemlerinin kullanımı, yüksek desen kabiliyeti, iyi tekrarlanabilirlik özelliği ve nanotellerin kontrolü (konum ve çap) gibi birçok avantaja sahip olmasına rağmen, yüksek maliyeti sebebi ile yarı iletken endüstrisinde seri üretimi kısıtlar. Bu nedenle, yan duvar seçici yönteminin kullanımı basit ve düşük maliyetli olduğu için bu yöntem tercih edilmektedir. Yan duvar seçici yöntemi, klasik teknikleri (optik litografi, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve Reaktif İyon Dağlama

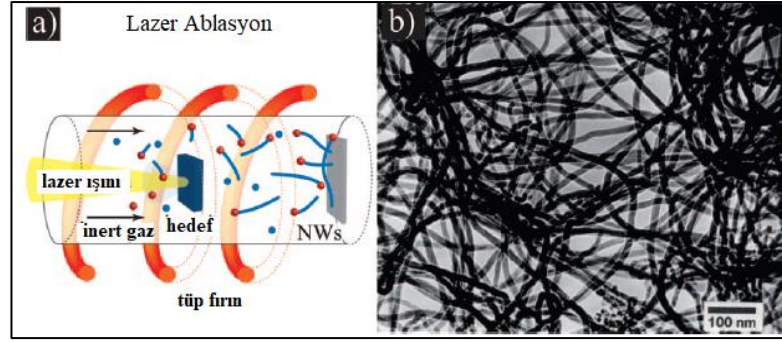
(RIE)) kullanarak nano ölçekli nesnelerin üretilmesini sağlar. H.C. Lin ve arkadaşları tarafından [125] bu teknik, cihaz kanalları olarak işlev gören nano-ölçekli silikon hatlarını doğrudan tanımlamak için önerildi. Bu yöntemde anizotropik aşındırma özelliğinden ve seçici yan duvarındaki yükseklik farkından yararlanan aşındırma işlemi, nanotel kanalının oluşması ile sonuçlanır. Bu teknik, geniş bir alttaş alanı üzerinde büyük miktarda paralel nanoteller üretmek için düşük maliyetli bir yöntemdir, böylece seri üretime entegrasyonu sağlar.

3.3. Silikon ve Germanyum Nanotel Büyütme Sistemleri

Bu bölümde Silikon ve germanyum nanotel sentezinde en çok tercih edilen lazer ablasyon, Moleküler ışın epitaksi (MBE), kimyasal buhar biriktirme (CVD), metal destekli kimyasal aşındırma (MACE), Şablon Destekli (Alüminyum Oksit) Metot ayrıntılı olarak anlatılmıştır. CVD büyütme sistemi ise sistemi bölüm 3.1.1’de ayrıntılı bir şekilde ele alındığı için bu bölümde yer almamıştır.

3.3.1 Lazer Uzaklaştırma (Lazer Ablasyon)

Lazer ablasyonu metodu ile silikon nanotel büyümesi, birçok açıdan diğer nanotel büyütme tekniklerinden farklıdır. Bunlardan birincisi; CVD veya MBE metoduyla büyümenin aksine, katalizör malzemenin silikon ile birlikte uzaklaştırılması ve silikon nanotel büyümesinin buhar fazında gerçekleşmesidir. Şekil 3.12’de gösterildiği gibi deneyler lazer ablasyon hedefinin yerleştirildiği bir tüp fırınında gerçekleştirilir [126]. Morales ve Lieber, yaklaşık % 90 Si ve % 10 Fe içeren karışık bir Si-Fe hedefi kullandılar. Tüp fırını, Fe-katalizörlü VLS silikon nanotel büyümesi için gereken minimum sıcaklığa yakın olan 1200°C sıcaklığa kadar ısıtıldı. 500 Torr’lık bir basınçta tutulan fırından 500 sccm’lik sabit bir argon gazı akışı yönlendirildi. Bu koşullar altında, darbeli, frekans iki katına çıkan Nd: YAG lazeri (dalga boyu 532 nm) kullanılarak Fe ve Si’yi lazer hedefinden uzaklaştırdılar. Uzaklaştırılan malzeme inert gaz molekülleri ile çarpışır ve gaz fazında yoğunlaşarak VLS Si nanotel büyümesi için katalizör görevi gören Fe-Si nanodamları oluşmasını sağlar.



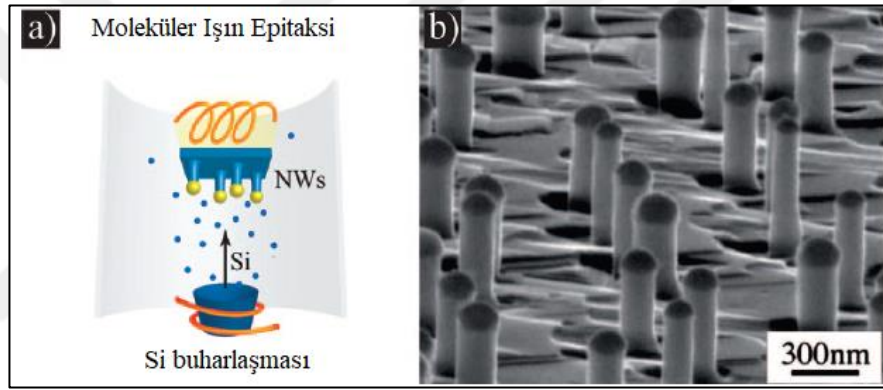
Şekil 3.12: (a) Bir lazer ablasyon düzeneğinin şeması. (b) Lazer ablasyonu ile büyütülmüş Si nanotellerinin TEM görüntüsü.

Bir silikon nanotel büyüme tekniği olarak lazer ablasyonun avantajları teknik olarak basit olması ve nanotellerin bileşiminin değişiminin sadece lazer ablasyon hedef bileşiminin değiştirilmesi ile mümkün olmasıdır. Tang ve arkadaşları [127] lazer ablasyon yoluyla fosfor katkılı Si nanotelleri üretti. Silan CVD'yi lazer ablasyonu ile birleştirerek, Cui ve arkadaşları [128] p- ve n- katkılı Si nanotellerini sentezlemeyi başardı. Başka bir avantaj, üretilen yüksek sıcaklıklar nedeniyle Fe gibi altın olmayan katalizör malzemelerinin de kullanılabilmesidir. Lazer ablasyonunun dezavantajı ise, silikon nanotellerinin yerinde epitaksiyal büyümesi için doğru yöntem olmamasıdır. Germanyum nanotellerin de lazer ablasyon yöntemi ile sentezi üzerine çalışmalar mevcuttur. Morales ve arkadaşları [86], 820°C'de bir $\text{Ge}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ hedefinin lazerle ablasyonu ile 3 ile 9 nm arasında çaplara sahip germanyum nanotellerinin sentezini bildirmişlerdir. Elde edilen Ge nanotelleri amorf kaplaması olmayan homojen çaplara sahip kristal bir yapıya sahiptir.

3.3.2. Moleküler Işın Epitaksi

Silikon ve germanyum nanotel büyütme teknikleri arasında, moleküler ışın epitaksi yöntemi sıklıkla kullanılmaktadır. MBE sisteminde alttaşın veya nanotellerin oksidasyonunu veya kontaminasyonunu önlemek için, 10^{-10} mbar aralığında basınca sahip ultra yüksek vakum (UHV) sistemi kullanılır. Bu düşük basıncı korumak için sistemin parçaları genellikle sıvı azot ile soğutulur. MBE, çok temiz bir ortam ve dolayısıyla yüksek oranda tekrarlanabilirlik avantajı sunar. Aynı zamanda tabaka kalınlığı ve bileşiminin hassas bir şekilde kontrol edilmesine izin verir. Şekil 3.13.a'da Si nanotellerin MBE'de büyütme sistemi gösterilmiştir [129]. Si buharlaşmasından

önce altın, alttaş üzerine bırakılır. Alttaş Au-Si ötektik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda tavlanması ile Au filmi parçalanır. Au, alttaş Si ile karışır ve daha sonra sonraki VLS yöntemi ile Si nanotel büyümesi için katalizör görevi gören Au-Si alaşım damlacıkları oluşur. MBE, Si kaynağı olarak kimyasal bir bileşik yerine elementel Si kullandığından, Au katalizörün rolü sadece Si kristalleşmesini kolaylaştırmaktan ibarettir. Kimyasal olarak bakıldığında, katalizör damlacıklarının artık gerçek bir katalizör olmadığı iddia edilebilir, çünkü hiçbir kimyasal reaksiyon söz konusu değildir. Bununla birlikte, Si nanotellerinin alttaştan yaklaşık 2 kat daha hızlı büyümesi, katalizör damlacıklarının Si kristalizasyonu üzerinde bir etkiye sahip olduğunu gösterir. Genel olarak, Si nanotelleri 500-700°C aralığındaki alttaş sıcaklıklarında büyür.



Şekil 3.13: (a) MBE ile Si nanotel büyümesinin şemaları. (b) Si (111) alttaş üzerinde Au-katalizörlü Si nanotellerinin SEM görüntüsü.

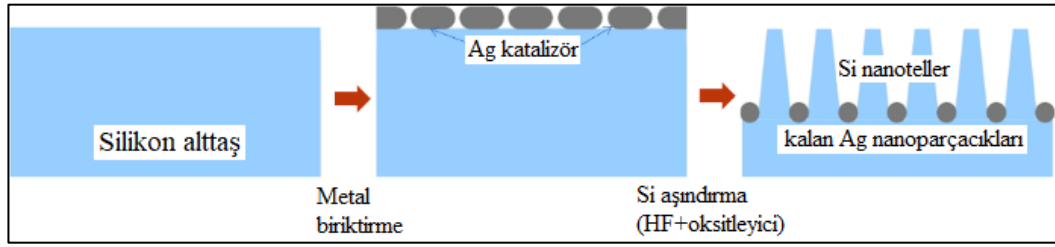
Buharlaştıran Si alttaş üzerinde, doğrudan kristalleşene veya bir Au katalizör damlası bulana kadar alttaş yüzeyi üzerinde yayılır. Bu nedenle, Si nanotellerinin MBE büyümesi, 500°C' den yüksek büyüme sıcaklıklarının kullanılmasının nedeni olan Si yüzey difüzyonuna güçlü bir şekilde dayanır. Bununla birlikte, bu sıcaklıklarda, küçük Au-Si damlacık boyutlarını (Ostwald olgunlaşmasından dolayı) ve homojen nanotel çaplarını elde etmek zordur bu sebeple genellikle çapları 40 nm'yi aşar. Yaklaşık 40 nm'den büyük çaplı nanotellerin elde edilebilmesinin bir başka nedeni ise Gibbs-Thomson etkisidir. Si nanotel büyümesinin Si yüzey difüzyonuna bağlı olması nanotel büyüme hızını doğrudan etkiler. Yüzey difüzyonu oldukça yavaş bir işlem olduğundan, nanotel büyüme hızlarının nispeten küçük olması beklenebilir; tipik olarak 1-10 nm/dakikalık büyüme hızları gerçekleştirilir.

İkinci bir çıkarım ise, büyüme hızının çapa bağımlılığı ile ilgilidir. Katalizör damlacığına difüze olan Si adatomlarının alan yoğunluğu sabit olarak alınırsa, damlacıklara ulaşan birim zaman başına Si miktarı nanotelin çevresiyle orantılıdır. Ayrıca, belirli bir Si tedarik hızında, büyüme hızı nanotel kesit alanı ile ters orantılı olmalıdır. Her iki çıkarım birleştirildiğinde, büyüme hızının nanotel çapıyla ters orantılı olması gerektiği sonucuna varılır. MBE'nin avantajlarından biri, partikül akışların doğru bir şekilde kontrol edilebilmesidir. MBE sistemi, Si katkı maddeleri için B veya Sb gibi buharlaştırma kaynakları ile donatıldığında, iyi kontrol edilen katkılama profillerine sahip Si nanotelleri gerçekleştirilebilir. Örneğin Ge için ek buharlaştırma kaynakları mevcutsa, eksenel nanotel heteroyapıları sadece kaynakların yer değiştirilmesi ile elde edilebilir. MBE yöntemi ile Si nanotel sentezinin dezavantajları, alttaş üzerinde önemli ölçüde Si film büyümesi ve nanotel çapları ve en boy oranları ile ilgili sınırlı esnekliğe sahiptir (Şekil 3.13.b). Sınırlı en-boy oranları, dakikada sadece birkaç nanometre büyüme hızından kaynaklanmaktadır.

3.3.3. Metal Destekli Kimyasal Aşındırma (MACE)

MACE, düşük maliyetli ve yüksek verimi nedeniyle son yıllarda büyük ilgi gören elektrokimyasal tekniğin değiştirilmiş bir versiyonudur. Bu teknik ile, elde edilen nanotellerin şekli, çapı, uzunluğu ve özellikleri kontrol edilebilir. MACE tekniği ile Silikon nanotellerin ilk olarak bir Al kaplı Si alttaşı HF, HNO₃ ve H₂O'dan oluşan bir çözelti içerisinde aşındırılarak üretilmiştir. Yaygın olarak kullanılan MACE yönteminde ise, Si'nin aşınmasını HF, H₂O₂ ve EtOH içeren karışık bir çözelti içinde katalizlemek için ince bir soymetal tabakası (ör. Au, Pt veya Au/Pd alaşımı) biriktirilmesi ile gözenekli veya sütunlu yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Si'yi aşındırmak için, HF elektroliti ile doğrudan temas ve aşındırma bölgesinin yakınında elektronik deliklerin (oksitleyici maddenin azaltılması, tipik olarak H₂O₂) varlığı gereklidir. Aşındırma çözeltisinde bulunan hidrojen peroksit ise, Si oksit oluşmasını sağlayan silikonun valans bandında delikler oluşturur. Şekil 3.14'de Si nanotellerinin üretimi için kullanılan MACE tekniğinin mekanizmasını şematik olarak göstermektedir [130]. Tipik olarak, metal yüzeyindeki oksitleyici malzemenin azalması nedeniyle, soymetalin altındaki silikon daha hızlı aşınır. MACE'de kullanılan

soymetaller Si alttaşın üzerine çözelti bazlı kimyasal tekniklerin yanı sıra çeşitli fiziksel buharlaşma teknikleri ile biriktirilir.

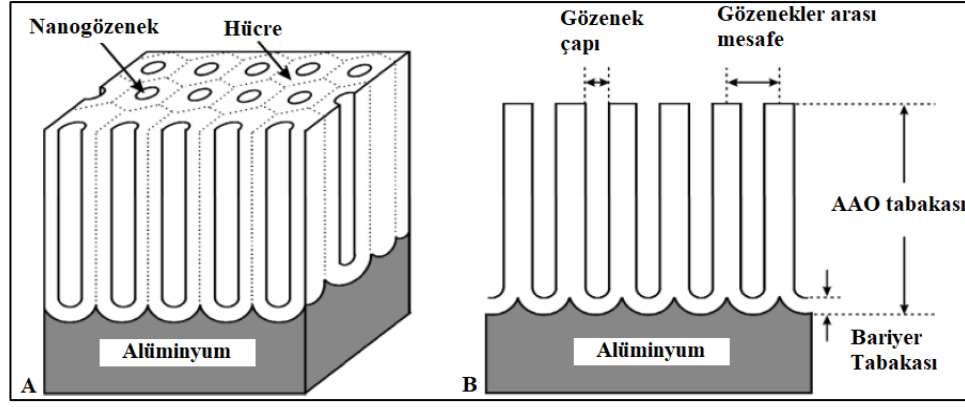


Şekil 3.14: Si nanotellerin sentezi için metal katalizör olarak Ag nanopartiküllerin kullanıldığı MACE tekniğinin şematik gösterimi.

MACE tekniğinin teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi için istenilen çapa ve özelliklere sahip kontrollü nanotel üretimi doğrultusunda Huang ve arkadaşları tarafından yüksek yoğunlukta Si nanotel üretilen bir yöntem geliştirmişlerdir [131]. İlk olarak, tanımlı boyut ve konumda gözenekler içeren Si alttaş üzerine Ag filmi büyütüldü. Ag filmindeki desenleme, polistiren kürelerin tek tabakasının Si alttaş üzerine kendi kendine bir araya getirilmesiyle gerçekleştirildi. Birkaç mikrometreden 50 nm'ye kadar olan Si nanotelleri, RIE prosesi ile polistiren kürelerin boyut azaltımı ve ardından termal buharlaşma yoluyla metal film birikimi ile gerçekleştirilmiştir. Çapları 100 nm'den az olan polimer kürelerin yüksek derecede sıralı tek tabakalı bir diziye birleştirilmesi ise zor bir iştir. Bu nedenle çapı 50 nm'nin altında olan sıralı nanotelleri imal etmek için anodik alüminyum oksit (AAO) maskesi ve fotorezist bazlı litografi teknikleri gibi diğer teknikler kullanılmıştır. Huang ve arkadaşları ise Ag desenini modellemek için bir maske olarak ultra ince AAO membranları (kalınlık 300 nm, gözenek çap 20 nm) kullandılar ve çapları 10 nm'den az olan Si nanotelleri üretmeyi başardılar.

3.3.4. Şablon Metodu (Anodik Alüminyum Oksit)

Nanoyapılı malzemelerin sentezinde gözenekli membranlar kullanılarak şablon destekli yöntemler nanoteknolojide yaygın olarak kullanılmaktadır. Asidik elektrolitlerde alüminyumun anodizasyonu ile oluşturulan gözenekli alümina tabakaları, merkezlerinde genellikle nanoporlu altıgen hücrelerden oluşan en çok kullanılan şablonlardan biri haline gelmiştir (Şekil 3.15) [132].



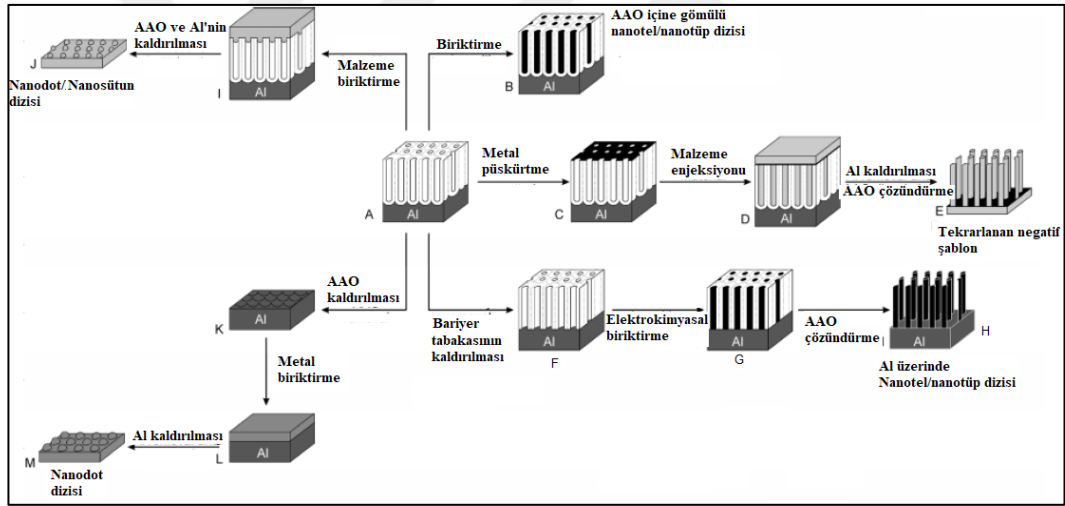
Şekil 3.15: Anodik gözenekli alüminada (A) altıgen şeklinde düzenlenmiş nanoporların şematik ve anodize tabakanın (B) enine kesit görünümü.

Son zamanlarda, nanoteller, nanotüpler ve nanodotlar gibi nanoyapılı malzemelerin çoğu, metaller, yarı iletkenler, oksitler ve polimerler dahil olmak üzere çeşitli alttaşların alümina membranlarının gözeneklerine biriktirilmesiyle üretilmiştir. Genel olarak, anodik alümina membranların iki farklı üretim yöntemi vardır. Birincisi önceden desenlemesi yapılan anotlama diğeri ise; kendi kendini organize eden anotlama işlemi. Baskılı alüminyumun anodizasyonu, son yapıda gözeneklerin ideal bir altıgen, kare ve üçgen düzenlemesine yol açar ancak yapının boyutu, alüminyum desenleme için kullanılan ana kalıp/damganın boyutlarına göre belirlenir. Ayrıca, iki aşamalı kendiliğinden organize alüminyum anodizasyonu, gözeneklerin altıgen düzenlemesinde kusurları olan ve homojen sıralanmamış yapılarla sonuçlanır. Optimize edilmiş anotlama koşulları, gözenek diplerinde kapalı silindirik şekle sahip, homojen boyutlu paralel kanalların kendinden sıralı bir petek dizisi tabakası ile sonuçlanır. Bu yöntemin en büyük avantajı, anotlama uygulanan örneklerin sınırlı olmayan bir yüzey alanıdır. Gözenekli anodik alüminanın yapısal özellikleri: gözenek çapı, gözenekler arası mesafe ve gözeneklerin homojen düzeni, büyük ölçüde seçilen elektrolite ve anotlama koşullarına bağlıdır.

Kendiliğinden organize edilen alüminyum anotlama işlemi genellikle sülfürik, oksalik veya fosforik asit çözeltilerinde gerçekleştirilir. İnce gözeneklere ve en yüksek gözenek yoğunluğuna sahip nano yapılar, sülfürik asit çözeltilerinde anotlama işlemi ile elde edilebilir. Fosforik asit içeren elektrolitlerde yapılan anotlama ise, en yüksek gözenek çaplarına ve gözenek arası mesafelere sahip anodik alüminyum oksit (AAO) membranlara yol açar [132]. Kullanılan elektrolite ve uygulanan potansiyele bağlı

olarak anotlama işlemi, gözenek çapı yaklaşık 10 ile 300 nm arasında olan gözenekli anodik alümina ile sonuçlanır. AAO membranının örgü sabiti, sıralı yapının gözenek mesafesi olarak yaklaşık 35 ila 500 nm arasında değişebilir. AAO filmlerin nanogözenekli kanallarının derinliği, anotlama süresini değiştirerek birkaç ve yüzlerce mikron arasında kolaylıkla ayarlanabilir.

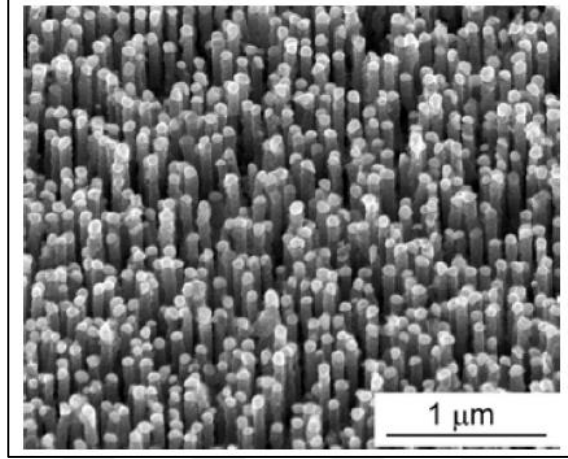
Şekil 3.16.a' da anotlanmış alüminyumun doğrudan kullanımını gösteren, AAO kanalları içindeki duvarların modifikasyonunu veya çeşitli materyallerin nanoporlara biriktirilmesini içerir (örn.Sol-jel teknikleri) [132]. Şekil 3.16.C-E'de gösterildiği gibi poli (metil metakrilat) (PMMA) dahil olmak üzere çeşitli materyallerden oluşan negatif tip şablonun sentezi için iki aşamalı bir kopyalama işlemi kullanılabilir. Gözenek diplerindeki bariyer tabakasının inceltilmesinden veya çıkarılmasından sonra, metallerin veya alaşımların AAO tabakasının gözeneklerine elektrokimyasal olarak biriktirilmesi gerçekleştirilebilir (bakınız Şekil 3.16.F-3.16.G).



Şekil 3.16: AAO şablonunun kullanımına dayalı nano ölçekli malzemelerin üretiminin şematik diyagramı.

Son olarak, alümina tabakasının kimyasal olarak çözünmesi, bağımsız metalik nanotel-nanosütun-nanotüp dizisinin serbest kalmasına yol açar (Şekil 1.165.H). Ayrıca, çeşitli malzemeler (metaller ve polimerler) ayrıca püskürtme, daldırma ve diğer basit kaplama yöntemleri ile doğrudan biriktirilebilir (Şekil 3.16.I). AAO'nun kaldırılmasından sonra, bağımsız bir nanodot, nanosütun veya nanotüp dizisi gözlenir (Şekil 3.16.J). AAO şablonundan metal nanodot dizilerinin sentezi için kullanılan başka bir prosedür vardır. AAO tabakasının kaldırılması, düzenli içbükey bir yapıya

sahip desenli bir Al bazı ile sonuçlanır (Şekil 3.16.K). Bu yüzeyde metal, erime noktası düşük olan buharlaşma veya eritme metalleri ile biriktirilebilir (Şekil 3.16.L). Kalan Al bazının kaldırılmasından sonra metal nanodot dizisi elde edilebilir (Şekil 3.16.M).



Şekil 3.17: AAO şablon içinde sentezlenen epitaksiyal dikey Si nanotel dizilerinin SEM görüntüsü.

