

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa AKYOL

**GEÇİŞ METALİ Dy KATKILI $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL
VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GEÇİŞ METALİ Dy KATKILI $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL
VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Mustafa AKYOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 11/08/2011 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Zehra YEĞİNGİL
ÜYE

.....
Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR
ÜYE

.....
Doç. Dr Mustafa TOPAKSU
ÜYE

.....
Yrd. Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL
İKİNCİ DANIŞMAN

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2010YL53

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GEÇİŞ METALİ Dy KATKILI $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Mustafa AKYOL

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman :Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ

Yıl: 2011, **Sayfa:** 189

Jüri :Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ

:Prof. Dr. Zehra YEĞİNGİL

:Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR

:Doç. Dr. Mustafa TOPAKSU

:Yrd. Doç. Dr. Ahmet EKİCİBİL (İkinci Danışman)

Bu çalışmada $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) seyreltilmiş manyetik yarı iletkenler katıhal tepkime yöntemi ile sentezlendi. Numunelerin yapısal ve manyetik özellikleri, X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX), Histeresis, Sıcaklığa bağlı Manyetizasyon ve A.C. Duygunluk ölçüm teknikleri kullanılarak çalışıldı. SEM sonuçları Dy iyonlarının ZnO yapısı içerisinde herhangi bir problem olmadan yerleştiğini göstermektedir. Numunelerin tanecikleri birbirleriyle iyi bir şekilde bağlanmış ve sıkı paketlenmiştir. Numunelerin XRD ve EDX spektrumlarından katılamanın ZnO'un hegzagonal-wurtzite yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmadığı sonucu çıkarıldı. 10 ve 300 K sıcaklıklarında yapılan histeresis ölçümlerinden tüm numunelerin paramanyetik fazda olduğu gözlemlendi. Dy katkı miktarı arttıkça manyetizasyon değeri de artmaktadır. Bu durum paramanyetizmaya ek olarak, ZnO'ya katılan Dy miktarının artması ile aşırı Dy'den dolayı Dy çökeltilerinin paramanyetizmaya katkıda bulunmaktadır. Bu durumu, 10 Oe A.C. manyetik alan altında ölçülen sıcaklığa karşı A.C. duyunluğun eğilimi de desteklemektedir. Ters duyunluğun sıcaklığa bağlılığından numunelerde antiferromanyetik etkinin olduğu görüldü. Fakat ters manyetik duyunluğun sıcaklığa bağlılığından örneklerin hepsinde tipik bir Curie-Weiss davranışı olduğu gözlemlendi. Bu eğrilerin doğrusal kısımlarının uzantıları Weiss sıcaklık (Q) değerini vermektedir. Q'nun negatif değerleri Dy katkılı örneklerde antiferromanyetik etkileşimin olduğunu göstermektedir. Dy katkı miktarı arttıkça antiferromanyetik etkileşim düzenli bir şekilde azalmaktadır.

Anahtar Kelimeler: ZnO, XRD, Seyreltilmiş Manyetik Yarı İletkenler, Manyetik histeresis, A.C.-Duygunluk

ABSTRACT

MSc THESIS

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF TRANSITION METAL Dy SUBSTITUTED $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ COMPOUNDS

Mustafa AKYOL

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor :Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ

Year: 2011, **Pages:** 189

Jury :Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ

:Prof. Dr. Zehra YEĞİNGİL

:Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR

:Assoc. Prof. Dr. Mustafa TOPAKSU

:Asst. Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL (Co-Advisor)

In this study, $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) diluted magnetic semiconductors were synthesized by the solid state reaction method. The structural and magnetic properties of the samples have been studied by using the X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray spectroscopy (EDX), Hysteresis, Magnetization and A.C. Susceptibility techniques. The SEM results clearly demonstrate that Dy ions integrate into the ZnO structure without any problem. The grains of the samples are very well connected to each other and tightly packed. From the XRD and EDX spectra of the samples, it has been concluded that the doping causes no change in the hexagonal wurtzite structure of ZnO. Paramagnetism has been observed for all the samples at temperatures between 10 K and 300 K. Magnetizations increase gradually with increasing Dy concentration; indicating that the doping of Dy in ZnO causes a paramagnetic contribution, increasing with Dy amount. The trend of the A.C-susceptibility (χ) versus temperature curves, measured under an A.C-magnetic field of 10 Oe, also support our conclusion about the paramagnetic contribution. But, from the temperature variations of the inverse magnetic susceptibility of all the samples, a typical Curie-Weiss behavior is observed. The fit of the linear portion to the Curie-Weiss relation of the curves give negative Weiss temperature (Q). The negative values of Q indicate antiferromagnetic interactions in the Dy substituted samples. However, the antiferromagnetic interactions decrease gradually with increasing Dy concentration.

Key Words: ZnO, XRD, Diluted Magnetic Semiconductor, Magnetic hysteresis, AC-Susceptibility

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimime başladığım ilk andan itibaren tanıma fırsatı bularak fiziğe olan ilgimi arttıran ve Yüksek Lisans Tez Çalışmam süresince yönlendirici fikirleri ile bana daima yol göstererek yaptığı bilimsel katkısının yanı sıra engin fikir ve yorumlarıyla da her konuda gelişimimi sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ'a sonsuz teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Yine Lisans eğitimim sırasında tanıma fırsatı bulduğum ve Yüksek Lisans Tez Çalışmam sırasında bilgi ve deneyimini bana aktaran, her zaman yanımda olarak yönlendirici ve olumlu katkılarıyla gelişimimi sağlayan, her türlü desteğini büyük bir özveri ile bana sunan hocam, Sayın Yrd. Doç Dr. Ahmet EKİCİBİL'e en kalbi duygularıyla teşekkür ediyorum.

Tez çalışmamda hazırlamış olduğum numunelerin manyetik ölçümlerini yapmak için laboratuvar imkânlarıyla destek olan ve analizler süresince beni laboratuvarına kabul eden Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji Laboratuvarı yöneticisi Sayın Prof. Dr. Tezer FIRAT'a teşekkürler.

Tez çalışmam da kullandığım numunelerin elde edilmesi için yardımlarını, bilgisini ve deneyimini esirgemeyen ve çalışmalarım süresince her türlü desteği veren değerli hocam Arş. Gör. Selda KILIÇ ÇETİN'e teşekkür ederim.

Malzeme Üretme ve Araştırma Laboratuvarında birlikte çalıştığım ve sürekli yanımda olarak beni motive eden çok değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Ali Osman AYAŞ'a ve Arş. Gör. Gönül AKÇA'ya teşekkür ederim. Ayrıca grup arkadaşlarımdan Dr. Gökmen BULUN ve Sultan DEMİRDİŞ'e teşekkür ederim.

Yüksek Lisans Tez Çalışmalarım esnasında maddi destek veren Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: 2010YL53) ve Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Personeline teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında olduğu gibi eğitimim boyunca da her zaman bana destek olan canım annem Şükran AKYOL'a, babam Mehmet AKYOL'a, ağabeylerim Musa, Gökhan, Ahmet ve canım ablam Dilek AKYOL'a teşekkürler...

Her zaman yanımda olan çok değerli dostlarım Çevre Mühendisi Baha AKYÜZ'e ve Arş. Gör. İlker KEFE'ye teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
TABLolar DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Katı Cisimler ve Kristal Yapıları.....	1
1.2. İlkel Örgü Hücresi.....	3
1.3. Birim Hücre.....	3
1.4. Temel Bravais Yapı Türleri.....	5
1.4.1. Basit Kübik Yapı (sc).....	5
1.4.2. Hacim Merkezli Kübik Yapı (bcc).....	6
1.4.3. Yüzey Merkezli Kübik Yapı (fcc).....	6
1.4.4. Taban Merkezli Yapı (A,B veya C).....	7
1.5. Kristal Düzlemlerinin Belirlenmesi.....	8
1.6. Bazı Kristal Yapılar.....	10
1.6.1. Sodyum Klorür Yapısı (NaCl).....	10
1.6.2. Sezyum Klorür Yapısı (CsCl).....	11
1.6.3. Elmas Yapısı.....	11
1.6.4. Kübik Çinko Sülfid Yapısı (ZnS).....	12
1.6.5. Hekzagonal (Sıkı Paket) Yapı (hcp).....	13
1.7. Kristallerin Elektriksel Özellikleri.....	15
1.7.1. Serbest Elektron Gazı Kuramı.....	15
1.7.2. Fermi Düzeyi, Fermi Enerjisi ve Fermi Sıcaklığı.....	17
1.8. Geçiş Metalleri ve Genel Özellikleri.....	17
1.9. Lantanitler.....	20
1.10. Elektriksel İletkenlik.....	22
1.10.1. Katılarda Bant Oluşumu.....	22

1.10.2. Yasak Enerji Aralığı.....	23
1.11. Yarı İletkenler.....	24
1.12. Yarı İletken Türleri	25
1.12.1. Saf Yarı İletkenler	25
1.12.2. Katkılı Yarı İletkenler.....	25
1.13. Bileşik Yarı İletkenler.....	26
1.13.1. Çinko Oksit Bileşik Yarı İletkenin Temel Özellikleri.....	27
1.13.2. Çinko Oksit Bileşiğinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	28
1.13.3. Çinko Oksit Bileşik Yarı İletkenin Kristal Yapısı	29
1.13.3.1. Kaya Tuzu Yapısı.....	29
1.13.3.2. Zinc-Blende Yapısı	30
1.13.3.3. Wurtzite Yapısı	30
1.14. Manyetizma	32
1.14.1. Diyamanyetizma.....	33
1.14.2. Paramanyetizma	35
1.14.3. Ferromanyetizma.....	36
1.14.4. Antiferromanyetizma.....	37
1.14.5. Ferrimanyetizma.....	39
1.15. Curie Sıcaklığı ve Curie-Weiss Yasası.....	40
1.16. Ferromanyetik Malzemelerdeki Manyetik Bölgeler (Domenler)	42
1.17. Manyetik Döngü (Histerisis)	43
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	45
2.1. 3d -Geçiş Metalleri İle Elde Edilen Çinko Oksit Bileşikli Çalışmalar ...	45
2.2. 4f -Lantanit Metalleri İle Elde Edilen Çinko Oksit Bileşikli Çalışmalar	85
3. MATERYAL VE METOD	105
3.1. Giriş	105
3.2. Katıhal Tepkime Yöntemi.....	105
3.3. Örneklerin Hazırlanması.....	106
3.3.1. Toz Örneklerin Hazırlanması.....	107
3.3.2. Toz Karışımların Öğütülmesi	108
3.3.3. Toz Karışımların Kalsinasyonu	109
3.3.4. Toz Karışımların Preslenmesi.....	109

3.3.5. Sinterleme İşlemi	109
3.4. Yapısal Analizler	109
3.4.1. X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD)	110
3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	113
3.4.3. Enerji Saçılımlı X-Işınları Spektrometresi (EDX)	116
3.5. Manyetizasyon Ölçümleri	117
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	121
4.1. Giriş.....	121
4.2. Yapısal Analizler	121
4.2.1. XRD Analizi Sonuçları.....	121
4.2.2. SEM Analizi Sonuçları	130
4.2.3. EDX Analizi Sonuçları	138
4.3. Manyetik Analizler	141
4.3.1. M-H (Histeresis) Analizi Sonuçları	142
4.3.2. M-T (FC ve ZFC) Analizi Sonuçları	151
4.3.3. A.C. Duygunluk Analizi Sonuçları.....	159
4.3.4. (1/χ-T) Analiz Sonuçları	163
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	171
5.1. Sonuçlar.....	171
5.1.1. Yapısal Sonuçları	171
5.1.1.1. XRD Analizi Sonuçları.....	171
5.1.1.2. SEM Analizi Sonuçları.....	173
5.1.1.3. EDX Analizi Sonuçları	173
5.1.2. Manyetik Sonuçlar	173
5.1.2.1. M-H Analizi Sonuçları	173
5.1.2.2. M-T Analizi Sonuçları.....	175
5.1.2.3. A.C. Duygunluk Analizi Sonuçları	178
5.1.2.4. (1/χ-T) Analizi Sonuçları.....	179
5.2. Öneriler.....	181
KAYNAKLAR.....	183
ÖZGEÇMİŞ	189

TABLolar DİZİNİ**SAYFA**

Tablo 1.1.	Kristal sistemleri için örgü tiplerinin birim hücreleri.....	4
Tablo 1.2.	Kristal örgü vektörleri ve aralarındaki açıların ilişkisi.....	7
Tablo 1.3.	Doğada sodyum klorür yapısında bulunan bazı kristaller	11
Tablo 1.4.	Doğada sezyum klorür yapısında bulunan bazı kristaller	11
Tablo 1.5.	Kübik çinko sülfid yapısında bulunan bazı kristaller.....	13
Tablo 1.6.	Geçiş metallerinin yükseltgenme basamakları.....	19
Tablo 1.7.	Lantanit metallerinin bazı özellikleri	21
Tablo 1.8.	Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300 K)	27
Tablo 1.9.	Saf ZnO bileşiğinin özellikleri.....	32
Tablo 2.1.	Farklı konsantrasyondaki $Zn_{1-x}Ni_xO$ 'nun XRD analizinden elde edilen örgü sabitleri.....	61
Tablo 2.2.	110 nm kalınlığındaki $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin elektriksel ve manyetik özellikleri.....	68
Tablo 3.1.	Başlangıç karışımları oluşturmak için kullanılan bileşiklerin isimleri, kimyasal formülleri ve molekül kütleleri.....	108
Tablo 3.2.	Farklı Dy konsantrasyonunda hazırlanan $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ bileşiğinin kodu, bileşik formülleri ve kullanılan ZnO ve Dy_2O_3 bileşik miktarları.....	108
Tablo 4.1.	$Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşiklerinin yapısal değerleri.....	127
Tablo 4.2.	$Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşikleri için hesaplanan ortalama parçacık boyutu ve örgü düzlemleri arasındaki uzaklık.....	129
Tablo 4.3.	$Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşikleri için yapılan SEM analizi ile elde edilen tanecik boyutları	132
Tablo 4.4.	$Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşiklerindeki Zn, Dy ve O element ve atomik yüzdeler	139
Tablo 4.5.	$Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşiklerinin sıcaklık sabiti, Curie sabit ve etkin manyetik moment değerleri.....	164

Tablo 4.6. ^{2S+1}L terimin kod harfleri ve bunlara karşılık toplam açısal momentumları	165
---	-----

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. a) Kristal yapı, b) Amorf yapı.....	1
Şekil 1.2. a) Örgü, b) Baz, c) Kristal yapı.....	2
Şekil 1.3. a) Kristal içindeki örgü vektörlerinin gösterimi, b) Kristalin birim vektörleri arasındaki açılar	2
Şekil 1.4. İlkel örgü hücreleri	3
Şekil 1.5. Kristal yapıdaki birim hücre	3
Şekil 1.6. Kristal sistemleri için örgü tiplerinin birim hücreleri, Bravais hücreleri	5
Şekil 1.7. Basit kübik yapı	6
Şekil 1.8. Hacim merkezli kübik yapı.....	6
Şekil 1.9. Yüzey merkezli kübik yapı.....	7
Şekil 1.10. Kübik kristallerdeki bazı düzlemler	8
Şekil 1.11. Sodyum klorür yapısı	10
Şekil 1.12. Sezyum klorür yapısı.....	11
Şekil 1.13. Elmas yapısı.....	12
Şekil 1.14. Çinko sülfür yapısı	13
Şekil 1.15. Hegzagonal yapı.....	13
Şekil 1.16. Hekzagonal sıkı paket yapı.....	14
Şekil 1.17. Bakır atomu yörüngesindeki elektron dağılımı.....	15
Şekil 1.18. Atomlar arası uzaklığın değişmesine bağlı olarak enerji bantlarının oluşması	23
Şekil 1.19. Maddelerin iletkenlikleri ve yasak enerji aralıkları	24
Şekil 1.20. N ve P-tipi yarı iletkenler	26
Şekil 1.21. ZnO'nun kristal yapısı.....	29
Şekil 1.22. Zinc-blende yapısı	30
Şekil 1.23. Wurtzite kristal yapı	31
Şekil 1.24. Akım taşıyan bir halkanın manyetik momenti.....	33
Şekil 1.25. Diamanyetik malzemedeki atomlar.....	34
Şekil 1.26. Diamanyetik bir malzemenin M-H grafiği	34

Şekil 1.27. Paramanyetik malzemedeki atomların dizilimi	35
Şekil 1.28. Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği	36
Şekil 1.29. Ferromanyetik malzemedeki atomların dizilimi	37
Şekil 1.30. Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği	37
Şekil 1.31. Antiferromanyetik malzemedeki atomlar	38
Şekil 1.32. Antiferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği	39
Şekil 1.33. Ferrimanyetik malzemelerdeki atomların manyetik momentlerinin dizilimi.....	39
Şekil 1.34. Ferrimanyetik bir malzemenin M-H grafiği	40
Şekil 1.35. Malzemenin kritik Curie sıcaklığındaki davranış	41
Şekil 1.36. Malzemenin kritik Neel ve Curie sıcaklıklarındaki geçişler	42
Şekil 1.37. Ferromanyetik bir malzemedeki manyetik bölgeler.....	43
Şekil 1.38. Manyetik döngü (histeresis).....	44
Şekil 2.1. Saf ve Co katkılı ZnO bileşiklerinin XRD analizleri	46
Şekil 2.2. Co katkılı ZnO bileşiklerinin M-H ölçümleri	46
Şekil 2.3. Co katkılı ZnO bileşiklerinin 1000 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı duyunluk ölçümü.....	47
Şekil 2.4. Farklı ortamlarda sinterlenen/tavlanan $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ bulk örneklerinin oda sıcaklığındaki M-H ölçümleri.....	49
Şekil 2.5. a) Yalnızca sinterlenen ve b) havalı ortamda, c) havasız ortamda, d) Ar/H ₂ 'li ortamda tavlanan $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ bulk örneklerinin XRD ölçümleri.....	49
Şekil 2.6. a) 500°C'de, b) 600°C'de ve c) 700°C'de Ar/H ₂ 'li ortamda tavlanan $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ bulk örneklerinin XRD ölçümleri.....	51
Şekil 2.7. $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ ince filminin HRTEM fotoğrafı, (iç kısım) seçilen bölgedeki elektron kırınım deseni	52
Şekil 2.8. a) 15K sıcaklığında ölçülen M-H histeresis döngüsü, b) 1000 Oe'lik manyetik alandaki M-T ölçümü	53
Şekil 2.9. $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ ince filmlerinin 100, 1000 ve 2000 Oe'lik alanda ZFC (açık renkli belirteçler) ve FC (koyu renkli belirteçler) ölçüm eğrileri (iç kısım) 100 Oe'lik alandaki büyütülmüş ZFC ve FC ölçümleri	54

Şekil 2.10. % 3 Co katkılı ZnO kristali için XRD ölçümü	55
Şekil 2.11. a) 5K, b) 300K sıcaklığında ölçülen M-H histerisis ölçümleri.....	55
Şekil 2.12. %1, 2, 3, 5, 8, 10, 15 ve 20 oranında Ni ²⁺ katkılı ZnO:Ni ²⁺ örneklerinin XRD ölçümleri	56
Şekil 2.13. a) RNi1, b) RNi2, c) RNi4, d) RNi6, e) RNi8 örneklerinin TEM fotoğrafları, f) RNi1 örneği için temsili SAED örgüsü, g)RNi1, h) RNi8 örnekleri için ZnO:Ni nanoparçacıklarının temsili HRTEM fotoğrafları	57
Şekil 2.14. RNi2 örnekleri için EDX ölçümü	58
Şekil 2.15. Oda sıcaklığında ölçülen a)RNi2, b) RNi4, c) RNi6 ve d) RNi8 örnekleri için M-H ölçümleri.....	59
Şekil 2.16. Zn _{0,99} Ni _{0,01} O örneği için TEM fotoğrafı.....	60
Şekil 2.17. Zn _{1-x} Ni _x O (x ≤ 0.05) örnekleri için XRD ölçümleri.....	61
Şekil 2.18. a) x ≤ 0.02, b) x = 0.05 konsantrasyonlu Zn _{1-x} Ni _x O örnekleri için M-H ölçümleri.....	62
Şekil 2.19. a) Zn _{1-x} Ni _x O nanoçubukların TEM fotoğrafı, b) tek bir Zn _{1-x} Ni _x O nanoçubuğu HRTEM fotoğrafı, c) saf ZnO örneğinin TEM fotoğrafı ve d) saf ZnO örneğinin HRTEM fotoğrafı	64
Şekil 2.20. a) % 2.5 Ni katkılı ZnO örneğinin SEM fotoğrafı, b) bu orandaki örneğin EDS ölçümü, c) % 5 Ni katkılı ZnO örneğinin SEM fotoğrafı, d) bu orandaki örneğin EDS ölçümü, e) % 10 Ni katkılı ZnO örneğinin SEM fotoğrafı, f) bu orandaki örneğin EDS ölçümü.....	65
Şekil 2.21. Farklı konsantrasyonlardaki Zn _{1-x} Ni _x O nanoçubuklar için 300 K sıcaklığında yapılan M-H ölçümü	66
Şekil 2.22. %4 Ni katkılı ZnO ince filminin AES ölçümü.....	67
Şekil 2.23. 110 nm kalınlığındaki filmlerin Ni konsantrasyonuna bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu ve öz direnç grafiği	67
Şekil 2.24. a) 500°C , b) 900°C de sinterlenen %1 Mn katkılı ZnO bileşiklerinin XRD ölçümleri	69

Şekil 2.25. 500°C ve 900°C de sinterlenen %1 Mn katkılı ZnO bileşiklerinin M-T analiz ölçümleri, iç kısım: 300K sıcaklığında M-H analiz ölçümleri.....	70
Şekil 2.26. 500 Oe manyetik alan altında %1 Mn katkılı ZnO bileşiklerinin M-T (ZFC ve FC) analiz ölçümleri, iç kısım: boşlukta ve havalı ortamda M-H analiz ölçümleri	71
Şekil 2.27. 500°C'de sinterlenen ve farklı sıcaklıklarda tavlanan % 1 Mn katkılı ZnMnO örneklerinin 300K sıcaklığında M-H ölçümleri	72
Şekil 2.28. Zn _{0,95} Mn _{0,05} O poli-kristal tozları için 5K sıcaklığında M-H ölçümü, iç kısım: 1000 Oe manyetik alan ve 5K sıcaklığında Mn konsantrasyonuna bağlı manyetizasyon grafiği	73
Şekil 2.29. Üç farklı konsantrasyondaki Zn _{1-x} Mn _x O örneklerin 1000 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı ters duygunluk ölçümleri.....	74
Şekil 2.30. Zn _{1-x} Mn _x O (0.00≤x≤0.25) toz örneklerinin XRD ölçümleri	75
Şekil 2.31. Farklı konsantrasyonlardaki Zn _{1-x} Mn _x O (0.00≤x≤0.25) toz örneklerinin 30-38° bölgesindeki XRD ölçümlerinin kıyaslanması	76
Şekil 2.32. Zn _{0,8} Mn _{0,2} O nanotellerinin 2 farklı bölgesindeki TEM fotoğrafları	76
Şekil 2.33. Zn _{1-x} Mn _x O (x = 0.1, 0.2 ve 0.25) toz örneklerinin M-T ölçümleri, iç kısım: Zn _{0,8} Mn _{0,2} O ve Zn _{0,75} Mn _{0,25} O toz örneklerinin ters duygunluk ölçümleri.....	77
Şekil 2.34. Kobalt miktarına bağlı olarak örgü parametreleri ve ortalama parçacık boyutunun değişimi	79
Şekil 2.35. Farklı konsantrasyondaki örneklerin ZFC ve FC durumlarındaki M-T eğrileri.....	80
Şekil 2.36. Kobalt miktarına bağlı olarak bloklama sıcaklığı ve etkin manyetik anizotropi sabiti değişimi.....	81
Şekil 2.37. Farklı konsantrasyonlardaki örneklerin 300K sıcaklığında M-H ölçümleri, iç kısım: Co miktarına bağlı olarak doyum mıknatıslanma değişimi	81
Şekil 2.38. a) Mn-Zn, b) Co-Zn katı asetat çözeltilerinin TGA ölçümleri	82
Şekil 2.39. Zn _{0,8} Co _{0,2} O için farklı sıcaklık ve ortamlardaki XRD ölçümleri.....	84

Şekil 2.40. a) Farklı ortamlarda sentezlenen $Zn_{0,8}Co_{0,2}O$ için manyetik ac duyunluk, b) $Zn_{1-x}Co_xO$ örnekleri için manyetik ters duyunluk ölçümleri.....	84
Şekil 2.41. a) ZnO, b) ZnO:Eu ³⁺ nanotozlarının XRD ölçümleri.....	85
Şekil 2.42. a) ZnO:Eu ³⁺ nanoparçacıkların TEM fotoğrafları, b) PSD dağılımı.....	86
Şekil 2.43. a) 300°C'de tortulaştırdıkları, b) 360°C, c) 420°C ve d) 480°C'de tavladıkları ZnO:Dy filmlerinin AFM ölçümleri	88
Şekil 2.44. 300°C'de cam tabaka üzerine depolanan ve farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnO:Dy filmlerinin elektriksel direnç, taşıyıcı yoğunluğu ve Hall mobilitesi ölçümleri	89
Şekil 2.45. a) Tavlama sıcaklığının ve Tb akısının doyum mıknatıslanmasına karşı değişimi, b) 823K sıcaklığında tavlanan cm ² başına 5x10 ¹⁵ Tb atomunun bulunduğu örneklerin 300K sıcaklığında ölçülen M-H histeresis döngüsü, iç kısım: 100 Oe manyetik alanda ZFC ve FC ölçümleri.....	91
Şekil 2.46. Al ₂ O ₃ üzerinde büyütülen farklı katkılama oranlarındaki ZnO filmlerinin MR ölçümleri.....	92
Şekil 2.47. %0.1 Nd katkılı ZnO filminin MFM ölçümü	93
Şekil 2.48. a) %4 Er katkılı ZnO filminin oda sıcaklığında ölçülen M-H eğrisi, b) farklı Er katkılı filmlerin oda sıcaklığında ölçülen M-H eğrileri.....	94
Şekil 2.49. %4 Er katkılı ZnO filminin 5000 Oe manyetik alan altındaki M-T ölçümü	95
Şekil 2.50. %4 Er katkılı ZnO filmlerinde O ₂ akış oranının M _s üzerine etkisi	96
Şekil 2.51. Farklı tavlama sıcaklığındaki örneklerin örgü parametreleri değişimi ...	97
Şekil 2.52. a) Örnek-1, b) örnek-3 ve c) örnek-4'ün χ -T ölçümleri	99
Şekil 2.53. Örnek-1, 3 ve 4'ün sıcaklığa karşı P _{etk} grafikleri.....	99
Şekil 2.54. En az (A) ve en fazla (F) Ni katkılı Zn _{1-x} Ni _x O örneklerinin SEM ve EDX analizleri.....	100
Şekil 2.55. Farklı konsantrasyonlarda Ni katkılı Zn _{1-x} Ni _x O örneklerinin XRD analiz ölçümleri.....	101

Şekil 2.56. Farklı konsantrasyonlarda Ni katkı ZnO örneklerinin oda sıcaklığında ölçülen M-H eğrileri	102
Şekil 2.57. Farklı konsantrasyonlarda Ni katkı $Zn_{1-x}Ni_xO$ örneklerinin 100 Oe manyetik alan altında ölçülen sıcaklığa karşı mıknatıslanma eğrileri...	102
Şekil 2.58. Farklı konsantrasyonlarda Ni katkı $Zn_{1-x}Ni_xO$ örneklerinin 100 Oe manyetik alan altında ölçülen sıcaklığa karşı duygunluk eğrileri.....	103
Şekil 3.1. X Işını Toz Difraktometresi.....	111
Şekil 3.2. X-ışını kırınımı.....	112
Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını mikro analizi (EDX).....	114
Şekil 3.4. Taramalı elektron mikroskobunun iç yapısı	116
Şekil 3.5. Bir atomdaki elektronun uyarılması ve yayılan radyasyon	117
Şekil 3.6. Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS).....	118
Şekil 3.7. a) Farklı tipteki örnek tutucular, b) Prob, c) Probun iç yapısı ve d) PPMS tankının yan kesiti	120
Şekil 3.8. Konuma bağlı çıkış gerilimi	120
Şekil 4.1. Katkısız ZnO'ya ait XRD grafiği.....	122
Şekil 4.2. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin XRD kırınım deseni.	123
Şekil 4.3. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin XRD kırınım deseni	123
Şekil 4.4. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin XRD kırınım deseni	124
Şekil 4.5. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin XRD kırınım deseni	124
Şekil 4.6. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin XRD kırınım deseni	125
Şekil 4.7. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin XRD kırınım deseni	125
Şekil 4.8. İç içe geçmiş iki hegzagonal yapı	126
Şekil 4.9. XRD deseninden FWHM gösterimi	128
Şekil 4.10. Konsantrasyona bağlı parçacık boyutu grafiği	129
Şekil 4.11. Konsantrasyona bağlı örgü düzlemleri arasındaki uzaklık grafiği.....	130
Şekil 4.12. a-b) $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin SEM fotoğrafları.....	133
Şekil 4.13. a-b) $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin SEM fotoğrafları.....	134
Şekil 4.14. a-b) $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin SEM fotoğrafları.....	135
Şekil 4.15. a-b) $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin SEM fotoğrafları.....	137

Şekil 4.16. a-b) $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin SEM fotoğrafları.....	137
Şekil 4.17. a-b) $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin SEM fotoğrafları.....	138
Şekil 4.18. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin EDX spektrumu	139
Şekil 4.19. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin EDX spektrumu	140
Şekil 4.20. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin EDX spektrumu	140
Şekil 4.21. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin EDX spektrumu	140
Şekil 4.22. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin EDX spektrumu	141
Şekil 4.23. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin EDX spektrumu	141
Şekil 4.24. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin 10K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.....	143
Şekil 4.25. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin 10K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.....	144
Şekil 4.26. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin 10K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.....	144
Şekil 4.27. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin 10K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.....	145
Şekil 4.28. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin 10K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.....	145
Şekil 4.29. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin 10K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.....	146
Şekil 4.30. 10K sıcaklığında konsantrasyona bağlı manyetizasyon grafiği.....	147
Şekil 4.31. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin 300K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.....	147
Şekil 4.32. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin 300K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.....	148
Şekil 4.33. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin 300K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.....	148
Şekil 4.34. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin 300K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.....	149
Şekil 4.35. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin 300K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.....	149
Şekil 4.36. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin 300K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.....	150
Şekil 4.37. 300K sıcaklığında konsantrasyona bağlı manyetizasyon grafiği.....	151
Şekil 4.38. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin 100Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi	152
Şekil 4.39. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin 100Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi	152
Şekil 4.40. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin 100Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi	153
Şekil 4.41. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin 100Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi	153

Şekil 4.42. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin 100Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi	154
Şekil 4.43. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin 100Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi	154
Şekil 4.44. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin 500Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi	155
Şekil 4.45. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin 500Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi	155
Şekil 4.46. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin 500Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi	156
Şekil 4.47. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin 500Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi	156
Şekil 4.48. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin 500Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi	157
Şekil 4.49. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin 500Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi	157
Şekil 4.50. FC durumunda konsantrasyona bağlı maksimum mıknatıslanma grafiği	158
Şekil 4.51. ZFC durumunda konsantrasyona bağlı maksimum mıknatıslanma grafiği	159
Şekil 4.52. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı A.C. duyunluk eğrisi.....	160
Şekil 4.53. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı A.C. duyunluk eğrisi.....	160
Şekil 4.54. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı A.C. duyunluk eğrisi.....	161
Şekil 4.55. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı A.C. duyunluk eğrisi.....	161
Şekil 4.56. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı A.C. duyunluk eğrisi.....	162

Şekil 4.57. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı A.C. duygunluk eğrisi.....	162
Şekil 4.58. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında $1/\chi - T$ eğrisi..	166
Şekil 4.59. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında $1/\chi - T$ eğrisi..	167
Şekil 4.60. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında $1/\chi - T$ eğrisi..	167
Şekil 4.61. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında $1/\chi - T$ eğrisi..	168
Şekil 4.62. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında $1/\chi - T$ eğrisi..	168
Şekil 4.63. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında $1/\chi - T$ eğrisi..	169
Şekil 5.1. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin XRD grafikleri.....	172
Şekil 5.2. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 10K sıcaklığında M-H grafikleri	174
Şekil 5.3. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 300K sıcaklığında M-H grafikleri	175
Şekil 5.4. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 100Oe manyetik alan altında FC koşulunda M-T grafikleri.....	176
Şekil 5.5. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 500Oe manyetik alan altında FC koşulunda M-T grafikleri.....	177
Şekil 5.6. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 100Oe manyetik alan altında ZFC koşulunda M-T grafikleri	177
Şekil 5.7. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 500Oe manyetik alan altında ZFC koşulunda M-T grafikleri	178
Şekil 5.8. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 10 Oe manyetik alan altında A.C. $\chi-T$ grafikleri	179
Şekil 5.9. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin $1/\chi - T$ grafikleri.....	180
Şekil 5.10. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin etkin manyetik momentlerinin konsantrasyona bağlılığı.	180

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	: Molekül Ağırlığı
Å	: Angström
a	: İvme
ADF	: Atomik Dolgu Faktörü
AES	: Auger Elektron Spektroskopisi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskopisi (Atomic Force Microscopy)
B	: Manyetik Alan
bcc	: Hacim Merkezli Kübik Yapı
C	: Curie Sabiti
°C	: Santigrat Derece
CN	: Koordinasyon Sayısı
C_V	: Isınma Isısı
d	: Düzlemler Arası Uzaklık
D	: Parçacık Boyutu
DMS	: Seyreltilmiş Manyetik Yarı İletken (Diluted Magnetic Semiconductor)
D_{Vo}	: Oksijen Boşluk Yoğunluğunu (Oxygen Vacancy Density)
E	: Elektrik Alan
e⁻	: Elektronun Yüğü
ε_F	: Fermi Enerjisi
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (Energy Dispersive X-Ray)
eV	: Elektron Volt
FC	: Alan Soğutmalı (Field Cooled)
fcc	: Yüzey Merkezli Kübik Yapı
FM	: Ferromanyetik
FWHM	: Maksimum Yüksekliğin Yarı Genişliği (Full-Width at Half Maximum)
g	: Gram
g	: Spektroskopik Yarılma Faktörü
hcp	: Hegzagonal Sıkı Paket Yapı
hkl	: Miller İndisleri

H	: Dış Manyetik Alan
H_C	: Zorlayıcı Alan (Coercivity Field)
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçişli Elektron Mikroskobu (High Resolution Transition Electron Microscopy)
I	: Akım
J	: Akım Yoğunluğu
J	: Toplam Açısal Momentum
J	: Toplam Açısal Momentum Kuantum Sayısı
K	: Kelvin
k_B	: Boltzman Sabiti
K_{eff}	: Etkin Manyetik Anizotropi Sabiti
L	: Yörüngesel Açısal Momentum
L	: Orbital Açısal Momentum Kuantum Sayısı
LED	: Işık Yayan Diyot (Light Emitting Diode)
m	: Kütle
M	: Miknatıslanma
M	: Büyütme Faktörü
M_S	: Doyum Miknatıslanması (Saturation Magnetization)
MFM	: Manyetik Kuvvet Mikroskobu (Magnetic Force Microscopy)
N_A	: Avagadro Sayısı
Oe	: Oersted
PLD	: Pulsed Laser Deposition
PL	: Fotoluminesans (Photoluminescence)
PPMS	: Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (Physical Properties Measurement System)
PSD	: Parçacık Boyutları Dağılımı (Particle Size Distribution)
R_{mnp}	: Örgü Vektörü
RTFM	: Oda Sıcaklığı Ferromanyetizması (Room Temperature Ferromagnetism)
S	: Spin Açısal Momentum Kuantum Sayısı
SAED	: Seçilmiş Bir Bölgedeki Elektron Kırınımı (Selected Area Electron Diffraction)

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi (Scanning Electron Microscopy)
sc	: Basit Kübik Yapı
SQUID	: Superconducting Quantum Interference Device
T	: Sıcaklık
T _B	: Bloklama Sıcaklığı
T _C	: Curie Sıcaklığı
T _F	: Fermi Sıcaklığı
T _N	: Neel Sıcaklığı
TEM	: Geçişli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy)
TGA	: Isıl Ağırlık Ölçer
TM	: Geçiş Metali (Transition Metal)
V _O	: Oksijen Boşluğu (Oxygen Vacancies)
VSM	: Titreşimli Örnek Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer)
ZD1	: Zn _{0.60} Dy _{0.05} O _x
ZD2	: Zn _{0.56} Dy _{0.06} O _x
ZD3	: Zn _{0.52} Dy _{0.07} O _x
ZD4	: Zn _{0.48} Dy _{0.08} O _x
ZD5	: Zn _{0.44} Dy _{0.09} O _x
ZD6	: Zn _{0.40} Dy _{0.10} O _x
ZFC	: Sıfır Alan Soğutmalı (Zero Field Cooled)
XRD	: X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
Q	: Sıcaklık Sabiti
τ	: Relaksasyon Zamanı
v	: Hız
σ	: Öz İletkenlik
ρ	: Öz Direnç
χ	: Manyetik Duygunluk
χ _M	: Molar Duygunluk
λ	: Dalga Boyu
θ	: Bragg Açısı
μ	: Manyetik Moment

μ_{eff} : Etkin Manyetik Moment

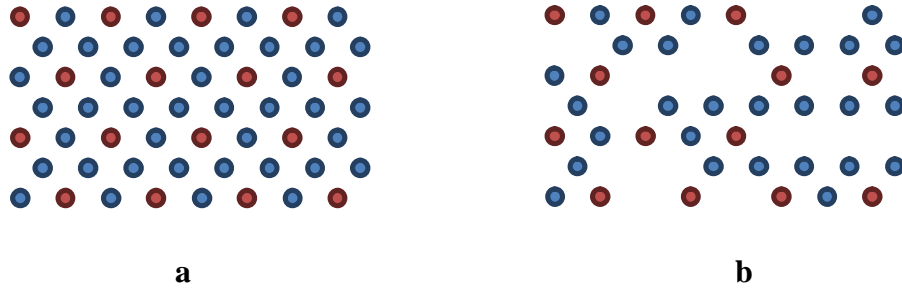
μ_{B} : Bohr Manyetonu

1.GİRİŞ

Doğada bulunan maddeler genel olarak katı, sıvı veya gaz fazlarının birinde bulunmaktadır. Bir maddenin fazı ya da fazları onu oluşturan atomların dizilimleri ve birbirleriyle karşılıklı etkileşimleri sonucu oluşur. Bir maddenin sıcaklığı değiştirildiğinde atomlarının dizilimi ve dolayısıyla etkileşimleri değiştiğinden fazı da değişebilir. Her bir faz durumunun kendine özgü özellikleri vardır; bu fazları tanımlayan etkenler birbirinden farklıdır.

1.1. Katı Cisimler ve Kristal Yapıları

Hacimleri, sıcaklık ve basınçla ihmal edilebilecek kadar az değişen sert maddelere katı maddeler denir. Katı fazda bulunan maddeler doğada iki şekilde bulunur. Bunlar amorf ve kristal yapılardır. Atom, molekül ya da atom-molekül gruplarının uzayda belirli bir düzene göre dizilmiş olmayan hallerine amorf yapı denir. Bu yapıya örnek olarak cam ve bazı plastikler verilebilir. Atom, molekül ya da atom-molekül gruplarının uzayda belirli bir düzene göre dizilmiş hallerine ise kristal yapı denir (Şekil 1.1).

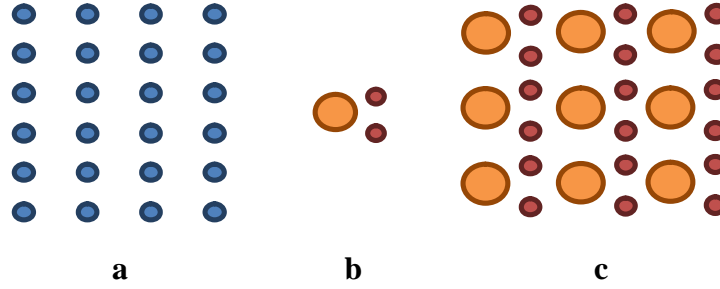


Şekil 1.1. a) Kristal yapı, b) Amorf yapı.

Çevremizde gördüğümüz birçok maddenin yanı sıra zümrüt, yakut ve elmas gibi mücevher niteliğindeki maddeler de kristal yapıya sahiptirler. Bir kristal madde birçok kez çözülüp yeniden kristalleşse bile iç yapısında bir değişiklik olmaz, yani moleküllerin diziliş düzenini sağlayan simetri öğeleri ve bu öğelerin birbirine göre

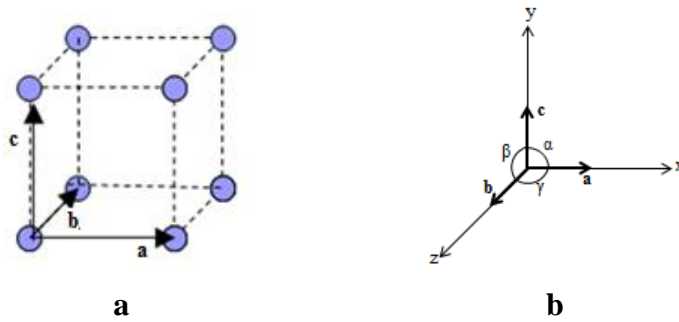
durumları değişmez. Bir başka deyişle moleküllerin birbirlerine göre konumları, yönelimleri ve aralıkları aynı kalır.

Bütün kristaller örgü ve baz ile tanımlanmaktadır. Örgü ilk kez 19. yüzyılda Fransız Augusto Bravais tarafından çalışılmıştır. Hangi noktayı merkez olarak seçersek seçelim tamamen aynı görünüme sahip sonsuz sayıdaki noktaların meydana getirdiği düzene örgü denir. Bu aynı zamanda bir örgü içerisindeki bütün noktaların eşit olduğu anlamına da gelir (Turton, 2005). Örgünün her düğüm noktasında bulunan atom ya da atom gruplarına baz denir. Bazın uzayda tekrarlanmasıyla da kristal oluşur (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. a) Örgü, b) Baz, c) Kristal yapı.

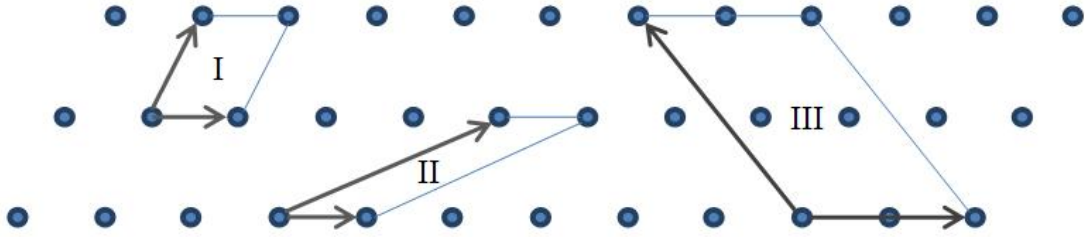
Örgü uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisi olduğundan bir örgüyü **a**, **b**, **c** gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlayabiliriz. Kristal içindeki herhangi bir örgü noktası \mathbf{R}_{mnp} vektörü ile belirlenir ve m, n, p birer tam sayı olmak üzere $\mathbf{R}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ ile gösterilir.



Şekil 1.3. a) Kristal içindeki örgü vektörlerinin gösterimi, b) Kristalin birim vektörleri arasındaki açılar.

1.2. İlkel Örgü Hücresi

a, b, c ilkel eksenleriyle tanımlanan paralelkenar prizmaya ilkel hücre denir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur. Ayrıca minimum hacimli hücredir. İlkel hücrede her zaman bir örgü noktası vardır.



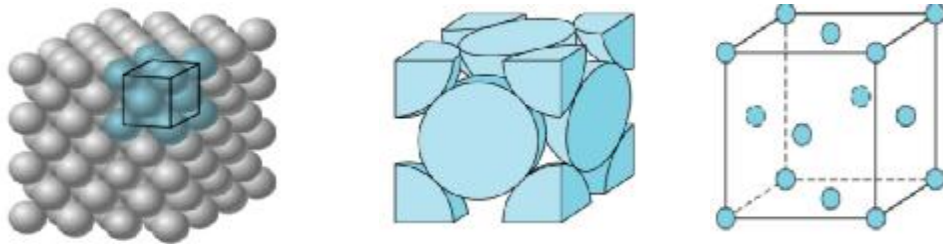
Şekil 1.4. İlkel örgü hücreleri.

Şekil 1.4'de görüldüğü gibi I ve II numaralı bölgeler tek bir örgü noktası olduğu için ilkel örgü hücresi oluşturur ancak III numaralı bölge dört örgü noktası oluşturduğu için ilkel örgü hücresi değildir.

1.3. Birim Hücre

Kristalin tüm özelliklerini gösteren en küçük parçasına birim hücre adı verilir. Bazı kristallerde ilkel hücre ile aynı olabilen birim hücre, bazı kristallerde birkaç ilkel hücreden oluşabilmektedir.

Birim hücreler birbirlerine değmeli, aralarında boşluk bulunmamalı, özdeş olmalı ve yapının tam simetrisini göstermelidirler (Şekil 1.5).



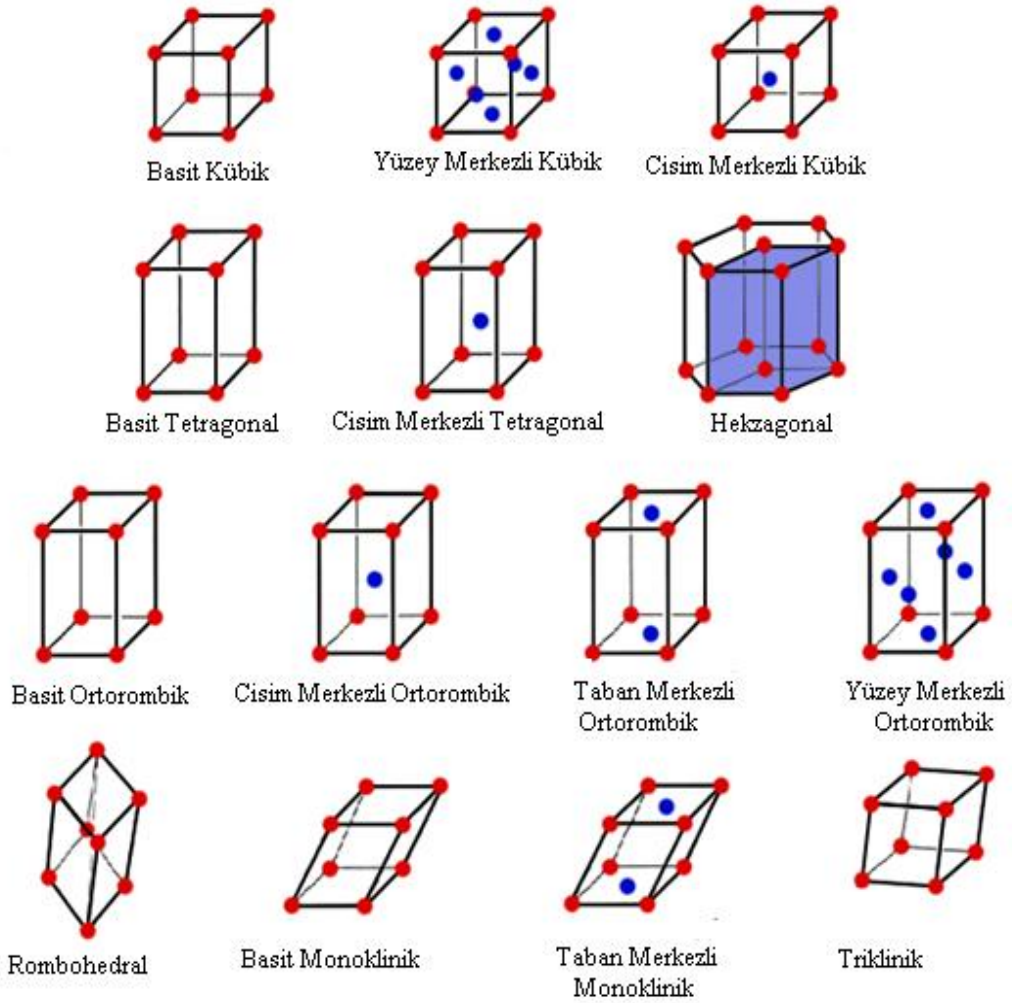
Şekil 1.5. Kristal yapıdaki birim hücre.

İki boyutlu uzayda beş türlü istifleme durumu mümkün olduğu halde, Fransız fizikçi Auguste Bravais 1848 yılında üç boyutlu uzayda on dört türlü istiflenmenin (örgü türü) olabileceğini göstermiştir (Sarıkaya, 1997). Bu istiflenmelerle oluşan kristallerin Şekil 1.6'da görülen birim hücrelerine Bravais hücreleri denir. Bu hücrelerin birbirlerine benzeyenlerinin gruplandırılmasıyla yedi kristal sistemi ortaya çıkmıştır.

Tablo 1.1. Kristal sistemleri için örgü tiplerinin birim hücreleri.

Kristal Sistemler				
	Basit	Yüzey Merkezli	Cisim Merkezli	Taban Merkezli
Kübik	P	P	P	X
Triklirik	P	X	X	X
Tetragonal	P	X	P	X
Rombohedral	P	X	X	X
Ortorombik	P	P	P	P
Hegzagonal	X	X	X	P
Monoklinik	P	X	X	P

Bu kristal sistemler, (Tablo 1.1 kübik, triklirik, tetragonal rombohedral, ortorombik, hegzagonal ve monoklinik) örgü noktalarının sayısına ve konumuna bağlı olarak basit, yüzey merkezli, cisim merkezli ve taban merkezli Bravais olmak üzere dört temel örgü tipinde bulunabilirler.

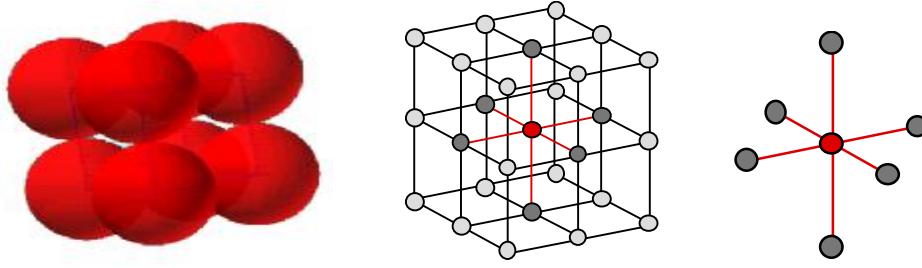


Şekil 1.6. Kristal sistemleri için örgü tiplerinin birim hücreleri, Bravais hücreleri (Sarıkaya 1997).

1.4.Temel Bravais Yapı Türleri

1.4.1. Basit Kübik Yapı (sc)

En basit kristal yapı olan basit kübik yapının kenar uzunlukları birbirine eşit ve aralarındaki açılar 90° 'dir. Köşelerindeki atomlar sekiz kübik yapı tarafından paylaşıldığından ve kübik yapının sekiz köşesinde sekiz atom bulunduğundan dolayı $8 \cdot (1/8) = 1$ örgü noktasına sahiptir. Her bir atomun koordinasyon sayısı (en yakın komşu sayısı) 6'dır. Basit kübik yapıda atomik dolgu faktörü (ADF) %54'tür (Şekil 1.7).

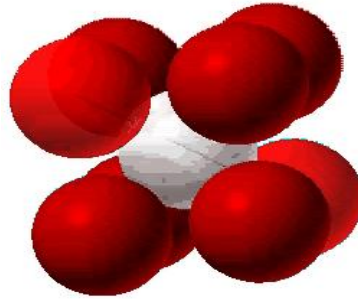


Şekil 1.7. Basit kübik yapı.

$$ADF = \frac{\text{Birim Hücredeki Atomların Hacmi}}{\text{Birim Hücresinin Hacmi}} = 0.54 \quad (1.1)$$

1.4.2. Hacim Merkezli Kübik Yapı (bcc)

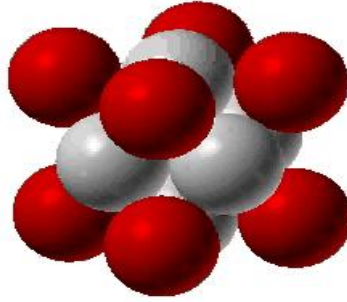
Basit kübik bir yapı ve onun merkezindeki ek bir atomdan oluşmuştur. Bu nedenle 2 örgü noktasına sahip olup koordinasyon sayısı 8 ve atomik dolgu faktörü %68'dir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Hacim merkezli kübik yapı.

1.4.3. Yüzey Merkezli Kübik Yapı (fcc)

Basit bir kübik yapı ve bunun 6 yüzeyinin ortalarında bulunan atomlardan oluşmuştur. Bu nedenle toplam 4 örgü noktasına sahip olup koordinasyon sayısı 12 ve atomik dolgu faktörü %74'dir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Yüzey merkezli kübik yapı.

1.4.4. Taban Merkezli Yapı (A,B veya C)

Dörtgen prizmanın 8 köşesine ek olarak, alt ve üst yüzeylerinin ortasına da birer atom yerleştirilmiştir. Alt ve üst yüzeylerdeki iki atom iki kübik yapı tarafından paylaşıldığından toplam 2 örgü noktasına sahip olup koordinasyon sayısı 4'tür. Tablo 1.2 de bu 7 farklı kristal sistemdeki örgü vektörleri, bu örgü vektörlerinin aralarındaki açılarının ilişkisi ve Bravais yapıları verilmiştir.

Tablo 1.2. Kristal örgü vektörleri ve aralarındaki açılarının ilişkisi.

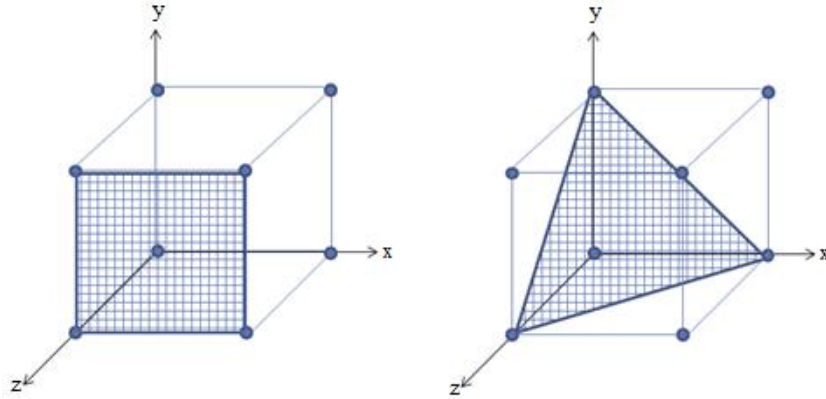
Kristal Sistem	Örgü Vektörleri	Örgü Vektörleri Arasındaki Açılar	Bravais Yapısı
Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	sc, bcc, fcc
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	sc, bcc
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	sc, bcc, fcc, C
Rombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	sc
Hegzagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	hcp*
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	sc, C
Triklirik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	bc

*hcp: sıkı paketli altıgen yapı

1.5. Kristal Düzlemlerinin Belirlenmesi

Kristal birim vektörleri uzatıldığında kristal eksenleri ortaya çıkmaktadır. Kristal düzlemlerinin bazıları bu kristal eksenlerinden birini, bazıları ikisini ve bazıları da üçünü birden kesmektedir. Kristal düzlemler ilk kez William Miller tarafından 1839'da belirlenmiş ve bu belirlemede aşağıdaki adımlar kullanılmıştır.

- Birim vektörlerin (**a**, **b**, **c**) düzlemler tarafından hangi değerlerde kesildiği tespit edilir,
- Bulunan değerlerin tersleri alınır,
- Bu sayılar uygun bir ortak çarpanla en küçük tam sayılar grubu haline getirilir (h, k, l),
- Kesim noktalarından biri negatif tamsayıysa üzerine (-) işareti konur,
- Tanımlanan bu h, k, l değerleri Miller indisleri olarak adlandırılır ve (hkl) şeklinde ifade edilir (Turton, 2005).



Şekil 1.10. Kübik kristallerdeki bazı düzlemler.

Örneğin şekil 1.10'da birinci düzlemin birim vektörleri (**a**, **b**, **c**) kestiği noktalar sırasıyla $1, \infty, \infty$ 'dur. Bu değerlerin tersleri $1/1, 1/\infty, 1/\infty$ yani $1, 0, 0$ 'dır. Bu değerler uygun tam sayılar olduklarından başka bir işleme yoktur. Öyleyse (hkl) Miller indisleri (100) şeklinde ifade edilirler. Şekil 1.10'daki ikinci düzlemde yukarıdaki basamaklar tekrarlanırsa bu düzlemin Miller indisleri de (111) şeklinde bulunur.

Miller indisleri bir düzlemi veya birbirine paralel tüm düzlemleri belirtebilir. Kübik kristalin altı yüzünün indisleri (100), (010), (001), ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$), ($00\bar{1}$) şeklindedir. Simetri açısından birbirine eşdeğer olan düzlemlerin indisleri {hkl} şeklinde gösterilir. Yani kübik kristalin altı yüzü kısaca {100} olur. Bir örgüde doğrultular köşeli parantez [uvw] şeklinde ifade edilir ve bu doğrultu (hkl) düzlemine dik doğrultudur.

Art arda gelen özdeş düzlemler arasındaki uzaklık (d_{hkl}), kristalin birim vektörlerinin **a**, **b** ve **c** uzunluklarına, eksenler arasındaki γ , α ve β açılara ve hkl Miller indislerine bağlı olarak, birim hücrenin hacmi V olmak üzere;

$$d_{hkl} = [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hlab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)]^{-1/2} \quad (1.2)$$

eşitliği ile verilir. Kübik, tetragonal ve ortorombik kristal sistemleri için bu uzaklıkların birim vektör uzunlukları ve Miller indislerine bağlılıkları, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ olduğundan, sırasıyla;

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2/k^2 + l^2)/a^2 \quad (1.3)$$

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2 \quad (1.4)$$

$$1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad (1.5)$$

biçimlerine indirgenir (Blakemore, 1969).

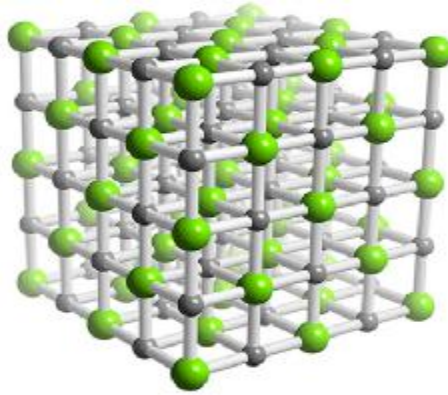
1.6. Bazı Kristal Yapılar

1.6.1. Sodyum Klorür Yapısı (NaCl)

Sodyum klorür yapısını oluşturmak için Na^+ ve Cl^- iyonları basit kübik örgüye sıralı olarak dizilirler. Her iyon karşıt yüklü kendisine en yakın altı komşuya sahiptir. Uzay örgüsü fcc olup hücre bazı (000) da bir Cl^- iyonu ve $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de bir Na^+ iyonundan oluşur. Her ilkel küpte dört NaCl birimi olup atomların konumları şöyledir;

$$\text{Cl: } 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2} \quad (1.6)$$

$$\text{Na: } \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}00 \quad (1.7)$$



Şekil 1.11. Sodyum klorür yapısı (I).

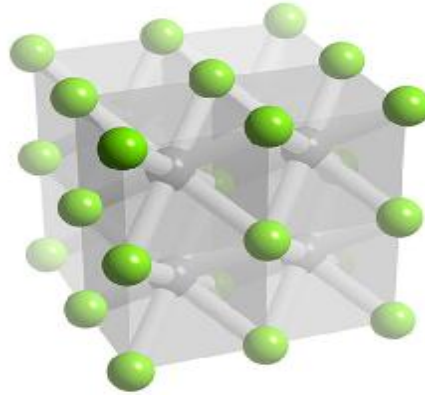
Doğada sodyum klorür yapısında bulunan bazı kristaller tablo 1.3'de verilmiştir. Burada kübün "a" kenar uzunluğu Angstrom (\AA) cinsinden verilmiştir.

Tablo 1.3. Doğada sodyum klorür yapısında bulunan bazı kristaller (Kittel, 1996).

Kristal	LiH	MgO	MnO	NaCl	AgBr	PbS	KCl	KBr
$a(\text{Å})$	4.08	4.20	4.43	5.63	5.77	5.92	6.29	6.59

1.6.2. Sezyum Klorür Yapısı (CsCl)

Uzay örgüsü basit kübik olup hücre başı (000) da bir Cs^+ iyonu ve $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ da bir Cl^- iyonundan oluşur. Her atom karşı cinsten atomların oluşturduğu bir küp merkezindeymiş gibi görülebilir. Bu durumda en yakın komşu sayısı sekizdir. Doğada sezyum klorür yapısında bulunan bazı kristaller Tablo 1.4’de verilmiştir.



Şekil 1.12. Sezyum klorür yapısı (I).

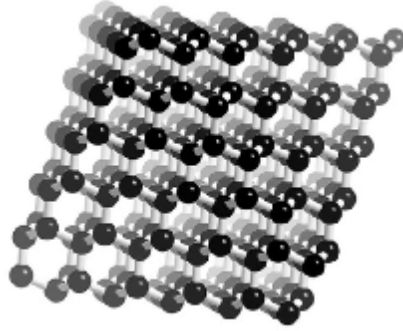
Tablo 1.4. Doğada sezyum klorür yapısında bulunan bazı kristaller (Kittel, 1996).

Kristal	BeCu	AlNi	CuPd	AgMg	LiHg	TlBr	CsCl	TlI
$a(\text{Å})$	2.70	2.88	2.99	3.28	3.29	3.97	4.11	4.29

1.6.3. Elmas Yapısı

Elmasın uzay örgüsü yüzey merkezli kübik (fcc) örgüdür. Bu örgünün her noktasına bağlı ilkel baz da (000) ve $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ konumlarında özdeş iki atom bulunur.

O halde, ilkel küp sekiz atom içerir. Elmas yapısında tek atomlu bir baz oluşturacak şekilde ilkel hücre seçme olanağı yoktur.

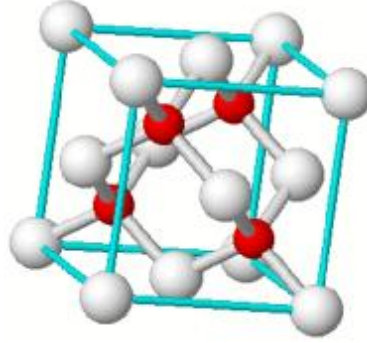


Şekil 1.13. Elmas yapısı (I).

Her atomun en yakın komşu sayısı dört, ikinci en yakın komşu sayısı on iki'dir. Elmas yapısı nispeten boş demektir. Kürelerle doldurulabilen maksimum hacim oranı sadece 0.34'tür. Bu, hekzagonal sıkı paket yapı (hcp) ve yüzey merkezli kübik (fcc) yapı gibi sıkı paketlenmiş (istiflenmiş) yapıların doluluk faktörünün (oranının) 0.46'sı demektir. Karbon, silisyum, germanyum ve kalay elmas yapıda kristalleşir ve örgü sabitleri sırasıyla $a=3.56, 5.43, 5.65$ ve 6.46 \AA 'dür (Kittel 1996).

1.6.4. Kübik Çinko Sülfür Yapısı (ZnS)

Elmas yapısına bir diğer bakış açısı da, birbirinden çeyrek cisim köşegeni uzunluğu kadar ötelenmiş iki yüzey merkezli kübik örgü yapısı olarak görülmesidir. Bu, yüzey merkezli kübik örgü yapısının birine Zn atomları, diğerine ise S atomlarının yerleşmesinden ibarettir. İlkel hücre küptür. Zn atomlarının koordinatları $000, 0\frac{11}{22}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{11}{22}0$ ve S atomlarının koordinatları $\frac{111}{444}, \frac{133}{444}, \frac{313}{444}, \frac{331}{444}$ olur. Bu yapı şekil 1.14 de görülmektedir.



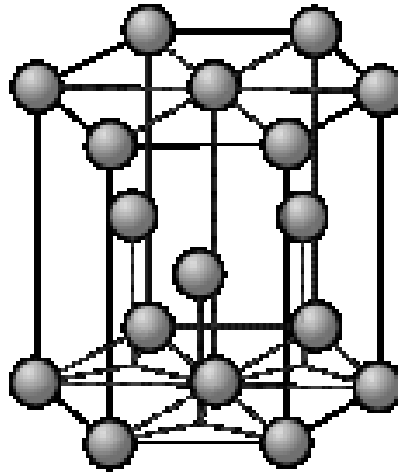
Şekil 1.14. Çinko sülfid yapısı.

Örgü yapısı yüzey merkezli kübik örgüdür. İlkel hücrede dört ZnS molekülü bulunur. Kübik çinko sülfid yapısında bulunan bazı kristaller Tablo 1.5’de verilmiştir.

Tablo 1.5. Kübik çinko sülfid yapısında bulunan bazı kristaller (Kittel, 1996).

Kristal	CuF	SiC	CuCl	ZnS	ZnSe	GaAs	AlAs	CdS
a(Å)	4.26	4.35	5.41	5.41	5.65	5.65	5.66	5.82

1.6.5. Hegzagonal (Sıkı Paket) Yapı (hcp)



Şekil 1.15. Hegzagonal yapı.

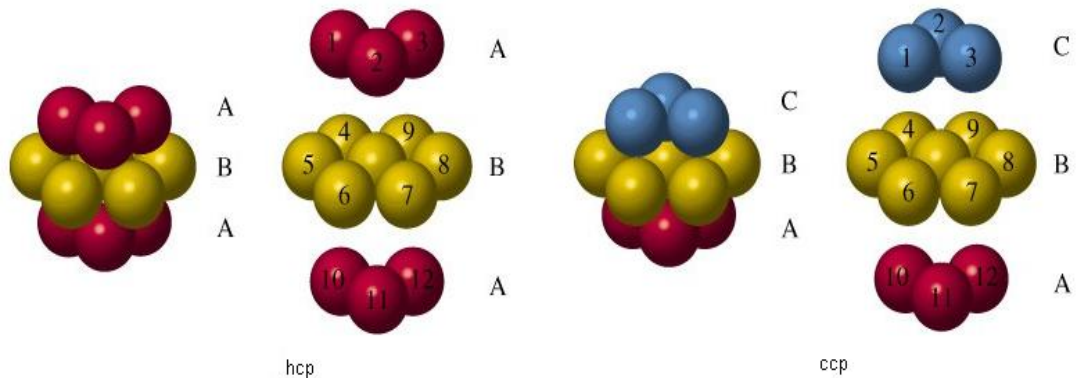
Özdeş küreleri uzayda yerleştirirken paketleme (istifleme) oranını maksimum kılmak için sınırsız sayıda yöntem vardır. Bunlardan biri yüzey merkezli kübik yapı,

diğeri ise sıkı paketli hegzagonal yapıdır (Şekil 1.15). Her iki yapıda da toplam hacmin kullanılma oranı 0.74'tür (Kittel, 1996).

Altı küre ortadaki bir küreye degecek şekilde bir yüzey üzerine konulduğunda oluşan birinci tabakanın hacmi en sık biçimde doldurulmuş olacaktır. Birinci tabaka oluşturulduktan sonra oluşan boşluklara ikinci tabakanın küreleri yerleştirilmektedir. İkinci tabaka oluşturulduktan sonra üçüncü tabaka oluşturulurken kürelerin yerleştirilebileceği iki tür çukur meydana gelir. Üçüncü tabaka oluşurken bu oluşan iki tür çukurdan yalnız biri kullanılabilir.

İkinci tabaka üzerindeki birinci türden çukurlara kürelerin yerleştirilmesiyle oluşan üçüncü tabaka küreleri tam olarak birinci tabaka küreleri gibi yerleşmiş olmaktadır. Birinci ve ikinci tabakaların yüzey izdüşümleri sırası ile A ve B ile temsil edilirse, üçüncü ve dördüncü tabakalar da sırasıyla A ve B ile temsil edilecektir. Tabakaların taban yüzeyi üzerindeki izdüşümleri ABABAB... sırasında olacak şekilde hegzagonal sıkı paket yapı oluşacaktır.

İkinci tabaka üzerinde oluşturulacak üçüncü tabaka elemanları ikinci türden çukurlara yerleştirilirlerse birinci tabakanın ikinci tabaka oluşturulurken kullanılmayan diğer çukurları kullanılmış olur. Bu durumda taban izdüşümleri birbirinden farklı olan A, B ve C tabakaları ortaya çıkar. Bu durumda tabakalar ABCABCABC... şeklinde dizilen ve yüzey merkezli kübik paket yapıyı oluşturur (Şekil 1.7).



Şekil 1.16. Hekzagonal sıkı paket yapı.

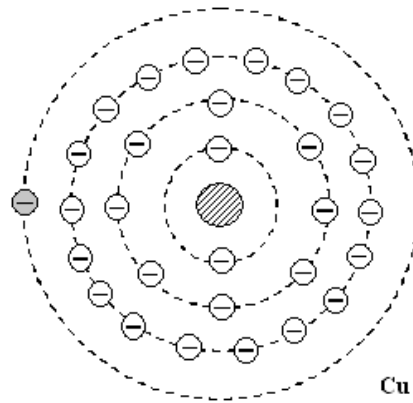
Hekzagonal sıkı paket yapıda c/a oranı, $\sqrt{8/3} = 1.633$ dür. Gerçek bir kristalde bu teorik c/a oranı oluşmasa bile bu yapıya hekzagonal sıkı paket yapı denilir.

