
Araştırma Makalesi / Research Article

Fe⁺ İyonu Aşıl原因mış TiO₂ Tek Kristallerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

Özgül KARATAŞ*

*Gebze Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü, Kocaeli
(ORCID:0000-0003-3848-5800)*

Öz

Bu çalışmada, oda sıcaklığında demir (Fe⁺) iyonları ile aşıl原因mış (100) ve (001) kristal yönelimine sahip tek kristal ve polikristal TiO₂ alttaşların manyetik özellikleri sunulmaktadır. İyon aşıl原因ma sonrasında ısıtıl原因 tabi tutulan ve tutulmayan örneklerin mıknatıslanma, g- faktörü ve kristal manyetik anizotropileri Elektron Manyetik Rezonans (EMR) ve Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Deneysel veriler teorik bir modele dayandırılarak özel bir bilgisayar programı ile fit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, aşıl原因mış örneklerin ferromanyetik bir davranış sergilediklerini ve manyetik özelliklerinin örneğin kristal yönelimine oldukça bağlı olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Ferro Manyetik Rezonans (FMR), Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR), Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM), TiO₂, İyon aşıl原因ması.

Investigation of Magnetic Properties of Fe⁺ Implanted TiO₂ Single Crystals

Abstract

In this study, magnetic properties of single crystal and polycrystalline TiO₂ substrates with crystal orientation (100) and (001) implanted with iron (Fe⁺) ions at room temperature are presented. After implantation magnetization, g-factor and crystal magnetic anisotropy of the annealed and non-annealed samples were investigated by Electron Magnetic Resonance (EMR) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM) techniques. Experimental data were fit with a special computer program based on the theoretical model. The results obtained show that the implanted samples exhibit a ferromagnetic behavior and their magnetic properties are highly dependent on the crystal orientation of the sample.

Keywords: Ferro Magnetic Resonance (FMR), Electron Paramagnetic Resonance (EPR), Vibrating Sample Magnetometry (VSM), TiO₂, Ion implantation.

1. Giriş

Titanyum dioksit (TiO₂) kristalleri sıradışı kimyasal, elektronik ve optik özelliklere sahip olmaları nedeniyle gelecek vaat eden oksit yarı iletkenler arasında yer almaktadır [1-3]. Bu özelliklerinden dolayı foto-kataliz [4,5], güneş pilleri [6], foto-voltaik [7], gaz sensörleri [2,7], suyun fotoelektrolizi [8], memristör [9] vb. birçok teknolojik uygulamalarda yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, 1971 yılında Leon Chua tarafından yeni (dördüncü) temel pasif devre elemanı olarak önerilen memristör konsepti [10], ilk olarak 2008 yılında TiO₂ kristali içindeki kusur dinamiğinin kullanılmasıyla deneysel olarak gösterilmiştir [11].

Rutil, anataz ve brukit olmak üzere üç farklı TiO₂ kristal fazı vardır [1,12]. Rutil faz, diğer fazlara oranla termodinamik açıdan daha kararlı olduğu için seyreltik manyetik yarı iletken (DMS) malzeme arayışlarında ve birçok farklı uygulamalar için oldukça ilgi çekicidir [13-16].

*Sorumlu yazar: ozgulkaratas@gmail.com, ozgulkaratas@gtu.edu.tr
Geliş Tarihi: 19.05.2019, Kabul Tarihi: 13.12.2019

İyon aşılama yöntemi, ince film veya bulk formundaki malzemelerin katkılandırılmasında kullanılan en önemli tekniklerden biridir [2, 7, 17-20]. Manyetik geçiş metal iyonları (Fe^{+3} , Co^{+2} , Mn^{+4} , Cr^{+3} , Cu^{+2} vb.) ile katkılandırılan TiO_2 tek kristalinin iletkenlik ve optik özelliklerinin değişmesinin yanı sıra manyetik özelliklerinde de büyük ölçüde değişiklikler meydana gelmesi, bu malzemelerin spintronik ve manyeto-elektronik cihazlarda uygulanabilirliğini oldukça arttırmaktadır [21].

Manyetik iyon katkılı malzemenin manyetik özellikleri katkılandırılan iyon ile kendi yerel çevresi (örgü kusurları, iyon boşlukları, vb.) arasındaki etkileşmeye bağlı olarak değişiklik göstermektedir [22, 23]. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) ve Ferromanyetik Rezonans (FMR) teknikleri spin dinamiği, kristalin yerel manyetik özellikleri ve bunun altında yatan fiziksel özellikler hakkında zengin bilgi verdiği için iyon katkılı/katkısız TiO_2 tek kristalinin manyetik özelliklerinin araştırılmasında oldukça etkili yöntemlerdir [24-28]. Örneğin; Yıldız ve arkadaşları, kobalt (Co) katkılı TiO_2 tek kristal örneklerin oda sıcaklığında dev ferromanyetizma (giant ferromagnetism) özellik sergilediğini FMR tekniği kullanarak göstermişlerdir [29].

Oksit malzemelerdeki kusur oluşumuyla yakından ilgili olan ferromanyetizmanın açıklanmasına katkı sağlayan bu çalışmada, Fe^{+} iyonları aşılansız (100) ve (001) düzlemlerinde TiO_2 tek kristallerin manyetik özellikleri EPR, FMR ve VSM yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, bu çalışmaya ilaveten bu örneklerden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırma amaçlı polikristal TiO_2 ince filmlere ait sonuçlar da sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan (100) ve (001) kristal düzlemlerinde kesilmiş TiO_2 rutil tek kristal alttaşlar üzerine öncelikle iyon aşılama yöntemi kullanılarak Fe^{+} iyonları aşılandı. Alttaşlar üzerine uygulanan bu aşılama işlemi; 1.50×10^{17} iyon/cm² dozda, $8 \mu A/cm^2$ iyon akımı yoğunluğuna sahip, 40 keV enerjili Fe^{+} iyonları ile Kazan Fizik-Teknik Enstitüsü'nde bulunan ILU-3 iyon hızlandırıcı yardımıyla oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Aşılama sırasında numunelerin aşırı ısınmasını önlemek için numune tutucu akan su ile soğutuldu. Aşılama işleminden sonra örneklerin bir kısmı atmosferik ortamda 950°C sıcaklığında 1 saat boyunca tavlandı. Ayrıca, magnetron saçırma yöntemiyle cam alttaş üzerinde ~60 nm kalınlığında polikristal TiO_2 ince filmler büyütüldü ve sonra bu örnekler hava ortamında 250°C'de 8 saat boyunca tavlandı. TiO_2 polikristal alttaşlar üzerine tek kristal alttaşlar ile benzer aşılama işlemi uygulandı.