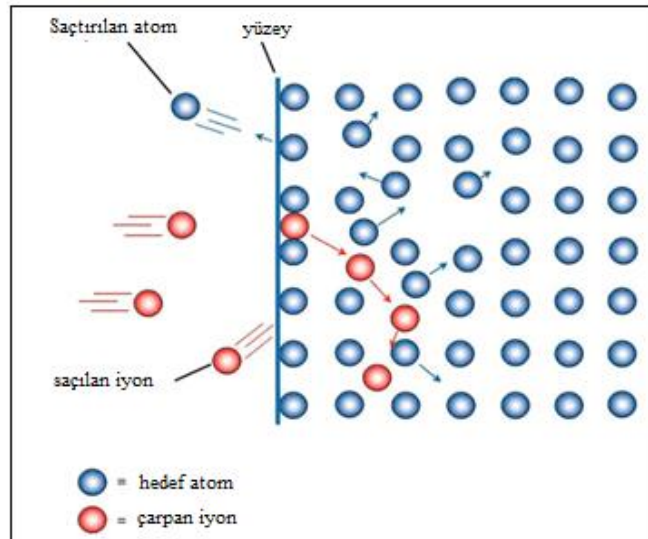
Shimizu ve arkadaşları epitaksiyal nanotel büyümesinin ve bu nanotellerin pozisyonunu kontrol etmek için AAO gibi sıralı bir şablonun kullanımı ile dikey olarak hizalanmış koaksiyel Si nanotellerinin sentezini göstermişlerdir (Şekil 3.17) [133]. Nanotel kristal oryantasyonu alttaş tarafından epitaksiyal olarak kontrol edilirken, nanotellerin çapı ve yerleşimi ise AAO şablon tarafından kontrol edilmektedir. Mei ve arkadaşları [91], Ge ve GeO₂ tozlarının termal buharlaştırılması ile 1x1 cm²'den daha büyük boyutlu AAO şablonu kullanılarak tek kristalli Ge nanotel dizilerini sentezlemişlerdir. Homojen çaplı elde edilen Ge nanotelleri <220> yönü boyunca büyür ve nanotellerinin çapı yaklaşık 50-90 nm'dir. Bununla birlikte, yönlendirilmiş Ge nanotel dizileri, farklı asit türlerini kullanılması ile sert şablonların çıkarılması nedeniyle dağılacaktır. Bu sebeple sert şablon kullanmak yerine, germanyum nanotel morfolojisini korumak için yumuşak şablon kullanılabilir.

4. UYGULANAN DENEYSEL YÖNTEMLER

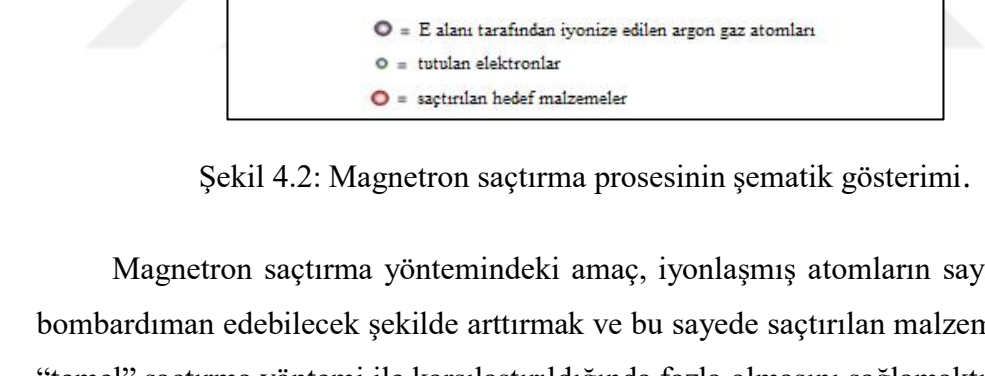
Bu bölümde tez çalışmasında üretilen örneklerin yapısal ve manyetik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel tekniklerin çalışma prensipleri anlatılmıştır. Manyetik germanyum nanoteller ultra-yüksek (10^{-9} mbar) vakum odacıklarında manyetik saçırma tekniği ve moleküler demet epitaksi tekniği kullanılarak üretilmiştir. Hazırlanan nanotellerin yapısal özellikleri x-ışını kırınımı (XRD), X-ışını yansıması (XRR), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin manyetik özellikleri titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) teknikleri ile araştırılmıştır.

4.1 Magnetron Saçırma (Sputtering) Tekniği

Saçırma yöntemi, vakum ortamında sisteme verilen asal bir gaz ile hedef malzemesinin yüzeyinin iyonlaştırılarak bombardıman edilmesi ve bu şekilde hedef malzemeden kopartılan atomların bir alttaş üzerinde kaplama yapılmasını sağlayan bir tekniktir. “Temel” saçırma, manyetik alanların yardımı olmadan hedef malzemenin enerjik iyonlarla bombalandığında meydana gelir (Şekil 4.1). Bu enerjik iyonlar temel olarak şu şekilde oluşturulabilir.



Şekil 4.1: Temel saçırma tekniğinin gösterimi.



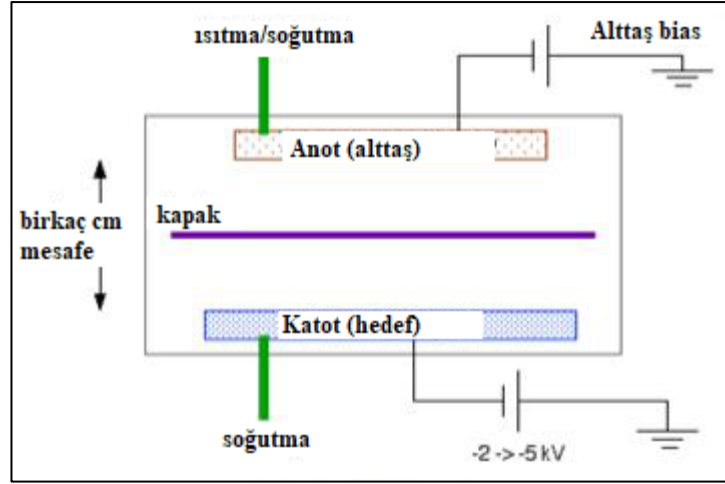
Şeklin sağ tarafında ise, hedef malzeme tabakası ile biriktirilmiş ve hedeften daha düşük bir negatif potansiyelde $-U_B$ tutulan alttaş yer almaktadır. Serbest elektronlar, E elektrik alanından üretilen F kuvvetinden ve B_p manyetik alan çizgilerinden etkilenecektir, yani:

$$F = -q * (E + v \times B_p) \quad (4.1)$$

burada q ve v, sırasıyla bir elektronun yükü ve hızıdır. Hedefe dik olarak gönderilen (ikincil elektronlar olarak adlandırılan) ve hem E hem de B_p 'ye paralel (yani B_p 'ye dik manyetik alan) elektronlar için, Denklem 4.1' te ki $v \times B$ ifadesi ortadan kalkar, yani bu elektronlar yalnızca elektrik alandan etkilenir. Başlangıçta, bu elektronlar negatif yüklü hedef yüzeyden uzaklaşır ve böylece spiral bir hareket sergileyerek katottan uzağa hızlandırılır. Şimdi, manyetik alan çizgilerinin B_p 'nin hedefe paralel yöneldiği ve Şekil 4.2'de gösterildiği gibi E elektrik alanına dik olduğu durumu göz önünde bulunduralım. Bu noktada, elektronlar spiral bir hareket ile tekrar hedefe yönelirler. Böylece elektronlar, her bir elektronun çok büyük miktarda argon gazı atomunu iyonize edebildiği hedef yüzeyin üzerindeki $E \times B_p$ alanında tutulur. Bu alana “karanlık alan” denir ve bu alanın varlığı, argon gazının şiddetli bir şekilde iyonlaşmasının nedenidir. Argon gazının iyonlaşması bir kez başladığında, pozitif yüklü argon iyonları negatif yüklü hedefe doğru hızlandırılır, böylece hedef malzemenin saçtırılmasına neden olur. Saçtırılan malzeme daha sonra alttaş üzerine taşınarak biriktirilir [134]. 4 adet saçtırma tekniği mevcuttur. Bunlar DC, RF, magnetron ve reaktif teknikleri şeklinde sıralanır. Fakat içlerinde en çok bilinen magnetron saçtırma yöntemleri DC ve RF saçtırma teknikleridir.

4.1.1 Doğru Akım (DC) Magnetron Saçtırma Yöntemi

DC magnetron saçtırma tekniğinin ana bileşenleri; anot olarak kullanılan alttaş, katot olarak kullanılan kaplama yapılacak olan hedef malzeme ve DC güç kaynağı olarak sıralanabilir. Şekil 4.3'de DC magnetron saçtırma yönteminin gösterimi verilmektedir. Tipik olarak -2 ila -5 kV aralığında bir DC elektrik akımı, elektronların negatif bias olarak bilinen sisteme girdiği katot olan hedef kaplama malzemesine uygulanır. Anot haline gelen kaplanacak alttaş ise pozitif bir yük uygulanır.

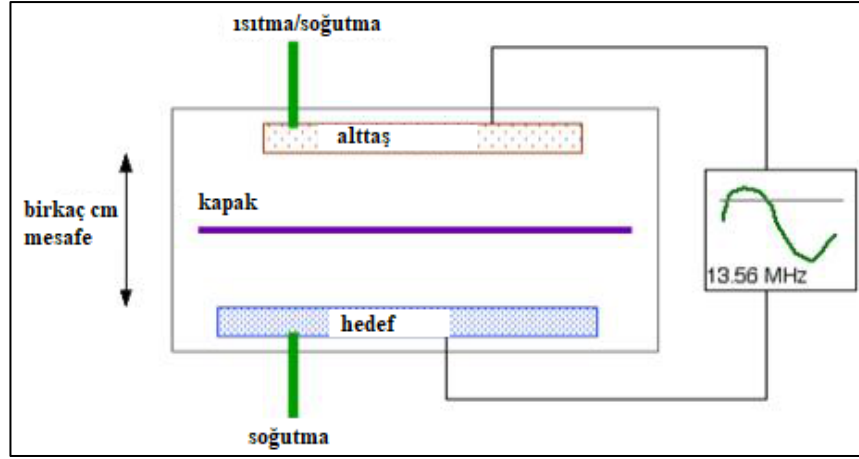


Şekil 4.3: DC saçtırma tekniğinin gösterimi [135].

Elektriksel olarak nötr argon gazı atomları, bu gaz atomlarının negatif yüklü hedefin yüzeyine kuvvetli bir şekilde çarpışması sonucu ilk olarak iyonize edilir ve bu da plazma ortamını oluşturur. Elektrik alan ile ivmelenen elektronlar ile argon gaz molekülleri arasındaki çarpışmalar sonucu oluşan pozitif iyonlar ile hedef malzemesi bombardıman edilir. Yüzeyden koparılan parçacıkların alttasa yönlendirilmesi ile kaplama gerçekleştirilir. DC magnetron saçtırma yöntemi ile genellikle elektriksel olarak iletken olan hedef malzemelerinin kaplanması mümkündür. Saf metal saçtırma hedeflerine Demir (Fe), Bakır (Cu), Nikel (Ni), Altın (Au) örnek olarak verilebilir.

4.1.2. Radyo Frekansı (RF) Magnetron Saçtırma Yöntemi

Radyo frekansı saçtırma tekniği, zaman içinde plazmada ark oluşmasına neden olabilecek hedef malzemede meydana gelebilecek yük birikimini önlemek için, vakum ortamındaki akımın elektrik potansiyelini radyo frekanslarında değiştirmede kullanılan tekniktir. RF magnetron saçtırma tekniği, polarize bir yük alabilen yalıtkan hedef malzemeleri kaplamak için kullanılır. Şekil 4.4’de RF magnetron saçtırma yönteminin temsili gösterimi verilmektedir [135]. RF saçtırma yönteminde, RF güç kaynağı katot olarak görev yapan hedef malzemesine bağlanır ve malzemenin yüzeyine potansiyel uygulanır. İnce film kaplaması haline gelecek olan hedef malzeme yüzeyine doğru yüksek enerjili iyonlar hızlandırılır. Zamanla, hedef malzemenin yüzeyinde pozitif yüklü iyonlar birikirler. Saçtırma işleminin başlaması için hedef malzemeye yeterli enerjinin uygulanması gerekmektedir.



Şekil 4.4: RF saçırma tekniğinin gösterimi.

Elektronlar, yük birikmesini engellemek için hedef malzemesinin yüzeyine ulaşır. RF saçırma yöntemi ile elektrik potansiyeli değiştirilerek, hedef malzemenin yüzeyi her döngüde bu yük birikintisinden “temizlenebilir” böylece ark oluşumu azaltılır. Ark, yoğun şekilde odaklanmış ve lokalize bir deşarjın hedef materyalden plazmaya doğru yayılan, damlacıklar oluşturan ve uniform olmayan bir film kaplamasına sebebiyet veren bir oluşumdur. Radyo frekansında meydana gelen döngünün pozitif kısmında, elektronlar hedef malzemeye çekilerek negatif bir bias verir. RF güç kaynağı için uluslararası olarak kullanılan 13.56 MHz'lik radyo frekansında meydana gelen döngünün negatif kısmında ise saçtırılacak hedefin iyon bombardımanı devam eder.

4.2. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) Yöntemi

Titreşimli örnek Manyetometresi (VSM), manyetik alanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklı manyetik malzemelerdeki manyetik momentlerin incelenmesi için kullanılan hassas ve çok yönlü bir yöntemdir. Titreşimli örnek manyetometre ilk olarak 1959'da Lincoln laboratuvarlarında Simon Foner tarafından tasarlanmıştır. VSM ölçümleri, düzgün bir manyetik alandaki numunenin harmonik titreşiminden dolayı algılama bobinleri olarak adlandırılan sabit bir bobinde indüklenen voltajın ölçülmesini içerir. Mıknatıslanmayı ölçmek için kullanımı Faraday'ın elektromanyetik indüksiyon yasalarına dayanmaktadır. Faraday indüksiyon yasasına göre kapalı bir devredeki manyetik akı değişimi, indüksiyon elektromotor kuvveti (emk) oluşturur.

Elektromanyetik indüksiyon, manyetik akı değişiminin indüklenen *emk*' ya eşit olması durumudur.

$$\varepsilon = -\frac{d\phi_B}{dt} \quad (4.2)$$

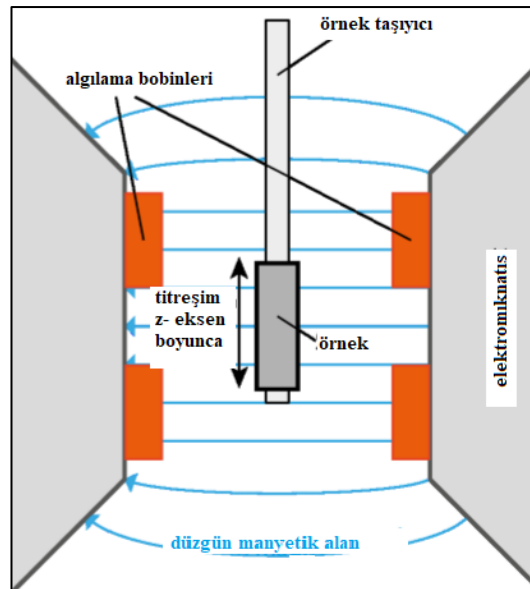
$\phi_B = \int B \cdot dA$ da devreden geçen manyetik akıdır. Yüzey alanı A ve sarım sayısı N olmak üzere devrede oluşan toplam *emk* ise;

$$\varepsilon = -N \frac{d\phi_B}{dt} \quad (4.3)$$

Üzerinden akım geçen bir bobinin içerisine manyetik bir malzeme yerleştirildiğinde oluşan manyetik akı malzemenin mıknatıslanmasıyla ilişkilidir. Eğer $\Delta B = \mu_0 M$ bağlantısındaki denklem (4.2)' te yerine yazarsak;

$$\varepsilon = -N \cdot A \cdot \mu_0 \cdot M \quad (4.4)$$

oluşan *emk* ifadesini denklem (4.4)' deki gibi, ifade edebiliriz. Burada μ_0 serbest uzayın geçirgenliğidir.



Şekil 4.5: VSM çalışma prensibinin şematik gösterimi.

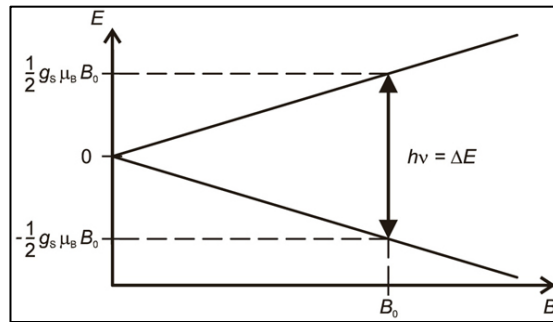
VSM sisteminde Faraday'ın İndüksiyon Yasası gereği değişen manyetik alan bir elektrik alanı üretir. Bu elektrik alan ölçülebilir ve bize değişen manyetik alan hakkında bilgi verebilir. VSM ölçümü yapılacak olan örnek sabit bir manyetik alanda tutulur. Eğer örnek manyetik ise, bu sabit manyetik alan manyetik domenleri hizalayarak örneği mıknatıslar. Sabit alan ne kadar güçlüyse, mıknatıslanma o kadar büyük olur. Örneğin manyetik dipol moment, örneğin etrafında bazen manyetik sapma alanı olarak da adlandırılan manyetik bir alan yaratacaktır. Şekil 4.5' te gösterildiği gibi örnek yukarı ve aşağı hareket ettirildikçe bu manyetik sapma alanı zamanın bir fonksiyonu olarak değişir ve algılama bobinleri tarafından ölçülür [136]. Değişken manyetik alan, Faraday İndüksiyon Yasasına göre alıcı bobinlerde elektrik akımına neden olacaktır. Bu akım, örneğin mıknatıslanması ile orantılı olacaktır. Mıknatıslanma arttıkça, indüklenen akım da artar. İndüksiyon akımı, bir transempedanslı yükselteç ve kilitli yükselteç tarafından büyütülür. Çeşitli bileşenler bir bilgisayar arayüzüne bağlanır. Kontrol ve görüntüleme yazılımı kullanarak, sistem bize örneğin ne kadar mıknatıslandığını ve mıknatıslanmasının sabit manyetik alanın gücüne nasıl bağlı olduğunu söyleyebilir. Elde edilen çıktı, indüklenen manyetik akı yoğunluğu ile mıknatıslanma kuvveti arasındaki ilişkiyi gösteren ve manyetik doygunluk, koersivite ve kalıntı mıknatıslanma seviyesi hakkında önemli bilgiler veren bir histerezis eğrisidir. VSM sistemini oluşturan parçalar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [136]:

- Su soğutmalı elektromıknatıs ve güç kaynağı: Su soğutmalı elektromıknatıs, güç kaynağı ile birlikte, örneği mıknatıslamak için kullanılan sabit manyetik alanı oluşturur.
- Örnek titreştiricisi ve örnek tutucusu: örnek tutucu, örnek titreştiricisi ucuna takılır ve iki süperiletken mıknatıs arasına sarkıtılır. Örnek burada belirlenmiş bir frekansta, tipik olarak 85Hz de yukarı ve aşağı hareket ettirilir. Örnek sabit manyetik alanda istenilen yönü elde etmek için x, y, z pozisyonlarında hareket ettirilebilir.
- Sensör bobinleri: Örnek, bu bobinlerde, örneğin titreşimi ile aynı frekansta alternatif bir akım üretir. Üretilen sinyal, örneğin mıknatıslanması hakkında bilgi içerir.
- Yükselteç: Sensör bobinleri tarafından oluşturulan sinyali güçlendirir.

- Kontrol şasesi: Örnek titreştiricisinin 85 Hz salınımını kontrol eder.
- Kilitleme yükselteci: Bu yükselteç yalnızca titreştirilen frekanstaki sinyalleri almaya ayarlıdır. Ortamdaki diğer gürültüyü ise ortadan kaldırır (gürültü 85 Hz'lik bir sinyal olmadıkça).

4.3. Elektron Spin Rezonans (ESR)

Bir katı molekülü, eşleşmemiş elektronlarının olması sonucu paramanyetizmaya sahip olduğundan, dış manyetik alan uygulanarak ve mikrodalga frekans aralığında elektromanyetik enerji verilerek elektronun spin durumları arasında geçiş yapması sağlanabilir. ESR ile, radyasyonun frekansı örnekteki elektronların iki durumu arasındaki enerji farkına uygun olduğunda ve elektron durumları arasındaki geçiş için uygun seçim kuralları yerine getirildiğinde, enerji elektron tarafından soğrulur. Böylece elektronun bir spin durumundan diğerine geçişi sağlanır. Spin durumlarındaki yarıлма, sadece elektronun toplam açısal momentumunun sıfıra eşit olmadığı bir durumda meydana gelebilir, yani kapalı atom kabukları olan atomlardaki elektronlar bu davranışı gösteremez.



Şekil 4.6: Spin durumları arasındaki enerji farkı [137].

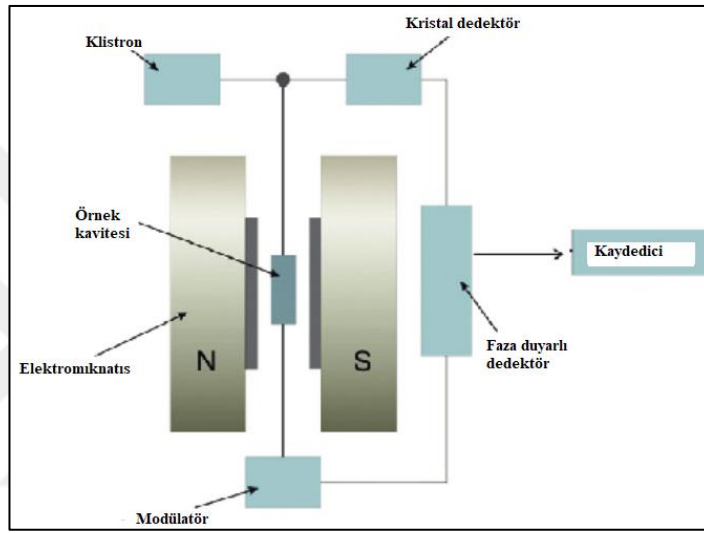
Manyetik alan uygulanması ile, spin durumlarını yaran ve manyetik alan ile orantılı bir manyetik potansiyel enerji oluşturur (Zeeman etkisi). Manyetik alan altındaki elektron spininin sahip olduğu manyetik potansiyel enerjisi:

$$U = \mu \cdot B = \pm \frac{1}{2} g \mu_B B_0 \quad (4.5)$$

Burada μ_B bohr magneton, g elektron spin faktörü ve B_0 da uygulanan manyetik alanın akı yoğunluğudur. Bu iki spin durumu arasındaki enerji farkı:

$$\Delta E = g \mu_B B_0 \quad (4.6)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Soğurma olayının gerçekleşmesi için, gönderilen elektromanyetik dalganın bu enerji farkı kadar enerjiye sahip olması gerekmektedir. ESR spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 4.7’de verilmiştir [138].



Şekil 4.7: Basit bir ESR spektrometresinin blok diyagramı.

Elektron Spin Rezonans bileşenleri arasında;

- Kavite: Örneğin tutulduğu parçadır. Örnek manyetik alanın yoğunluğunun en fazla olduğu yere yerleştirilir.
- Elektromıknatıs: Örnek hacmi boyunca sabit ve düzgün bir manyetik alan üretmek üzere ferromanyetik maddeler üzerine sarılmış bir çift bobinden oluşur. Manyetik alanın stabilitesi, mıknatısa yüksek oranda regüle edilmiş bir güç kaynağı ile enerji verilerek elde edilir.
- Kristal dedektör ve Klistron: D.C' deki radyasyonu dönüştüren silikon kristal dedektörleri, mikrodalga radyasyonunun dedektörü olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Klistron tüpü radyasyon kaynağı olarak işlev görür. Basınçlı hava soğutması ile sıcaklık dalgalanmasına karşı stabilize edilir. Monokromatik

radasyonun frekansı, klistron'a uygulanan voltajla belirlenir. Otomatik kontrol devresi tarafından sabit bir frekans tutulur ve yaklaşık 300 mW güç çıkışı sağlar.

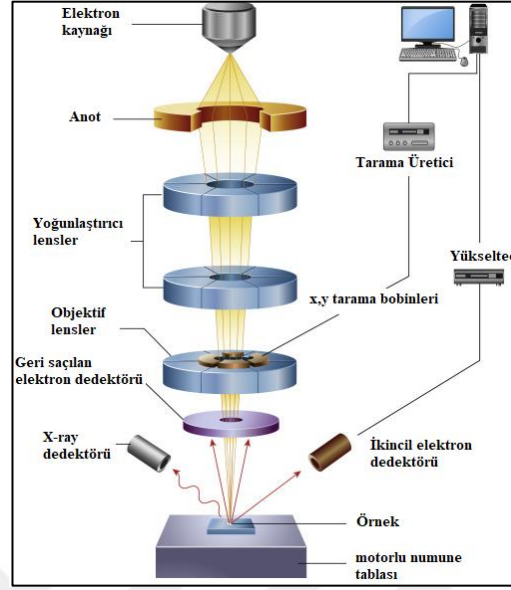
- Modölatör: Kristal dedektördeki iyi sinyal-gürültü oranı ile uygun bir frekansta sinyalin modülasyonu, manyetik alanın küçük bir değişken varyasyonu ile gerçekleştirilir. Bu değişim, örneğe göre manyetik alanla aynı yönde yönlendirilmiş modülasyon bobinine bir A.C. sinyali sağlayarak üretilir.
- Kaydedici: Spektrometreyi ayarlamak ve sinyali gözlemlemek için bir katot ışını osiloskobu kullanılmıştır. Sinyali kaydetmek için bir şerit grafik veya X-Y kaydedici kullanılır. ESR spektrumları genellikle sinyal-gürültü oranını iyileştirmek için türev formunda görüntülenir.