Hekzagonal sıkı paket yapı ve yüzey merkezli kübik paket yapılarının ikisinde de en yakın komşu sayısı on iki'dir. Kristalin atom başına bağlanma enerjisi sadece en yakın komşu sayısına bağlı olsaydı bu iki yapı arasında bir enerji farkı olmazdı.

1.7. Kristallerin Elektriksel Özellikleri

1.7.1. Serbest Elektron Gazı Kuramı

Metallerin elektriksel iletkenliklerini açıklayabilmek için Alman Fizikçi Paul Karl Ludwing Drude ve Hollandalı Fizikçi Hendrik Antoon Lorentz tarafından serbest elektron gazı kuramı ileri sürülmüştür. Bu kurama göre, konumları sabit olan atomlar etrafında değerlik elektronları ideal bir gaz gibi davranarak serbestçe hareket edebilmektedir. Bir metalin iki ucu arasına uygulanan elektriksel potansiyel farkının etkisi ile akan serbest elektron gazı elektrik akımı olarak ortaya çıkmaktadır.



Şekil 1.17. Bakır atomu yörüngesindeki elektron dağılımı.

Durude ve Lorentz dışarıdan uygulanan E şiddetinde bir elektrik alanı etkisiyle elektronların hareketini ve ortamın elektriksel iletkenliğini klasik fizik

sınırları içinde kalarak açıklamaya çalışmışlardır. Bu modele göre ardı ardına çarpışmalar yaparak enerji kaybeden, çarpışma noktaları arasında tekrar hızlanarak ilerleyen bir elektronun ortalama hızı v , relaksasyon zamanı (iki çarpışma arasındaki zaman) τ , elektronun yükü e , elektronun kütlesi m , dışarıdan uygulanan elektrik alan E , elektronun ivmesi;

$$a = -eE / m = v/\tau \quad (1.8)$$

ve birim zamanda birim yüzeyden geçen elektron sayısı N olmak üzere J akım yoğunluğu için;

$$J = -Ne v = -Ne(-eE\tau/m) = Ne^2\tau E/m \quad (1.9)$$

elde edilir. Bu denklemi

$$J = \sigma E \quad (1.10)$$

şeklinde yazarsak burada

$$\sigma = N e^2\tau/m \quad (1.11)$$

öz iletkenlik katsayısı olarak adlandırılır. Elektrik öz direnci ρ , öz iletkenliğin tersi olarak tanımlanır ve

$$\rho = m/Ne^2\tau \quad (1.12)$$

dir.

Metallerin elektriksel iletkenliğinin açıklanmasında oldukça başarılı olan bu serbest elektron gazı kuramına göre sıcaklık yükseldikçe metallerin elektriksel iletkenliğinin azaldığı açıklanabilirken yarı-iletken ve yalıtkanların elektriksel iletkenliklerinin artması açıklanamamaktadır (Sarıkaya,1997).

1.7.2. Fermi Düzeyi, Fermi Enerjisi ve Fermi Sıcaklığı

Pauli dışarlama ilkesine göre, iki farklı spin magnetik kuantum sayısı olan enerji düzeylerine iki elektron girebildiği halde yalnızca bir spin magnetik kuantum sayısı olan enerji düzeylerine bir elektron girebilmektedir. Buna göre, mutlak sıfır sıcaklığında metal içindeki serbest elektronlar, birer spin magnetik kuantum sayısına sahip enerji düzeylerini en düşük olandan itibaren sırasıyla doldurmaktadırlar. Mutlak sıfırda elektronlar tarafından doldurulan en yüksek enerji sınırına Fermi düzeyi, bu düzeyin enerjisine ise Fermi Enerjisi denir. Enrico Fermi tarafından ileri sürülen ve ϵ_f ile gösterilen Fermi enerjisinin Boltzman sabitine oranlanmasıyla $T_f = \epsilon_f / k_B$ şeklinde Fermi sıcaklığı tanımlanmaktadır. N elektronlu sistemin mutlak sıfırdaki durumu taban durumu olarak da adlandırılır.

İdeal gaz gibi davranan elektronlardan bazıları mutlak sıfır sıcaklığı civarında bile Fermi enerjisinden daha yüksek enerji düzeylerinde bulunabilmektedirler. Ayrıca, sıcaklık arttığında elektron gazının kinetik enerjisi artar. Mutlak Fermi enerjisi düzeyinin üstünde olan bazı enerji düzeyleri dolmaya, altında dolu olan bazı enerji düzeyleri ise boşalmaya başlar. Fermi-Dirac dağılımı, ısısal dengedeki ideal bir elektron gazında enerjisi ϵ olan bir düzeyin dolu olma olasılığını

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_f) / k_B T} + 1} \quad (1.13)$$

şeklinde verir. ϵ_f Fermi enerjisinin büyüklüğü, elektronların katı yüzeyine doğru hareket etme eğiliminin bir ölçüsüdür. Bu eğilime elektrokimyasal potansiyel denir (Kittel, 1996).

1.8. Geçiş Metalleri ve Genel Özellikleri

Periyodik cetvelin d bloğu yani B grubu elementleri geçiş metalleridir. d-bloğu elementleri, s-bloğunun aktifliği yüksek metalleri ile aktifliği düşük metalleri arasında yani 2A grubu ile 3A grubu arasındaki metaller arasında bir geçişi temsil

ettikleri için geçiş metalleri olarak adlandırılırlar ve tüm elementleri metaldir. Geçiş metalleri, sertlikleri, yüksek yoğunlukları, iyi ısı iletkenlikleri ve yüksek erime-kaynama noktaları ile tanınırlar ve teknolojide çok yaygın olarak kullanılırlar. Örneğin; demir, bakır gibi elementler günümüzde en önemli ağır endüstride, titanyum uzay araçları endüstrisinde, vanadyum petrokimya endüstrisinde katalizör olarak kullanılır. Gümüş, platin ve altın görünüşleri, az bulunmaları ve bazı yönlerden dayanıklı oluşları ile önem kazanırlar ve bunlar da geçiş metalleri bloğunda yer alırlar. d-bloğu metallerinin bileşikleri boyar madde üretiminde ve güneş ışığının elektriğe dönüştürülmesinde de kullanılır.

Geçiş metallerinin hepsinin elektron dizilimlerinde, en dıştaki orbital hep d orbitalidir. Tepkimelere giren elektronlar bu elektronlardır. Her orbital, iki elektronla dolduğundan, d bloğunun her sırasında 10 geçiş elementi vardır. Geçiş metallerinin yükseltgenme basamakları birbirinden farklıdır. Tablo 1.6'da da görüldüğü gibi, her sıranın ortalarındaki metallerin yükseltgenme basamakları en yüksektir. Örneğin birinci sıra geçiş metallerinden skandiyumun yükseltgenme basamağı +3 iken, sağa doğru gidildiğinde artarak manganda en yüksek +7 basamağını alır. Sonra azalarak çinkoda +2 olur. Aynı özellik, ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde de gözlenir. Yükseltgenme basamaklarının belli bir gruptan sonra azalmasının nedeni d orbitallerinin enerjisinin s orbitali enerjisinden daha düşük olmasıdır. Bunun sonucu olarak, bağlanmaya katılan d orbitali sayısı arttığından, elektron vermesi zorlaşır.

Geçiş metalleri gruplarında aşağıya doğru gelindiğinde de yükseltgenme sayısı artar. Örneğin, 8B grubu birinci sırasında bulunan demir grubu metalleri +2, +3 yükseltgenme basamağında bulunurken, üçüncü sıra platin grubu elementlerinde +8 yükseltgenme basamağına kadar çıktığı görülmektedir. Çünkü aşağı doğru gelinirken, s orbitali elektronları sabit kalırken, d orbitali elektronlarının sayısının artması, daha fazla elektron verilmesine neden olur.

Cisim merkezli kübik ve en sıkı istiflenme oranı olan hekzagonal sistemde kristallendiklerinden, geçiş metallerinin koordinasyon sayıları yüksektir. Elektronların belirli yerlerde olmaması, atomlar üzerinde kolaylıkla kaymasına dolayısıyla elektrik iletkenliğinin iyi olmasına neden olmaktadır. d orbitallerinin

dolmasıyla oluşan metallere temel geçiş metalleri, f orbitallerinin dolmasıyla oluşanlara iç geçiş metalleri denir.

Tablo 1.6. Geçiş metallerinin yükseltgenme basamakları (Tezcan, 2007).

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

Geçiş ve iç geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri ile atom yarıçapları arasındaki ilişki, genel modelden biraz farklıdır. Geçiş elementlerinde elektronlar, en dış enerji seviyesindeki orbitalleri değil, bir içteki d orbitallerini doldururlar. Böylece çekirdek yükünün, atom yarıçapını tayin eden en dıştaki elektronlar üzerine etkisi, içteki elektronların perdeleme etkisi ile azaltılır. Bu nedenle, geçiş elementleri

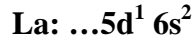
serisinde atom yarıçapındaki küçülme hızı duraklar. Serinin sonuna doğru d alt kabuğunun dolması tamamlanırken yarıçap tekrar artmaya başlar.

Geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri, bir periyot boyunca baş grup elementlerinin kadar hızlı artmaz. İç geçiş elementlerinin iyonlaşma enerjileri ise hemen hemen sabit kalır. Çünkü elektronlar iki alt tabakaya girerler. Geçiş metallerine Lantanit ve Aktinitler de dahildir.

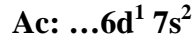
1.9. Lantanitler

3B grubu metali olan lantan ve ondan sonra gelen elementler **lantanitler** ya da doğada nadir olarak bulduklarından dolayı **nadir toprak elementi** olarak isimlendirilirler.

Lantan'ın (La) elektron dağılımı:



Aktinyum'un (Ac) elektron dağılımı:



şeklindedir. Bu dağılıma göre; lantanitlerde d orbitaline bir elektron yerleştikten sonra gelen elektronlar iki alt tabaka olan 4f orbitalini, aktinitlerde 5f orbitalini doldururlar.

Lantanitlerde elektronlar, Aufbau kuralına göre düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine doğru orbitallere yerleşirler. Eğer baş ve orbital kuantum sayıları toplamı (n+1) aynı ise elektron baş kuantum sayısı küçük olan orbitale yerleşir. Yani, lantandan sonra gelen 58 numaralı seryumun elektron dağılımı, Xe: $4f^2 6s^2$ düzeninde; 64 numaralı gadolinyumun Xe: $4f^7 5d^1 6s^2$; 65 numaralı terbiyumun, Xe: $4f^9 6s^2$ düzenindedir. Tablo 1.7' de lantanitler, elektron dağılımları ve yükseltgenme basamakları verilmiştir.

Lantanitler genellikle bileşiklerinde +3 yükseltgenme basamaklarında bulunurlar. 6s orbitalinde ki iki elektronu verdikten sonra d veya f orbitallerinden birer elektron verirler. Lantan, gadolinyum +3; evropyum, samaryum, iterbiyum, neodim, tulyum +2, +3; seryum, praseodim, terbiyum +3, +4 değerliklerinde bulunabilirler.

Nadir toprak elementleri günümüzde, ileri teknoloji gerektiren birçok endüstriyel ürünlerin yapısına girmekte, kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Bu elementler, metalürji sanayisinde çeliğin dayanıklılığını ve ısıl kararlılığını arttırmada, seramik ve cam sanayisinde kullanılan yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretiminde önemli bir yere sahiptir. Sabit mıknatıslarda, renkli televizyon ve X-ışını tüplerinde, flüoresan lambalarda kullanılmaktadır.

Tablo 1.7. Lantanit metallerinin bazı özellikleri (Kittel, 1996).

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

1.10. Elektriksel İletkenlik

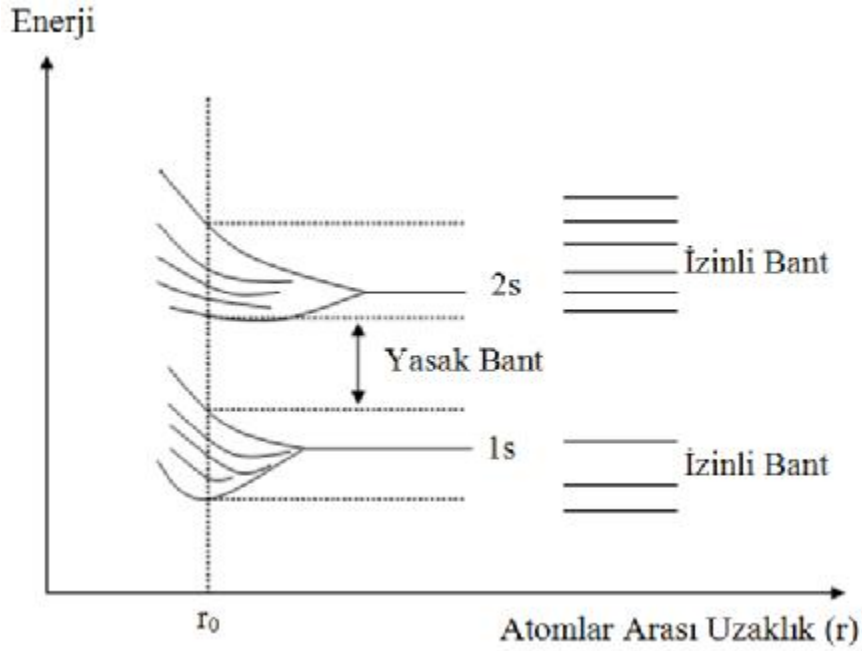
Katılar elektriksel özelliklerine (özdirençlerine) göre üç gruba ayrılırlar.

1. Metaller; özdirençleri $10^{-6} - 10^{-4} \Omega\text{m}$,
2. Yarı İletkenler; özdirençleri $10^{-4} - 10^{10} \Omega\text{m}$,
3. Yalıtkanlar; özdirençleri $10^{10} \Omega\text{m}$ veya daha büyük olanlar.

1.10.1. Katılarda Bant Oluşumu

Katıların elektriksel özellikleri maddeden maddeye büyük oranda değişiklik gösterir. Örneğin; en iyi metalik iletkenin elektriksel iletkenliği, en iyi metalik yarı iletkeninkinden $\sim 10^{24}$ kat daha büyük olabilmektedir. Ayrıca elektriği iletmeyen veya az ileten bazı maddeler, içlerine milyonda bir oranında yabancı madde katkılanması durumunda iyi bir iletken davranışı gösterebilmektedir. Katıların elektriksel özellikleri “enerji bant teorisi” ile açıklanabilmektedir. Bu teoriye göre; madde gaz veya buhar halinde iken, atomlar arası uzaklık katılara kıyasla oldukça büyük, bununla birlikte atomlar arası etkileşimler yok denecek kadar azdır. Birbirinden bağımsız ve serbest haldeki her atom için uygun olarak belirlenmiş bir elektron düzeni ve elektronların buldukları belirli enerji seviyeleri vardır. Maddenin katı hali için ise durum oldukça farklıdır. Atomlar arası uzaklıkların azalması karşılıklı bağ kuvvetlerinin etkinlik kazanmasına, bu durum ise maddeye özgü bir kristal yapının ve belirli bir simetri düzeninin oluşmasına yol açmaktadır. Böyle bir durumda kristal örgü içindeki elektrik alan etkisinde kalan elektronların belirli bir enerji bandına sahip olduğu görülür. Gaz ve buhar halinde iken birbirinden bağımsız durumdaki atomlara ait enerji düzeyleri, madde katı halde iken atomların birbirlerine yaklaşmaları sonucu, iç içe geçmekte ve atomlar arası elektrik alan değiş-tokuşu da enerji düzeylerinin gruplaşıp, bant yapısının oluşmasını sağlamaktadır. Örneğin, serbest hidrojen atomlarının bir araya gelmesi ile oluşan katı bir maddede 1s, 2s, 2p ... düzeyleri, madde katı halde iken atomların birbirlerine yaklaşması sonucu 1s, 2s, 2p... bant yapısının doğmasına yol açmaktadır.

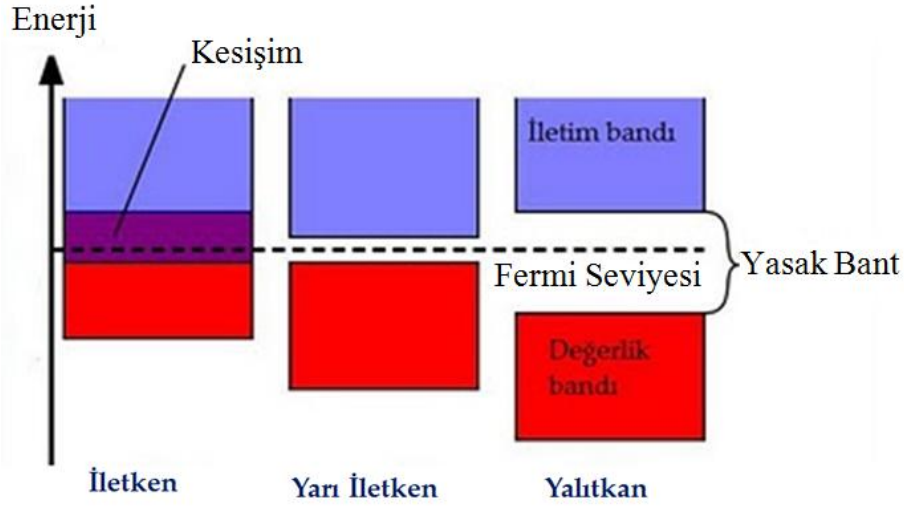
Şekil 1.18’de genel olarak, N sayıda atomun bir araya gelmesi ile oluşan bir katı maddede 1s, 2s, 3s... bantlarının her birinde 2N sayıda, 2p, 3p, 4p... bantlarının her birinde de 6N sayıda, 3d, 4d, 5d ... bantlarının her birinde de 10N sayıda enerji düzeyi vardır. Dolayısıyla her banttaki toplam enerji düzeyi sayısı, $2(2\lambda+1)N$ değerindedir (Gündüz 1999). Burada λ yörüngesel kuantum sayısını gösterir. Yani $\lambda=0, 1, 2, 3...$ olabilir.



Şekil 1.18. Atomlar arası uzaklığın değişmesine bağlı olarak enerji bantlarının oluşması.

1.10.2. Yasak Enerji Aralığı

Elektronların bulunduğu en üst enerji bandına “değerlik bandı”, bu bandın hemen üstünde belli bir yasak enerji aralığı ile ayrılmış bulunan boş enerji bandına da “iletim bandı” denir. Bu iki bant arasındaki enerji farkına yasak enerji aralığı denir.



Şekil 1.19. Maddelerin iletkenlikleri ve yasak enerji aralıkları.

1.11. Yarı İletkenler

Yarı iletken malzemelerde elektriksel iletim hem elektron hem de holler (boşluklar) tarafından sağlanır. Yarı iletkenlerin bant yapıları yalıtkanlara benzemesine rağmen, yarı iletkenlerin elektronlarla tamamen dolu olan değerlik bandı ve boş olan iletkenlik bandı arasında kalan yasak enerji aralığı, yalıtkanlara göre daha küçüktür. Bundan dolayı yarı iletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklık arttıkça artar. Fakat mutlak sıfırda ($T = 0 \text{ K}$), elektriksel özellik bakımından tıpkı bir yalıtkan gibi davranırlar. Yarı iletkenlerin yasak enerji aralığı $3,5 \text{ eV}$ 'dan küçük, yalıtkanların ise $3,5 \text{ eV}$ 'dan büyüktür.

Günümüzde özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarı iletkenler IV A grup elementleri olan Ge ve Si elementleridir. Yarı iletkenlerin diğer önemli bir bölümünü de III A – V A bileşikleri (GaAs, InSb, GaP, InAs...) oluşturur. Bu bileşikler, periyodik tablonun III A ve V A grup elementlerinin bileşik oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle oluşurlar. Böyle elementler kübik yapıda kristalleşir ve bağ yapısı çoğunlukla kovalenttir. Yarı iletken özellik gösteren diğer bir grup ise II B – VI A bileşikleridir (CdZnS, ZnS, ZnO, CdS, CdSSe...). Bu bileşiklerin bağlanma çeşitleri iyonik ve kovalent olup hem kübik hem de hegzagonal yapıda kristalleşirler (Tyagi, 1991; Eren, 2006).

1.12. Yarı İletken Türleri

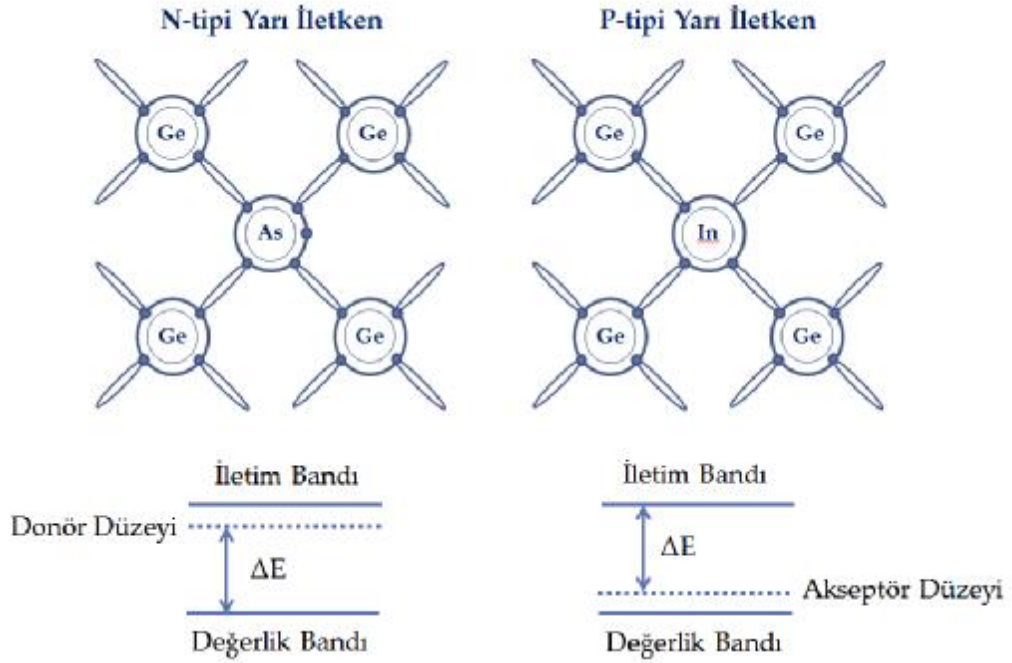
İçerisinde önemli oranda kimyasal ve kristalografik kusurlar içermeyen maddelere “*saf (intrinsic) yarı iletken*” denir. Saf yarı iletkenlerin içerisine çok az miktarda yabancı atomlar katkılanarak suretiyle *katkılı (Impurity) yarı iletkenler* elde edilir.

1.12.1. Saf Yarı İletkenler

Kimyasal bakımdan saf germanyum (Ge), silisyum (Si), selenyum (Se)... gibi elementlerle galyum arsenit (GaAs), indiyum arsenit (InAs), indiyum antimonit (InSb), silisyum karbür (SiC)... gibi bileşikler saf yarı iletkenler olarak bilinen bileşiklerdir.

1.12.2. Katkılı Yarı İletkenler

Yarı iletken devre elemanları hazırlanırken genellikle katkı yarı iletkenler kullanılmaktadır. Katkılı yarı iletkenlerin elektriksel ve optiksel özellikleri kristal içerisine giren yabancı atomların sayısına ve cinsine bağlıdır. Madde içerisine giren yabancı atom, maddenin kendi doğal enerji bant yapısını bozar ve madde içerisinde kendine özgü enerji düzeyleri oluşturur. Buna göre yarı iletken içine giren atom ortama elektron vererek iyonlaşır (verici veya donör) ve iletkenliğe katkıda bulunursa “N-tipi yarı iletken”, yarı iletken içine giren yabancı atom içinde bulunduğu ortamdan elektron alarak iyonlaştığında (alıcı veya akseptör) iletkenliğe katkıda bulunursa “P-tipi yarı iletken” ortaya çıkar.



Şekil 1.20. N ve P-tipi yarı iletkenler.

1.13. Bileşik Yarı İletkenler

Günümüz teknolojisinde en yaygın kullanılan yarı iletkenler yasak enerji aralığı geniş olanlardır. Yasak enerji aralığı geniş olan yarı iletkenler genellikle II-VI grubuna ait bileşik yarı iletkenler olmakla beraber, çoğunlukla wurtzite kristal yapısına sahiptirler. II-VI bileşikleri hem kübik hem de hegzagonal yapıda olup, iyonik veya kovalent bağlanma yapabilirler.

II-VI bileşikleri oluşurken II. grup elementlerinden olan Zn, Cd ve Hg VI. grup elementlerinden olan O, S, Se ve Te elementleriyle on iki tane ikili bileşik oluştururlar.

Tablo 1.8. Bazı II-VI bileşiklerine ait enerji bant aralıkları ve iletkenlik türleri (T=300 K).

Materyal	İletkenlik Tipi	E _g (eV)
CdS	N	2,42
CdSe	N	1,74
ZnO	N	3,2
ZnTe	P	2,25
ZnSe	N	2,67
...

1.13.1. Çinko Oksit Bileşik Yarı İletkenin Temel Özellikleri

Tablo 1.8 de görüldüğü gibi yasak enerji aralığı en geniş bileşik olan ZnO sahip olduğu piezoelektrik, optik ve elektrik özelliklerinden dolayı elektro-optik uygulamalarında (ışık yayan lazer diyotlar (LD) ile ışık yayan diyotlarda (LED)) umut veren bir malzeme olarak öngörülmektedir. ZnO sahip olduğu bazı üstün özelliklerinden dolayı diğer geniş yasak enerji aralıklı yarı iletkenlere göre daha fazla ilgi görmektedir. Bu anlamda oldukça fazla ilgi gören ve birçok uygulama alanında ticari anlamda geliştirilmiş bir diğer yarı iletken olan GaN'a göre ZnO'nun sahip olduğu üstün özellikleri (Ryu *at al*, 2000) şu şekilde sıralanabilir:

- Yüksek kalitede ZnO, düşük kusur konsantrasyonlu büyütülebilir.
- Yüksek kalitede ZnO, homoepitaxial ZnO film büyütme için değerlidir.
- ZnO, oda sıcaklığında bağlı eksitondan dolayı çok güçlü mor ışık yayımlayabilir.
- ZnO, mor ışık gibi çok net tek renkli ışık yayabilir.

ZnO'nun en önemli avantajı büyük eksiton bağlanma enerjisine (60meV) sahip olmasıdır. Bunun yanında parçacık radyasyonuna bilinen en dayanıklı malzeme olması da önemli bir avantajdır (Look, 2001; Kılıç, 2006). ZnO'nun elektriksel özelliklerini anlamak ve mükemmel bir özelliğe sahip malzeme elde etmek için, ZnO'da oluşan kusurları incelemek önemlidir.

Çinko oksit, çeşitli bilimsel alanlarda kullanılan çok fonksiyonlu bir materyaldir. Çinko oksit bileşiğiyle hazırlanan filmler yüksek elektriksel iletkenliğe, yüksek geçirgenliğe sahiptir ve görünür bölgedeki yansımalarından dolayı, metal oksit yarı iletkenleri arasında en çok tercih edilen materyallerdir. Düşük dirençli çinko oksit filmler, III. grup elementleri olan Al, Ga, In veya VII. grup elementi olan Flor gibi elementlerle katkılanarak elde edilirler.

ZnO hem asit hem de baz içerisinde çözünebilir amfoterik bir bileşik olup, aynı zamanda hem alkaliler hem de amonyak çözeltisi içerisinde çözünerek çinko asetat oluşturabilen bir bileşiktir (Toplan, 1998).

1.13.2. Çinko Oksit Bileşiğinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

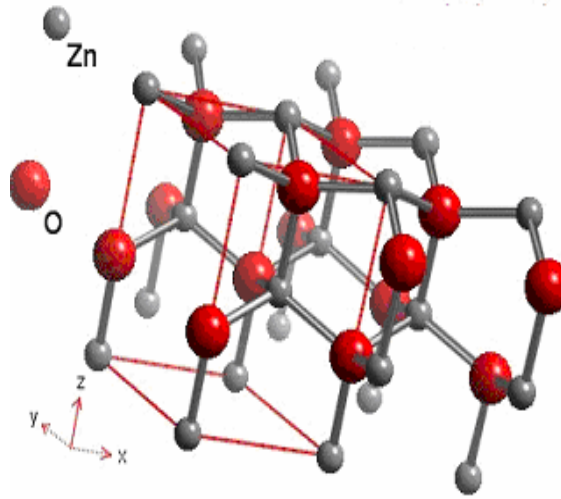
Saf ZnO oda sıcaklığında beyaz renktedir. Ancak ısıtıldığında sarı rengini alır. ZnO, farklı sıcaklıklara ısıtıldığında sarı, yeşil, kahverengi ve kırmızı başta olmak üzere farklı renkler de alabilir. Bu renk farklılıkları kristal yapıdaki % 0,02-0,03 oranındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır. ZnO ergime özelliğine sahip değildir ve bozulma sıcaklığı yaklaşık olarak $1975 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 'dir. Kısmi buharlaşma ise 1300°C 'nin üzerinde meydana gelir. 1458°C 'nin üzerinde buhar basıncı artar ve 1500°C 'de buhar basıncı 12 mmHg ve 1700°C 'de 760 mmHg'ya ulaşır.

ZnO suda çözünme özelliğine sahip değildir, çözünürlüğü 25°C 'de 0,005gr/lt'dir. ZnO'nun sulu amonyaktaki çözünürlüğü ise daha fazladır (0,28 gr/lt).

ZnO, N-tipi yarı iletkenlik özelliğine sahiptir, hareketli elektronlar elektrik iletimini (Zn_{1+x}O) sağlarlar ve ZnO'nun elektrik iletimi Li_2O ve Al_2O_3 gibi bazı oksitlerin değişik miktarlarda ilavesiyle farklılık göstermektedir. ZnO'nun elektronik yapısı, tamamen dolu bir 2p (O^{2-}) bandı ve boş bir 4s bandı (Zn^{+2}) içermektedir. Yasak bölgenin genişliği ise yaklaşık olarak 3.2 eV'tur.

1.13.3. Çinko Oksit Bileşik Yarı İletkenin Kristal Yapısı

II B – VI A grubu bileşiklerin çoğu ya kübik ya zinc-blende ya da hegzagonal würtzite yapısına sahiptir. ZnO da II-VI grubuna ait olan bir yarı iletkenidir. Çinko ve oksijenin birleşmesi ile oluşan yarı iletken ZnO kristalleri her bir çinko atomunun etrafını 4 adet oksijen atomunun sarması ile oluşan tetrahedral bir görünüme sahiptir. ZnO'nun kristal yapısı würtzite, zinc-blende veya kaya tuzu fazlarında olabilir. Normal şartlar altında termodinamik olarak dayanıklı olan faz würtzite fazdır. Zinc-blende faz kübik yapıların büyümesi ile kararlı hale gelir. Kaya tuzu fazı ise yüksek basınç altında gözlenebilmektedir.



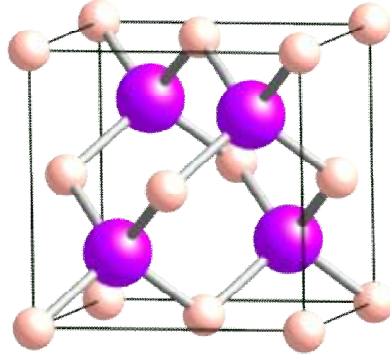
Şekil 1.21. ZnO'nun kristal yapısı (Özgür, 2005).

1.13.3.1. Kaya Tuzu Yapısı

NaCl yapısı, Cl^- iyonlarının fcc modelini oluşturduğu, Na^+ kationlarının da N tane oktahedral boşluklar işgal ettiği bir yapı olarak dikkate alınır (Şekil 1.11). Şekilden her iyonun altı zıt yüklü iyon tarafından sarıldığı görülebilir. Bu nedenle her iki tür iyonunda koordinasyon sayısı (CN) 6'dır. Bu durumda yapıya 6:6 koordinasyonlu denir. Bu notasyonda ilk sayı kationun, ikinci sayı anyonun koordinasyon sayılarını gösterir.

1.13.3.2. Zinc-Blende Yapısı

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



Şekil 1.22. Zinc-blende yapısı.

1.13.3.3. Wurtzite Yapısı

Bu kristal yapı hegzagonal sıkı paketlenmiş (hcp) yapısına dayanır. Wurtzite yapı zinc-blende yapı ile yakından bağlantılıdır. Hegzagonal wurtzite kristali kübik zinc-blend yapıdaki [111] eksenine karşılık gelen ve c eksenini gösteren tek bir kristalografik simetri eksenine sahiptir. Wurtzite yapıdaki bir kristalin her primitif hücresinde 4 atom bulunmakla birlikte zinc-blende yapıda 2 atom bulunmaktadır.

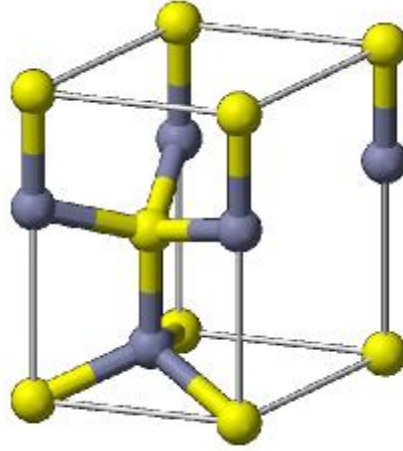
Örgü parametreleri $\mathbf{a} = \mathbf{b}$ ve aralarındaki açı 120° iken \mathbf{c} vektörü bu iki vektöre diktir. Kartezyen koordinatlarda bu vektörler;

$$\mathbf{a} = a(1,0,0) \quad (1.14)$$

$$\mathbf{b} = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \quad (1.15)$$

$$\mathbf{c} = a\left(0, 0, \frac{c}{a}\right) \quad (1.16)$$

olarak verilir.



Şekil 1.23. Wurtzite kristal yapısı.

Bu kristal yapısı zinc-blende kristal yapısına çok yakındır. Bunun nedeni iki yapıda da en yakın komşu atom sayısının 4 olması ve tetrahedral bağlanma göstermesidir. Zinc-blende yapıda en yakın komşu atomları arası bağ uzunlukları eşittir. Fakat wurtzite yapıda bu dört bağın uzunlukları eşit değildir. [001] yönündeki bağ diğer üç bağdan daha uzundur. Bunun nedeni ise u iç parametresinin hesaplanan deneysel ve teorik değerlerinin ideal değer olan 0.375'ten büyük olmasıdır. $u = 0.375$ ve $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ alındığında bu yapıdaki bağ uzunlukları ile çinko sülfür (zinc-blende) yapıdaki bağ uzunlukları eşit olmaktadır. Wurtzite yapısı a ve c olan iki örgü parametresi ile hegzagonal birim hücreye sahiptir. Gerçek bir ZnO kristalinde wurtzite yapısı, c/a oranı ya da u değerinin değişmesiyle ortaya çıkar. c/a oranı ve u parametresi arasında güçlü bir ilişki vardır. c/a oranı azaldığında u parametresi artar. Bu ifadeler arasındaki bağıntıyı

$$u = (1/3) \cdot (a^2/c^2) + (1/4) \quad (1.17)$$

şeklinde açıklamak mümkündür.

Oda sıcaklığında belirlenen örgü sabitlerinin deneysel ve teorik olarak çok iyi uyum gösterdiği bulunmuştur. Örgü sabitleri çoğunlukla a parametresi için 3.24-3.250 Å ve c parametresi için 5.2042-5.2075 Å aralığında değişmektedir. c/a oranı ve u parametresi sırasıyla 1.593Å'dan 1.6035Å'a ve 0.383Å'dan 0.3856Å'a yavaşça

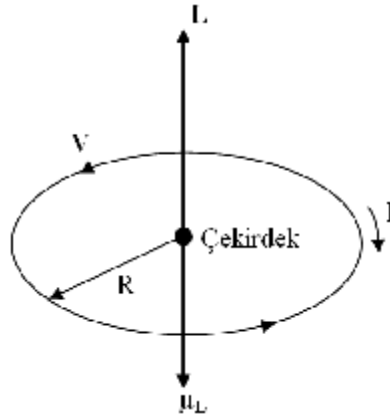
değişir. İdeal wurtzite kristal yapıda sapma örgü kararlılığı ve iyonikliğine bağlıdır. Nokta kusurları ve genişleyen kusurlar örgü sabitinin değerini arttırır.

Tablo 1.9. Saf ZnO bileşiğinin özellikleri.

Saf ZnO Bileşiği			
Yoğunluğu	5.65 – 5.68 g/cm ³		
Kaynama Sıcaklığı	1300°C		
Bozulma Sıcaklığı	1975±25°C		
Isıl İletkenliği	25.2 W/mK		
Yasak Enerji Aralığı	3.5 eV (Oda Sıcaklığında)		
Yarı İletken Tipi	N-tipi		
Elektriksel Direnci	10 ⁻³ -10 ² Ωm		
Kristal Yapısı	Hekzagonal Wurtzite, Zinc-blende veya Kayatuzu		
Örgü Sabitleri (Oda Sıcaklığında)	a (Å)	c (Å)	c/a
	3.250	5.260	1.60 (ideal:1.633)
Optik Geçirgenliği	%80 - %90		
Element Yüzdesi	Z Elementi (%)	O Elementi (%)	
	80.34	19.66	

1.14. Manyetizma

Klasik atom modeline göre elektron ağır bir çekirdek etrafında R yarıçaplı bir yörüngede V hızıyla dolarken bir I akımı oluşturur. Bu akım taşıyan ilmek bir manyetik moment dolayısıyla buna karşı gelen bir manyetik alanı oluşturur. Serbest bir atomun manyetik momenti, elektronların sahip oldukları spin ve çekirdek etrafındaki yörüngesel açısal momentumları ve dışarıdan uygulanan manyetik alanın etkisi ile yörüngesel momentumlarında oluşan değişiminin vektörel toplamına eşittir. Örneğin, yörüngesel açısal momentumla yörüngesel manyetik momentin zıt yönelimli oluşları da dikkate alınarak çizimleri şekil 1.24 de verilmektedir.



Şekil 1.24. Akım taşıyan bir halkanın manyetik momenti.

Bir maddenin birim hacminin toplam manyetik momenti “mıknatıslanma” olarak bilinir ve \mathbf{M} ile gösterilir. Bu mıknatıslanma malzemeye dışarıdan uygulanan bir manyetik alan (\mathbf{H}) ile orantılıdır ve orantı sabitine “maddenin alınganlığı” (χ) (duygunluk) denir ve birimsizdir.

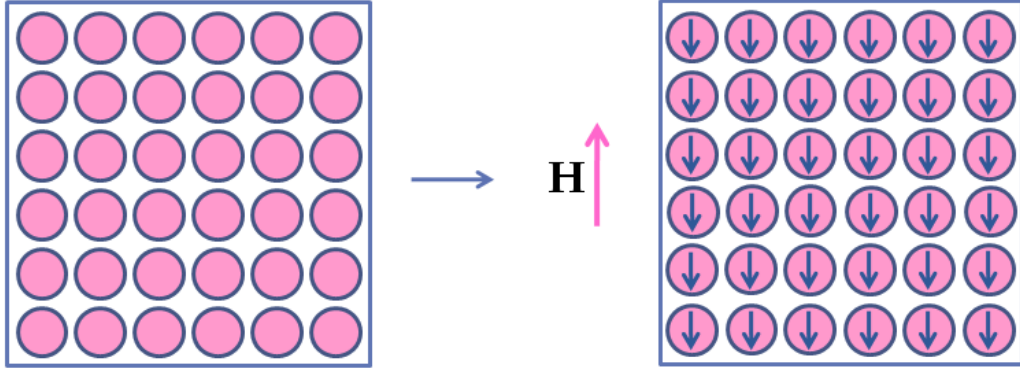
$$\chi = M / H \quad (1.18)$$

Malzemeler manyetik özellikleri açısından temelde beş ana gruba ayrılır: Diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik malzemeler.

1.14.1. Diyamanyetizma

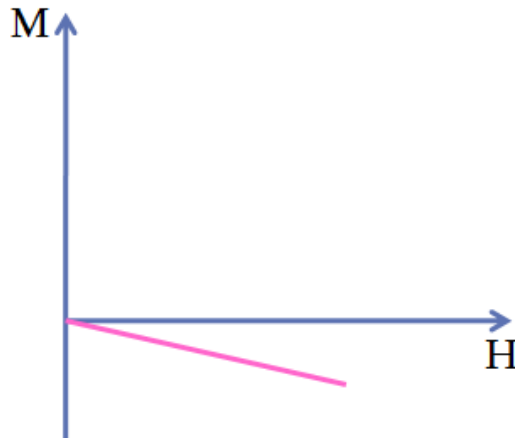
Diyamanyetik malzemelerde atomların net manyetik momentleri yoktur, fakat malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında yörüngedeki elektronlar bu manyetik alanla etkileşir ve hızları değişir. Bu elektronlar bir teldeki akım gibi düşünülebilir. Bir çembersel telde akım değiştirildiğinde bu akımı eski haline dönüştürmeye çalışan bir elektromotor kuvveti meydana gelir. Bu etki yörüngelerde dolaşan elektronlarda da meydana gelir ve dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı başka bir manyetik alan (mıknatıslanma) oluşur. Bu durumda malzeme dışarıdan uygulanan manyetik alanı yavaşça itmiş olur. İşte bu tip manyetik malzemelere

"diyamanyetik" malzemeler denir. Şekil 1.25'de görüldüğü gibi eğer her bir pembe daireyi bir atom olarak düşünürsek, bu atomların hiç birinin net manyetik momentleri yoktur, sadece dış bir manyetik alanla karşılaştıklarında tepki verirler.



Şekil 1.25. Diyamanyetik malzemedeki atomlar.

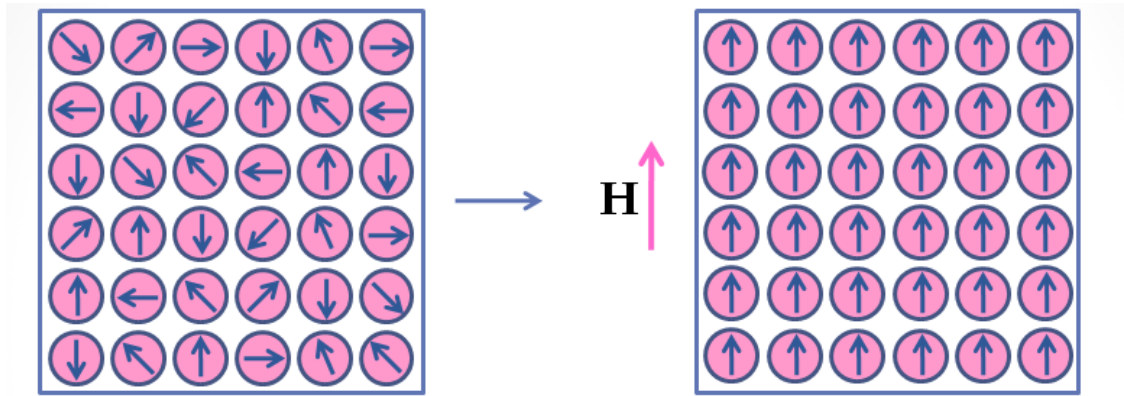
Şekil 1.26'da ise diyamanyetik bir malzemenin dışarıdan uygulanan bir manyetik alana (**H**) nasıl bir tepki verdiği görülmektedir. Bu tepki görüldüğü gibi, malzemenin uygulanan alana zıt yönlü bir manyetik alan, yani, mıknatıslanma (**M**) meydana getirmesidir. Ayrıca bu grafikten dış manyetik alan arttıkça, malzemenin meydana getirdiği alanın da arttığı görülmektedir. Kısaca grafiğin $\chi = - M/H$ ile verilen bir ilişkiyi temsil ettiği görülmektedir.



Şekil 1.26. Diyamanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

1.14.2. Paramanyetizma

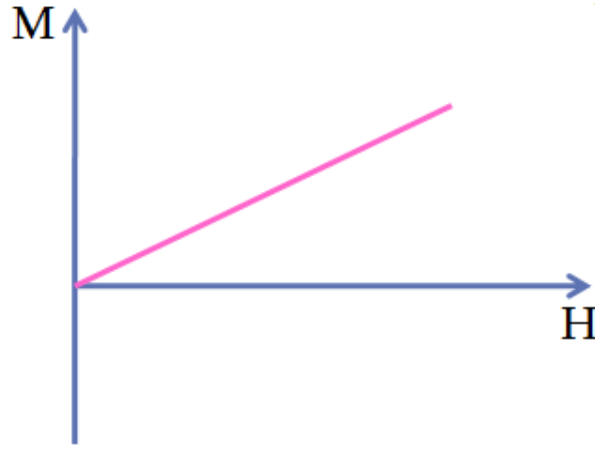
Paramanyetik malzemelerde her bir atom net bir manyetik momente sahiptir, fakat bu manyetik momentler örgü içerisinde rastgele yönelmişlerdir. Bu rastgele yönelimden dolayı malzeme üzerinde herhangi bir dış manyetik alanın etkisi yokken bu malzemenin mıknatıslanması sıfırdır. Fakat dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında bu rastgele yönelmiş manyetik momentler uygulanan alan doğrultusunda yönelmeye zorlanırlar ve hepsi birlikte uygulanan alana paralel toplam net bir manyetik alan, yani mıknatıslanma oluşturur. Şekil 1.27’de dışarıdan bir manyetik alan uygulanmadan önce örgü içerisindeki atomların manyetik momentlerinin rastgele yönelimleri ve dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında bu manyetik momentlerin yaklaşık olarak nasıl dizildikleri görülmektedir. Aslında bu durum sistemin kuvvetli bir dış alanın etkisi ile alabileceği en son durumdur. Buna mıknatıslanmanın doyum hali denir. Zayıf alanda bu yönelimler tam olmayabilir, kısmi yönelmeler alan arttıkça şekildeki biçimi alır.



Şekil 1.27. Paramanyetik malzemedeki atomların dizilimi.

Şekil 1.28’de ise paramanyetik bir malzemenin üzerine dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan (\mathbf{H}) uygulanmaya başladığında malzeme içerisinde düzensiz olan atomik manyetik momentler \mathbf{H} arttıkça alanla aynı yönde düzenlenmeye başlamış ve dolayısıyla dış manyetik alanla aynı yönde bir mıknatıslanma değeri oluşturmaya

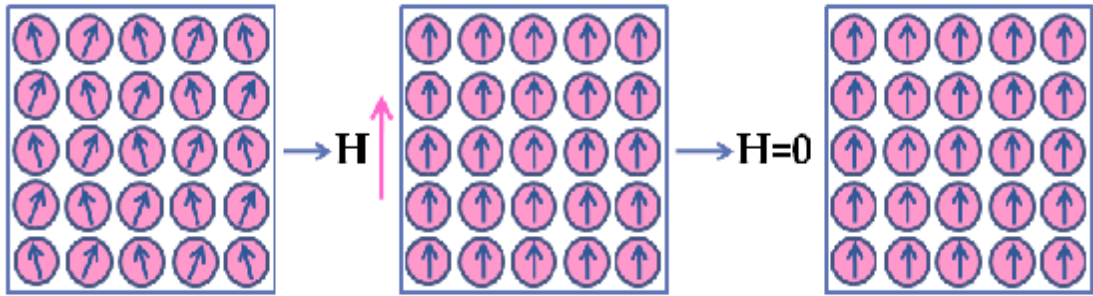
başlamışlardır. Ayrıca yine şekilden dış manyetik alan arttıkça, malzemenin toplam mıknatıslanmasının da orantılı (lineer) olarak arttığı görülmektedir. Bu, dış alanın daha fazla atomik manyetik momenti düzenlemesinden kaynaklanır. Başlangıçta \mathbf{H} 'nin küçük değerleri için $\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H}$ ilişkisi geçerlidir, ancak \mathbf{H} yeterince büyük değerlere ulaştıktan sonra \mathbf{M} değişmemeye başlar, yani doyum mıknatıslanmasına ulaşır. Şekilde bu doyum değerinden çok uzaklardaki lineer durum gösterilmektedir.



Şekil 1.28. Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

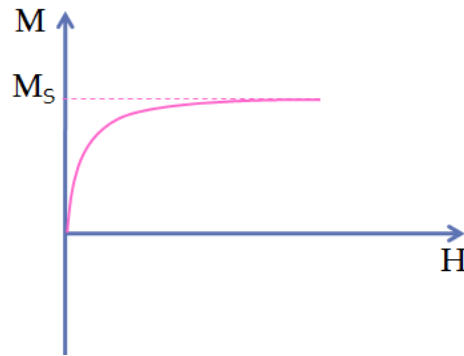
1.14.3. Ferromanyetizma

Ferromanyetik bir malzemede atomlar aynı cinstir ve herbiri net bir manyetik momente sahiptir ve bu manyetik momentler birbirleriyle etkileşerek paralel duruma geçmeye çalışırlar. Yani ferromanyetik bir malzemede tüm manyetik momentler birbirlerine paralel ve aynı yönlü bir yapı oluşturmaya çalışırlar. Üstelik dışarıdan bir alan uygulandığında tüm momentler alan yönünü almaya çalışır ve bazen alan kaldırılrsa bile momentlerin yönelimi değişmez. Şekil 1.29'da ferromanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin dış alan uygulanmadan önceki ve sonraki dizilimleri verilmiştir.



Şekil 1.29. Ferromanyetik malzemedeki atomların dizilimi.

Şekil 1.30'da ise ferromanyetik bir malzemenin üzerine dışardan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi küçük bir dış manyetik alan (\mathbf{H}) uygulanmaya başlandığında malzeme içerisindeki atomlar hızla düzenlenirler ve malzemenin toplam mıknatıslanmasını çabucak arttırlar. Dış alan daha fazla arttırıldığında ise malzemede artık düzenlenecek atom kalmadığından, toplam mıknatıslanma bir doyuma, \mathbf{M}_s , ulaşır.

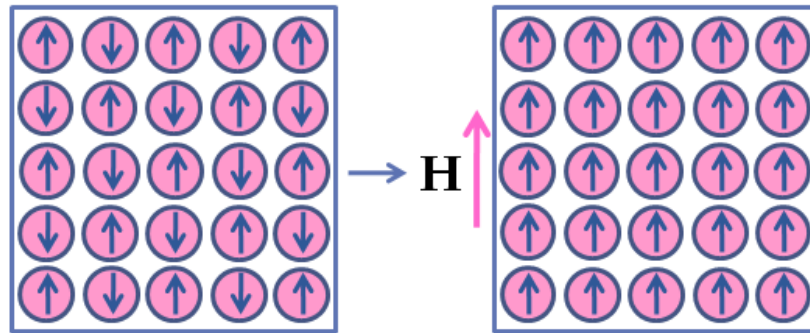


Şekil 1.30. Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

1.14.4. Antiferromanyetizma

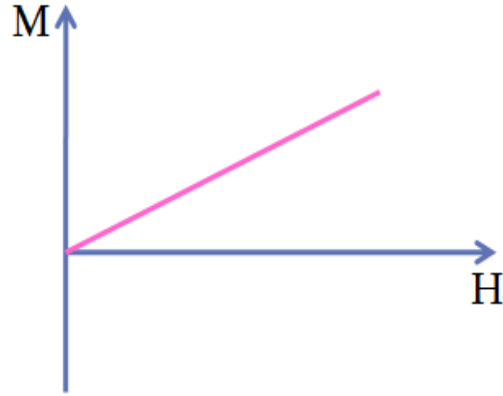
Antiferromanyetik malzemelerde de atomlar aynı cinstir ve net manyetik momente sahiptirler, ancak komşu manyetik momentler birbirlerine anti-paraleldir. Yani en yakın komşu manyetik momentler birbirlerinin etkilerini yok etmeye çalışırlar. Bu yönelimlerin ters olmasının nedeni değiş tokuş etkileşimleridir.

Parçacıklar arası değiş tokuş etkileşimleri malzemenin genel manyetik karakterini etkileyen önemli bir parametredir. Çünkü parçacıklar arası bu etkileşimler parçacıkların manyetik momentlerinin yönelimlerini etkileyebilecek durumda olabilirler. Bu durumda malzemede net bir manyetik moment olmadığından malzeme paramanyetik gibi davranmış olur, çünkü atomların manyetik momentleri birbirlerinin etkilerini yok ederler. Şekil 1.31’de antiferromanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin nasıl dizildikleri karakterize edilmiştir. Eğer şekildeki vektörler, eşit kuvvetli düşünülürse birbirlerinin etkilerini nasıl yok ettikleri görülmektedir. Bu malzemeye dışarıdan çok kuvvetli bir manyetik alan uygulandığında atomik manyetik momentlerinin nasıl düzenlendikleri aynı şekilde verilmiştir.



Şekil 1.31. Antiferromanyetik malzemedeki atomlar.

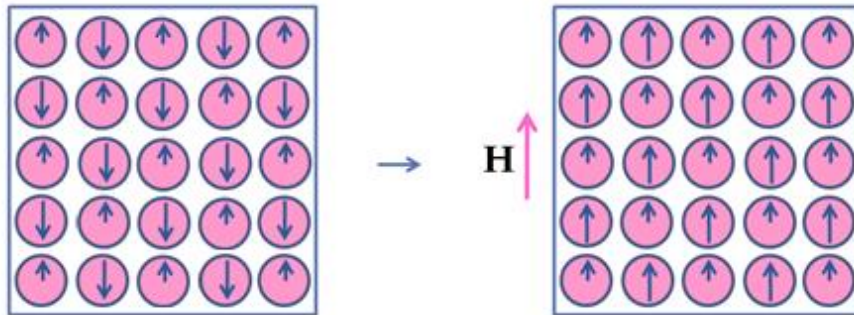
Şekil 1.32’de ise antiferromanyetik bir malzemenin üzerine dışarıdan nispeten zayıf bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan (H) uygulanmaya başladığında malzeme içerisinde dış manyetik alana ters yönelimli olan atomik manyetik momentler alanla aynı yönde düzenlenmeye başlamış ve dolayısıyla dış manyetik alanla aynı yönde bir mıknatıslanma değeri oluşturmaya başlamışlardır. Ayrıca yine şekilden dış manyetik alan arttıkça, malzemenin toplam mıknatıslanmasının da arttığı görülmektedir. Çok kuvvetli bir manyetik alan altında malzemenin şekil 1.31 deki son duruma karşılık gelen doyum mıknatıslanmasına ulaşması beklenir. Şekil 1.32 de bu kadar kuvvetli alan durumu gösterilmemiştir.



Şekil 1.32. Antiferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

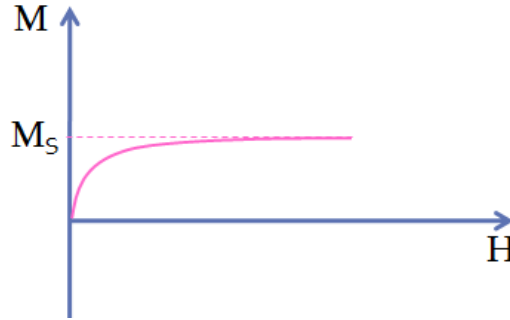
1.14.5. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetizma karmaşık kristal yapılarında görülür. Bu tip malzemeler genelde iki farklı cins atomdan oluşur ve değiş tokuş etkileşmeleri manyetik momentleri anti paralel hale getirir. Fakat kristal içerisindeki bazı bölgelerin manyetik yönelimi kristalin genel yönelimine ters olabilir. Bu durum bu bölgelerde toplam mıknatıslanmanın azalmasına neden olur. Yönelimleri farklı olan atomların, manyetik kuvvetleri de birbirlerinden farklıdır. Bu malzemeler antiferromanyetik malzemelere benzemekle birlikte doyma mıknatıslanmaları daha düşüktür. Şekil 1.33'de ferrimanyetik bir malzemenin alan yokken ve dışarıdan çok büyük bir alan uygulandığında manyetik momentlerinin dizilimleri verilmiştir.



Şekil 1.33. Ferrimanyetik malzemelerdeki atomların manyetik momentlerinin dizilimi.

Şekil 1.34’de ise ferrimanyetik bir malzemenin üzerine dışardan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Bu tepki ferromanyetik bir malzemenin verdiği tepkiye oldukça benzemektedir. Fakat bu malzemelerin doyma mıknatıslanması değerleri ferromanyetik malzemelere göre daha düşüktür. Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan (**H**) uygulanmaya başladığında malzeme içerisindeki atomlar alanla aynı yönde dizilmeye başlarlar. Alan arttıkça bu diziliş daha düzenli olur. Sonuçta da malzemenin toplam mıknatıslanmasını arttırlar. Dış alan daha da arttırıldığında, malzemede artık düzenlenecek atom kalmadığından, toplam mıknatıslanması doyum değerine ulaşır.



Şekil 1.34. Ferrimanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

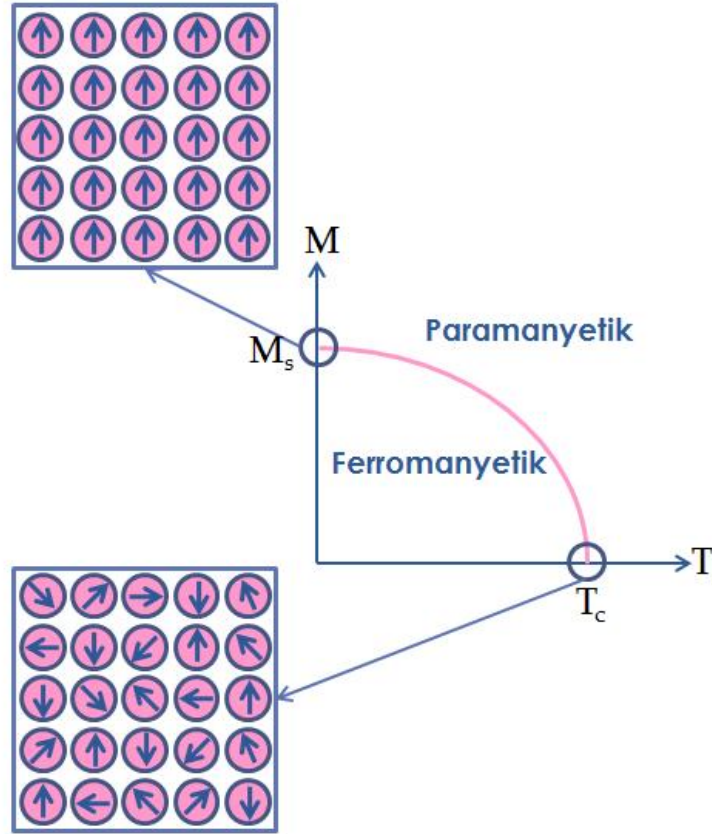
1.15. Curie Sıcaklığı ve Curie-Weiss Yasası

Ferromanyetik bir madde, sıcaklığı “Curie sıcaklığı” denen bir kritik sıcaklığa ulaştığı ya da geçtiği zaman kalıcı mıknatıslanmasını kaybeder ve paramanyetik duruma geçer. Curie sıcaklığının altında, manyetik momentler paralel olarak dizildikleri için madde ferromanyetiktir. Sıcaklık arttırıldığında iyonların termal titreşimleri o kadar büyür ki manyetik dipollerin dizilişi bozulur ve paramanyetik duruma geçer. Momentler arası etkileşim ihmal edilirse, duygunluk χ ,

$$\chi = M / H = C / T \quad (1.19)$$

ile verilir. Burada C: Curie sabitidir.

Fakat ferromanyetik bir malzemede bu basit bağıntı geçersizdir. Momentler birbirleri ile etkileşir. Ferromanyetik bir malzemedeki net manyetik momentlerin birbiriyle etkileşmesi ilk kez Weiss tarafından moleküler alan teorisi ile betimlenmiştir. Bu teoriye göre her bir manyetik moment, diğer manyetik momentlerin oluşturduğu ortalama moleküler manyetik alanın etkisindedir. 1.20 eşitliği ile verilen Curie-Weiss yasasındaki Q bu moleküler alanın etkisi ile oluşur. Kuantum mekanişel olarak, ferromanyetizmanın Heisenberg modelinde manyetik momentlerin paralel düzenlenmesi komşu manyetik momentler arasındaki değiş-tokuş etkileşmeleriyle açıklanır.



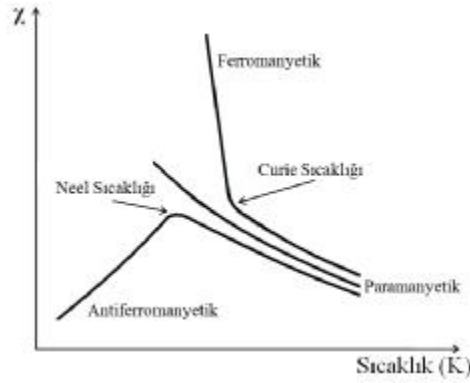
Şekil 1.35. Malzemenin kritik Curie sıcaklığındaki davranış.

Ferromanyetik bir madde, sıcaklığı Curie sıcaklığı denenen bir kritik sıcaklığa ulaştığı ya da geçtiği zaman kalıcı mıknatıslanmasını kaybeder ve paramanyetik duruma geçer. Curie-Weiss yasasına göre duygunluğun sıcaklığa bağılılığı;

$$\chi = C/(T-Q) \quad (1.20)$$

formülü ile verilir. Burada Q bir sıcaklık sabitidir ve sıfır ve pozitif değerler alabildiği gibi antiferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerde negatif değerler alır.

- Q'nun sıfır olduğu yerlerde Curie yasası (Eşitlik 1.19) devreye girer.
- Q'nun pozitif olduğu yerlerde malzeme T_c ile tanımlanan geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığı; $\theta > T_c$) altında “ferromanyetik”,
- Q'nun negatif olduğu yerlerde malzeme geçiş sıcaklığının (Neel sıcaklığı; $\theta > T_N$) altında “antiferromanyetik” olur.

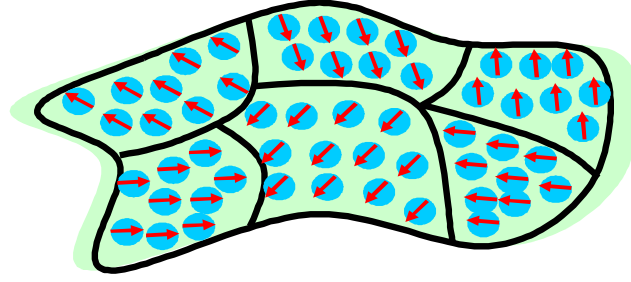


Şekil 1.36. Malzemenin kritik Neel ve Curie sıcaklıklarındaki geçişler.

Şekil 1.36’da görüldüğü gibi ferromanyetik ve antiferromanyetik maddeler ısıtıldıklarında manyetik özelliklerini kaybederek paramanyetik maddelere dönüşürler. Antiferromanyetik malzemeler Neel sıcaklığı denilen bir sıcaklık üzerinde ve ferromanyetik malzemeler Curie sıcaklığı denilen bir sıcaklığın üzerinde özelliklerini kaybederek paramanyetik özellik gösterirler.

1.16. Ferromanyetik Malzemelerdeki Manyetik Bölgeler (Domenler)

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



Şekil 1.37. Ferromanyetik bir malzemedeki manyetik bölgeler.

Şekil 1.37’de ferromanyetik bir malzeme içerisindeki manyetik bölgeler ve bu bölgelerin manyetik yönelimleri görülmektedir.

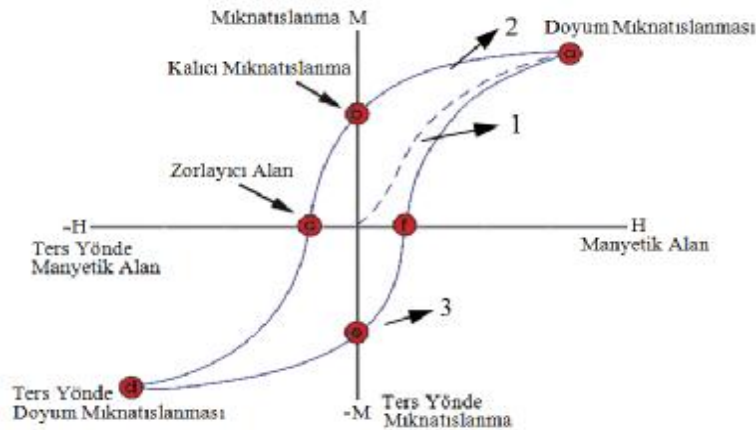
Manyetik bölgeleri anlatırken bölge duvarlarından da bahsetmek gerekir. İki farklı yönelimli manyetik bölge alırsak, bu manyetik bölgeler arasındaki sınırda manyetik momentlerin yönelimleri bir bölgeden diğerine değiş tokuş etkileşimleri nedeniyle bir geçiş yaparlar. Bu sınıra bölge duvarı denir. Bu yönelimler manyetik bölgelerin kolay eksen yönelimlerinden farklıdır ve bu yüzden de daha yüksek enerjiye sahiptirler.

1.17. Manyetik Döngü (Histerisis)

Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemeler gibi net manyetik momentlere sahip olan malzemelerde doğrusal olmayan (histerisis) bir Miknatıslanma-Uygulanan Alan (M-H) eğrisi gözlenir, bu davranış malzemelerin manyetik bölgelerden oluşmalarından kaynaklanır. Bu eğri, genel olarak, bir manyetik malzemenin manyetik olarak sert mi yoksa yumuşak mı olduğunu, doyum miknatıslanması değeri, kalıcı miknatıslık değeri ve zorlayıcı alan değeri gibi bilgileri içerir.

Şekil 1.38’de ilk olarak 1 numaralı (kesikli çizgi) eğride sıfırdan başlayarak örneğe dışardan bir manyetik alan uygulandığında, örnek içerisindeki manyetik bölgeler alan yönünde hemen düzenleniyorlar ve malzeme "a" noktasında doyum miknatıslanması (saturation) değerine ulaşıyor. Daha sonra dış manyetik alan sıfıra doğru azaltılmaya başlandığında (2 numaralı eğri) manyetik bölgeler önceki kolay eksenleri doğrultusunda düzenlenmeye çalışırlar. Fakat uygulanan alan sıfır olduğunda bazı manyetik bölgeler tam olarak kolay eksenleri doğrultusunu alamadan

kalırlar, işte bu manyetik bölgeler "b" noktasında ki kalıcı mıknatıslanma değerini (remanence) oluştururlar. Şimdi dış alan ters yönde uygulanıp arttırılmaya devam edilirse "c" noktasındaki uygulanan alan değerinde malzemenin hiçbir mıknatıslanma değeri elde edilemez, yani dışarıdan bir etkiyle malzemenin mıknatıslanması "sıfır" yapılmış olur. Bu değere zorlayıcı alan (coercivity) denir ve bu değer bize bir malzemenin mıknatıslanmasının ne kadar kolay ya da zor kaldırılabileceği konusunda bilgi verir. Manyetik alan ters yönde arttırılmaya devam ettirildiğinde malzeme içerisindeki manyetik bölgeler ters yönde (manyetik alan yönünde) yönlenip "d" noktasında eksi olarak doyuma ulaşacaklardır. Bu doyumdan sonra ters uygulanan alan azaltılıp daha sonra ilk yönelimle aynı yönde yeniden uygulandığında da (3 numaralı eğri) üstteki eğrinin simetriği bir eğri elde edilmiş olacaktır. İşte bu çevrime "manyetik histeresis" denir.



Şekil 1.38. Manyetik döngü (histeresis) (II).

Zorlayıcı alan malzemenin mıknatıslanmasını sıfır yapmak için gerekli olan dış manyetik alan değeridir. Manyetik malzemelerde genelde zorlayıcı alan değeri 10000 A/m'nin üzerinde olanlar "sert manyetik malzemeler", zorlayıcı alanı 10000 A/m'nin altında olanlar "yumuşak manyetik malzemeler" olarak adlandırılırlar. Sert manyetik malzemelerde manyetik bölgelerin kolayca düzenlenmemesi ve bölge duvarlarının kolayca hareket etmemesi istenir. Bunun için malzemenin güçlü bir manyeto kristalografik anizotropiye sahip olması gerekir. Ya da buna alternatif olarak malzemeler nano boyutlarda gözlenen "şekil anizotropisine" sahip olabilirler.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

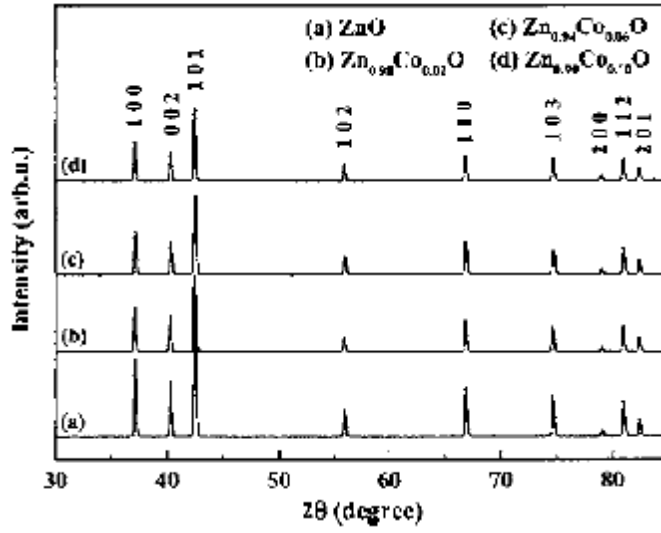
Yasak enerji aralığı geniş olan II B – VI A grubu elementlerin oluşturduğu bileşiklerden olan ZnO bileşiği teknolojik olarak, güneş pilleri, ultraviyole ışık yayan diyotlar, yüksek güçte geçirgen elektronik ürünler gibi, çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Ayrıca ZnO tabanlı seyreltilmiş manyetik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

Bu açıdan bakıldığında elektrik, manyetik vb. özellikler göstermesi nedeniyle çinko oksit bileşiği ile birçok geçiş metali ve lantanit grubu elementleri (nadir toprak elementleri) farklı şekillerde sentezlenmiş ve literatüre aktarılmıştır. *3d*-geçiş metalleri ve *4f*-lantanit grubu metalleri ile elde edilen ZnO'lu bileşiklerle yapılan çalışmaları ayrı ayrı incelemek, bu gruplar ile elde edilen çalışmalar arasındaki farkı daha iyi anlamak için akılcı olacaktır.