Tavlansız ve tavlansız tek kristal örnekler ile polikristal örneklerin manyetik özellikleri, Ferromanyetik Rezonans (FMR) ve Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) teknikleri kullanılarak Gebze Teknik Üniversitesi, Fizik bölümünde bulunan Bruker EMX model X-band ESR spektrometre (9.5 GHz) yardımıyla incelendi. Ölçümler oda sıcaklığında ve statik manyetik alanın 0-22 kOe aralığında gerçekleştirildi. FMR ve EPR spektrumları, örneklerin 0-360° açı aralığında döndürülmesi ile her bir açı değerinde kaydedildi. Spektrumların açılma bağımlılıkları, uygulanan statik manyetik alanın örnek düzleminde (düzlem içi geometri) ve örnek düzlemine dik iki farklı kristal düzleminde (düzlem dışı geometri) döndürülmesiyle elde edildi. Böylece, her bir numune için ardışık üç kristal düzleminde açığa çıkan spektrumlar kaydedildi.

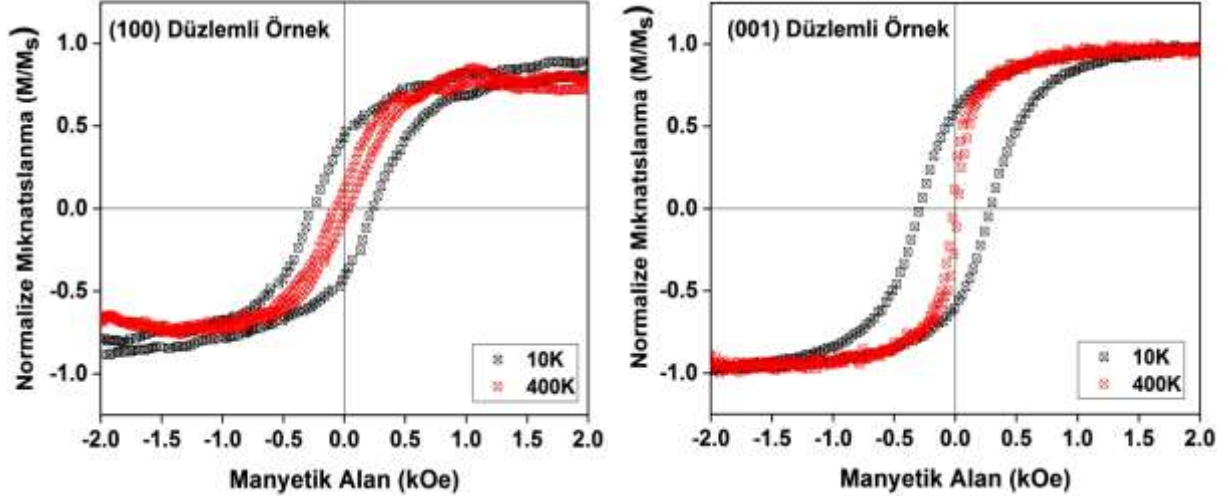
Fe^{+} iyonları ile aşılanan (100) ve (001) TiO_2 rutil tek kristal ve polikristal örneklerin manyetik rezonans ölçümleri ile birlikte mıknatıslanma ölçümleri de yapıldı. Bunun için, Gebze Teknik Üniversitesi, Fizik bölümü, Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) Laboratuvarı'nda bulunan 9T'lık Quantum Design PPMS-VSM (Vibrating Sample Magnetometry) cihazı kullanıldı. Sıcaklığa ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri 10 K ile 400 K sıcaklık aralığında gerçekleştirildi.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 VSM ölçümleri

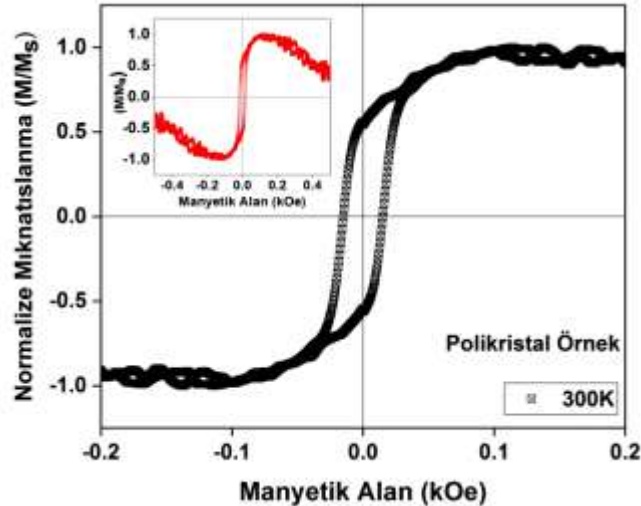
Titreşimli örnek manyetometre (VSM) sistemi kullanılarak Fe^{+} iyonları aşılanmış (100) ve (001) TiO_2 rutil tek kristal düzlemlerine sahip örnekler ile polikristal örneğin 10K ile 400K sıcaklık aralığında mıknatıslanma ölçümleri yapılarak histerisiz eğrileri çizilmiş ve bu örneklerin histerik davranışlarının sıcaklıkla nasıl değiştiği incelenmiştir. Örnekler manyetik alan film düzleminde kalacak şekilde VSM cihazına yerleştirilmiştir ve manyetik alanın ± 6 kOe aralığında değiştirilmesi ile mıknatıslanma ölçümleri yapılmıştır. Kolay ve zor eksenlerdeki histeri eğrileri, düzlem içi FMR ölçümlerinin sonuçlarına bağlı

olarak eşdeğer kabul edilmiştir. Şekil 1. ve Şekil 2.'de bu örneklerle ait manyetik histerisiz eğrileri yer almaktadır.