4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu'nda (SEM) görüntüsü yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerine odaklanması, bu elektron demetinin örnek yüzeyinde taratılması, taratma esasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması, bu bilgilerin sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

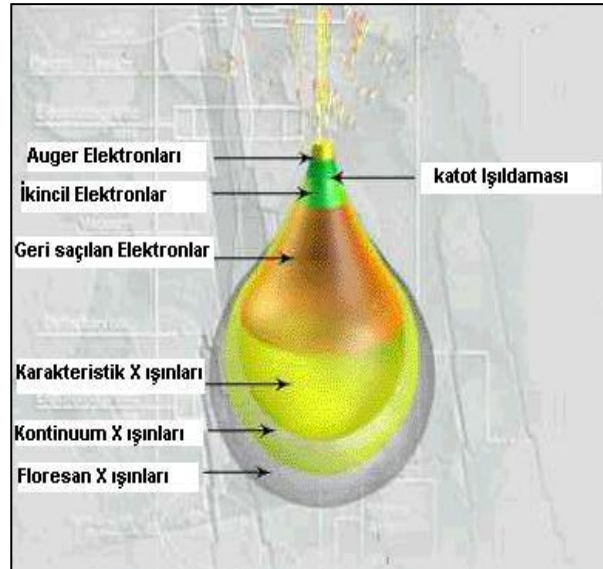
Taramalı elektron mikroskobunun ana bileşenleri Şekil 4.8'de verilmiştir [140]. Optik kolonda elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları örneğe doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, demeti toplamakta ve yönlendirmekte kullanılan yoğunlaştırıcı ve objektif mercekleri, örnek yüzeyini taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinleri vardır. Optik kolon alttan örnek ocağına açılır. Burada üç boyutta hareket edebilen örnek kızıağı, demet-örnek etkileşimi sonucu oluşan değişik sinyallere duyarlı algılayıcılar bulunur. Mikroskobun elektronik donanımı ise flaman akımı, mercek akımı ve uyarma gerilimini kararlı tutarken, algıcılardan gelen sinyalleri işleyerek örneğin değişik özelliklerini yansıtan görüntüler oluşturur [139]. SEM tarafından üretilen sinyaller ikincil elektronları, geri saçılan elektronları, karakteristik x-ışınlarını, örnek akımını ve geçen elektronları içerir (Şekil 4.9) [139]. Demetle gelen elektronlar örnekteki atomların elektrostatik alanlarıyla etkileşebilir veya bu atomların yörüngelerindeki elektronlarla çarpışabilirler. Elektrostatik alanla olan etkileşim yön değiştirme şeklinde

gerçekleşebilir. Bu durumda elektron hızında bir değişim olmadığından elektron enerjisi aynı kalır.



Şekil 4.8: SEM cihazının şematik gösterimi.

Bu tür elektronların bir kısmı numune yüzeyinden tekrar geri çıkabilirler. Bu elektronlara geri saçılan elektronlar denir. Geri saçılan elektronların sinyallerinin şiddeti güçlü bir biçimde örneğin atom numarasıyla ilişkili olduğu için, geri saçılan elektronlar numunede ki farklı elementlerin dağılımı hakkında bilgi verirler.



Şekil 4.9: Elektron demeti ile örnek etkileşimi.

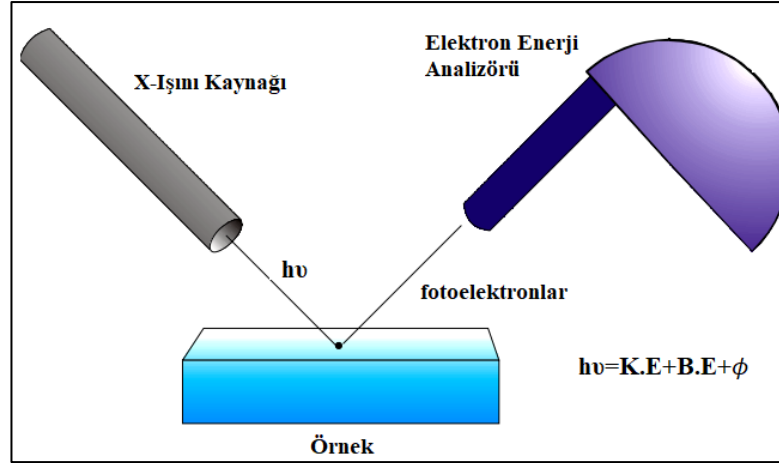
Demet elektronları atom yörüngelerindeki elektronlarla da çarpışabilirler. Dış yörüngelerdeki elektronların çarpışma ile atomlarından sökülebilmeleri için az bir enerji yeterlidir. Çarpışma ile atomlarından ayrılan dış yörünge elektronlarına ikincil elektronlar denir. İkincil elektron görüntüsü verebilen taramalı elektron mikroskobu, 1 nm'nin altında detay verebilen, çok yüksek çözünürlüklü yüzey görüntüleri üretebilir. İç yörüngelerdeki elektronlarla demet elektronlarının çarpışması sonucunda bu yörüngelerdeki elektronlar yerlerinden sökülebilirler. Bu şekilde iç yörüngelerde meydana gelen boşluklar dış yörüngelerdeki elektronlardan biri tarafından doldurulduğunda ise, iki konum arasındaki enerji farkı x-ışını olarak yayımlanır. Elektron ışını, numunenin iç yörüngesindeki elektronlarından birini söktüğü zaman daha yüksek enerji elektronlarından birisinin yörüngeyi doldurması ile yayımlanırlar. Bu karakteristik x-ışınları kompozisyonu belirlemek ve örnekteki elementlerin miktarını ölçmek için kullanılır [139].

4.5. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi veya kimyasal analiz için kullanılan elektron spektroskopisi (ESCA) katı materyallerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. Metot, katı örnekleri uyaran bir x-ışın demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlar. X-ışını kaynağından örneğe gönderilen fotonun enerjisi, elektrona aktarılır. Vakum ortamındaki örneğe gönderilen fotonun enerjisi, eğer elektronun çekirdeğe bağlanma enerjisinden ve örneğin iş fonksiyonunun toplamından yüksek ise, elektron örneği terk eder. Örneği terk eden elektronların kinetik enerjisi yarı küresel analizör (HSA) ile ölçülür. Şekil 4.10'da gösterildiği gibi fotoelektron spektroskopisinin temel bileşenleri; X-ışını kaynağı, elektronun kinetik enerjini ölçmek için elektron enerji analizörü, ve ultra yüksek vakum ortamı (UHV)'dir [141].

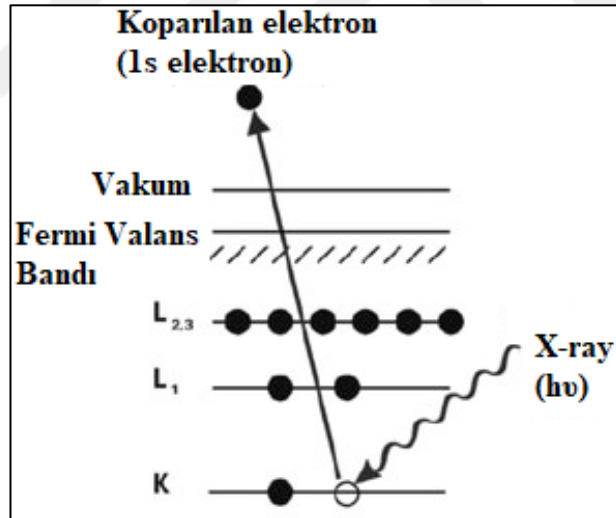
$h\nu$ enerjisine sahip fotonun kopardığı elektron E_k kinetik enerjisine ve E_B bağlanma enerjisine sahip olduğu için $h\nu = E_k + E_B$ toplamı şeklinde yazılır. Katı maddeler için ilave olarak elektronun yayınlanması için gerekli iş fonksiyonu da (ϕ) hesaba katılır. Bu durumda eşitlik denklem 4.7'de ki gibi olur.

$$h\nu = E_k + E_B + \phi \quad (4.7)$$



Şekil 4.10: XPS sisteminin çalışma prensibinin şematik gösterimi.

Elektronun bağlanma enerjisi elektronun bağlandığı atomun ve bulunduğu orbitalin karakteristik özelliğidir. Yayılan elektronların ise kinetik enerjisini ölçerek, hangi elementlerin bir malzemenin yüzeyine, kimyasal durumlarına ve elektronun bağlanma enerjisine yakın olduğunu belirlemek mümkündür.



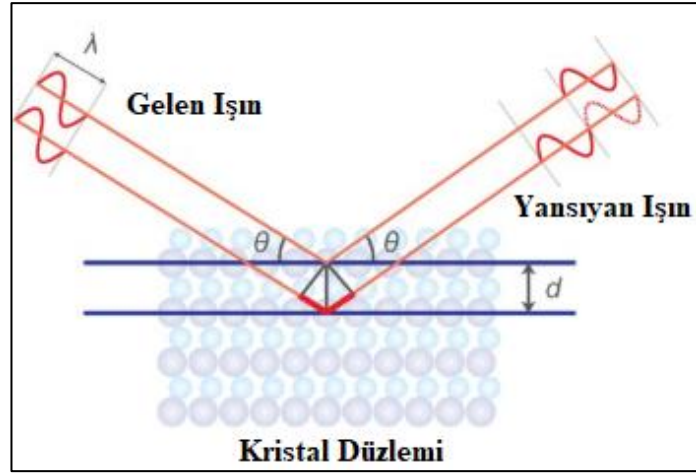
Şekil 4.11: Fotoemisyona olayı.

Farklı kimyasal çevrelerle ilişkili atomlar, kimyasal kayma olarak adlandırılan düşük farklılıkta bağlanma enerjisine sahip enerji pikleri üretirler. Enerjisi birbirine yakın olan ayrı kimyasal durumlar, her bir durumun içeriğini yüzde olarak veren pik saptama programları kullanılarak birbirinden ayrılır.

4.6. X-Işını Kırınımı Analiz Yöntemi

X-ışınlarının keşfinden sonra, Laue tarafından kristallerde kırınım olayı keşfedildi. İngiltere’de ise W. H. Bragg yaptığı çalışmalar ile bulduğu eşitlik (Şekil 4.12) ile kristalografinin temellerini atmıştır [143]. X-Işını kırınım analiz yönteminin fiziksel temeli Bragg yasasına dayanır. Birbirine paralel düzlemlerde atomların düzenli bir şekilde dizildiği ve düzlemler arası mesafenin d olduğu bir kristal üzerine, monokromatik λ dalgaboyuna sahip ve birbirine paralel bir X-ışını demetini θ açısıyla gönderildiğinde, X-ışınları atomlardan her yöne saçılır. Bazı yönlerde saçılan X-ışınları tamamen aynı fazda olurlar ve birbirlerini kuvvetlendirirler bu durum yapıcı girişim olarak adlandırılır. Kırılan ışın, birbirini kuvvetlendiren birçok saçılan ışıdan meydana gelen bir ışın olarak tanımlanabilir. Birbirine komşu paralel düzlemler arasında saçılan ışınlar bir faz farkı meydana getirir. Yapıcı girişim için yol farkı, dalga boyunun tam katlarına eşit olmalıdır [142]. Bu durumun denklemsel olarak gösterimi eşitlik 4.8’deki gibidir.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.8)$$



Şekil 4.12: X-ışını kırınım olayının şematik gösterimi.

Kristal yapıdan elde edilen kırınım deseni bir kimyasal parmak izi olarak düşünülebilir ve bu kırınım deseni XRD cihazı ICDD kartlarında bilinen yaklaşık 200.000 civarında yapıya ait veri tabanı ile karşılaştırılarak fazlar belirlenebilir ve kimyasal tanımlama yapılabilir.



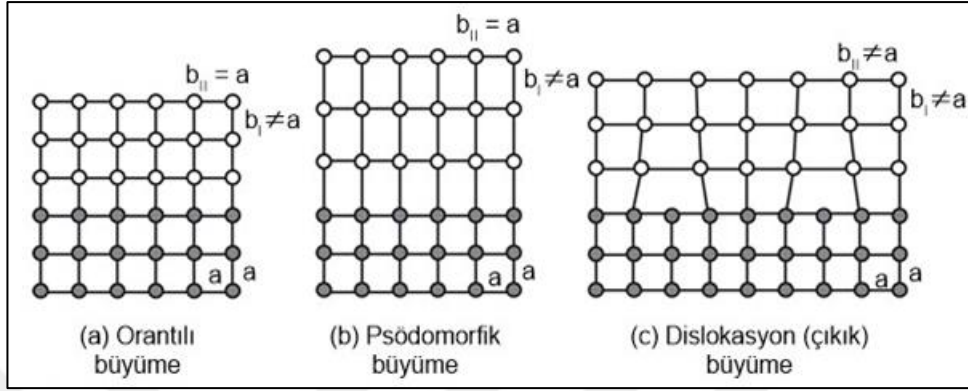
Şekil 4.13: GTÜ NASAM Laboratuvarında kullanılan XRD karakterizasyon cihazı.

XRD cihazının temel üniteleri; bakır hedefli X-ışını tüpü, tüpteki ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusu, monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan yüksek çözünürlükte grafit monokromatör ve ayrıca örneğin aydınlanma alanını örneğin miktarına/büyüklüğüne göre belirleyen çapraz ışın optik (CBO) mekanizmasıdır.

4.7. Moleküler Işın Epitaksi Yöntemi

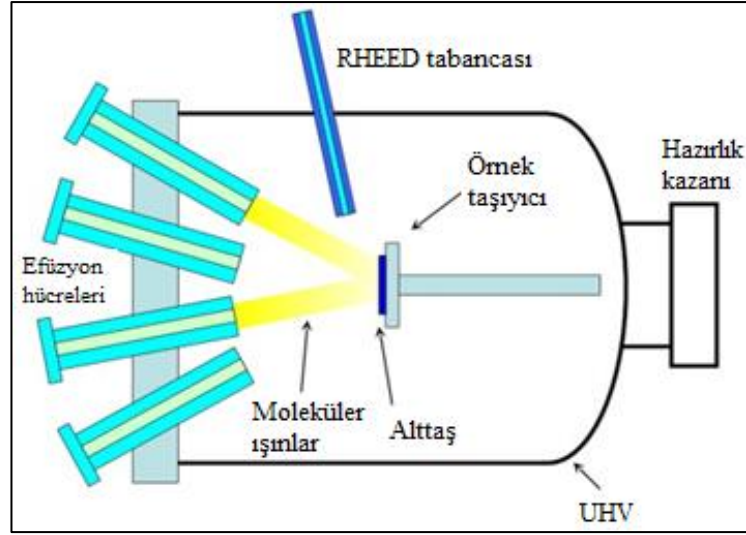
Moleküler ışın epitaksi (MBE), ultra yüksek vakum (UHV) ortamında gerçekleştirilen moleküler veya atomik ışınların ısıtılmış bir kristal alttaş ile reaksiyonuna dayanan ve atomik katmanlarda kontrollü bir büyümenin sağlandığı kristal büyüme tekniğidir. MBE sisteminde kristal büyütme, alttaş yüzeyine çarpan atomların veya moleküllerin yüzeye tutulmaları; tutulan moleküllerin ayrışması ve yüzeyde yayılmaları; atomların, alttaşın veya büyüyen tabakanın kristal örgüsü ile birleşmesi; kristal örgüye tutunmayan atom veya moleküllerin termal olarak ayrışması şeklinde 4 temel adımda özetlenebilir [144]. 1970 yılında ilk kez "moleküler ışın epitaksi" terimi kullanılmıştır (Cho ve ark. 1971). "Moleküler ışın" terimi, viskoz, yani sıvı benzeri bir akışın aksine, aralarında çarpışma olmayan atomların veya moleküllerin tek yönlü bir kinematik akışını tarif eder. Epitaksi, ise, aynı (veya ilgili) kristal düzenlemesi ile bir kristal tabakanın başka bir kristal tabakası üzerine düzenli büyüme durumunu belirtir. Üretilen her katmanın, alttaş ile kesin bir kristalografik ilişkisi vardır.

Bu nedenle, epitaksiyal kristal büyümede kritik olan durum; başlangıç kristalinin yani alttaşın ve daha sonraki tabakaların arasındaki yüzey koşullarıdır. Yüksek saflıkta mükemmel kristalin epitaksiyal tabakalar üretilebilmesi, kullanılan alttaşın yüzeyine, malzeme birikme hızına ve uygulanan proses sıcaklığına bağlıdır.



Şekil 4.14: a) Örgü uyumlu b) psödomorfik c) dislokasyonlu heteroepitaksiyel büyütmenin şematik gösterimi.

Epitaksiyel büyütmede yani malzeme depolamanın her basamağının atomik ölçüde kontrol altında gerçekleştirildiği büyütmede, homoepitaksi alttaştan farklı yabancı madde içeriğine sahip tabakaları büyütme veya farklı doping seviyelerine sahip tabakalar oluşturmak için kullanılan bir yöntemdir. Heteroepitaksi ise büyüyen tabakanın kimyasal kompozisyonunun alttaş malzemesinden farklı olduğu epitaksi formudur. Alttaş ve film farklı malzemelerden yapılmış olduğundan, örgü parametrelerinin tam denkliğinde oluşan ideal orantılı büyüme (Şekil-4.14.a) pek mümkün değildir [145]. Çoğunlukla, filmin ve alttaşın kristal yapısı farklıdır. Örgünün küçük tutarsızlıkları elastik gerilmelerle (stres), gerilmiş örgü arayüz düzlemindeki alttaşın periyodikliğini korur, ancak birim hücre hacmini koruyan dikey yönde farklı bir periyodiklik kazanır. Bu tür büyümeye psödomorfik denir (Şekil-4.14.b). Örgü uyuşmazlıkları büyük olduğunda, gerilme yalnızca arayüzde ortaya çıkan epitaksiyel dislokasyonlar vasıtasıyla serbest bırakılabilecek bir değere ulaşır (Şekil-4.14.c). Sonuç olarak, MBE vakum buharlaştırma tekniğini diğer tekniklerden ayıran en önemli özellikleri; UHV’de gerçekleştiriliyor olması ve yüksek kalitede epitaksiyel katmanların kompozisyonunun, kalınlığının, büyüme koşullarının ve katmanların yüksek saflık durumunun hassas kontrolünün sağlanabilmesi olarak sıralanabilir.



Şekil 4.15: Moleküler ışın demeti (MBE) için tipik bir sistemin şeması.

MBE büyütme tekniğinin altında yatan prensip; ultra saf hedef malzemeler efüzyon hücrelerine (Knudsen hücreleri de denir) yerleştirilir ve buharlaşma noktalarına kadar ısıtılır. Bu şekilde üretilen moleküler ışınlar, vakum odasına sokulan birbirleriyle veya diğer gaz türleriyle kimyasal olarak reaksiyona girebilecekleri ve daha sonra alttaş üzerinde bir tabaka halinde yoğunlaşabilecekleri tek kristalli bir alt tabakaya doğru yönlendirilir. Şekil 4.15’de, tipik bir MBE aygıtının şemasını göstermektedir. Büyüme homojenliğini arttırmak için alttaş genellikle ısıtılır ve sürekli olarak döndürülür. Moleküler ışınlar tipik olarak termal olarak buharlaştırılmış elementel hedef malzemelerden elde edilir. Bununla birlikte, metal-organik grup-III bileşikleri, gaz halinde grup V hidritleri, organik bileşikleri de hedef malzemeler olarak da kullanılabilir.

Yüksek saflıkta epitaksial katmanlar elde etmek için, hedef materyallerin son derece saf olması ve tüm işlemin ultra yüksek vakum ortamında gerçekleştirilmesi önemlidir. Büyüme hızları tipik olarak birkaç Ås-1 mertebesinde bulunur ve moleküler ışınlar saniyenin bir kısmında kesilebilir ve böylece bileşimin, dopingin, mikro yapının ve moleküler düzeyde kalınlığın kesin olarak kontrol edilmesini sağlar. Sistemin ultra yüksek vakum ortamı göz önüne alındığında, büyüyen ince filmin büyüme sırasında karakterize etmek için genellikle yüksek enerjili elektron kırınımı (RHEED) tekniği kullanılır. Örnek yüzeyine göre çok düşük bir açıda meydana gelen RHEED tabancasından yayılan elektronlar kırılır ve ortaya çıkan kırınım deseni ekranda gözlenir. Bu kırınım deseni ile film yüzeyinin kalitesi ve tek bir katmana kadarki film

kalınlığı hakkında bilgi edinilir. MBE sisteminin temel bileşenleri arasında; ultra yüksek vakum odası ve pompalar, buharlaştırma kaynakları (efüzyon hücreler), kapaklar ve alttaş ısıtma sistemleri yer alır. MBE sisteminde büyütme yapabilmek için UHV olarak tanımlanan yaklaşık 5×10^{10} Torr civarında düşük basınç gereklidir. Bu koşul bir parçacığının serbest yolunun örnek odasının boyutlarından daha büyük olmasını gerektirir. Yüksek vakum ortamı, hizalanmış moleküler ışının örnek üzerine doğru yol alırken saçılmadan ilerlemesini sağlar. UHV basıncına ulaşabilmek için sistemi hava basıncından sırası ile mekanik, turbo ve iyon pompalar kullanılarak 10^{-11} Torr basınca kadar düşürülmesini sağlar.



Şekil 4.16: Efüzyon hücresi mekanizması

Efüzyon hücreleri, moleküler ışınların kaynağıdır. Şekil 4.16’da tipik bir efüzyon hücresinin şematiği verilmiştir. Bu hücreler, vakum odasının içindeki basıncın, içindeki malzemenin denge buhar basıncına eşit olarak, ultra yüksek vakum şartlarının devam edebilmesi için çok küçük bir ağıza sahiptir. Bir kaynak malzeme, hücrelerin içindeki Pirolitrik Bor Nitrür (pBN)’ den yapılmış bir potaya yerleştirilir ve malzeme pota altına ve yan yüzeyine yerleştirilen termal kuple ile kontrollü olarak ısıtılır. pBN, 1300°C ’ nin üzerindeki sıcaklıklara kadar dayanıklı olmasından dolayı efüzyon hücrelerinde oldukça sık kullanılmaktadır. Buharın basıncı, katı fazın sıcaklığı değiştirilerek kontrol edilebilir. Örnek odası içindeki ışın yoğunluğu efüzyon hücresi basınçlarına bağlı olduğundan, yüzeye ulaşan malzeme miktarı kaynak sıcaklığını değiştirerek kontrol edilebilir. Tantal ya da molibden de yapılan efüzyon hücresinin kapağı açılarak süblimleşen malzemenin örnek üzerine gitmesi ile büyütme işlemi başlamış olur. MBE sistemlerinde kullanılan ikinci bir buharlaştırma yöntemi

ise Elektron Demeti ile Buharlaştırma (EBE) yöntemidir. Elektron ışını tabancasının içindeki tungsten filament ısıtılır. Filament, kontaminasyonu engellemek amacıyla buharlaştırılacak malzemeden uzağa yerleştirilmiştir. Filament yeteri kadar ısıtıldığında elektron yaymaya başlar. Demet halini alan bu elektronlar, manyetik veya elektrik alan yardımıyla, buharlaştırılacak malzemenin üstüne yönlendirilirler. Kalıcı mıknatıs veya elektromıknatıslar kullanılarak oluşturulan alan sayesinde rasgele yayılan elektronlar çok küçük bir alana sahip hedef malzemeye doğru yönlendirilmiş olur. Elektronlar hedef yüzeye çarptıklarında, kinetik enerjileri termal enerjiye (ısı) dönüşür. Böylece yüzeye yüksek miktarda elektron gönderilerek hedef malzeme buharlaştırılır. Elektron demeti tarafından oluşturulan ısı yoğunluğu yüksek olduğu için hedef tutucunun erimesini engellemek amacıyla su soğutması gereklidir. Isıtılan alan çok küçük olduğu için bu yöntem ile yüksek oranlarda kaplama yapılabilir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Tez çalışmasında örnekler 3 farklı büyütme yöntemi ile sentezlenmiştir. İlk metot için, Alüminyum oksit (AAO) kaplı Si (111) alttaşı kullanılmıştır. Burada buhar sıvı katı (VLS) tekniğinden faydalanarak Metal Destekli Kimyasal Aşındırma (MACE) yöntemi ile Si nanoteller oluşturulmuştur. İlk olarak Si nanoteller oluşturulması ile örgü uyumsuzluğu alttaşı ile ortadan kaldırılması amaçlanmıştır. Ardından Si nanoteller germanyum ile kaplanmıştır. İkinci metot için de yine AAO kaplı Silikon (111) alttaşlar kullanılmıştır. AAO kaplı alttaşlarda altın katalizörü alümina membranlarının gözeneklerine biriktirilmesiyle devamında magnetron sıçratma tekniği ile germanyum büyütülmesi sonucunda germanyum nanoteller sentezlenmiştir. Son olarak üçüncü metotta ise; Si (111) alttaşı üzerinde VLS yöntemi ile oluşturulan altın-germanyum alaşım damlacıklarından faydalanılarak germanyum nanoteller sentezlenmiştir. Her 3 metotta da nanoteller sentezlendikten sonra mangan ile kaplanıp ardından belli bir sıcaklıkta tavlama yapılarak katı faz epitaksi yöntemi ile Si/MnGe ve Ge/MnGe çekirdek/kabuk nanotel yapısı oluşturulmuştur. Her setteki örneklerin FMR, PPMS, SEM, ve TEM analizleri yapılmıştır.