2.1. *3d* – Geçiş Metalleri ile Elde Edilen Çinko Oksit Bileşikli Çalışmalar

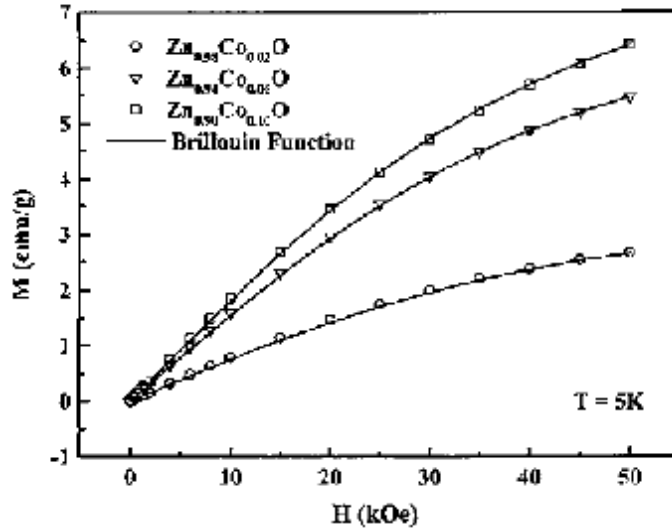
M. Bouloudenine ve arkadaşları (2005), $0 \leq x \leq 0.1$ aralığındaki konsantrasyonlarda çökelme yöntemi ile hazırladıkları poli-kristal yapıdaki $Zn_{1-x}Co_xO$ seyreltik manyetik yarıiletken örneklerinin yapısını X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) ve geçişli elektron mikroskobu (Transition Electron Microscopy, TEM) analizleri ile belirlediler. XRD ölçümlerinden katkısız, % 2, 6 ve 10 oranında Co katkılı örneklerin wurtzite kristal yapıda olduğunu saptadılar (Şekil 2.1).

Tetrahedral konfigürasyonda çift değerlikli kobaltın etkin iyonik yarıçapı (0.58Å), çift değerlikli çinkonun etkin iyonik yarıçapına (0.60Å) yakın olduğu için örgü parametre değerlerinin katkısız çinko oksit bileşiğinkine ile yaklaşık aynı olduğunu belirttiler. TEM analizi ile homojen dağılımlı kristallerin bulunduğunu ve safsızlık fazlarının olmadığını gözlemlediler.



Şekil 2.1. Saf ve Co katkılı ZnO bileşiklerinin XRD analizleri.

Ayrıca % 2, 6 ve 10 Co katkılı ZnO örnekleri için 5K sıcaklığında yaptıkları manyetik ölçümlerden, saf ZnO bileşiğinin diyamanyetik davranış sergilediği bilinmesine karşın bu katkılama oranındaki örneklerin ise şekil 2.2'den de görüldüğü gibi paramanyetik davranış göstermektedir.

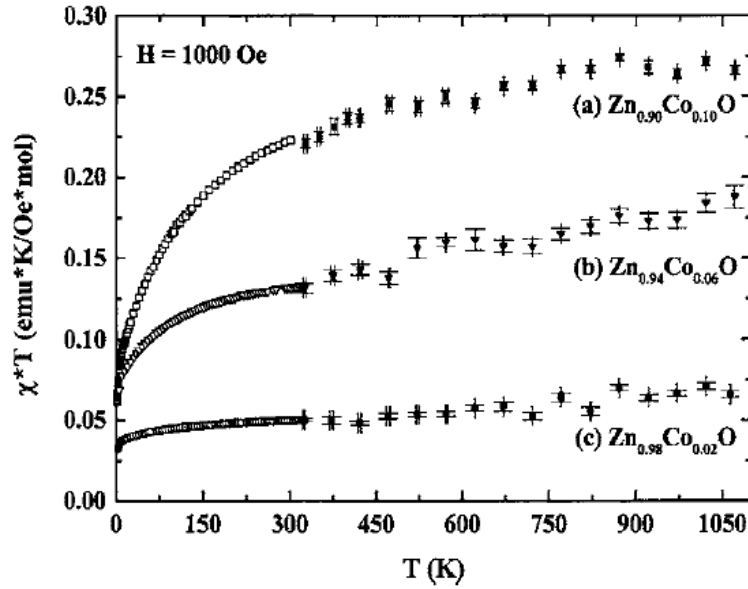


Şekil 2.2. Co katkılı ZnO bileşiklerinin M-H ölçümleri.

Yaptıkları optik ölçümlerde Co^{2+} iyonunun Zn^{2+} iyonunun yerine geçtiğini gözlemlenmelerine rağmen ferromanyetik bir davranış gözlemlenemediler.

DMS'lerdeki ferromanyetizmanın, Co iyonlarındaki yerleşmiş d spinleri ile yerleşmemiş serbest taşıyıcıların (valans bandındaki holler ve elektronlar) arasındaki değiş-tokuş etkileşiminden ileri geldiği düşünülür. Bu yüzden serbest taşıyıcıların varlığı ferromanyetizmanın görülmesi için gerekli bir durumdur. Serbest taşıyıcılar ya katkılama ve kusurlardan ya da Co^{3+} gibi başka bir yükseltgenme durumundaki Co iyonları tarafından ortama verilebilir. Bu bakımdan örneklerdeki safsızlık ve kusurların çok az sayıda serbest taşıyıcılar oluşturduklarını ve dolayısıyla ferromanyetizmanın oluşmadığını belirtmektedirler.

M. Bouloudenine ve arkadaşları (2005), örneklerdeki paramanyetik durumu açıklamak için Brillouin fonksiyonlarını kullandılar ve sonucunda oluşturdukları tablodan, Co^{2+} konsantrasyonunun artışıyla malzemenin antiferromanyetik davranış sergilediğini gözlemlediler. Bu durumu desteklemek için ayrıca yaptıkları 1000 Oe'lik manyetik alan altında sıcaklığa karşı duyunluk ölçümlerinde (Şekil 2.3), sıcaklık arttıkça duyunluğun da arttığını gözlemlediler ve bunun tipik bir antiferromanyetik davranış olduğunu belirttiler.

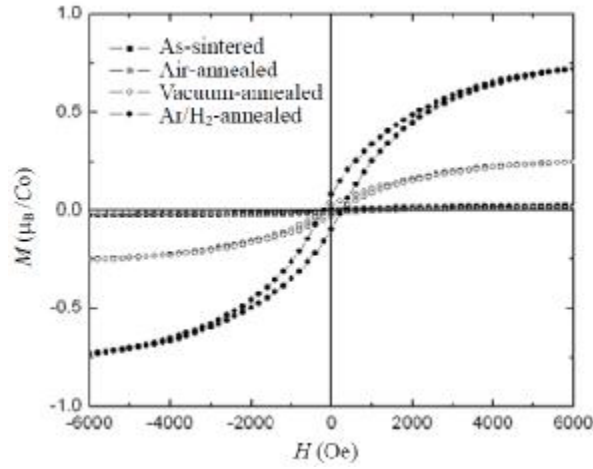


Şekil 2.3. Co katkılı ZnO bileşiklerinin 1000 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı duyunluk ölçümü.

Sonuç olarak; M. Bouloudenine ve arkadaşları (2005), çinko oksit bileşiğine Co katkılayarak malzemenin paramanyetik özellik kazandığını, ancak katkılanan Co miktarı arttıkça malzemedeki antiferromanyetik etkinin arttığını ortaya koydular. Antiferromanyetik etkileşim yapan Co iyonlarının oksijen aracılığı ile etkileştikleri sonucuna varmışlar.

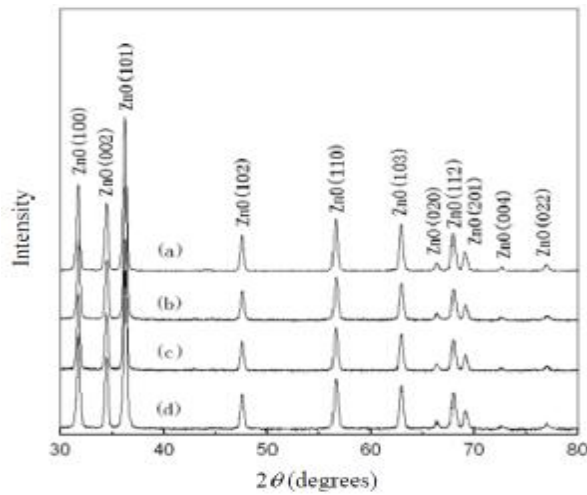
Long Peng ve arkadaşları (2007), katıhal tepkime yöntemi ile hazırladıkları tek fazdaki $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ bulk örneklerinde, oda sıcaklığında ferromanyetik davranışı, farklı tavlama sıcaklıklarında ve tavlama ortamlarında incelediler. Hazırladıkları toz örnekleri bir takım ısı ve mekanik işlemlerden geçirdikten sonra örneklere dikdörtgenler prizması şeklini verip $800^{\circ}C$ 'den $1100^{\circ}C$ 'ye kadar havalı ortamda 2 saat ve bazı örnekleri de $500^{\circ}C$ 'den $700^{\circ}C$ 'ye kadar havalı, havasız ve %90Ar-%10H₂ gazı karışımında 2 saat süresince tavladılar. Hazırladıkları örneklerin yapısı için XRD ve manyetik özellikleri için ise titreşimli örnek manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) kullandılar.

Geçiş metalleri katkılı DMS olan çinko oksit bileşiminde sinterleme sıcaklığının ferromanyetik davranış üzerinde önemli bir fonksiyonu olması nedeniyle ilk olarak tavlama sıcaklığının etkilerini araştırdılar. Sinterleme sıcaklığının artışı ile Co atomlarının ZnO örgüsündeki Zn atomlarının yerini alma oranı artacağından Co atomları arasındaki manyetik etkileşim azalacaktır. Bu da oda sıcaklığındaki ferromanyetik (Room Temperature Ferromagnetism, RTFM) değerinin azalmasına sebep olacaktır. Hazırladıkları örneklerden sadece $800^{\circ}C$ de olanlar ferromanyetik özellik gösterirken diğerlerinin paramanyetik özellik gösterdiğini gözlemlediler. Sinterleme sıcaklığını $800^{\circ}C$ de sabit tutup tavlama ortamının RTFM üzerine etkisini araştırdılar ve yaptıkları manyetik ölçümlerden (Şekil 2.4) oda sıcaklığında tavlama ortamının doyum mıknatıslanması (Saturation Magnetization, M_s) ve zorlayıcı alan (Coercivity Field, H_c) üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu gözlemlediler.



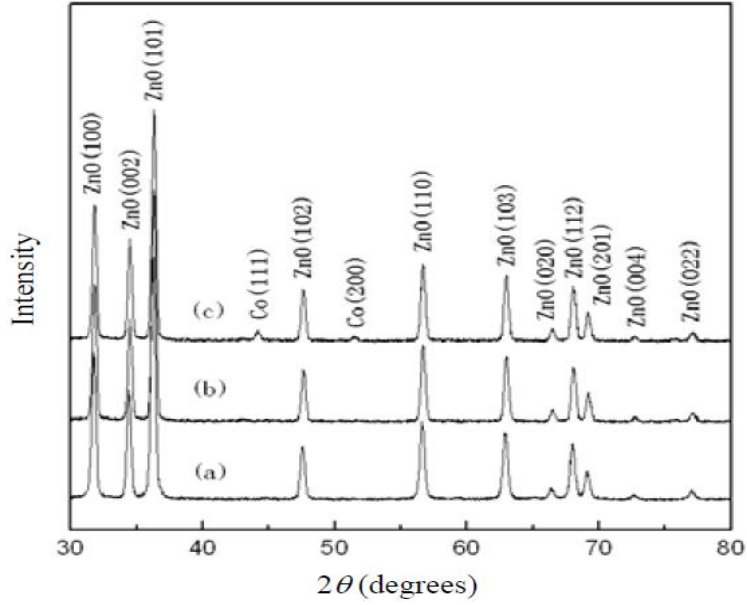
Şekil 2.4. Farklı ortamlarda sinterlenen/tavlanan $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ bulk örneklerinin oda sıcaklığındaki M-H ölçümleri.

Şekil 2.4'ten görüldüğü gibi havalı ortamda sinterlenen ve tavlanan örneklerin M_s ve H_c değerlerinde dikkate değer bir etki yokken, havasız ve Ar/H_2 'li ortamda sinterlenen örneklerin M_s ve H_c değerlerinde şiddetli bir artış vardır. Dolayısıyla RTFM'de de artış olduğu söylenebilir. Ayrıca $800^\circ C$ 'de sinterlenen örnekler için yaptıkları XRD ölçümü sonuçlarında (Şekil 2.5) tavlama ortamının yapı üzerinde herhangi bir etkisi olmadığını gözlemlədiler. Buradan da oda sıcaklığında ferromanyetizmanın ikinci bir manyetik fazdan gelmediğini belirttiler.



Şekil 2.5. a) Yalnızca sinterlenen ve b) havalı ortamda, c) havasız ortamda, d) Ar/H_2 'li ortamda tavlanan $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ bulk örneklerinin XRD ölçümleri.

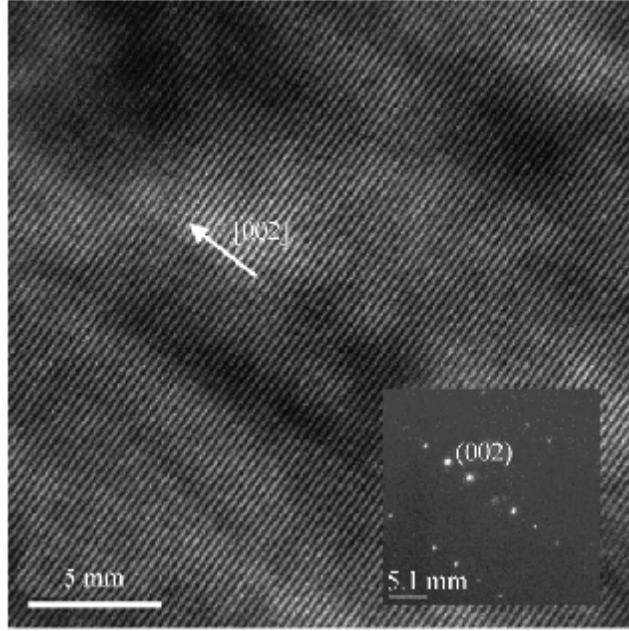
Oksijen boşluğu (Oxygen Vacancies, V_0) DMS'lerde ferromanyetik davranış için önemli rol oynamaktadır. Long Peng ve arkadaşları (2007), Co katkılı ZnO'da $Co^{2+}-V_0-Co^{2+}$ gruplarının yaygın olduğunu varsaymışlardır. V_0 'da hapsedilmiş bir elektron Co^{2+} komşularının d kabuğunda bir orbital işgal eder ki bu orbital de komşu Co^{2+} 'nın spin yönelimini önemli ölçüde etkiler. Hund yasası ve Pauli dışarlama ilkesi gereğince komşu Co^{2+} ve hapsedilmiş elektronların spin yönelimleri birbirine paraleldir. Bu yüzden ferromanyetik davranış gözlenmiştir. Daha fazla oksijen boşluğu daha fazla $Co^{2+}-V_0-Co^{2+}$ gruplarının oluşmasına neden olacaktır ki bu da ferromanyetik özelliği arttıracaktır. Yapılan ölçümlerden de görüldüğü gibi havalı ortamlarda O elementleri oksijen boşluklarını dolduracak ve oksijen boşluk yoğunluğunu (Oxygen Vacancy Density, D_{V_0}) azaltacaktır, ki bu da ferromanyetikliği azaltacaktır. Farklı ortamlardaki örneklerin D_{V_0} değerleri arasında $D_{V_0, air-anneal} < D_{V_0, vacuum-sintered} < D_{V_0, Ar/H_2-annealed}$ ilişkisinin olduğu düşünülebilir. Buna göre Ar/H₂'li ortamda sinterlenen örneklerde en fazla ferromanyetik özellik görülmektedir. Ar/H₂'li ortamın, ferromanyetik özelliği dikkate değer bir şekilde arttırmamasından dolayı, Long Peng ve arkadaşları (2007) aynı ortamda fakat farklı sıcaklıklarda tavlanan örneklerin manyetik ölçümlerini de incelediler. 500, 600 ve 700°C'de tavladıkları örneklerin M_s ve H_c değerlerinde, tavlama sıcaklığı 500°C'den 600°C'ye çıktığında aşırı bir değişme (sırasıyla 0.54'den 0.73 μ_B/Co ve 234.0'dan 233.8 Oe'e) olmamasına karşın tavlama sıcaklığı 700°C'ye ulaştığında önemli bir artış olduğunu gözlemledikler (sırasıyla 1.51 μ_B/Co ve 164.1 Oe). Ayrıca farklı sıcaklıklarda tavlanan bu örneklerin XRD ölçümlerini yaptıklarında (Şekil 2.6), 500 ve 600°C'de tavlanan örneklerde ikinci bir fazın olmadığını gözlemlmelerine karşın, 700°C'de tavlanan örneklerde Co (111) ve Co (200) fazlarını gözlemledikler. Bundan dolayı Co fazının varlığının yüksek M_s ve düşük H_c değerlerine neden olduğu söylenebilir.



Şekil 2.6. a) 500°C’de, b) 600°C’de ve c) 700°C’de Ar/H₂’li ortamda tavlanan Zn_{0.95}Co_{0.05}O bulk örneklerinin XRD ölçümleri.

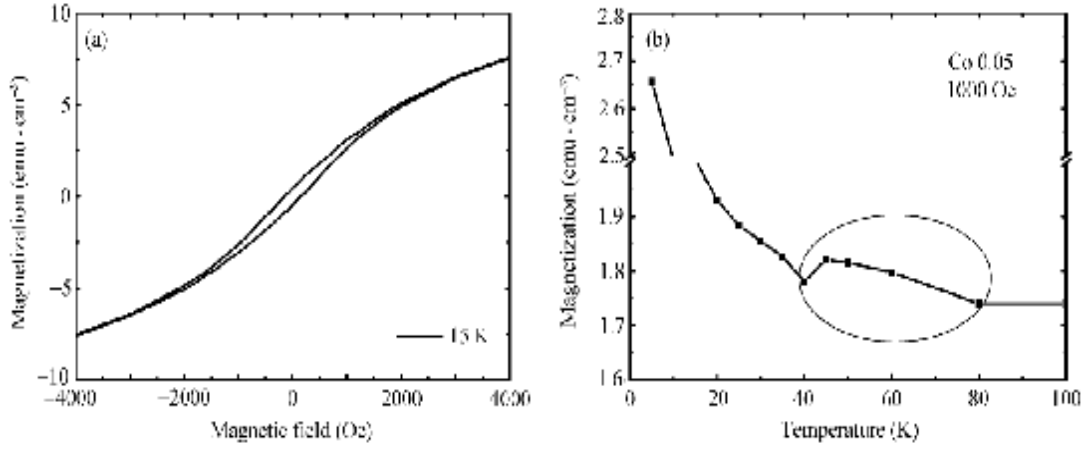
Sonuç olarak; Co katkılı ZnO bulk örneklerdeki RTFM’nın oksijen aracılığı ile oluşan etkileşimin ferromanyetiklik olduğu anlaşılmış ve tavlama ortamı ile kontrol edilebilen oksijen boşluk yoğunluğunun oda sıcaklığındaki ferromanyetikliği etkilediğini kanıtlamışlardır.

Peng YingZi ve arkadaşları (2007), Zn_{0.95}Co_{0.05}O ince filminin kristalografik yapısını ve manyetik özelliklerini araştırdılar. Yaptıkları XRD analizi desenlerinde harici bir yansımanın olduğunu gözlemlediler. Filmin wurtzite yapıda olduğunu ve *c*-ekseninde alt tabakaya paralel olduğunu saptadılar. Kristal yapının detaylı incelenmesi için yapılan yüksek çözünürlüklü geçişli elektron mikroskobu (High Resolution Transition Electron Microscopy, HRTEM) analizlerinden de filmin wurtzite kristal yapıda bulunduğunu ve yapıda herhangi bir çökeltinin bulunmadığını gözlemlediler (Şekil 2.7).



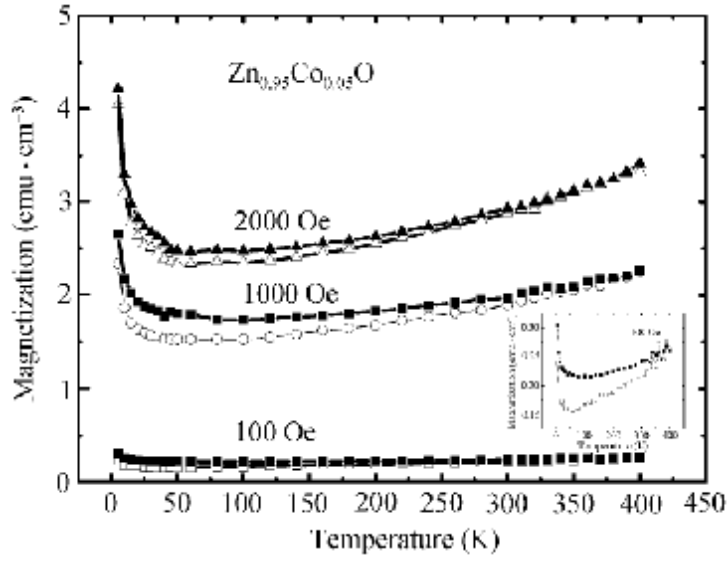
Şekil 2.7. Zn_{0.95}Co_{0.05}O ince filminin HRTEM fotoğrafı, (iç kısım) seçilen bölgedeki elektron kırınım deseni.

Peng YingZi ve arkadaşları (2007), SQUID manyetometresi kullanarak Zn_{0.95}Co_{0.05}O ince filminin manyetik ölçümlerini oda sıcaklığının yukarısına kadar araştırıp düşük sıcaklıklarda manyetik histeresis döngüsünün var olduğunu (M-H) gösterdiler (Şekil 2.8.a) ve bu M-H döngüsünden H_c değerini 200 Oe olarak buldular. Manyetik davranışın daha fazla detayı için yapılan M-T ölçümünde 55K sıcaklığında küçük bir tepeliğin oluştuğunu gözlemlediler (Şekil 2.8.b). Zhang ve arkadaşları (2005) benzer bir çalışmada böylesi bir tepeliği “anormal manyetik pik” olarak ifade etmişler. Bu normal olmayan tepenin nedenlerini sadece kuantumsal olaylara bağlayamamışlar. ZnO filmindeki manyetik davranışın, seyreltilmiş manyetik yarı iletkenlerde gözlenen ferromanyetizma ile açıklanamayacağı sonucuna varmışlar.



Şekil 2.8. a) 15K sıcaklığında ölçülen M-H histerisis döngüsü, b) 1000 Oe'lik manyetik alandaki M-T ölçümü.

$Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ ince filmi için 100, 1000 ve 2000 Oe'lik manyetik alan altında alan soğutmalı (Field Cooled, FC) ve sıfır alan soğutmalı (Zero Field Cooled, ZFC) metotlarla ölçülen manyetizasyonlarda (Şekil 2.9) oluşan eğrilerden görüldüğü gibi oda sıcaklığının yukarısında bile manyetizasyon gözlenmiştir. DMS materyallerinde genel olarak gözlenmeyen 50K civarındaki sıcaklıklarda mıknatıslanma bir minimumdan geçmiştir. Bu durum özellikle ZFC eğrilerinde daha belirgin olup sistemdeki antiferromanyetik etkileşimlerin varlığını ortaya koymaktadır. Bir başka deyişle, antiferromanyetik çiftlenim ZFC şartları altında manyetizmada daha fazla azalmaya neden olmaktadır. Farklı manyetik alanlar altındaki eğriler karşılaştırıldığında büyük manyetik alanlar için ZFC ve FC'deki farklılaşmaların düşük sıcaklıklara doğru kaydığı görülür. Bu durum spin cam özelliklerinden biridir. Bu yüzden manyetik davranışlar, sorumlu manyetik taşıyıcıların spin cam sistemi oluşturmuş olma olasılıklarını arttırmaktadır.

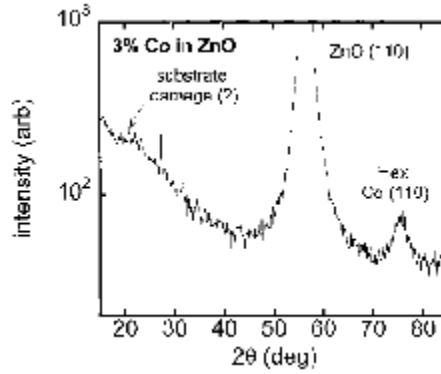


Şekil 2.9. $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ ince filmlerinin 100, 1000 ve 2000 Oe’lik alanda ZFC (açık renkli belirteçler) ve FC (koyu renkli belirteçler) ölçüm eğrileri , (iç kısım) 100 Oe’lik alandaki büyütülmüş ZFC ve FC ölçümleri.

Sonuç olarak; Peng YingZi ve arkadaşları (2007), hazırladıkları %5 katkılı $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ ince filminin kristal yapısının wurtzite olduğunu XRD ve HRTEM analizlerinden elde ettiler. SQUID manyetometresi ile yapılan manyetik ölçümlerinde 15K’deki M-H grafiğinden malzemenin ferromanyetik olduğunu ancak M-T ölçümlerinden daha yüksek sıcaklıklarda sıcaklığın artması ile manyetizasyon değerinin önce azaldığını fakat daha sonra arttığını gözlemlediler. Ayrıca M-T grafiğinde normal olmayan bir pikin oluştuğu ve bununda kuantum etkisinden kaynaklanmadığı ve $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ filminin manyetik davranışının DMS’lerdeki ferromanyetizma ile açıklanamayacağını belirttiler.

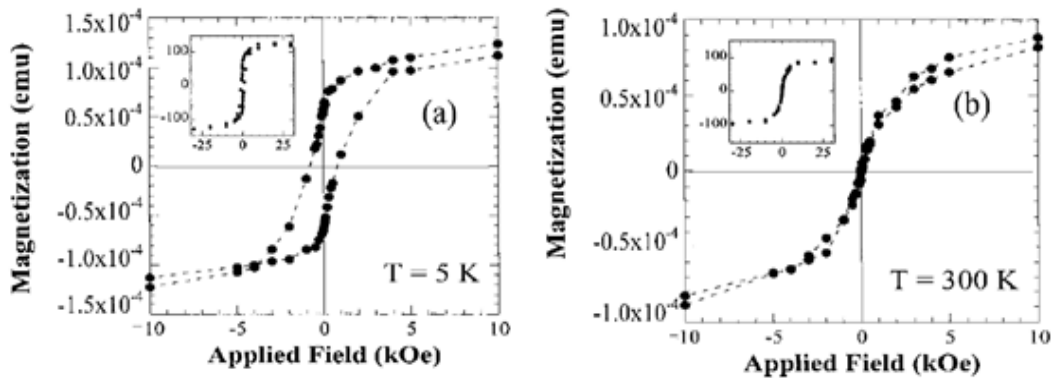
D.P. Norton ve arkadaşları (2003), Co katkılı ZnO tek kristal yapıdaki kristallerin yapısal ve manyetik özelliklerini incelediler. % 3-5 konsantrasyonlu Co katkılı ZnO örneklerine 700°C’de ısıl işlem uyguladıktan sonra yaptıkları XRD ölçümlerinden örneklerin hcp tipi kristal yapıda olduğunu ve $2\theta=56.6^\circ$ ’de ZnO (110) pikinin, 75.5° ’de ise ya hegzagonal Co (110) ya da kübik Co (220) pikinin olduğunu gözlemlediler (Şekil 2.10). Standart XRD taraması hegzagonal ve kübik Co yapısı arasındaki fark için yeterli bilgi sağlamamasından dolayı 4-yönlü XRD kullanarak 75.5° ’deki piki ayrıntılı olarak incelediler ve buradan da ZnO matrisindeki (110)

yönelimli hegzagonal Co fazının varlığını gösterdiler. Bu Co (110) pikinin yarı yüksekliğindeki genişliğinden (Full Width at Half Maximum, FWHM) nanokristal boyutun ~ 3.5 nm olarak ölçtüler ve bu boyutun oda sıcaklığındaki süperparamanyetik sınırı altında olduğunu belirttiler.



Şekil 2.10. % 3 Co katkılı ZnO kristali için XRD ölçümü.

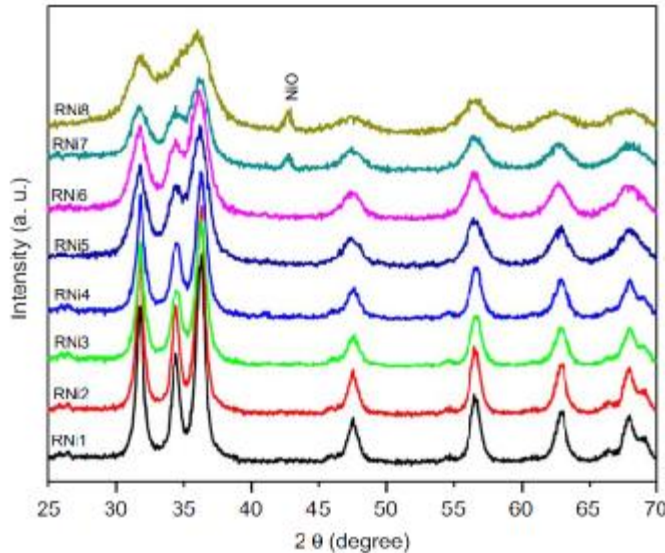
% 5 Co katkılı örnekler için 5K ve 300K sıcaklığında yapılan manyetik ölçümlerden 5K sıcaklığında örneklerin histeresis özellik gösterdiği (Şekil 2.11.a) ancak 300K sıcaklığında kayda değer bir histeresis eğrisinin oluşmadığını gözlemlediler (Şekil 2.11.b). %3 Co katkılı örnekler için 1000 Oe'lik manyetik alan altında yapılan M-T ölçümünden örneklerin ferromanyetik olduğu görülmektedir. Saf örneklerin paramanyetik olduğu bilindiğine göre katkılı örneklerin XRD ölçümlerinde gözlenen Co nanokristal piklerinin ferromanyetik özelliğe neden olduğu söylenebilir.



Şekil 2.11. a) 5K, b) 300K sıcaklığında ölçülen M-H histerisis ölçümleri.

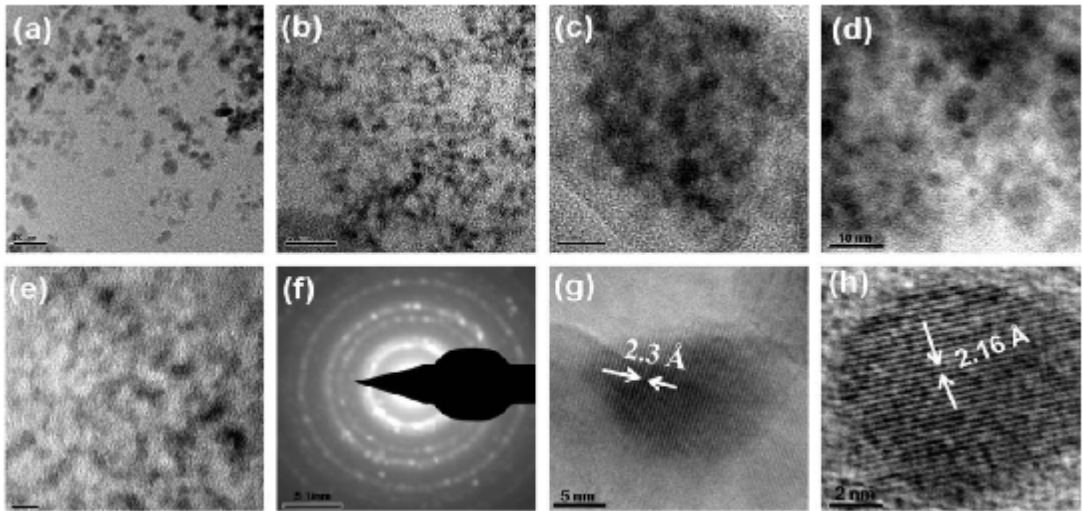
Sonuç olarak; D.P. Norton ve arkadaşları (2003), % 3 ve 5 oranında Co katkıladıkları ZnO tek kristalli örneklerinin XRD analizinden $2\theta=75.5^\circ$ deki pikin Co (110) fazından ileri geldiği ve bu fazın da saf örneklerin paramanyetik özelliğini ferromanyetikliğe değiştirdiğini ileri sürdüler.

Prashant K. Sharma ve arkadaşları (2009), birlikte çöktürme yöntemi ile farklı konsantrasyonlarda (% 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15 ve 20 oranında Ni^{2+} katkılması) elde ettikleri $\text{ZnO}:\text{Ni}^{2+}$ bileşiklerinin yapısını ve parçacık boyutunu XRD, HRTEM ve enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (Energy-Dispersive X-Rays, EDX) kullanarak belirlediler. Yaptıkları XRD ölçümü sonuçlarından (Şekil 2.12) piklerin geniş olduğunu gözlemlediler ve bunun ZnO için standart JCPDS verileri (JCPDS 36-1451, $a = b = 3.249\text{Å}$, $c = 5.206\text{Å}$) ile uyumlu olduğunu ve $P6_{3mc}$ uzay grubundaki ZnO'nun hegzagonal wurtzite yapısında olabileceğini belirttiler. Şekil 2.12'den görüldüğü gibi % 15 ve 20 oranında Ni^{2+} katkılı örneklerde 45.23° 'de NiO (200) yeni fazı ortaya çıkmaktadır. Bu yeni fazı çözeltilerde var olan Ni^{2+} iyonlarının reaksiyona girmeyenlerinin oluşturduğu söylenebilir.



Şekil 2.12. %1, 2, 3, 5, 8, 10, 15 ve 20 oranında Ni^{2+} katkılı $\text{ZnO}:\text{Ni}^{2+}$ örneklerinin XRD ölçümleri.

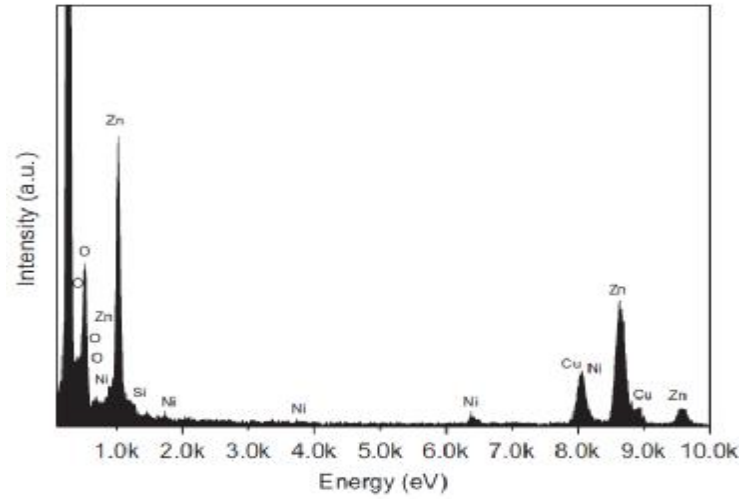
Parçacık boyutunu belirlemek için Prashant K. Sharma ve arkadaşları (2009) Debye-Scherrer denklemini kullandılar ve XRD desenlerinden de görüldüğü gibi 36.25° 'deki en büyük pikde (002), 12 nm'den 2 nm'ye kadar değişik boyutta parçacıkların olduğunu buldular. XRD desenlerinden sadece katkılama oranı artarken parçacık boyutunun düşmesi değil piklerin genişlemesi yani ZnO'nun wurtzite yapısında bozulmaların oluşmaya başladığını gösterir. Bu bozulmalar Zn ve Ni iyonlarının boyutlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Ni^{2+} 'nin iyonik yarıçapı 0.68 Å iken Zn^{2+} 'nin iyonik yarıçapı 0.60 Å'dur. Buna göre katkılama oranı arttıkça Ni^{2+} iyonlarının Zn^{2+} iyonlarının yerini alma oranı artacak dolayısıyla da yapı bozulmaya başlayacaktır. Sharma ve arkadaşları (2009), bu durumu desteklemek için TEM analizlerine baktılar ve tüm örneklerin biçimlerinin küresel yapıda olduğunu gözlediler (Şekil 2.13). Buradan elde edilen verilerden parçacık boyutunun 15 nm'den 3 nm'ye düştüğünü gözlediler ve bunun da XRD ölçüm sonuçları ile uyumlu olduğunu belirttiler.



Şekil 2.13. a) RNi1, b) RNi2, c) RNi4, d) RNi6, e) RNi8 örneklerinin TEM fotoğrafları, f) RNi1 örneği için temsili SAED örgüsü, g)RNi1, h) RNi8 örnekleri için ZnO:Ni nanoparçacıklarının temsili HRTEM fotoğrafları.

%1 Ni katkılı ZnO örnekleri için seçilmiş bir bölgedeki elektron kırınımı (Selected Area Electron Diffraction, SAED) desenlerinden (Şekil 2.13.f) örneklerin poli-kristal yapıda olduğu ve HRTEM verilerine göre (Şekil 2.13.g ve Şekil 2.13.h)

örgü mesafesinin sırasıyla 2.3\AA ve 2.16\AA olduğu görülmektedir. Buradan Ni katkı oranı arttıkça örgüdeki d-mesafesinde dikkate değer bir büzülme olduğu sonucu çıkartılabilir. Ayrıca sentezlenen ZnO nanoparçacıklarındaki Ni^{2+} 'nın varlığını doğrulamak için yapılan EDX ölçümünden, RNi2 örnekleri için (Şekil 2.14) Ni ve Zn atomlarının nanoparçacıklar içinde homojen bir şekilde karışmış olduğu ve Ni^{2+} iyonlarının ZnO nanoparçacıklarının kristal yapısında yerini aldığı görülmektedir. EDX spektrumunda var olan bakır izlerinin ölçüm için kullanılan bakır sisteminden meydana geldiği düşünülmektedir.

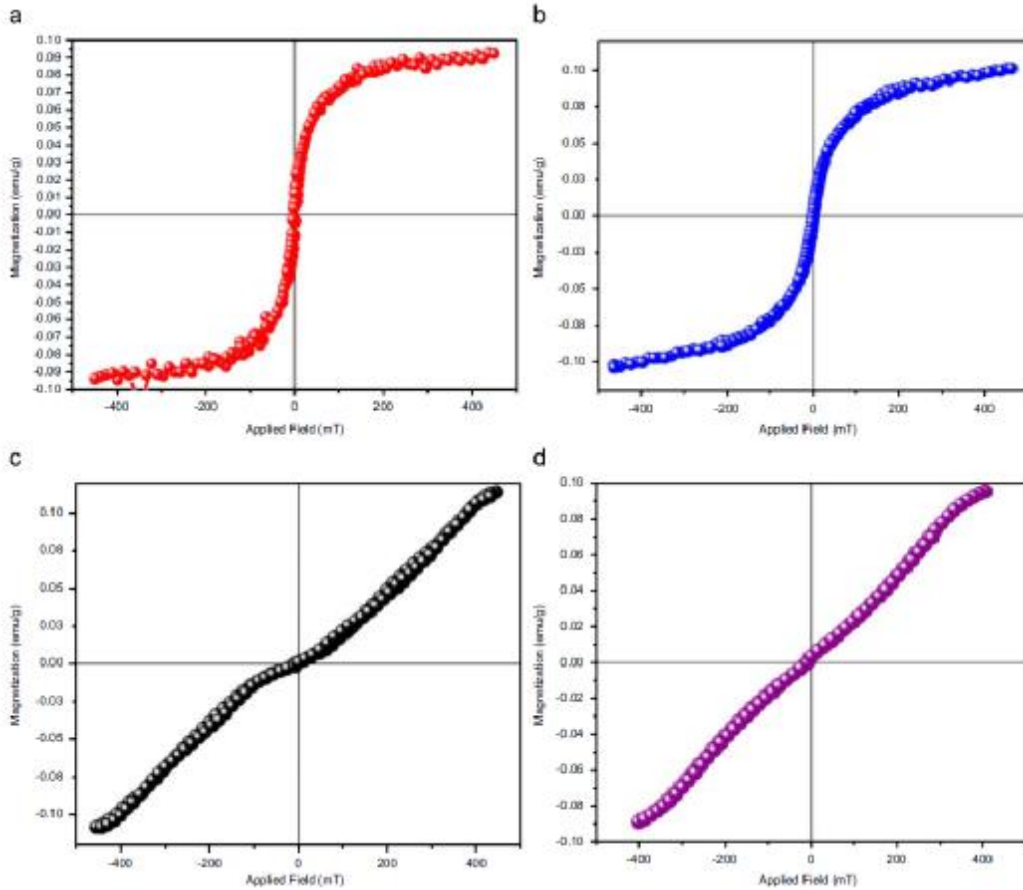


Şekil 2.14. RNi2 örnekleri için EDX ölçümü.

Ni katkılı $\text{ZnO}:\text{Ni}^{2+}$ örneklerinin manyetik özelliklerinin araştırılması için oda sıcaklığında uygulanan manyetik alana karşı mıknatıslanma (M-H) ölçümlerinden, Ni katkısı % 1-5 aralığında olduğu örnekler için ferromanyetik, daha yüksek katkı oranlarındaki (% 6-20) örnekler için ise paramanyetik davranış gözlemlenildi (Şekil 2.15.c ve d). Görüldüğü gibi Ni katkısının artmasıyla komşu Ni – Ni iyonları arasındaki etkileşim antiferromanyetikliği arttırarak ferromanyetizmayı bastırmaktadır.

Prashant K. Sharma ve arkadaşları (2009), histeresis eğrilerinden H_c ve kalıcı mıknatıslanma (Remanence Magnetization, M_r) değerlerinin Ni konsantrasyonu arttıkça sırasıyla 12.0, 10.2, 1.2 ve 0.8 mT ve 10.1×10^{-3} , 9.8×10^{-3} , 7.28×10^{-3} ve 5.92×10^{-3} emu/g olduğunu buldular. Histeresis eğrisinin (Şekil 2.15) dar olması,

sentezlenen örneklerin çok zayıf ferromanyetik olduklarını işaret eder. Ferromanyetik davranış kristal içindeki en yakın komşularıyla etkileşim halinde olan nanokristallerin yüzeyine yerleşmiş küçük manyetik dipollerin varlığıyla yorumlanabilir. Sonuçta bu manyetik dipollerdeki iç enerji değişimi diğer komşu dipolleri aynı yönelimde yapar. Aynı yönde yönelmiş manyetik dipollerin sayısı kristalin içine oranla yüzeyde daha fazla artacağından kristal yüzeyinde manyetik alan yönünde yönelmiş daha fazla dipol olacaktır.



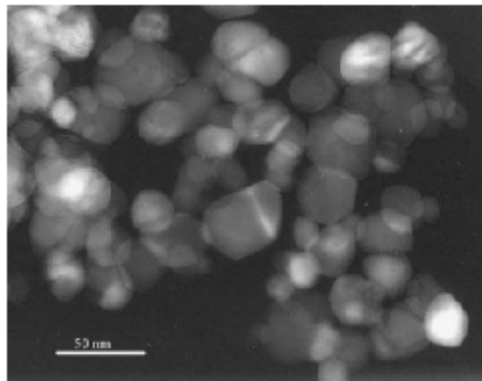
Şekil 2.15. Oda sıcaklığında ölçülen a)RNi2, b) RNi4, c) RNi6 ve d) RNi8 örnekleri için M-H ölçümleri.

Sonuç olarak; oda sıcaklığında 212 nm boyutundaki ZnO:Ni^{2+} DMS nanoparçacıkların XRD analizi ile wurtzite yapıda olduğu ve Ni katkısı artarken wurtzite yapısında yavaş yavaş bozulduğu görülmektedir. Bu nanoparçacıklar başlangıçta güçlü ferromanyetik özellik gösterirken nikelin katkılanma oranı

arttırıldığında paramanyetik faza geçtiği M-H grafiklerinden görülmektedir. Prashant K. Sharma ve arkadaşları (2009) ayrıca bu geçişin Ni katkısının artmasıyla komşu Ni–Ni iyonları arasındaki etkileşimin antiferromanyetikliği arttırarak ferromanyetizmayı bastıracağını belirttiler.

Zhigang Yin ve arkadaşları (2005), Ni katkılı ZnO ($Zn_{1-x}Ni_xO$, $0 \leq x \leq 0.2$) filmlerin yapısını ve manyetik özelliklerini araştırdılar. RF manyetik püskürtme tekniği ile Si (002) yüzeyi üzerinde farklı konsantrasyonda hazırladıkları numunelerin bazı ısı işlemlerden geçirdikten sonra yapısal analizlerini XRD ile araştırarak herhangi ikinci bir faz olmadığı yani Ni atomlarının ZnO matrisi içerisine yerleştiğini belirttiler. $Zn_{0.86}Ni_{0.14}O$ örneği için 5K sıcaklığında ve 1000 Oe manyetik alan altında yapılan manyetik ölçümlerden ferromanyetik davranış gözlememelerine rağmen paramanyetik davranış sergilediğini gözlediler.

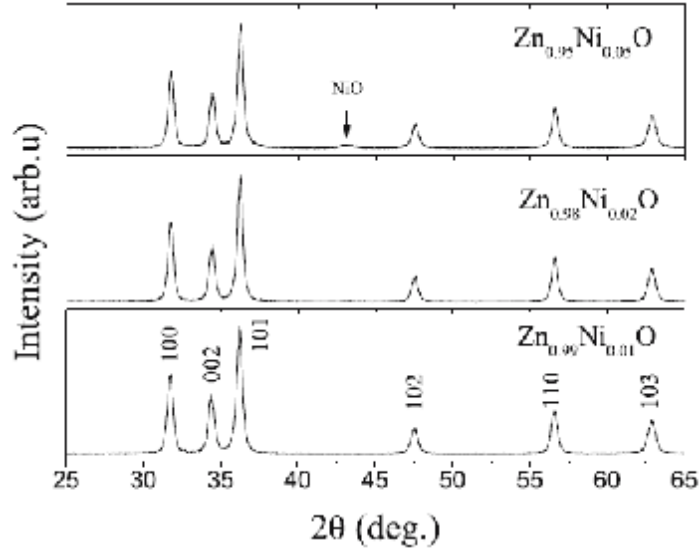
G.J. Huang ve arkadaşları (2007), sol-jel yöntemi ile hazırladıkları Ni katkılı ZnO nanoparçacıklarının yapısını ve oda sıcaklığında ferromanyetik (Room Temperature Ferromagnetism, RTFM) özelliklerini araştırdılar. Hazırladıkları $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) örneklerin TEM analizinden (Şekil 2.16) nanoparçacıkların şekillerinin küresel yapıda olduğu ve ortalama parçacık boyutunun yaklaşık 25nm olduğunu belirttiler.



Şekil 2.16. $Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$ örneği için TEM fotoğrafı.

Ni konsantrasyon değeri $x=0.01$, 0.02 ve 0.05 olan örnekler için yapılan XRD ölçümlerinden $x < 0.05$ 'li örneklerde harici herhangi bir Ni metali, oksiti veya zink-nikel fazının olmadığını ve wurtzite kristal yapıda olduğunu belirttiler. Ancak

konsantrasyon değeri $x=0.05$ olduğunda harici bir NiO fazının olduğunu gözlemlerler, dolayısıyla wurtzite yapıda bir zayıflama olduğunu da belirttiler (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x \leq 0.05$) örnekleri için XRD ölçümleri.

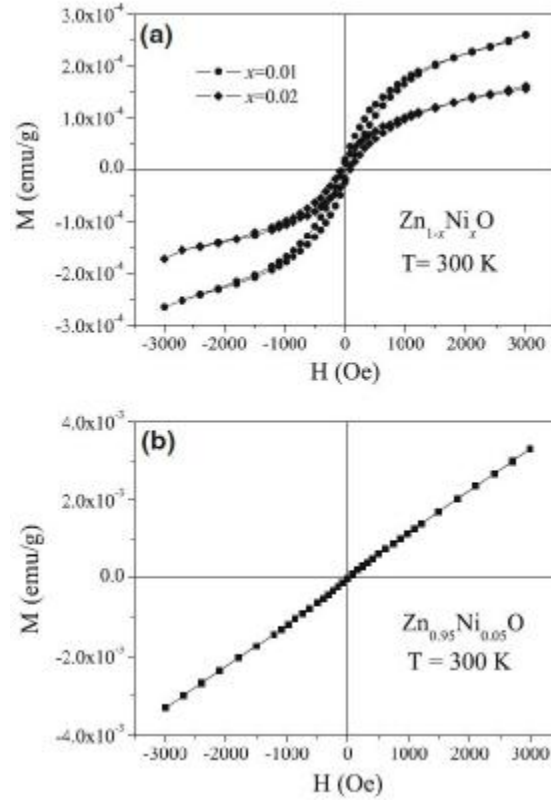
G.J. Huang ve arkadaşları (2007), bu örneklerin XRD ölçüm verilerinden hesapladıkları örgü sabitlerinin katkılama oranının artışıyla birlikte arttığını belirttiler (Tablo 2.1). Bunun nedeni Ni^{2+} 'nin iyonik yarıçapının (0.68 \AA) Zn^{2+} 'nin iyonik yarıçapından (0.60 \AA) daha büyük olmasıdır. Örgü sabitlerinin büyümesi nikelin örgü içerisine girdiğinin de bir göstergesidir.

Tablo 2.1. Farklı konsantrasyondaki $Zn_{1-x}Ni_xO$ 'nun XRD analizinden elde edilen örgü sabitleri.

		$Zn_{1-x}Ni_xO$			
Konsantrasyon		$x = 0.00$	$x = 0.01$	$x = 0.02$	$x = 0.05$
Örgü Sabitleri	a	3.2404	3.2561	3.2481	3.2526
	c	5.2056	5.2114	5.2164	5.2119

Oda sıcaklığında yapılan manyetik ölçümler $Zn_{0.99}Ni_{0.01}O$ ve $Zn_{0.98}Ni_{0.02}O$ örneklerinde zayıf bir manyetizasyon gözlenmesine karşın açık bir histeresis döngüsünün olduğu, yani örneklerin ferromanyetik olduğunu göstermektedir (Şekil

2.18.a). Ancak $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ örneğinin paramanyetik fazda olduğu Şekil 2.18.b den görülmektedir.



Şekil 2.18. a) $x \leq 0.02$, b) $x = 0.05$ konsantrasyonlu $Zn_{1-x}Ni_xO$ örnekleri için M-H ölçümleri.

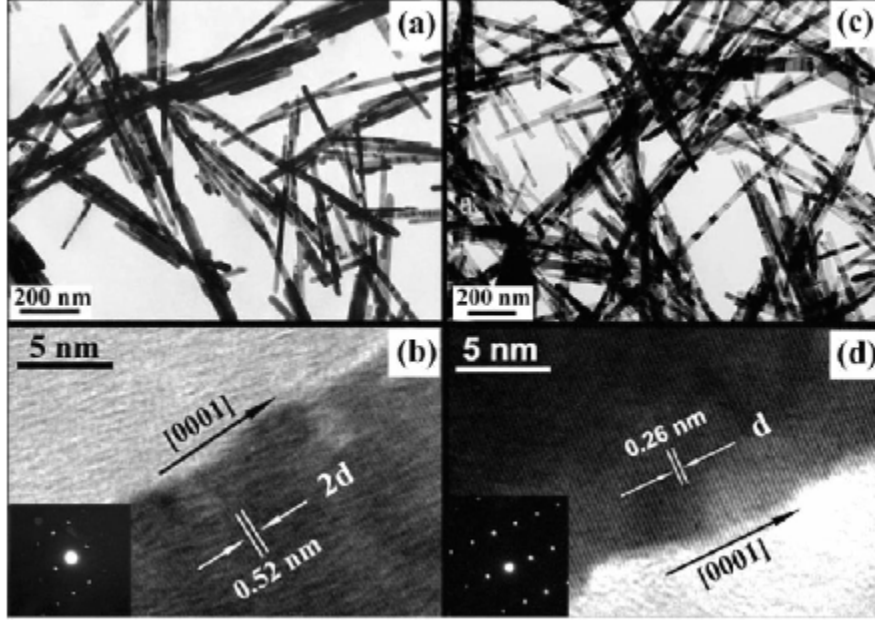
Geçiş metali katkıli ZnO'lardaki RTFM özelliklerinin oluşumu hala tartışma konusudur. İkinci bir fazın oluşması, kusurlar ve manyetizma arasındaki bağlantı, oksijen boşluğu gibi birçok varsayım bulunmaktadır. $x \leq 0.02$ örnekleri için RTFM'nin ikinci bir fazdan oluştuğunu göz ardı edebiliriz. Çünkü XRD ve TEM analizlerinde bu örnekler için harici bir fazın oluşmadığı gözlenmiştir ve eğer bulunan RTFM çok küçük faz farklılığından ileri geldiyse (ki bu farklılık XRD ve TEM de gözükmemiştir) bu analizlerin çözünürlük kapasitesinin sınırlı olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak konsantrasyon artarken ferromanyetizma azalmış ve $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ örneğinde artık tamamen paramanyetik faza geçmiştir. %5 katkıli bu örneğin XRD analizinden de görüldüğü gibi NiO safsızlık fazının bulunması ferromanyetizmanın yalnızca ikinci bir fazdan ileri gelmediğini göstermektedir.

Seyreltilmiş manyetik yarı iletkenlerdeki ferromanyetizmanın kaynağını açıklamak için birçok model vardır. Bunlar arasından taşıyıcılar aracılığı ile ferromanyetizmanın oluşması gözlenen manyetik davranışlara mümkün bir açıklama olabilir. Oksijen boşluğu ve araya giren Zn gibi asıl kusurlar ZnO'da sığ vericiler olarak rol oynayabilir. Bu yüzden $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x \leq 0.02$) örneklerindeki RTFM yoğun verici elektronları aracılığıyla oluşan uzun erimli $Ni^{2+} - Ni^{2+}$ ferromanyetik çiftlenimden oluşmuştur. Yarı iletkenlerdeki taşıyıcı aracılığı ile oluşan ferromanyetizma sadece manyetik katkılama oranına değil aynı zamanda taşıyıcı tipi ve taşıyıcı yoğunluğuna da bağlıdır. Ni konsantrasyonunun artması oksijen boşluğunun varlığından dolayı taşıyıcı yoğunluğunu azaltacak dolayısıyla ferromanyetizma azalacaktır. Ayrıca konsantrasyonunun artması Ni atomları arasındaki etkileşmeyi arttıracaktır. Yani komşu Ni^{2+} iyonları arasındaki etkileşimin artması antiferromanyetikliği arttıracak dolayısıyla ferromanyetik davranışta azalma gözlenecektir. Sonuçta artan Ni atomları sayısı antiferromanyetizmayı arttırarak $x=0.05$ konsantrasyonunda artık malzemenin paramanyetik faza geçmesini sağlayacaktır.

Sonuç olarak; G.J. Huang ve arkadaşları (2007) sol-jel yöntemi ile hazırladıkları $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) seyreltilmiş manyetik yarı iletken nanoparçacıklarının XRD ve TEM analizlerinden katkılamanın artışıyla wurtzite yapıda bozulmaların oluştuğunu gözlemler. Düşük katkılama oranındaki örneklerde manyetik histeresis döngüsü gözlenirken, $x=0.05$ katkılama oranında antiferromanyetik NiO oluşumundan dolayı paramanyetik faza dönüştüğünü belirttiler.

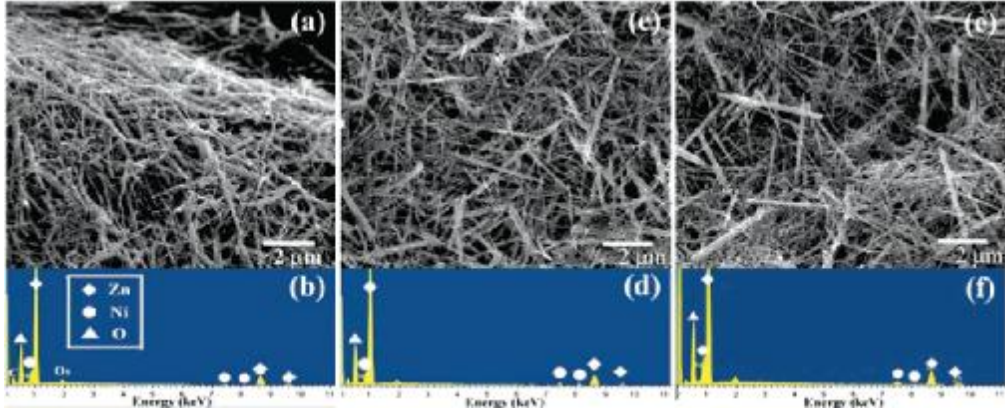
Xiao Li Zhang ve arkadaşları (2007), çinko oksit bileşiğine farklı oranlarda nikel katkılayarak elde ettikleri bir boyutlu $Zn_{1-x}Ni_xO$ nanoçubukların TEM, taramalı elektron mikroskopisi (Scanning Electron Microscopy, SEM), EDX ve XRD analizleri ile yapısını belirlediler. Saf ve Ni katkılı ZnO nanoçubuklar için yapılan TEM ve HRTEM analizlerinden saf örneklerle kıyaslandığında kusur, ikinci bir faz veya çökeltiye rastlanmamıştır (Şekil 2.19). Bu da Ni atomlarının örgü içerisinde iyi bir şekilde yerleştiğini ve wurtzite kristal yapısında olduğunu göstermektedir. $Zn_{1-x}Ni_xO$ nanotüplerinin ortalama çaplarının 10 – 20 nm ve

boylarının da 0.2 – 1 μm aralığında değiştiği aynı ölçüm analizlerinden görölmektedir.



şekil 2.19. a) $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ nanoçubukların TEM fotoğrafı, b) tek bir $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ nanoçubuğu HRTEM fotoğrafı, c) saf ZnO örneğinin TEM fotoğrafı ve d) saf ZnO örneğinin HRTEM fotoğrafı.

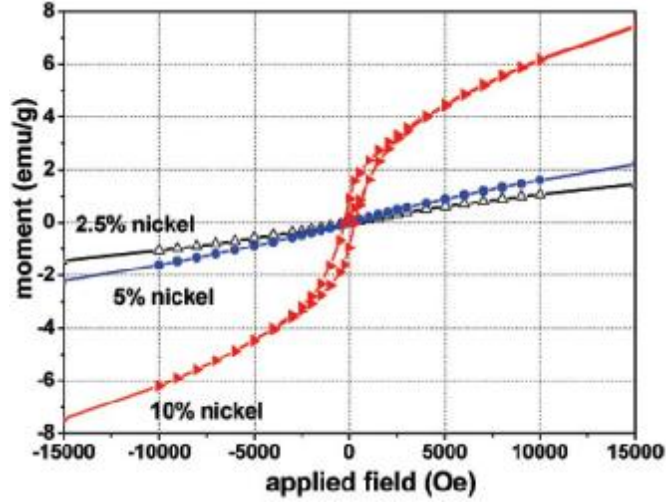
Farklı Ni katkılama oranlarındaki $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ nanoçubukları için yapılan SEM analizleri ve bunlara karşılık gelen enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) (şekil 2.20) verilerinden, Xiao Li Zhang ve arkadaşları (2007) atomik orandaki element dağılımının miktarlarını hesapladılar. Sentezlenen örnekler sırası ile % 2.5, 5 ve 10 oranında Ni katkılı olmasına karşın, EDS ölçümlerinden bu oranların sırası ile % 2.1, 4.6 ve 10.9 olduğu görölmektedir. Bu değerler arasındaki farklılık ZnO ve NiO gibi küçük oksitlerin oluşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.20. a) % 2.5 Ni katkılı ZnO örneğinin SEM fotoğrafı, b) bu orandaki örneğin EDS ölçümü, c) % 5 Ni katkılı ZnO örneğinin SEM fotoğrafı, d) bu orandaki örneğin EDS ölçümü, e) % 10 Ni katkılı ZnO örneğinin SEM fotoğrafı, f) bu orandaki örneğin EDS ölçümü.

Tüm örnekler için XRD analizlerinde herhangi ikinci bir fazın oluşmaması ve Ni topluluğunun görülmemesi wurtzite yapıda olduğunu yani Ni iyonlarının wurtzite ZnO örgüsü içerisinde düzenli bir şekilde yerleştiğini göstermektedir. Nikel(II)'nin iyonik yarıçapı (0.69Å), zink(II)'nin iyonik yarıçapından (0.74Å) küçük olduğu için örgü parametrelerinde azalma, ZnO (002) fazının katkılama arttıkça daha yüksek açılarda pik vermesinden elde edilmiştir.

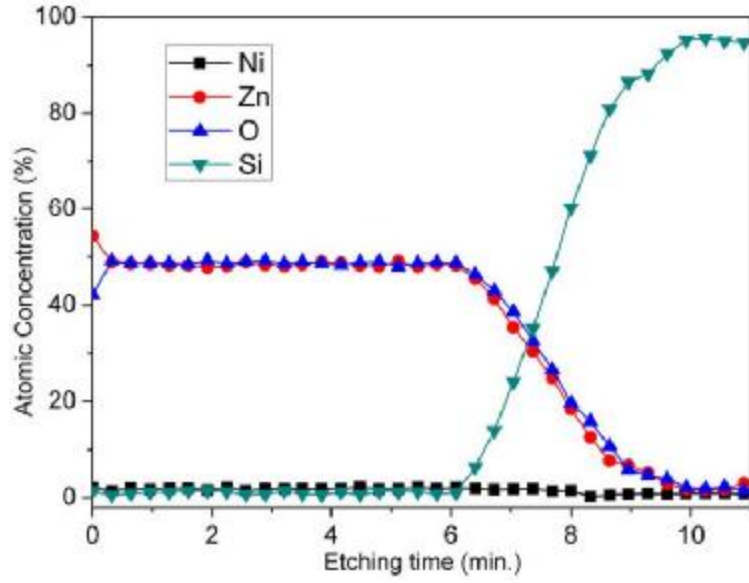
300K sıcaklığında yapılan manyetik ölçümlerden % 2.5 ve 5 katkılı nanoçubuklarda paramanyetik davranış görülürken, % 10 Ni katkılı $\text{Zn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}$ nanoçubuklarda zorlayıcı alan değeri 259 Oe olan histeresis döngüsünün olduğu, dolayısıyla RTFM davranışının varlığı görülmektedir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Farklı konsantrasyonlardaki $Zn_{1-x}Ni_xO$ nanoçubuklar için 300 K sıcaklığında yapılan M-H ölçümü.

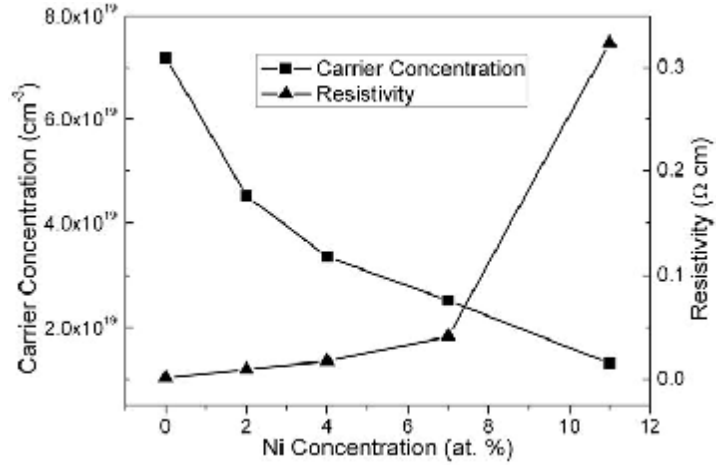
Sonuç olarak; Xiao Li Zhang ve arkadaşları (2007), farklı konsantrasyonda elde ettikleri $Zn_{1-x}Ni_xO$ nanoçubuklarının yapısal analizlerinden wurtzite kristal formunda olduğu ve Ni iyonlarının ZnO içerisinde homojen bir şekilde yerleştiğini ve bundan dolayı da oda sıcaklığı ferromanyetikliğinin ortaya çıktığını belirttiler.

X. J. Liu ve arkadaşları (2009), farklı nikel konsantrasyon değerlerinde ($x = 0.00 - 0.11$) oluşturdukları $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerinin yapı tayinini Auger Elektron Spektroskopisi (AES), XRD, SEM ve TEM analizleri ile gerçekleştirdiler. $Zn_{0.96}Ni_{0.04}O$ filminin AES analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi (Şekil 2.22) Ni ve Zn elementleri film boyunca düzenli bir şekilde dağılmıştır. Farklı Ni konsantrasyonlu $Zn_{1-x}Ni_xO$ filmlerinin 15 – 330nm kalınlığında ve c-ekseni yöneliminde poli-kristal wurtzite yapıda olduğunu XRD analizlerinden yorumladılar. XRD desenlerinde harici bir pikin görülmemesi Ni atomlarının Zn atomlarının yerine geçtiği ve ayrıca Ni konsantrasyonu arttıkça, oldukça zayıf ZnO (100), (101) ve (110) pikleri gözlemlenmiştir. XRD desenlerinde gözlenmeyen olası Ni topluluğunun ve $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerinin şeklini ve mikro yapısını detaylı araştırmak için X. J. Liu ve arkadaşları (2009) SEM ve HRTEM analizlerini kullandılar. SEM analizlerinden % 4 Ni katkılı filmlerin yüzeyinin küçük parçacıklı ve düzgün dağılımlı olduğunu, Ni katkısı % 11'e ulaştığında Ni topluluklarının oluştuğunu ve Ni birikintisinin (002) yönelimde hcp yapısında olduğu sonucuna vardılar.



Şekil 2.22. %4 Ni katkılı ZnO ince filminin AES ölçümü.

ZnO bileşiğinin N-tipi yarı iletken olduğu ve oksijen boşluğu ve zink atomları gibi doğal kusurlarının varlığı bilinmektedir. Hall ölçümlerinden Ni konsantrasyonunun 110 nm kalınlığındaki $Zn_{0.89}Ni_{0.11}O$ filminin elektriksel özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmektedir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. 110 nm kalınlığındaki filmlerin Ni konsantrasyonuna bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğu ve özdirenç grafiği.

Ni konsantrasyonunun artışıyla $Zn_{1-x}Ni_xO$ filmlerinin özdirençleri $1.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 'den ($x=0$) $3.24 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ ($x = 0.11$)'e yükselirken, taşıyıcı konsantrasyonu $7.19 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 'den $1.31 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 'e azalmıştır (Tablo 2.2).

Tablo 2.2. 110 nm kalınlığındaki $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerin elektriksel ve manyetik özellikleri.

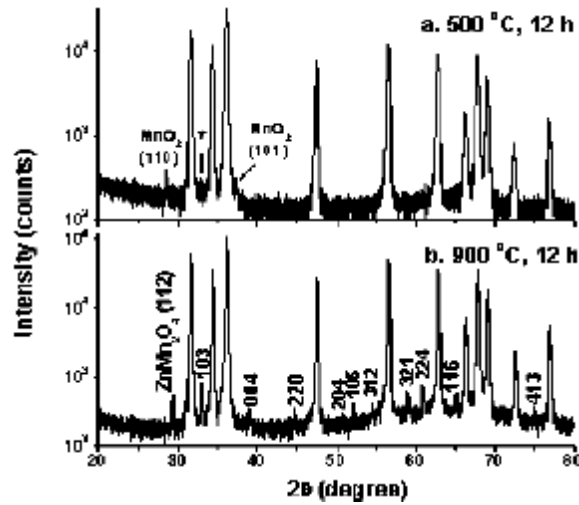
x	Özdirenç (Ωcm)	Hall Mobilitesi ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm^{-3})	Ms ($\mu\text{B}/\text{Ni}$)
0.00	1.50×10^{-3}	58	7.19×10^{19}	0.00
0.02	9.78×10^{-3}	15	4.52×10^{19}	0.22
0.04	1.77×10^{-2}	11	3.36×10^{19}	0.71
0.07	4.13×10^{-2}	7	2.52×10^{19}	0.01
0.11	3.24×10^{-1}	2	1.31×10^{19}	0.12

Ni konsantrasyonunun artması ile kusurlarda artışa neden olan kristal kalitesi ve c-ekseni yönelimindeki dejenerasyondan dolayı filmlerde tanecik sınırları veya yerleşmemiş tanecikler gibi kusurlar oluşur. Kusurlar tarafından oluşan birçok tuzak ile serbest taşıyıcılar yakalanabilir ve dolayısıyla taşıyıcı konsantrasyonunda azalma ve özdirençte artma gözlemlenir. Mobilite kusurların dağılımı ile direkt etkilendiği için Ni konsantrasyonu arttıkça filmlerin mobiliteleri de azalmıştır.