Şekil 1. Fe⁺ aşlanmış (100) ve (001) düzlemleri TiO₂ numunelerinin 10K ve 400K sıcaklık değerlerinde kaydedilen ve paramanyetik etkinin çıkarıldığı histerisiz eğrileri

Şekil 1'de (100) düzlemine yapılan aşılama ile elde edilen örneklerde oda sıcaklığındaki doyum mıknatıslanmasının ve koersif alanının (001) düzlemindekilere göre daha az olduğu görülmektedir. M-H eğrisinin şekli ve sıcaklığa göre davranışı, örgü içinde yerleşmiş seyreltik manyetik iyonlardan kaynaklı (intrinsik faz) bir manyetizma yerine daha çok birbirleriyle sıkı dipol veya değiş-tokuş etkileşimlerle bağlanmış nanoparçacıklardan oluşan bir tabakanın (extrinsik faz) oluştuğunu göstermektedir [30-34]. (001) düzleminde yapılan aşılama sonucunda elde edilen örneklerde farklı sıcaklıklarda elde edilen histerisiz eğrileri incelendiğinde, 400K'deki histerisiz eğrisinin kolay eksen davranışına daha yakın bir davranış sergilediği gözlemlenmektedir. Bu durum, (100) ve (001) düzlemleri TiO₂ alttaşlarda oluşan nanoparçacıkların tercih ettiği büyüme yönlerinin birbirlerinden farklı olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. Fe⁺ aşlanmış polikristal TiO₂ numunesinin 300K sıcaklık değerinde kaydedilen ve diyamanyetik etkinin çıkarıldığı histerisiz eğrisi. Kırmızı renkli grafik, örneğin daha geniş manyetik alan aralığında ve diyamanyetik fazın katkısını bulunduran histerisiz eğrisini göstermektedir.

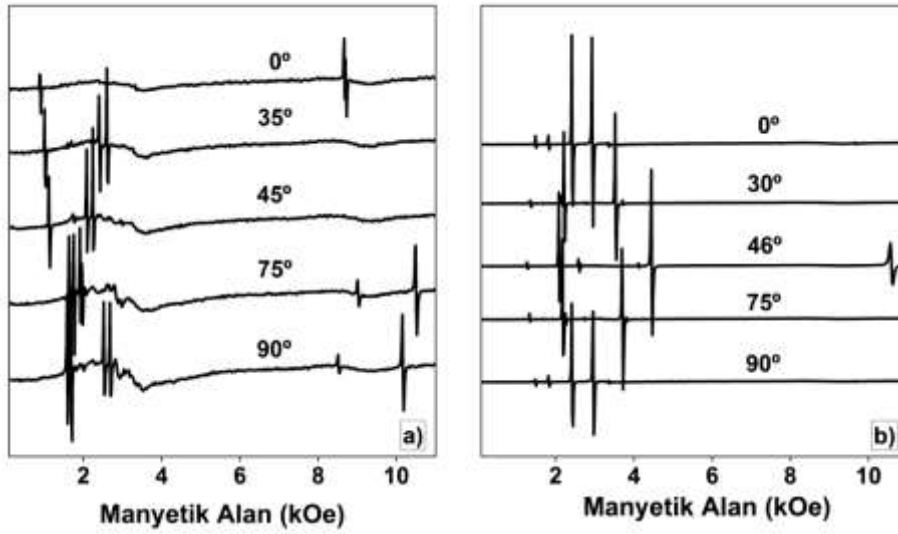
Polikristal TiO₂ numunesinin histerisiz eğrisi Şekil 2'de yer almaktadır. Bu örneğin mıknatıslanma ölçümleri dönen bir indüktif manyetometre ile elde edilmiştir. Örneğin büyük bir kısmı cam alttaştan oluştuğu için mıknatıslanmada diyamanyetik katkı görülmektedir. Ayrıca oda sıcaklığında elde edilen histerisiz eğrisi aynı sıcaklıktaki tek kristal örneklerin histerisiz eğrileri ile karşılaştırıldığında, polikristal örneğin histerisiz eğrisinin daha geniş olduğu gözlemlenmektedir. Yani oda sıcaklığı koersif

alan değeri daha büyüktür. Histerisiz eğrisinin genel şekli de polikristal örneklerde beklenen bir davranış sergilemektedir. Bu örnekte de ferromanyetik histerisiz eğrisinin gözlemlenmesi, nanoparçacıklardan oluşan bir tabakanın (extrinsik fazının) oluştuğunu göstermektedir.

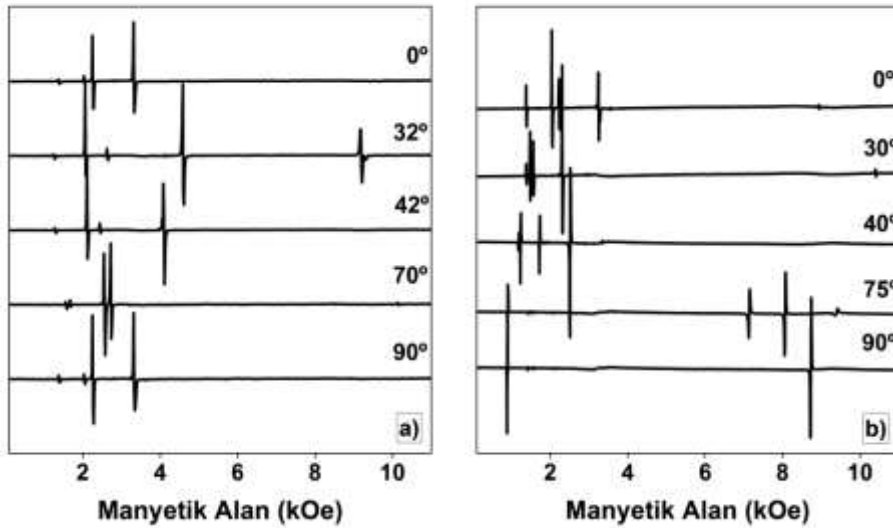
3.2 EPR ve FMR Ölçümleri

3.2.1 Tavlanmış örnekler

Aşılmalı ve tavlanmış (100) ile (001) TiO_2 rutil tek kristallerinin EPR spektrumları kaydedilmiştir. (100) TiO_2 rutil tek kristali için; ölçümler statik manyetik alanın (100) düzleminde (düzlem içi geometri) döndürülmesi ve statik manyetik alanın (001) düzleminde döndürülmesi (düzlem dışı geometri) olmak üzere iki dönme düzleminde gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde, (001) TiO_2 rutil tek kristalinin de (001) düzlem içi geometride ve (100) düzlem dışı geometride açığa bağlı spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 3 ve Şekil 4'de her iki tek kristal için düzlem içi ve düzlem dışı geometride farklı açılarda kaydedilen EPR spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 3. Fe^+ aşılmalı (100) TiO_2 tek kristal düzlemine sahip örneğin a) düzlem içi geometri, b) düzlem dışı geometride, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumları

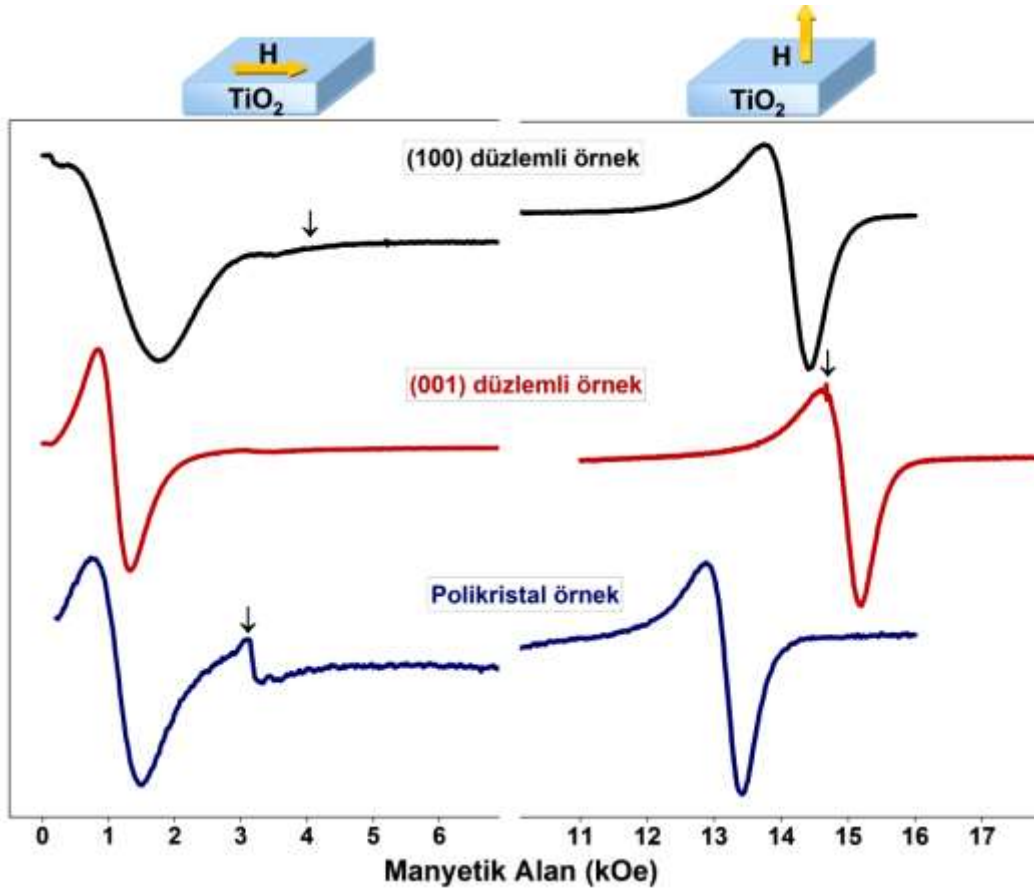


Şekil 4. Fe^+ aşılmalı (001) TiO_2 tek kristal düzlemine sahip örneğin a) düzlem içi geometri, b) düzlem dışı geometride, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumları

(100) ile (001) TiO_2 tek kristallerinin EPR spektrumları incelendiğinde, Fe^+ iyonları ile aşılansmış ve tavlansmış TiO_2 rutil kristallerde oda sıcaklığında herhangi bir ferromanyetik davranış gözlemlenmemiştir. Oda sıcaklığında yüksek anizotropi gösteren EPR spektrumlarının ise üç değerlikli seyreltik paramanyetik demir (Fe^{+3}) ($L=0$, $S=5/2$) iyonlarına ait çoklu pikler olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda (950°C) tavlansan demir aşılansmış numunelerde açısıl bağımlılığı olan Fe^{+3} EPR sinyalinin gözlemlenmesinin nedeni, tavlama işleminin uygulanmasından sonra aşılansmış demirin rutil yüzeyden tüm kristal içine nüfuz ederek örgüdeki Ti^{+4} pozisyonlarının yerine oturmasıdır [35].

3.2.2 Tavlansmamış örnekler

(100) ve (001) TiO_2 rutil tek kristal düzlemlerine sahip örnekler oda sıcaklığında Fe^+ iyonları ile aşılandıktan sonra, örneklerin diğer bir kısmına herhangi bir tavlama işlemi uygulanmamıştır. Tavlama yapılmayan (100) ve (001) TiO_2 rutil tek kristal düzlemlerine sahip örnekler ile polikristal örneğin düzlem içi geometri ve düzlem dışı geometride döndürülmesiyle ESR spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 5’de her iki tek kristal ve polikristal örnekler için kaydedilen ESR spektrumları görülmektedir.

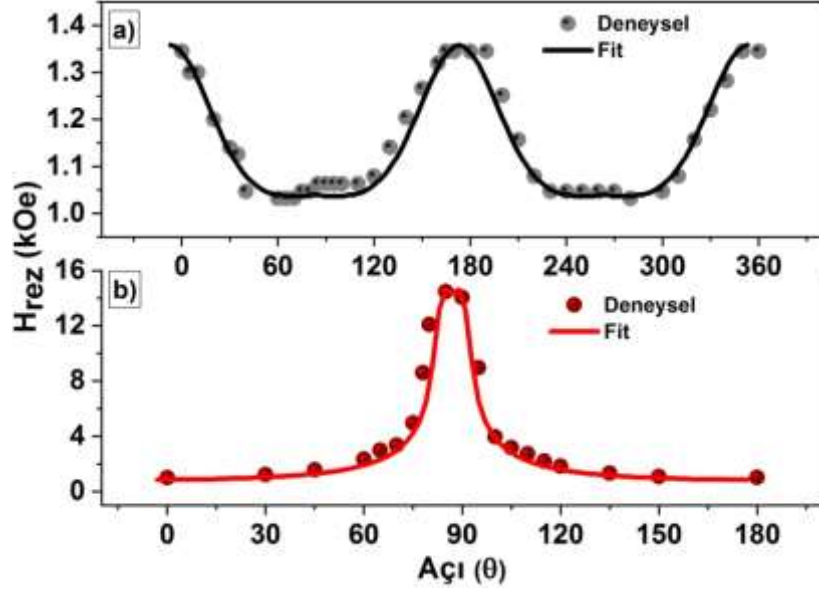


Şekil 5. Fe^+ aşılansmış (100) ve (001) TiO_2 tek kristal düzlemlerine sahip örnekler ile polikristal örneğin oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumları

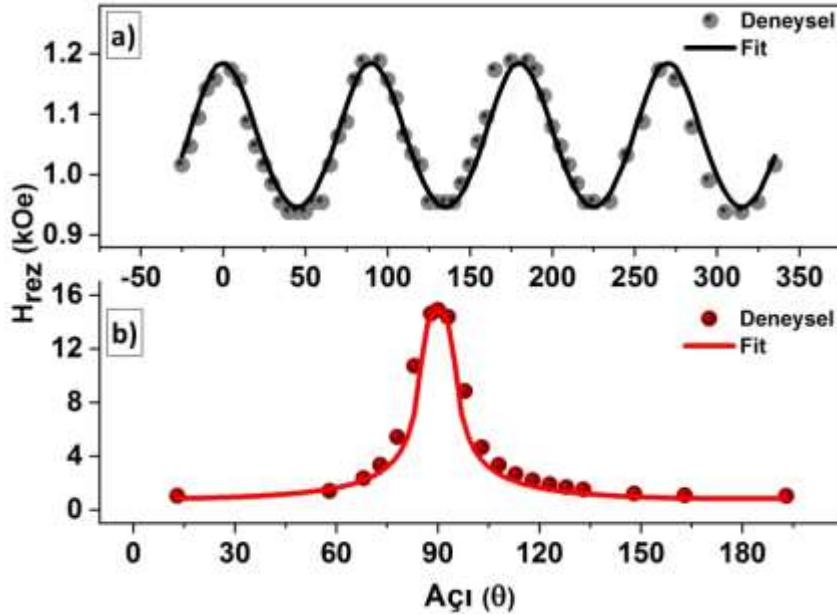
Spektrumlar incelendiğinde, Fe^+ iyonu ile aşılansan (100) ile (001) düzlemlili tek kristal ve polikristal örneklerde dar ve keskin EPR piklerinin yanında açısıl bağımlılığı olan geniş ve şiddetli ferromanyetik rezonans sinyali görülmektedir. Aşılama sonucunda oluşun ferromanyetizmanın sebebi iki farklı modelle açıklansabilir. Birincisi; intrinsik manyetizma olarak bilinen, yani Fe iyonlarının Ti sitelere yerleşmesiyle serbest elektron ya da oksijen kusurlar üzerinde tuzaklanmış (trapped) elektronlardan dolaylı değış-tokuş etkileşmesinin olması sonucu *seyreltilmiş manyetik oksit* malzeme oluşumu. İkincisi; extrinsic ferromanyetizma olarak bilinen, yani demir atomlarının kümelenerek metal (metal-oksit) nanoparçacık oluşturması ve bu nanoparçacıkların birbirleriyle manyetik dipol-dipol etkileşmesi sonucu serbest ya da oksijen kusurlarında lokalize elektronlar aracılığıyla değış-tokuş etkileşmeye girerek neredeyse sürekli bir manyetik tabaka davranışı göstermesi. Teoride her iki faz yüksek mıknatıslanma ve

anizotropiye sahip olmasına rağmen birçok deneysel çalışmada yüksek anizotropi ve mıknatıslanma değerleri daha çok extrinsic fazı işaret etmektedir [16, 33]

Benzer çalışmalarda, kobalt (Co), demir (Fe) ve nikel (Ni) iyonları ile aşıl原因an tek kristal TiO_2 malzemelerde manyetik anizotropinin varlığı gözlemlenmiştir [29, 37-41]. Çoğu durumda, bu geçiş elementleri (3d iyonları) ile aşıl原因an TiO_2 'nin düzlem içi manyetik anizotropisinin sebebi, bu metal iyonların kümeleşmesi gösterilmektedir [39, 41, 42]. Düzlem içi manyetik anizotropi, nano yapıların rutil matrisin kristal yapısı ile tutarlı bir şekilde büyümesinden kaynaklanmaktadır. ^{57}Fe -aşıl原因mış TiO_2 rutil numunelerinin oda sıcaklığında yapılan Mössbauer spektroskopisi (CEMS) ölçümleri, aşıl原因an numunelerdeki demirin büyük bir kısmının (yaklaşık %70) α -demir fazında olduğunu göstermektedir [43]. Dolayısıyla, rutil TiO_2 kristalinde gözlemlenen ferromanyetizmanın sebebi yüksek doz oranında demir iyon aşıl原因asıdır.



Şekil 6. Fe^+ aşıl原因mış (100) düzlemlili TiO_2 tek kristal örneğinin a) düzlem içi geometri, b) düzlem dışı geometride gözlemlenen ESR spektrumlarının rezonans alanlarının açısali bağımlılığı ve fit eğrileri



Şekil 7. Fe^+ aşıl原因mış (001) düzlemlili TiO_2 tek kristal örneğinin a) düzlem içi geometri, b) düzlem dışı geometride gözlemlenen ESR spektrumlarının rezonans alanlarının açısali bağımlılığı ve fit eğrileri

Şekil 6’da ve Şekil 7’de Fe⁺ aşılansmış (100) ve (001) düzlemleri TiO₂ tek kristal örneklerin düzlem içi ve düzlem dışı geometride kaydedilen ESR spektrumlarının rezonans alanlarının açısal bağımlılıkları ve fit eğrileri görülmektedir. Rezonans alanlarının açısal bağımlılığı incelendiğinde, düzlem içi geometride (001) TiO₂ tek kristalinde dört katlı manyetokristal anizotropinin oluştuğu görülürken, (100) TiO₂ tek kristalinde eksensel simetriye sahip iki katlı manyetokristal anizotropinin varlığı görülmektedir. Düzlem dışı geometride ise her iki örnek için yüksek anizotropi gözlemlenmiştir. Fe⁺ aşılansmış polikristal TiO₂ örneklerde ise, Şekil 5.’de görüldüğü gibi düzlem dışı anizotropi görülmesine rağmen düzlem içi yapılan FMR ölçümlerinde herhangi bir anizotropi gözlemlenmemiştir.