5.1. Alttaşı Temizleme Prosedürü

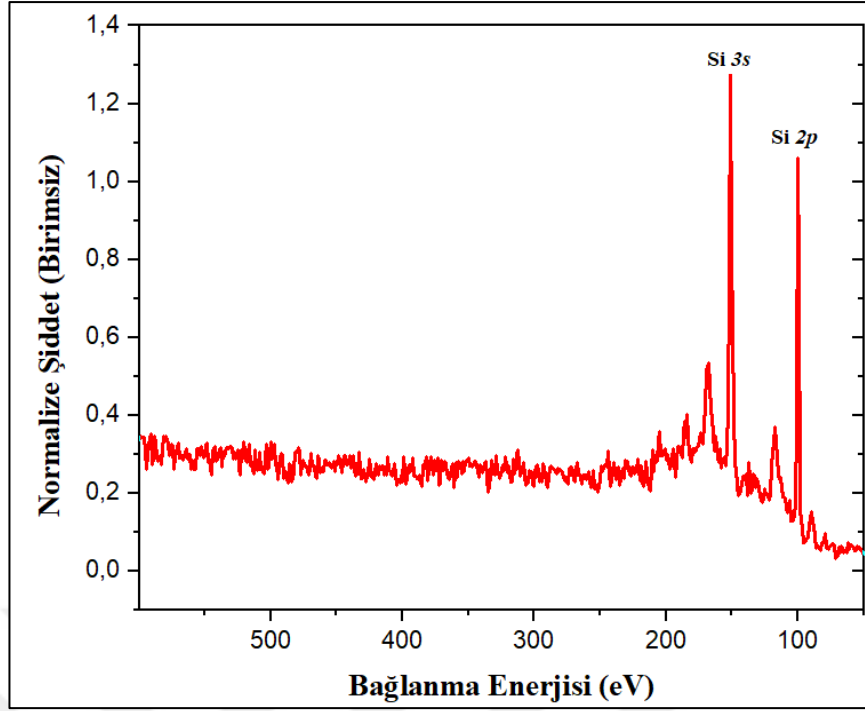
Tez boyunca üç farklı büyütme yöntemi ile sentezlenen örnek setlerinin büyütme ve alttaşı temizleme prosedürleri bu kısımda ayrı ayrı anlatılacaktır. 1. Sette yer alan numune (SiO₂ numaralı örnek) AAO kaplı Si (111) alttaşı üzerine VLS metodu ile homojen Si/GeMn çekirdek kabuk nanotel dizisi sentezlenerek oluşturulmuştur. 2. Sette yer alan numuneler (S26 ve S30 numaralı örnekler) sputter vakum odasında magnetron sıçratma tekniği ile Ge/GeMn çekirdek kabuk nanoteller sentezlenerek, 3. Sette yer alan numune ise (Ge20) VLS metodu ile MBE vakum odasında Ge/GeMn çekirdek/kabuki nanotel dizisi elde edilerek oluşturulmuştur.

Tez çalışmasında kullanılan birinci ve ikinci setteki alttaşlar alüminyum oksit (AAO) kaplı silikon (111)'dir. Alttaşları temizleme işlemine geçmeden önce alüminyum oksit kaplı silikon alttaşı elmas kesici kalem ile 1 cm² boyutlarında kesilmiştir. Alttaşı temizliği nanotellerin büyüme sürecini buna bağlı olarak oluşturulan nanotellerin birçok özelliğinin etkileyebilen bir parametredir. Alttaşın cinsine göre

temizleme prosedürü değişiklik gösterir. Silikon alttaşların temizliğinde kullanılan metot yüzeyin metalik ve organik kalıntılardan temizlenmesini içerir.

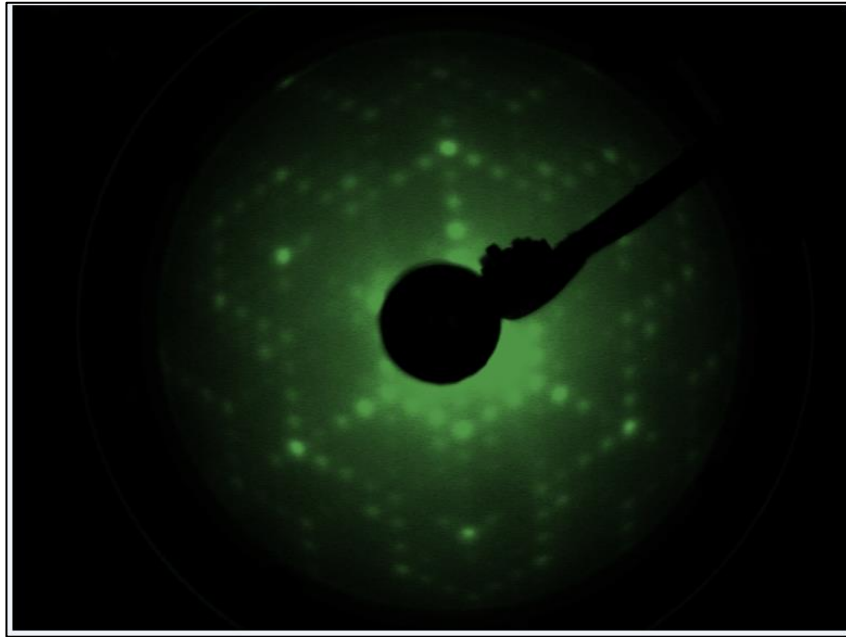
Tez çalışmasında ilk 2 metotta kullanılan Si (111) alttaşlar AAO ile kaplıdır. Bu sebeple Si alttaşlar için uygulanan standart temizleme yöntemi uygulanmamıştır. Standart temizleme yönteminde alttaşlar sırası ile aseton, methanol ve isoproponala daldırılarak belirli sürelerde ultrasonik banyoda titreştirilir. AAO kaplı Si alttaşların temizliğinde ise; ilk olarak fosforik asit (H_3PO_4), ardından aseton, methanol ve isopropanol içerisinde ultrasonik banyoda titreştirilerek yapıldı. Bu şekilde kimyasal olarak yüzeyi temizlenen numuneler azot gazı ile kurutulmuş tantalum tel ile örnek tutucuya iki kenarından puntolanmıştır. Devamında vakit kaybedilmeden vakum odasına nakledilmiştir. Birinci setteki AAO kaplı silikon alttaşlar vakum odasında belirli bir sürede yaklaşık $700^{\circ}C$ 'ye kadar, ikinci setteki AAO kaplı alttaşlar ise $550^{\circ}C$ s tavlama yapılarak karbon oksijen gibi kirliliklerinden arındırılmıştır. Vakum içerisine yüklenmeden önce yapılan kimyasal yüzey temizleme işlemi alttaşın karbon ve oksijenden arındırılması için yeterli değildir. Bu sebeple kimyasal temizleme işleminden sonra örnekler ayrıca tavlama işlemi uygulandı. Tez çalışması için hazırlanan üçüncü sette ki numunede ise Si (111) alttaşı kullanılmıştır. Bu sebeple standart temizleme yöntemi uygulanmıştır. İlk önce içinde % 40 saflıkta HF bulunan bir beher içinde 45 saniye ardından saf su içerisinde 15 dakika ultrasonik banyoda titreştirildi. Devamında 5 dakika aseton, 5 dakika methanol ve son olarak 5 dakika isopropanol içerisinde ultrasonik banyoda titreştirilerek temizleme işlemi bitirilmiştir. Ardından Si alttaş azot tabancası ile kurutulmuştur. Temizlenen alttaşlar 0.5 mm çapındaki tantalum tel ile örnek tutucuya iki kenarından puntolanmıştır. Vakum içerisine alınan Si (111) alttaş ilk önce 650° sıcaklıkta yarım saat, daha sonra 700° sıcaklıkta yarım saat tavlansmıştır.

Her bir setteki örneklerin temizleme prosedürü bittikten sonra XPS yapılarak yüzeyde kirlilik ve oksijenin varlığına bakılmıştır. Şekil 5.1' de Si (111) alttaşın vakum içerisinde tavlandıktan sonra alınmış XPS spektrumunu görülmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere yüzeyde oksijen ve karbon pikine rastlanılmamıştır. Şekil 5.2'de ise tavlama işleminden sonra LEED yapılan Si (111) alttaşa ait LEED deseni verilmiştir. Şekil 5.2'deki gibi kristal örgüsünün net bir şekilde görüldüğü LEED deseni elde edilirse alttaşın temizlendiğine karar verip film büyütme kısmına geçilebilir.



Şekil 5.1: Örneğin tavlanaarak temizlendikten sonra alınan XPS spektrumu.

Eğer örgü noktalarına yerleşen atomlar parlak ve net elde edilmemişse yüzeyin yeniden temizlenmesi gerekir. 40 eV’de kaydedilen LEED görüntüsünde alttaş yüzeyinin atomik mertebede temizlendiğini ispatlamaktadır.



Şekil 5.2: Si (111) temiz alttaş aıt 60 eV enerjide alınan LEED deseni.

5.2. Örnek Büyütme Prosedürü

Bu bölümde anlatılan örnek büyütme basamakları bazı farklılıklar göstermesine rağmen ana hatları itibariyle birbirine benzerdir. Tez deneylerinde numunelere üç ayrı büyütme yöntemi uygulanmıştır. Birinci setteki örnekte (SiO₂ numaralı örnek) AAO kaplı Si (111) alttaşlar tavlama aşamasından sonra yüzey temizliği LEED ve XPS ile kontrol edildikten sonra alttaş sputter vakum odasına alınmıştır. Magnetron sıçratma tekniği ile yüksek vakum şartları altında altın metal katalizörü, belirli bir sıcaklıkta AAO kaplı yarı iletken Si alttaş üzerine büyütülür. Altın büyütme işleminden önce temel-basıncı yaklaşık 2×10^{-8} mbar iken, büyütme esnasında kullanılan argon gazından dolayı basınç seviyesi de 5×10^{-3} mbar seviyesine çıkmaktadır. Büyütülecek altın film için 10W DC güç uygulanmıştır. Böylece altın metali AAO tabakasının gözeneklerine biriktirilmiştir. AAO tabakası burada bir nevi şablon görevi görür. Altın büyütme işleminden sonra örnek vakum dışarısına çıkartılmıştır. AAO tabakasının kimyasal olarak çözünmesi için numune belirli bir sıcaklıkta 2 saat süre ile saf H₃PO₄ asidi içerisinde bekletilmiştir. Asitten çıkarıldıktan sonra saf suya daldırılıp ve azot tabancası ile kurutulmuştur. Asit içerisinde bekletilme aşamasından sonra AAO tabakası yüzeye zarar vermeden kaldırılmıştır. Bu işlem sonucunda artık Si alttaş üzerinde sadece altın metal katalizörü kalmıştır. Ardından metal destekli kimyasal aşındırma (MACE) yöntemi ile silikon nanoteller sentezlenmiştir. MACE yöntemi, altın metalinin biriktirilmesinin ardından hidroflorik asit ve bir oksit düzenleyici çözelti içinde aşındırılmasını içerir. Sadece altın metal nanopartikülünün bulunduğu yerler aşındırılır. Silikon aşındırıldığında nanopartiküller ortaya çıkan nanoporlara doğru hareket eder. Silikon yalnızca yerel olarak kazındığından bu işlem sonucunda çok yüksek en boy oranına sahip Si nanotel dizisi elde edilmiştir. Ardından Si/MnGe çekirdek/kabuk nanotel dizileri elde etmek için Si nanotelleri üzerine germanyum MBE büyütme sistemi içerisinde büyütüldü ve ardından MnGe tabakası katı faz epitaksial metodu ile sentezlendi. İlk olarak, silikon nanotel yüzeyleri 450°C'de moleküler ışın epitaksi kullanılarak 100 nm kalınlığındaki Ge tabakasıyla kaplandı. Daha sonra, 10 nm'lik Mn tabakası oda sıcaklığında büyütüldü. Daha sonra, elde edilen Si nanotel yüzeylerinde ferromanyetik bir MnGe katmanı oluşturmak üzere 390°C'de 20 dakika tavlandı. Ge ve Mn biriktirme oranları vakum ortamında bir kuvars-kristal mikrodenge ile izlendi ve sırasıyla 0,21 A/s ve 0,04 A/s'de sabit tutuldu. Burada önemli

olan nokta; silikon nanoteller yüzeye dik oluşturulduktan sonra yanal yüzeyleri germanyum ve mangan ile kaplandı. Fakat mangan ve germanyum atomları Si nanotellere efüzyon hücresinden belirli bir açı ile gönderildiğinden dolayı bütünsel olarak kaplamanın gerçekleşmesinde oldukça zorluk yaşandı. Bu sebeple germanyum ve mangan MBE sistemi içerisinde büyütülürken numunenin üzerine yerleştirildiği manipülâtörün polar açısı sürekli değiştirilerek homojen bir kaplama yapılmaya çalışıldı. Bu çalışmada kullanılan film büyütme hızı, Ge katmanlarının kalınlığı, Mn atomlarının Ge içerisindeki çözünürlüğü gibi parametrelere dikkat edildi. Numunelerin morfolojisini belirlemek için özellikle numuneler, Thermo Fisher Scientific Quattro S Esem marka taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve Thermo Fisher Scientific Talos L120c marka tünelleme elektron mikroskopisi (TEM) ile taranarak analiz edildi. Nanotellerin TEM görüntülemesi, karbon kaplı bir bakır ızgaranın, altaş boyunca hafifçe kazınması ve nanotellerin kısmen kırılmasıyla elde edildi. X-ışını fotoelektron spektroskopisi ölçümleri ise kaynak olarak monokromatik bir Al-X-ışınının kullanıldığı 3×10^{-10} Torr'dan daha düşük bir vakum altında bir SPECS PHOIBOS 100 yarım küre analizörü kullanılarak gerçekleştirildi. Spektrometrenin enerji ölçeği, ölçülen Au $4f_{7/2}$ bağlanma enerjisi Fermi enerjisine göre 84 eV'ye ayarlanarak kalibre edildi. Si/MnGe çekirdek/ kabuk nanotellerinin manyetik özellikleri, Quantum Design marka 10 ila 350 K sıcaklık aralığında ticari bir fiziksel özellik ölçüm sistemi (PPMS) kullanılarak incelenmiştir. Manyetizmanın mikroskopik doğası, elektron spin rezonans (ESR) sistemi sayesinde bilgi edinmek için (FMR), oda sıcaklığında, yatay düzlemde 2 kG'ye kadar DC manyetik alan sağlayan bir elektromıknatısla donatılmış X-band JEOL spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi.

Tez çalışmasının 2. Setinde ki örneklerin ise (S30 ve S26 numaralı numuneler) büyütme prosedüründe; AAO kaplı Si (111) altaş üzerinde germanyum nanoteller sentezlenmiştir. Altaşın kimyasal temizliği ve tavlama işlemlerinden sonra numune üzerine magnetron sıçratma tekniği ile 450^0 sıcaklıkta 1,5 nm kalınlıkta altın büyütüldü. Böylelikle AAO gözeneklerine altın biriktirilmiş oldu. Ardından numune vakum dışarısına çıkarıldı ve fosforik asit içerisinde 2 saat belirli bir sıcaklıkta bekletilerek AAO tabakası kaldırıldı. Numune sputter vakum odasına yüklendi magnetron sıçratma tekniği ile belirli bir sıcaklıkta 100 nm kalınlıkta germanyum büyütüldü. S30 ve S26 numaralı örnekler için buraya kadar ki tüm büyütme

parametreleri aynı tutulmaya çalışıldı. Ardından Mn oda sıcaklığında büyütüldü. S30 numaralı örneğe 10 nm kalınlıkta mangan ile kaplanırken S26 numaralı örnek ise 5 nm mangan kaplandı. Daha sonra, elde edilen germanyum nanotellerin yüzeylerinde ferromanyetik bir MnGe katmanı oluşturmak üzere 390°C'de 20 dakika tavlandı. Böylece Ge/MnGe çekirdek/kabuk nanotel dizileri elde edildi.

Tez çalışmasının 3. Setinde ki örneğin ise (Ge20) büyütme prosedüründe; Si (111) alttaşı üzerinde VLS yöntemi ile germanyum nanoteller sentezlenmiştir. Si (111) alttaşı kimyasal temizliği ve tavlama işleminden sonra numune üzerine ultra vakum şartlarında magnetron sıçratma tekniği ile oda sıcaklığında 1,2 nm kalınlıkta altın büyütüldü. Büyütme süresi boyunca örneğin bağlı olduğu manipulator 0-100° açı arasında döndürüldü. Böylece altın atomlarının numunenin her tarafına homojen şekilde gelmesi sağlanmaya çalışıldı. Altın kaynağının yüzeyindeki kirliliğin temizlenmesi için ilk olarak 2 dakika pre-sputtering yapılmıştır. Daha sonra altın kaynağının önündeki kapak açılarak altın büyütüldü. Altın kaplanan alttaşı 600° sıcaklıkta 30 dakika süre ile tavlandı. Altını önce full bir layer olarak büyüttük. Tavlama işleminden sonra altın parçacıkları kümelenip yüzeyde altın nanoparçacıkları oluştu. Böylece VLS yönteminde nanotel büyütmesini başlatabilmek için alttaşı üzerinde biriktirdiğimiz altın metal kümeleri tavlama işlemine tabi tutularak sıvı damlacıklar oluşturma kadar ısıtılmış oldu. İkinci adımda 500° derece sıcaklıkta 100 nm kalınlıkta germanyum MBE vakum odasında 10⁻⁹ mbar basınç altında döndürülerek büyütüldü. Sıvı damlacık halindeki altın yüzeyinde gelen germanyum atomları birikip ve bir alaşım oluşturması sağlandı. Böylece germanyum nanotel sentezi gerçekleştirildi. Ardından Mn MBE vakum odasında oda sıcaklığında 10 nm kalınlıkta büyütüldü. Mangan efüzyon hücresi sıcaklığı 793°, germanyum efüzyon hücre sıcaklığı ise 1250° sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Büyütme esnasında örneğin yerleştirildiği manipulatörün polar açısı sürekli olarak değiştirilerek örneğin büyüme süresi içerisinde döndürülmesi sağlanmıştır. En son olarak germanyum nanotel yüzeylerinde ferromanyetik bir MnGe katmanı oluşturmak üzere mangan kaplanan film yaklaşık 385° sıcaklıkta 20 dakika süre ile tavlama yapılmıştır. Bu şekilde Ge/MnGe çekirdek/kabuki nanotelleri sentezlendi.

Bu üç setteki örneklerin büyütme prosedürleri arasındaki farklar; 1. setteki örnekte silikon nanotel dizileri AAO şablon destekli yöntem ile ultra yüksek vakum (UHV) içerisinde VLS yönteminden faydalanılarak metal destekli kimyasal aşındırma

metodu ile (MACE) Si (111) alttaşı üzerinde epitaksiyel olarak sentezlendi. 2. setteki örnekte ise germanyum nanotel dizileri yine AAO şablon destekli yöntem ile sputter vakum odasında magnetron sıçratma tekniği ile büyütüldü. 3. setteki örneklerde germanyum nanotelleri Si (111) alttaşı üzerinde VLS yöntemi ile sentezlendi.

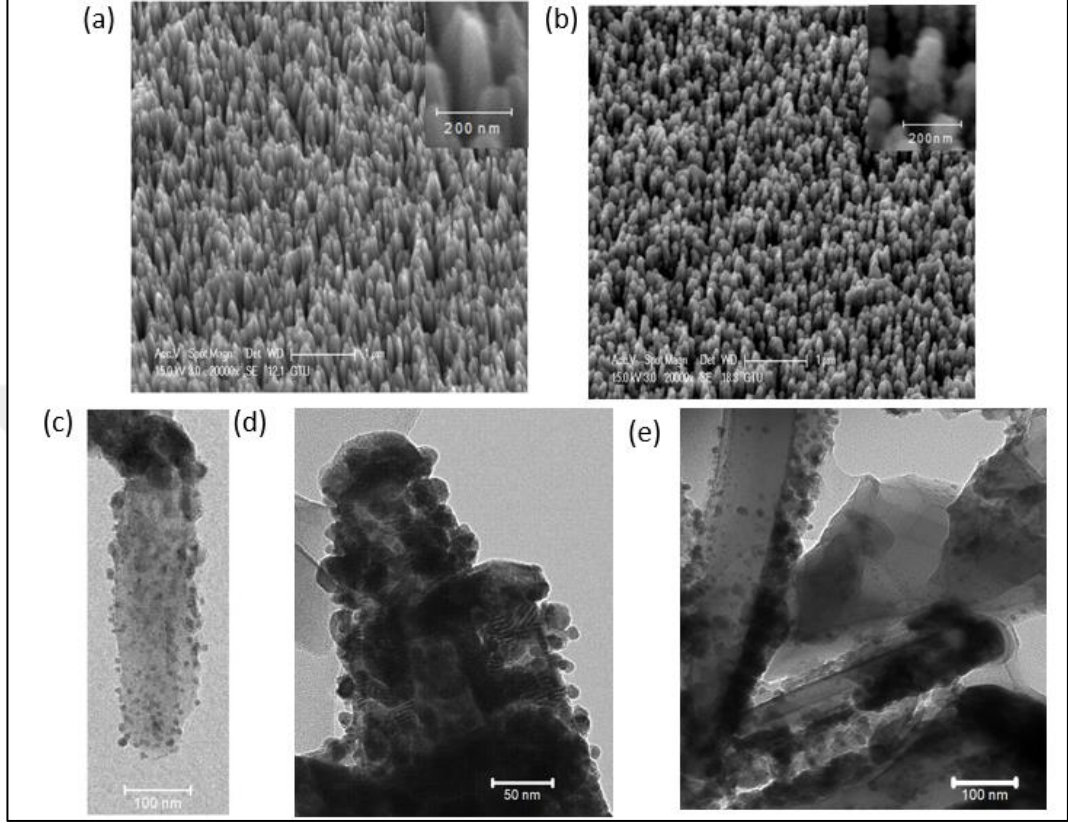
5.3. Farklı Büyütme Prosedürleri ile Sentezlenen Si/MnGe Çekirdek / Kabuk Nanoteller

5.3.1 VLS yöntemi ile Sentezlenen Si/MnGe Çekirdek/Kabuk Nanotellerin Yapısal Karakterizasyonu

Si / MnGe çekirdek / kabuk nanotel dizisini üretmek için iki aşamalı bir sentez yöntemi kullanıldı. İlk olarak, ferromanyetik MnGe kabuğunun daha fazla biriktirilmesi için çekirdek görevi gören homojen hizalanmış bir Si nanotel dizisi doğrudan AAO kaplı Si (111) alttaşı üzerinde sentezlendi. Şekil 5.3.a 'da gösterildiği gibi Si nanotel dizisi ortalama 1 µm uzunluğa ve çapları 80-120 nm aralığındadır. Daha yüksek büyütme için görüntü, Si nanotellerin çok pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu gösterir. Daha sonra Si/MnGe çekirdek/kabuk nanotel dizileri, Si nanotelleri üzerinde ince bir Ge birikimi ve ardından MnGe tabakasının katı faz epitaksiyal büyümesi ile üretildi. Şekil 5.3.b 'de gösterildiği gibi çekirdek / kabuk nanotelleri, manyetik tabakanın Si nanotel yüzeyleri üzerinde başarılı bir şekilde biriktiğini gösteren artmış tel çapları ve pürüzlü yüzeyler sergiledi.

Ayrıca, çekirdek/kabuk nanotellerin, Ge katmanı ve Si nanotelleri kapsayan Mn_5Ge_3 kümeleri ile bazı kümelenmiş demetler oluşturduğuna dikkat edilmelidir. Çekirdek / kabuk nanotelinin TEM görüntüsünden, Ge tabakası ve Mn_5Ge_3 kümelerinin büyümesi, Si nanotel yüzeyinde sürekli bir tabaka oluşturmada nanotel boyunca bazı pozisyonlarda gerçekleştiği görülür. Si çekirdeği tamamen kabuk tarafından kaplanmaz ve kabuk yüzeyi pürüzlü ve eksiktir (Şekil 5.3.c, d). Bu tür kabuk yapısı, büyüme sürecine, komşu nanotellerin gölgelemesine ve Si ile Ge arasındaki önemli örgü uyumsuzluğuna bağlanabilir. Gölgeleme, alt tabakanın döndürülmesiyle bastırılmaya çalışılsa da, nanotel yüzeyleri üzerindeki kaplama nanotellerin konumlarının dağılımı ve bitişik nanotellerin uzunluğundaki değişiklik nedeniyle değişmektedir. TEM görüntüleri (Şekil 5.3.e), kristalli Mn_5Ge_3 nanoparçacıkları (karanlık kontrast) içeren Ge tabakası tarafından kaplanan Si

çekirdeği (ışık kontrastı) olarak nanotelin ayrı bir çekirdek kabuk yapısını göstermektedir. Katı faz epitaksial büyüme, Si nanotel yüzeylerini kapsayan yüksek konsantrasyonlu Mn_5Ge_3 gömülü kümeler ile Ge kabuğunun oluşumuna yol açar.