Fiziksel özellik ölçüm sistemi (Physical Property Measurement System, PPMS) ile filmlerin manyetik analizlerinden oda sıcaklığında ferromanyetik davranış sergilediği ve maksimum doyum mıknatıslanmanın % 4 katkılı filmlerde olduğu belirlenmiştir. FC ve ZFC ölçümlerinde mıknatıslanmanın sabit kaldığı ayrıca belirtilmiştir.

Sonuç olarak; X. J. Liu ve arkadaşları (2009), farklı konsantrasyonlarda hazırladıkları $Zn_{1-x}Ni_xO$ ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerini araştırmak için yaptıkları ölçümlerinden Ni konsantrasyonunun artışıyla taşıyıcı yoğunluğunun ve Hall mobilitelerinin azaldığını, oda sıcaklığında % 4 Ni katkılı filmlerin ise maksimum doyum mıknatıslanması olan ferromanyetik davranış sergilediğini belirttiler.

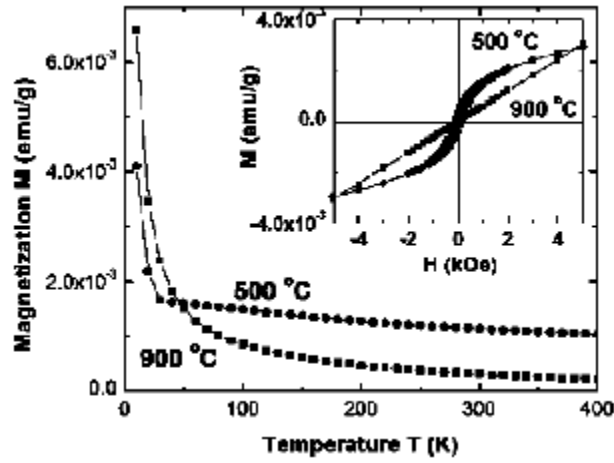
Jun Zhang ve arkadaşları (2005), Mn katkılı ZnO örneklerinin hazırlanması ve tavlamanın ferromanyetik özellik üzerine etkilerini araştırdılar. 500°C ve 900°C'deki sıcaklıklarda 12 saat sinterledikleri % 1 Mn katkılı örneklerin yapısını incelemek için XRD ölçümü yaptılar. 500°C'de sinterlenen örnekler için Mn konsantrasyonu düşük olmasına rağmen, wurtzite yapıdaki ZnO'dan kaynaklanan kırınım piklerine ek olarak MnO₂'den kaynaklanan pikler gözlemlenildi ve Şekil 2.24.a.'dan da görüldüğü gibi * ile işaretli 33°'deki pikin Mn₂O₃ fazından olabileceğini gösterdiler. Buradan yola çıkarak ZnO'daki Mn'nin çözünürlüğünün çok az olduğu ve Mn dağılımının düzenli olmadığı sonucuna vardılar. Daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenen (900°C) aynı orandaki örneklerin XRD ölçümlerinden Mn'nin aynı düzenli dağılıma sahip olmadığı ve bu sıcaklıkta sinterlenen örneklerde ZnMn₂O₄'ün bir piki olduğu görülmektedir (Şekil 2.24.b).



Şekil 2.24. a) 500°C , b) 900°C de sinterlenen %1 Mn katkılı ZnO bileşiklerinin XRD ölçümleri.

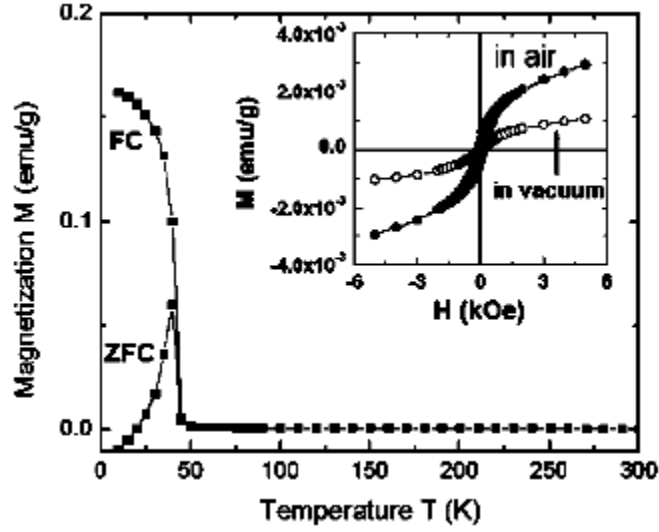
500°C ve 900°C'de sinterlenen %1 Mn katkılı ZnMnO örnekleri için 300K sıcaklığında yapılan manyetik ölçümlerde, düşük sıcaklıkta sinterlenen malzemenin RTFM özellik gösterdiği (Şekil 2.25. iç kısım) fakat yüksek sıcaklıkta sinterlenen malzemenin paramanyetik özellik gösterdiği gözlemlendi. Yüksek sıcaklıkta sinterlenen malzemeler saf bir Curie-Weiss paramanyetik davranış izlemesine karşın düşük sıcaklıkta sinterlenen malzemeler daha karmaşık özelliklere sahiptir. Bu

örnekte şekil 2.25 (M-T) grafiğinden görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile manyetizasyonda hızlı bir azalma olması örneklerde paramanyetik bir bileşenin olduğu gösterir. Yüksek sıcaklıklarda ise manyetizasyon eğrisi düzleşmiş ve manyetizasyon yüksek sıcaklıkta sinterlenenden daha büyük değer almıştır. Bu gözlemlerden, düşük sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin ferromanyetik ve paramanyetik bileşenin olduğu ortaya çıkarken, yüksek sıcaklıkta sinterlenen örneklerin ise sadece paramanyetik fazının olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.25. 500°C ve 900°C de sinterlenen %1 Mn katkılı ZnO bileşiklerinin M-T analiz ölçümleri, iç kısım: 300K sıcaklığında M-H analiz ölçümleri.

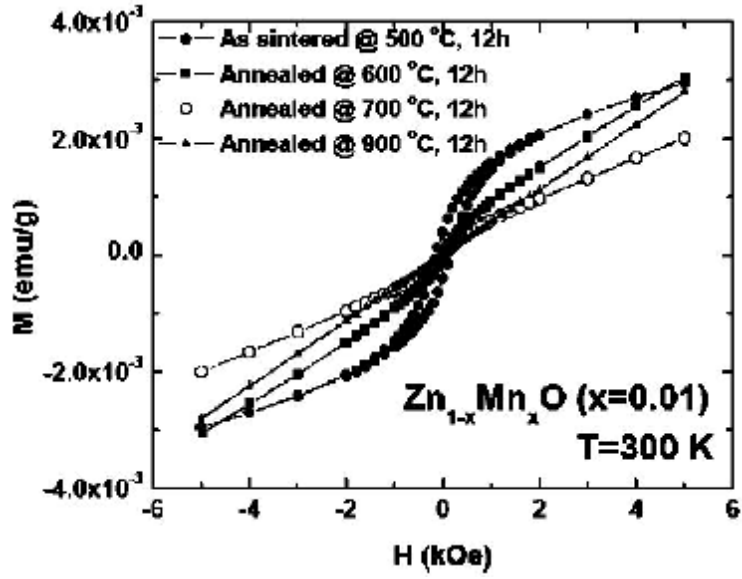
Manyetik özellikler sadece sinterleme sıcaklığına değil aynı zamanda sinterleme atmosferine de bağlıdır. 500°C'de havasız ve havalı ortamda sinterlenen örneklerin manyetik ölçümleri şekil 2.26'da görülmektedir. Havasız ortamda sinterlenen örnekler havalı ortamda sinterlenen örnekler ile karşılaştırıldığında boşlukta sinterlenen örneklerin RTFM'sinin havalı ortamdakine göre daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 2.26. 500 Oe manyetik alan altında %1 Mn katkılı ZnO bileşiklerinin M-T (ZFC ve FC) analiz ölçümleri, iç kısım: boşlukta ve havalı ortamda M-H analiz ölçümleri.

RTFM'ye ek olarak 500°C sıcaklık ve boşlukta sinterlenen örnekler için M-T ölçümünün düşük sıcaklığında başka bir manyetik geçiş gözlemlendi (Şekil 2.26). ZFC ve FC, M-T eğrilerinden 45K civarında keskin bir geçiş görülmektedir. Bu noktadaki geçişin Mn₃O₄ fazından gerçekleştiği ve bunun da T_c=43K'de ferrimanyetik özellik gösterdiği düşünülmüş. Mn₃O₄ fazı XRD ölçümlerinde gözlenmemesine rağmen Mn₃O₄ grupları havasız ortamda sinterlenen örneklerde var olabilir.

Ayrıca 500, 600, 700 ve 900°C'de sinterlenen örneklerin manyetik ölçümlerine bakıldığında sinterleme sıcaklığı arttıkça ferromanyetik özelliğin giderek azaldığı görülmüş ve 900°C'de sinterlenen örnekler tamamen paramanyetik özellik göstermiştir (Şekil 2.27).



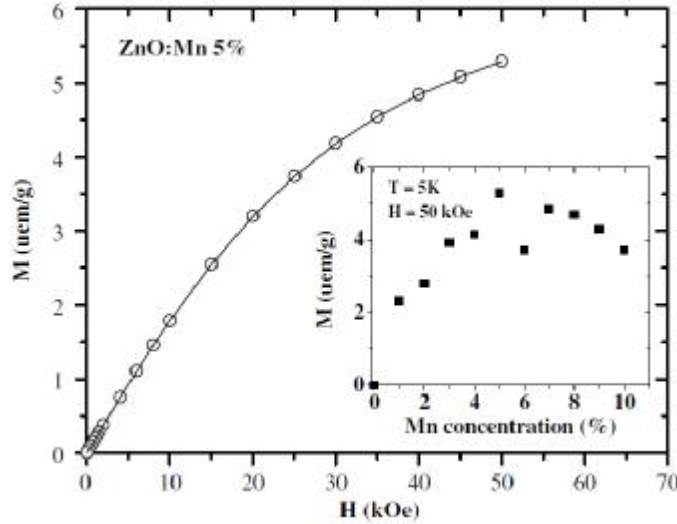
Şekil 2.27. 500°C’de sinterlenen ve farklı sıcaklıklarda tavlanan % 1 Mn katkılı ZnMnO örneklerinin 300K sıcaklığında M-H ölçümleri.

Sonuç olarak; Jun Zhang ve arkadaşları (2005), Mn katkılı ZnO örneklerin hazırlanması ve sinterlenmesinin manyetik özellikleri üzerine etkisinin çok önemli olduğu ve farklı manyetik özelliklerin örnek hazırlama şartlarına bağlı olarak kontrol edilebileceğini belirttiler.

J. Alaria ve arkadaşları (2005), birlikte çökeltme yöntemi ile hazırladıkları poli-kristal yapıdaki $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($0.01 \leq x \leq 0.10$) örneklerin tümünün wurtzite kristal yapıda olduğunu XRD analizinden belirlediler. XRD desenlerinde harici ikinci bir pik gözlenmemesi Mn atomlarının ZnO örgüsünde yerleştiğini gösterir. Mn katkılama oranı %10’a ulaştığında ZnO’nun örgü parametreleri olan $a=3.2554 \text{ \AA}$ ve $c=5.2160 \text{ \AA}$ değerlerinde % 0.1’lik bir değişim gözlemlenildi. Bunun nedeni Mn^{2+} ’nın iyonik yarıçapının (0.67 \AA) Zn^{2+} ’nın iyonik yarıçapından (0.60 \AA) büyük olmasıdır. Örneklerin kristal boyutu için yapılan SEM ve TEM analizlerinden ortalama kristal boyutunun 44 nm olduğunu gözlemlenildi.

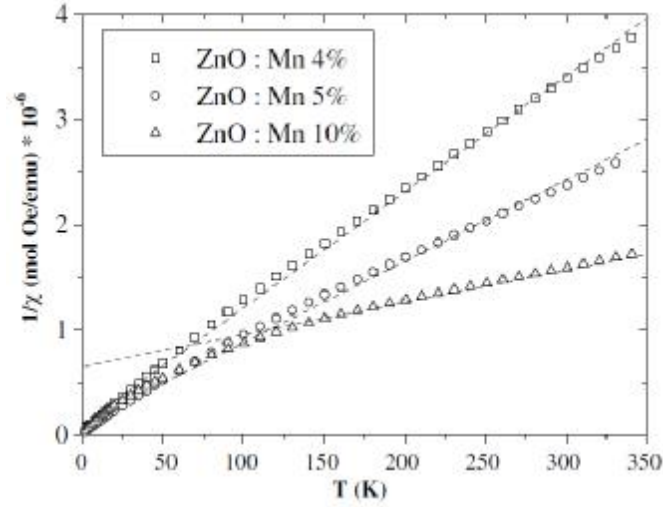
5K sıcaklığında ve 1000 Oe manyetik alanda yapılan manyetik ölçümlerden, Mn konsantrasyonu % 5’den daha fazla olan örneklerde mıknatıslanmanın azaldığını gözlemlenildi. Bu da Mn atomlarının ZnO içerisinde düşük oranda çözündüğünü gösterir (Şekil 2.28.iç kısım). Katkılama oranı % 5 olan örnekler için 5K sıcaklığında

yapılan M-H ölçümleri ne histerisis ne de ferromanyetizmanın bulunduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ poli-kristal tozları için 5K sıcaklığında M-H ölçümü, iç kısım: 1000 Oe manyetik alan ve 5K sıcaklığında Mn konsantrasyonuna bağlı manyetizasyon grafiği.

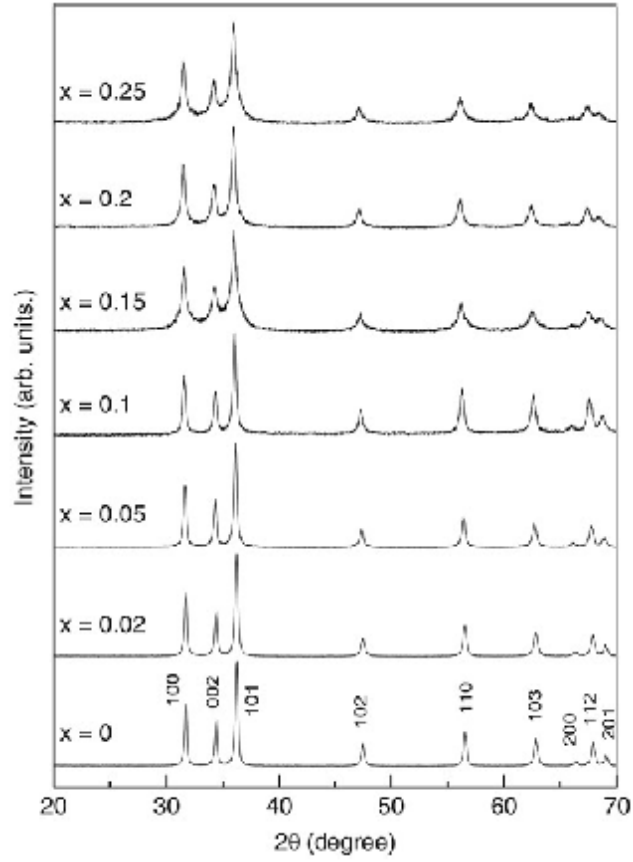
Daha yüksek katkılama oranlarında, Mn atomlarının bir kısmı antiferromanyetik parazit fazların neden olacağı oksitlerle veya O atomları aracılığıyla antiferromanyetik çiftlenimden dolayı paramanyetik fazın ortaya çıktığı ayrıca bildirilmiştir. Bu geçişi ayrıntılı incelemek için ters duygunluğun sıcaklığa karşı grafiğini (Şekil 2.29) incelediler ve katkılama oranı $x \leq 0.05$ için olan örneklerin Curie davranışı sergilediğini gördüler. Daha yüksek katkılama oranlarındaki ($x > 0.05$) örneklerde ise antiferromanyetik etkileşimin oluşmaya başladığı ve dolayısı ile artık Curie-Weiss yasasının geçerli olmaya başladığı görülmüş.



Şekil 2.29. Üç farklı konsantrasyondaki $Zn_{1-x}Mn_xO$ örneklerin 1000 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı ters duygunluk ölçümleri.

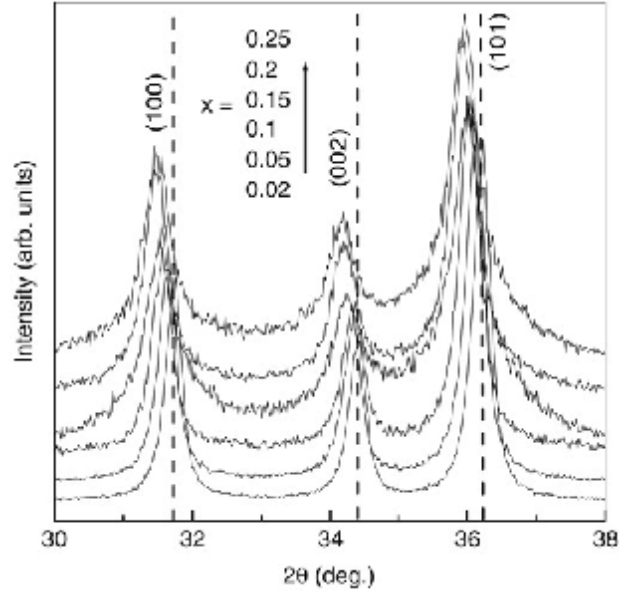
Sonuç olarak; J. Alaria ve arkadaşları (2005), birlikte çökeltme yöntemi ile hazırladıkları $Zn_{1-x}Mn_xO$ seyreltilmiş manyetik yarı iletken örneklerinin wurtzite kristal yapısının katkılama arttıkça bozulduğunu ve ne düşük nede yüksek katkılama oranında ferromanyetik bir davranış gözlenemezken, düşük katkılı örneklerde saf paramanyetik davranış gözlemişler.

Sasanka Deka ve P.A. Joy (2007), basit yakma tekniği kullanarak sentezlendikleri Mn katkılı ZnO nanotelleri için XRD ve TEM kullanarak yapısını tayin ettiler. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) toz örneklerinin XRD desenlerinde herhangi ikinci bir faz gözlemediler. Piklerin genişliği, parçacık boyutunun azalmasını gösteren Mn miktarının artışıyla artmaktadır (Şekil 2.30). Ortalama parçacık boyutunu Scherer formülü kullanarak X-ışını pik genişliğinden katkılama oranı $x=0.00, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20$ ve 0.25 için ortalama parçacık boyutunu sırasıyla 40, 27, 26, 21, 15, 18 ve 15 nm olarak hesapladılar ve böylece Mn miktarının artışıyla ortalama parçacık boyutunda azalma olduğunu gözlediler.



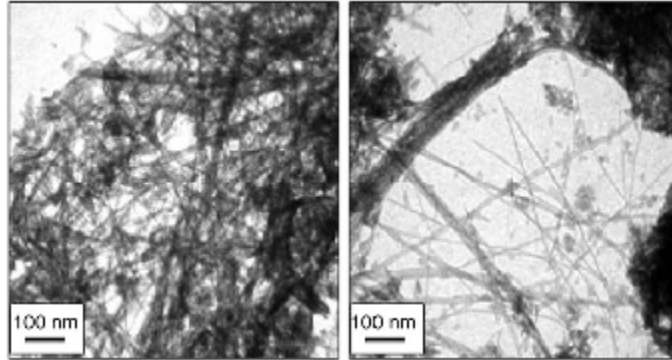
Şekil 2.30. Zn_{1-x}Mn_xO (0.00 ≤ x ≤ 0.25) toz örneklerinin XRD ölçümleri.

Mn miktarının artışıyla XRD ölçümlerinde 30-38° arasındaki piklerin 2θ değerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 2.31). Bu da ZnO örgü içerisine Mn iyonlarının yerleşmesinin göstergesidir. Mn²⁺'nin iyonik yarıçapı (0.66 Å), Zn²⁺'nin iyonik yarıçapından (0.60 Å) daha büyük olduğu için Mn miktarının artması ZnO örgüsünün genişlemesine neden olmaktadır. Mn miktarının artmasıyla c örgü parametresi hemen hemen lineer bir şekilde artarken a örgü parametresi katkılamanın % 20'sine kadar artış gösterip daha fazla katkılamada neredeyse sabit kalmıştır.



Şekil 2.31. Farklı konsantrasyonlardaki $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) toz örneklerinin 30-38° bölgesindeki XRD ölçümlerinin kıyaslanması.

Sentezlenen $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ örneğinin şeklinin belirlenmesi için yapılan TEM analiz resimlerinden (Şekil 2.32) görüldüğü gibi nanoteller rasgele dizilmiş ve çapları (d) düzensizdir. Ancak tüm nanoteller için $d \leq 10$ nm ve boyları ~ 1 μm 'dir.



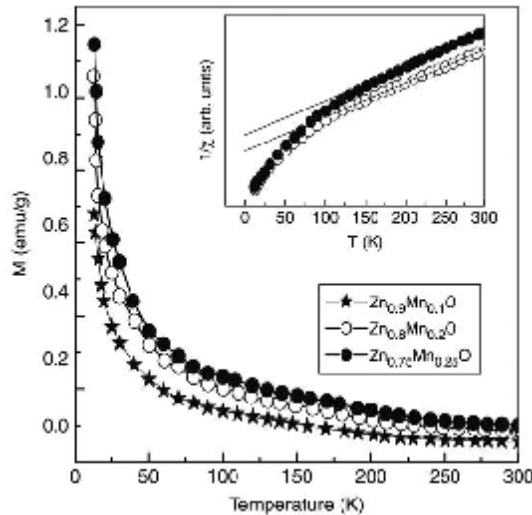
Şekil 2.32. $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ nanotellerinin 2 farklı bölgesindeki TEM fotoğrafları.

Farklı konsantrasyonlardaki örneklerin 300 ve 12K sıcaklığında M-H ölçümüne ek olarak sabit alan altında M-T ölçümleri de gerçekleştirildi. Oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde tüm Mn katkılı örneklerin paramanyetik olduğu gözlemlendi. $Zn_{0.9}Mn_{0.1}O$, $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ ve $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ örnekleri 5000 Oe manyetik

alan altında benzer özellikler göstermişlerdir (Şekil 2.33). Bu üç örneğin 50K civarındaki manyetizasyon değerlerinde ani bir düşüş olduğu ve düşük sıcaklıklarda ters duygunluk eğrisinden (Şekil 2.33 iç kısım) $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ ve $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ örneklerin ya antiferromanyetik ya da ferrimanyetik olduğu belirtilmiştir. Bu örnekler 100K civarında tipik Curie-Weiss davranışı sergilerken Weiss sıcaklık değerlerinin (Q) negatif olduğu ve bu değerlerin -164K ve -122K olduğu ters duygunluğun sıcaklığa karşı olan grafiğinden elde edilmiştir. Yüksek negatif θ değerleri örneklerin ya güçlü antiferromanyetik olduğunu ya da ferrimanyetik etkileşimde olduğunu gösterir. Sasanka Deka ve P.A. Joy (2007) % 20 ve 25 oranında Mn katkılı örnekler için Mn başına etkin paramanyetik moment (μ_{eff}) değerini;

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

denklemini kullanarak elde ettiler (burada C: 100K'nin üzerindeki sıcaklık değerinde $(1/\chi - T)$ grafiğinden elde edilen Curie sabitidir). Bu örnekler için elde ettikleri μ_{eff} yaklaşık $5.8\mu_B$ 'dir ve literatürde var olan Mn^{2+} iyonunununkiyle ($5.9\mu_B$) çok uyumlu olduğu için bu örneklerde de Mn'nin 2+ değerlikli olduğu söylenebilir.



Şekil 2.33. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.1, 0.2$ ve 0.25) toz örneklerinin M-T ölçümleri, iç kısım: $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$ ve $Zn_{0.75}Mn_{0.25}O$ toz örneklerinin ters duygunluk ölçümleri.

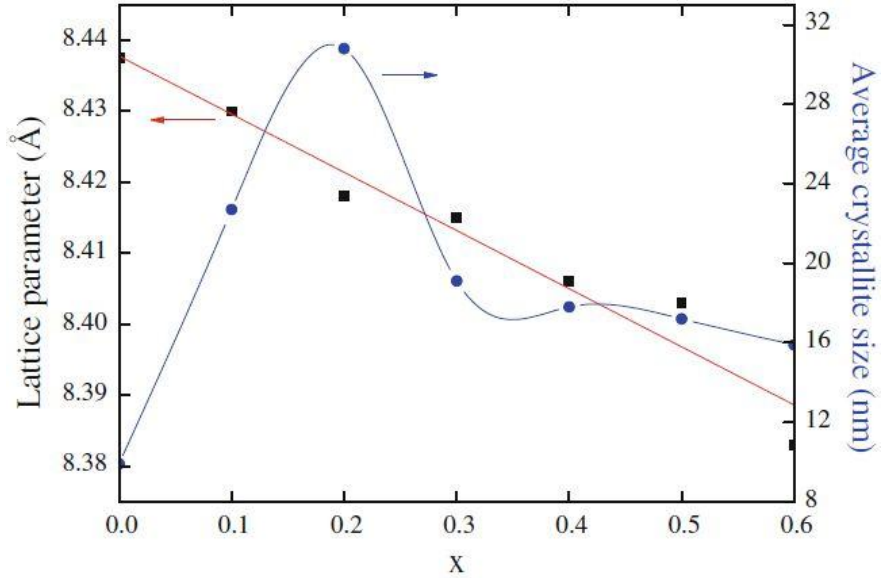
θ 'nın çok büyük negatif değerlerinden yaklaşık 50K sıcaklığında güçlü antiferromanyetik çiftlenimin olduğunu ve 50K sıcaklığının altında ise manyetizasyonunun artmasından ve Weiss sıcaklığının büyük negatif değerinden örnekleri ferrimanyetik olduğu söylenebilir.

% 5, 20 ve 25 oranında Mn katkılı örnekler için ayrıca 12K sıcaklığında yapılan M-H ölçümlerinden, manyetizasyon eğrisinin hemen hemen doğrusal şekilde olduğu ve 300K sıcaklığında ise tamamen doğrusal hale geldiği yani paramanyetik faza geçtiği görülmektedir. 12K sıcaklığında örneklerin tamamen paramanyetik fazda olduğunu söylemek yanlış olur. Bu durumda örnekler ya süperparamanyetik ya da çoğunluğunu paramanyetik fazların ve azınlığını ferro/ferrimanyetik fazların oluşturduğu söylenebilir.

Sonuç olarak; Sasanka Deka ve P.A. Joy (2007), basit yakma tekniği ile oluşturdukları Mn katkılı $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) nanotellerde, Mn^{2+} 'nin iyonik yarıçapı Zn^{2+} 'dan daha büyük olduğu için Mn konsantrasyonu arttıkça katkılı ZnO 'ların örgü parametrelerinin de arttığını, oda sıcaklığında tüm örneklerin paramanyetik fazda olduğu ve duygunluk verilerinden güçlü antiferromanyetik etkileşimin var olduğunu, 50K'nin altında büyük manyetizasyon değeri ve 12K'de lineer olmayan M-H eğrilerinden örneklerin düşük sıcaklıkta ferrimanyetik olduğunu ileri sürdüler.

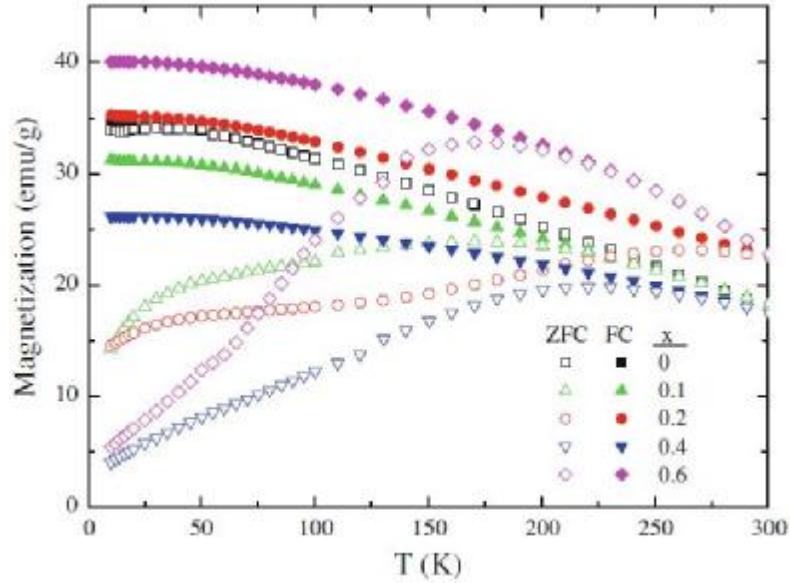
M.M. Eltabey (2010), $(Ni_{0.6-x}Co_x)Zn_{0.4}Fe_2O_4$ ($x = 0 - 0.6$) demir grubu parçacıklarını birlikte çökeltme yöntemi ile sentezledi. Yaptığı XRD ölçümlerinden tüm örneklerin kübik spinel yapıda olduğunu belirtti. $x = 0$ 'da örgü parametresi değerinin (8.4388\AA) ortalama parçacık boyutundan büyük olduğunu, dolayısıyla da büyük hacimli olduğunu ve kobalt miktarının artışıyla örgü sabitlerinin yavaşça azaldığını gözlemledi (Şekil 2.34). Co^{2+} 'nin iyonik yarıçapı (0.74\AA), Ni^{2+} 'nin iyonik yarıçapından (0.72\AA) büyük olduğu için yapıda bozulmalar oluşmaktadır.

M.M. Eltabey (2010) Scherrer formülü ve XRD yansımalarının genişliğinden parçacık boyutunu hesaplamış ve $x=0$ örnekleri için yaptığı TEM analizlerinden ortalama parçacık boyutu (9nm) Scherrer formülü ile bulduğu değerlere oldukça yakın çıkmıştır.



Şekil 2.34. Kobalt miktarına bağlı olarak örgü parametreleri ve ortalama parçacık boyutunun değişimi.

1000 Oe'lik manyetik alan altında $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.4$ ve 0.6 konsantrasyonlu örnekler için ZFC ve FC analizlerinden görüldüğü gibi (Şekil 2.35) süperparamanyetizmada bloklama sıcaklığı olarak (T_B) ifade edilen bir sıcaklıkta bu ZFC ve FC eğrileri birbirinden ayrılır. Nano-ölçekteki her bir parçacık tek bir manyetik domainden oluşur. $T > T_B$ 'deki ısı enerjisi manyetik yönelimdeki değişime neden olmaya yeterlidir. Sonuç olarak beklenen manyetik düzen davranışı Curie sıcaklığının altında bile geçerli olmayabilir.



Şekil 2.35. Farklı konsantrasyondaki örneklerin ZFC ve FC durumlarındaki M-T eğrileri.

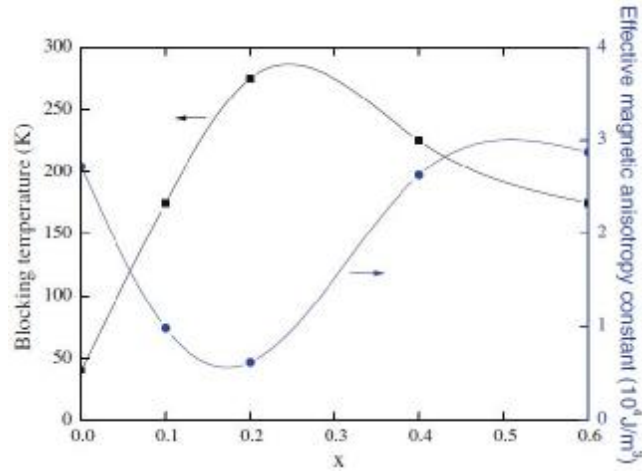
Gözlenen manyetizasyon termal değişimin gevşeme zamanı τ , ölçüm süresi t_m 'ye bağlıdır. Bloklama sıcaklığı;

$$T_B = K_{eff} \cdot V / [k_B \ln(t_m / \tau_0)] \quad (2.2)$$

ile formüle edilir. Burada K_{eff} etkin manyetik anizotropi sabiti, V parçacık boyutu, k_B Boltzman sabiti ve τ_0 ise karakteristik zamandır ve değeri 10^{-9} 's'dir. Manyetizasyon ölçümünde $t_m / \tau = 10^{11}$ gibi bir varsayım yapıldığında bloklama sıcaklık formülü,

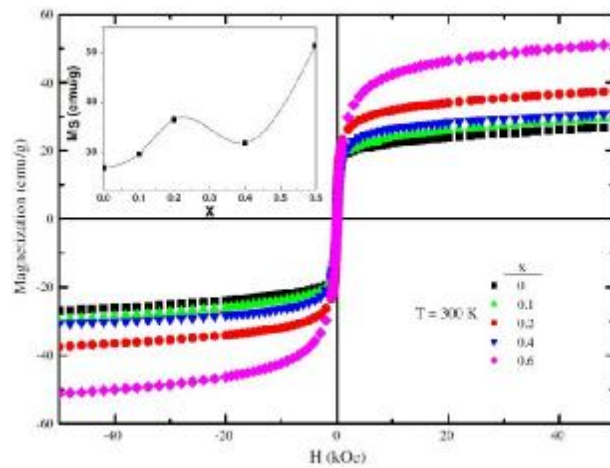
$$T_B = K_{eff} \cdot V / 25k_B \quad (2.3)$$

biçimine dönüşür. Farklı konsantrasyon değerlerinde T_B ve K_{eff} değerleri Şekil 2.36'da görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi maksimum T_B değeri $x=0.2$ katkılı örneklerde olmuştur. Şekil 2.34'den de görüldüğü gibi maksimum parçacık boyutu yine $x=0.2$ katkılı örneklerde olmuştur. Bu katkılama oranında K_{eff} minimum değere sahiptir. Literatürdeki benzer çalışmalarda Co – Zn demir grubu için $K_{eff}=11 \times 10^4$ J/m³ ve Ni – Zn için 0.17×10^4 J/m³'tür.



Şekil 2.36. Kobalt miktarına bağlı olarak bloklama sıcaklığı ve etkin manyetik anizotropi sabiti değişimi.

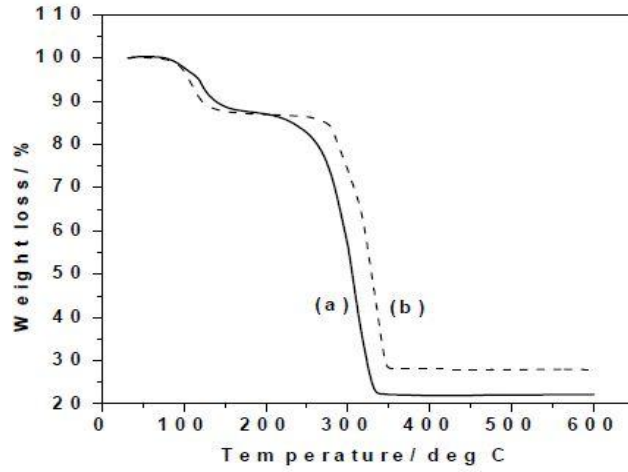
M.M. Eltabey (2010), 300K sıcaklığında ve -50 – 50 kOe manyetik alanda gerçekleştirdiği manyetizasyon ölçümlerinde $T > T_B$ 'de histeresis eğrisinin oluşmaması tipik bir süperparamanyetik karakteristiğinin olduğunu göstermiştir (Şekil 2.37). Şekilden de görüldüğü gibi tüm örneklerde doyum mıknatıslanma (M_s) hemen hemen 50 kOe oluşmaktadır. Co^{2+} 'nin manyetik momentini ($3\mu_B$) Ni^{2+} 'nin manyetik momentinden ($2\mu_B$) büyük olduğundan maksimum M_s değeri $x=0.6$ Co oranındaki örneklerde görülmektedir (Şekil 2.37. iç kısım).



Şekil 2.37. Farklı konsantrasyonlardaki örneklerin 300K sıcaklığında M-H ölçümleri, iç kısım: Co miktarına bağlı olarak doyum mıknatıslanma değişimi.

$(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2})\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.2$) örnekleri 4.2K sıcaklığında yapılan M-H ölçümlerinden histeresis döngüsü ve 80 emu/g doyum mıknatıslanmasının var olduğu gözlenmiştir. Bu durum $T_B \gg T$ için kalıcı mıknatıslanma ve zorlayıcı alan değerleri ile yumuşak manyetik materyal olduğunu gösterir.

C.N.R. Rao ve F.L. Deepak (2005), % 2 ve 6 oranında Co ve Mn katkılı ZnO örneklerini 400 ve 500°C'de 5 saat süreyle ısıtılmasına tabi tuttular. Zn-Mn ve Zn-Co katı çözelti asetatlarının ısıtılma ağırlık ölçer (TGA) analizleri 330°C civarında keskin bir şekilde bozulma olduğunu göstermiştir (Şekil 2.38).



Şekil 2.38. a) Mn-Zn, b) Co-Zn katı asetat çözeltilerinin TGA ölçümleri.

Katı çözelti asetatların XRD desenlerinden hegzagonal yapıda olduğu görülmüştür. Mn katkılı örneklerin c örgü parametresinin Co katkılı örneklere göre daha büyük olduğu bulunmuştur. Mn^{2+} 'nin iyonik yarıçapının (0.66 Å) Zn^{2+} 'nin iyonik yarıçapından (0.60 Å) büyük olduğu için Mn^{2+} iyonlarının örgü içerisine yerleşmesi sonucu c parametresi büyümüştür. Co^{2+} 'nin iyonik yarıçapı 0.58 Å olmasına karşın örgü parametrelerinde dikkate değer bir değişiklik olmamıştır. C.N.R. Rao ve F.L. Deepak (2005), XRD yansımalarında herhangi bir ikinci faz olmadığından katkılama oranlarının uygun olduğu yorumunu yaptılar. Başlangıçta kullanılan Mn ve Co konsantrasyon değerleri yapılan enerji dağılımlı X-ışını (Energy Dispersive X-Ray, EDX) analizlerinde de aynı miktarda olduğunu, TEM analizlerinden örneklerdeki parçacık çaplarının 30-50 nm olduğunu gözlemlədiler.

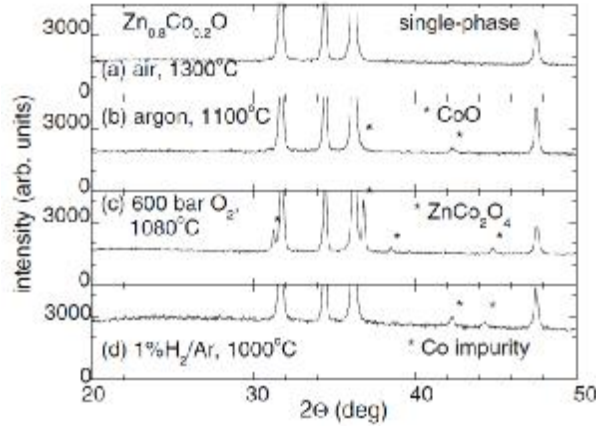
C.N.R. Rao ve F.L. Deepak (2005), 1000 Oe'lik manyetik alan altında ölçtükleri ters duygunluk (χ^{-1}) değerlerinin sıcaklığa karşı grafiklerini ZFC ve FC için oluşturdular. Bu grafiklerden malzemelerin spin cam karakteristiğine sahip olmadığını ve yüksek sıcaklık bölgelerindeki ters duygunluk verilerinin değerlendirmesinde % 2 ve 6 katkılı Mn örnekleri için sırasıyla -5 ve -15K, %2 ve 6 Co katkılı örnekleri için ise sırasıyla -65 ve -15K Curie sıcaklığına sahip olduklarını belirttiler. Bu sonuçlardan % 6 Mn ve % 6 Co katkılı ZnO örneklerinde antiferromanyetik değiş-tokuş etkileşiminin olduğunu kanıtladılar. % 2 Mn ve % 2 Co katkılı ZnO örneklerinin yüksek sıcaklık bölgesindeki veriler, sırasıyla 5 ve 50K Curie sıcaklıklı paramanyetik davranışın varlığını gösterdi ve M-H grafiğinde histeresis oluşmadığını ortaya koydu.

Sonuç olarak; C.N.R. Rao ve F.L. Deepak (2005), Mn ve Co katkılı ZnO örnekleriyle ilgili literatürde var olan doğal ferromanyetikliğin aksine bu çalışmada ferromanyetik davranış sergilenmediği ve bundan dolayı bu örneklerin spintronik için uygun olmadığı, ancak ek bir taşıyıcı yük varsa bunun gerçekleşebileceğini belirttiler.

S. Kolesnik ve arkadaşları (2004) poli-kristal yapıdaki $Zn_{1-x}TM_xO$ (TM= Mn, Fe ve Co) örneklerini standart katıhal tepkime yöntemi ile hazırlayıp yapısal ve manyetik özelliklerini araştırdılar. ZnO'nun MnO_2 , Fe_2O_3 ve Co_3O_4 ile oluşturulan karışımlarını havalı ortamda birçok kez 900, 1000, 1100 ve 1200°C'de yakıp farklı ortamlarda (Ar, H_2 , % $1H_2/Ar$ ve O_2 (yüksek basınç (600 bar) altında) tavladılar. $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ örneğinin farklı tavlama ortamlarındaki X-ışını kırınımı desenlerinden (Şekil 2.39) Ar gazlı ortamda sentezlenen örneğin havalı ortama göre safsızlığının çok fazla olmadığını ancak O_2 'li ortamda sentezlenen örneğin safsızlığının çok fazla olduğunu gördüler.

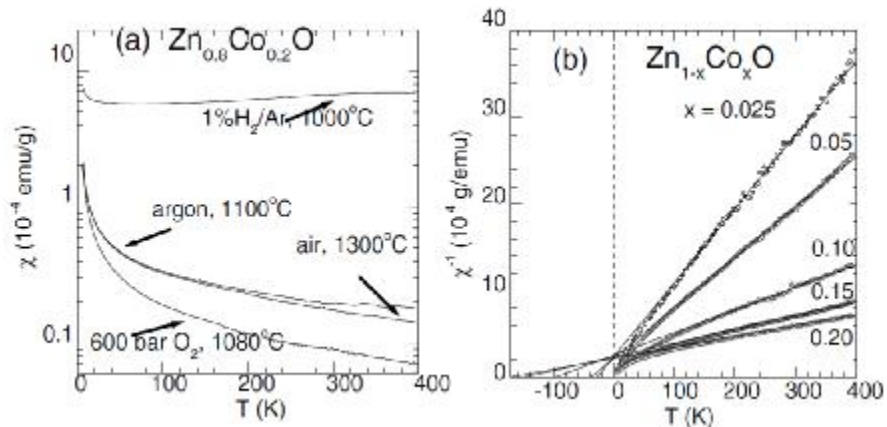
TM katkılı ZnO'lu bileşiklerin tümünün A.C. duygunluğu Curie-Weiss davranışı sergilemektedir. Bu ortamlar için aynı örneğin ($Zn_{0.8}Co_{0.2}O$) manyetik ölçümleri şekil 2.40.a'da gösterilmektedir. Atmosfer basıncı altında Ar'li ortamda tavlanan örneklerin XRD analizlerinden de (Şekil 2.39.b) görüldüğü gibi CoO safsızlık fazının oluşturduğu antiferromanyetik ile ilgili ac duygunluk değerinde önemli bir değişme yokken, yüksek basınç altında oksijenli ortamda tavlanan

örneklerin ac duygunluk değerinde önemli bir azalma vardır (Şekil 2.40.a). $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ 'nun manyetik özelliklerindeki en çarpıcı değişiklik % $1H_2/Ar$ 'li ortamda $1000^\circ C$ 'de tavlanan örnekler de gözlemlendi. XRD analizlerinde görülen Co safsızlığının (Şekil 2.39.d) ferromanyetikliğe neden olduğu şekil 2.40.a'dan görülmektedir.



Şekil 2.39. $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ için farklı sıcaklık ve ortamlardaki XRD ölçümleri.

Ters duygunluk eğrilerinin uzantılarının sıcaklık eksenini negatifte kesmesi örneklerde antiferromanyetik etkileşimin olduğunu gösterir. Düşük sıcaklıklarda ters ac duygunluk eğrileri sifıra yakın bir sıcaklığa doğru sapmaktadır. Bu da birbirine en yakın TM iyonları arasındaki antiferromanyetik etkileşimin sonucudur (Şekil 2.40.b).

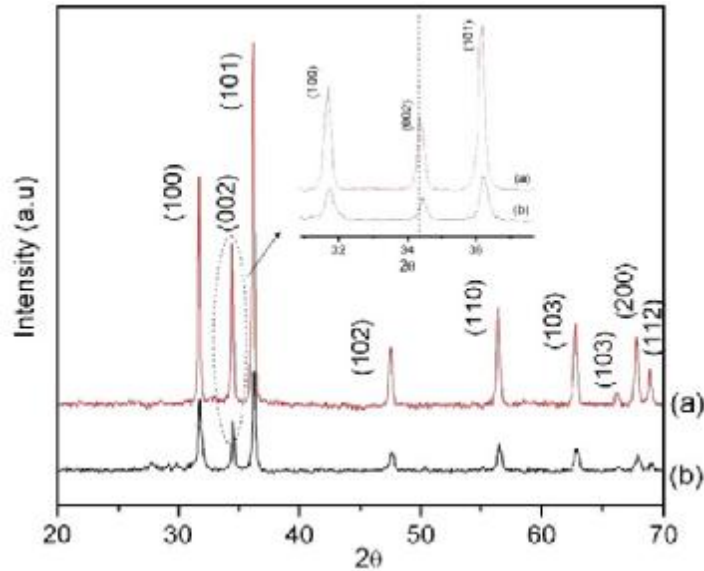


Şekil 2.40. a) Farklı ortamlarda sentezlenen $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$ için manyetik ac duygunluk, b) $Zn_{1-x}Co_xO$ örnekleri için manyetik ters duygunluk ölçümleri.

Sonuç olarak; S. Kolesnik ve arkadaşları (2004), farklı geçiş metalleri katkılayarak elde ettikleri ZnO'lu bileşiklerin yapısını ve manyetik özelliklerini araştırdılar. Örneklerin yüksek sıcaklıklarda antiferromanyetik etkileşimli Curie-Weiss davranış gösterdiğini, Co ve Fe katkılı ZnO örneklerindeki ferromanyetizmanın $Zn_{1-x}Co_xO$ 'daki Co metali, $Zn_{1-x}Fe_xO$ 'deki $(Zn,Fe)_3O_4$ gibi safsızlıklarla ilgili olabileceğini belirttiler.

2.2. 4f – Lantanit Metalleri İle Elde Edilen Çinko Oksit Bileşikli Çalışmalar

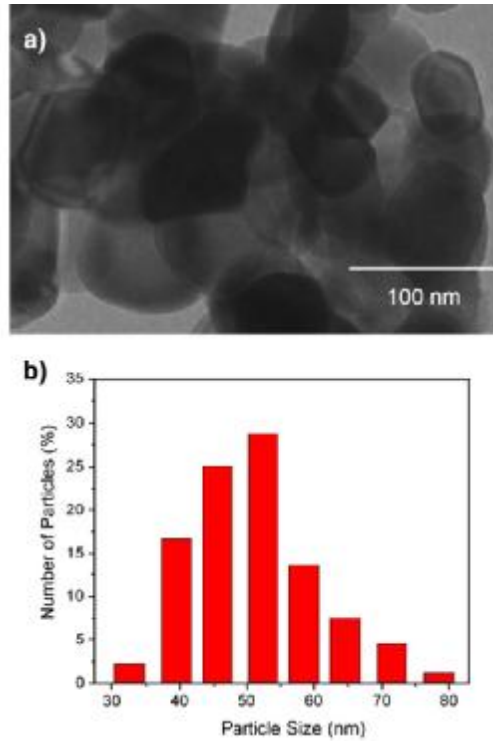
S.K.Lathika Devi ve arkadaşları (2010), nitrik asit içerisinde çözdürdükleri ZnO ve Eu_2O_3 bileşiklerini yakıt olarak sitrik asit kullanıp $350^\circ C$ 'de yakarak $ZnO:Eu^{3+}$ nanotozlarını elde ettiler. Eu^{3+} 'nın oluşan bileşikteki atomik ağırlığı oranı % 20'dir. Katkısız ZnO tozları ile % 20 Eu^{3+} katkılı $ZnO:Eu^{3+}$ nanotozları için yapılan XRD ölçümlerinden (Şekil 2.41) harici bir yansımanın olmadığı görülmektedir. Bu da malzemede herhangi bir amorf yapının ve ek bir Eu_2O_3 kristal fazının bulunmadığı anlamına gelir. Ancak katkılı örneklerin pikleri katkısız örneklere göre daha büyük kırınım açılarında kaymıştır.



Şekil 2.41.a) ZnO, b) $ZnO:Eu^{3+}$ nanotozlarının XRD ölçümleri.

Kırınım açılarının kayması Eu^{3+} iyonlarının ZnO örgüsüne girdiğini göstermektedir. Bu da Eu^{3+} 'nın iyonik yarıçapının (0.96\AA) Zn^{2+} 'nin iyonik yarıçapından (0.60\AA) daha büyük olduğundan, ZnO matrisi içine katılan Eu^{3+} iyonları birim hücre hacminin genişlemesine neden olmaktadır, bu durum XRD desenlerindeki piklerin kaymasından da açıklanabilir. S.K.Lathika Devi ve arkadaşları (2010), Scherrer denklemi (Cullity BD, Stock SR, 1978) ve XRD'deki genişliklerini kullanarak ZnO: Eu^{3+} 'nin kristal boyutunun yaklaşık 40 nm olduğunu buldular. Ayrıca TEM fotoğraflarından da parçacık boyutu doğrulanmış ve küresel şekilde olduğu görülmüştür (Şekil 2.42.a). Parçacık boyutlarının dağılımından (Particle Size Distribution, PSD) (Şekil 2.42.b) 40 – 60nm boyutlarındaki parçacıkların daha fazla olduğu görülmektedir.

ZnO: Eu^{3+} nano yapılarının fotoluminesans (Photoluminescence, PL) yayılım spektrumu, 515 nm dalga boyunda uyarıldığı zaman yaklaşık 618 nm'de güçlü bir bant yayılımının oluştuğunu gösterdi.



Şekil 2.42.a) ZnO: Eu^{3+} nanoparçacıkların TEM fotoğrafları, b) PSD dağılımı.

Sonuç olarak; S.K.Lathika Devi ve arkadaşları (2010), ZnO:Eu³⁺'nin parçacık boyutu, şekli ve dağılımı için XRD, TEM ve PSD analizlerinden faydalandılar. Bu analiz sonuçlarından Eu³⁺'nin ZnO örgüsünde düzenli bir şekilde dağıldığını, nanoparçacıkların küresel yapıda bulunduğunu ve yaklaşık 50 nm boyutunda olduğunu gözlemlediler. Ayrıca yaptıkları optik ölçümlerden 515 nm'lik dalgaboyu ile uyarılan örneklerin 618 nm'de güçlü bir yayınım bandının oluştuğunu PL spektrum çalışmalarından gözlemleyerek belirttiler.

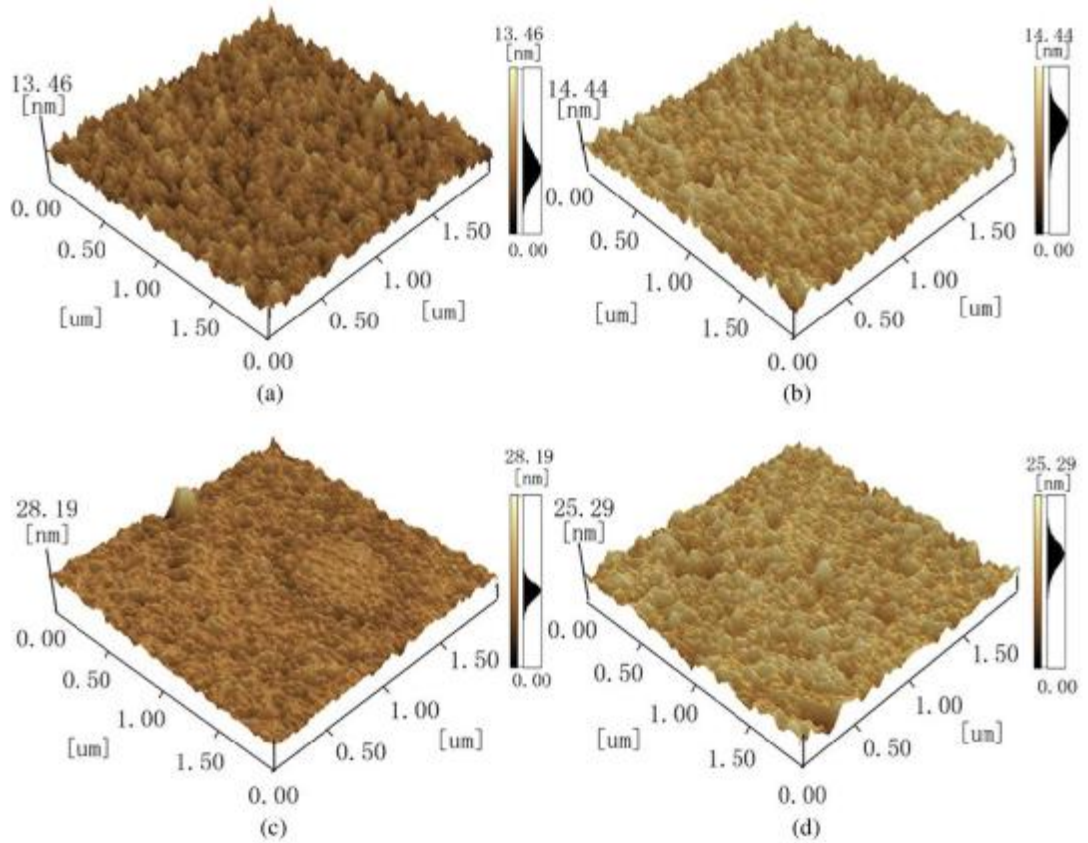
Huiming Huang ve arkadaşları (2007), Pulsed Laser Deposition (PLD) yöntemi ile cam alt tabakalar üzerinde oluşturdukları Dy katkılı ZnO ince filmlerini farklı sıcaklıklarda tavlamanın yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerindeki etkilerini incelediler. Yaptıkları XRD ölçümlerinde harici bir Zn, Dy veya Disporisium Oksit karakteristiğinde pik gözlemediler. ZnO:Dy ince filmlerin *c*-ekseni yöneliminde hegzagonal yapıyla poli-kristal olduğunu belirttiler. XRD piklerindeki maksimum yüksekliğin yarı genişliğini (FWHM) ve Debye-Scherrer formülünü (Denklem 2.4) kullanarak ortalama parçacık boyutunun 24.9 nm olduğunu ve tavlama sıcaklığı 480°C'ye çıktığında bu değer 28.3 nm'ye yükseldiğini belirttiler.

$$\delta = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (2.4)$$

Burada δ : filmde oluşan kristallerin çapları, λ : Cu-K α 'nın dalga boyu, β : (002) pikinin FWHM ve θ : Bragg kırınım açısıdır. XRD desenlerinden hesapladıkları *c*-ekseni örgü parametresinin (5.2402 Å) katkısız ZnO örneğinin *c*-ekseni örgü parametresinden (5.2050 Å) büyük olduğunu, bunda Dy³⁺'nin iyonik yarıçapının (0.91 Å) Zn²⁺'nin iyonik yarıçapından (0.60 Å) büyük olduğundan dolayı örgü içerisinde Zn atomlarının yerini alan Dy atomlarının arttırdığını belirttiler. Ayrıca tavlama sıcaklığının örgü parametreleri üzerine herhangi bir etkisi olmadığını gözlediler.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy, AFM) kullanarak nitrojende 2 saat süre ile farklı sıcaklıklarda tavladıkları ve 300°C'de tortulaştırdıkları ZnO:Dy filmlerinin yüzey taramalarından tavlama sıcaklığının

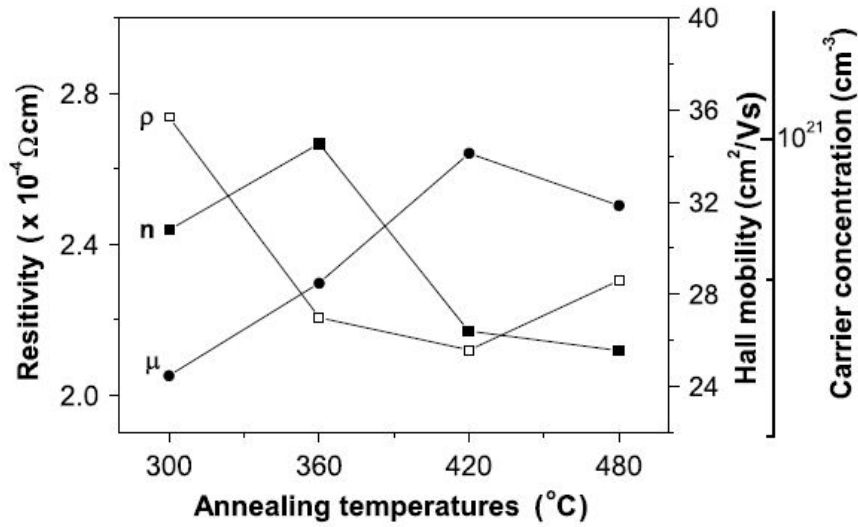
filmin yüzey şekli üzerinde açık bir etkisinin olduğu görülmüştür (Şekil 2.43). Hazırlanan filmlerin yüzey pürüzlülüğünün ortalama karekökü (Root Mean Square, RMS) 1.40 nm iken tavlama sıcaklığı 480°C'ye ulaştığında bu değer 2.29 nm'ye yükselmiştir. Aynı zamanda bu analiz sonucunda ortalama parçacık boyutunun sıcaklık arttıkça 29.16nm'den 37.04nm'ye yükseldiği gözlenmiştir. Bu değerler XRD ölçümlerindeki değerlerden oldukça büyüktür. Filmde gerilme ve bozukluk gibi faktörler FWHM'in genişliğini etkileyebileceği için bu durumun olması muhtemeldir.



Şekil 2.43.a) 300°C'de tortulaştırdıkları, b) 360°C, c) 420°C ve d) 480°C'de tavladıkları ZnO:Dy filmlerinin AFM ölçümleri.

300°C'de depolama yapıp farklı sıcaklıklarda tavladıkları ZnO:Dy örnekleri için yaptıkları elektriksel ölçümlerden 300°C'deki filmlerin taşıyıcı yoğunluğunun $9.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ olduğunu, bunun da örgü içerisinde Zn atomlarının yerini alan her Dy atomunun bir serbest elektron verme etkisi yarattığını belirttiler. Aynı örneğin

özdirenç değerinin $2.74 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ olduğunu ve tavlama sıcaklığı arttıkça düştüğünü belirttiler (Şekil 2.44). Tavlama sıcaklığının artışı kristalleşmeye katkı sağladığından özdirençteki bu azalma muhtemeldir. Tavlama sıcaklığının artışıyla artan parçacık boyutundan dolayı parçacıkların sınırlarındaki saçılmalar azalacak ve Hall mobilitesi artacaktır. Ancak tavlama sıcaklığı 480°C 'ye yükseldiğinde Hall mobilitesinde bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 2.44). Filmdeki bu azalma cam alt tabakalarından alkali iyonların bulaşmasından olabilir. Alkali iyonlar kristal bozukluğuna neden olabileceği için safsızlık iyonlarının artışı mobilitede azalmaya neden olmuştur.



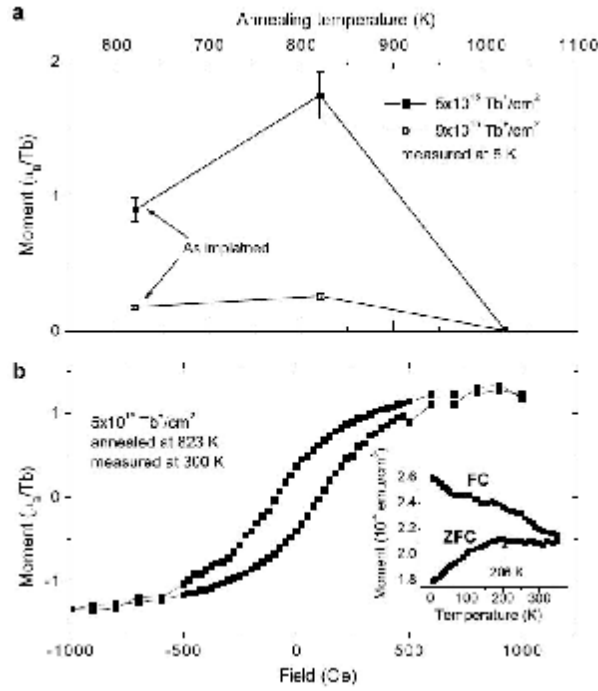
Şekil 2.44. 300°C 'de cam tabaka üzerine depolanan ve farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnO:Dy filmlerinin elektriksel direnç, taşıyıcı yoğunluğu ve Hall mobilitesi ölçümleri.

Sonuç olarak; Huiming Huang ve arkadaşları (2007), PLD yöntemi ile cam alt tabakaları üzerinde oluşturdukları Dy katkılı ZnO ince filmleri nitrojende 2 saat süre ile farklı sıcaklıklarda tavlarken yapı, elektrik ve optik özelliklerini incelediler. Yaptıkları deneysel gözlemler sonucunda ZnO içerisine giren Dy atomlarının kristalleşme sonrası ısıl işlemlerde etkin bir rol oynadığı gözlenmiş ve kristalleşmeye katkı sağladığı ve filmlerin özdirençinin azalmasına neden olduğu gözlenmiş. Filmlerin düşük elektriksel dirence ve görünür bölgede yüksek bir ortalama geçirgenliğe sahip oluşlarının geçirgen iletkenlik uygulamalarında önemli olduğunu belirttiler.

Shengqiang Zhou ve arkadaşları (2007), örgü kusurunun azalmasına katkı sağlamak için 623K sıcaklığında Tb^{+} iyonlarını ZnO örgüsüne impilat yöntemiyle eklediler. Hazırladıkları % 1.5 ve 3 atomik konsantrasyonlu tekli kristal örneklerini 823 ve 1023K sıcaklığında tavladıktan sonra yapısal özelliklerini incelemek için yaptıkları XRD analizinden ikinci bir kristal fazın oluşmadığını gözlemladiler. TEM analizlerinden de 823K sıcaklığında tavlanan örneklerde herhangi bir çökelti belirtisine rastlamamalarına karşın 1023K'de tavlanan örneklerde ikinci bir safsızlık fazının olduğunu gözlemladiler. Bunun da Tb_2O_3 veya Tb'den kaynaklanmış olabileceğini örgü mesafesinden (0.308nm) buldular. Bu yüzden ikinci bir faz oluşumunu önlemek için Tb ekleme işleminden sonra 823K'de tavlamanın uygun bir metot olduğunu vurguladılar.

5K sıcaklığında işlenmemiş örnekler diamanyetik davranış sergilerken, Tb katkılı örnekler ferromanyetik davranış göstermiştir. 5K'de yapılan manyetik ölçümlerden 823K'de tavlanan % 1.5 Tb katkılı örneklerde maksimum kalıcı manyetik momentin $1.8\mu_B / Tb$ olduğu ve 1023K'deki örneklerin ikisinde de (%1.5 ve 3 katkılı) aniden sıfır momente sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.45.a). 823K'de tavlanan % 1.5 Tb katkılı örneklerin 300K sıcaklığında ölçülen M-H eğrisinden ferromanyetik histeresis döngüsü şekil 2.45.b'de görülmektedir.

ZFC ve FC manyetizasyonlarının sıcaklığa karşı grafiklerinden (Şekil 2.45.b. iç kısım) FC eğrisinde paramanyetik ve ferromanyetik fazların üst üste binmesini temsil ettiği görülmektedir. ZFC eğrisinde 205K sıcaklığına kadar momentin artışı süperparamanyetik fazın varlığını ima eder. Tb 215K'lik Curie sıcaklığında ferromanyetik (J.J. Rhyne ve arkadaşları, 1968) ve hegzagonal yapıdaki $6 \times 10^7 J/m^3$ 'lük büyük bir manyetokristal anizotropide olduğu için küçük Tb nanoparçacıkları (<2 nm) için bile yüksek bloklama sıcaklıkları (bu çalışmada $T_{max}=205K$) beklenir. Fakat örneklerin büyük bir bölümü 350K'nin üzerinde bir Curie sıcaklığında olduğu için Tb'li bileşiklerin yüksek sıcaklık ferromanyetizmasının kaynağı olmadığı sonucuna varılır.



Şekil 2.45.a) Tavlama sıcaklığının ve Tb akısının doyum miktarı ile değişimi, b) 823K sıcaklığında tavlanan cm^2 başına 5×10^{15} Tb atomunun bulunduğu örneklerin 300K sıcaklığında ölçülen M-H histeresis döngüsü, iç kısım: 100 Oe manyetik alanda ZFC ve FC ölçümleri.

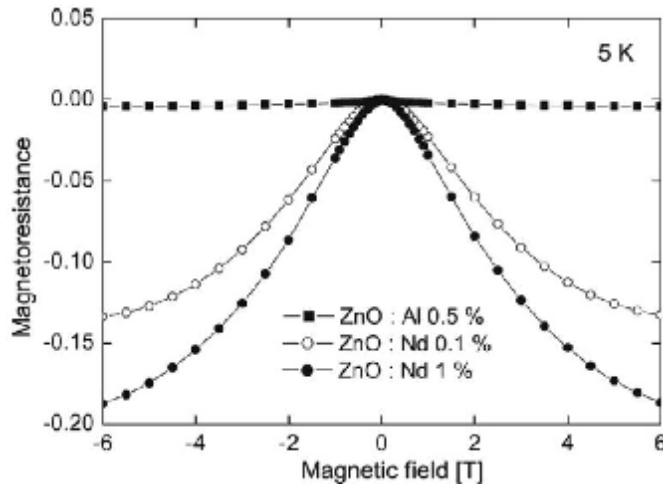
Sonuç olarak; Shengqiang Zhou ve arkadaşları (2007), 623K sıcaklığında Tb atomları impilat ettikleri materyali 823K sıcaklığında tavlarken Tb iyonlarının büyük bir kısmının ZnO örgüsüne katılmasını sağladılar. Bu örneklerin oda sıcaklığında ferromanyetik davranış sergilediğini, 5 ve 300K sıcaklığında gerçekleştirdikleri M-H analizlerinden doyum miktarı ile değişiminin çok az farklı olduğunu gördüler. Ekledikleri iyonların büyük bir miktarı örgü içerisine yerleşmediği için ferromanyetik çiftlenimlerin doğrudan olmadığını gördüler bunun sonucu olarak da 5K sıcaklığında yapılan analizlerde Tb iyonları başına maksimum $1.8\mu_B$ kalıcı manyetizasyon değeri gözlediler. Tavlama sıcaklığının 1073K olduğu durumlarda ise manyetik olmayan ikinci fazların oluştuğunu ve bu durumun da manyetizasyonu azalttığını belirttiler.

Xi-Hong Lu ve arkadaşları (2008), elektro-kimyasal depolama yöntemi ile elde ettikleri farklı Ce^{4+} katkılı ZnO nanoçubukların, yapısal özelliklerini incelemek için yaptıkları HRTEM ve SAED analizlerinden $[0001]$ yöneliminde tek bir kristalden oluştuklarını gözlemlediler. Yaptıkları EDS analizi ile de örneklerdeki Ce

miktarının % 3.4 olduğunu gördüler. XRD analizlerinden 34.2 ve 36.1°'de (002) ve (101) wurtzite ZnO yapısının bulunduğunu JCPDS'ye göre belirttiler. Herhangi CeO₂, Ce₂O₃ veya diğer kristal oluşumu gözlemediler.

Sonuç olarak; Xi – Hong Lu ve arkadaşları (2008), yapı analizlerine ek olarak yaptıkları optik ölçümlerden fotokataliz gibi uygulamalarda uygun örnekler olduğunu da belirttiler.

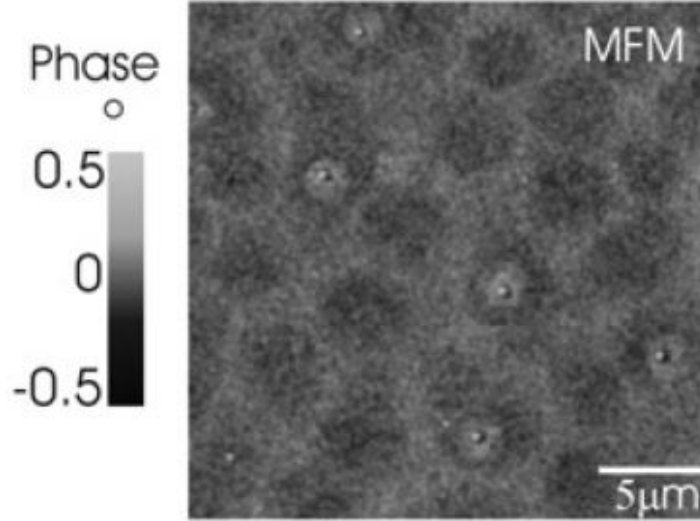
Mariana Ungureanu ve arkadaşları (2007), % 0.01, 0.1 ve 1 oranında hazırladıkları RE (Gd ve Nd) katkılı ZnO filmlerinin XRD analizlerinden wurtzite yapıda olduklarını gördüler. Hall etkisi ölçümleri ile farklı kalınlıktaki Gd ve Nd katkılı ZnO filmlerinin elektriksel özelliklerini araştırdılar. SiO₂ üzerinde büyüttükleri filmlerin elektriksel analiz sonuçları film kalınlığının artışıyla taşıyıcı konsantrasyonunun da arttığını göstermiştir. 5K sıcaklığında yaptıkları manyetik ölçümlerden negatif manyetodirenç (Magnetoresistance, MR) değerlerinin olduğunu gözlemediler (Şekil 2.46).