Şekil 6’da ve Şekil 7’de görülen deneysel veriler teorik bir modele [44] dayandırılan özel bir bilgisayar programı ile fit edilerek düzlem iç ve düzlem dışı manyetik anizotropi parametreleri belirlenmiştir. Deneysel verilerin fit edilmesinde kullanılan teorik modelde aşağıda verilen serbest enerji denklemi kullanılmıştır.

$$E_T = -M \cdot H + (2\pi M_0^2 \cos^2 \theta) + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) + K_u \sin^2 \theta \cos^2(\phi)$$

Bu denklemde; birinci terim dış DC manyetik alandaki Zeeman enerji terimi, ikinci terim tek eksenli anizotropiyi içeren demanyetizasyon enerji terimi, üçüncü terim kübik anizotropi enerji terimi ve son terim eksensel anizotropi enerji terimidir. Burada M, mıknatıslanma vektörünü; M₀, doyum mıknatıslanmayı; K₁, kübik anizotropi sabitini; α₁, α₂, α₃, mıknatıslanma vektörünün doğrultma kosinüslerini; K_u, eksensel anizotropi sabitini; θ, φ, küresel koordinat sistemindeki açıları ifade etmektedir. Deneysel verileri fit etmek için kullanılan bilgisayar programında K₁ ve K₂ parametreleri yerine, H₁ = K₁/M₀ ve H_u = K_u/M₀ olarak tanımlanan anizotropik alan parametreleri kullanılmıştır. Elde edilen fit değerleri Tablo 1.’de yer almaktadır.

Tablo 1. Fe⁺ aşılansmış (100) düzlemleri TiO₂ tek kristal ve (001) düzlemleri TiO₂ tek kristal örneklerin FMR spektrumlarının rezonans alanlarının açısal bağımlılığının teorik modelle elde edilen manyetik anizotropi parametreleri (w/γ: spektrometrenin rezonans alanı, M_{eff}: etkin mıknatıslanma değeri, H₁: kübik anizotropi alan sabiti, H_u: eksensel anizotropi alan sabiti)

	(100) Düzlemleri Örnek	(001) Düzlemleri Örnek
w/γ (Oe)	3750	3650
M _{eff} (Oe)	895	920
H ₁ (Oe)	25	65
H _u (Oe)	85	0

Çalışmadaki örnek sisteminde ferromanyetik rezonans sinyalleri, yüzeyin hemen altında aşılama ve tavlama sonucunda oluşan ve birbirleriyle etkileşerek ferromanyetik düzen oluşturan manyetik nanoparçacıklardan kaynaklanmaktadır [31, 32, 45]. Bu ferromanyetik davranış, Şekil 5’de görülen ferromanyetik rezonans sinyalleri ile Şekil 1. ve Şekil 2.’de görülen manyetik histerisiz eğrilerinin oluşumunda da açıkça ortaya çıkmaktadır. Ancak nanoparçacıklardan oluşan neredeyse sürekli bir manyetik tabaka, tam olarak sürekli bir manyetik faz tabakasına eşdeğer bir sistem değildir. Bu tip parçacıklı filmlerde aslında nanoparçacıkların ortalama şekilleri ve anizotropi yönleri çok etkili olmaktadır. Bundan dolayı FMR sinyalinin analizinde sadece etkin mıknatıslanma, etkin g-faktörü ve etkin anizotropi parametreleri elde edilir [45]. Bunlarında bulk manyetik malzeme parametrelerinden farklı çıkmasının nedeni, incelenen sistemdeki nanoparçacıkların ortalama şekillerinin küresel şekilden farklı olması ya da parçacıkların belirli büyüme yönlerini tercih etmelerinden dolayı kristal anizotropinin katkısının ortaya çıkmasıdır. Genellikle nanoparçacıkların anizotropisinde, parçacıkların şekli veya kristallığıne bağlı olarak etkin mıknatıslanma ve g-faktörü değerleri elde edilir. Rastgele yönelimli tanecik gruplarında ise bu katkı sıfır kabul edilmektedir [34]. Fe⁺ aşılansmış TiO₂ tek kristal örneklerinin g faktörlerinin ~1.8 yakın çıkması, uzanmış şekillere sahip ve uzun eksenleri altaş düzlemine paralel fakat düzlem içinde rastgele yönelmiş nanoparçacık oluşumunu göstermektedir.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, Fe⁺ iyonları aşılansmış (100) ve (001) düzlemleri TiO₂ tek kristaller ile polikristal örneklerin manyetik özellikleri EPR, FMR ve VSM yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Fe⁺ iyonları ile aşılansmış TiO₂ rutil tek ve polikristal örneklerde oda sıcaklığında çok zayıf, dar ve keskin ESR piklerinin yanında açısız bağımlılığı olan geniş ve şiddetli ferromanyetik rezonans sinyali gözlenirken, Fe⁺ iyonları ile aşılansmış ve tavlansmış örneklerde ise herhangi bir ferromanyetik davranış gözlemlenmemiştir. Ayrıca tek kristal örneklerden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırma amaçlı yine aynı doz Fe⁺ iyonlarıyla aşılansmış cam alttaş üzerine büyütülen ~60 nm kalınlığındaki polikristal TiO₂ ince filme ait sonuçlar da tartışılmıştır. Polikristal örnekte ise tek kristal örneklere göre hem VSM hem de FMR ölçümlerinde daha düşük mıknatıslanmaya sahip ferromanyetik davranış gözlemlenmiştir.