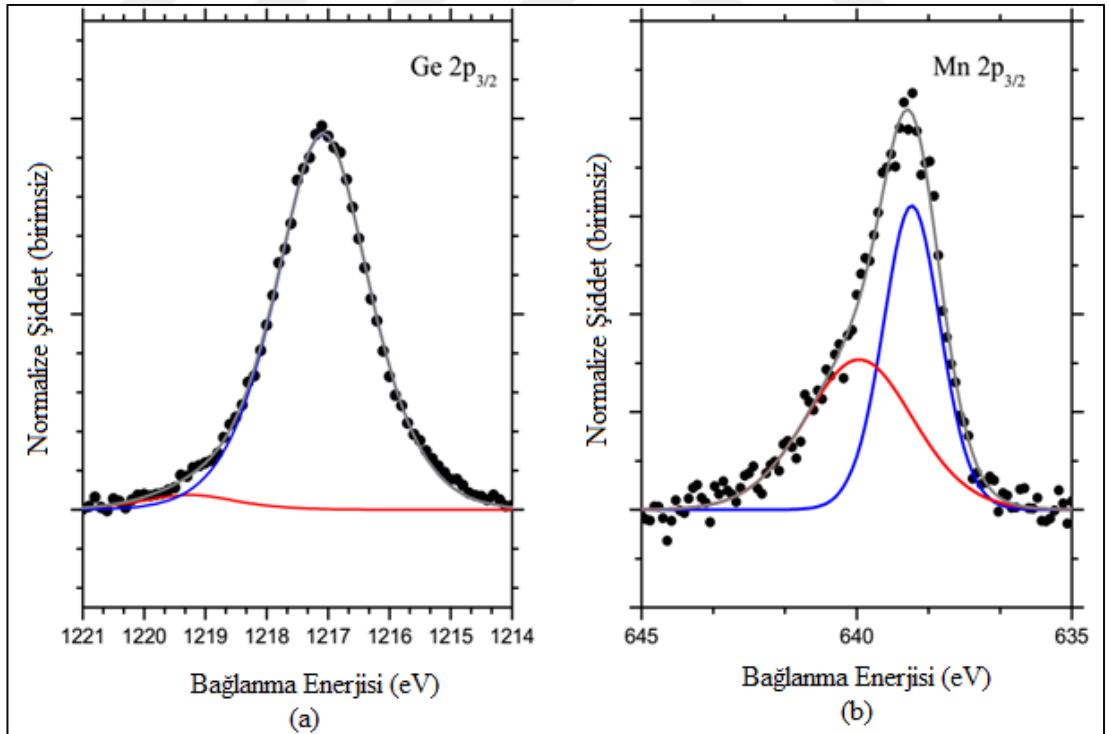


Şekil 5.3: a) Homojen hizalı sadece Si nanotel dizisinin 70°'lik bir açıyla ve b) Si/MnGe çekirdek kabuğu nanotel dizisinin SEM görüntüleri. İç resimler yüksek büyütülmüş görüntüler gösterir. (c, d, e) Si / MnGe çekirdek-kabuk nanotellerinin kesitsel TEM görüntüleri.

Ayrıca bu örneğin TEM görüntülerini alabilmek için, numune ters çevrilip grid üzerine bastırıp kaydırıldığı için nanotellerde kırılma veya üst üste binme gibi durumlar oluşmuştur. O sebeple nanoteller bazı yerlerde kümecik şeklinde bazı yerlerde ise bağımsız olarak bulunmaktadır. 100 nm Ge büyütülmesine karşın TEM görüntülerinde daha ince bir Ge tabakası gözükmemektedir. 100 nm nominal kalınlık değeridir. Nanotellerin yanal yüzeylerinde ne kadar büyüdüğü, komşu nanotellerin birbirini gölgelemesine ve içeriye ne kadar difüz ettiğine bağlı olarak daha ince bir Ge tabakası oluşmuştur.

5.3.1.1. VLS yöntemi ile Sentezlenen Si/MnGe Çekirdek/Kabuk Nanotellerin Elektronik Karakterizasyonu

Büyütülen nanotellerin elektronik yapılarını ve katkılanan Mn atomlarının yapı içerisindeki kimyasal durumunu belirlemek için XPS ölçümleri yapıldı. Yüzey elektronik yapısını incelemek için nanotellerde XPS ölçümleri yapıldı. Şekil 5.4.a ve 5.4.b sırasıyla nanotellerin Ge $2p_{3/2}$ ve Mn $2p_{3/2}$ çekirdek seviyesi spektrumlarını temsil eder. Çekirdek seviyesi pikleri, CasaXPS kullanarak Shirley arka plan çıkarması yapıldıktan sonra, her tepe noktasının FWHM'si aynı tutularak Voigt fonksiyonlarına uyarlandı. Ge 2p spektrumu, spin-yörünge ayrılmasının 30.99 eV ve dallanma oranının 1:0.55 olduğu, önceki sonuçlarla tutarlı olarak [146] iki takım Ge $2p_{3/2}$ ve Ge $2p_{1/2}$ çiftleri ile fit edilebilir. Ge-2p pikinin, 1217.08 eV merkezlenen ana pikten oluştuğu, Ge-Mn bağından kaynaklandığı ve yüzeyaltı tabakasından katkıda bulunan yüksek bağlanma enerjisi tarafında zayıf bir omuz oluşturduğu bulunmuştur. Bu pik aynı zamanda oksijen ile de ilişkilidir, ancak nanoteller oksijen kontaminasyonu olmadan yerinde büyütülmüş ve ölçülmüştür [155].



Şekil 5.4: (a) Si/MnGe çekirdek kabuğu nanotelleri için Ge $2p_{3/2}$ ve (b) Mn $2p_{3/2}$ çekirdek seviyesi XPS spektrumları (siyah daireler). Her iki spektrum da ticari CasaXPS pik fitleme yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

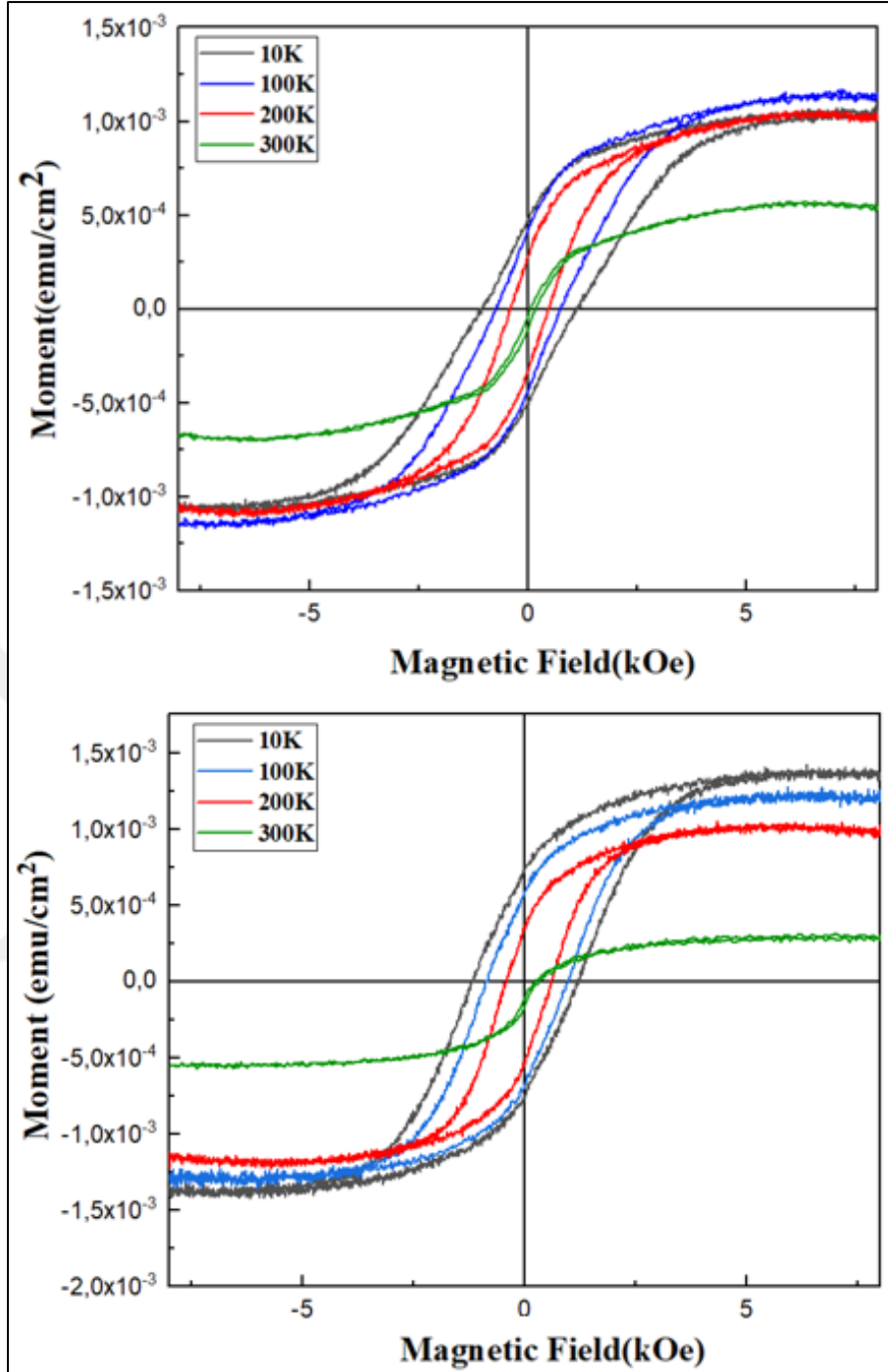
Mn 2p_{3/2} spektrumu, Mn metalinkine benzer ve Şekil 5.2.b'de gösterildiği gibi iki pike bölünmüştür [147]. 638.85 eV'deki ana pik noktası Mn₅Ge₃ filminden kaynaklanmaktadır. 639.5 eV'deki yan piki, p çekirdek deliklerinin çoklu yapısıyla ilişkili satellite bileşenlerine atfedilir [148]. Daha yüksek bağlanma enerjisinde üçüncü bir pikin olmaması, Mn atomlarının farklı Mn konfigürasyonlarında bulunmadığını gösterir [146, 149]. Yani; Mn atomlarının Ge içerisine diffüzyonunu arttırarak, yapı içerisinde metalik fazların oluşmasına imkân vermektedir. Hassasiyet faktörleri ile düzeltildikten sonra Mn 2p_{3/2} ve Ge 2p_{3/2} pik alanlarının entegrasyonuna dayanan Mn-Ge yoğunluk oranları 0.78'dir. Bu değer, Mn₅Ge₃ için 1.66 olan teorik değere göre çok daha düşüktür, çünkü Mn₅Ge₃ nanoküpleri Ge kabuk katmanına gömülü bir şekilde oluşmuştur. Bu analiz TEM görüntülerini doğrulamaktadır.

5.3.1.2. VLS yöntemi ile Sentezlenen Si/MnGe Çekirdek/Kabuk Nanotellerin Manyetik Karakterizasyonu

Si / MnGe ve çekirdek / kabuk nanotellerinin manyetik özellikleri VSM ve FMR ile karakterize edildi. Şekil 5.5' te düzlem dışı ve düzlem içi alınan VSM eğrileri gösterilmektedir.

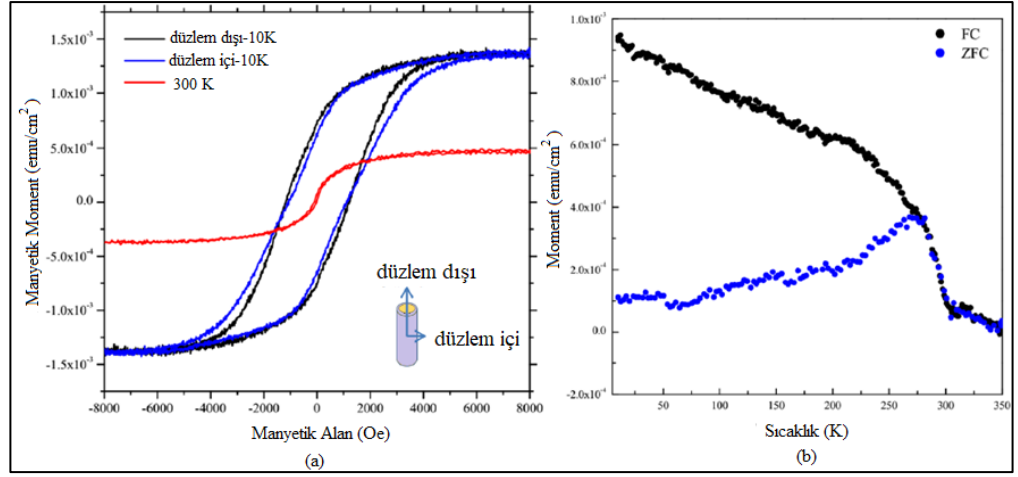
Şekil 5.6.a'da ise; manyetik alanın düzlem içi (nanotellerin uzun eksenine dik) ve düzlem dışı (nanotellerin uzun eksenine paralel) geometrilerinin 10K'da uygulanmasıyla kaydedilen VSM histerezis döngülerini gösterilmiştir. Histerezis döngüleri, Si alttasından kaynaklanan manyetik katkının çıkarılmasıyla orijinallerden değiştirilmiştir. Benzer histerezis döngüleri ayrıca 300 K' ye kadar daha yüksek sıcaklıklarda da ölçülmüştür. Nanotellerin düşük doygunluk alanına karşılık gelen nanotellerin uzun eksen boyunca paralel yönde uzanan kolay eksen ile hafif bir anizotropik manyetik davranış gösterdiği görülmüştür.

Nanotellere paralel uygulanan 500 Oe'lik bir manyetik alanda sıcaklığa bağlı alan soğutmalı (FC) ve sıfır alan soğutmalı (ZFC) manyetizasyon eğrisi Şekil 5.6.b'de gösterilmiştir. Minimum dM/dT ile T eğrisinin paramanyetik durumdan ferromanyetikliğe geçişi, daha önce literatürde bildirilen Mn₅Ge₃ sonuçlarıyla tutarlı olan T_c = 300 K civarındadır [93,150,151]. Bu Mn₅Ge₃ için gözlemlenen tek kritik sıcaklıktır ve diğer Mn bazlı metalik fazların olasılığını dışlar [152,153].



Şekil 5.5: SiO₂ numaralı örneğin a) düzlem dışı b) düzlem içi M-H grafikleri.

Elde edilen ZFC eğrisinin oldukça dar olması ise, manyetik nanoyapıların düzgün boyut dağılımını açıkça göstermektedir.



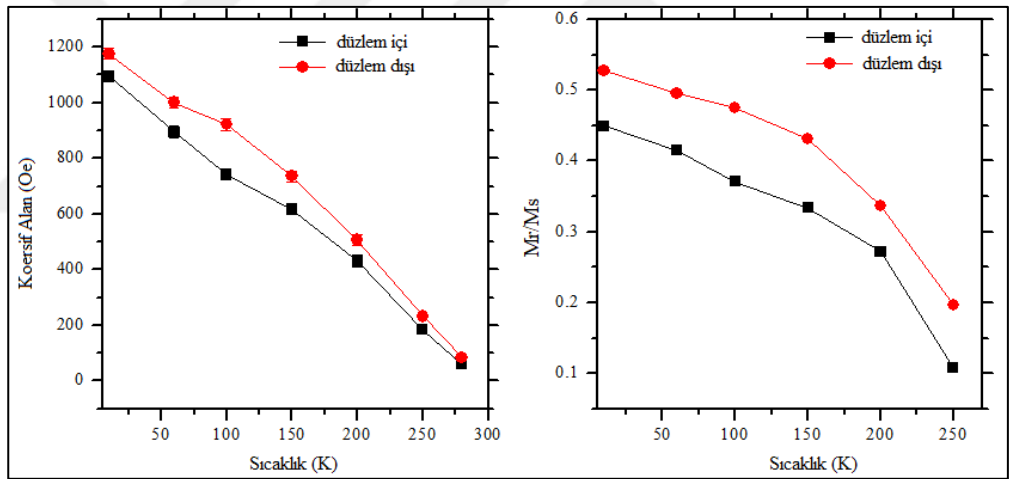
Şekil 5.6: (a) Düzlem içi ve düzlem dışı yönlerde farklı alan konfigürasyonuna sahip nanotellerin manyetik histerezis döngüleri. (b) Si / MnGe çekirdek kabuk nanotelleri için Alan altında soğutmalı (FC) ve sıfır alan soğutmalı (ZFC) eğrisi.

ZFC manyetik momentleri, nanotellerin oda sıcaklığında süperparamanyetik olduğunu gösteren nanotel momentlerinin bloke sıcaklığı (T_B) olarak adlandırılan $\sim 272K$ 'da maksimum değere ulaştığı tespit edilmiştir. Manyetik yapıların büyüklüğü, bloke sıcaklığı kullanılarak denklem 5.1'den faydalanılarak hesaplanabilir.

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln \tau_m / \tau_0} \quad (5.1)$$

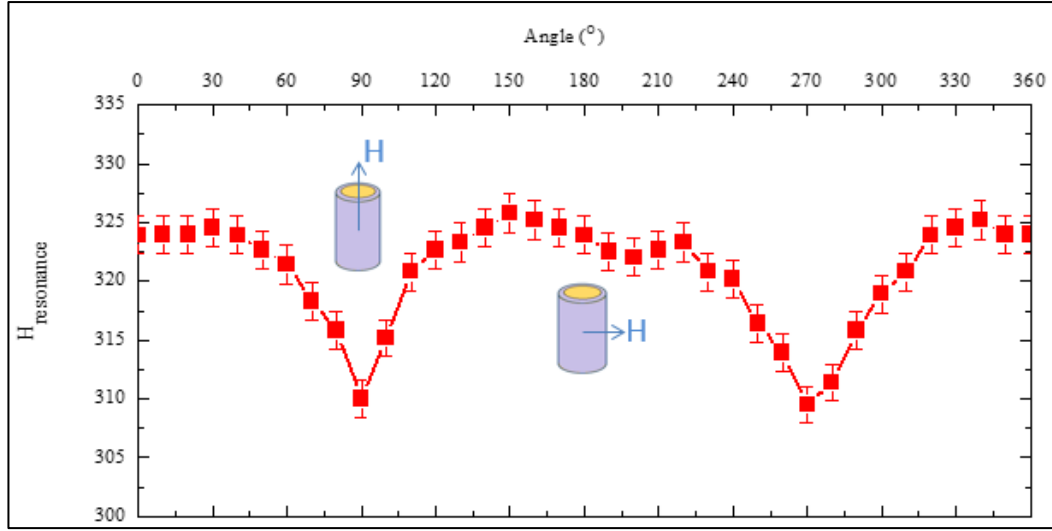
V ortalama parçacık hacmi, k_B Boltzman sabiti, K anizotropi sabiti (Mn_5Ge_3 için oda sıcaklığında deneysel olarak belirlenen değer $K=3 \times 10^5$ erg/cm³), τ_m VSM ölçümlerimizdeki bir veri noktası için tipik bir edinim süresi ($\tau_m=1$ s), τ_0 tipik değeri 10^{-9} s olan malzemenin karakteristik zamanıdır. Hacim, küresel geometriye sahip parçacıklar dikkate alınarak tahmin edilebilir ve elde edilen süperparamanyetik nanoparçacıkların çapı 5.1 denklemi kullanılarak 17 nm olarak hesaplanmıştır. Manyetik kümelerin ortalama boyutu, TEM görüntülerinden $\pm 2,1$ nm standart sapma ile 10,8 nm olarak belirlenmiştir. Partikül boyutu için bu ortalama değer, bloke sıcaklığından türetilen boyuttan daha düşüktür. Bu sonuçlar, farklı boyutlarda Mn_5Ge_3 nanoparçacıkları arasında güçlü bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Farklı boyutlardaki Mn_5Ge_3 nanoparçacıkları arasındaki güçlü etkileşimin olması ve nano parçacıklar arasındaki etkileşimin güçlendikçe potansiyel bariyeri değiştirerek bloke sıcaklığının artabileceğini göstermektedir.

Filmlerin anizotropisine ilişkin daha fazla bilgi edinmek için, zorlayıcı alan ve sıcaklığa karşı doyum mıknatıslanma oranı, düzlem içi ve düzlem dışı yönlerde ölçülen histerezis döngülerinden analitik olarak belirlendi, Şekil 5.7'de görüldüğü üzere 10K'daki koersif alan değerleri, paralel ve dik yönler için sırasıyla 1096 ve 1176 Oe'dir. Koersif alan, her iki yönde de sıcaklık artışıyla doğrusal olarak azalır. Sıcaklık azaldıkça koersif alandaki bu artış, Ge içerisindeki Mn iyonlarının ferromanyetik etkileşiminin neticesinde oluşmaktadır. Benzer şekilde, Şekil 5.7.b 'de gösterilen kalıntı mıknatıslanma, artan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak azalan bir eğilime sahiptir. Sonuçlarımız, nanotel sisteminin anizotropi ekseninin aynı kaldığını göstermektedir. Düzlem içi ve düzlem dışı yönelimler boyunca kalıntılar ve zorlayıcı alanlardaki küçük fark, şekil anizotropisi ile dikey olarak hizalanmış nanotellerin manyetokristal anizotropisi arasındaki farktan kaynaklanır, bu da manyetik momentleri nanotellerin eksenini boyunca hizalamaya yol açar.



Şekil 5.7: (a) Koersivite ve (b) Si/MnGe çekirdek-kabuk nanotelleri için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kalıntı ve doyum mıknatıslanmanın birbirine oran değerleri.

Nanotellerin anizotropi simetrisini anlamak için, numuneyi düzlem dışı geometride oda sıcaklığında döndürerek açığa bağlı FMR ölçümleri yapıldı. Rezonans alanlarının düzlem dışı açısallığı Şekil 5.8' de verilmiştir.

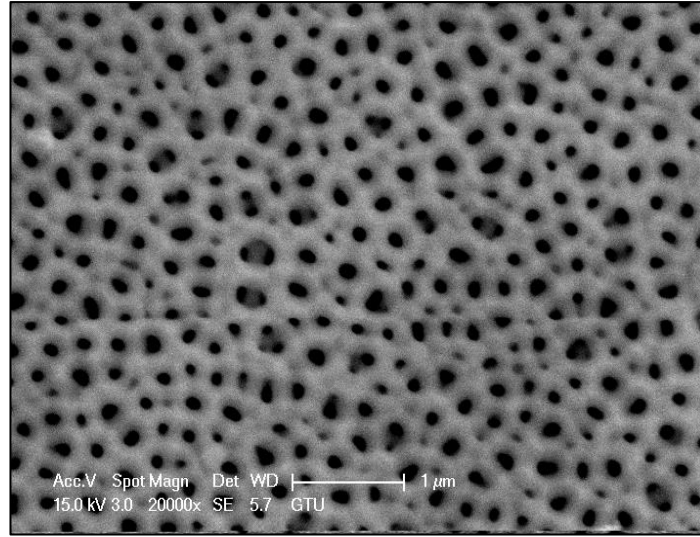


Şekil 5.8: Nanotellerin açığa bağımlı düzlem dışı FMR ölçümü.

En düşük rezonans alanı H , nanotellerin uzun eksenine paralel olduğunda gözlenmiştir. Sonuç olarak, nanotellerin kolay ekseni nanotel eksenine göre paralel doğrultudadır. Bu sonuçlar nanotellerin düzlem dışı düşük manyetik anizotropi gösterdiklerini göstermektedir ki, nanotellerin uzunlamasına manyetik şekil anizotropisinin, uzun eksenine göre kolay eksende paralel yönde uzanan Mn_5Ge_3 katmanının manyetokristal anizotropisinin üstesinden geldiğini göstermektedir. Manyetik anizotropinin nanotellerin yönüne güçlü bir şekilde bağlı olduğu ve nanotel ekseninin mıknatıslanma için tercih edilen eksen olduğu, manyetik anizotropinin, literatürde daha önce bildirildiği gibi, şekil anizotropisinin, iç manyetokristal anizotropiye hakim olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca böyle zayıf manyetik anizotropinin gözlenmesi manyetik tabaka ile çekirdek yapı arasındaki epitaksiyal ilişki ile ilişkili olabilir.

5.3.2. Magnetron Sıçratma Yöntemi ile Sentezlenen Ge/MnGe Çekirdek/Kabuk Nanotellerin Yapısal ve Manyetik Karakterizasyonu

S30 ve S26 numaralı örnekler için AAO kaplı Si (111) alttaş üzerinde germanyum nanoteller sentezlendi. AAO kaplı Si (111) alttaşın hiçbir kimyasal işlem görmemiş hali Şekil 5.9' da gösterilmiştir. Alttaşın gözenekli yapısı sentezlenecek nanoteller için şablon görevi görmüştür.