Şekil 2.46. Al₂O₃ üzerinde büyütülen farklı katkılama oranlarındaki ZnO filmlerinin MR ölçümleri.

Bu negatif MR uygulanan manyetik alanda RE iyonlarına karşılık bir paramanyetik davranış olarak yorumlanabilir. Film yüzeyleri üzerindeki yerel manyetik özelliklerin ayrıntılı incelenmesi için Mariana Ungureanu ve arkadaşları (2007), manyetik kuvvet mikroskobu (Magnetic Force Microscopy, MFM) kullandılar ve film yüzeylerinde manyetik domainlerin varlığını tespit ettiler. Bu

teknik % 0.1 Nd katkılı ZnO filmleri üzerinde yaklaşık 4 μm çaplı kabarcık şeklinde manyetik domainler olduğunu ortaya çıkardı (Şekil 2.47).

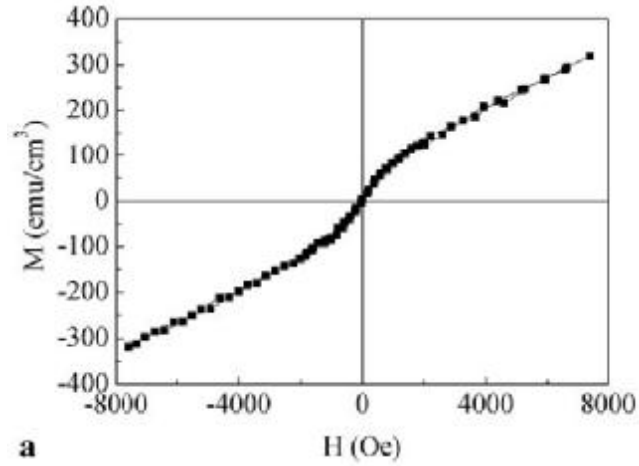


Şekil 2.47. %0.1 Nd katkılı ZnO filminin MFM ölçümü.

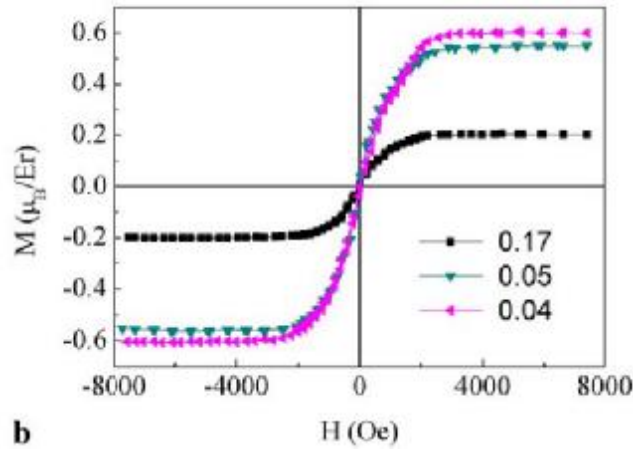
Sonuç olarak; Mariana Ungureanu ve arkadaşları (2007), Al_2O_3 ve/veya SiO_2 üzerinde büyüttükleri farklı miktarlarda Nd ve Gd katkılı ZnO filmlerinin XRD analizlerinden herhangi ikinci bir fazın oluşmadığını gözlemlediler. Manyetotransport ölçümleri normal olmayan Hall etkisinin olmadığını göstermesine karşın negatif manyetodirenç oranı sistemin uygulanan manyetik alana karşı bir paramanyetik davranış yaptığını göstermektedir.

Jing Qi ve arkadaşları (2010), radyo frekanslı reaktif manyetron püskürtme yöntemi ile cam alt tabakaları üzerinde büyüttükleri $\text{Zn}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}$ ($x=0.04, 0.05$ ve 0.17) filmlerinin manyetik ve optik özelliklerini araştırdılar. Oda sıcaklığında yapılan manyetik ölçümlerde % 4 Er katkılı filmlerin M-H eğrisinin iki kısımdan oluştuğu görülmektedir (Şekil 2.48.a). Uygulanan manyetik alan 2000 Oe'in altında iken 33 emu/cm^3 'lük mıknatıslanma ve 28 Oe'lik zorlayıcı alanın olduğu ferromanyetik davranış sergilerken, daha yüksek alanlarda ($H > 2000 \text{ Oe}$) eğrinin paramanyetik davranış sergilediği görülmektedir. Oda sıcaklığındaki diğer örneklerin ($x=0.04, 0.05$ ve 0.17) manyetik ölçümlerinden Er konsantrasyonu arttıkça Er iyonları başına manyetik momentleri $0.60 \mu_B/\text{Er}$ (0.04)'den $0.20 \mu_B/\text{Er}$ (0.17)'ye düşmüştür. Daha

yüksek konsantrasyondaki Er iyonları başına manyetik momentlerin düşüşünün daha yakın uzaklıklara dağılan Er çiftleri arasında antiferromanyetik çiftlenim oluşumunun artışı kaynaklandığı düşünülebilir (Şekil 2.48.b).



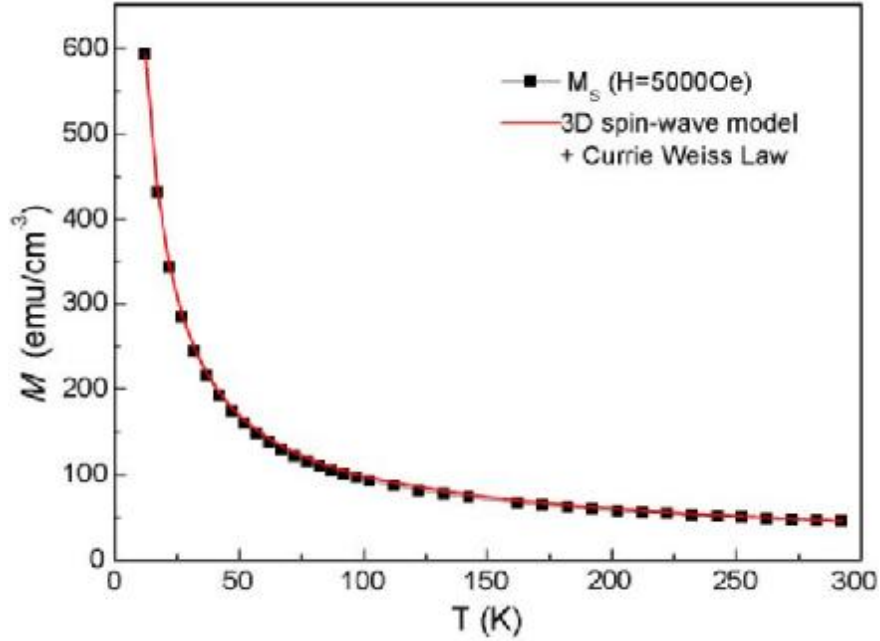
a



b

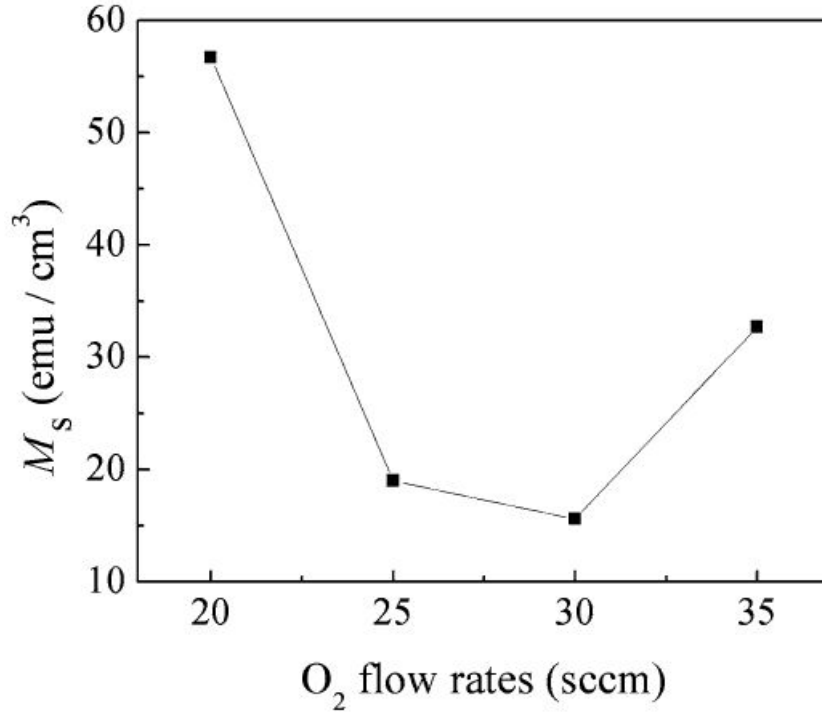
Şekil 2.48.a) %4 Er katkı ZnO filminin oda sıcaklığında ölçülen M-H eğrisi, b) farklı Er katkı filmlerin oda sıcaklığında ölçülen M-H eğrileri.

%4 Er katkı filmlerin 5000 Oe manyetik alan altında sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçüm verileri hem 3D spin-dalga hemde Curie-Weiss modeli ile uyumlu olmuştur. Bu modellerin birleşimi filmde ferromanyetik ve paramanyetik fazların bulunduğunu göstermektedir (Şekil 2.49).



Şekil 2.49. %4 Er katkılı ZnO filminin 5000 Oe manyetik alan altındaki M-T ölçümü.

Jing Qi ve arkadaşları (2010), ayrıca filmlerin ferromanyetik özellikleri için O_2 akış oranının etkisini araştırdılar. Oda sıcaklığında % 4 Er katkılı filmler için O_2 akış oranının doyum mıknatıslanmaya karşı değişiminden (Şekil 2.50) görüldüğü gibi O_2 akış oranı 20 sccm'ye düştüğünde doyum mıknatıslanması maksimum olmuştur. DMS'lerde hem oksijen hem de zink boşluğu ferromanyetik davranış üzerinde oldukça önemlidir. O_2 akış oranının değişimi ile zink ve oksijen boşluklarındaki değişim, bir zink ve oksijen boşluğu (ferromanyetik değişim) aracılığıyla çiftlenen komşu Er iyonları bir zink veya oksijen ile çiftlenir. Bu da doyum mıknatıslanmasındaki değişime neden olmaktadır.

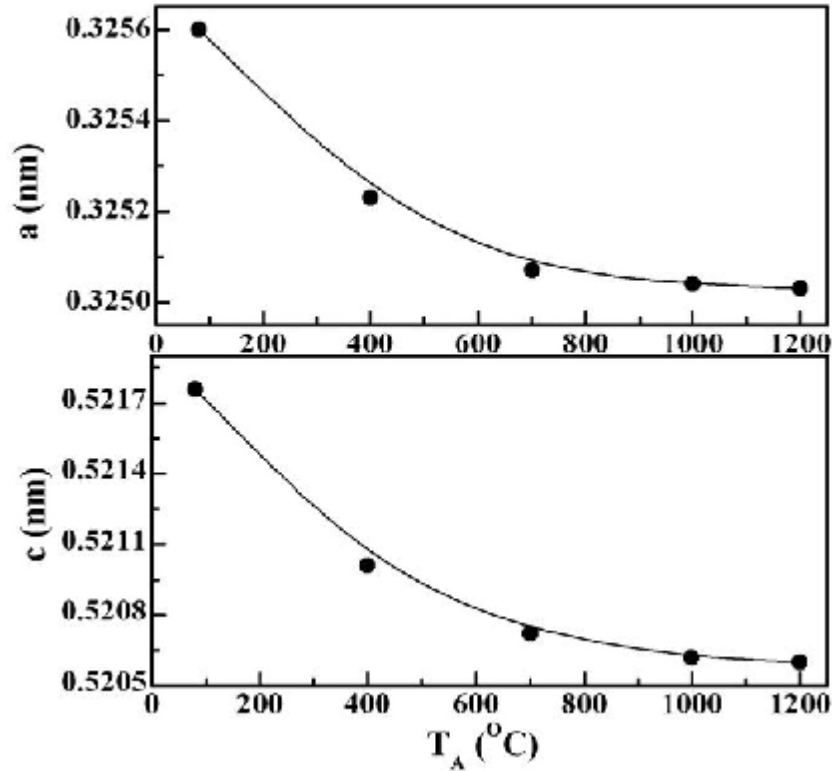


Şekil 2.50. %4 Er katkı ZnO filmlerinde O₂ akış oranının M_s üzerine etkisi.

Sonuç olarak; Jing Qi ve arkadaşları (2010), cam alt tabakalar üzerinde büyüttükleri Er katkı ZnO ince filmlerin manyetik ölçümlerinden oda sıcaklığında ferromanyetik ve paramanyetik fazın birlikte olduğunu gözlemlediler. Filmlerdeki ferromanyetikle ZnO örgüsünde Zn²⁺ iyonlarının yerini alan Er³⁺ iyonlarının neden olduğunu belirttiler. Erbiyum konsantrasyonunun artışıyla Er atomları başına manyetik momentlerdeki azalma, artan erbiyum iyonları arasındaki antiferromanyetik etkileşimin artmasından kaynaklanmaktadır. Oksijen ve zink boşluğunun Zn_{1-x}Er_xO ince filmlerin FM özellikleri üzerinde önemli etkisi olduğunu belirttiler.

A. Bandyopadhyay ve arkadaşları (2009), birlikte çökeltme yöntemi ile hazırladıkları Dy³⁺ katkı zinc oksit örneklerini farklı sıcaklıklarda tavlarken mikroyapısal, manyetik ve kristal alan araştırması yaptılar. Örneklerin kristalografik fazlarını araştırmak için yaptıkları XRD analizlerinden 80°C'de tavlanan örneğin (örnek-1) tipik bir ZnO piklerini ve % 4 Dy atomlarından kaynaklanan küçük bir pik verdiğini, ancak daha yüksek sıcaklıklarda tavlanan diğer örneklerin (400°C de

örnek-2, 700°C de örnek-3, 1000°C de örnek-4 ve 1200°C de örnek-5) XRD analizlerinde harici piklerin Dy₂O₃'den kaynaklandığını belirttiler. ZnO örgüsünde yerini alan Dy iyonlarını daha ayrıntılı incelemek için yaptıkları Rietveld analizinden elde ettikleri veriler XRD ile uyumlu çıkmıştır. Tavlama sıcaklığının (T_A) artışıyla Dy atomlarının bir kısmı ZnO örgüsünün dışında kalmış ve T_A arttıkça dışarda kalan Dy atomlarının miktarı da artmış. Dolayısıyla T_A artışıyla örgüye katılan Dy atomlarının miktarı azalmaktadır. Bu azalma, T_A'nın artışıyla hegzagonal örgü parametrelerinin (*a* ve *c*) azalmasından da anlaşılmaktadır (Şekil 2.51). Bundan dolayı T_A'nın artışıyla birim hücre hacmi de azalmıştır.



Şekil 2.51. Farklı tavlama sıcaklığındaki örneklerin örgü parametreleri değişimi.

Dy³⁺'nin iyonik yarıçapı (0.91 Å) Zn'nin iyonik yarıçapından (0.76 Å) daha büyük olduğundan örnek-1'in birim hücre hacmi maksimumdur ve bu nedenle örgü gerginliği oldukça önemli olmuştur. Örneklerin parçacık boyutunu ve örgü gerginliğini araştırmak için Hall-Williamson (H – W) metodunu kullandılar. Bu

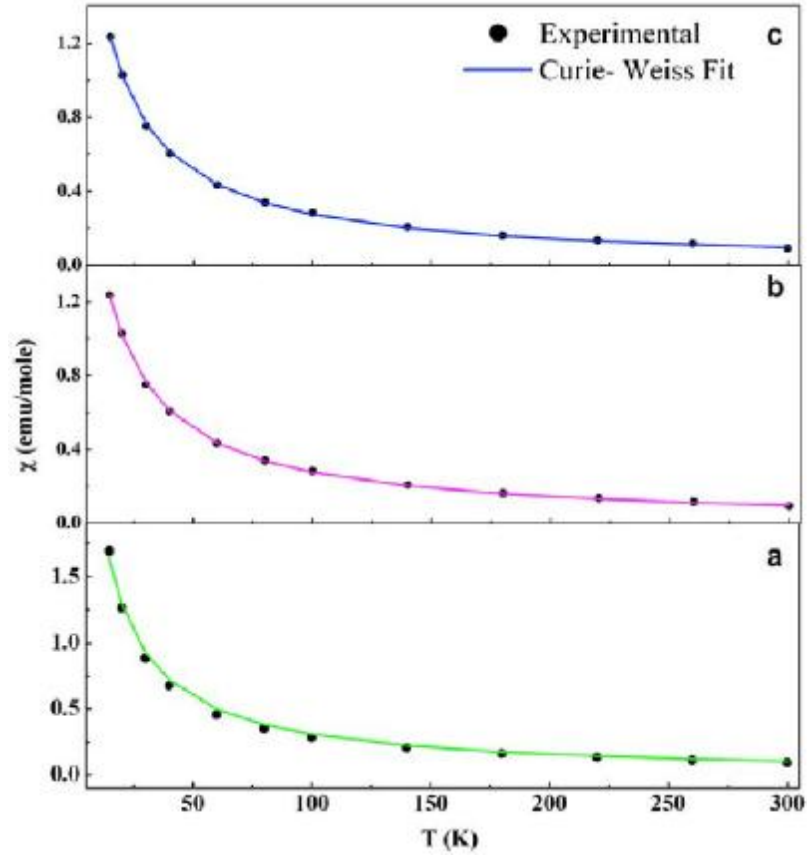
metod sonucunda örgü gerginliği ve ortalama parçacık boyutunu sırasıyla 41.4×10^{-4} – 7.9×10^{-4} ve 52 – 140 nm aralığında olduğunu hesapladılar. Örgü gerginliği T_A 'nın artışıyla azalmaktadır, bu da T_A 'nın artışıyla ZnO örgüsüne giren Dy atomlarının azaldığını göstermektedir.

Bazı örnekler için 300-14K sıcaklık aralığında yapılan duygunluk (χ) ölçümlerinden sıcaklık arttıkça χ sürekli azalmaktadır. Yapılan ölçümler Curie-Weiss yasası ile oldukça uyumlu çıkmıştır (Şekil 2.52). Tüm örneklerin $\chi - T$ grafiklerinden paramanyetik oldukları görülmektedir. A. Sundarsen ve arkadaşlarının (2006), yapmış oldukları benzer çalışmada ferromanyetizma özelliği gözlemlerine karşın, A. Bandyopadhyay ve arkadaşlarının (2009) yaptıkları bu çalışmada paramanyetik özelliğin gözlenmesi ile birlikte manyetik özelliğin tavlama şartlarına (oksijen ve hava gibi) bağlı olduğu bildirilmiştir.

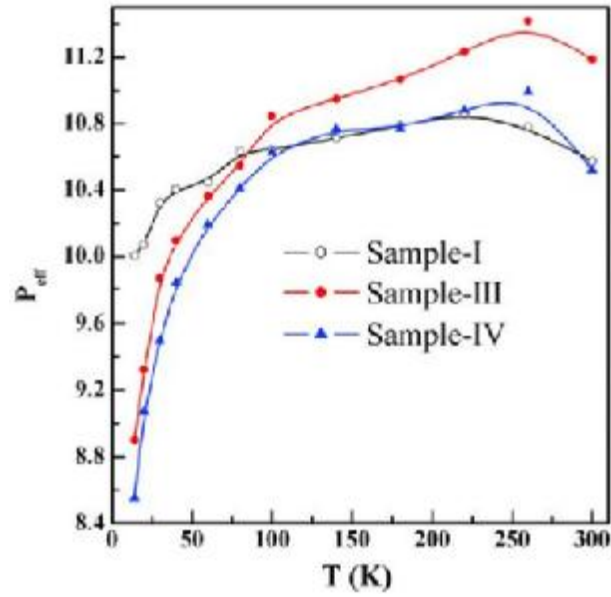
A. Bandyopadhyay ve arkadaşları (2009) hazırladıkları örneklerin ortalama manyetik momentlerini (P_{etk}) denklem 2.5'den hesapladılar.

$$P_{\text{etk}} = 2,828.(\chi_M.T)^{0,5} \quad (2.5)$$

Burada χ_M : molar duygunluk, T:sıcaklıktır. Bazı örnekler için hesapladıkları P_{etk} şekil 2.53'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 260K'nin üzerindeki sıcaklıklarda tüm örneklerin P_{etk} değeri düşmüştür. Saf ZnO'nun 300K sıcaklığında P_{etk} değeri $0,44 \mu_B$ iken örnek-3'ün P_{etk} değeri yaklaşık $11,18 \mu_B$ 'dir. Bu da serbest Dy^{3+} iyonlarının etkin momentine ($10,99 \mu_B$) yakındır.



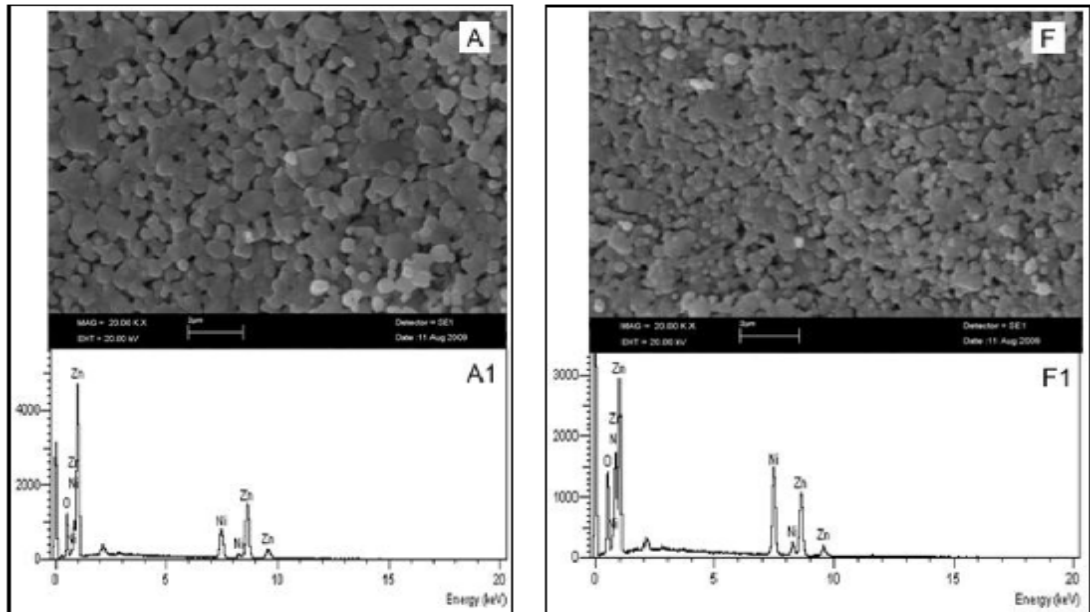
Şekil 2.52.a) Örnek-1, b) örnek-3 ve c) örnek-4'ün χ -T ölçümleri.



Şekil 2.53. Örnek-1, 3 ve 4'ün sıcaklığa karşı P_{eff} grafikleri.

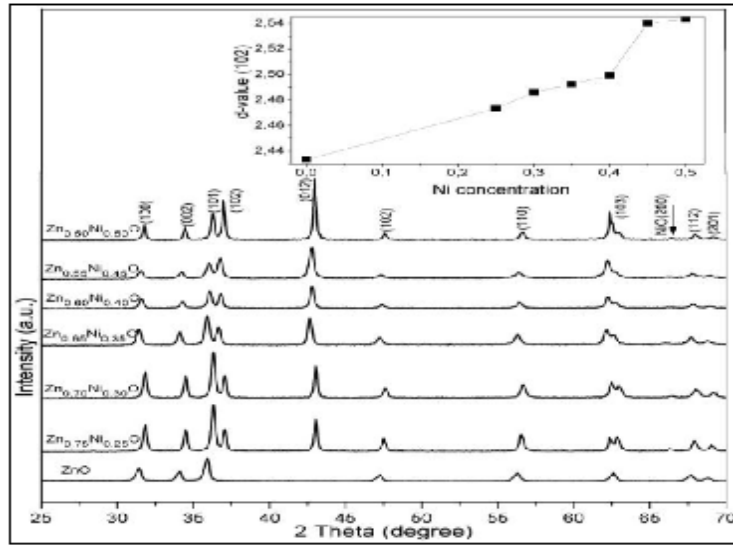
Sonuç olarak; A. Bandyopadhyay ve arkadaşları (2009), hazırladıkları Dy katkılı ZnO örneklerinin detaylı mikroyapısal analizlerini gerçekleştirdiler. Bu analizlerden sadece 80°C’de tavlanan örneğin yapısında Dy atomlarının büyük bir kısmının yapıya katıldığını gözlemlediler. T_A ’nın artışıyla Zn yerini alan Dy^{3+} iyonlarının miktarının azaldığını, yaptıkları manyetik ölçümler sonucunda örneklerin paramanyetik olduğunu ve ferro-/antiferro- manyetik etkileşimin izine rastlamadıklarını belirttiler.

G.Bulun ve arkadaşları (2011), $0.25 \leq x \leq 0.50$ aralığındaki konsantrasyonlarda katıhal tepkime yöntemi ile hazırladıkları Ni katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ seyreltik manyetik yarı iletken örneklerinin yapısal ve fiziksel özelliklerini incelediler. Yapısal özelliklerini incelemek için XRD, SEM, AFM ve EDX analizlerinden faydalandılar. SEM ve AFM sonuçlarından (Şekil 2.54) Ni^{2+} iyonlarının ZnO içerisinde homojen bir şekilde yerleştiği görülmektedir. Parçacıkların birbirleriyle oldukça iyi bir şekilde bağlanmış ve boyutları $0.2\mu m$ ’den $2\mu m$ ’ye kadar değişmektedir.



Şekil 2.54. En az (A) ve en fazla (F) Ni katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ örneklerinin SEM ve EDX analizleri.

XRD ve EDX analizi sonuçlarından (Şekil 2.55) ZnO'nun hegzagonal-wurtzite yapısında herhangi bir değişiklik oluşturmadığı görülmektedir. Katkılı bileşiklerde katkısız ZnO'ya göre 3 ek pik görülmektedir. Buna ek olarak en fazla katkı bileşik NiO fazının ortaya çıktığı görülmektedir. XRD sonuçlarından hesaplanan kristal boyutu 4.38Å'dan 9.73Å'a kadar değişmektedir. a örgü parametreleri katkılama oranı arttıkça azalmakta c örgü parametresi ise artmaktadır. Bunun nedeni de Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının iyonik yarıçaplarının birbirinden farklı olmasındandır.

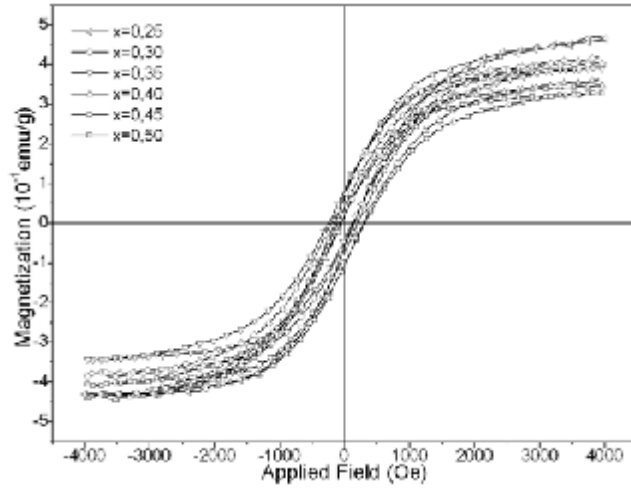


Şekil 2.55. Farklı konsantrasyonlarda Ni katkı Zn_{1-x}Ni_xO örneklerinin XRD analiz ölçümleri.

Sonuç olarak; G.Bulun ve arkadaşları (2011), $0.25 \leq x \leq 0.50$ aralığındaki konsantrasyonlarda Ni katkı Zn_{1-x}Ni_xO seyreltik manyetik yarı iletken malzemelerin bu aralıktaki katkılama miktarında ZnO'nun hegzagonal-wurtzite yapısını bozmadığını belirttiler. XRD, SEM ve AFM analizlerinden Zn_{1-x}Ni_xO örneklerinin poli-kristal yapıda olduğunu ve Ni^{2+} iyonlarının Zn^{2+} iyonları ile homojen bir şekilde yer değiştirdiğini makalelerinde belirttiler.

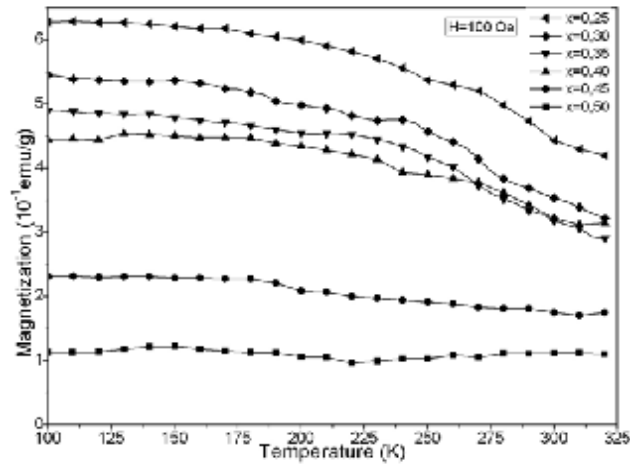
A.Ekicibil ve arkadaşları (2011), $0.25 \leq x \leq 0.50$ aralığındaki konsantrasyonlarda katıhal tepkime yöntemi ile hazırladıkları Ni katkı Zn_{1-x}Ni_xO seyreltik manyetik yarı iletken örneklerinin manyetik özelliklerini incelediler.

Yapısal karakterizasyonlar Ni^{2+} iyonlarının hemen hemen hepsinin düzgün bir şekilde ZnO içerisinde dağıldığını göstermektedir. Tüm örneklerde oda sıcaklığında ve altında ferromanyetik (FM) davranış gözlemlenildi (Şekil 2.56).



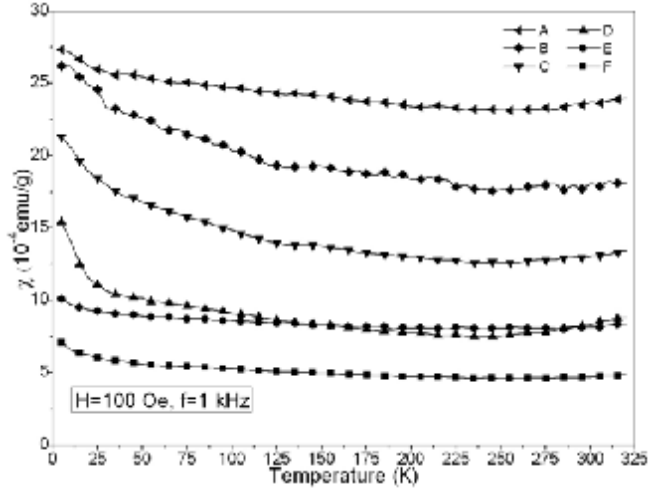
Şekil 2.56. Farklı konsantrasyonlarda Ni katkılı ZnO örneklerinin oda sıcaklığında ölçülen M-H eğrileri.

Ni konsantrasyonunun artışı ile kalıcı mıknatıslanma değeri azalmaktadır. Buda FM'a ek olarak, Ni katkılanması artarken Ni çökeltilerinin antiferromanyetik etkileşimi artırmaktadır. Bu sonuçlar sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrileri tarafından da desteklenmektedir (Şekil 2.57).



Şekil 2.57. Farklı konsantrasyonlarda Ni katkılı $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ örneklerinin 100 Oe manyetik alan altında ölçülen sıcaklığa karşı mıknatıslanma eğrileri.

100Oe manyetik alanda sıcaklığa karşı ölçülen duygunluk eğrilerinden ferromanyetizmayı etkileyen antiferromanyetik etkileşimin varlığı desteklenmektedir (Şekil 2.58).



Şekil 2.58. Farklı konsantrasyonlarda Ni katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ örneklerinin 100 Oe manyetik alan altında ölçülen sıcaklığa karşı duygunluk eğrileri.

Sonuç olarak; A.Ekicibil ve arkadaşları (2011), $0.25 \leq x \leq 0.50$ aralığındaki konsantrasyonlarda Ni katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ seyreltik manyetik yarı iletken malzemeler için yaptıkları manyetik analizlerde oda sıcaklığı civarında tüm örneklerin ferromanyetik davranış sergilediğini belirttiler. Katkı miktarının artışı ile ferromanyetizmanın azaldığını, bunun da artan katkı oranı ile birlikte antiferromanyetik etkileşimin olduğunu belirttiler. Duygunluk ölçümü ile de bu durumu desteklediler. Duygunluk grafiklerinde 50K sıcaklığının altında duygunluğun artmasını süperparamanyetik etkileşimin varlığına yorumladılar.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Giriş

Malzeme hazırlama yöntemlerinin, seyreltilmiş manyetik yarı iletkenlerin özellikleri üzerinde önemli ölçüde etkileri vardır. Bu etkilerin malzeme üzerinde olumlu olması yönünde bilimsel olarak hala yeni sentezleme yöntemleri araştırılmaktadır. Malzemenin kullanım amacına uygun olarak yapılan katıhal tepkime yöntemi, sol-jel yöntemi ve ince film üretme yöntemleri gibi birçok sentezleme yöntemi bulunmaktadır. Her bir yöntemin kendisine özgü özellikleri olmasıyla birlikte hepsinin temeldeki hedefi küçük parçacık boyutuna sahip istenilen stokiyometride homojen örneklerin elde edilmesidir. Bu çalışmada katıhal tepkime yöntemi kullanıldı ve aşağıda tanıtıldı.

Bu bölümde $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ numunelerinin üretilişi hakkında bilgi verilmektedir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan deneysel ölçüm yöntemleri de tanıtılmaktadır.

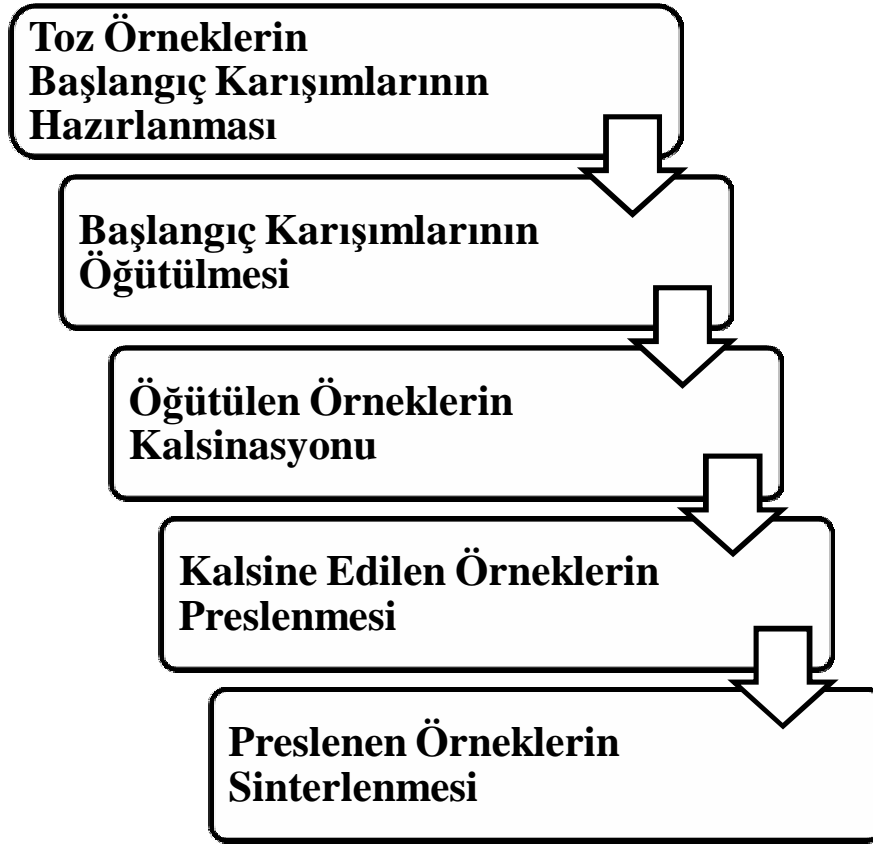
3.2. Katıhal Tepkime Yöntemi

Katıhal tepkime yöntemi, kolaylığı ve ucuzluğu bakımından yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde bileşikler, oksit, karbonat, nitrat gibi başlangıç maddeleri ile hazırlanır. Başlangıç maddelerinin saflığı uygun sonuçlar elde edebilmek açısından önemlidir. Başlangıç maddeleri, uygun oranlarda karıştırılır ve ince tozlar haline getirebilmek için havanda öğütülür (amaç homojen bir karışım elde etmektir). Öğütme işleminden sonra malzeme üzerindeki ilk ısıl işlem olan kalsinasyon aşamasına geçilir. Bu işlemin amacı öğütme sırasında toz karışım içerisine giren yabancı maddelerin, oksit ve karbondioksitlerin sıcaklıkla ayrışmasını sağlamaktır. Bu da katıhal tepkime yönteminin temelini teşkil eder. Kalsinasyon için tozlar bir potaya konularak sıcaklığı ayarlanabilir fırın içerisinde belirli sıcaklıklarda belirli sürelerde tutulur. Daha sonra fırından çıkarılan tozlar tekrar havan yardımıyla öğütülür (ara öğütme) ve bu işlem birkaç kez tekrarlanabilir. Kalsinasyondan sonra

sinterleme öncesi şekil vermek ve tanecikler arası bağlantıları güçlendirmek için presleme yapılır. Presleme için genellikle 15-30 bar aralığında basınç uygulanarak tozlar tabletler haline getirilir. Son aşama ise karışımı oluşturan atomlar arası bağlantıları kuvvetlendirmek, polikristalleri meydana getirmek ve bazı örgü kusurlarını ortadan kaldırmak için yüksek sıcaklıkta belirli sürelerde tabletleri sinterlemektir. Bu sinterleme işlemi, numunenin sıcaklığının oda sıcaklığından belirlenen sıcaklığa kadar artırılması ve belirli süre bekledikten sonra yavaşça oda sıcaklığına soğutulmasını içermektedir. Katıhal tepkime yönteminde ara öğütme, optimum tavlama süre ve sıcaklığı (Asada vd., 1988) ile yavaş soğutma oranları çok önemlidir (Kase vd., 1990). Tabletlerin ısıtılmasından sonra numune içinde meydana gelebilecek iç zorlanma ve gerilmelerden kaçınmak için fırın yavaş soğutulmalıdır. Dikkat edilmesi gereken başka bir nokta da sinterleme yapılan kabın doğru seçilmesidir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemleri süresince kabın yapıldığı materyalden yarı iletken malzeme içerisine sızmalar olabilir. Bu yöntemde numunenin öğütülme, kalsinasyon, sinterleme süresi ve sıcaklığı yarıiletken malzemenin cinsine göre değişmektedir.

3.3. Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada altı farklı Dy konsantrasyonlu $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ yarı iletken numuneler katıhal tepkime yöntemiyle hazırlandı. Numunelerin hazırlanma şekli aşağıdaki diyagramda da görüldüğü gibi beş aşamada gerçekleştirilmiştir.



3.3.1. Toz Örneklerin Hazırlanması

%99.999 saflıkta ZnO (çinko oksit) ve Dy₂O₃ (disprosiyum oksit) toz bileşikleri Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x (0.05 ≤ y ≤ 0.10) kompozisyonunu elde etmek için başlangıç karışımları denklem 3.1 deki gibi oluşturuldu.

Kimyasal reaksiyon formülü:



Başlangıç karışım denklemine göre y'nin farklı değerleri (y=0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09 ve 0.10) için denklem denkleştirmeleri yapıldıktan sonra Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x bileşiği hazırlanması için uygun stokiometrik oranda ZnO ve Dy₂O₃ bileşiklerini ACCULAB ALC marka hassas terazide tartıldı. Numuneler ölçümlerde (yapısal,

manyetik, vb.) kullanılmak üzere 10'ar gram olarak hazırlandı. Başlangıç karışımlarını elde etmek için kullanılan bileşenlerin molekül ağırlık değerleri tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1. Başlangıç karışımları oluşturmak için kullanılan bileşiklerin isimleri, kimyasal formülleri ve molekül kütleleri.

Bileşimin Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Kütlesi (gr/mol)
Çinko Oksit	ZnO	81.389
Disprosiyum Oksit	Dy ₂ O ₃	372.998

Tablo 3.2'de farklı Dy konsantrasyonlu Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x yarı iletken numunelerin sitokiyometrik oranlara göre hesaplanmış oksit miktarları verilmiştir.

Tablo 3.2. Farklı Dy konsantrasyonunda hazırlanan Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x bileşiğinin kodu, bileşik formülleri ve kullanılan ZnO ve Dy₂O₃ bileşik miktarları.

Numunelerin Kodu	Konsantrasyon	Numune Formülü	Bileşik Miktarı (gr)	
			ZnO	Dy ₂ O ₃
ZD1	0.05	Zn _{0.60} Dy _{0.05} O _y	8.3966	1.6034
ZD2	0.06	Zn _{0.56} Dy _{0.06} O _y	8.0288	1.9712
ZD3	0.07	Zn _{0.52} Dy _{0.07} O _y	7.6426	2.3574
ZD4	0.08	Zn _{0.48} Dy _{0.08} O _y	7.2364	2.7636
ZD5	0.09	Zn _{0.44} Dy _{0.09} O _y	6.8087	3.1913
ZD6	0.10	Zn _{0.40} Dy _{0.10} O _y	6.3578	3.6422

3.3.2. Toz Karışımların Öğütülmesi

Farklı Dy konsantrasyonu ile oluşturulan Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x yarı iletken toz numuneleri Retsch RM 200 marka öğütücüde homojenliği sağlamak için 15'er dakikalık 4 öğütme seansıyla toplam 1 saatlik süre boyunca öğütüldü.

3.3.3. Toz Karışımların Kalsinasyonu

Öğütülen toz numunelerin içerisinde olabilecek organik kalıntıların yapıdan uzaklaştırılması için tozlar alümina (Al_2O_3) potaya konuldu ve programlanabilir Protherm PLF marka kare fırında $300^\circ C$ sıcaklıkta 1 saat süre ile kalsinasyon (yakma) işlemine tabi tutuldu. Bu işlem toz karışımının ilk ısıl - kimyasal işlemini oluşturmaktadır.

3.3.4. Toz Karışımların Preslenmesi

Kalsine işleminden sonra bu toz örneklerin her biri, GABRIELLI marka presleme cihazı ile 18 bar basınç uygulanarak 0.7gr'lık örnekler 10 mm çapında silindirik şekilde tablet haline getirildi.

3.3.5. Sinterleme İşlemi

Hazırlanan tabletler Protherm PZF marka silindir fırına yerleştirilerek $950^\circ C$ 'de 24 saat süre ile sinterlendi. Sinterleme, malzemenin erime sıcaklığının hemen altındaki bir sıcaklıkta uzun süre ısıtılma işlemidir. Sinterleme sayesinde karışımı oluşturan atomlar arasındaki bağlar kuvvetlendirilerek kristal kusurlar ortadan kaldırılmaya çalışılır.

Bu çalışmada kullanılan malzemelerin hazırlanması Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümü Malzeme Üretim ve Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

3.4. Yapısal Analizler

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

3.4.1. X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD)

1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, X-ışınları kırınımı bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmalarıyla tayin edilmiştir. Ayrıca bu tür çalışmalar metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır.

X-ışınları kırınımı kristallerin ve bileşiklerin nitel olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz kırınım yöntemi ise, katı bir numunedeki bileşikler hakkında nitel ve nicel bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Örneğin, toz yöntem ile bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilirken diğer analitik yöntemlerle sadece numunedeki K^+ , Na^+ , Br^- ve Cl^- iyon yüzdeleri tayin edilebilmektedir.

X-ışınları toz yöntemleri her bir kristal madde için X-ışını kırınım deseninin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım deseni karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki kırınım deseni ile tam uyuşursa (kırınım açıları aynı olursa), numunenin kimyasal bileşimi bulunabilir.

XRD yöntemi çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı inorganik ve kristal halindeki maddelerin araştırılmasına uygun bir aygıtsal yöntemdir. Şekil 3.1'de örnek bir X-ışını toz difraktometresi görülmektedir. Yöntem, safsızlık katkılanmış yarı iletkenlerde, süperiletkenlerde, seramiklerde, metallerde, alaşımlarda, katı çözeltilerde, heterojen katı karışımlarda, korozif maddelerde, çelik kaplama malzemelerinde, maden analizlerinde, toprak analizlerinde, böbrek ve mesane taşlarında, bazı adli konularda, bazı boyar maddelerde, pigmentlerde, çimentolarda, doğal veya yapay minerallerde, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayininde, inorganik polimerlerde, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılmasında, bazı kristal veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesinde olduğu gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.s. analizlerinde de kullanılmaktadır.

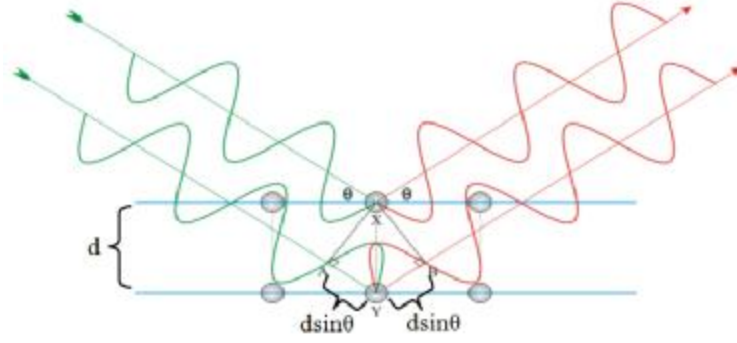


Şekil 3.1. X Işını Toz Difraktometresi.

Bilinmeyen bir malzemenin toz kırınım desenlerinden yararlanarak içeriğinin tanımlanması, sinyallerin θ veya 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerine bağlıdır. Kırınım açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası aralığa bağlıdır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır. Malzemeye gönderilen X-ışını, yapıdaki atomlara çarparak kırınımına uğrar, yani malzemeye gelen bir dalga, kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından saçılmaktadır. Paralel örgü düzlemlerinin arasındaki uzaklık d , gelen ve yansıyan ışının düzlemlerle yaptığı açı θ ise, komşu iki düzlemden saçılan ışınlar arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olur. Yapıcı bir girişim olabilmesi için, bu ardışık iki düzlem arasından saçılan ışınların aldıkları yol farkının, dalga boyunun (λ) tam katı olması gerekmektedir. Buradan; Bragg Yasası,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

şeklinde yazılabilir (Şekil 3.2). Bragg yasasının geçerli olabilmesi için $2d \geq \lambda$ koşulunun olması gerekir. X-ışını kırınımı; kristal yapıların analizinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle, bir malzemenin kristal yapısı incelenebilmektedir.



Şekil 3.2. X-ışını kırınımı.

Toz kırınım yönteminde, kristal çok küçük parçalar haline getirilir. Toz kristalin her bir parçası rastgele sıralanmış çok küçük birer tek kristaldir. Bu toz kristaller örnek tutucuya yerleştirildikten sonra üzerine X-ışını tüpünden çıkan öncelikle öncelikle paralelleştirici daha sonra da yönlendirici yarıklardan geçirilerek gelen X-ışını demeti örneğe gönderilir. Örnekteki Bragg yansıma koşuluna uygun düzlemlerden saçılan X-ışınları, tekrar yönlendirici yarıktan geçerek monokromatöre, buradan da tek dalga boylu saçılan X-ışını demeti olarak, dedektöre ulaşır ve 2θ 'ya bağlı sayım değerleri kaydedilir.

Bir kristalin belirlenmesi deneyseldir. Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, PA) tarafından toz kırınım verileri dosyası sağlanabilir. Bu dosyadaki verileri tarayarak bilinmeyeni belirlemek zor ve zaman alıcı olduğundan, toz verileri dosyası inorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren alt dosyalara ayrılmıştır. Bu dosyalardaki veriler düzlemler arası uzaklık mesafelerini ve bağlı çizgi şiddetlerini göstermektedir. Veriler en şiddetli çizginin d değerlerine göre sıralanmıştır; bu dosyadan analizi yapılan maddenin en şiddetli d mesafelerine bir pikometrenin %1-2'si kadar yaklaşan d değerleri alınır. Muhtemel bileşikler ayrıldıktan sonra aralarında tekrar bir eleme için ikinci daha sonra üçüncü vb. en şiddetli çizgilerin d değerlerine göre elemeler yapılarak bilinmeyene yaklaşılr. Çoğunlukla üç veya dört d değeri bileşiğin kuşku götürmez bir şekilde teşhis edilmesi için yeterlidir. Günümüzde artık bilgisayar tarama programlarıyla bu zor işlem kolaylaştırılmıştır.

Eğer numune iki veya daha fazla kristal halinde bileşik içeriyorsa, bunların tanımlanması daha karmaşık olmaktadır. Bu durumda denemeler sonucu bir uygunluk sağlanana kadar daha şiddetli çizgilerin çeşitli kombinasyonları kullanılır. Kırınım çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımlarının nicel analizini yapmak mümkündür.

Tavlanan örneklerden bir tablet tekrar agat havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. CuK α kaynaklı Bruker D8 Advance X-ışını toz difraktometresi kullanılarak, hazırlanan örneklerin toz kırınım desenleri 10° ile 70° arasında ve 0.02° adımla ölçülmüştür.

3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskobu, elektronların parçacık ve dalga özelliklerine dayanarak etkileşimlerinin ilginç ve önemli bir örneğidir. Bir elektron ışını bir cismin görüntüsünü oluşturmak için kullanılabilir. Bir elektron ışınının yörüngesi elektrik ya da manyetik alan ile değiştirilebilir. Elektronlar elektrik ve/veya manyetik alan ile bir noktada odaklanabilir. Hızlandırılmış elektronlar çok kısa dalga boyuna sahiptir, böylece çok kısa dalga boyları ile daha fazla büyütme oranları ve daha iyi ayırma gücü elde edilmesi sağlanır. Standart elektron mikroskobunun ayırma gücü birkaç nanometre mertebesindedir. (1nm=10⁻⁹m)

1931 yılında Almanya'da elektron ışınlarının manyetik bobinler tarafından odaklanması ile ilk elektron mikroskobu yapılmıştır. Elektron mikroskobu yüksek vakum bölgesinde yer alır, hava molekülleri tarafından saptırılamaz. Elektron mikroskoplarından biri olan taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Şekil 3.3) ile katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli türden sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını flüoresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi taramalı elektron mikroskopisinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve elektron mikroprob analizde kullanılan X- ışını emisyonudur.



Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını mikro analizi (EDX).

SEM ile tarama, objektif merceklerin arasına yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Sarım çiftlerinden biri, demeti numune boyunca x yönünde kaydırırken, diğer çift y yönünde saptırır. Taramanın yapılabilmesi için tarama sarımlarından birine elektrik sinyali uygulanır ve elektron demeti mercek sisteminin merkez ekseninin bir yönünden numuneye çarpar. Bu sarım çiftine (yani x sarımlarına) uygulanan elektrik sinyalinin zamanın bir fonksiyonu olarak değiştirilmesi suretiyle elektron demetinin numune boyunca düz bir doğru üzerinde hareket ettirilmesi ve daha sonra tekrar başlangıç (orijinal) pozisyonuna dönmesi sağlanır. Çizgi taraması tamamlandıktan sonra diğer sarım grubu (y sarımları) kullanılarak demet y yönünde biraz kaydırılır ve sonra x sarımlarını kullanarak x yönünde demet kaydırması tekrarlanır. Demetin bu şekilde hızla hareket ettirilmesiyle tüm numune yüzeyi elektron demetiyle ışınlanabilir. Tarama sarımlarına uygulanan sinyaller ya analog ya dijitaldir. Dijital taramanın üstünlüğü, elektron demetinin hareketinin ve incelenecek bölgeyi bulmasının çok iyi bir şekilde tekrarlanabilir olmasıdır. Numuneden alınan sinyal kodlanır ve demetin x ve y pozisyonlarını dijital olarak temsil eden formda hafızaya alınır.

Elektron demetinin x ve y yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda katot ışınları tüpünün (CRT) dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar. CRT üzerindeki nokta şiddetini kontrol eden bir dedektör çıkış

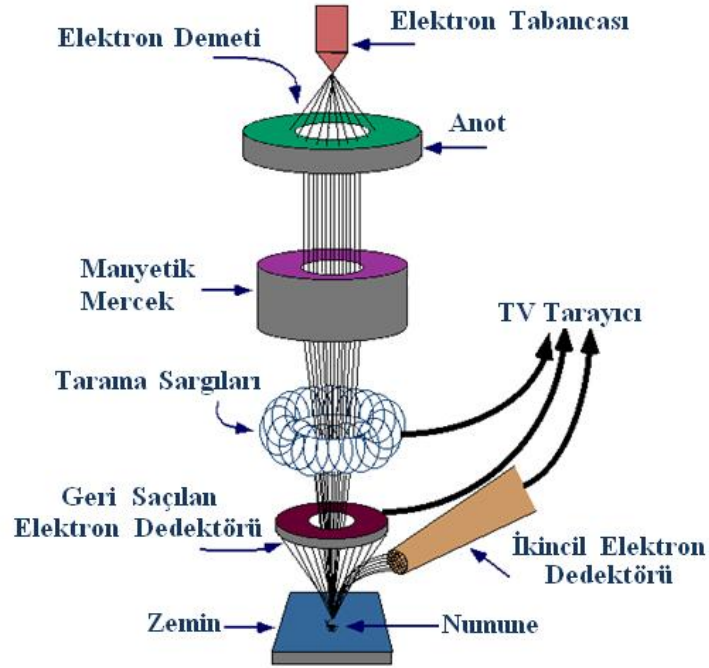
sinyalini kullanarak numunenin bir haritasını oluşturur. Bunu yaparken numunenin yüzeyindeki belirli bir alanda oluşturulan sinyalin CRT ekranında buna karşı gelen bir nokta ile birebir korelasyonu sağlanır. SEM'in iç yapısı şekil 3.4'de verilmiştir. SEM ile görüntüde sağlanabilecek büyütme (M);

$$M = \frac{W}{w} \quad (3.3)$$

ile verilir. Burada W, CRT ekranın genişliği, w ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W bir sabit olduğundan w'yi azaltarak büyütme (M) artırılabilir. Büyütme faktörü ile numune boyunca tarama genişliği arasındaki ters orantı nedeniyle sonsuz küçük bir noktaya odaklanan elektron demetiyle sonsuz bir büyütme sağlanabilir. Ancak diğer pek çok faktör, ulaşabilecek büyütme oranını 10 kat ile (10 x), 100 000 kat (100 000 x) arasında sınırlar.

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletlenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi ilettilerinden ısısal bozunma olasılığı da en azdır.

Bu çalışmada yer alan 6 farklı Dy konsantrasyondaki $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ örneklerin tümünün SEM ölçümleri EDS entegreli JEOL SEM 7700F ile alınmıştır. Tablet halinde hazır bulunan örnekler 5000x büyütme oranında ve her bir örnek için 2 ayrı bölgeden SEM görüntüleri elde edildi.



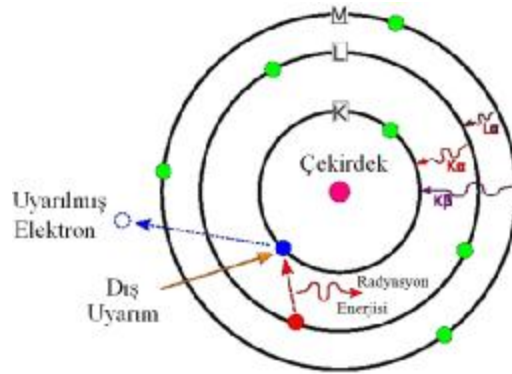
Şekil 3.4. Taramalı elektron mikroskobunun iç yapısı.

3.4.3. Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektrometresi (EDX)

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS veya EDX) bir örneğin elementel analizi ya da kimyasal karakterizasyonu için kullanılan bir analitik tekniktir. Yüklü parçacıkların bir maddeye çarpması sonucu ortaya çıkan X-ışını elektromanyetik radyasyonu parçacıkla madde arasındaki etkileşim yoluyla bir örneğin araştırılmasına dayanan X-ışını floresans spektroskopisi çeşitlerinden biridir. EDX analizi karakteristiğinin temel esası, her bir elementi bir diğerinden ayıran eşsiz atomik yapı karakteristiğine sahip olmasıdır.

Bir örnekten karakteristik X-ışını yayılımını sağlamak için elektron, proton gibi yüksek enerjili yüklü parçacıklar veya bir X-ışını demeti örnek içine odaklandırılır. Uyarılmamış örnek içindeki bir atom çekirdeğine sıkıca bağlı olan iç kabuk elektronlarının uyarılmaları ve atomun taban durumuna dönerken ki ışınları yani kesikli enerji düzeylerindeki elektronları içerir. Işın demeti iç kabuktaki bir elektronu uyarabilir. Dolayısıyla elektron arkasında bir boşluk bırakarak kabuktan atılır. Dıştaki bir elektron kabuktaki boşluğu doldurur ve yüksek enerji kabuğu ile

düşük enerji kabuğu arasındaki enerji farkı bir X-ışını şeklinde yayılabilir (Şekil 3.5). Örnekten yayılan X-ışınlarının enerjisi ve sayıları enerji saçılım spektrometresi aracılığıyla ölçülebilir. İki kabuk arasındaki enerji farkının ve elementin atomik yapısının karakteristiği X-ışınlarının enerjisi olduğu için, bu da numunedeki element bileşenlerinin ölçümlerini sağlamaktadır.



Şekil 3.5. Bir atomdaki elektronun uyarılması ve yayılan radyasyon.

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

3.5. Manyetizasyon Ölçümleri

Malzemelerin manyetik ölçümleri, elektriksel ve kristalografik ölçümler kadar önemli ölçümlerdir. Tüm malzemeler dışarıdan uygulanan bir manyetik alana karşı tepki vermektedirler. Dışarıdan uygulanan bu manyetik alan, malzeme içerisinde bir manyetizasyona neden olmaktadır. Bu durum malzemenin uygulanan alana karşı göstermiş olduğu duyarlılıkla ilişkilidir. Buna malzemenin manyetik duygunluğu denmektedir. Yani manyetizasyonun, uygulanan alana oranı dM/dH malzemenin duyarlılığının yani duygunluğunun bir ölçüsüdür. Bu durumda malzemedeki oluşan manyetizasyonun büyüklüğü, dışarıdan uygulanan alan ve malzemenin duygunluğu ile yakından ilişkilidir denebilir. Bunun yanı sıra uygulanan alanın, hangi sıcaklıkta uygulandığı da önemlidir. Çünkü bilindiği gibi düşük sıcaklık fiziğinde kritik T_c sıcaklığının altında ve üstünde malzeme farklı özelliklere sahiptir

ve bu T_c sıcaklığı faz dönüşümünün olduğu sıcaklıktır. Elbette malzeme farklı fazlarda farklı tepkiler verecektir.

Bu çalışmada yer alan 6 farklı Dy konsantrasyondaki $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ örneklerinin hepsinin manyetik ölçümleri (uygulanan alana ve sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ve sıcaklığa bağlı duygunluk ölçümleri) Hacettepe Üniversitesi Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji Laboratuvarında bulunan Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (Physical Properties Measurement System - Quantum Design, PPMS) kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.6). 1.9–400K sıcaklık aralığında çalışabilen ve $\pm 7T$ manyetik alan üretebilen PPMS cihazı, $\pm 0.5\%$ sıcaklık duyarlılığı ile ölçüm alabilmektedir. Sıcaklık, 10K'nin altındaki değerler için $\%0.2$ 'den az; 10K üstündeki değerler için ise $\%0.02$ 'den daha az salınım yaparak kararlı kalabilmektedir. Manyetik faz geçişlerini duyarlı olarak belirleyebildiğimiz bu sistemin DC duyarlılığı 2.2×10^{-5} emu'dur.



Şekil 3.6. Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS).

Tüm örnekler için $\pm 6000Oe$ manyetik alan aralığında 150Oe adımla artırılarak, 10 ve 300K sıcaklıklarında manyetik alana karşı mıknatıslanma (M-H)

ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma (M-T) ölçümleri için, sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) olmak üzere her bir çevrim için 100 ve 500Oe manyetik alanda ölçümler gerçekleştirilmiştir. Mıknatıslanma ölçümlerinde örnek yüzeyi ve şekli önemli olmadığı için ölçümlerde toz numuneler kullanılmıştır.

İyi bir mıknatıslanma ölçümü yapmak için; örnek kangal içine yerleştirildikten sonra, manyetik alanın homojen olduğu bölge içinde örneğin merkezlenmesi yapılır. Sıvı helyum ile doldurulmuş PPMS tankında bulunan süper iletken kangal içerisindeki örnek tutucuya (Şekil 3.7) yerleştirilen malzemeler sabit hızla kangal içine ve dışına doğru hareket etmektedir. Bu hareket sonucu örneğin manyetik momenti, algılama kangalında bir elektrik akımı oluşturur. Algılama kangalında oluşan bu elektrik akımı, örneğin manyetik momenti ile doğru orantılı olan PPMS çıkış geriliminde değişime neden olur. Konuma göre ölçülen bu gerilim değerleri Şekil 3.8’de gösterilmektedir. Tepe noktasındaki gerilim, herhangi bir manyetik alan ve sıcaklıkta mıknatıslanması iyi bilinen bir örnek için konum-gerilim eğrisinden okunur. Eğrinin tepe noktasındaki gerilim, örneğin mıknatıslanması ile orantılıdır, bu orantılılıktan kalibrasyon katsayısı bulunmaktadır. Mıknatıslanması bilinmeyen örnekler için elde edilen tepe noktaları ile bu kalibrasyon katsayısı çarpılarak bu örneklerin mıknatıslanması elde edilmektedir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.Giriş

Bu bölümde $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) yarı iletken malzemelerinin yapısal ve manyetik özellikleri verilmektedir. Hazırlanan tüm örneklerin yapısal özellikleri, X-Işını Difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Difraktometresi (EDX) kullanılarak incelendi. Manyetik özellikleri için ise Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (Quantum Design, PPMS) kullanılarak histeresis (M-H), manyetizasyonun alan ve sıfır alan soğutmalı olarak sıcaklıkla değişimi (M-T), manyetik duygunluğun sıcaklığa bağlılığı (χ -T) ve ters manyetik duygunluğun sıcaklığa bağlılığı ($1/\chi - T$) araştırıldı.

4.2.Yapısal Analizler

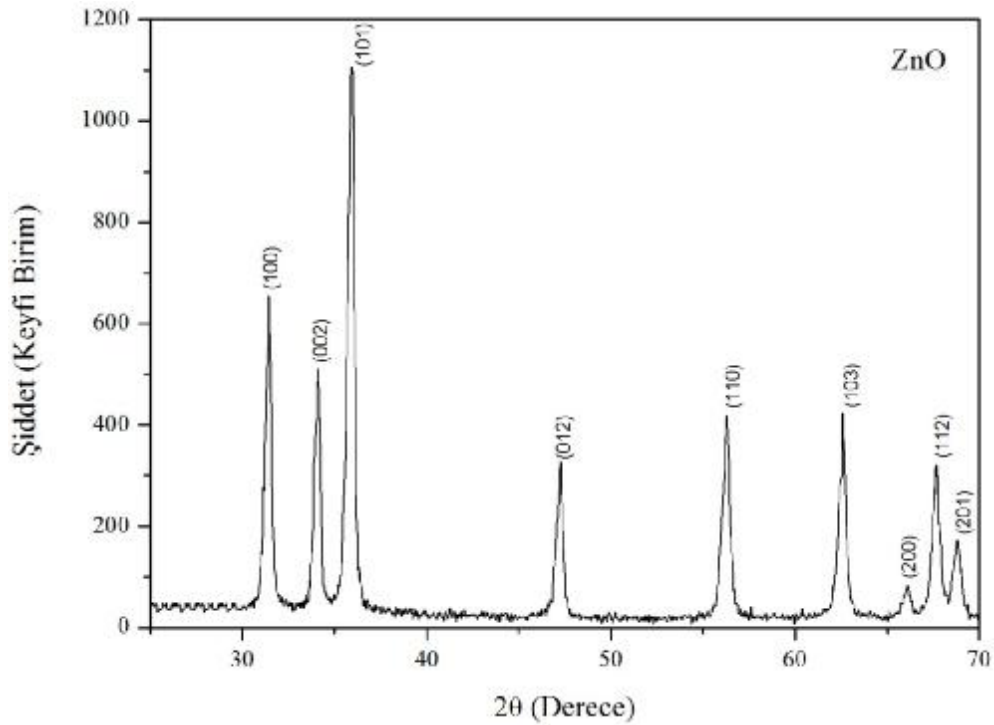
4.2.1. XRD Analizi Sonuçları

Malzemelerin içyapısının morfolojik özelliklerinin tanımlanması aşamasında ve kristal yapının incelenmesinde X-ışınları analizleri (XRD) oldukça önemli bulgular sağlar. Numunelerin uygulanan sıcaklıkla sinterlenme işleminde ilk çekirdeklenmeden başlayarak son kristalleşme safhasına kadar olan tüm kristalleşme olayları yani bu süreçteki yapısal değişimler XRD ile takip edilebilmektedir. Bu analizler, işlem süresince numunelerde değişik kristal fazların ortaya çıkmasındaki ardışıklığın belirlenmesinde ve uygun sıcaklık şartlarını tanımlamakta da büyük faydalar sağlar.

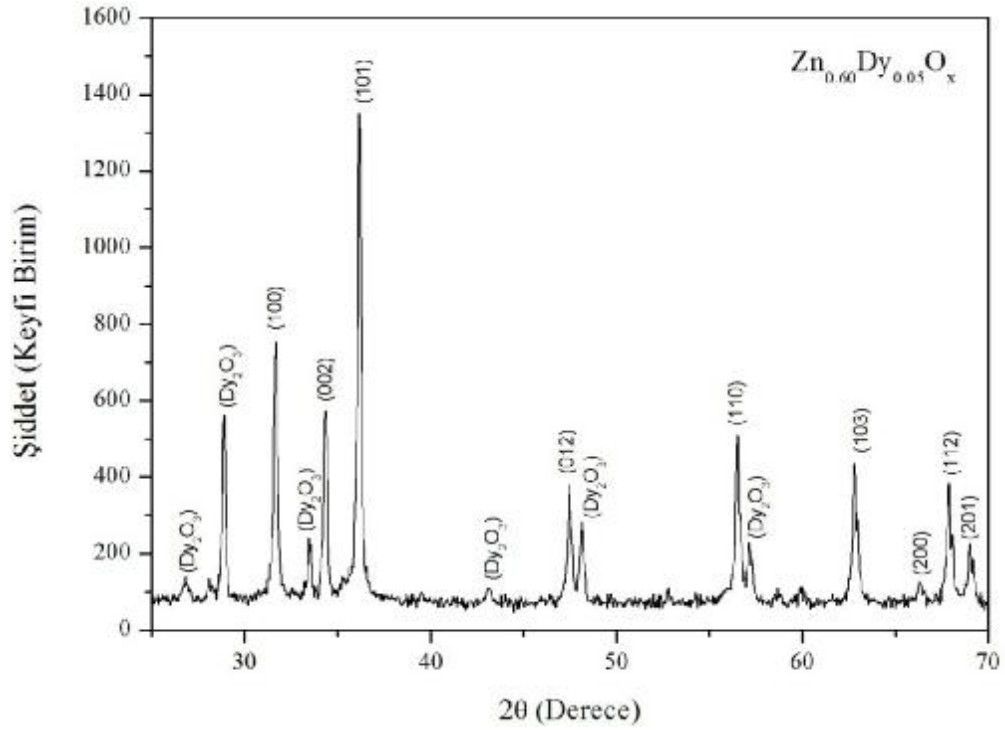
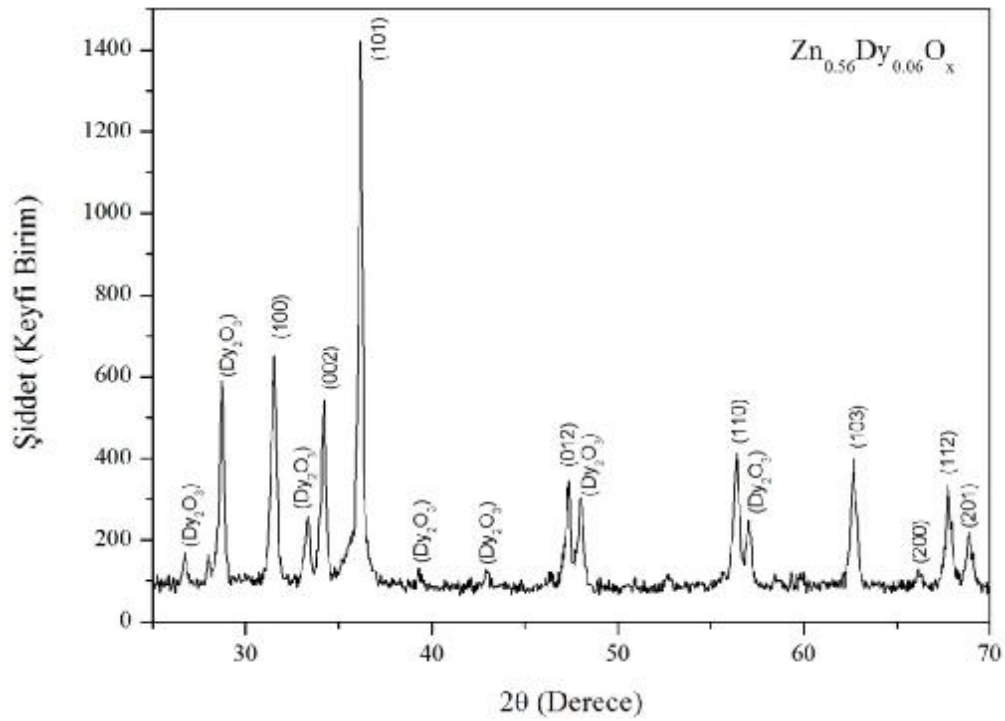
Katıhal tepkime yöntemi ile üretilen ve 24 saat boyunca 950°C 'de sinterlenerek hazırlanan katkısız ZnO ve $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) yarı iletken numunelerine ait X-ışını kırınım desenleri poli-kristal difraktometresinde $2\theta = 20-70$ açı aralığında elde edilip şekil 4.1 – 7'de verilmiştir.