Çalışmadaki tavlansmamış örneklerde gözlemlenen ferromanyetizmanın sebebi, oda sıcaklığında yapılan Fe⁺ aşılması sonucunda TiO₂ yüzeyinin altında birbiriyle sıkı bağlanmış nanoparçacıklardan oluşan manyetik bir tabakanın meydana gelmesidir. Ayrıca, (001) düzlemleri örnekte (100) düzlemleri örneğe göre bir miktar daha yüksek mıknatıslanma ve daha kübik anizotropiye has özellikler gözlemlenmiştir. Aşılansmış ve tavlansmış (100) ile (001) TiO₂ rutil tek kristallerinin EPR spektrumları ise üç değerlikli seyreltik paramanyetik demir (Fe⁺³) iyonlarının varlığını göstermektedir. Elde edilen ESR spektrumlarının parametreleri, Fe⁺³ iyonlarının TiO₂ tek kristalinin içinde Fe⁺⁴ pozisyonlara yerleştiğini göstermektedir. Fe⁺ iyonları ile aşılansmış ve tavlansmamış (100) düzlemleri TiO₂ örneklerde iki katlı düzlem içi anizotropi gözlenirken, (001) düzlemleri TiO₂ örneklerde ise dört katlı düzlem içi anizotropi görülmektedir. Bu durum, tek kristal TiO₂ matrisi içinde bulunan demir nanoparçacıklarının TiO₂ tetragonal yapısı ile uyumlu bir şekilde büyüdüğünü göstermektedir. Böylece aşılama yöntemi kullanılarak TiO₂ tek kristal alttaşlar üzerinde yapıya göre özel olarak yönlendirilmiş demir nanoparçacıklarının büyütülebilir olduğu gösterilmiştir.

Teşekkür

Çalışmada değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Bulat Rameev, Dr. Öğr. Üyesi Sinan Kazan ve Dr. Öğr. Üyesi Cengiz Okay'a; kullanılan örneklerin aşılansması için laboratuvar olanaklarını sunan Prof. Dr. Rustam I. Khaibullin'e ve laboratuvar desteğinden dolayı Gebze Teknik Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Yazarların Katkısı

Makalede tüm katkı şahsıma aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Zerentürk A., Açıköz M., Kazan S., Yıldız F., Aktaş B., Khaibullin R.I., Rameev B. 2017. Low Temperature EPR Investigation of Co²⁺ Ion Doped into Rutile TiO₂ Single Crystal: Experiments and Simulations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 423: 145-151.
- [2] Joshi S.R., Padmanabhan B., Chanda A., Ojha S., Kanjilal D., Varma S. 2017. Complex Damage Distribution Behaviour in Cobalt Implanted Rutile TiO₂ (110) Lattice. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 410: 114-121.
- [3] Wu S.Y., Zheng W.C. 2002. Studies of EPR g-Factors on Rutile (TiO₂) with Co²⁺ Ion. *Z. Naturforsch*, 57a: 45-48.

- [4] Li H., Zhang Y., Wang S., Wu Q., Liu C. 2009. Study on Nanomagnets Supported TiO₂ Photocatalysts Prepared by a Sol-gel Process in Reverse Microemulsion Combining with Solvent-Thermal Technique. *J. Hazard Mater*, 30, 169 (1-3): 1045-1053.
- [5] Liao D. L., Liao B.Q. 2007. Shape, Size and Photocatalytic Activity Control of TiO₂ Nanoparticles with Surfactants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187 (2-3): 363-369.
- [6] O'Regan B., Gratzel M. 1991. A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, 353: 737-740.
- [7] Joshi S.R., Padmanabhan B., Chanda A., Mishra I., Malik V.K., Mishra N.C., Kanjilal D., Varma S. 2016. Optical Studies of Cobalt Implanted Rutile TiO₂ (110) surface. *Applied Surface Science*, 387: 938-943.
- [8] Ghosh A.K., Maruska H.P. 1977. Photoelectrolysis of Water in Sunlight with Sensitized Semiconductor Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 124 (10): 1516-1522.
- [9] Pickett M.D., Medeiros-Ribeiro G., Williams R.S. 2013. A Scalable Neuristor Built with Mott Memristors. *Nat. Mater.*, 12: 114-117.
- [10] Chua L.O. 1971. Memristor-The Missing Circuit Element, *IEEE Transactions on Circuit Theory*, CT-18 (5): 507-519.
- [11] Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. 2008. The Missing Memristor Found. *Nature*, 453: 80-83.
- [12] Campbell S.A., Kim H.-S., Gilmer D.C., He B., Ma T., Gladfelter W.L. 1999. Titanium Dioxide (TiO₂)-based Gate Insulators. *Ibm Journal of Research and Development*, 43 (3): 383-392.
- [13] Ohno H. 1999. Properties of Ferromagnetic III-V Semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200 (1-3): 110-129.
- [14] Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J., Ferrand D. 2000. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, 287 (5455): 1019-1022.
- [15] Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., Hasegawa T., Fukumura T., Kawasaki M., Ahmet P., Chikyow T., Koshihara S., Koinuma H. 2001. Room-temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-doped Titanium Dioxide. *Science*, 291 (5505): 854-856.
- [16] Okay C., Vakhitov I.R., Valeev V.F., Khaibullin R.I., Rameev B. 2017. Magnetic Resonance Study of Fe-implanted TiO₂ Rutile. *Appl. Magn. Reson.*, 48: 347-360.
- [17] Akdogan N., Nefedov A., Zabel H., Westerholt K., Becker H.-W, Somsen C., Gok S., Bashir A., Khaibullin R., Tagirov L. 2009. High-temperature Ferromagnetism in Co-implanted TiO₂ Rutile. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42 (11): 115005.
- [18] Rameev B., Okay C., Yildiz F., Khaibullin R.I., Popok V.N., Aktas B. 2004. Ferromagnetic Resonance Investigations of Cobalt-implanted Polyimides. *Journal of Magnetism And Magnetic Materials*, 278 (1-2): 164-171.
- [19] Mikaizade F., Maksutoglu M., Khaibullin R.I., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Aliyeva V.B., Mammadov T.G. 2016. Magnetodielectric Effects in Co-implanted TiInS₂ and TiGaSe₂ Crystals. *Phase Transitions*, 89 (6): 568-577.
- [20] Khalitov N.I., Khaibullin R.I., Valeev V.F., Dulov E.N., Ivoilov N.G., Tagirov L.R., Kazan S., Sale A.G., Mikailzade F.A. 2012. Structural and Magnetic Studies of Co and Fe Implanted BaTiO₃ Crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 272: 104-107.
- [21] Guskos N., Glenis S., Zolnierkiewicz G., Guskos A., Typek J., Berczynski P., Dolat D., Mozia S., Morawski A.W. 2015. Magnetic Properties of Co-modified Fe, N-TiO₂ Nanocomposites. *Open Physics*, 13: 78-82.
- [22] Errico L.A., Rentería M., Weissmann M. 2005. Theoretical Study of Magnetism in Transition Metal-Doped TiO₂ and TiO_{2-δ}. *Physical Review B*, 72: 184425.
- [23] Geng W.T., Kim Kwang S. 2003. Structural, Electronic, and Magnetic Properties of a Ferromagnetic Semiconductor: Co-doped TiO₂ rutile. *Physical Review B*, 68: 125203.
- [24] Xiang B.X., Jiao Y., Guan J., Wang L. 2015. Ion Implantation Induced Blistering of Rutile Single Crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 354: 255-258.
- [25] Huo-Ping Z., Nan-Nan X., Gong-Ping L., Tian-Jing L., Xing-xin G., Jing-Sheng C. 2013. The Magnetic Properties and Microscopic Structural of a Ferromagnetic Semiconductor: Rutile TiO₂ Single Crystals Implanted with Cobalt Ions. *Surface&Coating Technology*, 229: 109-111.
- [26] Kittel C. 1996. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley Yayınları, 487s. New York.