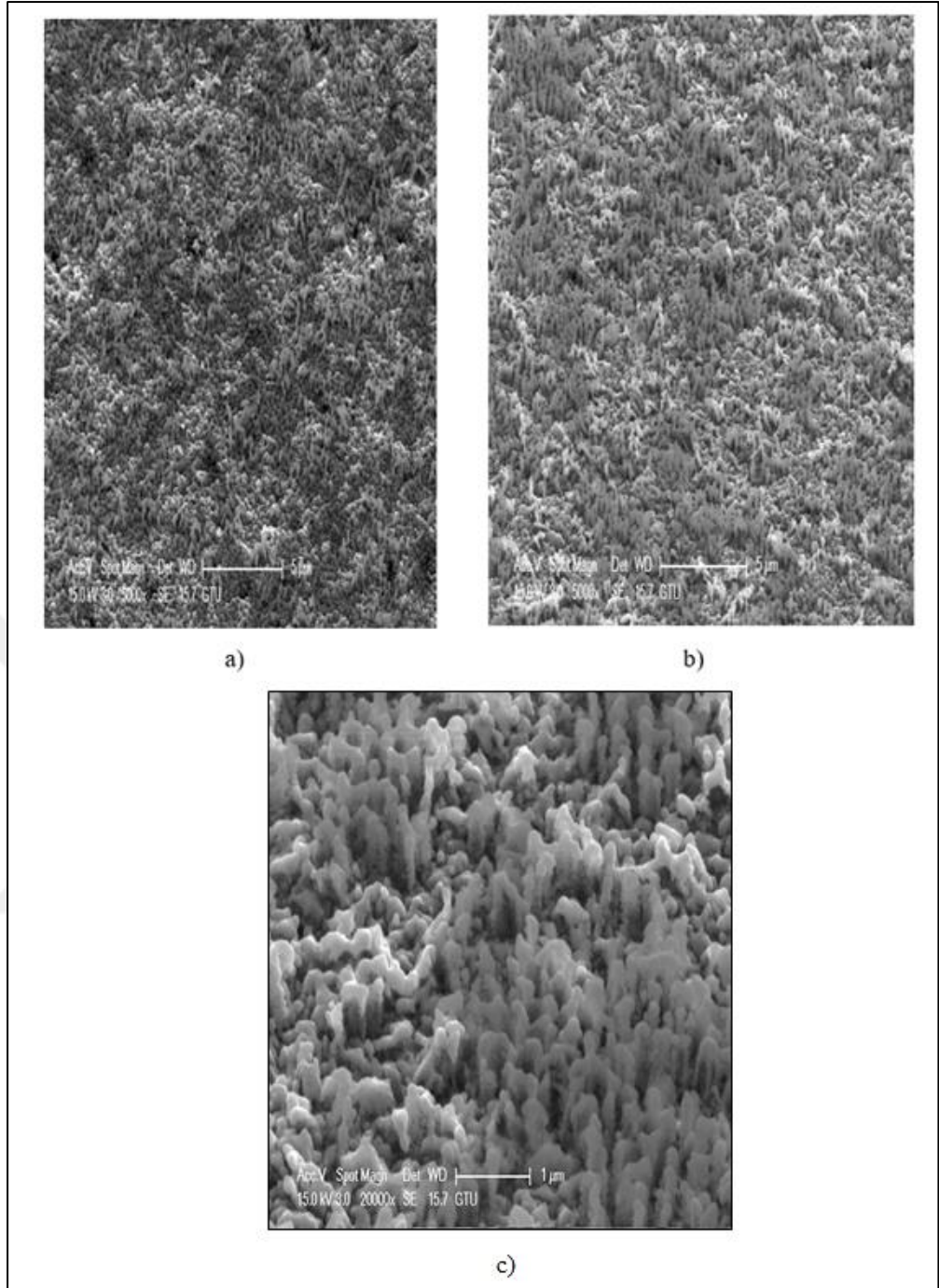
Şekil 5.9: Hiçbir kimyasal madde uygulanmamış ve üzerine büyütme yapılmamış AAO kaplı Silikon (111) alttaş yüzeyinin SEM görüntüsü.

Tablo 5.1’de ise S26 ve S30 numaralı örneklerin büyütme parametreleri verilmiştir. İki örneğin arasındaki tek fark mangan büyütme kalınlığıdır.

Tablo 5.1: Ge/MnGe Nanotel sentezi parametreleri.

Örnek Numarası	Uygulanan Kimyasal Temizleme	Au/Ge büyütme sıcaklıkları	Au/Ge büyütme kalınlığı	Mn büyütme kalınlığı
S26	1 min H ₃ PO ₄ 3 dk aseton 4 dk methanol 15 dk IPA	450 ⁰ /450 ⁰	1,5 nm/100 nm	5 nm
S30	1 min H ₃ PO ₄ 3 dk aseton 4 dk methanol 15 dk IPA	450 ⁰ /450 ⁰	1,5 nm/100 nm	10 nm

Şekil 5.10’ da ise AAO tabakası kaldırıldıktan sonra katı faz epitaksiyel sentezlenen Ge/MnGe çekirdek/kabuk nanotel dizisinin SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 5.10.b’de gösterildiği gibi Ge nanotel dizisi ortalama 500nm uzunluğa sahiptir.

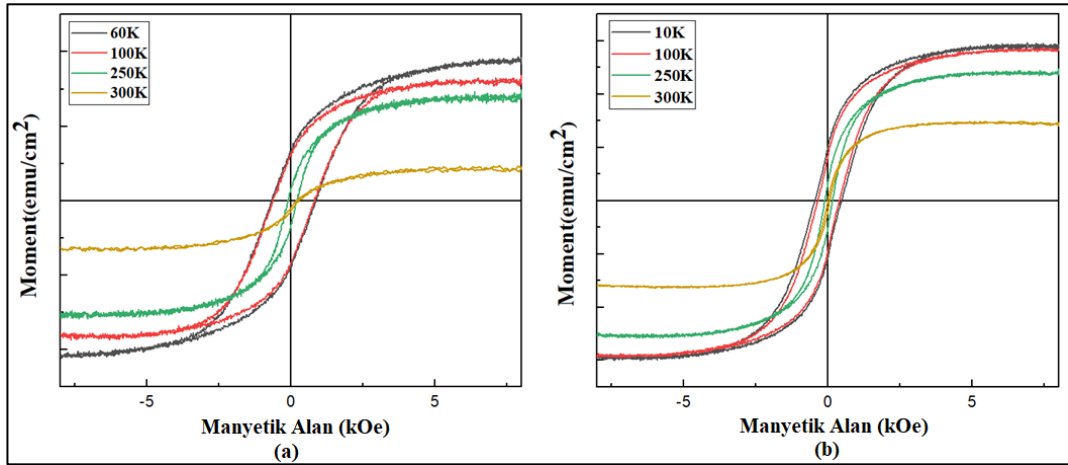


Şekil 5.10: a) S26 numaralı örneğin ve b) S30 numaralı örneğin 60⁰ açı ile alınmış SEM görüntüleri c) S30 numaralı örneğin 45⁰ açı ile alınmış SEM görüntüsü.

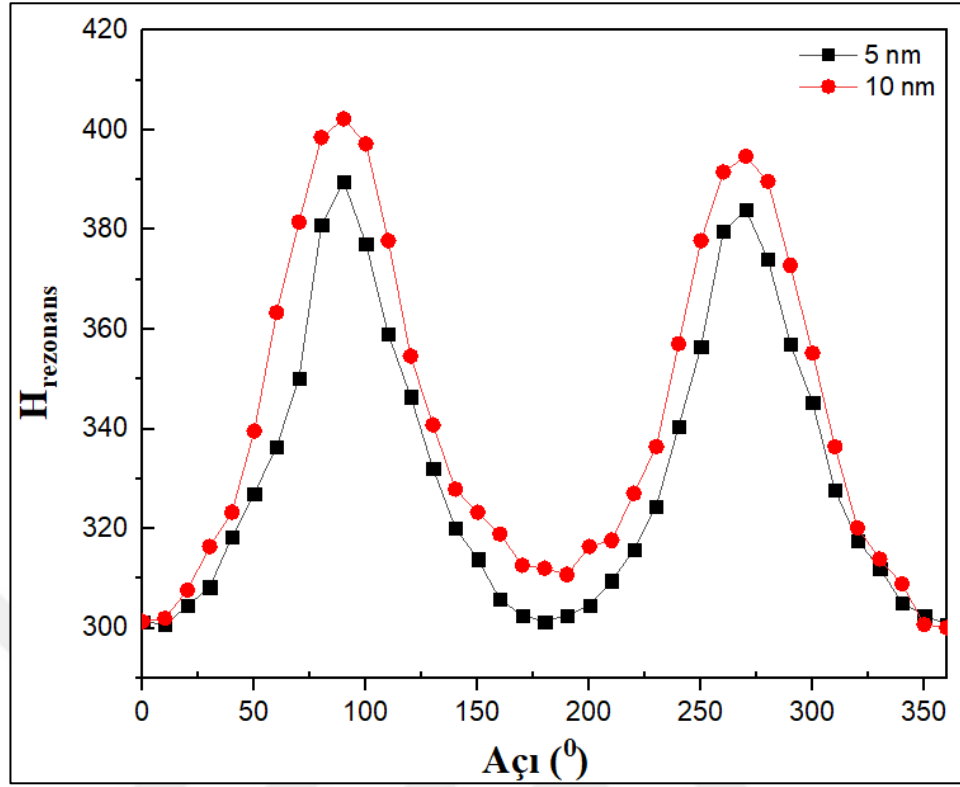
10 nm mangan büyütülen S30 numaralı örneğin SEM görüntüsü incelendiğinde 5 nm Mn büyütülen S26 numaralı numuneye göre nanotel yoğunluğunun çok daha fazla olduğu gözlemlendi. Nanotellerin çoğunluğunun yüzeye dik bir şekilde büyüdüğü görülmektedir. SEM görüntülerinden anlaşılaacağı üzere 5 nm'lik kalınlık farkına rağmen yüzeydeki nanotel yoğunluğunun bu kadar farklı olmasında sıcaklık

çok etkili bir faktördür. Fakat burada önemli bir hususa değinmek gerekir. Her ne kadar kalınlık dışındaki diğer tüm parametreleri aynı tutmaya çalışsakta çok az bir sıcaklık farkı dahi ötektik sıcaklığı bölgesinde çalıştığımız için nanotellerin dağılımını ve boyutunu değiştirebilmektedir. Aynı şekilde başka bir ihtimal olan, altın katalizörünü her iki örnekte de aynı kalınlıkta büyütmemize rağmen tavlama yapılırken çok az bir sıcaklık farkı altınların nanoparçacık boyutlarının farklı olmasına sebebiyet verebilmektedir. Bu ihtimallerden dolayı nanotel yoğunluğuna etkisi olduğu göz önüne alınmıştır.

S26 ve S30 numaralı örneklerin manyetik özellikleri VSM ile karakterize edildi. Şekil 5.11’de alttaş içindeki safsızlıklardan gelen paramanyetik katkı ve örnekten gelen diyamanyetik katkı histeresis eğrilerinden çıkartılmıştır. Şekil 5.11’de manyetik alanın düzlem dışı (nanotellerin uzun eksenine paralel) geometrilerinin 300K’ya kadar yüksek sıcaklıklarda uygulanmasıyla kaydedilen VSM histeresis döngülerini gösterilmektedir. Bu ölçümler sonucunda elde edilen genel bulgu düşük mangan büyütme kalınlığının düşük doyum mıknatıslanması (M) ve koersif alana (H_c) sebep olduğudur. Bu durum kalınlık azaldıkça, az ve dağınık şekilde bulunan Mn atomlarının, yeterli enerjiye sahip olmadığı için kısmi oranda etkileşimde bulunması olarak açıklanabilir. Sıcaklık düştükçe, Mn bakımından zengin katmanlarda seyrek ve dağınık şekilde bulunan Mn atomlarının, yeterli enerjiye sahip olmadığı için sınırlı oranda etkileşimde bulunması beklenen bir durumdur



Şekil 5.11: a) S30 b) S26 numaralı örneklerin M-H grafikleri.



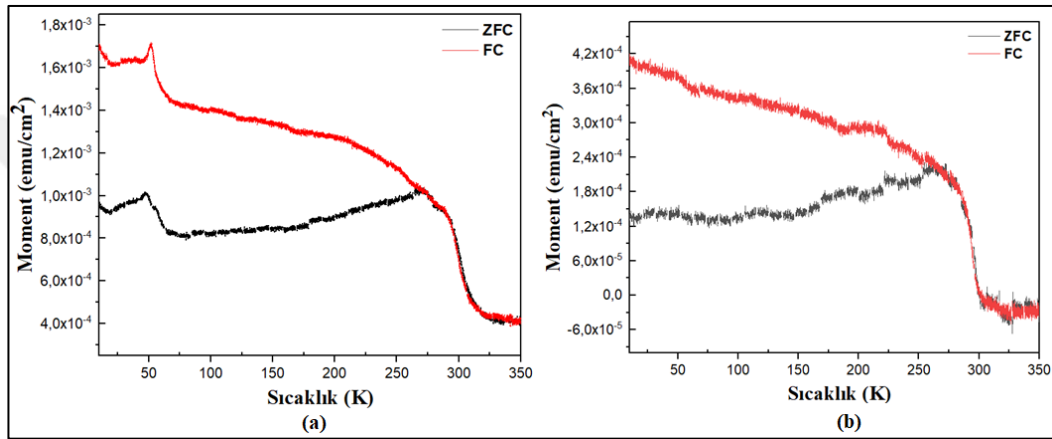
Şekil 5.12: Nanotellerin açığa bağımlı düzlem dışı FMR ölçümü.

Sentezlenen nanotellerin açığa bağımlı FMR ölçümü Şekil 5.12’de verilmiştir. 5 nm ve 10 nm Mn kaplanarak sentezlenen nanotellerin FMR’sine bakıldığında en düşük rezonans alanı H , nanotellerin uzun eksenine dik olduğunda gözlenmiştir. Yani nanotellerin kolay eksen nanotel eksenine göre dik doğrultudadır. Bu sonuçlar nanotellerin düzlem içi düşük manyetik anizotropiye sahip olduklarını gösterir. Şekilden görüldüğü üzere rezonans alanları iki katlı manyetik anizotropi sergilemiştir. Rezonans alanı anizotropi değeri kalın örnek için çok daha yüksektir.

Nanotellere paralel uygulanan 500 Oe’lik bir manyetik alanda sıcaklığa bağlı alan soğutmalı (FC) ve sıfır alan soğutmalı (ZFC) manyetizasyon eğrisi Şekil 5.13’te gösterilmiştir. ZFC manyetik momentleri, nanotellerin oda sıcaklığında paramanyetik olduğunu gösteren blok sıcaklığı kalın örnek için daha yüksek çıkmıştır. Bu ferromanyetik faza geçiş sıcaklığı ise Mn kümeciklerinin boyutlarına ve içerilerinde bulundurdıkları konsantrasyonuna göre farklılık gösterirler. Bu farklılıktan anlaşılan kalınlıktaki artış, katkılanan Mn atomlarının difüzyonunun artmasına ve ayrışarak Ge matrisinin içinde metalik bölgeler oluşturmaya sebep olmaktadır. Sistem içerisindeki

manyetik olarak aktif atom sayısının ve Mn kümeciklerinin boyutlarının arttığı söylenebilir.

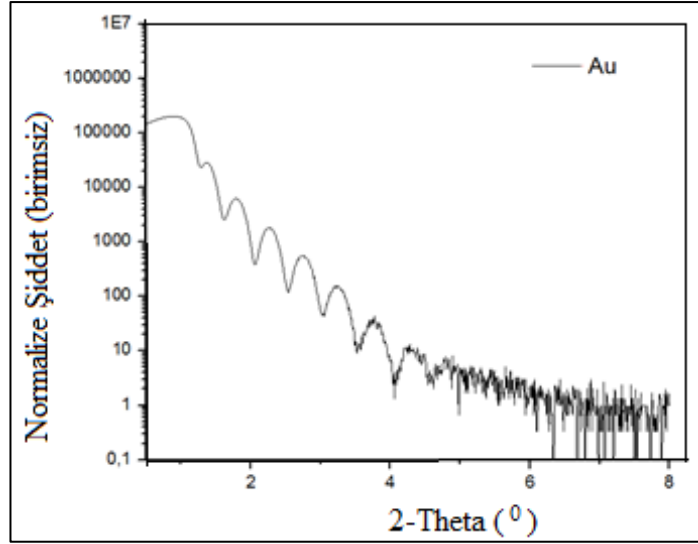
Bunun en net ispatını, sistemin manyetik moment değeri ve Curie sıcaklığındaki (T_c) yükseliş göstermektedir. Kalınlık 2 katına çıkartıldığında mıknatıslanma değeri çok daha fazla artmıştır. Şekil 5.13.b’de görülen 50 K’ nin altında yükselmeye başlayan sinyal ise seyrelmiş Mn atomlarının geçiş sıcaklığına denk gelmektedir. Bu ferromanyetik düşük sıcaklık fazı, MBE ve iyon demeti püskürtme tekniği ile büyütülen Ge: Mn örneklerinde sıklıkla gözlemlenmektedir.



Şekil 5.13: a) S30 b) S26 numaralı örneklerin alan altında soğutmalı (FC) ve sıfır alan soğutmalı (ZFC) eğrisi.

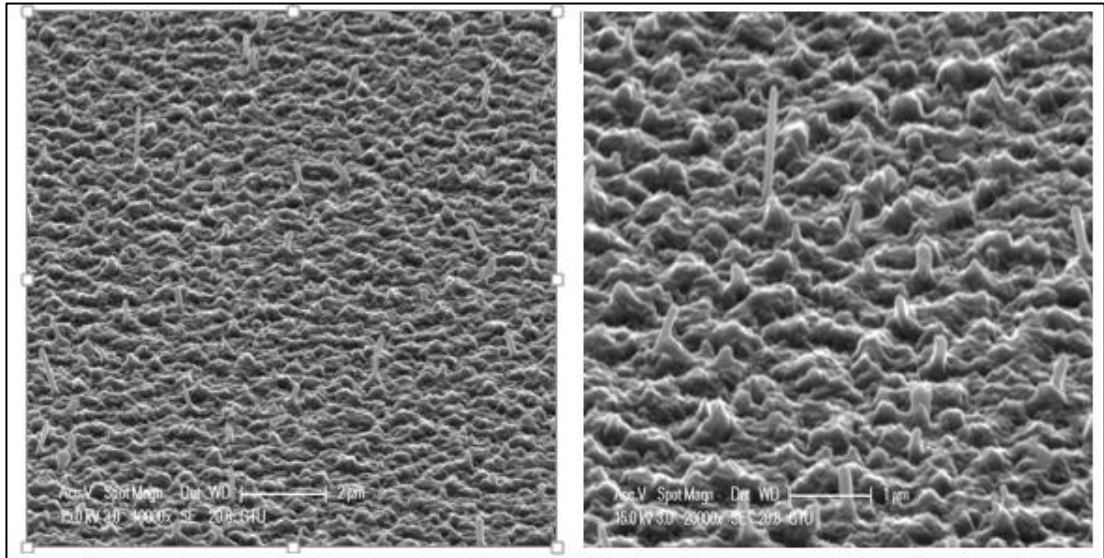
5.3.3. VLS Yöntemi ile Sentezlenen Ge/Mn₅Ge₃ Çekirdek/Kabuk Nanotellerin Yapısal Karakterizasyonu

Germanyum nanotelleri hiçbir şablon kullanılmadan direkt Si(111) alttaş üzerine VLS yöntemi ile büyütülmüştür. VLS metotunda katalizör görevi gören altının kalınlığı kontrolü yapmak için Rigaku marka X-ray ölçüm cihazı kullanılarak X-Işını Kırınımı (XRR) ölçümü yapıldı. Büyütülen Au filmlerin kalınlıkları ve yüzey pürüzlülükleri belirlendi. Deneysel değerler Rigaku Global Fit programı kullanılarak teorik modele fit edilmiştir. 1.2 nm Au film için deneysel XRR datası Şekil 5.14’de verilmiştir.



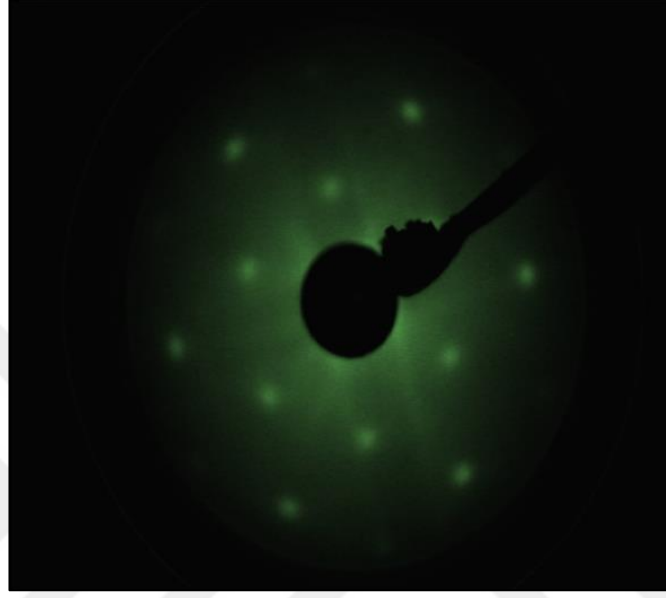
Şekil 5.14: 1.2 nm kalınlıklı olması beklenen Au filminin XRR salınımı.

Şekil 5.15’de MnGe nanotellerinin 60° açı ile alınmış Sem görüntüsü yer almaktadır. Si (111) alttaşındaki baskın nanotel büyümesi <111> yönü üzerindedir, ancak büyümeye bağlı anizotropi nedeniyle nanotellerin bir kısmı eğilir. Nanotellerin yan duvarları kısmen pürüzlüdür. Germanyum nanotel dizisi ortalama 500 nm uzunluğa sahiptir. Şekil 5.15’de görüldüğü üzere nanoteller yüzeyde yoğun bir şekilde yer almaktadır. Bazı bölgelerde yüzeye tam olarak dik bir şekilde büyüme gerçekleştiği de görülmektedir.



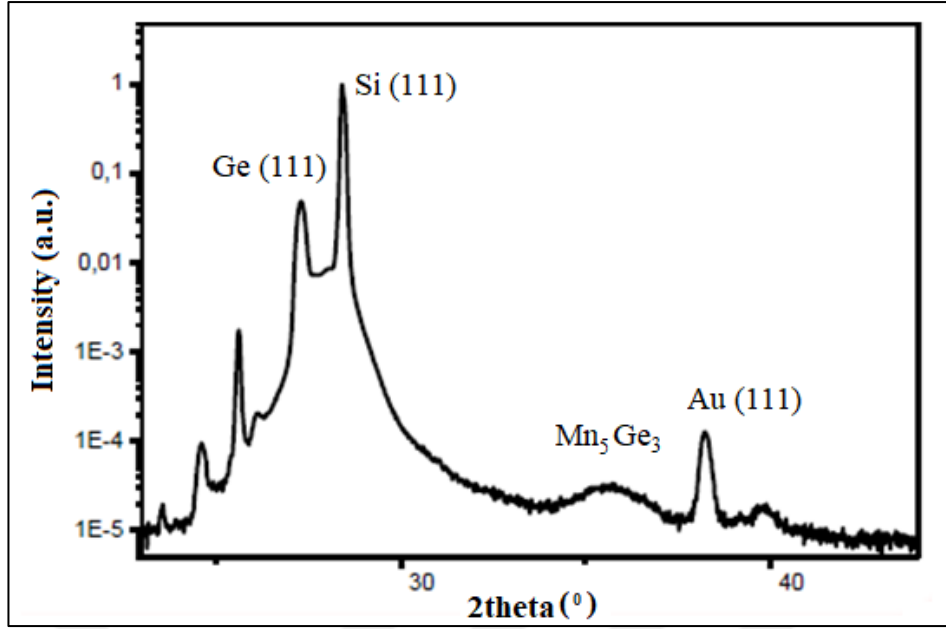
Şekil 5.15: Ge/MnGe çekirdek kabuğu homojen hizalı nanotel dizisinin 60°’lik bir açıyla alınmış SEM görüntüleri.

Bazı nanoteller ise Ge ve Si örgü parametreleri arasındaki uyumsuzluktan dolayı Si üzerinde yüzeye dik olarak değil de belli bir açıyla büyüdükleri saptanmıştır. Şekil 5.16’ da ise germanyum büyütüldükten sonra elde edilen LEED görüntüsü verilmiştir. Germanyum büyütüldükten sonra elde edilen desende ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30° rekonstrüksiyon gözlenmiştir.



Şekil 5.16: Germanyum büyütüldükten sonra alınan LEED deseni.

Elde edilen Ge/MnGe çekirdek/ kabuk nanotel dizisinin kristal yapısının tayini için XRD ölçümü yapıldı. Şekil 5.17’de görüldüğü üzere Ge (111) piki, nanotellerin altındaki yanal ince film büyümesi nedeniyle mevcuttur. Ayrıca Mn_5Ge_3 kabuğuna ait geniş bir pik ve Au (111) piki yer almaktadır. Önceki örneklerde AAO kaplı Si (111) alttaşı kullanılmasına bağlı olarak XRD ölçümlerinde Mn_5Ge_3 ve Au (111) pikleri görülmemiştir. Bunun sebebi ise; oksit tabakası yüzde yüz oranda yüzeyden kaldıramadığı için ve AAO kaplı Si (111) üzerinde sentezlenen diğer örneklerde nanotel yoğunluğu oldukça fazla olduğu için alttaki yapıya x-ray ulaşamamaktadır. Ayrıca VLS yöntemi ile büyütülen bu örnekte nanotel yoğunluğu çok az olduğu için burada gördüğümüz Mn_5Ge_3 piki nanotellerden ziyade alttaki filmde gelmektedir.