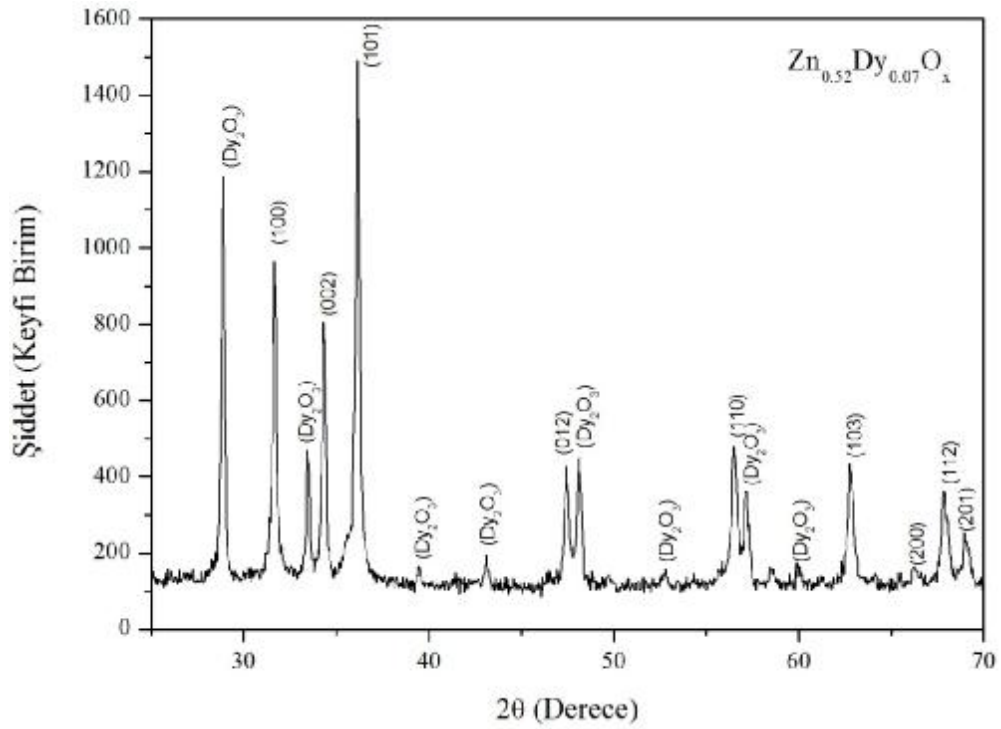
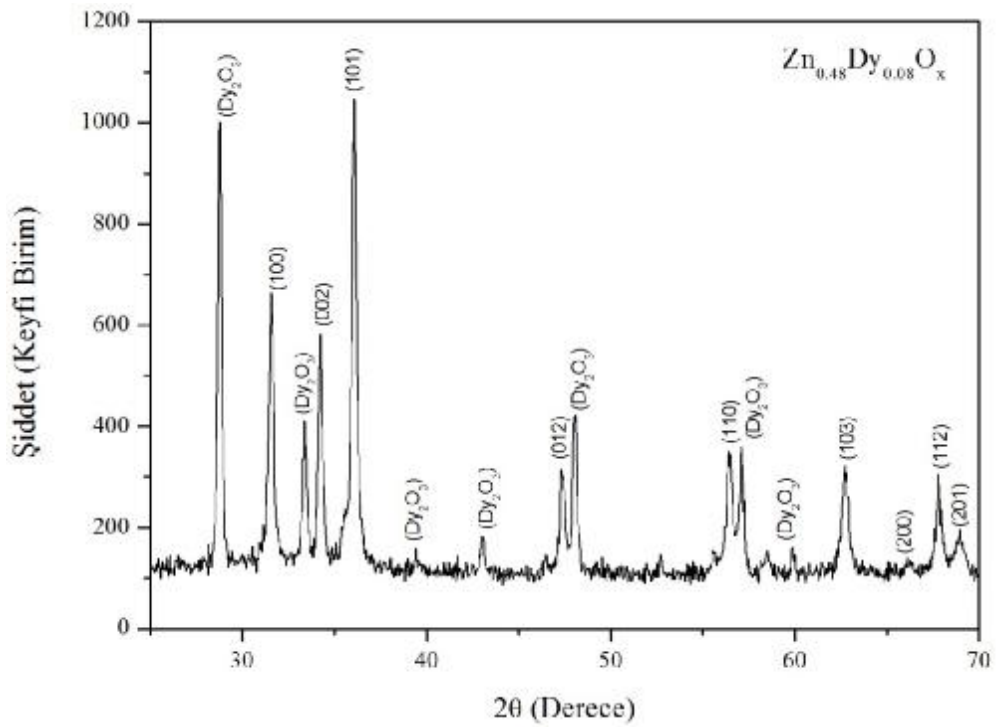
Numuneye yapılan Dy^{3+} katkılması sonucu, katkısız ZnO'nun yansımalarına ek olarak yeni fazları temsil eden yeni pikler oluşmuştur. Katkılanan Dy^{3+} miktarındaki artışa bağlı olarak piklerde 2θ açı değerinde çok az da olsa kaymalar ve

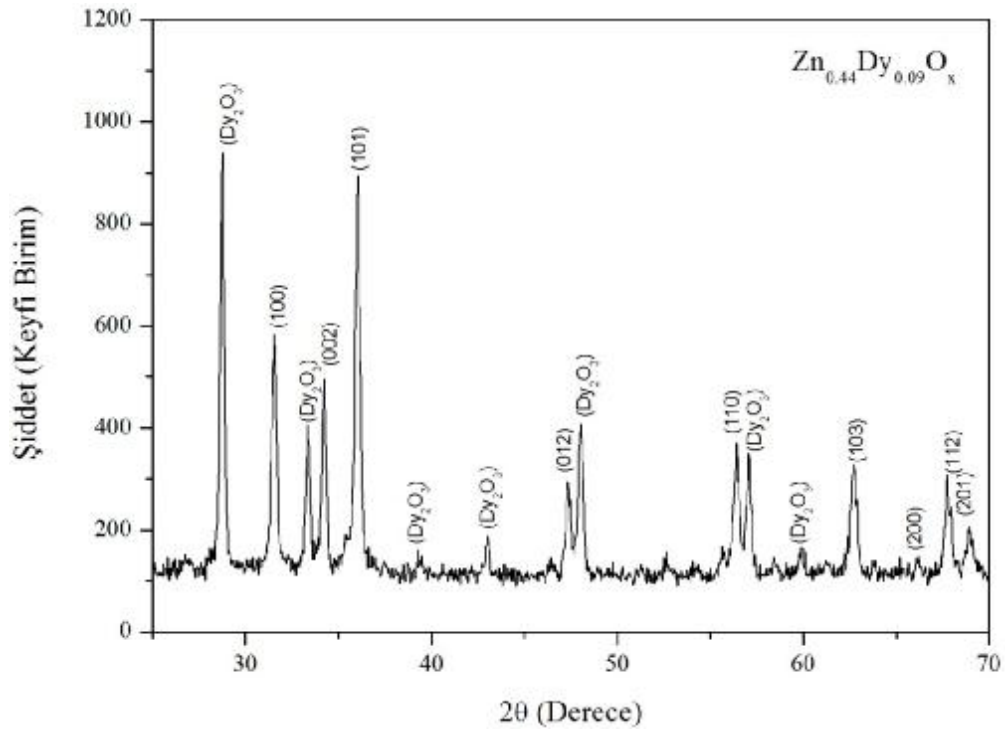
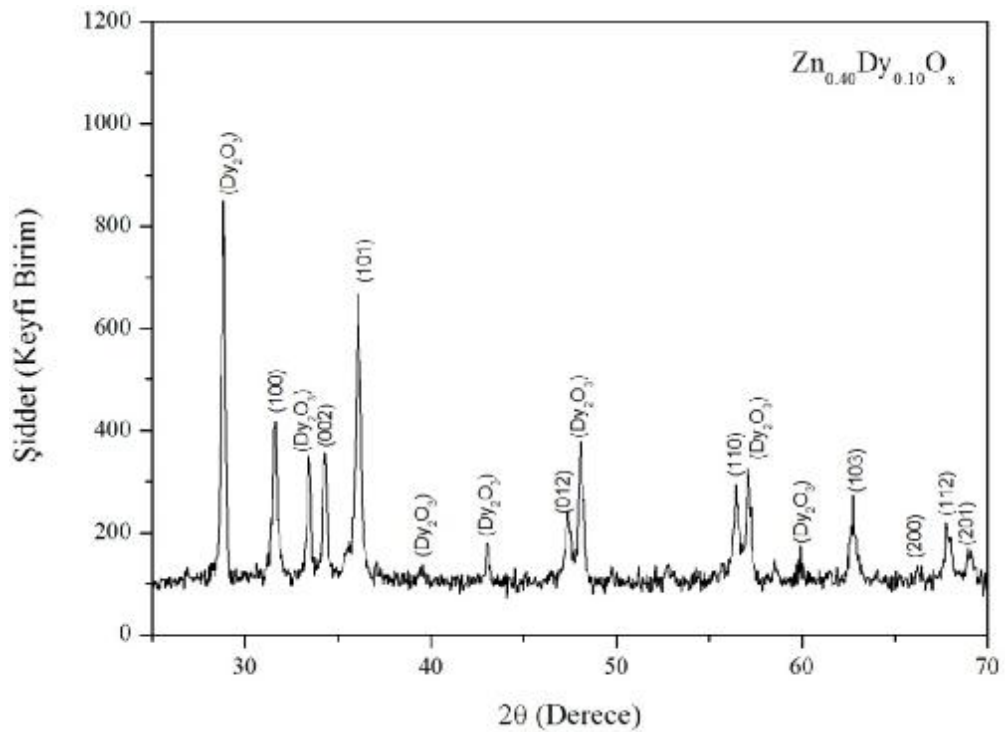
şiddet değerlerinde değişimler gözlenmiştir. Piklerin şiddetindeki artma ve azalmaların yapılan katkı miktarlarına bağlı olarak daha önce oluşan bazı fazların bozularak yeni fazlar ortaya çıkışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı nedenlerden dolayı piklerde meydana gelen kaymalarda yine çok az da olsa numunede oluşan safsızlık fazlarıyla ve örgü parametrelerindeki değişimle bağlantılıdır. Elde edilen kırınım desenlerindeki ilgili düzlemlerin (*hkl*) Miller indisleri belirlenerek düzlemler arası mesafe (*d*), örgü parametreleri (*a*, *c*), *u* parametresi ve birim hücre hacmi hesaplandı. Dy³⁺ katkı miktarının artışı katkısız ZnO'ya göre *a* örgü parametrelerinde artışa, *c* parametrelerinde ise azalmaya neden olmaktadır (Tablo 4.1). ZnO'ya yapılan katkılamamanın sonucunda *a* ve *c* örgü parametrelerinde oluşan küçük değişimlerin nedeni olarak Dy³⁺'nin iyonik yarıçapının (0.97Å), Zn²⁺'nin iyonik yarıçapından (0.74Å) farklı oluşu düşünülmektedir. Örgü parametrelerinde az da olsa değişme birim hücre hacminde artmaya neden olmuştur. Bu da Dy³⁺ iyonlarının kısmen de olsa ZnO yapısına girdiğini göstermektedir.



Şekil 4.1.Katkısız ZnO'ya ait XRD grafiği.

Şekil 4.2. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin XRD kırınım deseni.Şekil 4.3. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin XRD kırınım deseni.

Şekil 4.4. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin XRD kırınım deseni.Şekil 4.5. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin XRD kırınım deseni.

Şekil 4.6. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin XRD kırınım deseni.Şekil 4.7. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin XRD kırınım deseni.

ortaya çıkmaktadır. Bu durum birim hücrede az da olsa bir genişleme, büyüme demektir.

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

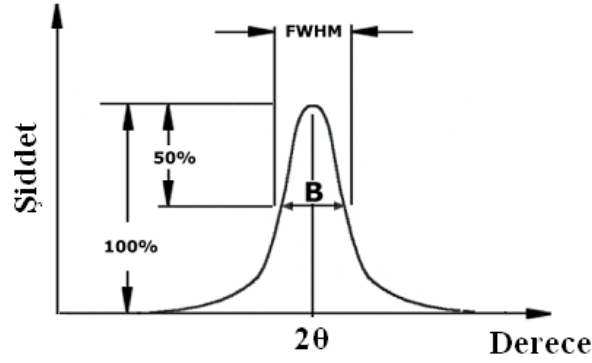
u parametresindeki değişim dört tetrahedral mesafede (wurtzite yapıda her anyon bir tetrahedronun köşelerindeki dört katyon ile kuşatılmıştır) az bir değişime neden olur ki bu durum uzun erimli kutupsal etkileşimler (long-range polar interactions) nedeniyle tetrahedral açıların bozulmasının bir sonucudur.

$Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşiğinde her bir durum için hesaplanan c/a oranı, u parametresi ve birim hücre hacim değerleri tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşiklerinin yapısal değerleri.

Numune Kodu	Örgü Parametreleri		c/a Oranı	u Parametresi	Birim Hücre Hacmi (Å^3)	Kristal Yapısı
	a (Å)	c (Å)				
ZnO	3.2500	5.2600	1.6184	0.3773	47.58	Wurtzite
ZD1	3.2532	5.2000	1.5984	0.3805	47.73	Wurtzite
ZD2	3.2865	5.2583	1.5999	0.3802	49.19	Wurtzite
ZD3	3.2522	5.2000	1.5989	0.3804	47.70	Wurtzite
ZD4	3.2572	5.2153	1.6011	0.3800	47.92	Wurtzite
ZD5	3.2642	5.2271	1.6013	0.3800	48.23	Wurtzite
ZD6	3.2895	5.1994	1.5806	0.3834	49.30	Wurtzite

Numunelerin her biri için ayrıca Debye-Scherer formülü (Denklem 4.3) kullanılarak ortalama parçacık boyutu (D) hesaplanmıştır (Tablo 4.2).



Şekil 4.9. XRD deseninden FWHM gösterimi.

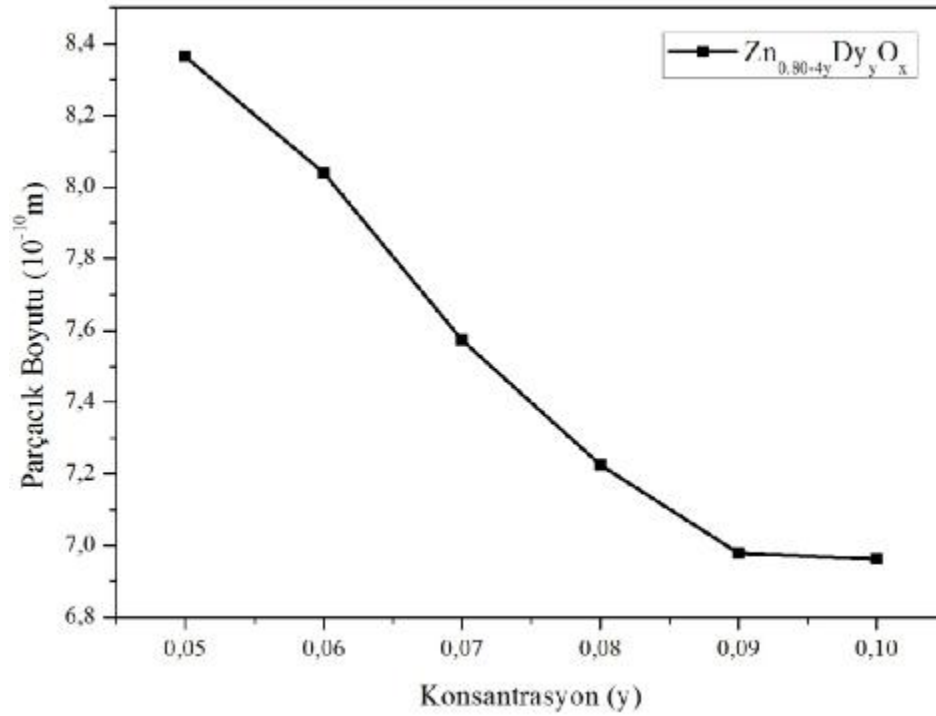
$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (4.3)$$

Burada; D , parçacık boyutu; K , 0.89 – 1.39 arasında değişen sabit (bu çalışmada kullanılan malzeme için uygun K değeri 0.94'tür); λ , kullanılan X-ışınının dalga boyu (Cu:1.5406 Å); θ , Bragg açısı ve B ise 2θ derecede 'Full-Width at Half Maximum' (FWHM).

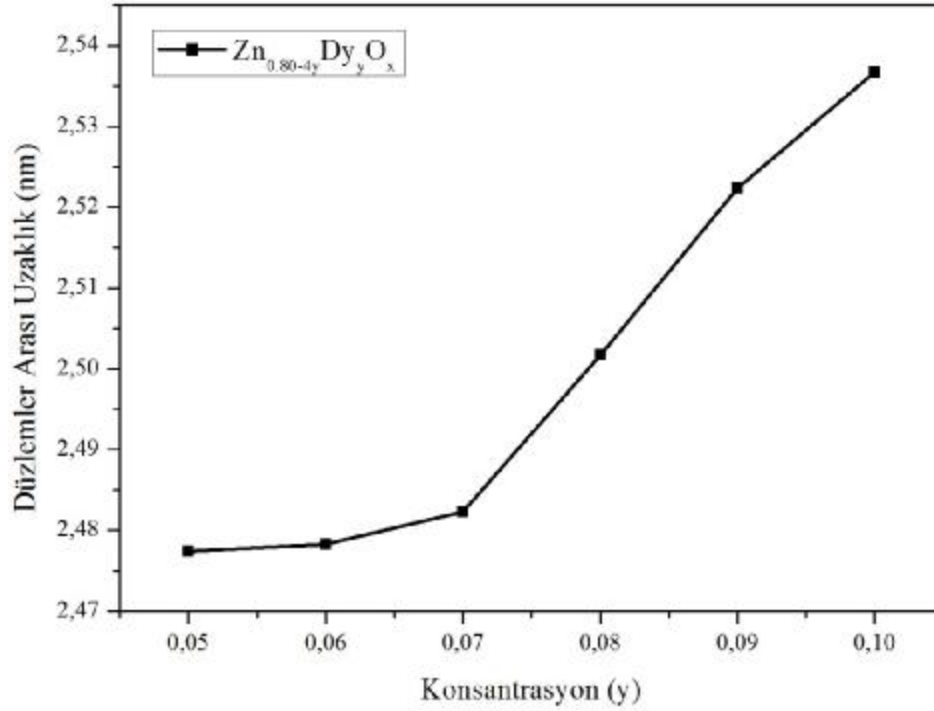
Konsantrasyona karşı Debye-Scherrer formülü ile hesaplanan parçacık boyutu grafiğine bakıldığında (Şekil 4.10), konsantrasyon arttıkça parçacık boyutunun azaldığı açıkça görülmektedir. Bunun nedeni en az katkılı numunedeki Dy iyonlarının, en fazla katkılı numuneye göre daha fazla örgüye katılması olabilir. Çünkü Dy³⁺ iyonunun iyonik yarıçapı (0.97Å), Zn²⁺ iyonunun iyonik yarıçapına (0.74Å) göre oldukça büyüktür. Bundan dolayı Zn²⁺ iyonunun yerine geçen Dy³⁺ iyonu en fazla ZD1 kod numaralı örnekte gerçekleşmiştir. Yine örgü düzlemleri arasındaki uzaklığın (d) konsantrasyona karşı grafiğine (Şekil 4.11) bakıldığında konsantrasyon arttıkça d mesafesinin arttığı görülür. Yukarıda söylediğimiz gibi iyonik yarıçaplarına bağlı olarak örgü düzlemleri arası mesafenin konsantrasyon arttıkça artması Dy iyonlarının örgü içerisine yerleştiğini göstermektedir.

Tablo 4.2. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşikleri için hesaplanan ortalama parçacık boyutu ve örgü düzlemleri arasındaki uzaklık.

Numune Kodu	FWHM	2θ (Derece)	Ortalama Parçacık Boyutu, D (Å)	Düzlemler Arası Uzaklık, d (nm)
ZnO	0.2598	35.9831	5,8607	2.4333
ZD1	0.1825	36.8913	8,3649	2.4774
ZD2	0.1895	36.1721	8,0392	2.4783
ZD3	0.2015	36.7541	7,5731	2.4823
ZD4	0.2112	36.6654	7,2235	2.5017
ZD5	0.2186	36.6228	6,9781	2.5224
ZD6	0.2191	36.5911	6,9615	2.5367



Şekil 4.10. Konsantrasyona bağlı parçacık boyutu grafiği.



Şekil 4.11. Konsantrasyona bağlı örgü düzlemleri arasındaki uzaklık grafiği.

4.2.2. SEM Analizi Sonuçları

Amorf yapıdaki malzemelerin kristal dönüşümü atomlar arasındaki bağların kırılmasını gerektirir. Bu durum dışarıdan numuneye verilecek termal enerji ile mümkün olmaktadır. Bu ısı malzemeye rasgele değil belirli sürelerde ve miktarlarda yani, kontrollü olarak verilir. Bu ısıyla ve gerekli ısı işlem süresince malzemede faz dönüşümü gerçekleşirken, içyapıda boyutsal ve hacimsel dönüşümler de gerçekleşmektedir.

Belirli miktarlardaki ısı uygulama esnasında meydana gelen bu faz dönüşümleri, malzemenin içerisinde atomik anlamda farklı merkezlerde gerçekleşir. Malzemenin kristalleşmesi ilk olarak çekirdekler halindeki küçük kristaller biçiminde oluşur. Bu nedenle kristalleşme işlemi; çekirdeklenme ve kristalleşme olarak iki şekilde gerçekleşir. Çekirdeklerin oluşumu esnasında kritik büyüklüğe erişildiğinde kararlı fazların gerçekleştiği bölgeler oluşur. Sonuçta ısı işlem sırasında kristaller bu çekirdekler üzerinde büyürler. Bu esnada ana fazın bütün elemanları

kimyasal enerji ve yapısal anlamda özdeş yani homojen ya da yapıları boşluk veya safsızlıklar içeren heterojen bir şekilde olabilir.

SEM analizleri bize malzemelerde ısıl işlem süresince meydana gelen değişiklikleri yani çekirdeklenme, kristal büyümesi, atomik oranlar ve kristal yapısı gibi özellikler hakkında ayrıntılı bilgi sağlamaktadır. ZnO'ya değişik oranlarda Dy₂O₃ katılanmasından sonra uygulanan ısıl işlemin kristal yapıda oluşturduğu değişiklikler bu bölümde incelenmektedir.

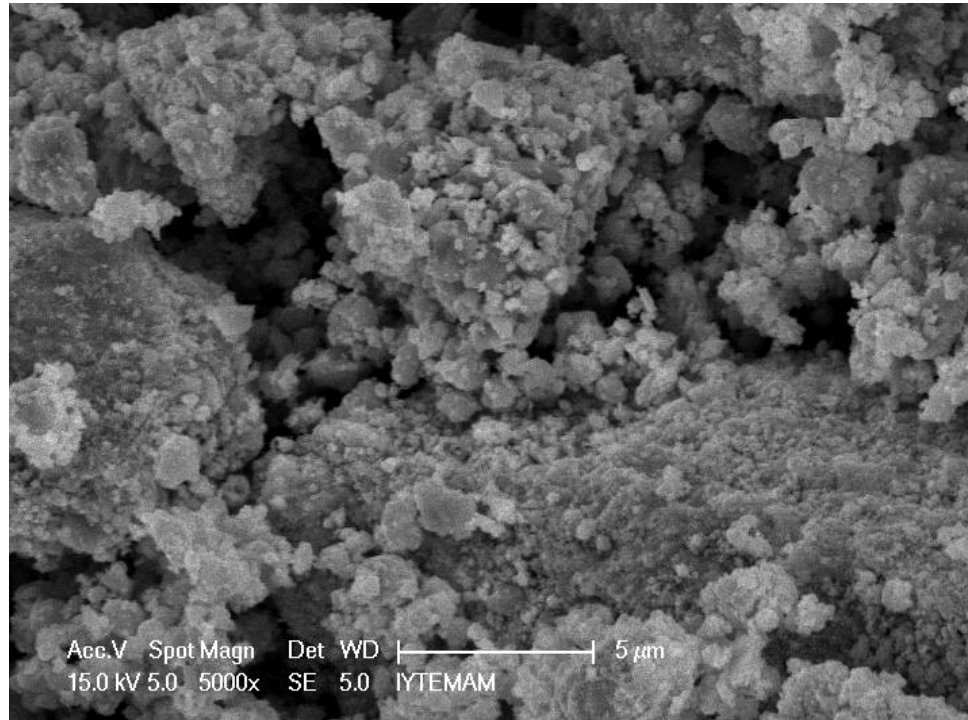
Katkısız ZnO örneğinin wurtzite yapısına sahip olduğu bilinmektedir. Bu yapıyı içeren bölgelerde parçacıklar, sıkı paketlenmiş, hemen hemen homojen olarak dağılmış, yaklaşık küresel ve oval şekillerde olup mikrometre boyutlarındadır. Bu tanecikler arasındaki mesafeler oldukça dardır ve tanecik boyutları yaklaşık olarak 0.35µm civarındadır.

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x (0.05 ≤ y ≤ 0.10) yarı iletken numunelerin her birinin farklı iki bölgesinden alınan SEM fotoğraflarındaki en belirgin ortak görünüm, parçacık boyutlarındaki homojen olmayan durumlardır (Şekil 4.12.-4.17.a-b). Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x (0.05 ≤ y ≤ 0.10) kompozisyonunda y değeri arttırıldıkça değişik morfolojiler gözlenmektedir. Yine küresel ve dar aralıklarla yerleşmiş parçacıklar mevcut olup yer yer yaklaşık kare görünümlü parçacıklar da görülmektedir. Taneciklerin boyutları ~ 0.2 - 6 µm aralığında değişmektedir.

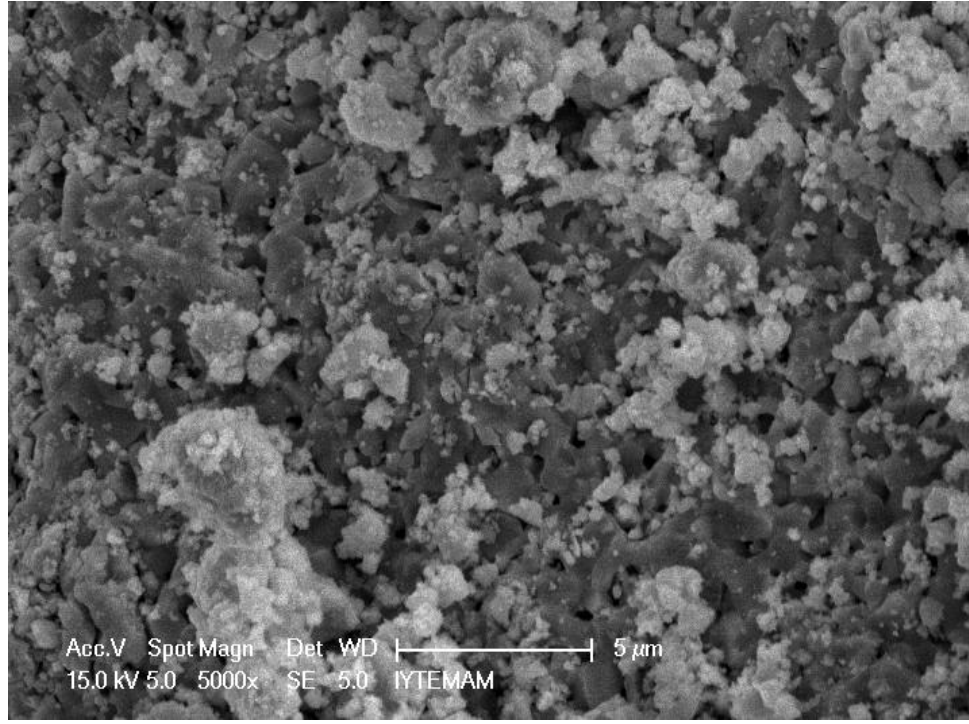
SEM fotoğraflarında rastlanan diğer bir hususta farklı boyut ve şekillerdeki bu taneciklerin yine farklı tonlarda olmasıdır. Kimi parçacıklar koyu siyah görünümlü iken bazı bölgelerde açık gri ve beyazımsı renklerdeki parçacıklar da göze çarpmaktadır. SEM fotoğraflarındaki bu görünüm, literatürde de yer alan, ZnO'ya yapılan katkılmalara ait elde edilen tipik bir şekil yapısıdır. Yer yer homojen olmayan durumlar gözlene de Dy³⁺ kristal yapıya iyi bir şekilde entegre olmuştur. Numunelerin SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi taneciklerin sıkı bir formda olması ve aşırı boşluk ve iri taneciklere rastlanılmamış olması bu durumun bir kanıtıdır.

Tablo 4.3. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşikleri için yapılan SEM analizi ile elde edilen tanecik boyutları.

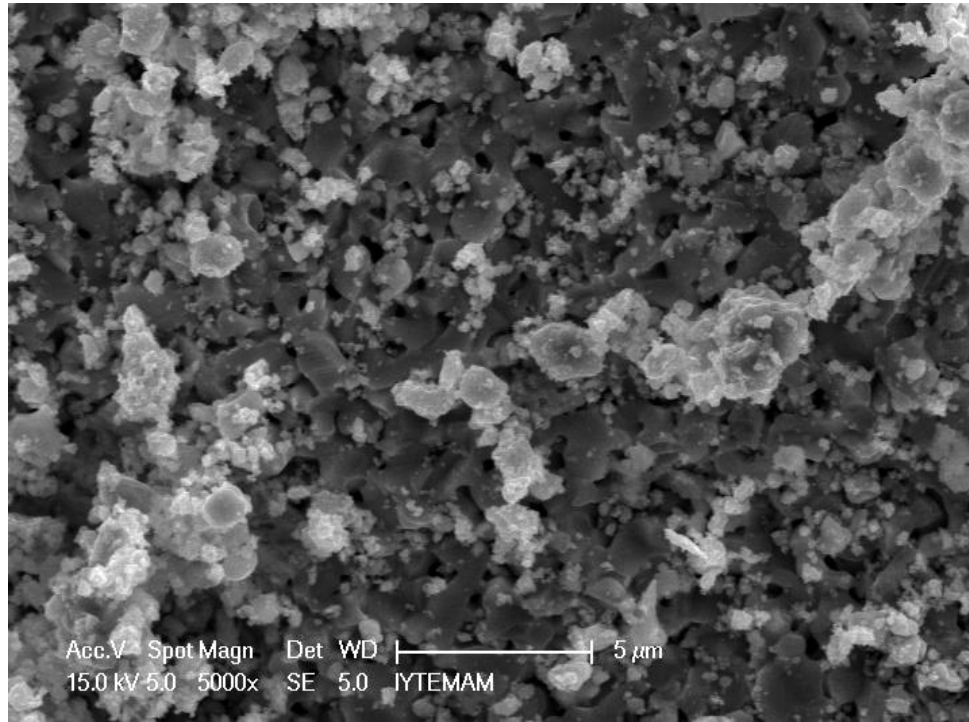
Numune Kod Numarası	Tanecik Boyutu	
	Minimum (μm)	Maksimum (μm)
ZD1	0.27	4.10
ZD2	0.25	3.42
ZD3	0.34	2.73
ZD4	0.34	3.08
ZD5	0.20	6.16
ZD6	0.27	4.45



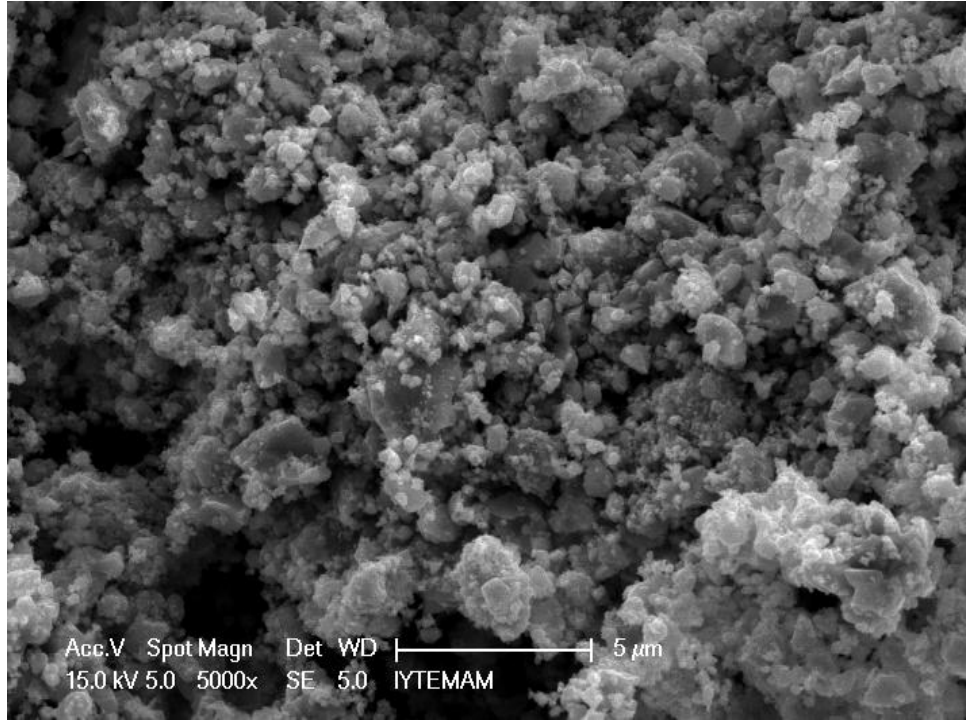
a



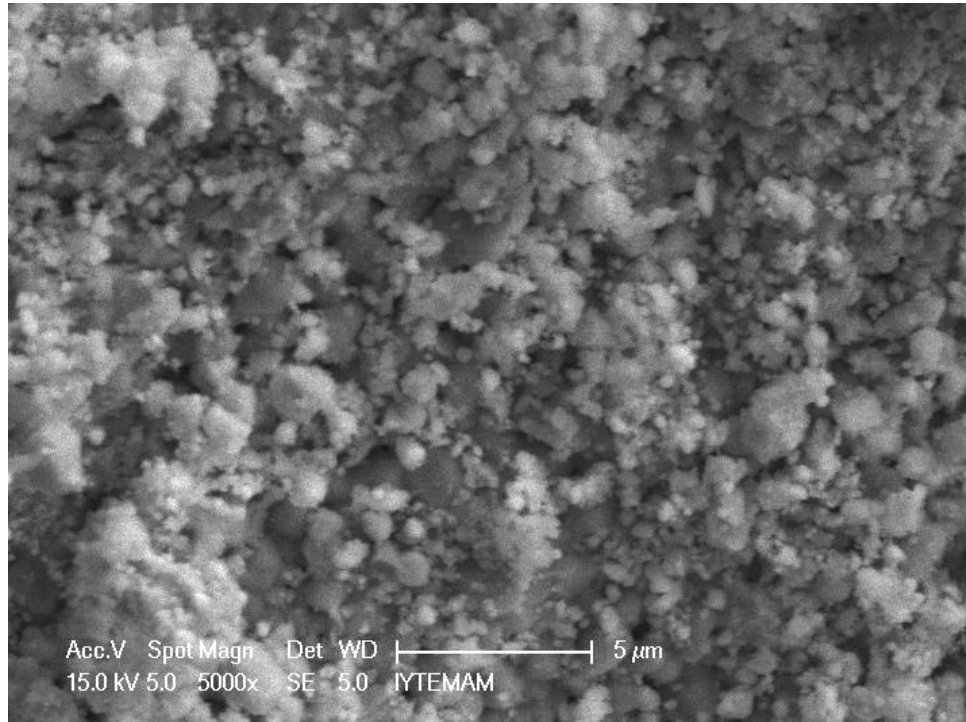
b

Şekil 4.12.a-b) $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin SEM fotoğrafları.

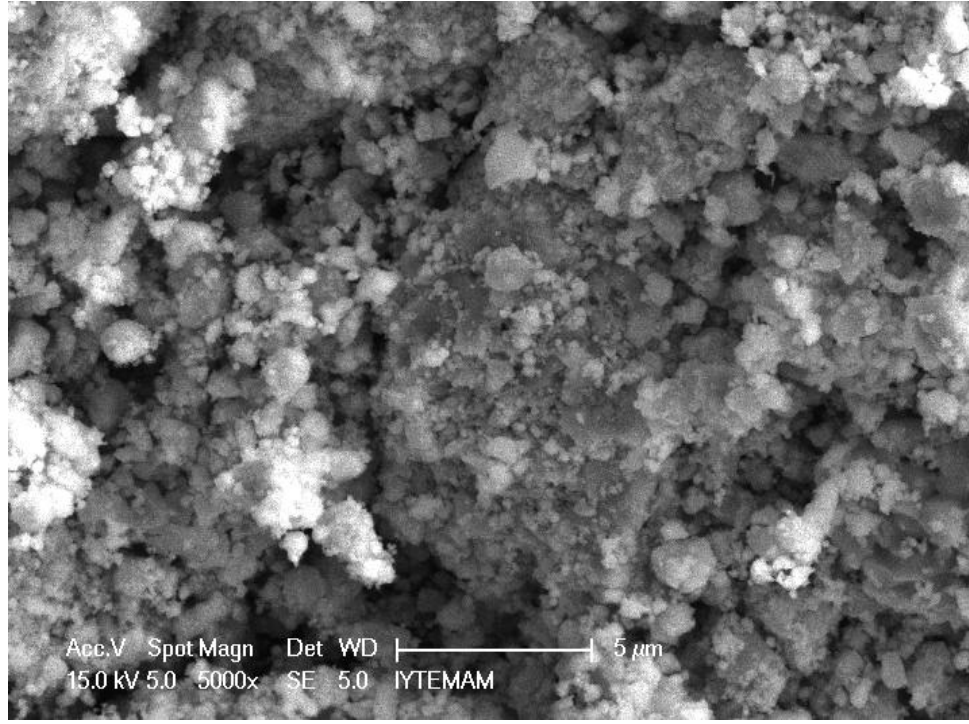
a



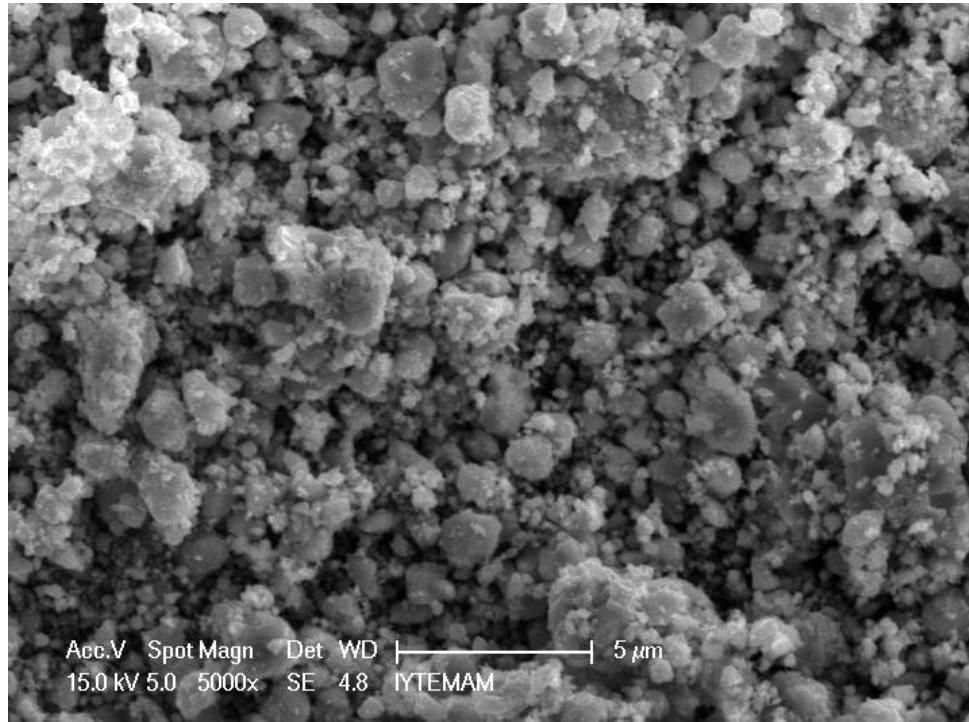
b

Şekil 4.13.a-b) $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin SEM fotoğrafları.

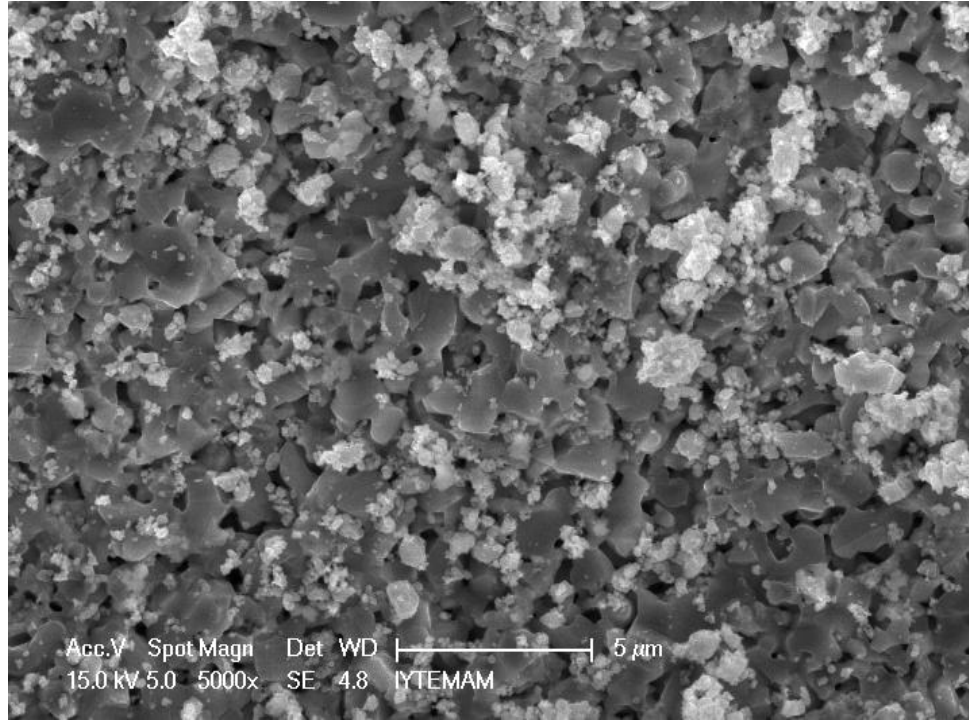
a



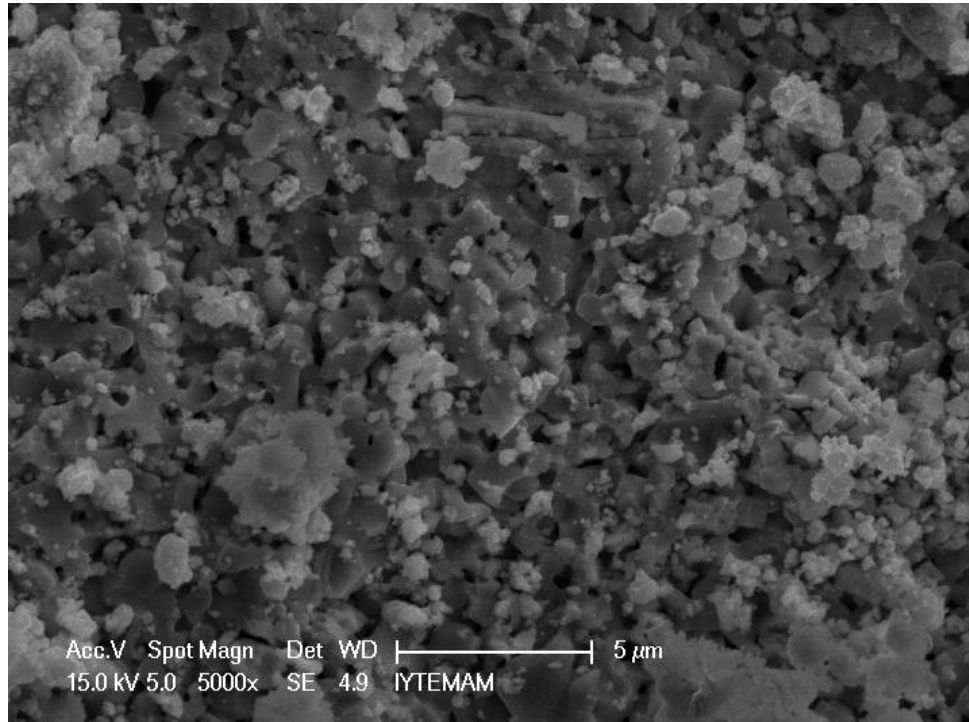
b

Şekil 4.14.a-b) $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin SEM fotoğrafları.

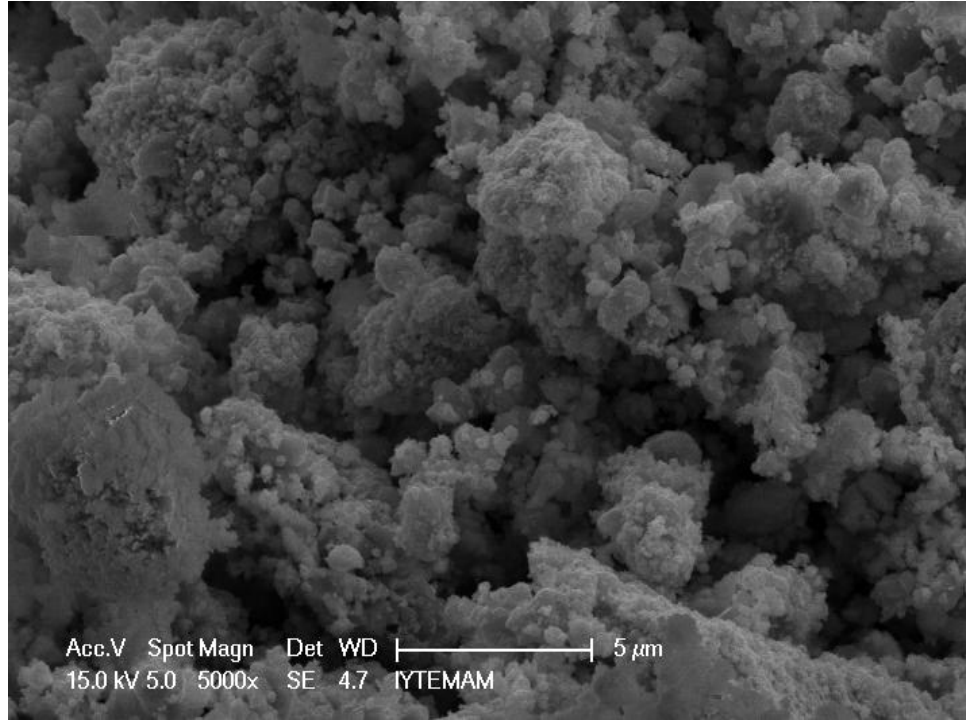
a



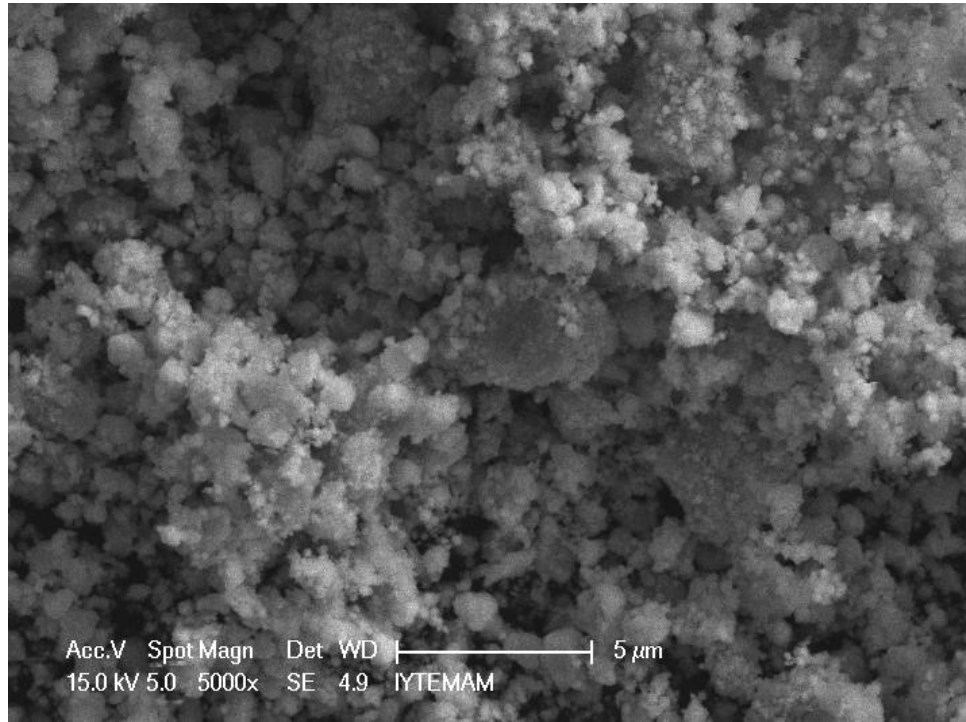
b

Şekil 4.15.a-b) $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin SEM fotoğrafları.

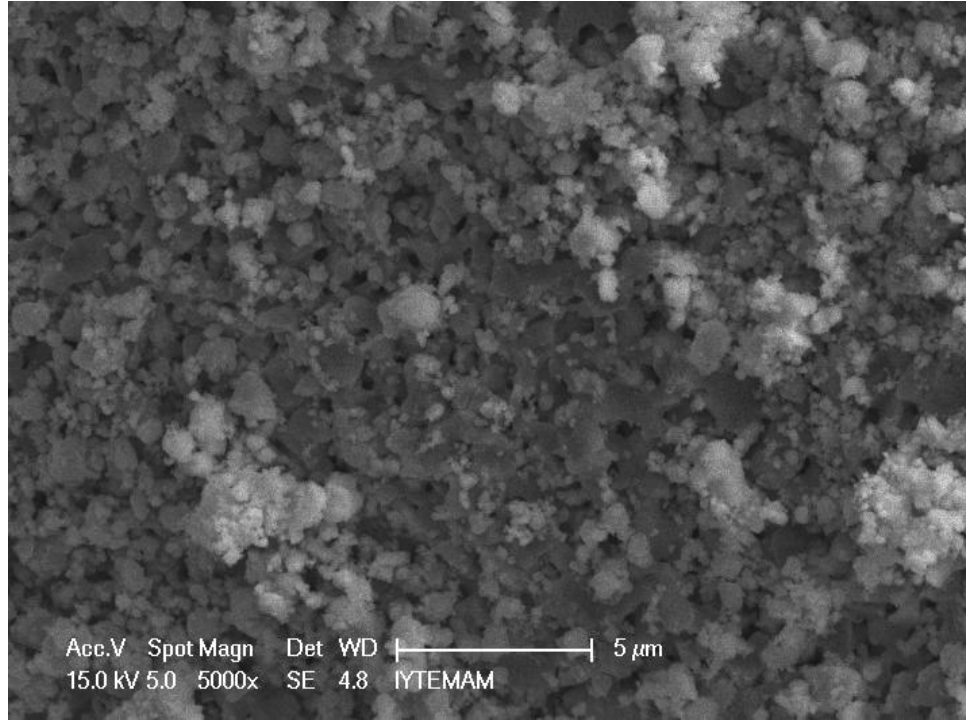
a



b

Şekil 4.16.a-b) $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin SEM fotoğrafları.

a



b

Şekil 4.17.a-b) $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin SEM fotoğrafları.

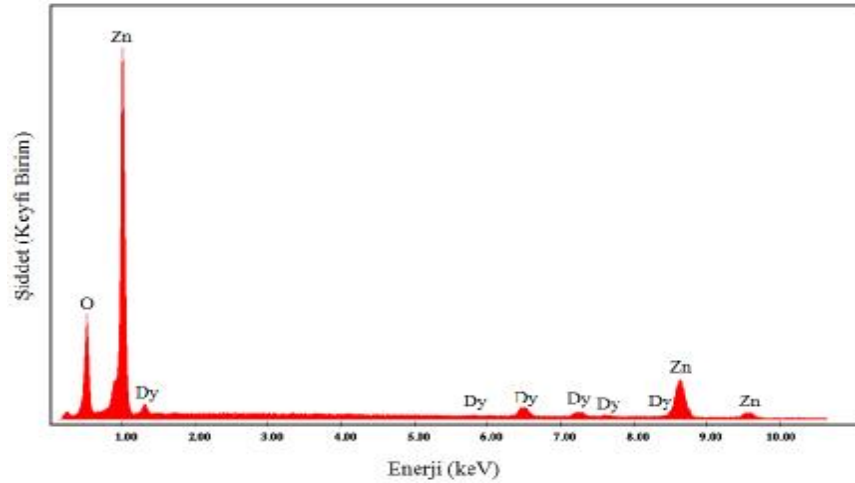
4.2.3. EDX Analizi Sonuçları

Bir malzemedeki element miktarları EDX analizi ile tespit edilir. EDX analizi ile oluşturulan veri spektrumunu gösteren pikler analiz edilen numunenin kompozisyonunu oluşturan öğelere karşılık gelir. Bu çalışmada kullanılan 6 farklı Dy konsantrasyonlu $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşikleri için yapılan EDX analiz spektrumları şekil 4.18 – 23'deki gibidir. EDX spektrumlarından da görüldüğü gibi yapıda Zn, Dy ve O dışında başka bir elemente ait pik gözlenmemiştir. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ kompozisyonunu elde etmek için kullanılan başlangıç karışımlarının tamamının yapıda var olduğu görülmektedir. Bunun dışında bileşik içerisinde herhangi başka bir elementin bulunmaması belirgin düzeyde safsızlık fazlarının oluşmadığını göstermektedir. Bu olgulardan yola çıkarak açıkça ifade edebiliriz ki Dy^{3+} elementi ZnO matrisinde hemen hemen homojen bir şekilde dağılmıştır. Ayrıca Dy^{3+} , ZnO ile bağ yaparak matris formunu oluşturmuştur. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşikleri için gerçekleştirilen EDX analizinden elde edilen Zn, Dy ve O için element ve atomik yüzdeler tablo 4.4'de görülmektedir. Aşağıdaki

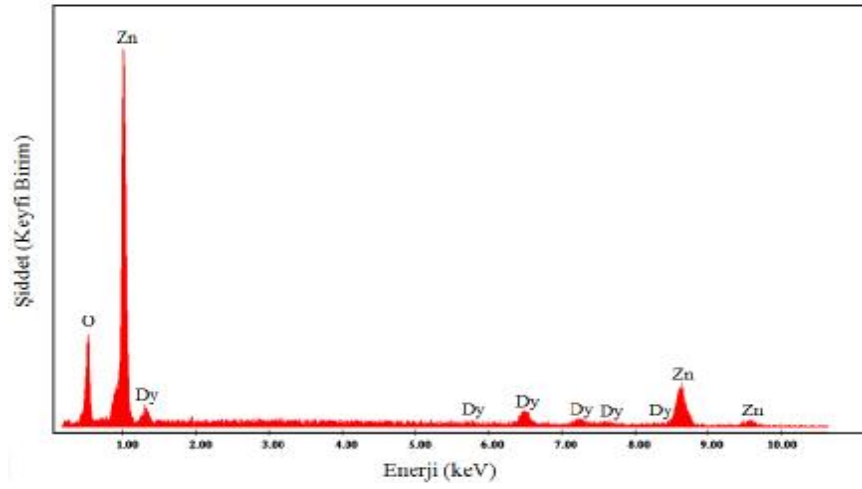
tablodan da görüldüğü gibi başlangıç karışımlarında kullanılan ZnO ve Dy₂O₃ bileşiklerinin madde miktarları, EDX analizi ile elde edilen madde miktarları ile oldukça uyumludur.

Tablo 4.4. Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x (0.05≤y≤0.10) bileşiklerindeki Zn, Dy ve O element ve atomik yüzdeler.

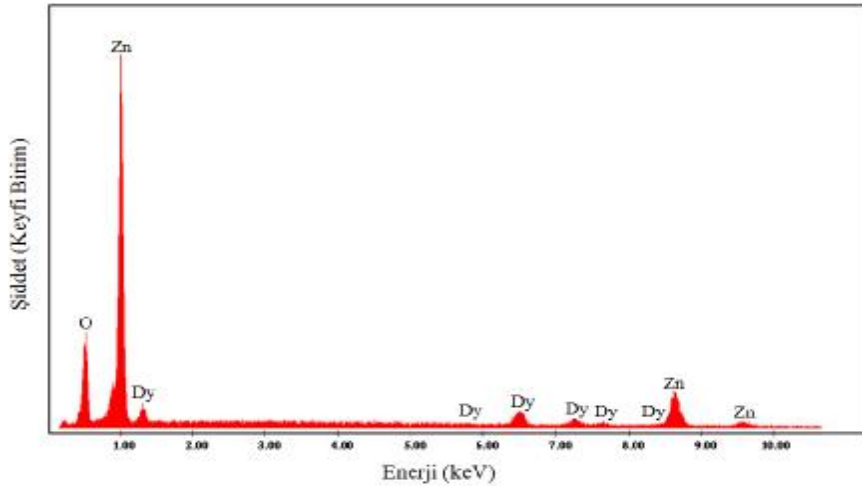
Numune Kodu	Element Yüzdesi			Atomik Yüzde		
	Zn	Dy	O	Zn	Dy	O
ZD1	82.10	3.81	14.09	65.11	3.01	31.88
ZD2	80.21	4.69	15.10	62.27	4.83	32.90
ZD3	77.61	6.03	16.36	59.48	5.07	33.45
ZD4	75.30	8.01	16.69	58.41	6.29	34.30
ZD5	72.14	11.20	17.66	57.80	8.13	35.07
ZD6	70.27	11.33	18.40	54.79	8.81	36.40



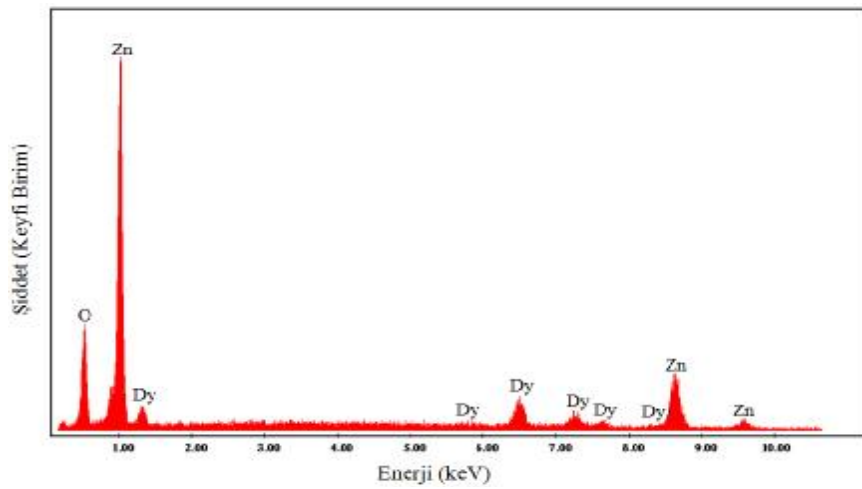
Şekil 4.18. Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x bileşiğinin EDX spektrumu.



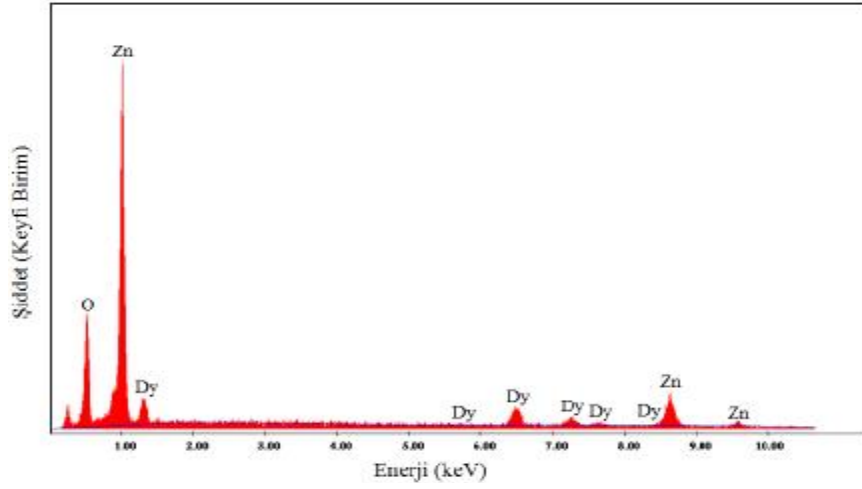
Şekil 4.19. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin EDX spektrumu.



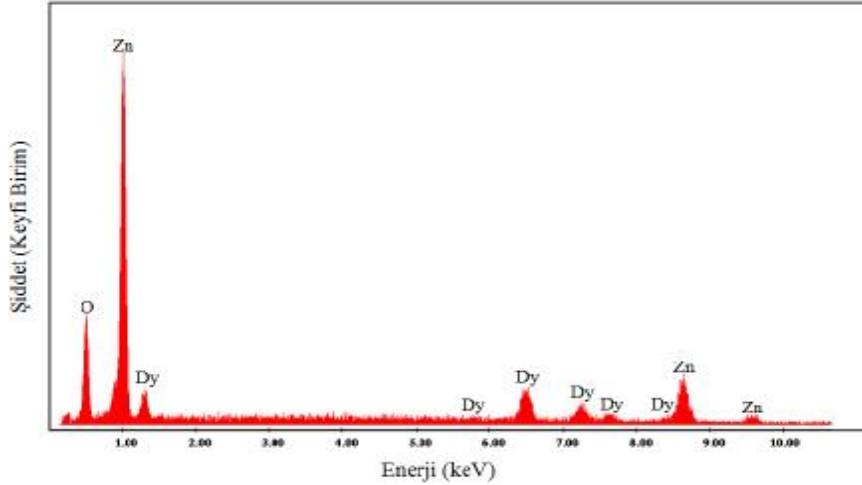
Şekil 4.20. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin EDX spektrumu.



Şekil 4.21. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin EDX spektrumu.



Şekil 4.22. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin EDX spektrumu.



Şekil 4.23. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin EDX spektrumu.

4.3. Manyetik Analizler

Manyetik olmayan bir malzemedeki atomların bir kısmının manyetik atomlarla rastgele yer değiştirerek oluşturduğu yarı iletkenlere seyreltilmiş manyetik yarı iletkenler (Diluted Magnetic Semiconductors, DMSs) denir. IIB – VIA gruplarındaki bileşikler (CdTe, ZnSe, ZnO...) ile $3d$ – geçiş ve $4f$ – lantanit metallerinin oluşturdukları bileşikler en yaygın seyreltilmiş manyetik yarı iletkenlerdir. Bu bölümde, lantanit metallerinden olan Dy elementi ve IIB – VIA grubundan olan ZnO bileşiği kullanılarak oluşturulan seyreltilmiş manyetik yarı

iletken numunelerin manyetik özellikleri incelendi. Üretilen numunelerin manyetik analizleri için PPMS (Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi) kullanılarak;

- 10 ve 300 K sıcaklıkları ve ± 5000 Oe manyetik alan aralığında M-H ölçümleri,
- Alan soğutmalı ve sıfır alan soğutmalı olmak üzere her bir durum için 100 ve 500 Oe manyetik alan altında M-T ölçümleri,
- 10 Oe manyetik alan altında 1 kHz frekansta sıcaklığa karşı A.C. duyunluk ölçümleri

yapıldı.

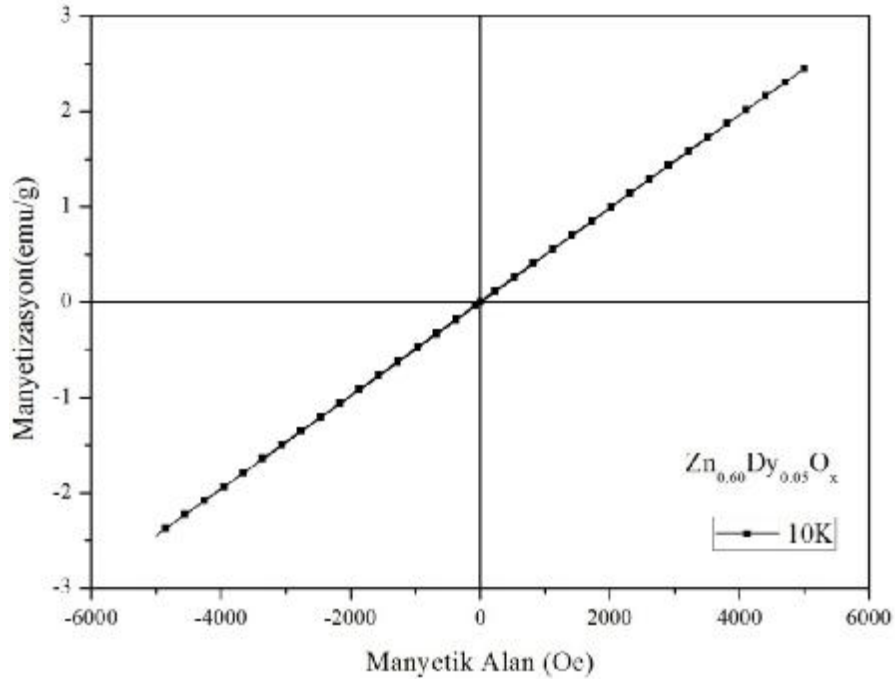
4.3.1. M-H (Histeresis) Analiz Sonuçları

$Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşiklerinin M-H (Histeresis) ölçümleri 10 ve 300K sıcaklıklarında ± 5000 Oe manyetik alan aralığında yapıldı. Altı farklı konsantrasyondaki örneklerinin tümü 10 ve 300K sıcaklıklarında paramanyetik özellik göstermektedir (Şekil 4.24 – 29 ve şekil 4.31 – 36).

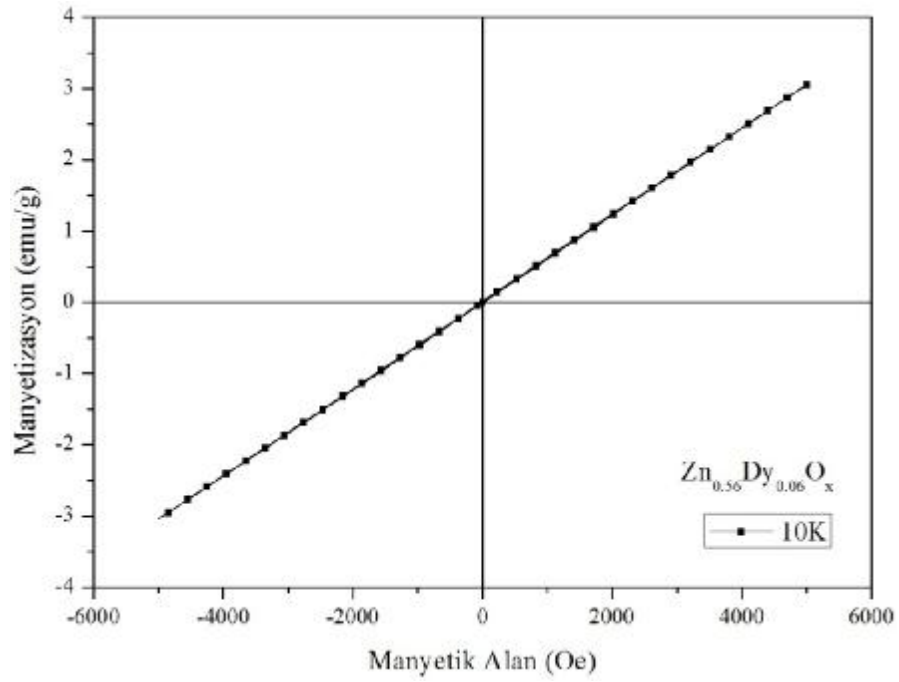
10K sıcaklığında yapılan M-H ölçümlerden görüldüğü gibi Dy katkılama oranı artarken mıknatıslanma değeri de artmıştır. Benzer şekilde 300K sıcaklığında yapılan M-H ölçümlerinde de Dy katkı oranı artarken mıknatıslanmada artış gözlenmiştir. Saf Dy elementi doğada paramanyetik fazdadır. Zn elementi diamanyetik bir faza sahipken ZnO bileşiği paramanyetik fazdadır. Dy katkı miktarının artması Zn atomlarının yerine geçen Dy atomlarının sayısının artması anlamına gelmektedir. Dolayısı ile katkı miktarı artışının paramanyetik durumu kuvvetlendirmesi beklenmektedir. Ancak 10K'e göre 300K'de mıknatıslanma değerinin azaldığı görülmektedir. Sıcaklık arttığında mıknatıslanma değerinin azalması dışarıdan uygulanan alan (**H**) yönüne yönelen net manyetik momentlerin (**M**) azaldığını göstermektedir. Net manyetik momentin azalması, örnek içerisinde bulunan her bir manyetik momentin sıcaklık etkisiyle farklı yönlere geçmesi ve manyetik alanın yöneltme etkisinin azalması demektir. Sıcaklık artışı malzeme içerisindeki atomların elektronlarının enerjisini arttırmış ve bu elektronların yörünge hareketini değiştirmiş ve bundan dolayı da manyetik momentlerin yönelimleri de

değişmiş olabileceği düşünülmektedir. Yönelimleri değişen manyetik momentlerin alana paralel olan toplam değeri de azalmıştır. Bu durum beklendiği gibi sıcaklık arttıkça termal enerjinin manyetik potansiyel enerjiyi azaltması demektir.