- [27] Weil, J.A., Bolton, J.R. 2007. *Electron Paramagnetic Resonance*. Wiley Yayınları, 36s. Kanada.
- [28] Poole C.P., Horacio Jr., Farach A. 1986. *Theory of Magnetic Resonance*, Wiley Yayınları, 138s. Kanada.
- [29] Yıldız F., Rameev B., Khaibullin R., Tagirov L., Özdemir M. Aktas B. 2004. Giant Room Temperature Ferromagnetism in Rutile TiO₂ Implanted by Co. *Physica Status Solidi C*, 1 (12): 3319-3323.
- [30] Kazan S., Mikailzade F.A., Şale A.G., Maksutoğlu M., Acikgoz M. 2010. Magnetic Properties of Co-implanted BaTiO₃ Perovskite Crystal. *Physical Review B*, 82: 054402.
- [31] Dubowik J. 1996. Shape Anisotropy of Magnetic Heterostructures. *Physical Review B*, 54 (2): 1088-1091.
- [32] Kakazei G.N., Kravets A.F., Lesnik N.A., Pereira de Azevedo M.M., Pogorelov Y.G., Sousa J.B. 1999. Ferromagnetic Resonance in Granular Thin Films. *Journal of Applied Physics*, 85 (8): 5654-5656.
- [33] Okay C., Rameev B.Z., Khaibullin R.I., Okutan M., Yıldız F., Popok V.N., Aktas B. 2006. Ferromagnetic Resonance Study of Iron Implanted PET Foils. *Phys. Stat. Sol.*, 203 (7): 1525-1532.
- [34] Rameev B., Okay C., Yıldız F., Khaibullin R.I., Popok V.N., Aktas B. 2004. Ferromagnetic Resonance Investigations of Cobalt-implanted Polyimides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 278: 164-171.
- [35] Khaibullin R.I., Tagirov L.R., Rameev B.Z., Ibragimov Sh.Z., Yıldız F., Aktas B. 2004. High Curie-temperature Ferromagnetism in Cobalt-implanted Single-crystalline Rutile. *J. Phys. Condens. Matter*, 16: L443-L449.
- [36] Ay F., Rameev B.Z., Basaran A.C., Kupriyanova G.S., Goikhman A.Y., Aktaş B. 2017. Magnetic Properties of Fe/Ni and Fe/Co Multilayer Thin Films. *Appl. Magn. Reson.*, 48: 85-99.
- [37] Akdoğan N., Rameev B.Z., Dorosinsky L., Sozeri H., Khaibullin R.I., Aktas B., Tagirov L.R., Westphalen A., Zabel H. 2005. Anisotropy of Ferromagnetism in Co-implanted Rutile. *J. Phys. Condens. Matter*, 17: L359-L366.
- [38] Cruz M.M., Silva R.C., Pinto J.V., Borges R.P., Franco N., Casaca A. 2013. Formation of Oriented Nickel Aggregates in Rutile Single Crystals by Ni Implantation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 340: 102-108.
- [39] Khaibullin R.I., Ibragimov Sh.Z., Tagirov L.R., Popok V.N., Khaibullin I.B. 2007. Formation of Anisotropic Ferromagnetic Response in Rutile (TiO₂) Implanted with Cobalts Ions, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 257 (1-2): 369-373.
- [40] Okay C., Rameev B.Z., Guler S., Khaibullin R.I., Khakimova R.R., Osin Y.N., Akdoğan N., Gumarov A.I., Nefedov A., Zabel H., Aktas B. 2011. Optical and Magnetic Properties of Ni-Implanted and Post-annealed ZnO Thin Films, *Appl. Phys. A*, 104 (2): 667-675.
- [41] Zhou S., Talut G., Potzger K., Shalimov A., Grenzer J., Skorupa W., Helm, Fassbender J., Cizmar E., Zvyagin S.A., Wosnitza J. 2008. Crystallographically Oriented Fe Nanocrystals Formed in Fe-Implanted TiO₂. *Journal of Applied Physics*, 103: 083907.
- [42] Dulov E.N., Ivoilov N.G., Khripunov D.M., Tagirov L.R., Khaibullin R.I., Valev V.F., Nuzhdin V.I. 2009. Mössbauer Study of The Magnetic Phase Composition of Single-crystalline Rutile (TiO₂) Implanted with Iron Ions. *Technical Physics Letters*, 35(6): 483-486.
- [43] Guler S., Rameev B., Khaibullin R.I., Bayrakdar H., Aktas B. 2006. EPR Study of Paramagnetic Fe³⁺ Centers in Iron-implanted TiO₂ Rutile. *Phys. Status Solidi A*, 203 (7): 1533-1538.
- [44] Aktaş B., Heinrich B., Woltersdorf G., Urban R., Tagirov L.R., Yıldız F., Özdoğan K., Özdemir M., Yalçın O., Rameev Z. 2007. Magnetic Anisotropies in Ultrathin Films Grown on The Surface Reconstructed GaAs Substrate, 102: 013912.
- [45] Netzelmann U. 1990. Ferromagnetic Resonance of Particulate Magnetic Recording Tapes. *Journal of Applied Physics*, 68 (4): 1800-1807.