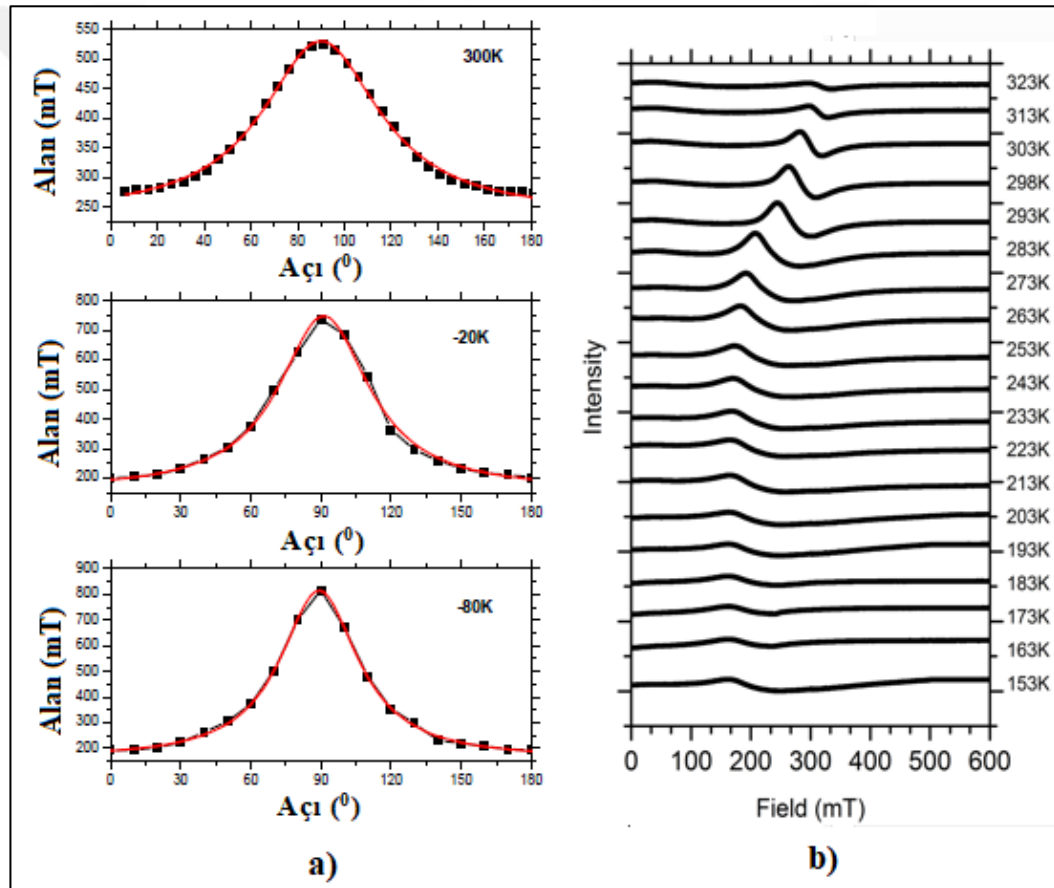


Şekil 5.17: Si (111) üzerinde oluşturulan Ge/MnGe çekirdek nanotel dizisinin “düzlem dışı” geometrisindeki θ -2 θ taraması.

5.3.3.1. VLS Yöntemi ile Sentezlenen Ge/Mn₅Ge₃ Çekirdek/Kabuk Nanotellerin Manyetik Karakterizasyonu

Oluşturulan nanotellerin manyetik karakterizasyonu inceleme için sıcaklığa ve örnek yüzeyinin uygulanan alanın yönelimine bağlı olarak değiştiği açıya bağlı FMR ölçümleri yapılmıştır (Şekil 5.18.a). Çekirdek-kabuk nanotellerinden elde edilen FMR sinyallerinin açısal dağılımı, nanotellerin büyüme eksenine boyunca manyetik anizotropi bulunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, FMR sinyal yoğunluğu, nanotellerin düzensiz dağılımına bağlı olarak azalan sıcaklık ve aynı zamanda nanotellerin yan yüzeyindeki manyetik katman arasındaki uzun mesafeli etkileşimler nedeniyle azalmaktadır. Farklı sıcaklıklarda (300K, -20K, -80K) numunenin normal eksenine alan açısının bir fonksiyonu olarak rezonans alanının değişimi, sıcaklığın azalmasıyla birlikte nanotellerin dikey manyetik anizotropisinin arttığı görülmüştür. Ayrıca anizotropinin açısal dağılım genişliği Mn₅Ge₃ ince filmlerindeki davranışına benzer şekilde sıcaklık düştükçe azalmaktadır. Nanotel yoğunluğu azalması ile beraber anizotropinin dik düzlemde düzlem içi yönüne geçtiği görülmüştür. Magnetron sıçratma yöntemi ile sentezlenen örneklerin oda sıcaklığındaki anizotropisi ile karşılaştırılırsa bu yöntemdeki örneklerin anizotropisi çok daha yüksektir.

Çünkü buradaki manyetik katkı nanotellerden ziyade yüzeyde oluşan manyetik filminden gelmektedir. Sonuç olarak bu örnek için film ile örtüşen bir anizotropi davranışı sergilediği söylenebilir. Şekil 5.18.b'den görüldüğü üzere manyetik sinyal Curie sıcaklığında en güçlüdür ve sıcaklık düştükçe FMR sinyali ferromanyetik bir tabakadan beklendiği gibi sola kaymaktadır. Düşük sıcaklık rezonans sinyalinin şiddetinin azalması ve yüksek manyetik alan değerlerine doğru kayması, metal Mn iyonlarının ikincil fazlar oluşturduğunu ve bu davranışın ince film deki ile aynı davranışı gösterdiğini işaret eder. Ge / Mn₅Ge₃ çekirdek kabuk nanotellerinin büyüme yönü boyunca manyetik anizotropi özelliğine sahip olduğu ve anizotropi derecesinin, azalan sıcaklık ile arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.18: a) Rezonans alanının farklı sıcaklıklarda (300K, -20K, -80K) numunenin normal eksenine, alan açısının bir fonksiyonu olarak değişimi b) FMR sinyallerinin farklı sıcaklıklardaki dağılımı.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında Si içerisinde etkili bir spin enjeksiyonunun gerçekleştirilmesi için uygun bir malzeme olarak Mn_5Ge_3 ve GeMn ferromanyetik yapılarının Ge ve Si nanotellerinin yanal yüzeylerine homojen ve tek katman hassasiyetiyle büyütülüp sırası ile manyetik, yapısal ve elektronik özellikleri karakterize edilmiştir. Literatür araştırmasında, bilim insanlarının manyetik nanaotellerin sentezi ve cihaz uygulamalarında verimli kullanabilmesi için aşılması gereken büyütme parametreleri gibi engeller üzerinde durulmuştur.

Birinci metotta VLS yöntemi ile, AAO kaplı Si (111) üzerine büyütülen Si nanotellerin Mn ile kaplanması sonucu manyetik MnGe tabakası elde edilmiştir. TEM görüntülerinden MnGe manyetik tabakasının artan tel çaplarından dolayı silikon nanotellerin yüzeyinde biriktirildiği kanıtlandı. Ge tabakası ile Mn_5Ge_3 kümelerinin nanotelin boyunca büyümediği bütün bir tabaka oluşturmadığı görüldü. Ge ile Si'nin arasındaki örgü sabiti uyumsuzluğu bu duruma sebep olmaktadır. Katı faz epitaksiyel büyüme, Si nanotelin yüzeyini kaplayan Mn_5Ge_3 tabakasının Ge kabuğuna gömülü oluşumuna sebep oldu. Bunu XPS ölçümlerinde alınan Ge $2p_{3/2}$ ve Mn $2p_{3/2}$ pik alanlarının oranının Mn_5Ge_3 için bilinen teorik değer ile karşılaştırıldığında oldukça düşük çıkması bunu kanıtlar. XPS ölçümlerinden; Mn $2p_{3/2}$ spektrumundaki 638,85 eV'deki pik Mn_5Ge_3 yapısına ait olduğu görülmüştür. Yüksek bağlanma enerjisinde başka bir pikin olamaması Mn atomlarının başka konfigürasyonda bulunmadığını gösterir. Si/GeMn çekirdek kabuk nanotellerinin anizotropi simetrisinin anlamak için düzlem dışı geometride oda sıcaklığında döndürülerek açığa bağlı ESR ölçümü yapıldı ve elde edilen en düşük rezonans alanı nanotellerin uzun eksenine paralel olduğu görüldü. Bu, manyetik anizotropinin nanotellerin yönüne güçlü bir şekilde bağlı olduğu ve nanotel ekseninin mıknatıslanma için tercih edilen eksen olduğu, manyetik anizotropinin, literatürde daha önce bildirildiği gibi, şekil anizotropisinin, iç manyetokristal anizotropiye hakim olduğu çoğu manyetik nanotel sisteminin bir özelliğidir [37]. Önceki Mn_5Ge_3 ince film çalışmaları, ferromanyetik film ve yarı iletken alttaş arasındaki film kalınlığının ve keskin ara yüzünün manyetik özellikler üzerinde derin etkilere sahip olabileceğini ve tipik olarak bulk yapının manyetik kolay ekseninin düzlem dışından düzlem içi geometriye yeniden yönlendirilmesine yol açabileceğini göstermiştir [154, 40]. VSM ölçümleri ile manyetik alanına hem düzlem

içi hem düzlem dışı uygulanması ile elde edilen histeresis eğrisinde nanoteller düşük doyumluk alanına karşılık gelen nanotellerin uzun eksen boyunca paralel yönde uzanan kolay eksen ile az bir anizotropik manyetik davranış gösterdiği görülmüştür. ZFC ve FC manyetizasyon eğrisinden ise nanotellerin oda sıcaklığında paramanyetik olduğunu gösteren bloke sıcaklığı 272 K tespit edilmiştir. Bloke sıcaklığından faydalanarak hesaplanan süperparamanyetik nanoparçacıkların çapının TEM görüntülerinden saptanan boyuttan düşük olması da farklı boyutlarda Mn_5Ge_3 nanoparçacıkları arasında güçlü bir etkileşim olduğunu ve nano parçacıklar arasındaki etkileşim güçlendikçe potansiyel bariyeri değiştirerek bloke sıcaklığının artacağını göstermektedir. Filmlerin anizotropisine ilişkin daha fazla bilgi edinmek için, zorlayıcı alan ve sıcaklığa karşı doyum mıknatıslanma oranına bakıldığında, 10K sıcaklık için koersif alan değerleri paralel yön için 1096 Oe dik yön için ise 1176 Oe çıkmıştır. Düzlem içi ve düzlem dışı yönelimler boyunca kalıntı mıknatıslanma ve zorlayıcı alanlar arasındaki küçük fark, şekil anizotropisi ile dikey olarak hizalanmış nanotellerin manyetokristal anizotropisi arasındaki farktan kaynaklanır, bu da manyetik momentleri nanotellerin eksen boyunca hizalanmasına yol açar.

İkinci metotta örnekler AAO kaplı Si (111) üzerine magnetron sıçratma yöntemi ile Ge nanotelleri içermektedir. Üzerine iki farklı kalınlıkta Mn kaplanarak manyetik MnGe yapısı elde edilmiştir. Ge/MnGe çekirdek kabuk nanotelleri yüzeyde oldukça yoğun olduğu görülmüştür. Manyetik karakterizasyonu için 300K'ya kadar düzlem dışı geometride yapılan VSM histerezis eğrisinde düşük Mn büyütme kalınlığında (5 nm) daha düşük doyum mıknatıslanmasına ve koersif alana sahip olduğu görüldü. Bu durum Mn atomlarının birbirleri ile güçlü bir etkileşimde bulunabilecek enerjiye sahip olamadığından kaynaklanmaktadır. Bunun sebebi Mn atomları nanotellerin yüzeyinde tamamen kaplanmayıp tam bütün bir tabaka oluşturamadığı şeklinde açıklanabilir. Nanotel uzunluğu ve yoğunluğu daha az olduğu için, VLS ile büyüttüğümüzde Ge sadece altınların üzerine büyümüyor ayrıca yatayda bir wetting tabaka oluşturmaktadır. Buna bağlı olarak nanotellerdeki manyetik katman ile beraber alttaki ince film katmandan da manyetik katkı gelmektedir. Alttaki ince film katmanından gelen katkı daha baskın olduğu için bu setteki örneklerde ince filme yakın bir anizotropi davranışı gösterdiği görülmüştür.

Üçüncü metotta ise, VLS mekanizması ile Si (111) alttaşı üzerine moleküler ışın epitakside büyütülen Ge nanotelleri Mn ile kaplanarak yanal yüzeylerde manyetik

Mn₅Ge₃ yapısı elde edildi. Mn₅Ge₃ ince filmleri üzerine oldukça yoğun çalışmalar yürütülmesine rağmen, çekirdek/kabuk yöntemi ile oluşturulmuş Ge/Mn₅Ge₃ nanotelleri üzerine henüz yapılmış bir çalışma yoktur. Baskın nanotel büyümesi <111> yönü üzerinde olduğu görülmüştür, ancak büyümeye bağlı oluşan anizotropi ve Ge ile Si arasındaki örgü uyumsuzluğundan dolayı nanotellerin bir kısmının eğildiği gözlemlendi. Ge/Mn₅Ge₃ çekirdek kabuk nanotellerinden elde edilen ESR sinyalinin nanotellerin büyüme eksenine boyunca zayıf bir manyetik anizotropiye sahip olduğu görüldü. Curie sıcaklığında manyetik sinyal en şiddetli haldedir ve ESR sinyali nanotellerin yanal yüzeyinde kaplanan manyetik katmanın birbirleri ile arasındaki uzun mesafeli etkileşime bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda alınan ESR sinyaline bakıldığında da rezonans alanının değişimi sıcaklık azaldıkça nanotellerin dikey manyetik anizotropisinin arttığı görülmüştür. Aynı şekilde anizotropinin açisal dağılım genişliği de sıcaklık düştükçe azalmaktadır. Bu Mn₅Ge₃ ince filmlerine benzer davranış gösterdiğini kanıtlamaktadır.

3 farklı büyütme yöntemi karşılaştırıldığında, yüzeydeki nanotel yoğunluğu değiştirildikçe oluşturulan manyetik katkıların nanotel boyunca oluşmasına bağlı olarak anizotropi ince filmlerdeki gibi in plane düzleminden nanotel büyüme yönüne yönlendirilebileceğinin ispatı yapılmıştır. Nanotel yoğunluğu en az olan örnekte aynı ince filmlerdeki gibi düzlem içi manyetik anizotropi görülmüştür. Nanotel yoğunluğunun azalmasına bağlı olarak manyetik katkı en fazla ince filmlerden gelmiştir. Bu sebeple anizotropisi en yüksek örnek nanotel yoğunluğu en az olan örnektir. Yüzeyde nanotel yoğunluğu biraz arttığında ise anizotropide biraz kayma meydana gelmiştir. Nanotel yoğunluğu en yüksek olan örneklerde ise, düzlem dışı manyetik anizotropi görülmüştür. Böylece Si üzerinde yoğun şekilde oluşturduğumuz nanotellerde anizotropiyi dikine manipüle edebiliriz.

Bu çalışmanın sonucu olarak hem Si hem Ge nanotellerde oluşturulabilen oda sıcaklığında manyetik Mn₅Ge₃ yapısı Si ve Ge bazlı spintronik teknolojisi ile birleştirilerek yeni nesil cihazlarda kullanılabilecek manyetik özelliklere sahip olduğu görüldü. Çalışmanın bundan sonraki adımında Manyeto direnç ölçümleri için nanotellerin çevresi boyunu aşmayacak şekilde ve Au nanoparçacıkları dışarıda kalacak şekilde yalıtkan bir katman ile kaplanıp litografi tekniğinden faydalanarak wire bonder cihazı ile dar alanlarda kontakt oluşturup ölçümler yapılabilir. Böylece Si tabanlı transistörler oluşturulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Moore G., (1965), "Cramming more components onto integrated circuits", Electronics, 38(8), 114-117
- [2] Mott N.F., (1936), "The Electrical Conductivity of Transition Metals", Proceedings of the Royal Society of London, 153(880), 699-717
- [3] Tedrow P.M., Meservey R., (1971), "Spin-Dependent Tunneling into Ferromagnetic Nickel", Physical Review Letters, 26(4), 192-195.
- [4] Julliere M., (1975), "Tunneling between ferromagnetic films", Physics Letters A, 54(3), 225-226.
- [5] Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Van Dau F.N., Petroff F., Eitenne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J., (1988), "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", Physical Review Letters, 61(21), 2472-2475.
- [6] Binasch G., Grunberg P., Saurenbach F., Zinn W., (1989), "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange", Physical Review B, 39(7), 4828-4830.
- [7] Jonker B.T., Kioseoglou G., Hanbicki A.T., Li C.H., Thompson P.E., (2007), "Electrical spin-injection into silicon from a ferromagnetic metal/tunnel barrier contact", Nature Physics, 3(8), 542-546.
- [8] Dash S.P., Sharma S., Patel R.S., de Jong M.P., Jansen R., (2009), "Electrical creation of spin polarization in silicon at room temperature", Nature, 462(7272), 491-494.
- [9] Lin Y.C., Chen Y., Shaios A., Huang Y., (2010), "Detection of Spin Polarized Carrier in Silicon Nanowire with Single Crystal MnSi as Magnetic Contacts", Nano Letters, 10(6), 2281-2287.
- [10] Liu E.S., Nah J., Varahramyan K.M., Tutuc E., (2010), "Lateral Spin Injection in Germanium Nanowires", Nano Letters, 10(9), 3297-3301.
- [11] Zhou Y., Han W., Chang L.T., Xiu F.X., Wang M.S., Oehme M., Fischer I.A., Schulze J., Kawakami R.K., Wang K.L., (2011), "Electrical spin injection and transport in germanium", Physical Review B, 84(12), 125323-125330.
- [12] Tang J.S., Wang C.Y., Chang L.T., Fan Y.B., Nie T.X., Chan M., Jiang W.J., Chen Y.T., Yang H.J., Tuan H.Y., Chen L.J., Wang K.L., (2013), "Electrical Spin Injection and Detection in Mn₅Ge₃/Ge/Mn₅Ge₃ Nanowire Transistors", Nano Letters, 13(9), 4036-4043.

- [13] Fert A., Jaffres H., (2001), "Conditions for efficient spin injection from ferromagnetic metal into a semiconductor", *Physical Review B*, 64(18), 184420-184429.
- [14] Rashba E.I., (2000), "Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem", *Physical Review B*, 62(24), R16267-R16270.
- [15] Han W., Zhou Y., Wang Y., Li Y., Wong J.J.I., Pi K., Swartz A.G., McCreary K.M., Xiu F.X., Wang K.L., Zou J., Kawakami R.K., (2009), "Growth of single-crystalline, atomically smooth MgO films on Ge(001) by molecular beam epitaxy", *Journal of Crystal Growth*, 312(1), 44-47.
- [16] Dash S.P., Sharma S., Le Breton J.C., Peiro J., Jaffres H., George J.M., Lemaitre A., Jansen R., (2011), "Spin precession and inverted Hanle effect in a semiconductor near a finite-roughness ferromagnetic interface", *Physical Review B*, 84(5), 054410-054421.
- [17] Picozzi S., Continenza A., Freeman A.J., (2004), "First-principles characterization of ferromagnetic Mn₅Ge₃ for spintronic applications", *Physical Review B*, 70(23), 235205-235215.
- [18] Sogawa T., Ando H., Ando S., (2000), "Spin-transport dynamics of optically spin-polarized electrons in GaAs quantum wires", *Physical Review B*, 61(8), 5535-5539.
- [19] Taniyama T., Wada E., Itoh M., (2011), "Electrical and optical spin injection in ferromagnet/semiconductor heterostructures", *NPG Asia Materials*, 3(7), 65–73.
- [20] Sugahara S., Nitta J., (2010), "Spin-Transistor Electronics: An Overview and Outlook", *Proceedings of the IEEE*, 98(12), 2124-2154.
- [21] Wu M.W., Jiang J.H., Weng M.Q., (2010), "Spin dynamics in semiconductors", *Physics Reports*, 493, 61-236.
- [22] Holleitner A.W., Sih V., Myers R.C., Gossard A.C., Awschalom D.D., (2006), "Suppression of Spin Relaxation in Submicron InGaAs Wires", *Physical Review Letters*, 97(3), 036805(1-4).
- [23] Kiselev A.A., Kim K.W., (2000), "Progressive suppression of spin relaxation in two-dimensional channels of finite width", *Physical Review B*, 61(19), 13115-13120.
- [24] Gerhardt T., (2014), "Micromagnetic Simulations of Ferromagnetic Domain Walls in Nanowires", *Doktora Tezi, Des Fachbereichs Physik der Universität Hamburg*.
- [25] Cullity B.D., Graham C.D., (2009), "Introduction to magnetic materials", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc.

- [26] Sun L., Hao Y., Chien C.L., Searson P.C., (2005), "Tuning the properties of magnetic nanowires", IBM Journal of Research and Developments, 49(1), 79-102.
- [27] Ohno H., (1998), "Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic", Science, 281(5379), 951-956.
- [28] Schmidt G., Ferrand D., Molenkamp L.W., Filip A.T., Van Wees B.J., (2000), "Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor", Physical Review B, 62(8), R4790-R4793.
- [29] Fert A., George J.M., Jaffres H., Mattana R., (2007), "Semiconductors between spin-polarized sources and drains", IEEE Transactions on Electron Devices, 54(5), 921-932.
- [30] Jiang, X., Wang R., Shelby R.M., Macfarlane R.M., Bank S.R., Harris J.S., Parkin S.S.P., (2005), "Highly spin-polarized room-temperature tunnel injector for semiconductor spintronics using MgO(100)", Physical Review Letters, 94(5), 056601-056604.
- [31] Dankert A., Dulal R.S., Dash S.P., (2013), "Efficient Spin Injection into Silicon and the Role of the Schottky Barrier", Scientific Reports, 3(1), 3196-3204.
- [32] Tang J., (2014), "Electrical Spin Injection and Detection in Ge Nanowires and Topological Insulators", Doktora Tezi, University of California.
- [33] Li C.H., Kioseoglou G., Van Erve O.M.J., Hanbicki A.T., Jonker B.T., Mallory R., Yasar M., Petrou A., (2004), "Spin injection across (110) interfaces: Fe/GaAs(110) spin-light-emitting diodes", Applied Physics Letters, 85(9), 1544-1546.
- [34] Restrepo O.D., Windl W., (2012), "Full First-Principles Theory of Spin Relaxation in Group-IV Materials", Physical Review Letters, 109(16), 166604-166609.
- [35] Yafet Y., (1952), "Calculation of the g Factor of Metallic Sodium", Physical Review, 85(3), 478.
- [36] Manchon A., Koo H.C., Nitta J., Frolov S.M., Duine R.A., (2015), "New perspectives for rashba spin-orbit coupling", Nature Materials, 14, 871-882.
- [37] Dresselhaus G., (1955), "Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures", Physical Review, 100(2), 580-587.
- [38] Callister D.W., Rethwisch D.G., (2000), Fundamentals of Materials Science and Engineering, 5. Baskı, Wiley.
- [39] Foronda J., (2017), "Germanium As a Platform For Semiconductor Spintronics", Doktora Tezi, University of Warwick.

- [40] Thombare S., Marshall A., McIntyre P.C., (2012), “Size effects in vapor-solid-solid Ge nanowire growth with a Ni-based catalyst”, *Journal of Applied Physics*, 112(5), 054325- 54332.
- [41] Schmidt V., Senz S., Gosele U., (2005), “Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires”, *Nano Letters*, 5(5), 931-935.
- [42] Schubert L., Werner P., Zakharov N.D., Gerth G., Kolb F.M., Long L., Gosele U., Tan T. Y., (2004), “Silicon nanowhiskers grown on < 111 > Si substrates by molecular-beam epitaxy.”, *Applied Physics Letters*, 84 (24), 4968-4970.
- [43] Williams A. A., Thornton J.M.C., Macdonald J.E., Van Silfhout R.G., Van der Veen J.F., Finney M.S., Johnson A.D., Norris C., (1991), “Strain relaxation during the initial stages of growth in Ge/Si(001)”, *Physical Review B*, 43(6), 5001-5012.
- [44] Neamen D.A., (2012),” *Semiconductor physics and devices: basic principles*”, 4th edition, McGraw-Hill Higher Education.
- [45] Appelbaum I., Huang B.Q., Monsma D.J., (2007). "Electronic measurement and control of spin transport in silicon", *Nature*, 447(7142), 295-298.
- [46] Zhou Y., Ogawa M., Han X. H., Wang K. L., (2008), "Alleviation of Fermi-level pinning effect on metal/germanium interface by insertion of an ultrathin aluminum oxide", *Applied Physics Letters*, 93(20), 202105-202109.
- [47] Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J., Ferrand D., (2000), “Zener model description of ferromagnetism in Zinc-Blende magnetic semiconductors”, *Science*, 287(5455), 1019–1022.
- [48] Schulthess T.C., Butler W.H., (2001), “Electronic structure and magnetic interactions in mn doped semiconductors”, *Journal of Applied Physics*, 89(11), 7021-7025.
- [49] Zhao J., Shishidou T., Freeman A.J., (2003), “Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-like ferromagnetism in Mn_xGe_{1-x} ”, *Physical Review Letters*, 90(4), 047204-047208.
- [50] Continenza A., Profeta G., Picozzi S., (2006), “Transition metal impurities in Ge :Chemical trends and codoping studied by electronic structure calculations”, *Physical Review B*, 73(3), 035212-035222.
- [51] Picozzi S., Lezaic M., (2008), “Ab-initio study of exchange constants and electronic structure in diluted magnetic group-IV semiconductors”, *New Journal of Physics*, 10(5), 055017, 1-12.
- [52] Continenza A., Profeta G., (2010), “Mn doping in model amorphous Si and Ge: A theoretical investigation”, *Journal of Physics:Conference Series*, 200(3), 1-4.

- [53] Arantes J.T., Silva A.J.R., Fazzio A., (2007), "Structural, electronic, and magnetic properties of Mn-doped Ge nanowires by ab initio calculations", *Physical Review B*, 75(11), 115113-115119.
- [54] Ottaviano L., Passacantando M., Verna A., Gunnella R., Principi E., Di Cicco A., Impellizzeri G., Priolo F., (2006), "Direct structural evidences of Mn dilution in Ge", *Journal of Applied Physics*, 100(6), 063528-063533.
- [55] Ottaviano L., Passacantando M., Verna A., Amico F.D., Gunnella R., (2007), "Mn L_{2,3} x-ray absorption spectra of a diluted Mn-Ge alloy", *Applied Physics Letters*, 90(24), 242105-242109.
- [56] Morgunov R.B., Dmitriev A.I., Kazakova O.L., (2009), "Percolation ferromagnetism and spin waves in Ge:Mn thin films". *Physical Review B*, 80(8), 085205-085210.
- [57] Cho S., Choi S., Hong S.C., Kim Y., Ketterson J.B., Kim B.J., Kim Y.C., Jung J.H., (2002), "Ferromagnetism in Mn-doped Ge", *Physical Review B*, 66(3), 033303-033306.
- [58] Zeng C., Zhang Z., Van Benthem K., Chisholm M.F., Weiering H.H., (2008), "Optimal doping control of magnetic semiconductors via subsurfactant epitaxy", *Physical Review Letters*, 100(6), 066101(1-4).
- [59] Chen Y.X., Yan S., Fang Y., Tian Y.F., Xiao S.Q., Liu G.L., Liu Y.H., Mei L.M., (2007), "Magnetic and transport properties of homogeneous Mn_xGe_{1-x} ferromagnetic semiconductor with high Mn concentration", *Applied Physics Letters*, 90(5), 052508-052512.
- [60] Deng J.X., Tian Y.F., Yan S.S., Cao Q., Liu G.L., Chen Y.X., Mei L., Ji G., Zhang Z., (2008), "Magnetism of amorphous Ge_{1-x}Mn_x magnetic semiconductor films", *Journal of Applied Physics*, 104(1), 013905-013910.
- [61] Dordevic S.V., Kohlman L.W., Stojilovic N., Hu R.W., Petrovic C., (2009), "Signatures of electron-boson coupling in the half-metallic ferromagnet Mn₅Ge₃: Study of electron self-energy $\Sigma(\omega)$ obtained from infrared spectroscopy", *Physical Review B*, 80(11) 115114-115119.
- [62] Truong A., Watanabe A.O., Sekiguchi T., Mortemousque P.A., Sato T., Ando K., Itoh K. M., (2014), "Evidence of a perpendicular magnetocrystalline anisotropy in a Mn₅Ge₃ epitaxial thin film revealed by ferromagnetic resonance", *Physical Review B*, 90(22), 224415-224423.
- [63] Dung D.D., Odkhuu D., Vinh L.T., Hong S.C., Cho S., (2013), "Strain-induced modification in the magnetic properties of Mn₅Ge₃ thin films", *Journal of Applied Physics*, 114(7), 073906-073912.

- [64] Mendez S.F.O., Michez L.A., Spiesser A., LeThanh V., (2015), "Epitaxial growth of strained Mn₅Ge₃ nanoislands on Ge(001)", *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 252(8), 1854-1859.
- [65] Chen H., Zhu W.G., Kaxiras E., Zhang Z.Y., (2009), "Optimization of Mn doping in group-IV-based dilute magnetic semiconductors by electronic codopants", *Physical Review B*, 79(23), 235202-235215.
- [66] Spiesser A., Thanh V. L., Bertaina S., Michez L.A., (2011), "Thermal stability of epitaxial Mn₅Ge₃ and carbon-doped Mn₅Ge₃ films", *Applied Physics Letters*, 99(12), 121904-121908.
- [67] Panguluri R.P., Zeng C.G., Weitering H.H., Sullivan J.M., Erwin S.C., Nadgorny B., (2005), "Spin polarization and electronic structure of ferromagnetic Mn₅Ge₃ epilayers", *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 242(8), R67-R69.
- [68] Gunnella R., Morresi L., Pinto N., Murri R., Ottaviano L., Passacantando M., D'Orazio F., Lucari F., (2005), "Magnetization of epitaxial MnGe alloys on Ge(111) substrates", *Surface Science*, 577(1), 22–30.
- [69] Deng J., Tian Y., Yan S., Cao Q., Liu G., Chen Y., Zhang Z., (2008), "Magnetism Of Amorphous Ge_{1-x} Mn_x Magnetic Semiconductor Films", *Journal of Applied Physics*, 104(1), 013905(1-4).
- [70] Bihler C., Jaeger C., Vallaitis T., Gjukic M., Brandt M.S., Pippel E., Woltersdorf J., Gosele U., (2006), "Structural and magnetic properties of Mn₅Ge₃ clusters in a dilute magnetic germanium matrix", *Applied Physics Letters*, 88(11), 112506-112510.
- [71] Lechner R.T., Holy V., Ahlers S., Bougeard D., Stangl J., Trampert A., Navarro-Quezada A., Bauer G., (2009), "Self-assembled mn₅Ge₃ nanomagnets close to the surface and deep inside a Ge_{1-x}Mn_x epilayer", *Applied Physics Letters*, 95(2), 023102-023106.
- [72] Zhou S., Burger D., Helm M., Schmidt H., (2009), "Anomalous hall resistance in Ge:Mn systems with low Mn concentrations", *Applied Physics Letters*, 95(17), 172103-172107.
- [73] Sugahara S., Lee K.L., Yada S., Tanaka M., (2005), "Precipitation of amorphous ferromagnetic semiconductor phase in epitaxially grown Mn-Doped Ge thin films", *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, L1426–L1429.
- [74] Bougeard D., Ahlers S., Trampert A., Sircar N., Abstreiter G., (2006), "Clustering in a Precipitate-Free GeMn magnetic semiconductor", *Physical Review Letters*, 97(23), 237202-237206.
- [75] Jamet M., Barski A., Devillers T., Poydenot V., Dujardin R., Bayle-Guillevaud P., Rothman J., Bellet-Amalric E., Marty A., Cibert J., Mattana R., Tatarenko

- S., (2006), "High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized Ge_{1-x}Mn_x nanocolumns", *Nature Materials*, 5(8), 653–659.
- [76] Li A.P., Zeng C., Van Benthem K., Chisholm M.F., Shen J., Rao N.S.V.S., Dixit S.K., Feldman L.C., Petukhov A.G., Foygel M., Weiering H.H., (2007), "Dopant segregation and giant magnetoresistance in Manganese doped Germanium", *Physical Review B*, 75(20):201201–201204.
- [77] Kiselev A.A., Kim K.W., (2000), "Progressive suppression of spin relaxation in two-dimensional channels of finite width", *Physical Review B*, 61(19), 13115–13120.
- [78] Tang J. S., Wang C.Y., Hung M.H., Jiang X.W., Chang L.T., He L., Liu P.H., Yang H.J., Tuan H.Y., Chen L.J., Wang K.L., (2012), "Ferromagnetic Germanide in Ge Nanowire Transistors for Spintronics Application", *Acs Nano*, 6(6), 5710–5717.
- [79] Faxian X., Wang Y., Kim J., Hong A., Tang J., Jacob A.P., Zou J., Wang K.L., (2010), "Electric-field-controlled ferromagnetism in high-Curie-temperature Mn_{0.05}Ge_{0.95} quantum dots", *Nature Materials*, 9(4), 337–344.
- [80] Kazakova O., Kulkarni J.S., Holmes J.D., Demokritov S.O., (2005), "Room-temperature ferromagnetism in Ge_{1-x}Mn_x nanowires", *Physical Review B*, 72(9), 094415–094421.
- [81] Hsu J.W.P., Clement T.J., (2007), "Kinetics and Mechanisms of Nanowire Synthesis.", 1 st Edition, Sandia National Laboratories.
- [82] Ostwald W., 1896, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, 2(1), Leipzig:W. Engelmann.
- [83] Givargizov E.I., (1975), "Fundamental Aspects of VLS Growth", *Journal of Crystal Growth*, 31, 20–30.
- [84] Johansson J., Svensson C.P.T., Mårtensson T., Samuelson L., Seifert W., (2005), "Mass Transport Model for Semiconductor Nanowire Growth", *Journal of Physical Chemistry B*, 109(28), 13567–13571.
- [85] Wagner R.S., Ellis W.C., (1965), "The Vapor Liquid Solid Mechanism of Crystal Growth and its Application to Silicon", *Transactions of the Metallurgical Society of the American Institute of Mining*, 233, 1053.
- [86] Morales A.M., Lieber C.M., (1998), "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires", *Science*, 279(5348), 208–211.
- [87] Liu J.L., Cai S.J., Jin G.L., Thomas S.G., Wang K.L., (1999), "Growth of Si whiskers on Au/Si(111) substrate by gas source molecular beam epitaxy (MBE)", *Journal of Crystal Growth*, 200(1), 106–111.

- [88] Dayeh S.A., Picraux S., (2010), "Direct Observation of Nanoscale Size Effects in Ge Semiconductor Nanowire Growth", *Nano Letters*, 10(10), 4032-4039.
- [89] Ray S.K., Katiyar A.K., Raychaudhuri A.K., (2017), "One-dimensional Si/Ge nanowires and their heterostructures for multifunctional applications", *Nanotechnology*, 28(9), 1-41.
- [90] Ghosh R., Giri K.P., (2015), "Silicon nanowire heterostructures: growth strategies, novel properties and emerging applications", *Science Advances Today*, 2(25230), 1-21.
- [91] Adhikari H., Marshall A.F., Chidsey C.E.D., McIntyre P.C., (2006), "Germanium Nanowire Epitaxy: Shape and Orientation Control", *Nano letters*, 6(2), 318-323.
- [92] Lombardi I., Hochbaum A.I., Yang P., Carraro C., Maboudian R., 2006, "Synthesis of high density, size controlled Si nanowire arrays via porous anodic alumina mask" *Chemistry of Materials*, 18(4), 988–991.
- [93] Yasasun B.T., Onel A.C., Aykac I.G., Gulgun M.A., Arslan L.C., (2018), "Effect of Ge layer thickness on the formation of Mn₅Ge₃ thin film on Ge/Si (111)", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 473, 348-354.
- [94] Chung S.W., Yu J.Y., Heath J.R., (2000), "Silicon nanowire devices", *Applied Physics Letters*, 76(15), 2068-2070.
- [95] Ross F.M., Wen C.Y., Kodambaka S., Wacaser B.A., Reuter M.C., Stach E.A., (2010), "The growth and characterization of Si and Ge nanowires grown from reactive metal catalysts", *Philosophical Magazine*, 90(35-36), 4769-4778.
- [96] Lensch-Falk J.L., Hemesath E.R., Perea D.E., Lauhon L.J., (2009), "Alternative catalysts for VSS growth of silicon and germanium nanowires", *Journal of Materials Chemistry*, 19(7), 849-857.
- [97] Kayes B.M., Filler M.A., Putnam M.C., Kelzenberg M.D., Lewis N.S., Atwater H.A., (2007), "Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas with Au and Cu catalysts", *Applied Physics Letters*, 91(10), 103110-103113.
- [98] Plante M.C., Garrett J., Ghosh S.C., Kruse P., Schriemer H., Hall T., LaPierre R.R., (2006), "The formation of supported monodisperse Au nanoparticles by UV/ozone oxidation process", *Applied Surface Science*, 253(4), 2348-2354.
- [99] Cui Y., Lauhon L.J., Gudiksen M.S., Wang J., Lieber C.M., (2001), "Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires", *Applied Physics Letters*, 78 (15), 2214-2216.
- [100] Sutter E.A., Sutter P.W., (2010), "Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops Used in Vapor–Liquid–Solid Growth of Semiconductor Nanowires", *ACS Nano*, 4(9), 4943-4947.

- [101] Sutter E., Sutter P., (2008), “Phase Diagram of Nanoscale Alloy Particles Used for Vapor–Liquid–Solid Growth of Semiconductor Nanowires”, *Nano Letters*, 8(2), 411-414.
- [102] Adhikari H., Marshall A., Goldthorpe I., Chidsey C., McIntyre P., (2007), “Metastability of Au–Ge Liquid Nanocatalysts: Ge Vapor–Liquid–Solid Nanowire Growth Far below the Bulk Eutectic Temperature”, *ACS Nano*, 1(5), 415-422.
- [103] Sutter E., Sutter P., (2011), “Formation and stabilization of single-crystalline metastable AuGe phases in Ge nanowires”, *Nanotechnology*, 22(29), 1-7.
- [104] Kim B.J., Tersoff J., Kodambaka S., Reuter M.C., Stach E.A., Ross F.M., (2008), “Kinetics of Individual Nucleation Events Observed in Nanoscale Vapor-Liquid-Solid Growth”, *Science*, 322(5904), 1070-1073.
- [105] Kryshnal A.P., Sukhov R.V., Minenkov A.A., (2012), “Journal of Alloys and Compounds”, 512(1), 311-315.
- [106] Chueh Y.L., Boswell C.N., Yuan C.W., Shin S.J., Takei K., Ho J.C., Ko H., Fan Z., Haller E., Chrzan D., Javey A., (2010), “Nanoscale Structural Engineering via Phase Segregation: Au-Ge System”, *Nano Letters*, 10(2), 393-397.
- [107] Ross F.M., Tersoff J., Reuter M.C., (2005), “Sawtooth Faceting in Silicon Nanowires”, *Physical Review Letters*, 95(14), 146104-146108.
- [108] Zakharov N.D., Werner P., Gerth G., Schubert L., Sokolov L., Gosele U., 2006, “Growth phenomena of Si and Si/Ge nanowires on Si (111) by molecular beam epitaxy”, *Journal of Crystal Growth*, 290(1), 6–10.
- [109] Hochbaum A.I., Fan R., He R., Yang P., (2005), “Controlled Growth of Si Nanowire Arrays for Device Integration”, *Nano Letters*, 5(3), 457-460.
- [110] Wu Y., Fan R., Yang P., 2002, “Block-by-Block Growth of Single-Crystalline Si/SiGe Superlattice Nanowires”, *Nano Letters*, 2(2), 83-86.
- [111] Marcus I.C., Berbezier I., Ronda A., Alonso M.I., Garriga M., Goñi A.R., Gomes E., Favre L., Delobbe A., Sudraud P., (2011), “In-plane epitaxial growth of self-assembled Ge nanowires on Si substrates patterned by a focused ion beam”, *Crystal Growth Design*, 11(7), 3190-3197.
- [112] Kim J.H., Moon S.R., Yoon H.S., Jung J.H., Kim Y., Chen Z.G., Zou J., Choi D.Y., Joyce H.J., Gao Q., Tan H.H., Jagadish C., (2012), “Taper-Free and Vertically Oriented Ge Nanowires on Ge/Si Substrates Grown by a Two-Temperature Process”, *Crystal Growth Design*, 12(1), 135-141.
- [113] Jung J.H., Yoon H.S., Kim Y.L., Song M.S., Kim Y., Chen Z.G., Zou J., Choi D.Y., Kang J.H., Joyce H.J., Gao Q., Tan H.H., Jagadish C., (2010), “Vertically oriented epitaxial germanium nanowires on silicon substrates using thin germanium buffer layers”, *Nanotechnology*, 21(29), 295602.

- [114] Gunji M., Thombare S.V., Hu S., McIntyre P.C., (2012), “Directed synthesis of germanium oxide nanowires by vapor-liquid-solid oxidation”, *Nanotechnology*, 23(38), 385603.
- [115] Zhang R.Q., Lifshitz Y., Lee S.T., (2003), “Oxide Assisted Growth of Semiconducting Nanowires”, *Advanced Materials*, 15, 635-640.
- [116] Wang N., Tang Y. H., Zhang Y.F., Lee C.S., Lee S.T., (1998), “Nucleation and growth of Si nanowires from silicon oxide”, *Physical Review B*, 58(24), R16024.
- [117] Kodambaka S., Tersoff J., Reuter M.C., Ross F.M., (2007), “Germanium nanowire growth below the eutectic temperature”, *Science*, 316(5825), 729-732.
- [118] Schmidt V., Gosele U., (2007), “Materials science. How nanowires grow”, *Science*, 316(5825), 698-699.
- [119] Yu L., Alet P.J., Picardi G., Cabarrocas P.R., (2009), “An in-plane Solid-Liquid-Solid growth mode for self-avoiding lateral silicon nanowires”, *Physical Review Letters*, 102(12), 125501.
- [120] Yu L., Cabarrocas P.R., (2010), “Growth mechanism and dynamics of in-plane solid-liquid-solid silicon nanowires”, *Physical Review B*, 81(8), 085323.
- [121] Ngo L.T., Almecija D., Sader J.E., (2006), “Ultimate-strength germanium nanowires”, *Nano Letters*, 6, 2964-2968.
- [122] Tuan H.Y., Lee D.C., Hanrath T., Korgel B.A., (2005), “Germanium nanowire synthesis: An example of solid-phase seeded growth with nickel nanocrystals”, *Chemistry of Materials*, 17(23), 5705-5711.
- [123] Liang N., (2015), “Silicon nanowires synthesized by VLS growth mode for gas sensing applications” *Doktora Tezi*, Rennes Üniversitesi.
- [124] Talin A., Hunter L., Léonard F., Rokad B., (2006), “Large area, dense silicon nanowire array chemical sensors”, *Applied Physics Letters*, 89(15), 153102.
- [125] Lin H.C., Lee M.H., Su C.J., Huang T.Y., Lee C.C., Yang Y.S., (2005), “A simple and low-cost method to fabricate TFTs with poly-Si nanowire channel”, *IEEE Electron Device Letters*, 26(9), 643-645.
- [126] Tang Y.H., Zhang Y.F., Wang N., Lee C.S., Han X.D., Bello I., Lee S.T., (1999), “Morphology of Si nanowires synthesized by high-temperature laser ablation”, *Journal of Applied Physics*, 85(11), 7981-7983.

- [127] Tang Y.H., Sham T.K., Jurgensen A., Hu Y.F., Lee C.S., Lee S.T., (2002), “Phosphorus-doped silicon nanowires studied by near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy”, *Applied Physics Letters*, 80(20), 3709-3711.
- [128] Cui Y., Duan X., Hu J., Lieber C.M., (2000), “Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(22), 5213-5216.
- [129] Kastner G., Gosele U., (2003), “Reduced critical thickness for relaxing heteroepitaxial films on compliant substrates”, *Applied Physics Letters*, 2003, 82(19), 3209-3211.
- [130] Web 1, (2016), <https://www.inredox.com/technology/si-nanowires>, (Erişim Tarihi: 10/09/2020).
- [131] Huang Z., Fang H., Zhu J., (2007), “Fabrication of silicon nanowire arrays with controlled diameter, length, and density”, *Advanced Materials*, 19(5), 744–748.
- [132] Sulka G.D., Zaraska L., Stepniowski W.J., (2011), “Anodic porous alumina as a template for nanofabrication”, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2. Baskı, 11. Bölüm, American Scientific Publishers.
- [133] Shimizu T., Xie T., Nishikawa J., Shingubara S., Senz S., Gösele U., (2007), “Synthesis of Vertical High-Density Epitaxial Si(100) Nanowire Arrays on a Si(100) Substrate Using an Anodic Aluminum Oxide Template”, *Advanced Materials*, 19(7), 917-920.
- [134] Braun M., (2014), “Magnetron Sputtering Technique”, 1. Baskı, Springer.
- [135] Web 2, (2018), <https://www.aemdeposition.com/sputtering-targets-news/dc-sputtering-vs-rf-sputtering.html>, (Erişim Tarihi: 11/09/2020).
- [136] Kirupakar B.R., Vishwanath B.A., Sree M.P., Deenadayala., (2016), “Vibrating Sample Magnetometer And Its Application In Characterisation Of Magnetic Property Of The Anti Cancer Drug Magnetic Microspheres”, *International Journal Of Pharmaceutics&Drug Analysis*, 4(5), 227–233.
- [137] Web 3, (1999), <https://www.leybold-shop.com/vc3-4-4-1.html>, (Erişim Tarihi: 15/09/2020).
- [138] Kwon J.H., Shahbaz H., Ahn J.J., (2014), “Advanced Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy for the Identification of Irradiated Food”, *American Laboratory*, 46(1), 1-4.
- [139] Özkan T.O., Yörücü H., (1986), “Taramalı Elektron Mikroskobu Laboratuvar Çalışmaları”, TÜBİTAK-MAM.
- [140] Huebschen G., Altpeter I., Tschuncky R., Herrmann H.G., (2016), “Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for

materials characterization”, Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, 1. Baskı, Woodhead Publishing, 17-43.

- [141] Web 4, (2007), https://mmrc.caltech.edu/SS_XPS/XPS_PPT/XPS_Slides.pdf, (Erişim Tarihi: 10/10/2020).
- [142] Kittel C., (2004), “Introduction to Solid State Physics”, 8. Baskı, Wiley.
- [143] Web 5, (2000), <https://www.rigaku.com/techniques/x-ray-diffraction-xrd>, (Erişim Tarihi: 10/10/2020).
- [144] Morgunov R., Farle M., Passacantando M., Ottaviano L., Kazakova O., (2008), “Electron spin resonance and microwave magnetoresistance in Ge :Mn thin films”, Physical Review B, 78(4), 045206-045215.
- [145] Web 6, (2005), <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/epitaksi-epitaxy.html>, (Erişim Tarihi: 18/10/2020).
- [146] Lungu G.A., Stoflea L.E., Tanase L.C., Bucur I.C., Radutoiu N., Vasiliu F., Mercioniu I., Kuncser V., Teodorescu C.M., (2014), “Room Temperature Ferromagnetic Mn:Ge(001)”, Materials, 7(1), 106-129.
- [147] Padova P., Mariot J.M., Favre L., Berbezier I., Olivieri B., Perfetti P., Quaresima C., Ottaviani C., Taleb-Ibrahimi A., Le Fevre P., Bertran F., Heckmann O., Richter M.C., Ndiaye W., D'Orazio F., Lucari F., Cacho C.M., Hricovini K., (2011), “Mn₅Ge₃ films grown on Ge(111)-c(2x8)”, Surface Science, 605(5-6), 638-643.
- [148] Shukla A.K., Kruger P., Dhaka R.S., Sayago D.I., Horn K., Barman S.R., (2007), “Understanding the 2p core-level spectra of manganese: Photoelectron spectroscopy experiments and Anderson impurity model calculations”, Physical Review B, 75(23), 235419.
- [149] Sangaletti L., Drera G., Magnano E., Bondino F., Cepek C., Sepe A., Goldoni A., (2010), “Atomic approach to core-level spectroscopy of delocalized systems: Case of ferromagnetic metallic Mn₅Ge₃”, Physical Review B, 81(8), 085204-085210.
- [150] Jain A., Jamet M., Barski A., Devillers T., Yu I.S., Porret C., Bayle-Guillevaud P., Favre-Nicolin V., Gambarelli S., Maurel V., Desfonds G., Jacquot J.F., Tardif S., (2011), “Structure and magnetism of Ge₃Mn₅ clusters”, Journal of Applied Physics, 109(1), 013911-013916.
- [151] Tosun O., Salehi-Fashami M., Balasubramanian B., Skomski R., Sellmyer D.J., Hadjipanayis G.C., (2018), “Structure and Magnetism of Mn₅Ge₃ Nanoparticles”, Nanomaterials, 8(4), 241-251.
- [152] Gutierrez-Naranjo D., Holguin-Momaca J.T., Solis-Canto O.O., Gupta P., Poddar P., Magana F.E., Olive-Mendez S.F., (2018), “Polycrystalline MnGe₂ thin films on InAs(001) substrates”, Thin Solid Films, 657, 38-41.

- [153] Yamada N., Maeda K., Usami Y., Ohoyama T., (1986), “Magnetic-Properties of Intermetallic Compound $Mn_{11}Ge_8$ ”, Journal of the Physical Society of Japan, 55(11), 3721-3724.
- [154] Moriya R., Sawano K., Hoshi Y., Masubuchi S., Shiraki Y., Wild A., Neumann C., Abstreiter G., Bougeard D., Koga T., Machida T., (2014), “Cubic Rashba spin-orbit interaction of a two-dimensional hole gas in a strained-Ge/SiGe quantum well”, Physical Review Letters, 113(8), 086601-086606.
- [155] Siddiqui S., Galatage R., Zhao W., Muthinti G.R., Fronheiser J., Srinivasan P., Triyoso D.H., Sporer R., Jagannathan H., Haran B., Knorr A., (2020), “High quality interfacial layer formation for $Si_{0.75}Ge_{0.25}$ (100) high-k metal gate stack”, Microelectronic Engineering, 223,111219.
- [156] Patibandla S., Pramanik S., Bandyopadhyaya S., Tepper G.C., (2006), "Spin relaxation in a germanium nanowire", Journal of Applied Physics, 100(4), 044303-044309.
- [157] Zhang S.X., Dayeh S.A., Li Y., Crooker S.A., Smith D.L., Picraux S.T., (2013), "Electrical Spin Injection and Detection in Silicon Nanowires through Oxide Tunnel Barriers", Nano Letters, 13(2), 430-435.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Aykac I.G., Ozdemir O., Taner C., Arslan L.C., (2020), “Formation and Magnetic Interaction of Si/MnGe Core/Shell Nanowire Arrays”, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 1-7.

Aykaç İ.G., Önel A.C., Yaşasun B.T, Arslan L.Ç., (2020), “Magnetic properties of Mn doped crystalline and amorphous Ge thin films grown on Si(111)”, Turkish Journal of Physics 44 (1), 67-76.