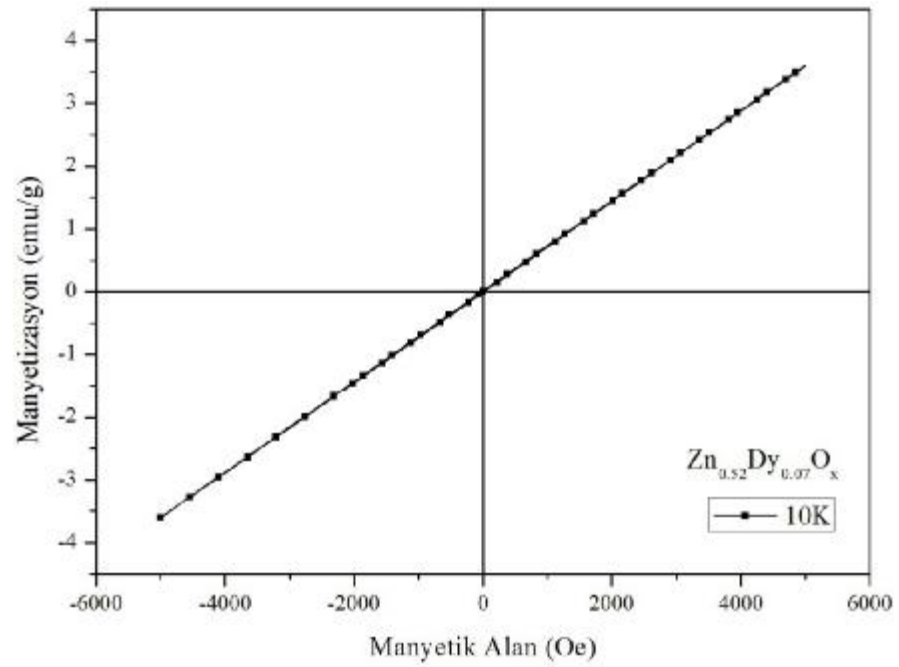
M-H analizleri tüm örnekler için ± 5000 Oe manyetik alan aralığında gerçekleştirildi. Grafiklerden de görüldüğü gibi tüm malzemelerde 5000 Oe'de bile mıknatıslanma manyetik alanla doğru orantılıdır ve doyum mıknatıslanması gerçekleşmemiştir. Bu koşullar altında doyum mıknatıslanmasının gözlenememesi, malzeme içerisinde alan yönünde yönelmemiş hala çok miktarda manyetik momentlerin bulunmasıyla açıklanabilir. Daha yüksek manyetik alan değerlerinde (>5000 Oe) alan yönünü alabilen manyetik moment sayısı artacağı, dolayısıyla malzemenin mıknatıslanmasının artabileceği ve nihayet doyum mıknatıslanmasının gözlenebileceği beklenmektedir.



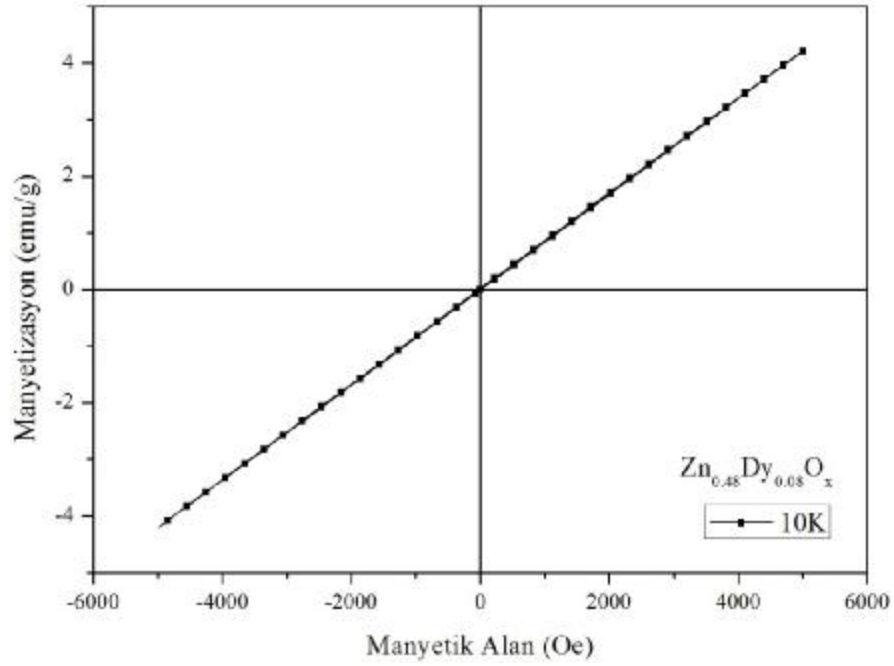
Şekil 4.24. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin 10K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.



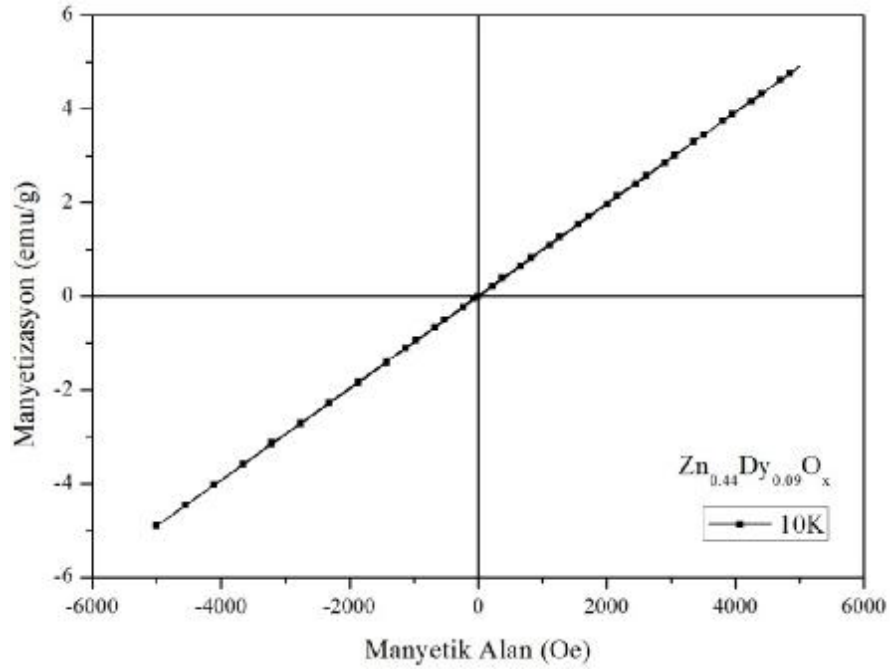
Şekil 4.25. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin 10K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.



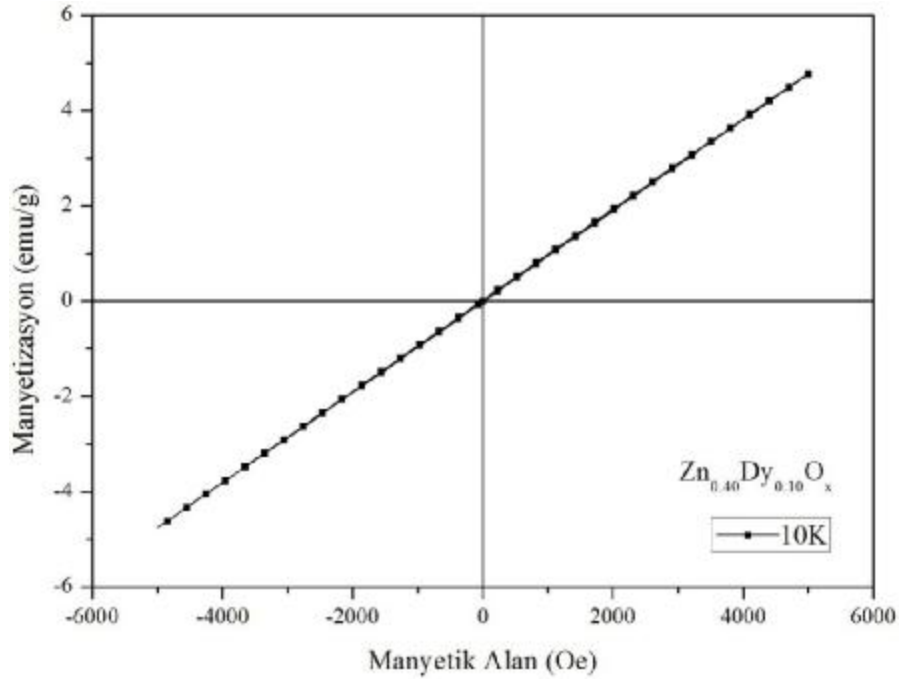
Şekil 4.26. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin 10K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.



Şekil 4.27. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin 10K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.

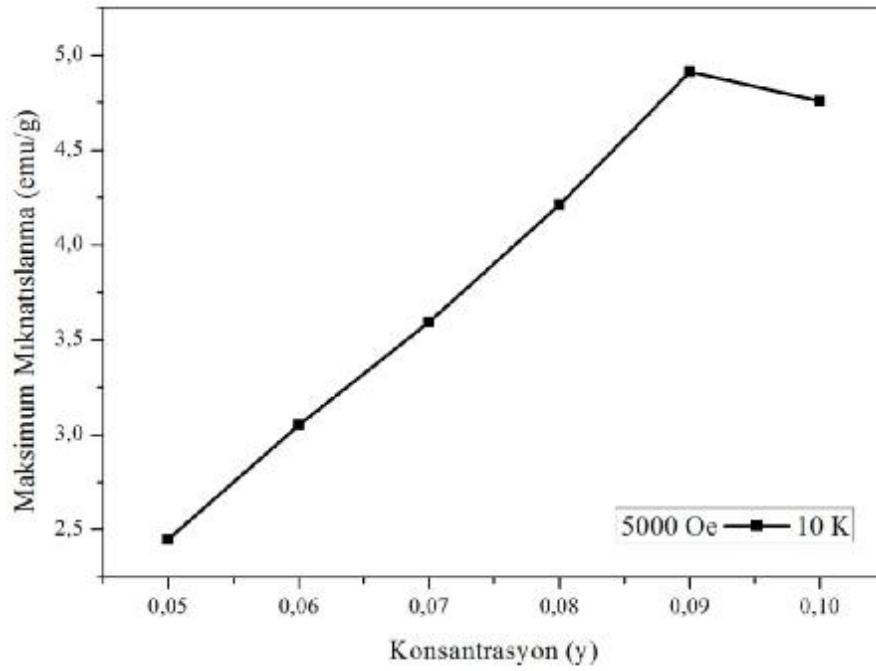


Şekil 4.28. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin 10K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.

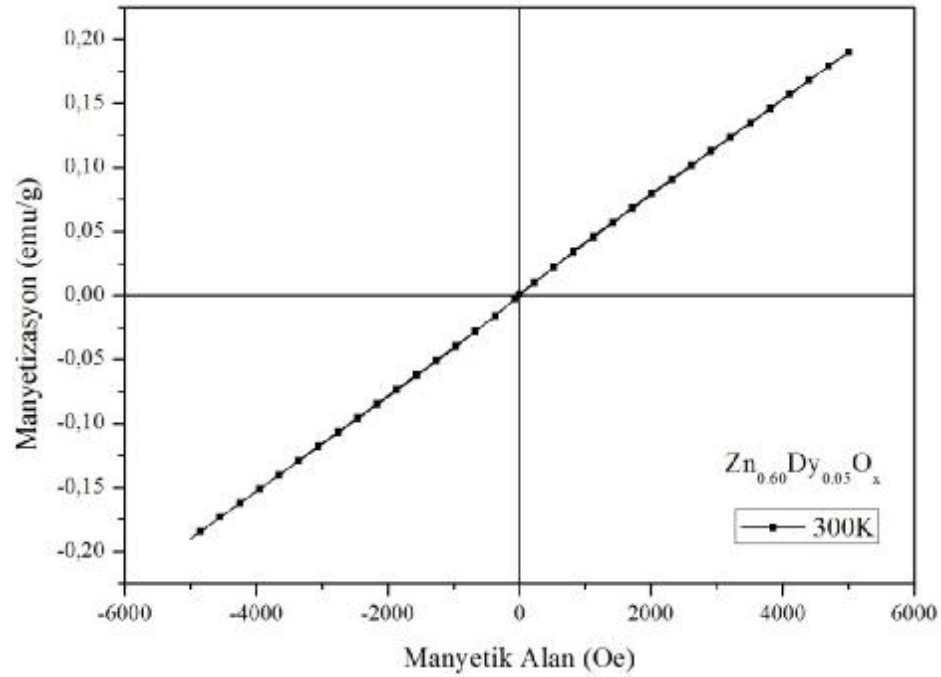


Şekil 4.29. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin 10K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.

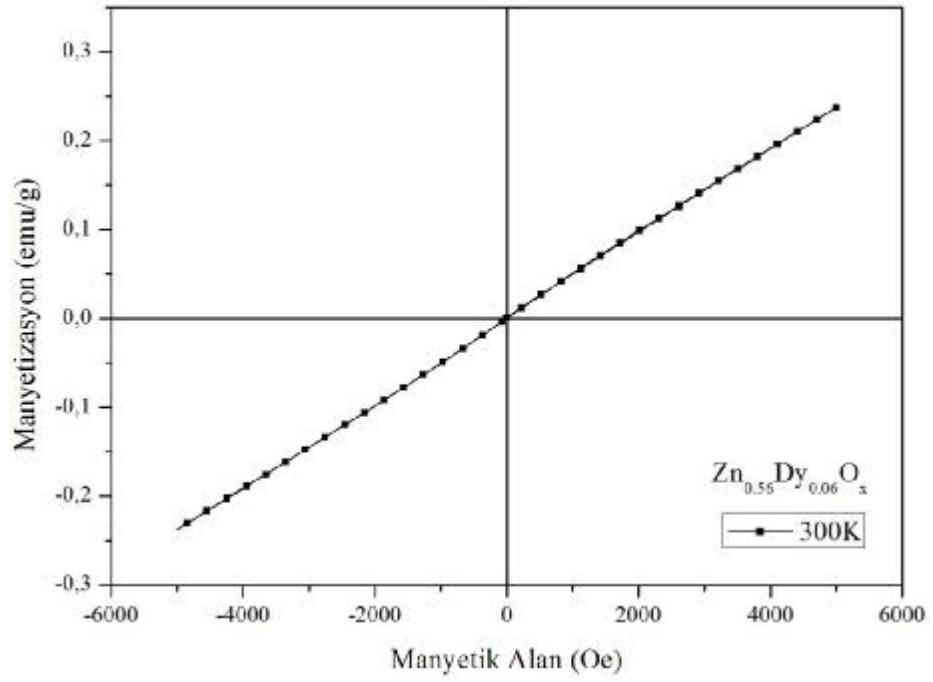
10K sıcaklığında yapılan M-H ölçümlerinden elde edilen maksimum mıknatıslanmanın konsantrasyona bağlılığı şekil 4.30'da verilmiştir. Bu Şekilden de görüldüğü gibi konsantrasyon arttıkça maksimum mıknatıslanma değeri hemen hemen doğrusal olarak artmıştır. EDX analizinden elde edilen element miktarları da başlangıç karışımında kullanılan Dy miktarı ile oldukça uyumlu çıkmıştı (Tablo 4.4). Buradaki durumda da benzer şekilde, beklendiği gibi Dy konsantrasyonu arttıkça Dy atomlarının Zn atomlarının yerine geçme olasılığının arttığı ve mıknatıslanmayı güçlendirdiği görülmektedir. Bu sonuç, Dy konsantrasyonunun eklenen Dy ile orantılı olarak arttığını ve EDX sonucu ile oldukça iyi bir şekilde uyum içerisinde olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak, grafikten de görüldüğü gibi en fazla Dy ($y=0.10$) katkılı örneğin mıknatıslanmasında azalma görülmesinin birçok nedeni olabilir. Bunun doğru yorumlanabilmesi için bu konsantrasyon değerinden daha yüksek ($y>0.10$) ve daha düşük ($0.09<y<0.10$) konsantrasyon değerlerinde yeni ölçümler yapılması gerekmektedir.



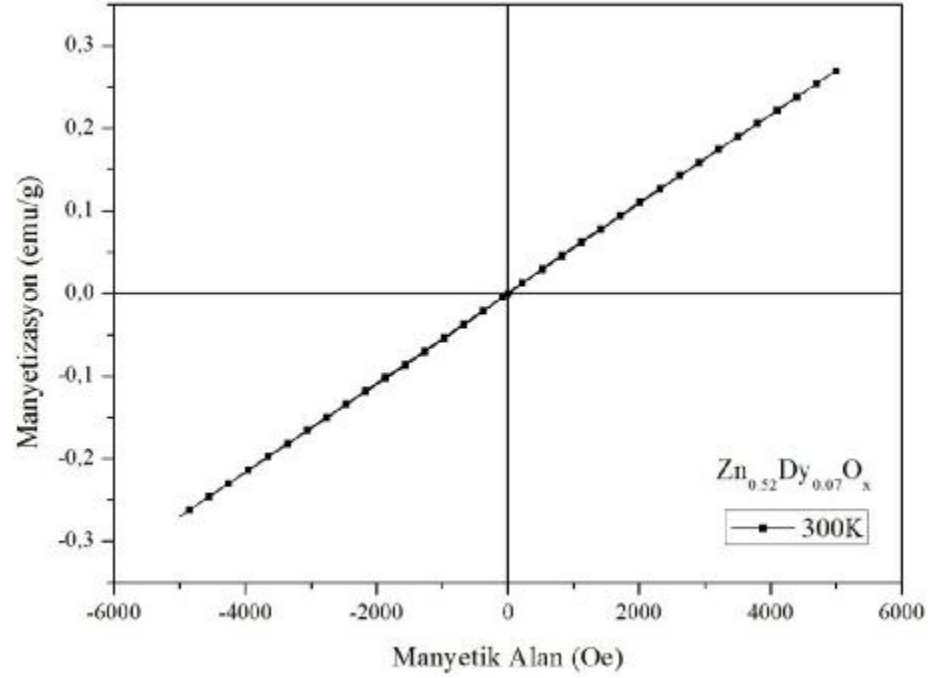
Şekil 4.30. 10K sıcaklığında konsantrasyona bağlı manyetizasyon grafiği.



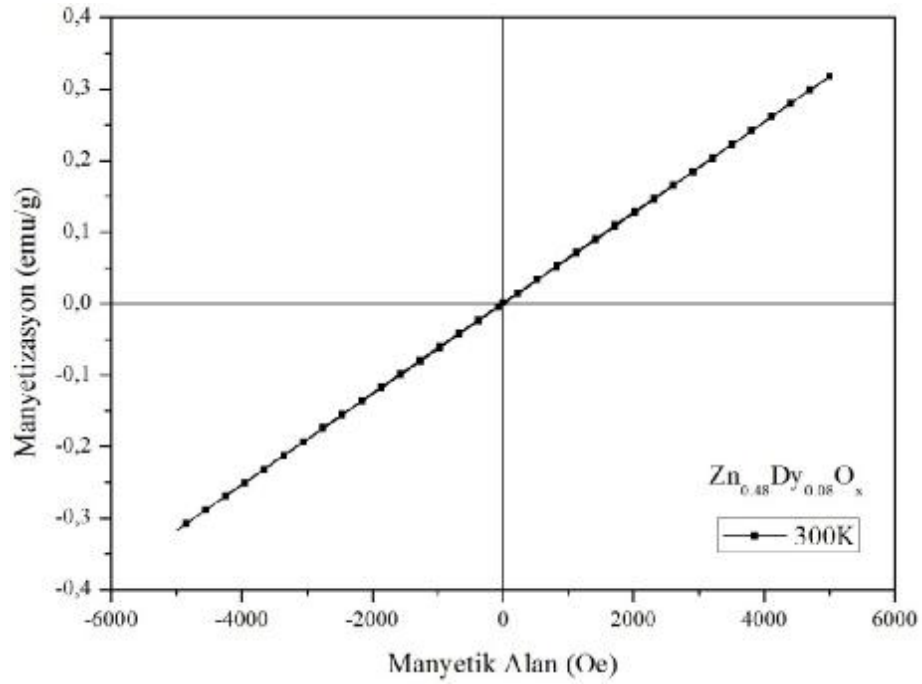
Şekil 4.31. $Zn_{0,60}Dy_{0,05}O_x$ bileşiğinin 300K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.



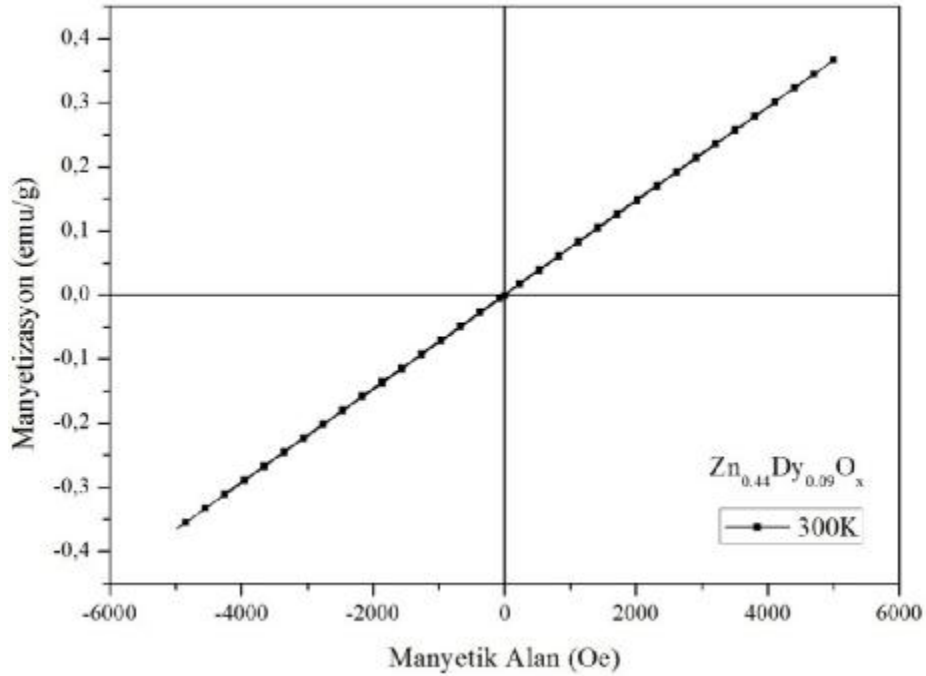
Şekil 4.32. $Zn_{0.55}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin 300K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.



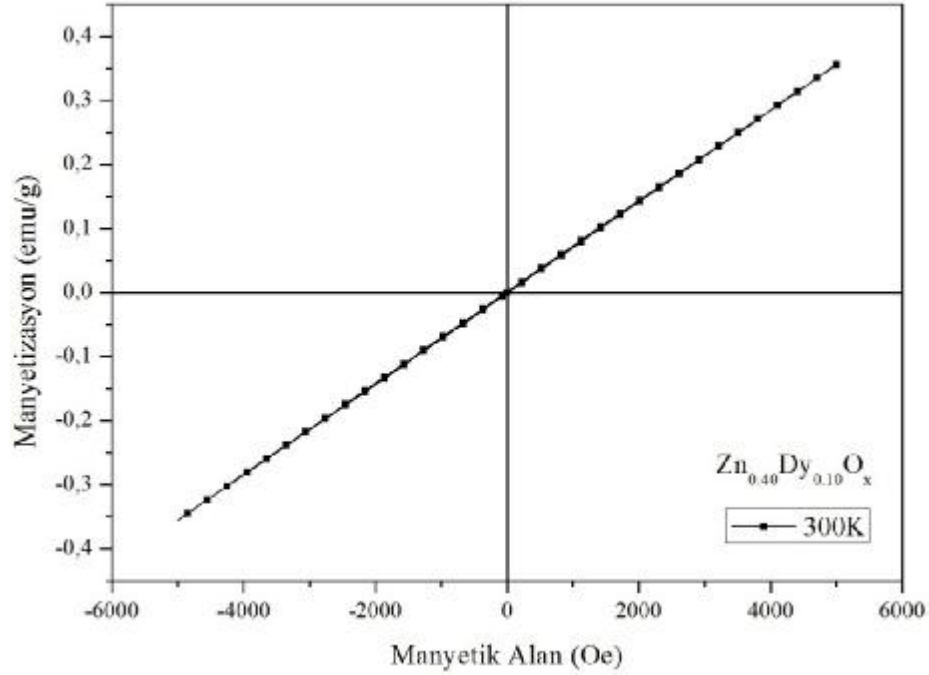
Şekil 4.33. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin 300K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.



Şekil 4.34. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin 300K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.

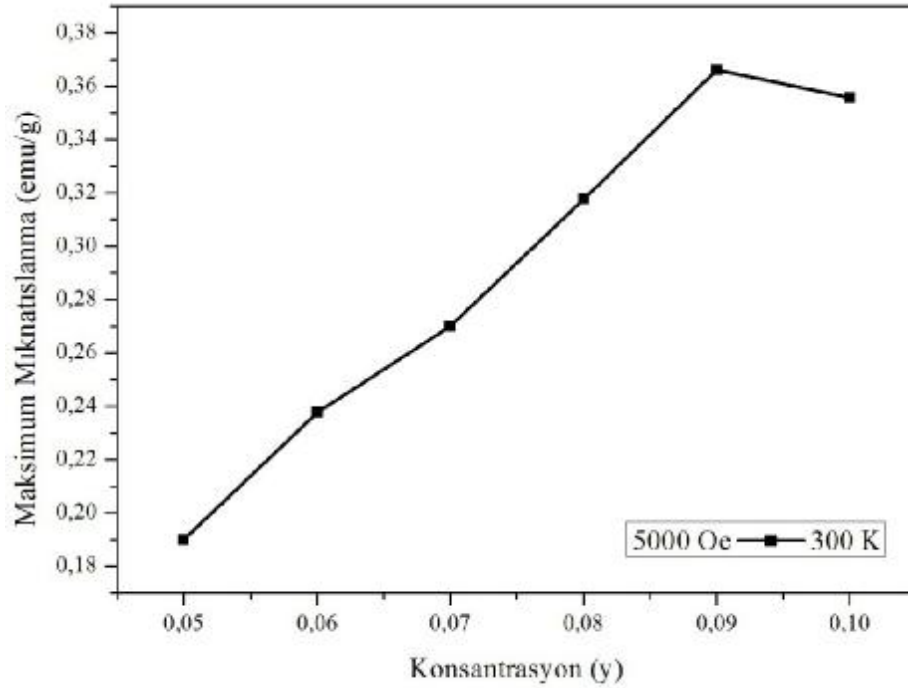


Şekil 4.35. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin 300K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.



Şekil 4.36. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin 300K sıcaklığındaki histeresis eğrisi.

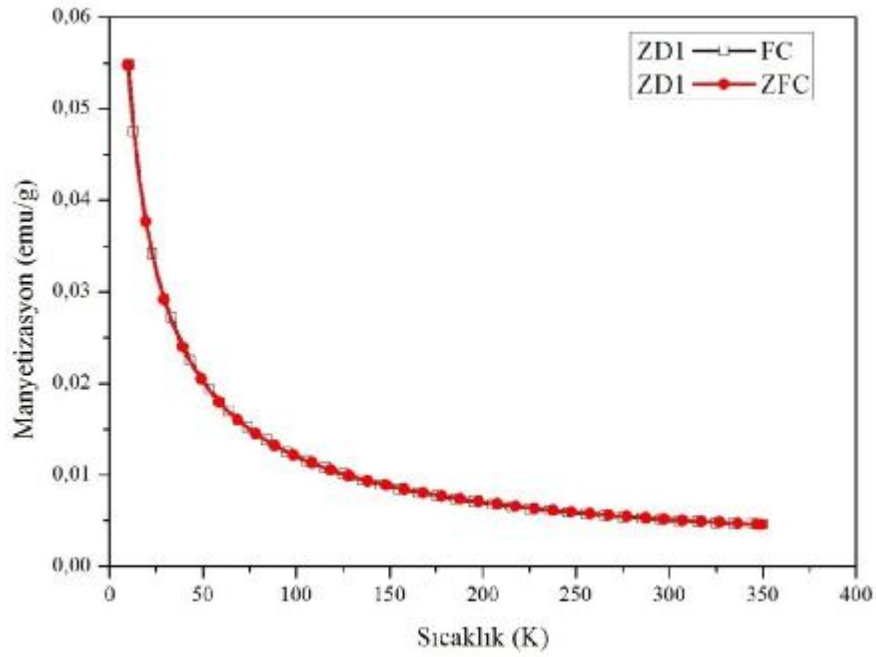
300K sıcaklığında yapılan M-H ölçümlerinden elde edilen maksimum mıknatıslanmanın konsantrasyona bağlılığı ise şekil 4.37'deki gibidir. Bu şekilden de görüldüğü gibi konsantrasyon arttıkça mıknatıslanma hemen hemen lineer bir şekilde artmıştır. 10K sıcaklığında elde edilen sonuçlar gibi 300K sıcaklığındaki sonuçlarda EDX analizi ile oldukça iyi bir uyum içerisinde. Grafikten de görüldüğü gibi en fazla Dy ($y=0.10$) katkılı örneğin mıknatıslanmasında tıpkı 10K'deki gibi bir azalma görülmektedir. Bunun doğru yorumlanabilmesi için 10K sıcaklığında olduğu gibi 300K'de de bu konsantrasyon değerinden daha yüksek ($y>0.10$) ve daha düşük ($0.09<y<0.10$) konsantrasyon değerlerinde yeni ölçümler yapılması gerekmektedir.



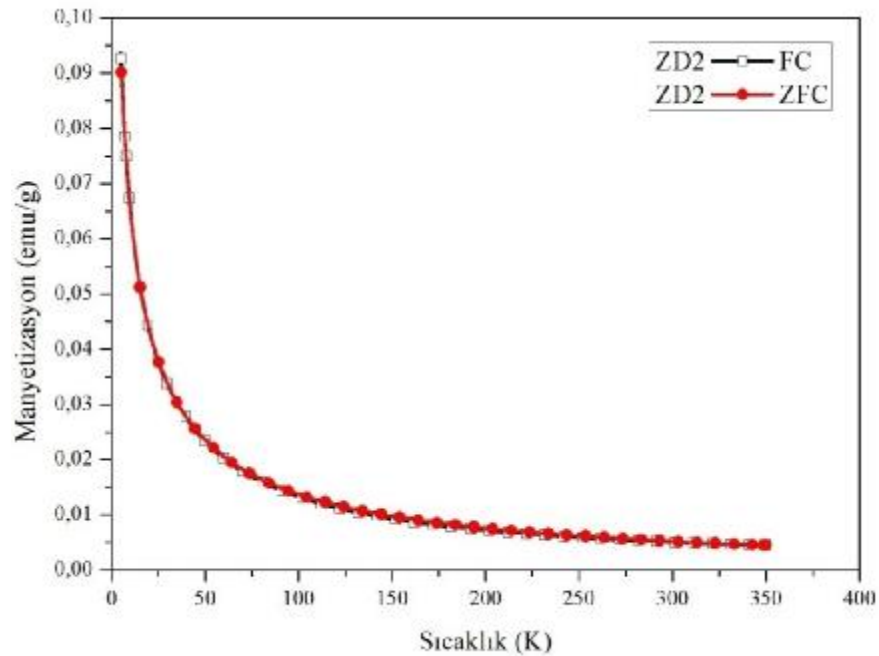
Şekil 4.37. 300K sıcaklığında konsantrasyona bağlı manyetizasyon grafiği.

4.3.2. M-T (FC ve ZFC) Analiz Sonuçları

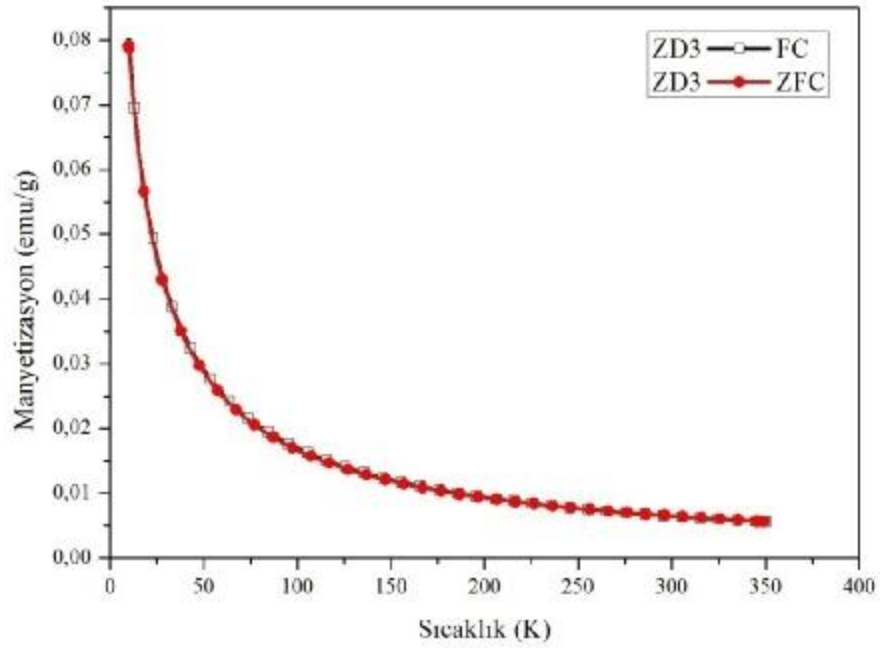
$Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşiklerinin sıcaklığa bağlı miknatıslanma ölçümleri ZFC ve FC olmak üzere her iki koşulda da 100 ve 500 Oe manyetik alanlar altında 10–350 K sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Altı farklı konsantrasyondaki örneklerinin tümünün M-H analizi sonuçlarında olduğu gibi M-T ölçümlerinden de paramanyetik özellik gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.38 – 49). ZFC ve FC durumlarının her ikisinde de sıcaklığın artması ile miknatıslanmanın yaklaşık 75K sıcaklığına kadar keskin bir şekilde azaldığı, 75K'den sonra ise daha yumuşak bir azalma gösterdiği görülmektedir. Bu tipik bir paramanyetik durum özelliğidir. Daha öncede belirttiğimiz gibi bir paramanyetik malzeme hemen hemen birbirinden bağımsız hareket edebilen manyetik dipol momentler üzerinde uygulanan manyetik alanın yarattığı tork (alan yönüne döndürmeye çalışan etki) ile sıcaklığın oluşturduğu rastgele yönlere yöneltme etkisi yarış halindedir. Sıcaklık arttıkça bu yarış sıcaklığın lehine gelişir. İşte bu durum grafiklerde açıkça görülmektedir.



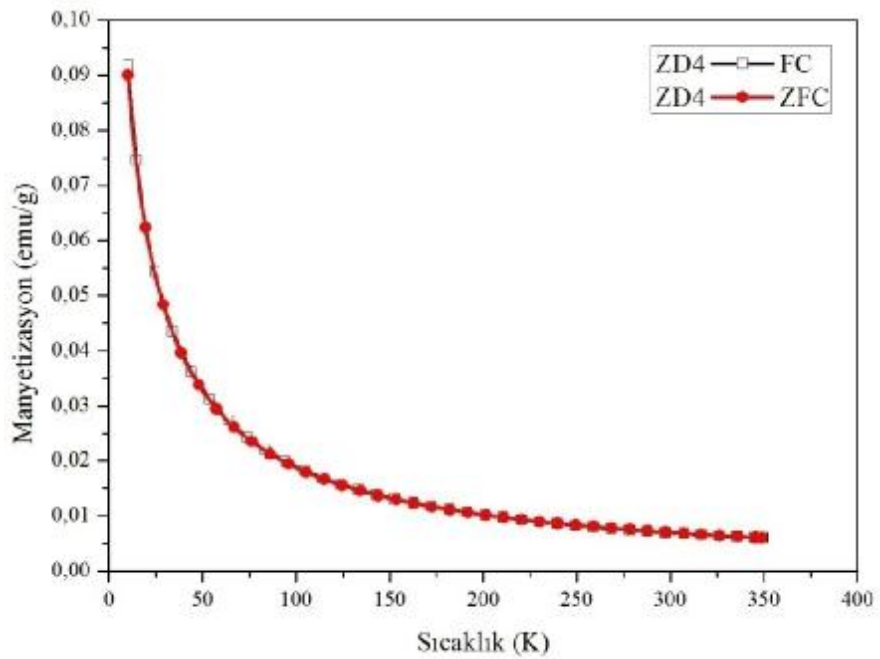
Şekil 4.38. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin 100Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



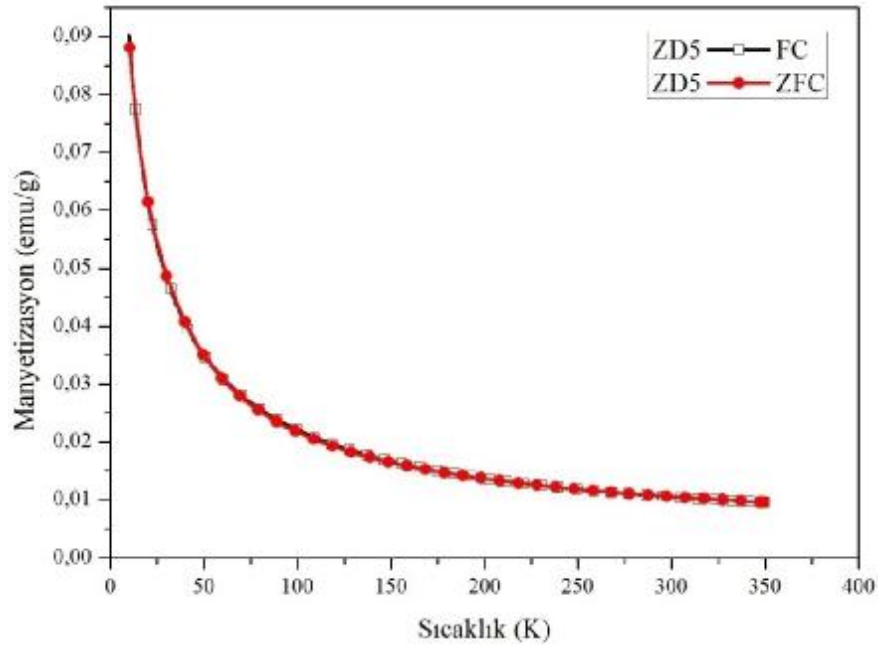
Şekil 4.39. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin 100Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



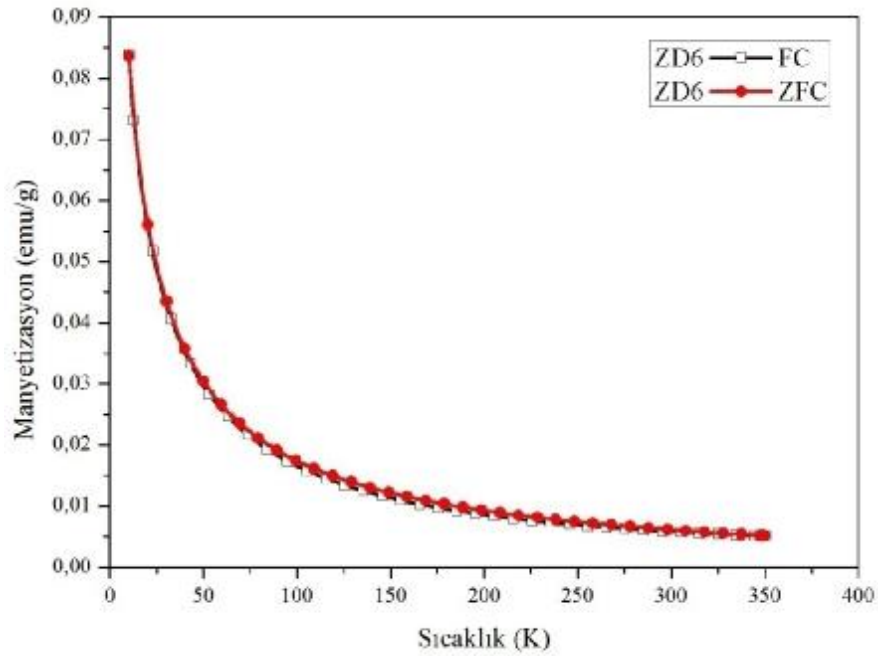
Şekil 4.40. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin 100Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



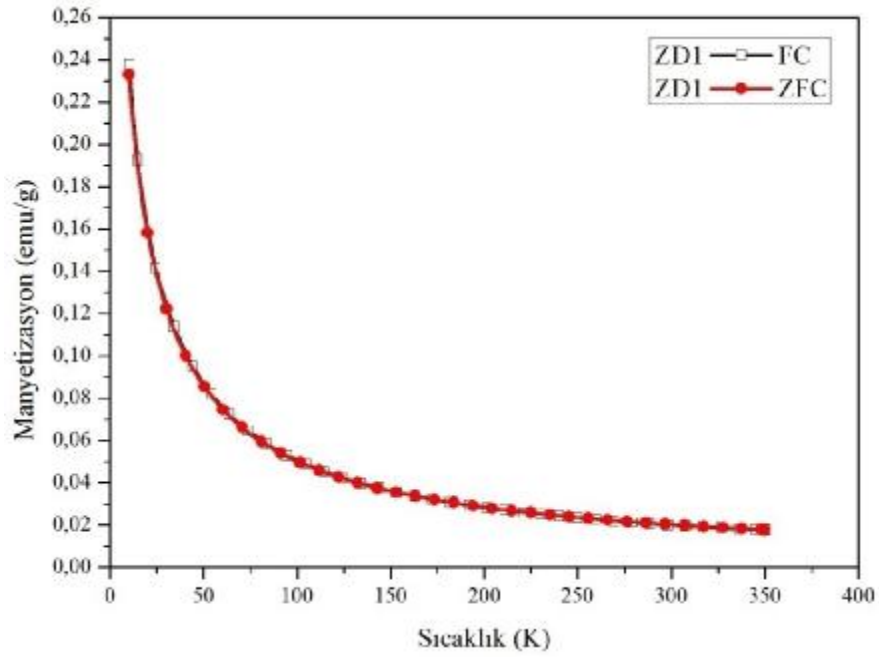
Şekil 4.41. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin 100Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



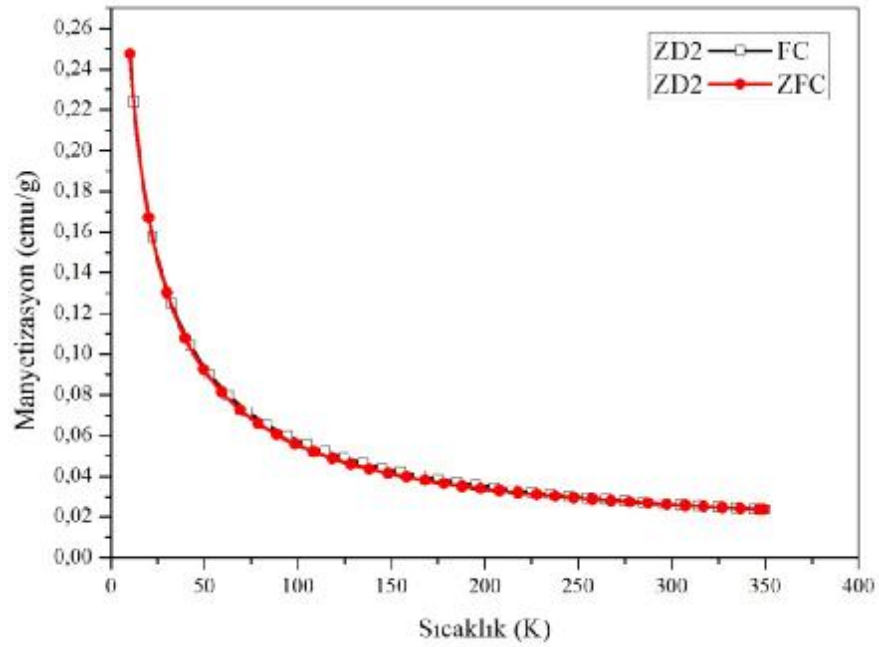
Şekil 4.42. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin 100Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



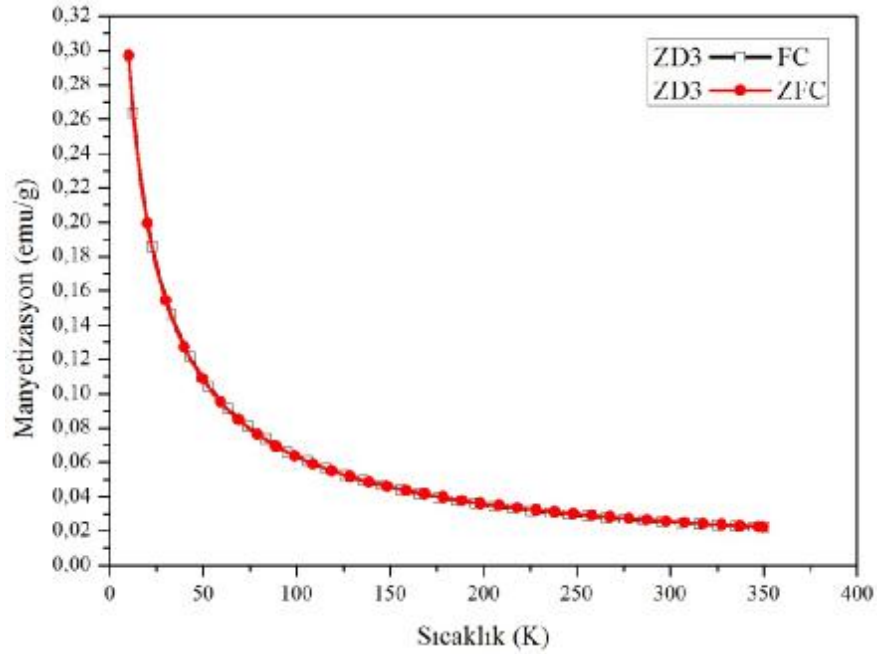
Şekil 4.43. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin 100Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



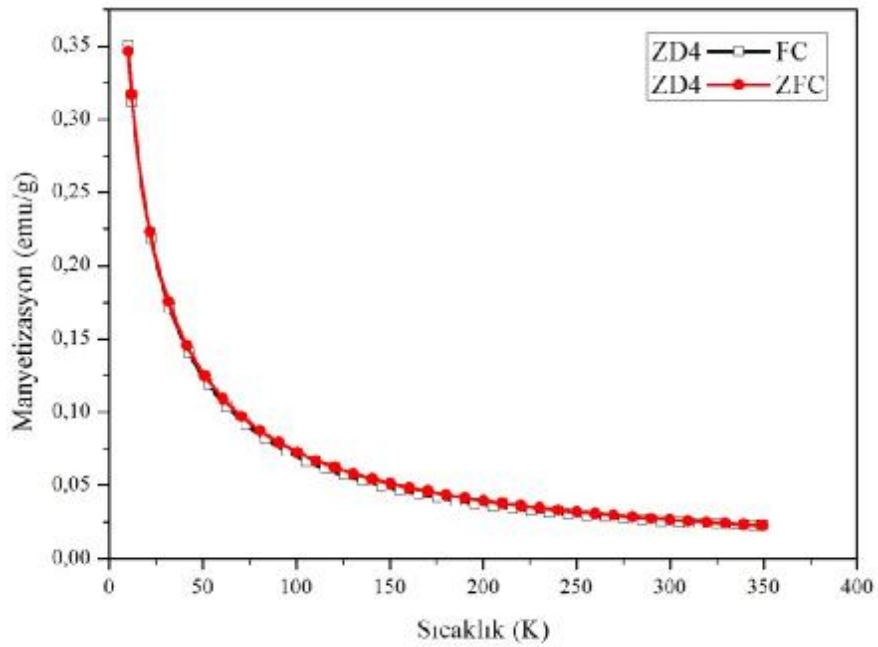
Şekil 4.44. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin 500Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



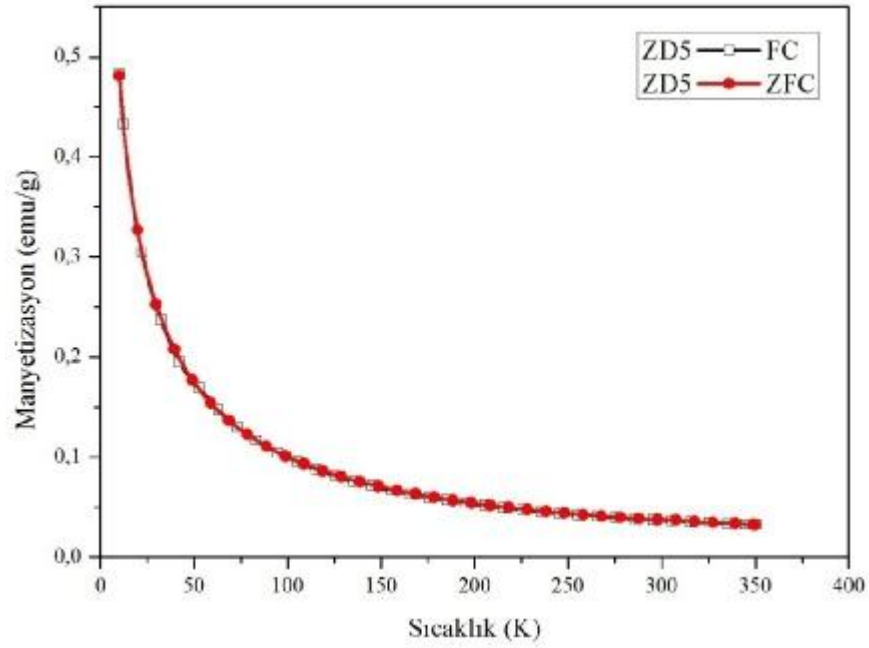
Şekil 4.45. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin 500Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



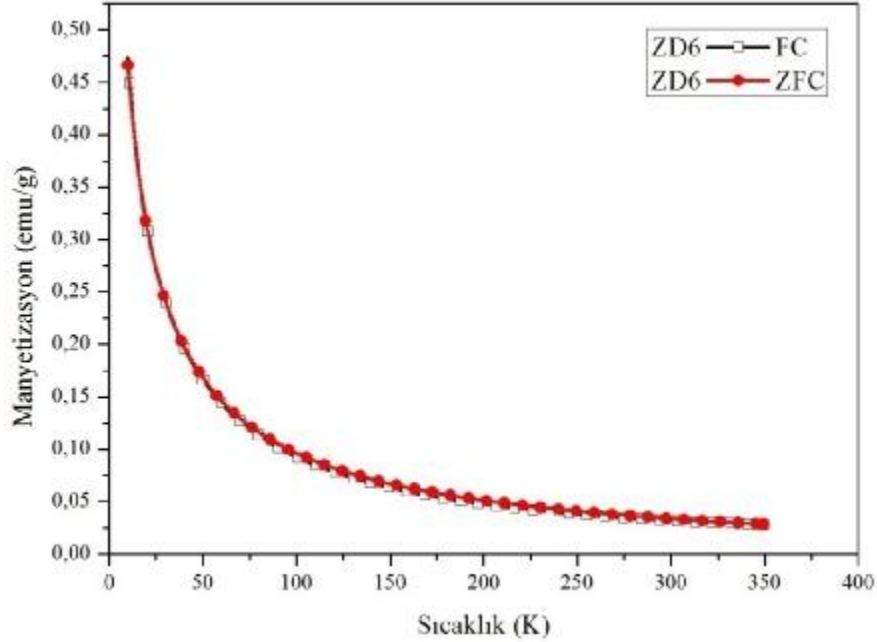
Şekil 4.46. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin 500Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



Şekil 4.47. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin 500Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



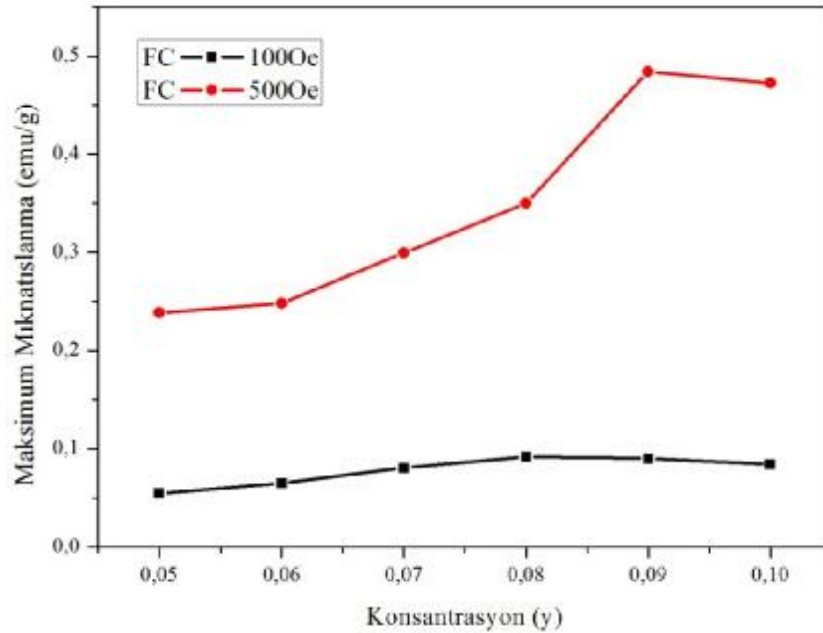
Şekil 4.48. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin 500Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.



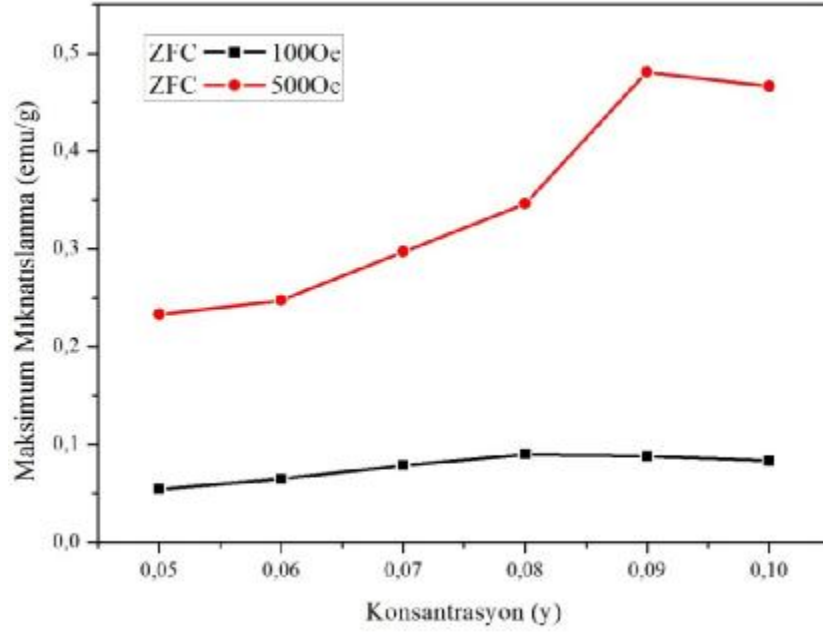
Şekil 4.49. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin 500Oe manyetik alan altında FC ve ZFC olarak sıcaklığa karşı manyetizasyon eğrisi.

Sıcaklığa karşı mıknatıslanma analizi sonuçlarına göre FC ve ZFC durumlarının her biri için 100 ve 500Oe manyetik alan altında konsantrasyona karşı

maksimum mıknatıslanma (en düşük sıcaklıkta ölçülen mıknatıslanma değeri) eğrileri şekil 4.50 ve 4.51’de verilmiştir. Bu grafiklerden, FC ve ZFC durumlarının mıknatıslanmada herhangi bir değişiklik yaratmadığı görülmektedir. Yalnızca uygulanan alanın değişmesi ile mıknatıslanma değerinde değişiklik olmuştur. 100Oe’lik manyetik alan altında hem FC hem de ZFC durumunda mıknatıslanma, konsantrasyonun $y=0.08$ durumuna kadar hemen hemen lineer bir şekilde artmışken $y=0.09$ ve 0.10 durumlarında çok az da olsa azalma göstermiştir. Konsantrasyonun $y>0.08$ durumlarında komşu Dy atomlarının arasındaki mesafenin azalması ve dolayısı ile birbiriyle etkileşimlerinden dolayı mıknatıslanma azalmış olabilir. 500Oe’lik manyetik alan altında da hem FC hem de ZFC durumunda benzer durum görülmektedir. Konsantrasyon artışı ile mıknatıslanma artmış ancak en fazla katkı ($y=0.10$) numunenin mıknatıslanması çok az da olsa azalmıştır. Şekil 4.50 ve 4.51’den de görüldüğü gibi dışarıdan uygulanan alanın artması ile mıknatıslanmada da artış görülmektedir. M-H analizi sonuçlarında da olduğu gibi buradan da paramanyetik durumun varlığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.50. FC durumunda konsantrasyona bağlı maksimum mıknatıslanma grafiği.

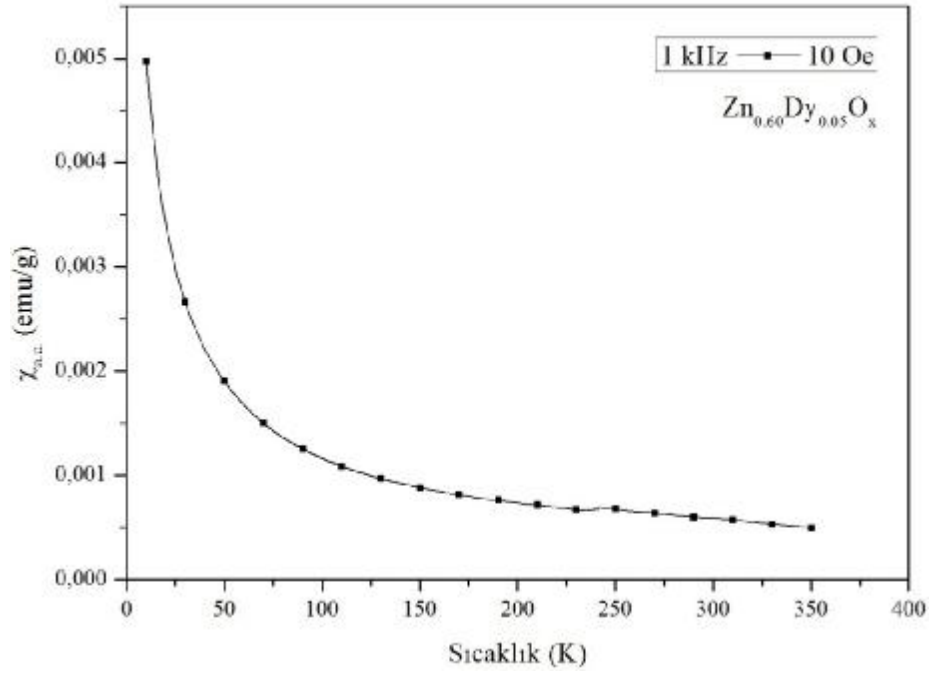


Şekil 4.51. ZFC durumunda konsantrasyona bağlı maksimum mıknatıslanma grafiği.

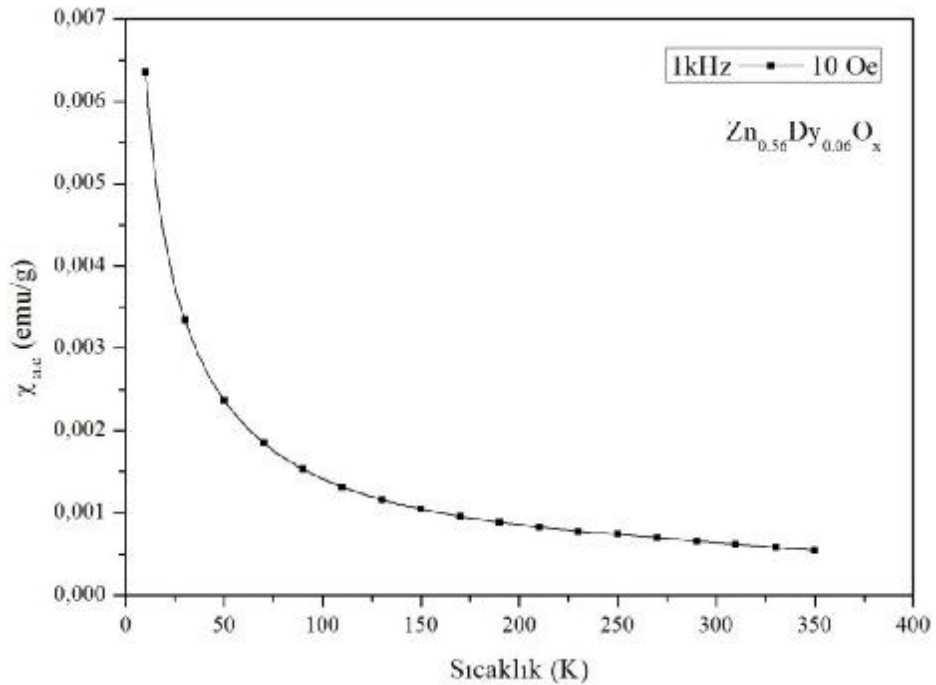
4.3.3. A.C. Duygunluk Analizi Sonuçları

$Zn_{0,80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) DMS bileşiklerinin sıcaklığa bağlı A.C. duygunluk ölçümleri, 1kHz frekans değerinde ve 10Oe manyetik alan altında, 10 – 350K sıcaklık aralığında yapıldı. Altı farklı konsantrasyondaki DMS örneklerinin hepsinin M-H ve M-T (FC ve ZFC) analizi sonuçlarında olduğu gibi χ -T ölçümlerinden de paramanyetik özellik gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.52 – 4.57). Sıcaklığın artması ile duygunluğun azaldığı görülmektedir. Duygunluk mıknatıslanma ile orantılı olduğundan sıcaklığın artması ile mıknatıslanma da azalmıştır. Bu da tipik bir paramanyetik durum özelliğidir.

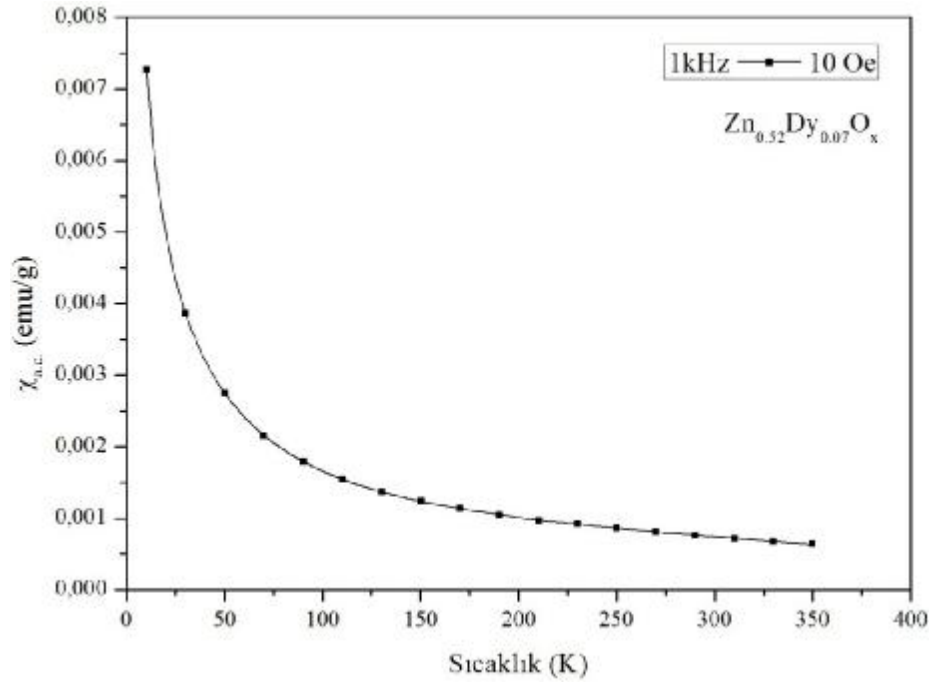
Konsantrasyona bağlı maksimum duygunluk verileri M-H ölçümlerindeki ile uyum halindedir.



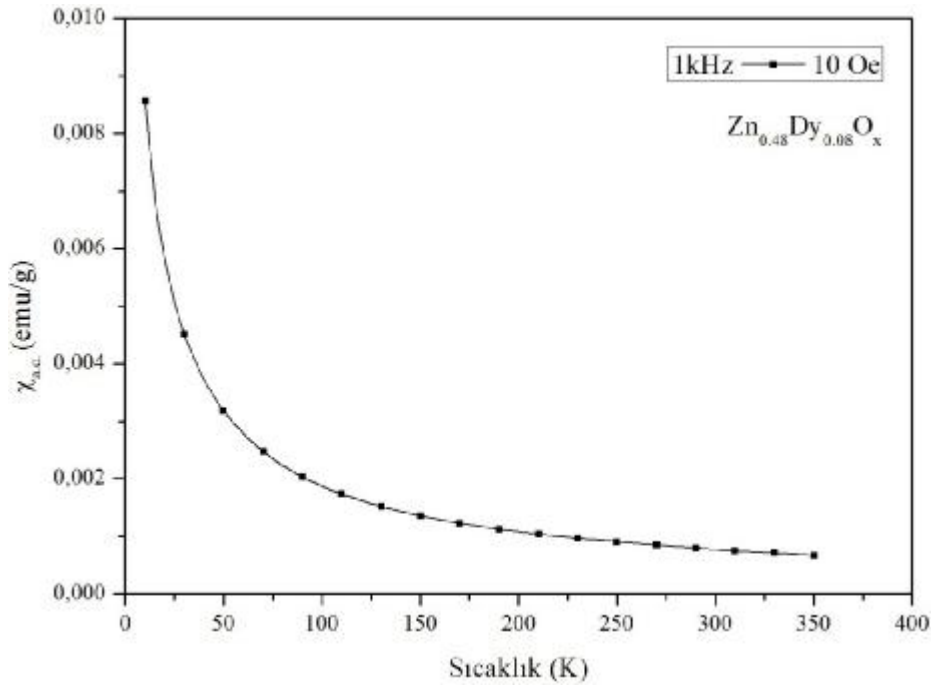
Şekil 4.52. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı A.C. duyunluk eğrisi.



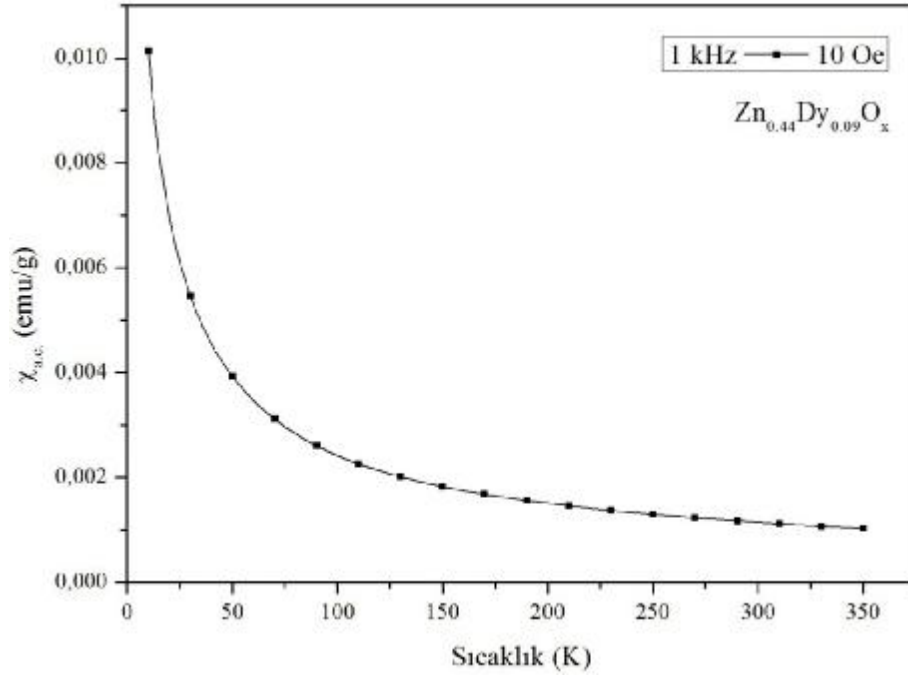
Şekil 4.53. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı A.C. duyunluk eğrisi.



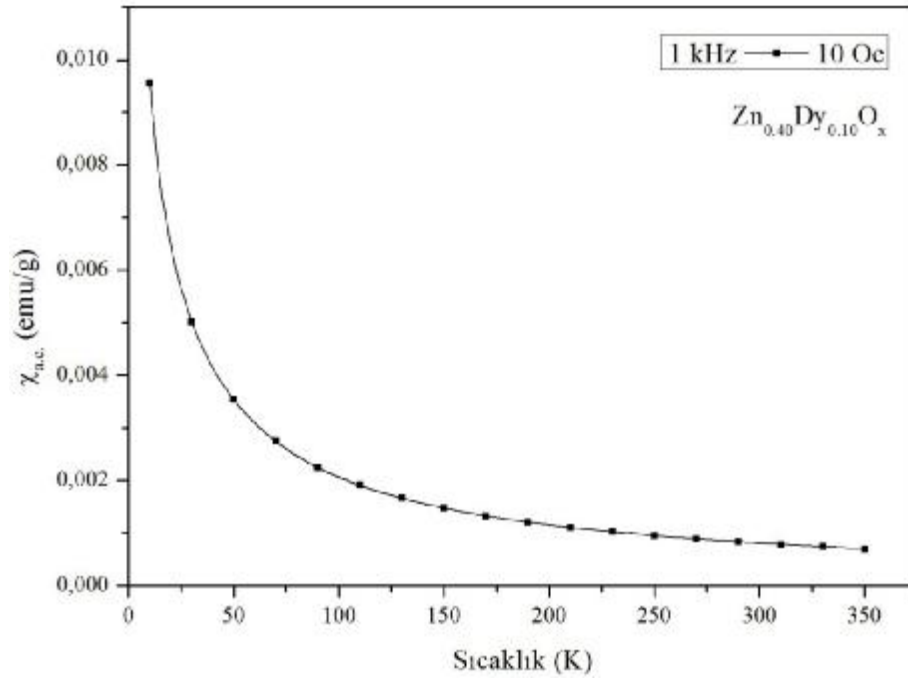
Şekil 4.54. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı A.C. duyunluk eğrisi.



Şekil 4.55. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı A.C. duyunluk eğrisi.



Şekil 4.56. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı A.C. duygunluk eğrisi.



Şekil 4.57. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında sıcaklığa karşı A.C. duygunluk eğrisi.

4.3.4. (1/χ – T) Analiz Sonuçları

Numunelerin manyetik fazlarının ayrıntılı incelenmesi için $\chi - T$ verilerinden elde edilen $1/\chi - T$ eğrileri ayrıca araştırıldı (Şekil 4.58-63). Numunelerin $1/\chi - T$ eğrilerinin doğrusal uzantıları sıcaklık eksenini negatifte kesmektedir (Q negatif). İyi bir paramanyetik malzemede Q değeri sıfırdır. Fakat ferrimanyetik ya da antiferromanyetik etkileşimin olduğu durumlarda Q negatif değer alabilir. Numunelerdeki Q değerinin negatif olması ve katkı miktarı artışına bağlı olarak mıknatıslanmada ciddi bir azalma olmaması konsantrasyon arttıkça etkileşimlerin olabileceğini göstermektedir. Bu etkileşimlerin ölçülen net mıknatıslanmayı etkileşim beklenmediği zamanki değer altına düşürür.

Q'nun sıfır olduğu durumlarda Curie yasası geçerli olurken pozitif ve negatif olduğu durumlarda Curie-Weiss yasası geçerlidir. Numunelerdeki Q değerinin negatif oluşundan dolayı Curie-Weiss yasası kullanılarak Curie sabiti ve etkin manyetik moment hesaplanabilir.

Curie-Weiss yasasına göre duyunluk denklem 4.4'de verildiği gibi değişmektedir.

$$\chi = \frac{C}{T - Q} \quad (4.4)$$

Burada C: Curie sabiti (emu.K/g), Q: Sıcaklık sabiti (K) ve T: Herhangi bir andaki sıcaklıktır (K). Her bir numunenin $\chi - T$ verileri kullanılarak elde edilen $1/\chi - T$ grafiklerinden sıcaklık sabitleri hesaplandı. Bu sıcaklık sabiti değerleri ve Curie-Weiss formülü (Denklem 4.4) kullanılarak Curie sabiti hesaplandı. Buradan da her bir numune için etkin manyetik moment (μ_{eff}), "Paramanyetizmanın Klasik Teorisi" olarak bilinen yöntemle göre verilen Denklem 4.5 yardımıyla hesaplandı ve sonuçları tablo 4.5'de verildi.

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B \cdot C \cdot A}{N_A}} \quad (4.5)$$

Burada k_B : Boltzman sabiti (1.38×10^{-16} erg/K), C: Curie sabiti (emu.K/g), A: Molekül ağırlığı (molekül/g) ve N_A : Avagadro sayısı ($6,023 \times 10^{23}$ tane atom/mol)'dir.

Tablo 4.5. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşiklerinin sıcaklık sabiti, Curie sabiti ve etkin manyetik moment değerleri.

Numune Kodu	Sıcaklık Sabiti Q (K)	Curie Sabiti C (emu.K/g)	Etkin Manyetik Moment μ_{eff} ($x\mu_B$)
ZD1	-103,2	0,21602	10,024
ZD2	-72,8	0,22841	10,183
ZD3	-60,4	0,25933	10,717
ZD4	-46,06	0,26860	10,769
ZD5	-109,4	0,43840	13,579
ZD6	-44,25	0,28473	10,799

Tablo 4.5'den de görüldüğü gibi numunelerdeki Dy konsantrasyonu arttıkça sıcaklık sabiti azalmaktadır. Sıcaklık sabitinin azalması antiferromanyetik etkileşimin azaldığı anlamına gelmektedir. Yapılan hesaplama sonucuna göre tablo 4.5'de görüldüğü gibi konsantrasyon arttıkça manyetik momentlerin büyüklüğü az da olsa artmıştır. M – H analizi sonuçlarına göre de konsantrasyon arttıkça mıknatıslanmanın arttığı görülmüştü. O halde sonuçlar birbirleriyle uyum içerisindedir.

Ayrıca etkin manyetik moment “Paramanyetizmanın Kuantum Teorisi” olarak bilinen denklem 4.6 kullanılarak da hesaplandı.

$$\mu_{eff} = g \cdot \sqrt{J \cdot (J + 1)} \mu_B \quad (4.6)$$

Burada g: Spektroskopik yarıma faktörü, J: Toplam açısal momentum kuantum sayısı ve μ_B : Bohr manyetonu (9.27×10^{-21} erg/Oe)'dur. Buradaki g faktörü de Landé denklemi ile hesaplanır (Denklem 4.7).

$$g = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)} \quad (4.7)$$

Burada S : Spin açısal momentumu kuantum sayısı ve L : Orbital açısal momentumu kuantum sayısıdır. Landé denklemindeki S , L ve J değerleri Hund kuralı kullanılarak bulunabilir. Bu kurala göre;

- Toplam spin açısal momentumu (S) maksimum olmalıdır. Toplam spin S 'in maksimum değeri Pauli dışarlama ilkesiyle belirlenir ve spinler orbitallere toplam spin mümkün olduğunca en büyük olacak şekilde yerleşirler.
- Toplam orbital açısal momentumu (L) maksimum olmalıdır. Elektronlar, toplam orbital açısal momentumu en büyük yapacak şekilde orbitallere yerleşirler. Onların pozisyonunu Pauli dışarlama ilkesi ve 1.Hund kuralı belirler.
- Toplam açısal momentum J 'nin değeri:
 1. Kabuk yarıdan az dolu olduğu zaman: $|L-S|$
 2. Kabuk yarıdan fazla dolu olduğu zaman: $|L+S|$
 3. Kabuk yarı dolu olduğu zaman: $L=0, J=S$ olur.

Bu çalışmada kullanılan Dy^{3+} iyonu için Hund kuralı uygulanırsa;

Dy^{3+} iyonunun elektron dağılımı: $...4f^9 5s^2 p^6$

Russel Saunders gösterimi: ${}^6H_{15/2}$ şeklindedir (Bransden, Joachain, 1999)

Burada sol üstteki indis çokluluk ($2S+1$) ve sağ alttaki indis toplam açısal momentum sayısıdır.

Dy elementinin kuantum gösterimindeki orbital kuantum sayısının kod harfi H olduğundan dolayı toplam orbital açısal momentum değeri $L=5$ 'tir (Tablo 4.6). Çokluluk değerinden spin açısal momentum değeri $S=5/2$ 'dir. f orbitali yarıdan fazla dolu olduğu için $J=|L+S|$ olmalıdır. Buradan da $J=15/2$ 'dir.

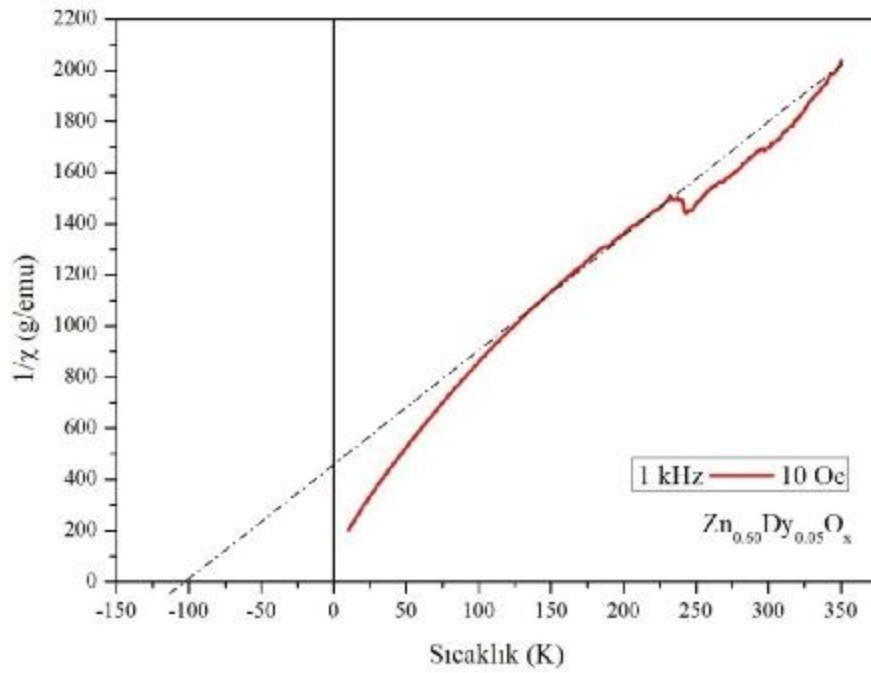
Tablo 4.6. ${}^{2S+1}L$ terimin kod harfleri ve bunlara karşılık toplam açısal momentumları.

Kod Harfi	S	P	D	F	G	H	I
L	0	1	2	3	4	5	6

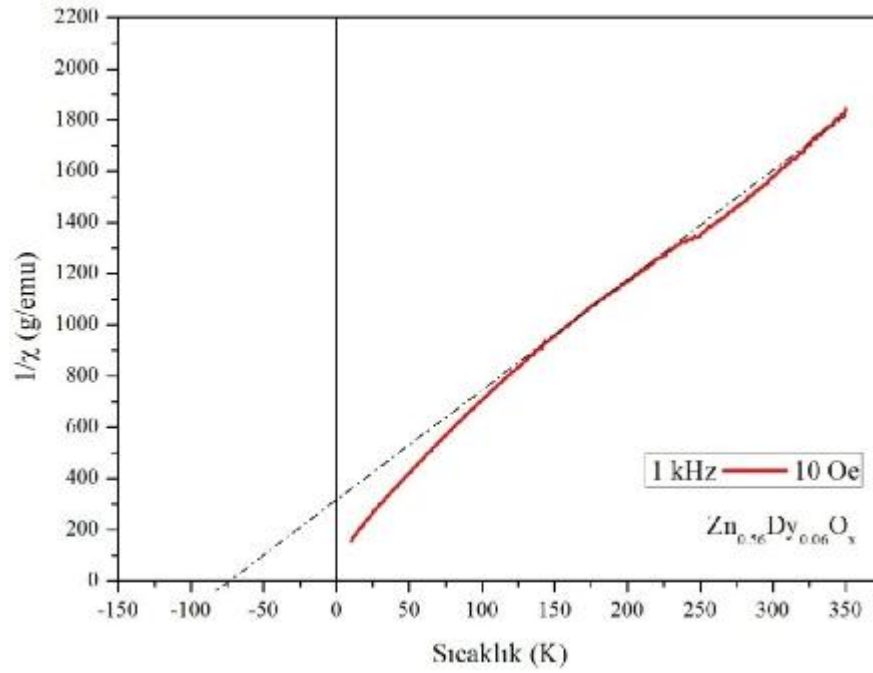
Bu değerler Landé denkleminde yerine yazılırsa g faktörü ≈ 1.334 olarak bulunur. Denklem 4.6'da g faktörü ve J değeri yazılarak etkin manyetik momenti kuantum teorisi kullanılarak hesaplandığı zaman $\approx 10.64 \mu_B$ sonucu elde edilir.

Sonuç olarak Kuantum Teorisi kullanılarak hesaplanan etkin manyetik moment değeri deneysel sonuçlar kullanılarak hesaplanan ve tablo 4.5’de verilen değerlerle uyumludur.

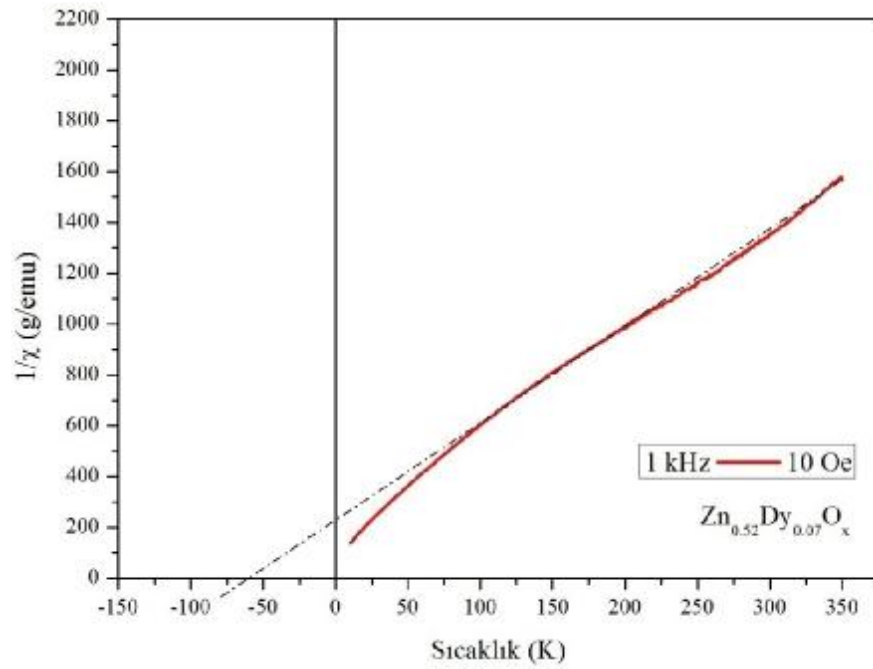
Yapılan tüm analiz ve hesaplamalar sonucunda, elde edilen numunelerin saf paramanyetik fazda olmayıp antiferromanyetik etkileşimleri de içerdiği söylenebilir. Dy katkı miktarının artışıyla antiferromanyetik etkileşimin azalışı nedeniyle numunelerdeki mıknatıslanma konsantrasyona bağlı olarak artmaktadır.



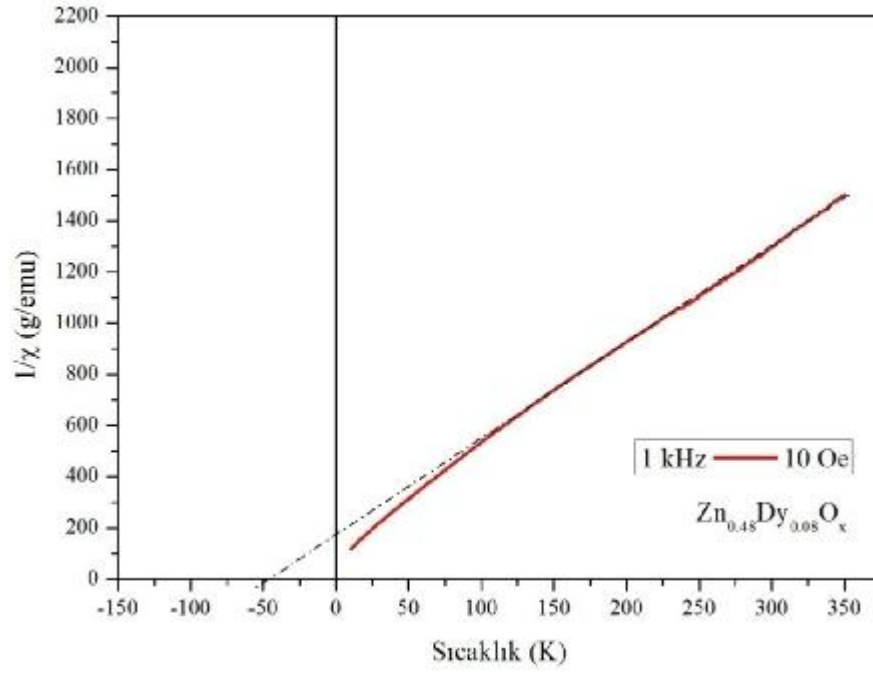
Şekil 4.58. $Zn_{0.60}Dy_{0.05}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında $1/\chi - T$ eğrisi.



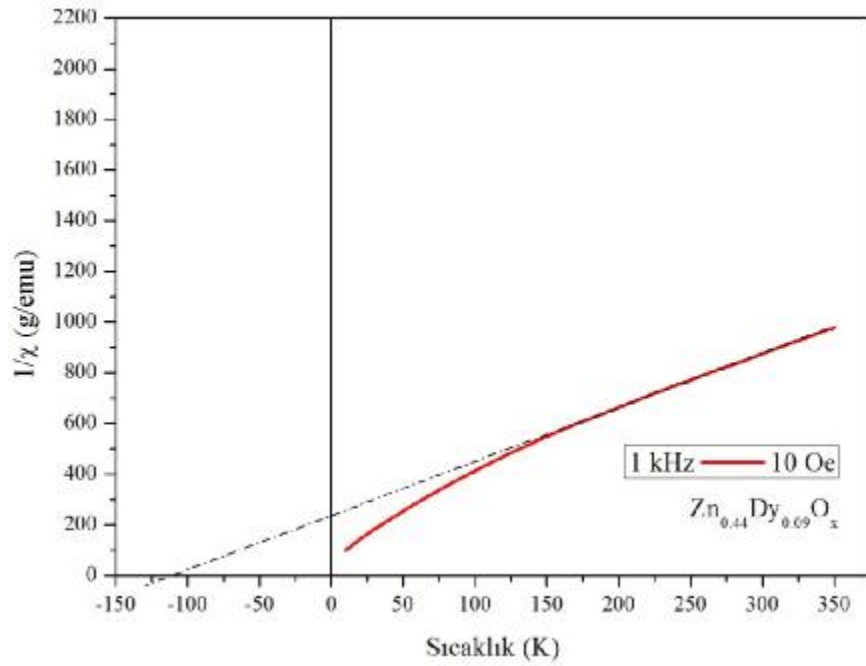
Şekil 4.59. $Zn_{0.56}Dy_{0.06}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında $1/\chi - T$ eğrisi.



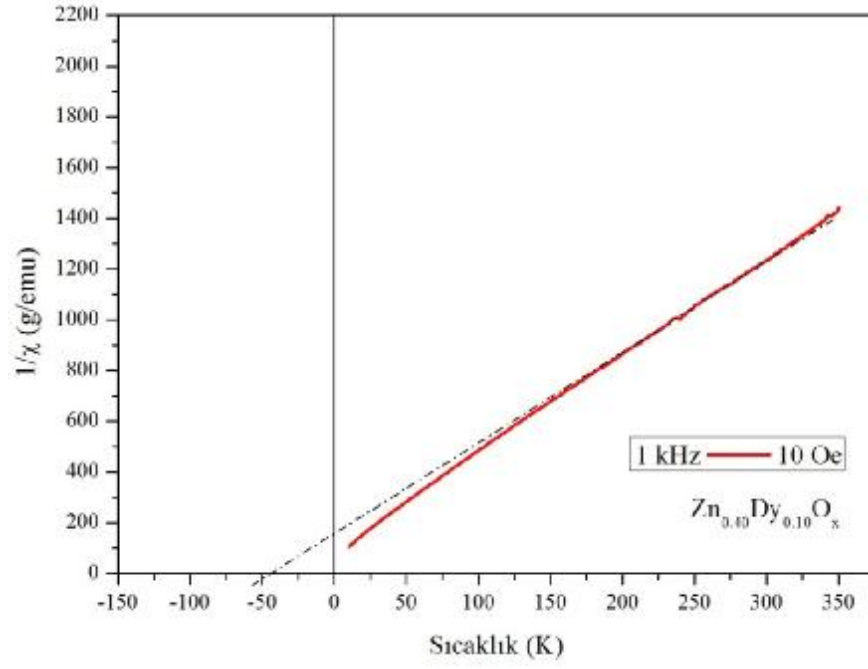
Şekil 4.60. $Zn_{0.52}Dy_{0.07}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında $1/\chi - T$ eğrisi.



Şekil 4.61. $Zn_{0.48}Dy_{0.08}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında $1/\chi - T$ eğrisi.



Şekil 4.62. $Zn_{0.44}Dy_{0.09}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında $1/\chi - T$ eğrisi.



Şekil 4.63. $Zn_{0.40}Dy_{0.10}O_x$ bileşiğinin 10 Oe manyetik alan altında $1/\chi - T$ eğrisi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1.Sonuçlar

Teknolojik olarak güneş pilleri, ultraviyole ışık yayan diyotlar, yüksek güçte geçirgen özelliğe sahip elektronik elemanlar vb. gibi birçok yapıda ZnO bileşiği farklı türden manyetik elementler ile seyreltilerek uygun sıcaklıklarda spinelektronik, optoelektronik, manyetoelektronik ve mikrodalga gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu alanlarda kullanılan malzemelerden daha fazla verim sağlayabilmek ve daha düşük maliyetle üretilebilecek duruma getirmek amacıyla bilimsel olarak sürekli yeni yöntemlerle farklı bileşikler üretilmektedir. Bu çalışmada da benzer olarak ZnO'ya farklı konsantrasyonlarda lantanit grubu elementi olan Dy katkılanması yapılmıştır. Katıhal tepkime yöntemi ile elde edilen $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşikler $950^\circ C$ de sinterlenmiş yapısal ve manyetik özellikleri farklı analizler kullanılarak araştırılmıştır.

Altı farklı Dy konsantrasyonunda üretilen $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşiklerinin yapısal özellikleri için XRD, SEM ve EDX analizleri yapılarak elde edilen sonuçlar yorumlandı. Manyetik özellikleri için ise farklı sıcaklıklarda M-H, farklı alan ve koşullarda M-T (FC ve ZFC) ve düşük manyetik alanda A.C. duygunluk analizleri yapılarak elde edilen sonuçlar yorumlandı.

5.1.1.Yapısal Sonuçlar

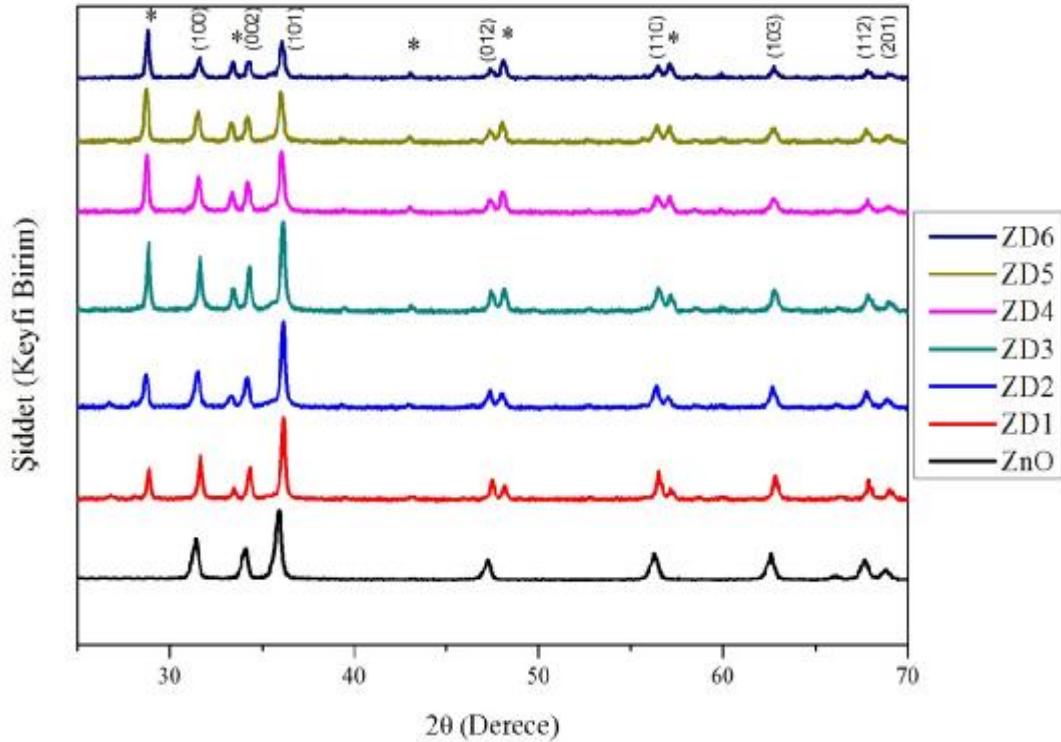
5.1.1.1. XRD Analizi Sonuçları

Katkılama miktarının değişiminin kristalleşme üzerine olan etkilerini araştırmak için katkısız ZnO ve Dy katkılı $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerin XRD analizi yapıldı. Yapılan XRD analizi sonuçlarına göre Dy katkılı örneklerin hepsinin katkısız ZnO'daki gibi hegzagonal-wurtzite kristal yapıda oldukları ve tüm katkılı örneklerin yapılarında herhangi bir bozulma oluşmadığı sonucuna varıldı. XRD grafiklerinden Dy katkılı $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) bileşiklerinin katkısız

ZnO'ya göre ek piklerin oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.1'deki * simgeleri). Bu yeni piklerin literatür çalışması da dikkate alındığında başlangıç karışımında kullanılan Dy_2O_3 bileşiğinden geldiği düşünülmektedir. Şekil 5.1'den de görüldüğü gibi safsızlık fazları yok denecek kadar azdır.

XRD analiz verileri ile Debye-Scherrer formülü kullanılarak parçacık boyutu, yine bu verilerdeki a ve c örgü parametreleri kullanılarak düzlemler arası uzaklıklar hesaplandı ve yorumlandı. Birim hücre hacminin Dy konsantrasyonu ile orantılı olarak artması Dy atomlarının Zn atomlarının yerine geçtiğinin bir göstergesidir. Çünkü Dy^{3+} iyonunun iyonik yarıçapı (0.97\AA) Zn^{2+} 'nın iyonik yarıçapına (0.74\AA) göre oldukça büyüktür. Dolayısıyla ZnO'ya yapılan Dy katkılanmasıyla oluşan yeni birim hücrelerde genişleme olması son derece doğaldır.

Genel olarak XRD analizinden elde edilen verilerden yararlanarak örneklerin yapısal özellikleri ayrıntılı bir şekilde açıklanmaya çalışıldı.



Şekil 5.1. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin XRD grafikleri.

5.1.1.2. SEM Analizi Sonuçları

Hazırlanan örneklerin yapısal özelliklerinin araştırılması için yapılan bir diğer analiz SEM analizidir. Her bir örneğin iki bölgesinden alınan SEM fotoğraflarından tanecikler arasında güçlü bağlantıların olduğu, homojenliğin çok iyi olmadığı ve tabakalı yapının mevcut olduğu görüldü. SEM analizi sonuçlarından Dy^{3+} iyonlarının kristal yapıya iyi bir şekilde uyum sağladığı sonucuna varılmıştır. Bu durum XRD desenlerindeki keskin piklerle desteklenmektedir.

5.1.1.3. EDX Analizi Sonuçları

Yapısal analiz amacıyla son olarak EDX analizi ile Zn, Dy ve O elementlerinin $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ örneklerinin matrisinde yer aldığı kanıtlanmıştır. Başlangıç karışımlarında kullanılan Dy_2O_3 ve ZnO miktarlarının EDX analizi sonucunda elde edilen miktarlarla uyumlu oldukları görüldü. Bu da başlangıç karışımı olarak kullanılan malzemelerin yapıda var olduğunu göstermektedir. Ayrıca ölçüm sonuçları, numunelerde bahsedilen elementlerin dışında herhangi bir başka elementin bulunmadığını da göstermiştir.

5.1.2. Manyetik Sonuçlar

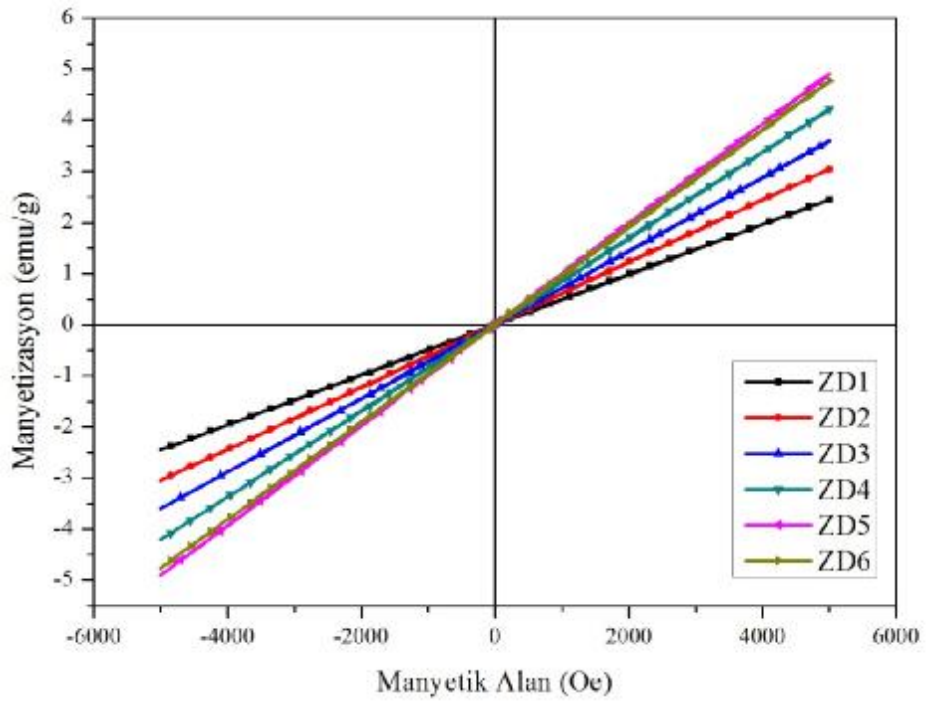
5.1.2.1. M-H Analizi Sonuçları

Farklı Dy konsantrasyonlarında üretilen örneklerin 10 ve 300 K sıcaklıklarında gerçekleştirilen M-H analizlerinde uygulanan manyetik alan ± 5000 Oe'tir. M-H ölçümleri sonucunda örneklerde oluşan mıknatıslanma davranışlarının nasıl değiştiği detaylı bir şekilde incelendi.

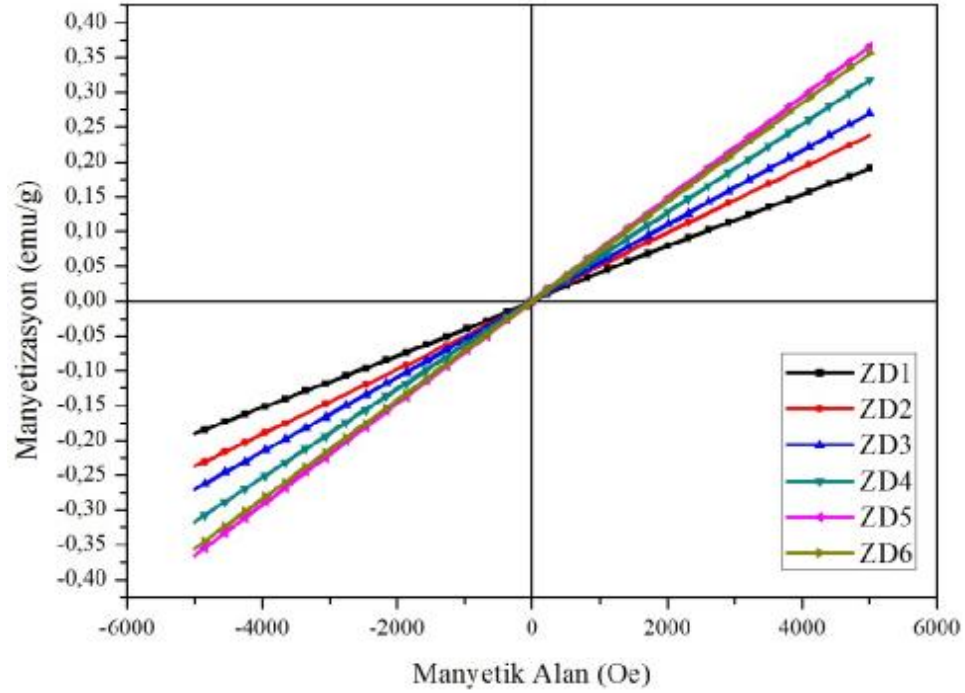
M-H analiz sonucunda elde edilen verilerden tüm örneklerin paramanyetik fazda olduğu çok açık bir şekilde görülmektedir. Katkılanan Dy miktarının artması ile mıknatıslanmadaki artışın ve ölçüm sıcaklığı yükseldikçe malzemenin mıknatıslanmasındaki azalışın nedenleri ayrıntılı bir şekilde yorumlanmaya çalışıldı.

Ancak uygulanan alan değerlerinde mıknatıslanmanın doyuma ulaşmadığı görülmektedir. Dışarıdan uygulanan manyetik alanın daha büyük değerlerinde (>5000 Oe) malzemedeki mıknatıslanmanın doyuma ulaşacağı beklenmektedir (Şekil 5.2-5.3).

Genel olarak, katkılanan Dy elementi miktarının artışı ile malzemedeki mıknatıslanmanın da arttığı M-H grafiklerinden net olarak görülmektedir.



Şekil 5.2. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 10K sıcaklığında M-H grafikleri.



Şekil 5.3. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 300K sıcaklığında M-H grafikleri.

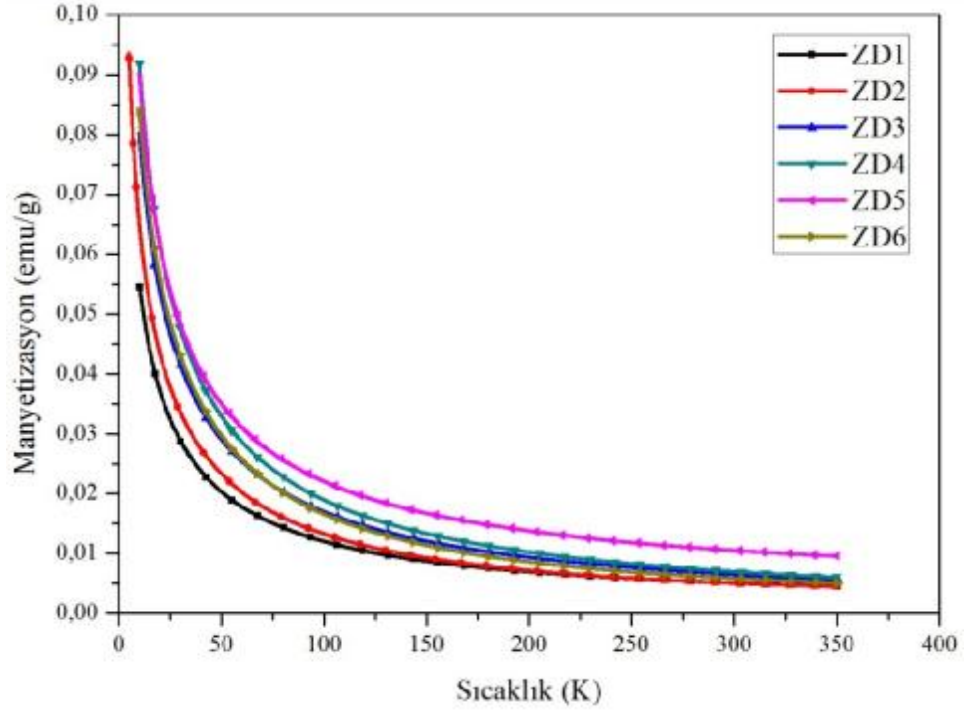
5.1.2.2. M-T Analizi Sonuçları

Hazırlanan örnekler için gerçekleştirilen bir diğer manyetik ölçüm ise M-T ölçümüdür. Farklı manyetik alanlarda (100 ve 500 Oe) ve farklı koşullarda (FC ve ZFC) olmak üzere 4 çevrimde gerçekleştirilen bu analiz sonucunda sıcaklık arttıkça malzemenin göstermiş olduğu mıknatıslanma değerinin azalmasından yine malzemelerin paramanyetik fazda olduğu sonucuna varılmıştır.

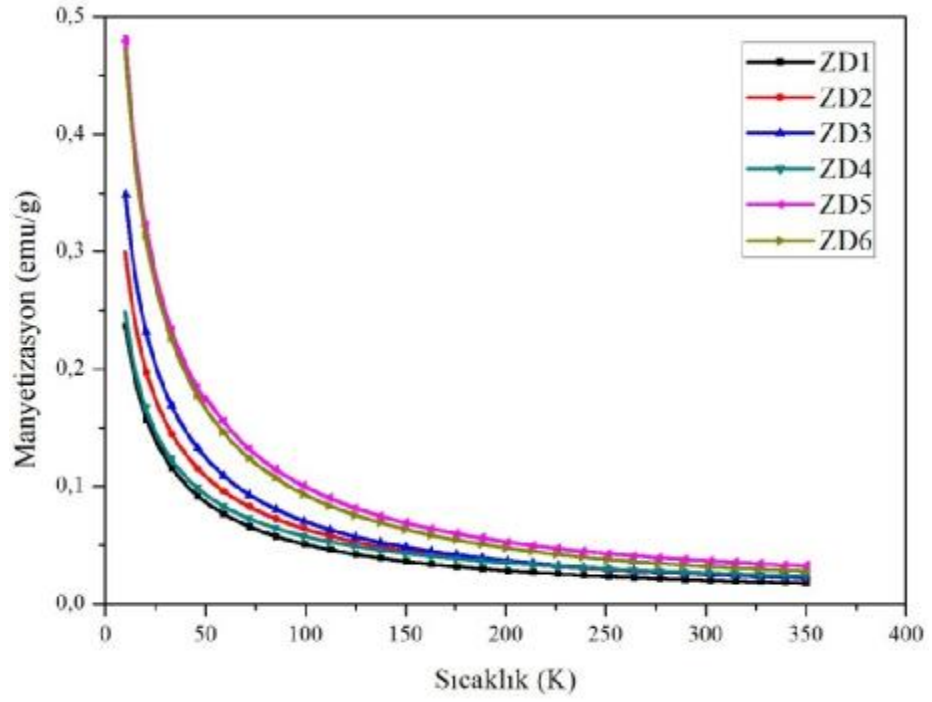
Yapılan tüm M-T analiz sonuçlarının da M-H analizi sonuçlarıyla oldukça uyumlu olduğu görüldü. Ayrıca örneklerin yapısal özelliklerin araştırılması için yapılan XRD ve SEM analizlerinin ortaya koyduğu gibi malzemelerin taneciklerinin birbirlerine güçlü bir şekilde bağlı olmalarının M-T grafiklerindeki pürüzsüzlüklerle uyumlu olduğu düşünülmektedir (Şekil 5.4-5.7). Katkı miktarının değişimiyle mıknatıslanmada meydana gelen değişiklik, M-H analizinde elde edilen sonuçlarla uyumlu çıkmış ve ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. Ayrıca dışarıdan uygulanan manyetik alan ve uygulama koşulu değiştirildiğinde malzemelerin göstermiş olduğu

mıknatıslanma değerlerinin nasıl değiştiği de ayrıntılı bir şekilde yorumlanmaya çalışıldı.

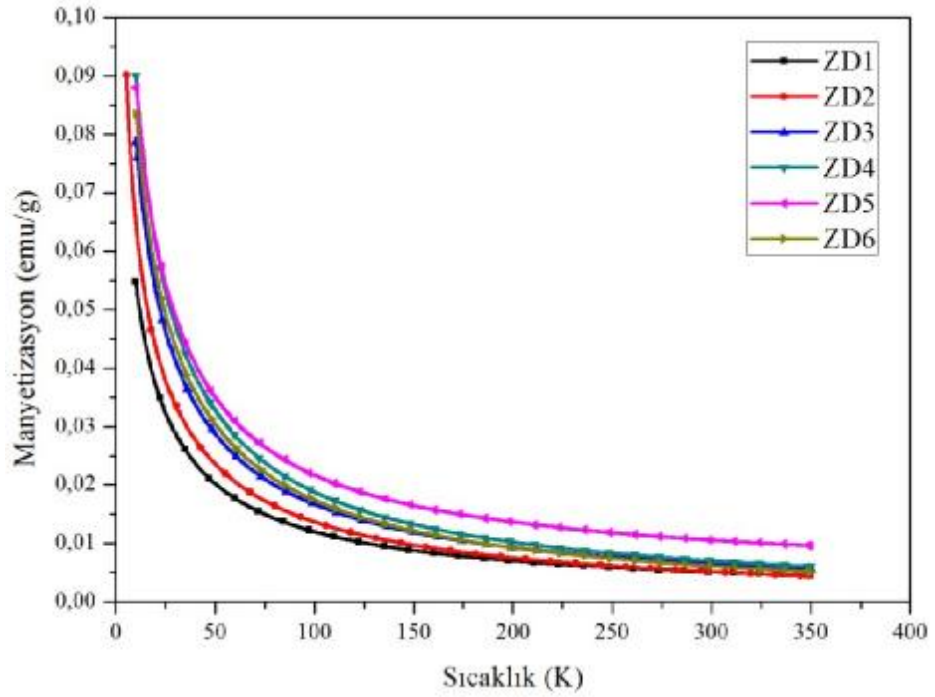
İki farklı manyetik alan ve farklı koşullarda (FC ve ZFC) gerçekleştirilen M-T verilerinin M-H verileri ile oldukça iyi bir uyum içerisinde olduğu söylenebilir.



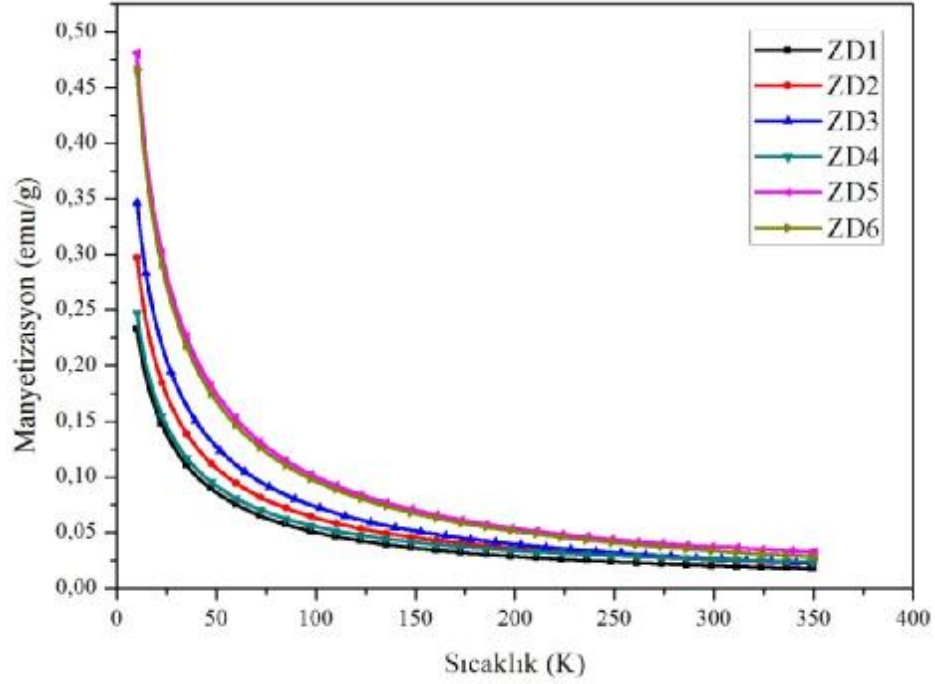
Şekil 5.4. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 100Oe manyetik alan altında FC koşulunda M-T grafikleri.



Şekil 5.5. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 500Oe manyetik alan altında FC koşulunda M-T grafikleri.



Şekil 5.6. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 100Oe manyetik alan altında ZFC koşulunda M-T grafikleri.

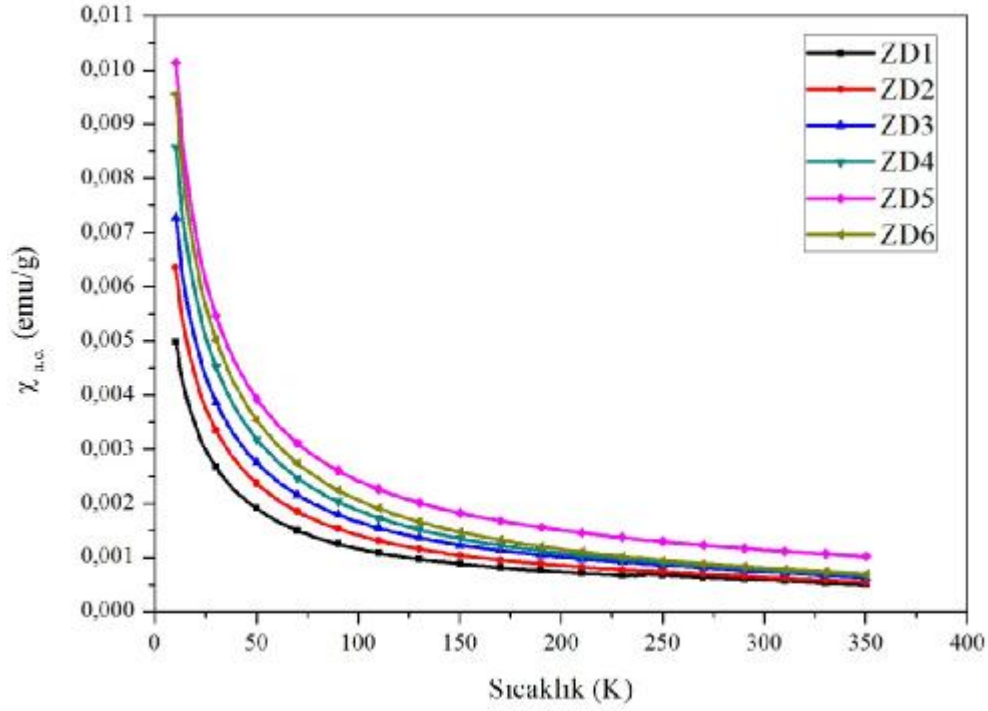


Şekil 5.7. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 500Oe manyetik alan altında ZFC koşulunda M-T grafikleri.

5.1.2.3. A.C. Duygunluk Analizi Sonuçları

Farklı Dy konsantrasyonlarında hazırlanan örnekler için gerçekleştirilen diğer bir manyetik analiz A.C. duygunluk analizidir. Bu analiz 10 Oe'lik düşük bir manyetik alanda ve 1 kHz'lik frekansta 10 – 350 K sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Tüm örnekler için yapılan bu analiz verilerinden oluşturulan χ -T grafiği şekil 5.8'de verilmektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça duygunluk azalmıştır. Duygunluk malzemenin göstermiş olduğu mıknatıslanma ile doğru orantılı olduğundan sıcaklık arttıkça duygunluğun da azalması doğaldır. Bu tipik bir paramanyetik durum özelliğidir. Sıcaklık değişimine göre malzemenin gösterdiği mıknatıslanma tepkisi ayrıntılı olarak incelendi.

A.C. duygunluk analizi sonuçlarının M-H ve M-T analizlerinden elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durumda genel olarak yapılan tüm manyetik analiz sonuçlarının birbirleriyle son derece uyumlu olduğu söylenebilir.

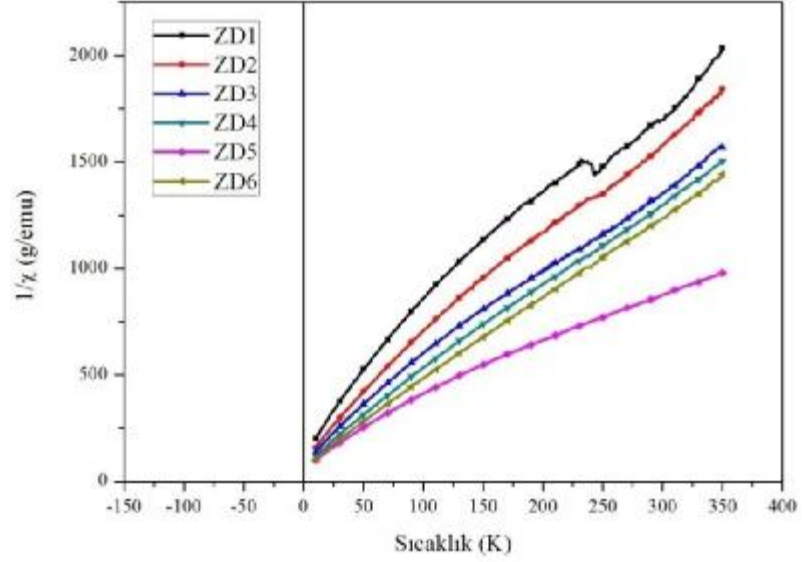


Şekil 5.8. $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) örneklerinin 10 Oe manyetik alan altında A.C. χ -T grafikleri.

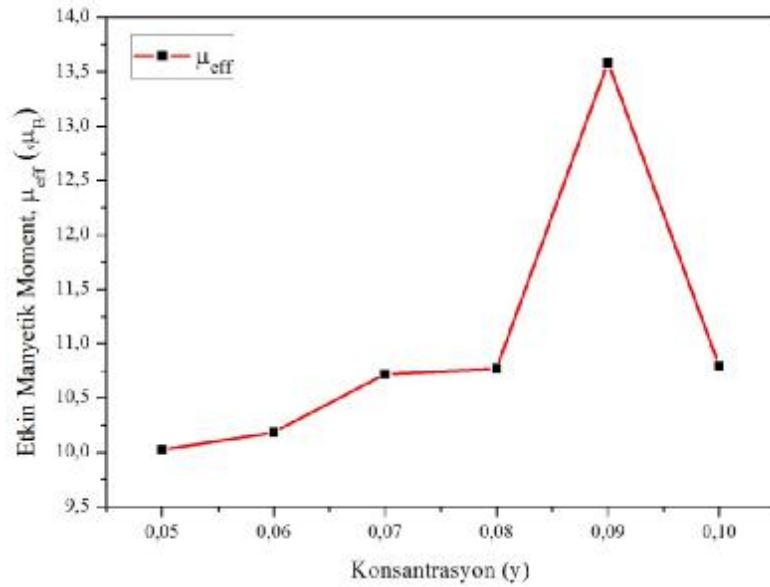
5.1.2.4. $(1/\chi - T)$ Analiz Sonuçları

Elde edilen altı farklı Dy konsantrasyondaki seyreltilmiş manyetik yarı iletken numunelerin manyetik fazlarının daha ayrıntılı incelenmesi için $\chi - T$ verileri kullanılarak $1/\chi - T$ grafikleri elde edildi (Şekil 5.9). Bu grafiklerden de görüldüğü gibi eğrilerin uzantıları sıcaklık eksenini negatifte kesmektedir. Bu durum ancak ferrimanyetik ya da antiferromanyetik malzemelerde görülmektedir. Dolayısıyla numunelerdeki manyetik dipol momentler arasında zayıfta olsa antiferromanyetik etkileşimlerin olduğu sonucuna varıldı. Buna bağlı olarak numuneler Curie yasasına değil de Curie-Weiss yasasına uymaktadır. Curie-Weiss yasası kullanılarak Curie sabiti bulundu ve Paramanyetizmanın Klasik Teorisi kullanılarak etkin manyetik moment değerleri her bir örnek için hesaplandı. Bu sonuçlar literatürdeki değerle oldukça uyumludur. Etkin manyetik moment değerlerinin konsantrasyona göre değişiminden de görüldüğü gibi (Şekil 5.10) konsantrasyon arttıkça moment değeri

de artmaktadır. Ancak $y=0.09$ olan numunedeki moment değerindeki ani artışın sebebi ölçüm hatası olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.9. Zn_{0.80-4y}DyO_x (0.05 ≤ y ≤ 0.10) örneklerinin 1/χ – T grafikleri.



Şekil 5.10. Zn_{0.80-4y}DyO_x (0.05 ≤ y ≤ 0.10) örneklerinin etkin manyetik momentlerinin konsantrasyona bağlılığı.

5.2. Öneriler

Katıhal tepkime yöntemiyle üretilen $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) seyreltilmiş manyetik yarı iletken bileşiklerin yapısal ve manyetik özellikleri bu tez çalışmasında incelenmiştir. Üretilen bileşikler için yapılan XRD, SEM ve EDX analizleri ile yapısal özellikleri, histeresis, sıcaklığa karşı mıknatıslanma (FC ve ZFC), sıcaklığa karşı duygunluk analizleri ve $1/\chi - T$ ile de manyetik özellikleri araştırılmıştır. Yapısal özellikleri için yapılan analizler birbirleriyle ve manyetik özellikleri için yapılan analizler de birbirleriyle kıyaslanmıştır.

Dünyanın hemen hemen her yerinde önemli araştırma konusu olarak çalışılan ve optoelektronik, manyetoelektronik, spintronik gibi elektronik aygıtlarda kullanılan seyreltilmiş manyetik yarı iletkenler bu tez çalışmasında daha önce çalışılmamış bileşikler formunda elde edilmiş ve analiz sonuçları yorumlanarak teknolojik olarak bilimsel katkılar verilmiştir.

Bu tez kapsamında üretilen bileşikler için yapılan analizler tez kapsamında yeterli olup daha sonraki dönemlerde aşağıdaki analizler ve uygulamaların yapılması mümkündür.

Bu tez çalışmasında elde edilen bulk (yığın) numuneler katıhal tepkime yöntemiyle üretilmiş olup, bunun yerine sol-jel yöntemi kullanılarak da bulk numuneler üretilebilirler. Sol-jel yöntemi sayesinde daha homojen bir yapı elde edilebilir. Bunun yanı sıra numuneler ince film formunda da hazırlanarak bulk numunelerin sonuçları ile karşılaştırılabilir.

Üretilen numunelerin yapısal özelliklerinin incelenmesi için yapılan SEM analizine ek olarak numunede oluşan kristal yapılar hakkında daha ayrıntılı bilgi elde etmek için Yüksek Çözünürlüklü Geçişli Elektron Mikroskopisi (High Resolution Transition Electron Microscopy, HRTEM) analizi yapılabilir.

Üretilen $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) seyreltilmiş manyetik yarı iletken numunelerin konsantrasyon değerleri değiştirilerek yeni ölçümler yapılabilir. Özellikle $y < 0.05$ konsantrasyonundaki numunelerin farklı manyetik fazda olacağı kanısındayız. Bu nedenden dolayı daha düşük konsantrasyonda numuneler üretilerek analizleri yapılabilir. Ayrıca maksimum katkılama oranındaki numunede

mıknatıslanma değerlerindeki ani düşüşü ayrıntılı incelemek için $y=0.095$ ve $y=0.105$ gibi konsantrasyonlardaki numuneler üretilip analizleri yapılabilir. Bu sayede mıknatıslanmadaki ani düşüşün doğru sebepleri bulunmuş olacaktır.

Yapılan literatür çalışmalarından sinterleme atmosferinin ve basıncının numuneler üzerinde oldukça önemli bir faktör olduğu görülmektedir. Bu nedenle üretilen $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) seyreltilmiş manyetik yarı iletken numuneleri farklı atmosfer ortamlarında ve farklı basınçlarda sinterlenebilir. Bu sayede atmosferin kristal yapıya etkileri araştırılabilir. Bunun yanı sıra, sinterleme sıcaklıklarının da elde edilen numunelerin yapısal ve manyetik özellikleri üzerinde etkileri araştırılabilir.

Üretilen $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) seyreltilmiş manyetik yarı iletken numuneleri poli-kristal yapıdadır. Uygun laboratuvar koşullarında tek kristal şeklinde üretilen numunelerin analizleri gerçekleştirilebilir. Böylece tek kristal ve poli-kristal yapı arasındaki ölçüm sonuçları karşılaştırılabilir.

Seyreltilmiş manyetik yarı iletkenlerin teknolojideki kullanım alanlarının büyük kısmını optoelektronik içermektedir. Üretilen $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) seyreltilmiş manyetik yarı iletken numunelerin optik ölçümleri bu tez kapsamında gerçekleştirilmemiştir. Yapılan literatür araştırmalarından bu çalışmada kullanılan numunelere benzer çalışmalarda optik ölçümlerin çok fazla olmadığı görülmüştür. Bundan dolayı üretilen numunelerin optik ölçümlerinin sonuçlarının ilginç olacağını düşünmekteyiz.

Benzer şekilde bu tez çalışmasında üretilen $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ ($0.05 \leq y \leq 0.10$) seyreltilmiş manyetik yarı iletken numunelerin elektrik ölçümleri gerçekleştirilmemiştir. Elektrik ölçümleri olarak direnç ve Hall ölçümü yapılarak numunelerin yarı iletken türü, taşıyıcı yük miktarı, iletkenliği gibi parametreler belirlenebilir. Böylece teknolojik olarak kullanıma uygun olup olmadığı belirlenebilir.

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

KAYNAKLAR

- AKSOY, S., 2006. Gd₅Si₂-yGe₂-yGa₂y Alaşımının Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Y.Lisans Tezi. Ankara, Türkiye. 90s.
- ALARIA, J., TUREK, P., BERNARD, M., BOULOU DENINE, M., BERBADJ, A., BRIHI, N., SCHMERBER, G., COLIS, S., DINIA, A., 2005. No ferromagnetism in Mn doped ZnO semiconductors. Chemical Physics Letters, 415, 337–341.
- ASADA, S., SUGOU, S., KASAHARA, K., KATO, Y. and KUMASHIRO, S., 1988. Semi-Insulating Current Blocking Property Simulations for Buried Heterostructure Laser Diodes. Appl. Phys. Lett. 52, 703, DOI:10.1063/1.99352.
- BANDYOPADHYAY, A., MODAK, S., ACHARYA, S., DEB, A.K., CHAKRABART, P.K., 2009. Microstructural, Magnetic and Crystal Field Investigations of Nanocrystalline Dy³⁺ Doped Zinc Oxide. Solid State Sciences. 12, 448–454.
- BLAKEMORE, J. S., 1969. Solid State Physics. W. B. Saunders Company. Florida Atlantic University Boca Raton, Florida. 391s.
- BOULOU DENINE, M., VIART, N., COLIS, S., KORTUS, J. and DINIA, A., 2005. Antiferromagnetism in Bulk Zn_{1-x}Co_xO Magnetic Semiconductors Prepared by the Coprecipitation Technique. Applied Physics Letters. 87, 052501.
- BRANSDEN, B. H., JOACHAIN, C.J. Çeviri: KÖKSAL, F., GÜMÜŞ, H., 1999. Atom ve Molekül Fiziği. Bilim Yayıncılık. Ankara, Türkiye.
- BULUN, G., EKICIBİL, A., CETIN, S. K., DEMIRDİS, S., COSKUN, A. and KIYMAC. K., 2011. Elaboration of the Structural and Physical Characteristics: Ni-Doped ZnO Bulk Samples Prepared by Solid State Reactions. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.Vol. 13, No. 3, p. 231 – 236.

- CULLITY, B.D, STOCK S.R., 1978. Elements of X-ray Diffraction. 2nd Edition. London: Addison-Wesley.
- DEKA, S. and JOY, P.A., 2007. Synthesis and Magnetic Properties of Mn Doped ZnO Nanowires. Solid State Communications, 142, 190–194.
- EKICIBIL, A., BULUN, G., CETIN, S.K., DIKMEN, Z., ORHUN, O., FIRAT, T. and KIYMAC, K., 2011. Magnetic Properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0.25 \leq x \leq 0.50$) Prepared by Solid State Reactions. Yayın Aşamasında.
- ELTABEY, M. M., 2010. Magnetic Properties and Superparamagnetism of Co-Substituted Ni–Zn Ferrite Nanoparticles. J Mater Sci: Mater Electron DOI 10.1007/s10854-010-0221-9.
- EREN, O., 2006. Aliminyum Katkılı ZnO İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri. Anadolu Üniv. Fen Bil. Enst. Y.Lisans Tezi. Eskişehir, Türkiye. 64s.
- GÜNDÜZ, E., 1999. Modern Fiziğe Giriş. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:1. İzmir, Türkiye. 588s.
- HUANG, G. J., WANG, J. B., ZHONG, X. L. ZHOU, G. C., YAN, H. L., 2007. Synthesis, Structure, and Room-Temperature Ferromagnetism of Ni-Doped ZnO Nanoparticles. J. Mater Sci. 42, 6464–6468.
- HUANG, H., RUAN, X., FANG, G., LI, M. and ZHAO, X. Z., 2007. Influence of Annealing on Structural, Electrical and Optical Properties of Dy-Doped ZnO Thin Films. Journal of Physics D: Applied Physics. 40, 7041–7045.
- KASE, M., KIMURA, M., MORI, H. and OGAWA, T., 1990. Eliminating Channeling Tail by Lower Dose Preimplantation. Appl. Phys. Lett. 56, 1231, DOI:10.1063/1.102523.
- KILIÇ, B., 2006. Çinko Oksit Yarı İletkenin Kusur Karakterizasyonunda DLTS Tekniği. Atatürk Üniv. Fen Bil. Enst. Y.Lisans Tezi. Erzurum, Türkiye. 50s.
- KITTEL, C., Çeviri: KARAOĞLU, B., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş. 6.Baskı. Güven Yayınevi. İstanbul, Türkiye. 434s.
- KOLESNIK, S., DABROWSKI, B. And MAIS, J., 2004. Magnetism in Transition Metal Substituted ZnO. Phys. Stat. Sol. (c) 1, No. 4, 900–903 / DOI 10.1002/pssc.200304230.

- LATHIKA DEVI, S. K., SUDARSANA KUMAR, K. and BALAKRISHNAN, A., 2010. Rapid Synthesis of Pure and Narrowly Distributed Eu Doped ZnO Nanoparticles by Solution Combustion Method. *Materials Letters*. 65, 35–37.
- LIU, X. J., ZHU, X. Y., SONG, C., ZENG, F. and PAN, F., 2009. Intrinsic and Extrinsic Origins of Room Temperature Ferromagnetism in Ni-Doped ZnO Films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 42, 035004.
- LOOK, D.C., 2001. Recent Advances in ZnO Materials and Devices. *Materials Science and Engineering*, B80, 383-387.
- LU, X.H., LI, G.R., ZHAO, W.X., TONG, Y.X., 2008. A Simple Electrochemical Deposition Route for the Controllable Growth of Ce⁴⁺-Doped ZnO Nanorods. *Electrochimica Acta*. 53, 5180–5185.
- MORKOC, H. and OZGUR, U., 2009. *Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-40813-9. p.477.
- NORTON, D. P., OVERBERG, M. E., PEARTON, S. J. and PRUESSNER, K. et al. 2003. Ferromagnetism in Cobalt-Implanted ZnO. *Applied Physics Letters*. Vol. 83, No.26. 5488-5490.
- ÖZGÜR, Ü., 2005. Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *Journal of Applied Physics*, 98, 2-103.
- PENG, L., ZHANG, H. W., WEN, Q. Y. and XIAO, J. Q. 2007. Room Temperature Ferromagnetism in Co-doped ZnO Bulks. *Journal of Electronic Science and Technology of China*. Vol. 5, No. 4.
- PENG, Y., THOMAS, L., YE, Z. and ZHANG, Y., 2007. Analysis of Magnetic Mechanisms of 3d-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductors by an Abnormal Peak on *M-T* Curve. *Chinese Science Bulletin*. Vol. 52. No. 20. 2742-2746.
- RAO, C. N. R. and DEEPAK, F. L., 2005. Absence of Ferromagnetism in Mn- and Co-Doped ZnO. *Journal of Materials Chemistry*. 15, 573-578.
- RHYNE, J.J., FONER, S., MCNIFF, E.J., DOLCO, R., J. *Appl. Phys.* 39 (1968) 892.

- RYU, Y. R., ZHU, S., LOOK, D. C., WROBEL, J. M., JEONG, H. M., WHITE, H.W., 2000. Synthesis of P-Type ZnO Films. *J. Crys. Growth*. 216, 330-336.
- SARIKAYA, Y., 1997. *Fizikokimya*. 2.Baskı. Gazi Kitabevi. Ankara, Türkiye. 599s.
- SHARMA, P. K., DUTTA, R. K., PANDEY, A. C., 2009. Effect of Nickel Doping Concentration on Structural and Magnetic Properties of Ultrafine Diluted Magnetic Semiconductor ZnO Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321, 3457–3461.
- SUNDARSEN, A., BHARGAVI, R., RANGARAJAN, N., SIDDESH, U., RAO, C.N.R., 2006. *Phy. Rev. B* 74, 161306(R).
- TEZCAN, R., TEZCAN, H., 2007. *Metaller Kimyası*. 1.Baskı. Nobel Yayınları. Ankara, Türkiye. 288s.
- TOPLAN, H. Ö., 1998. Kimyasal Yöntemle Üretilen Düşük Voltajlı Varistörlerin Mikroyapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. SAÜ Fen Bilimleri Doktora Tezi.
- TURTON, R., Çeviri: YOĞRUTÇU Y.K., 2005. *Katıların Fiziği*. 3.Baskı. Aktif Yayınevi. Erzurum, Türkiye.
- TYAGI, M. S., 1991. *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*. Wiley Press. New York, U.S. 669s.
- UNGUREANU, M., SCHMIDT, H., XU, Q., WENCKSTERN, H.V., SPEMANN, D., HOCHMUTH, H., LORENZ, M., GRUNDMANN, M., 2007. Electrical and Magnetic Properties of RE-Doped ZnO Thin Films (RE = Gd, Nd). *Superlattices and Microstructures* 42, 231–235.
- ZHANG, J., SKOMSKI, R. and SELLMYER, D. J., 2005. Sample Preparation and Annealing Effects on the Ferromagnetism in Mn-Doped ZnO. *Journal of Applied Physics* 97, 10D303.
- ZHANG, X. M., ZHANG, Y., Gu, Y. S., et al. 2005. Abnormal Magnetic Behavior in DMS $Zn_{1-x}Mn_xO$ Nanowires. *Chinese Science Bulletin (in Chinese)*. 50(11): 2431—2433.

- ZHIGANG, Y., NUOFU, C., FEI, Y., SHULIN, S., CHUNLIN, C., JUN, Z., HAIJIE, Q., KURASH, I., 2005. Structural, Magnetic Properties and Photoemission Study of Ni-Doped ZnO. *Solid State Communications* 135, 430–433.
- ZHANG, X. L., QIAO, R., QIU, R., LI, Y. and KANG, Y. S., 2007. Synthesis and Magnetic Properties of One-Dimensional Zinc Nickel Oxide Solid Solution. *J. Phys. Chem. A*, 111, 4195-4198.
- ZHOU, S., POTZGER, K., MUCKLICH, A., EICHHORN, E., HELM, M., SKORUPA, W. and FASSBENDER, J., 2007. Structural and Magnetic Properties of Tb Implanted ZnO Single Crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266, 589–593.
- QI, J., GAO, D., LIU, J., YANG, W., WANG, Q., ZHOU, J., YANG, Y., LIU, J., 2010. Magnetic Properties of Er-doped ZnO Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. *Applied Physics A, Material Science&Processing*. 100: 79–82 DOI 10.1007/s00339-010-5796-8.
- I, <http://www.3dchem.com/inorganicmolecule.asp?id=470>
<http://www.3dchem.com/inorganicmolecule.asp?id=954>
<http://www.3dchem.com/inorganicmolecule.asp?id=1273>,
(Erişim Tarihi: 10.01.2011)
- II, <http://computer-forensics.sans.org/blog/2009/01/15/overwriting-hard-drive-data/>
(Erişim Tarihi: 22.02.2011)

ÖZGEÇMİŞ

19 Şubat 1986 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimine başladı ve 2008 yılında bölümü Birincilik ile bitirerek lisans eğitimini tamamladı. 2008-2009 eğitim-öğretim yılında Çukurova Üniversitesi Yabancı Diller Eğitim ve Araştırma Merkezi İngilizce bölümünde Hazırlık eğitimi alarak 2009 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. "Geçiş Metali Dy Katkılı $Zn_{0.80-4y}Dy_yO_x$ Bileşiklerin Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin Araştırılması" başlıklı Yüksek Lisans Tezimi araştırdı. 21 Temmuz 2011 tarihinde Van Yüzüncü Yıl Üniversitesinde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı.