

**T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**FARKLI ÇÖZÜCÜLER VE FARKLI KAPLAMA
KALINLIKLARININ, SOL-JEL YÖNTEMİ İLE
ÜRETİLEN Er KATKILI ZnO TABANLI
YARIİLETKEN NANO İNCE FİLMLEİNİN
YAPISAL, ELEKTRİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE ETKİSİ**

Zeynep Banu HACIOĞLU

Danışman: Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

KASTAMONU – 2018

**T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI ÇÖZÜCÜLER VE FARKLI KAPLAMA
KALINLIKLARININ, SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN Er
KATKILI ZnO TABANLI YARIİLETKEN NANO İNCE
FİLMLEİNİN YAPISAL, ELEKTRİK VE OPTİK
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

Zeynep Banu HACIOĞLU

**Danışman
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK
Doç. Dr. Serap SAFRAN
Dr. Öğr. Üyesi Elif AŞIKUZUN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

KASTAMONU – 2018

TEZ ONAYI

Zeynep Banu HACIOĞLU tarafından hazırlanan " **Farklı Çözücüler Ve Farklı Kaplama Kalınlıklarının, Sol-Jel Yöntemi İle Üretilen Er Katkılı ZnO Tabanlı Yarıiletken Nano İnce Filmlerinin Yapısal, Elektrik Ve Optik Özellikleri Üzerine Etkisi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK Kastamonu Üniversitesi
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Derap SAFRAN Ankara Üniversitesi
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Elif AŞIKUZUN Kastamonu Üniversitesi

29/06/2018

Enstitü Müdür V. Doç Dr. Mehmet Altan KURNAZ

TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı bildirir ve taahhüt ederim.

Zeynep Banu HACIOĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans

FARKLI ÇÖZÜCÜLER VE FARKLI KAPLAMA KALINLIKLARININ, SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN Er KATKILI ZnO TABANLI YARIİLETKEN NANO İNCE FİMLERİNİN YAPISAL, ELEKTRİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Zeynep Banu HACIOĞLU
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK

Yaptığımız çalışmada, nano boyutlu malzemelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan yöntem olan sol-gel yöntemi ile daldırılarak kaplama sistemi kullanılarak Er (Erbiyum) katkılı ZnO tabanlı yarıiletken nano ince filmler üretilmiştir. $Zn_{1-x}Er_xO$ sistemli ince filmler farklı çözücüler kullanılarak farklı kaplama kalınlıklarında hazırlanmıştır. Yapılan katkılanmanın ve film kalınlığının yapısal, elektrik ve optik özellikleri üzerine etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Karşılaştırma yapmak için aynı şartlarda katkısız numune de üretilmiştir. Üretilen yarıiletken nano ince filmlerin faz analizi ve örgü parametrelerinin belirlenmesi için X ışınları kırınımı analizi (XRD), mikroyapı incelemeleri için ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri yapılmıştır. Elektriksel özelliklerini belirlemek için özdirenç, optik özelliklerini belirlemek için ise geçirgenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnO, ince film, sol-gel metodu, yarıiletken

2018, 47 sayfa

Bilim Kodu : 201

ABSTRACT

Master Thesis

THE EFFECT OF DIFFERENT SOLVENT AND THICKNESS ON THE STRUCTURAL, ELECTRIC AND OPTIC PROPERTIES OF Er DOPED ZnO BASED SEMICONDUCTOR NANO THIN FILMS PRODUCED BY SOL-GEL METHOD

Zeynep Banu HACIOĞLU
Kastamonu University
Institute of Science and Technology
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK

In this study, *Er* doped *ZnO* based semiconducting nano thin films are produced by the sol-gel method using dip coating method is the most widely used method for preparing nano size materials. $Zn_{1-x}Er_xO$ thin films are prepared different coating thickness using different solvent. The effect of the *Er* doping and film thickness on structural, electric and optic properties of the *ZnO* semiconducting nano thin films is investigated in detail. For comparison, undoped sample is prepared in the same conditions. *X*-ray diffraction analysis (*XRD*) is used to determine phase analysis and lattice parameters of the semiconducting thin films and scanning electron microscope (*SEM*) measurements are made for microstructure properties. The resistivity measurement for electrical properties and transmittance measurement for optic properties are carried out.

Keywords: ZnO, thin film, sol-gel method, semiconductor

2018, 47 pages

Science Code: 201

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım süresince her zaman değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, gerekli olanakların sağlanmasında her türlü desteği veren saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Özgür ÖZTÜRK 'e çok teşekkür ederim.

Çalıőmalarımda bilgi birikimi ve önerileri ile beni yönlendiren desteğini fazlasıyla hissettiğim Sayın Dr. Öğr. Üyesi Elif AŞIKUZUN 'a çok teşekkür ederim.

Varlıkları her Őeye bedel saygı değer Annem' e ve Babam' a, Sevgili EŐim 'e ve arada annesiz zamanlar geçirmek zorunda kalan Oęlum' a teőekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamında üretilen numunelerin temini ve yapılan analizler için fon desteğinin sağlanması noktasında KÜ-BAP-05/2015-12 projesi ile desteklerinden dolayı Kastamonu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetimi Koordinatörlüęü' ne ve Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı' na teşekkür ederim.

Zeynep Banu HACIOğLU
Kastamonu, Haziran 2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
TABLOLAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. ÇinkoOksit (ZnO)' in Kristal Yapı ve Temel Özellikleri	2
1.2. Erbiyum Elementi' nin Yapısal Özellikleri.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Yarıiletkenler ve Genel Özellikleri	4
2.2. Kristal Yapılar	5
2.3. Miller İndisleri	7
2.4. Kristallarda Dalga Kırınımı.....	8
2.5. Bragg Yasası	8
3. KULLANILAN CİHAZLAR.....	9
3.1. Toz Kırınım Difraktometresi (XRD)	10
3.2. UV-VIS Spektrometresi	11
3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	11
4. MATERYAL VE YÖNTEM	12
4.1. Sol-Jel Yöntemi.....	12
4.2. Sol-Jel Daldırma Yöntemi.....	14
5. ANALİZ VE BULGULAR.....	15
5.1. Er Katıklı ZnO Nano İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi	17
5.1.1. Farklı Kompozisyonlarda (x=0.0, 0.01, 0.03 ve 0.05) 10 Dip Kaplanan ZnErO İnce Filmlerine Ait XRD Analizleri.....	18
5.1.2. Farklı Kompozisyonlarda (x=0.0, 0.01, 0.03 ve 0.05) 15 Dip Kaplanan ZnErO İnce Filmlerine Ait XRD Analizleri.....	19

5.1.3. Farklı Kompozisyonlarda ($x=0.0, 0.01, 0.03$ ve 0.05) 20 Dip Kaplanan ZnErO İnce Filmlerine Ait XRD Analizleri.....	20
5.1.4. Farklı Diplerde Kaplanan ZnErO İnce Filmlerinin XRD Verilerinin Kıyaslanması.....	21
5.2. SEM Analizleri.....	22
5.3. Er Katıklı ZnO Nano İnce Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi	29
5.3.1. Elektriksel Özdirenç (ρ -T) Ölçümleri.....	32
5.4. Er Katıklı ZnO Nano İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi	36
6. SONUÇ	40
KAYNAKLAR	41

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

cm	Santimetre
ZnO	Çinko Oksit
e	Elektron Yükü
E	Elektrik Alan
Ea	Aktivasyon Enerjisi
Eg	Enerji Bant Aralığı
Er	Erbiyum
eV	Elektron volt
g	Gram
H	Hidrojen
K	Kelvin
l	Film uzunluğu
ml	Mililitre
nm	Nanometre
O	Oksijen
P	Fosfor
R	Direnç
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
T	Geçirgenlik
Zn	Çinko
ZnErO	ÇinkoErbiyumOksit
q	Yük
ρ	Özdirenç
σ	İletkenlik
Ω	Ohm
Å	Angström
MEA	Monoethanolamin,
DEA	Diethanolamin
TEA	Triethanolamin
λ	Dalgaboyu
d	Atomik Düzlemler Arası Uzaklık
θ	Bragg Açısı
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. ZnO' in kristal yapısı	3
Şekil 1.2. Erbiyum Elementinin Kristal Yapısı.....	3
Şekil 2.1. a) Saf, b) n-tipi, c) p-tipi yarıiletkenler için enerji bant aralıkları	5
Şekil 2.2. a) n-tipi ve b) p-tipi yarıiletkenlerin bağ oluşumu	5
Şekil 2.3. Kristal kafes ve kristal meydana getiren bir birim hücre	5
Şekil 2.4. Kristal sistemlerin üç boyutlu çizimleri: a)Kübik, b)Tetragonal, c)Hekzagonal, d)Trigonal, e)Ortorombik, f)Monoklinik, g)Triklinik	7
Şekil 2.5. Bragg yasası	8
Şekil 3.1. Bruker D8 Advance model difraktometre	9
Şekil 3.2. Bir UV-VIS spektrometresinin şematik görünümü	10
Şekil 3.3. FEI marka Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu	11
Şekil 4.1. Sol- jel kaplama tekniği ile elde edilen malzeme türleri.....	12
Şekil 4.2. Nano ince filmler için daldırılmalı kaplama sistemi	14
Şekil 5.1. Katkısız ZnO ince filmlere ait XRD analizleri	16
Şekil 5.2. 10 dip kaplanan filmlere ait XRD analizleri	17
Şekil 5.3. 15 dip kaplanan filmlere ait XRD analizleri	19
Şekil 5.4. 20 dip kaplanan filmlere ait XRD analizleri	20
Şekil 5.5. Farklı diplerde kaplanan filmlere ait XRD analizleri	22
Şekil 5.6. Katkısız ZnO ince filmine ait farklı kaplama kalınlıklarındaki a) 10 dip, b) 15 dip ve c) 15 dip SEM görüntüleri	24
Şekil 5.7. Zn ₉₉ Er ₀₁ O ince filmine ait farklı kaplama kalınlıklarındaki a) 10 dip, b) 15 dip ve c) 15 dip SEM görüntüleri	25
Şekil 5.8. Zn ₉₉ Er ₀₃ O ince filmlerine ait farklı kaplama kalınlıklarındaki SEM görüntüleri.....	27
Şekil 5.9. Zn ₉₅ Er ₀₅ O ince filmlerine ait farklı kaplama kalınlıklarındaki SEM görüntüleri.....	28
Şekil 5.10. Kapalı devre kriyostat sistemi.....	29
Şekil 5.11. Elektriksel ölçümlerde kullanılan akım ve gerilim kaynakları	30
Şekil 5.12. Keitley 2400 akım kaynağı	30
Şekil 5.13. Katkısız ZnO ince filmlerine ait Özdirenç Sıcaklık değişimi	31
Şekil 5.14. a) 10 dip, b) 15 dip ve c) 20 dip Zn ₉₅ Er ₀₁ O ince filmine ait Özdirenç-Sıcaklık değişimi	32
Şekil 5.15. a) 10 dip, b) 15 dip ve c) 20 dip Zn ₉₉ Er ₀₁₃ O ince filmine ait Özdirenç-Sıcaklık değişimi	34
Şekil 5.16. a) 10 dip, b) 15 dip ve c) 20 dip Zn ₉₉ Er ₀₁₅ O ince filmine ait Özdirenç-Sıcaklık değişimi	35
Şekil 5.17. UV-Vis Spektrofotometre	37
Şekil 5.18. Katkısız ZnO ince filmine ait Geçirgenlik-Dalgaboyu değişimi	37
Şekil 5.19. Zn ₉₉ Er ₀₁ O ince filmine ait Geçirgenlik-Dalgaboyu değişimi.....	38
Şekil 5.20. Zn ₉₇ Er ₀₃ O ince filmine ait Geçirgenlik-Dalgaboyu değişimi.....	38
Şekil 5.21. Zn ₉₅ Er ₀₅ O ince filmine ait Geçirgenlik-Dalgaboyu değişimi.....	39

TABLULAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Kristal Sistemler	6
Tablo 5.1. 10 dip kaplanan numunelere ait <i>c</i> örgü parametreleri ve tanecik boyutları	18
Tablo 5.2. 15 dip kaplanan numunelere ait <i>c</i> örgü parametreleri ve tanecik boyutları	20
Tablo 5.3. 20 dip kaplanan numunelere ait <i>c</i> örgü parametreleri ve tanecik boyutları	21



1.GİRİŞ

Teknoloji ve bilim insanlar için hayatın ayrılmaz bir parçasıdır. Bu bağlamda gelişen ve ilerleyen teknoloji hayata geçirebilmek için bilimi kullanmak gerekli ve yeterli şarttır. İnsanların yaşam normalleri çeşitlenip arttıkça yeni gereksinimler ortaya çıkmış ve bu gereksinimler yeni teknolojik arayışları da beraberinde getirmiştir. Gerçekleştirilen büyük atılımların çoğunluğunda, geliştirilen ürünlerde kullanılan malzemelerin önemi çok büyük olmuştur ve bu durum malzeme teknolojisinin doğuşunu sağlamıştır. Gün geçtikçe teknolojik cihazlara olan gereksinimlerin artmasıyla birlikte kullanılan malzemelerden beklenen özellikler de bir o kadar artmıştır. Kendini yenilemeyen, ihtiyaca cevap veremeyen malzemeler teknolojinin gerisinde kalıp yok olmaya mahkûmdur. Örnek verecek olursak yüksek ısıya dayanıklı ve sert olan cam ve seramiklerin erken çatlamaları

Yukarıda bahsettiğimiz gereksinimler ve eksiklerden yola çıkarak bilim insanları sürekli gelişen ve zamanın ihtiyaçlarına cevap verebilen teknolojik malzemeler üretebilme noktasındaki çalışmalarını oldukça ilerletmişlerdir. Farklı beklentiler nedeniyle üretilen malzemelerin bu beklentileri karşılayabilecek şekilde çeşitli olması gerekmektedir. Bu nedenle geliştirilen her yeni malzeme ve teknik büyük önem arz etmektedir.

Günümüz teknolojideki hızlı ilerlemeler kullanılacak malzemelerin özelliklerinde ve performanslarındaki beklentileride beraberinde artırmıştır. Klasik üretim metodlarıyla üretilmesi mümkün olmayan malzemelere (kaplama v.s.) olan ihtiyacın artması bu malzemelerin imalini mümkün kılmaya yönelik üretim yöntemleri bulmaya gereksinim duyulmaktadır. Bu gereksinimlerde bilim adamlarını yeni üretim metodları bulma geliştirme arayışına sokmuştur. Bunlardan bazıları:

- CVD
- Sol-Jel
- Polimer Pirolyzisi Yöntemleridir.

Üretilcek bazı ürünlerin kullanılacak olan başlangıç malzemelerinin

- Mikron altı boyutta olması
- Kimyasal yönü kontrol edilebilir
- Daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir olması istenilebilir.

İnce filmler kalınlığı 1 μm 'nin altında olan malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Günümüz teknolojisinde ise çeşitli olumlu özelliklerinden dolayı teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Örneğin, yarıiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında; hafızalı disklerde gibi daha pek çok teknolojik uygulamada ince filmler kullanılmaktadır (Horzum2005). İnce filmlerin boyutlarının diğer malzemelere oranla çok küçük olması elektronik devre tasarlamada kullanılmasını sağlar.

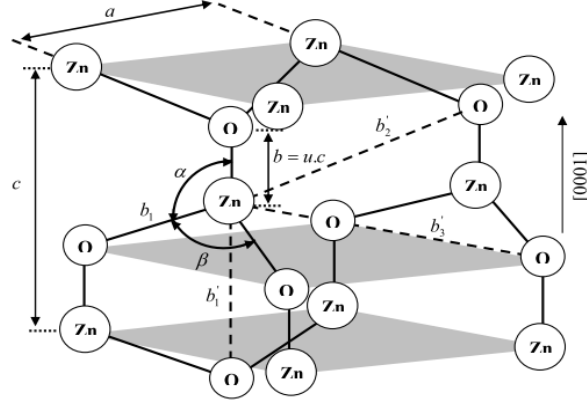
Fiziksel buhar depolama (PVD), kimyasal buhar depolama (CVD) (Ottoson and Carlsson 1966), sol-jel yöntemi, magnetron püskürtme (Pierson et al. 2003), vakumda buharlaştırma, elektrokimyasal tortulaşma (ECD), yüzeye iyon bombalama, hızlı termik işleme (RTP) ve kimyasal kaplama (Ristov et al 1685, Nair et al.1999) yöntemleri gibi pek çok yöntem kullanılarak ince film üretimi gerçekleştirilmektedir.

Sol-jel yöntemi nano boyutta malzeme üretmek için kullanışlı bir yöntemdir.Özetle sol-jel yönteminde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu yöntemle birçok seramik,cam malzeme üretilir.

1.1. ÇinkoOksit (ZnO)' in Kristal Yapı ve Temel Özellikleri

ZnO yarıiletkenleri günümüzde DMS olarak kullanılan en avantajlı yarıiletkenlerdir. Çinko oksit (ZnO) dejenere bir yarıiletkenidir ve geniş bir bant aralığına (3.3 eV), büyük eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) ve görünür bölgede transparan özelliğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı güneş pillerinde, düz panel ekranlarda ve diğer optoelektronik uygulamalarda geniş çapta kullanılması dikkat çekici bir konu olmasını sağlamıştır.

Zn ve O periyodik tablonun II. ve VI. grubuna ait elementlerdir. ZnO üç farklı kristal yapıdadır. Hekzagonal (wurtzite), kübik çinko sülfür ve kaya tuzudur. Wurtzite yapısı ortam koşullarında en kararlıdır. (Şekil 1.1).

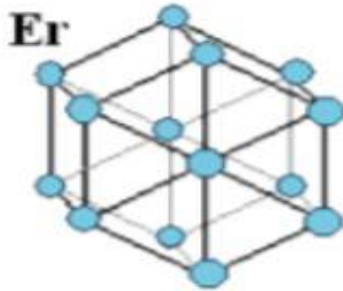


Şekil 1.1. ZnO' in kristal yapısı

Örgü sabitleri $a=3.25 \text{ \AA}$ ve $c=5.20 \text{ \AA}$ dur ve $c/a \sim 1.60$ değeri hekzagonal hücrenin ideal değerine ($c/a=1.633$) yakındır. ZnO genellikle n-tipi karaktere sahiptir.

1.2. Erbiyum Elementi' nin Yapısal Özellikleri

Erbiyum elementi periyodik tabloda Er simgesi ile lantanitler grubunda bulunmaktadır. Erbiyumun elektron dağılımı: $[\text{Xe}] 4f^{12}6s^2$ şeklindedir. Üç değerlikli bir element olan Er Şekil 1.2' de gösterildiği gibi hekzagonal kristal yapıda bulunmaktadır. Saf Er metali kolay şekillendirilebilir, yumuşak ve diğer lantanitlerden farklı olarak havada kararlı yani çok çabuk oksitlenmeden kalabilmektedir.



$$\begin{aligned} a &= b \neq c \\ \alpha &= \beta = 90^\circ \\ \gamma &= 120^\circ \end{aligned}$$

Şekil 1.2. Erbiyum Elementinin Kristal Yapısı

2. KURAMSAL TEMELLER

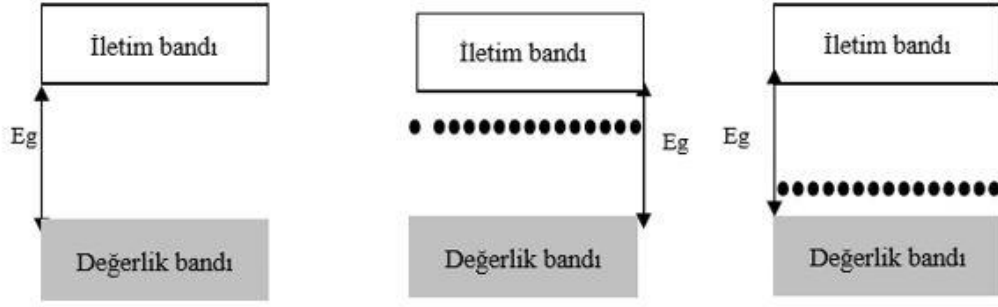
2.1.Yarıiletkenler ve Genel Özellikleri

Malzemeler elektrik iletkenliklerinden dolayı yalıtkanlar, metaller ve yarıiletkenler olmak üzere üç grupta incelenmektedir. Bu malzemeler arasındaki en büyük fark özdirençlerinden kaynaklanmaktadır. Yarıiletkenlerin özdirençleri sıcaklık ve yapılan katkılama ile önemli oranda değiştirilebilmektedir. Yarıiletkenlerin elektriksel olarak çeşitlendirilebilmesi elektronik aygıtlarda yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır.

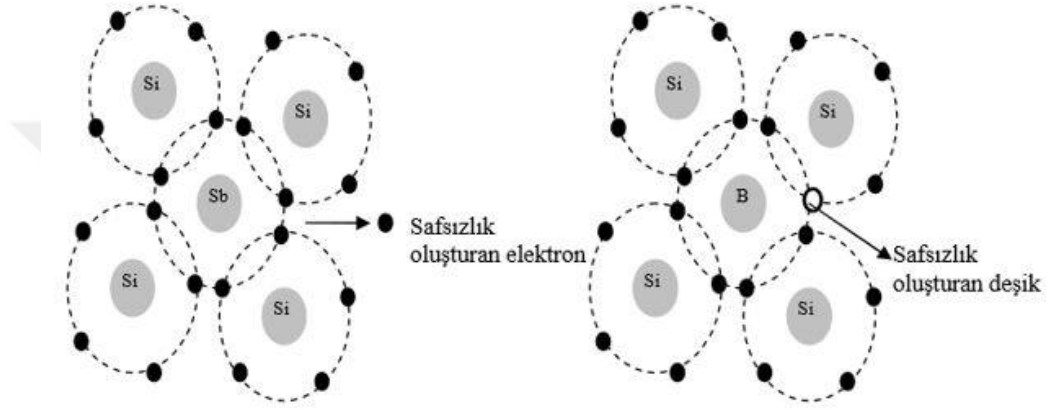
Yüksek saflıktaki bir yarıiletkende sıcaklık mutlak sıfırda iken iletkenlik bandı tamamen boştur ve iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasında E_g kadarlık bir enerji boşluğu vardır (Şekil 2.1.a).

Yarıiletkenlerde değerlik bandında bulunan elektronlar çeşitli uyarılmalarla (ışık,ısı gibi) iletkenlik bandına geçmektedir.Değerlik bandındaki elektronun geçişi ile burada elektron boşluğu meydana gelmektedir. Bu elektron boşlukları -ki deşik olarak da adlandırılırlar- dışarıdan bir elektrik veya manyetik alan uygulandığında pozitif yük gibi davranmaktadırlar. Bir yarıiletkende elektrik akımı, iletkenlik bandındaki elektronlarla değerlik bandındaki deşiklerin hareketlerinin toplamı olarak tanımlanmaktadır (Menşur 2002).

Yarıiletken malzemeler saf ve saf olmayan yarıiletkenler olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Saf yarıiletkenler mutlak sıfır sıcaklığında hiçbir yük taşıyıcıya sahip değildir böylece yalıtkanlardır. Bu durum saf yarıiletkenlerin iletim bandının boş, değerlik bandını ise tamamen dolu olmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla değerlik bandındaki elektronlar iletim bandına geçerek yük taşıyıcıları oluşturur. İletim bandındaki elektronlar ile değerlik bandındaki deşik yoğunlukları eşittir.



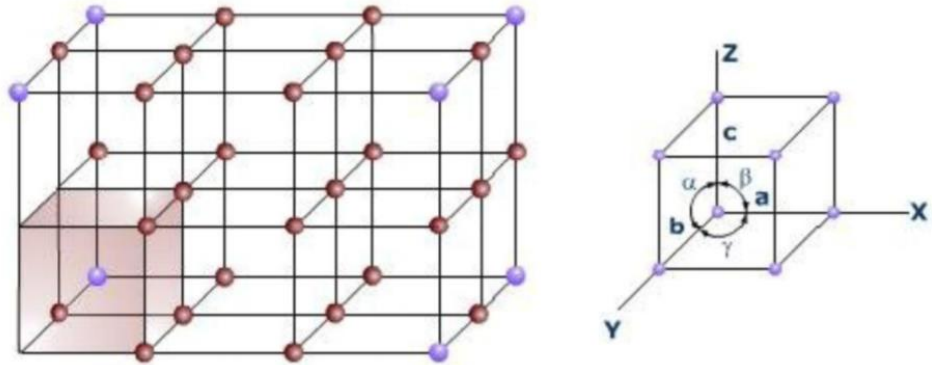
Şekil 2.1. a) Saf, b) n-tipi, c) p-tipi yarıiletkenlerde enerji bant aralıkları



Şekil 2.2. a) n-tipi ve b) p-tipi yarıiletkenlerde bağ oluşumu

2.2.Kristal Yapılar

Birbiri ile özdeş ve paralel olan birim hücrelerinden meydana gelen atom ya da atom gruplarından oluşan ve periyodik olarak uzayda birbirini tekrarlayan yapılara kristal denmektedir. Birim hücrelerden oluşan üç boyutlu örgü yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Kristal kafes ve kristali meydana getiren bir birim hücre

Katıhal fiziğinde kullanılan yedi kristal sistem vardır. Bunlar triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve hegzagonal yapılarıdır (Tablo 2.1 ve Şekil 2.4). Üç boyutlu uzayda dört temel Bravais hücresi ile birlikte toplam 14 tane Bravais hücresi vardır.

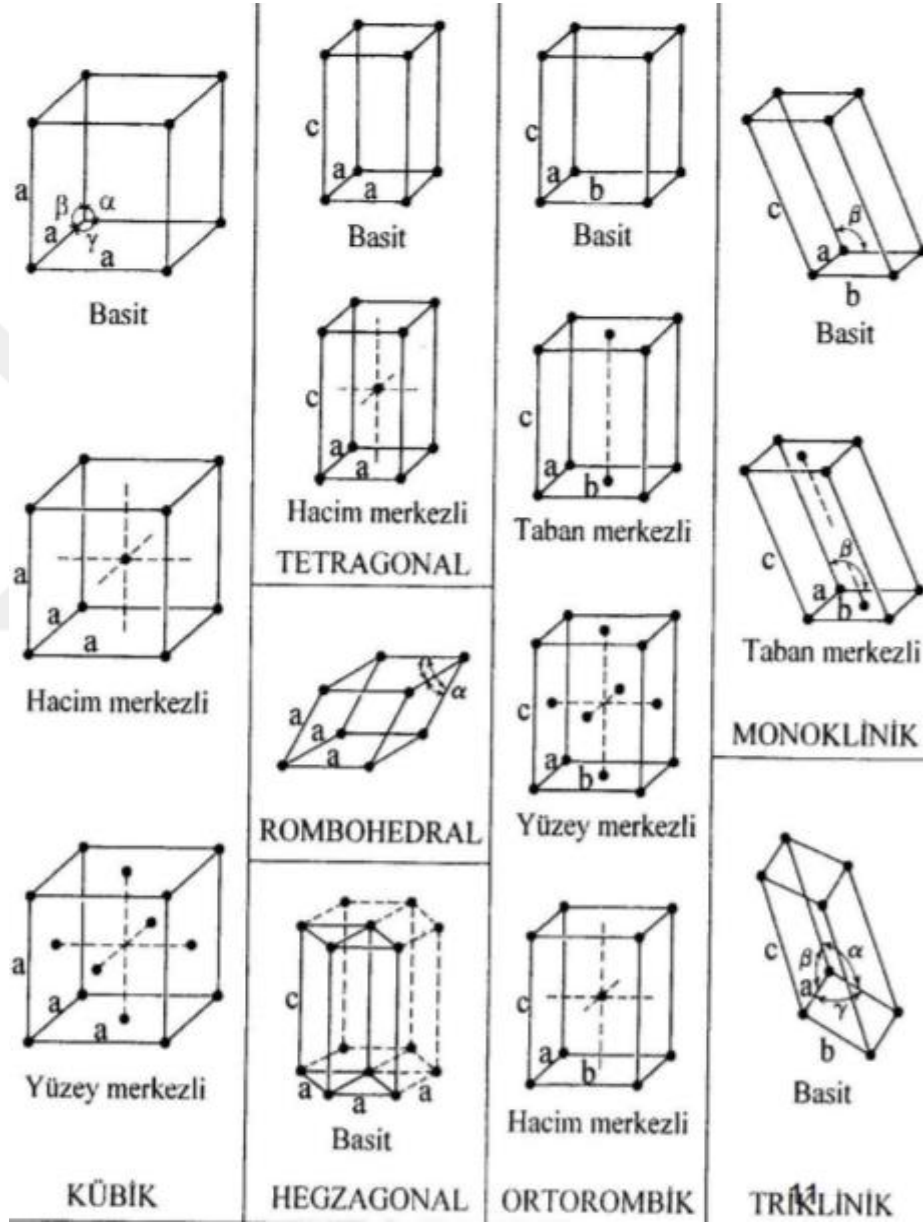
Bunlar birim hücrenin yalnızca köşelerinde atom bulunan basit hücre, köşelerde ve tam merkezde atom bulunan hacim merkezli hücre, köşeler ve tüm yüzey merkezlerde atom bulunan yüzey merkezli hücre ve köşeler, taban ve tavan merkezlerinde atom bulunan yan merkezli hücredir.

Tablo 2.1. *Kristal sistemler*

Kristal Sistemi	Örgü Sayısı	Örgü Parametreleri
Triklinik	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hekzagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$

2.3. Miller İndisleri

Kristal düzlemde aynı doğru üzerinde bulunmayan üç nokta ile belirlenir. Bu noktalar farklı kristal ekseninde yer alıyorsa bu noktaların koordinatları a , b , c örgü sabitleri cinsinden tanımlanır.



Şekil 2.4. Kristal sitemlerin üç boyutlu çizimleri (Yalçın 2005) a) Kübik, b) Tetragonal, c) Hekzagonal, d) Trigonal, e) Ortorombik, f) Monoklinik g) Triklirik

Miller indisleri kristal yapı içerisinde bir noktanın koordinatlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır ve Miller indisleri (hkl) olarak adlandırılmaktadır (Kittel 1996).

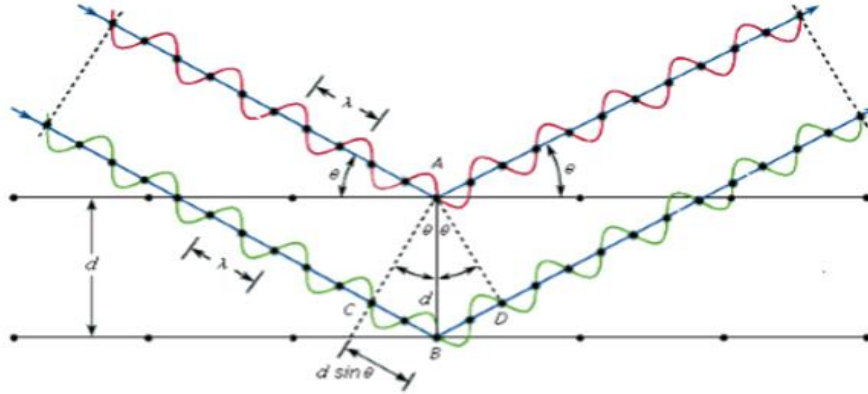
2.4. Kristallerde Dalga Kırınımı

Kristal yapılar atomlar üzerine foton, nötron ya da elektronların düşürülmesiyle incelenir. Oluşan kırınım deseni kristalin yapısına ve gelen parçacığın dalga boyuna bağlıdır. Kırınım olayı W.L. Bragg tarafından açıklanmıştır ve Bragg yasası olarak literatüre geçmiştir (Kittel 1996).

2.5. Bragg Yasası

Bragg yasasının temelinde kristal bir yapıya gönderilen elektromanyetik dalganın kristalle etkileşmesi yatmaktadır. Bu etkileşim için gönderilen ışının dalga boyunun kristal yapının atomları arasındaki mesafeyle kıyaslanabilir ölçüde olması gerekir (Şekil 2.5). Bu mesafe kristal yapılarda angström (Å) mertebesinde olduğu için dalga boyu 105 ile 102 Å arasında değişen x-ışınları yaygın olarak kullanılmaktadır. Kırınıma uğrayan dalgaların doğrultuları Bragg yasası ile tespit edilmektedir.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$



Şekil 2.5. Bragg yasası

3. KULLANILAN CİHAZLAR

3.1 Toz Kırınım Difraktometresi (XRD)

X-ışını difraksiyon spektroskopisi adından anlaşıldığı gibi, *X*-ışını denilen ultraviyole ışınından çok kuvvetlidir ama gama ışınından daha düşük enerjili ışın kullanılarak yapılan analizleri içermektedir.

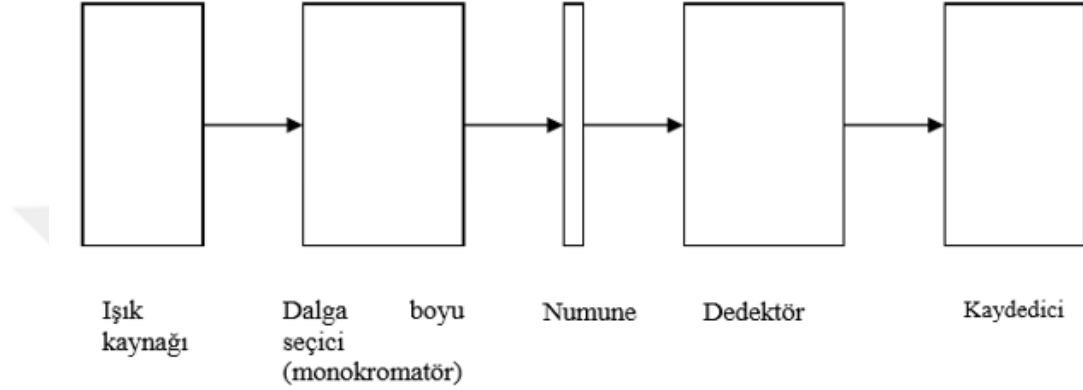
X-ışını difraksiyon yöntemi, her kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak *X*-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması temeline dayanmaktadır. Her kristal faz için bu kırınım desenleri kristalin kendisine özgüdür. *X*-ışını difraksiyon yöntemi, analiz esnasında numuneye zarar vermez, malzemenin analizini sağlamaktadır. *X*-ışını difraksiyon cihazı ile kristal malzemeler, kayaçlar, ince filmler ile polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilmektedir.



Şekil 3.1. BRUKER D8 ADVANCE model difraktometre

3.2. UV-VIS Spektrometresi

Bir UV-VIS spektrometresi bir ışık kaynağı, bir monokromatör ve dedektörden oluşur. Numune üzerine düşen optik sinyaller dedektörde elektrik sinyaline dönüşür. Bu sinyaller bir kaydedici yada galvanometre ile ölçülür.



Şekil 3.2. Bir UV-VIS spektrometresinin temel bileşenleri

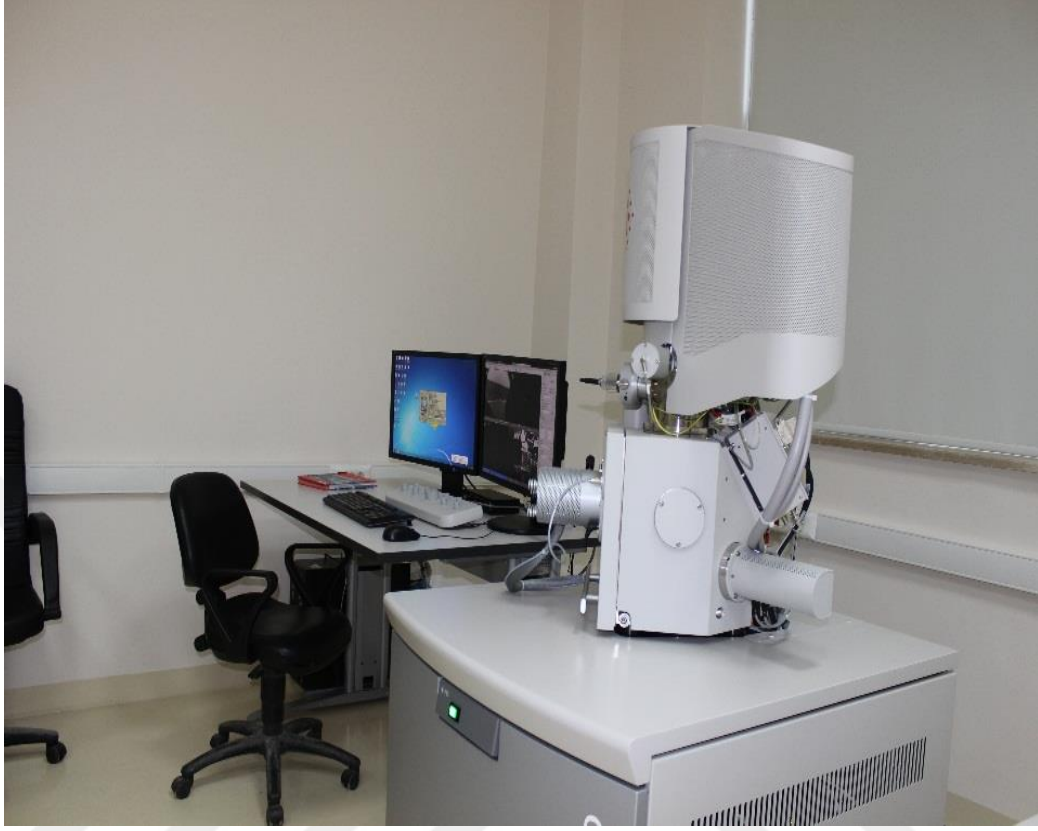
3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), üzerinde bulunan elektron tabancasından gönderdiği elektron bulutuyla belirtilmesini gerektiren örneği bombardıman ederek örnekten elektron kopararak karakterize edilmesini sağlar.

Taramalı elektron mikroskobunda yapılan görüntü analizlerinde numunenin genel morfolojik özellikleri ile içyapıyı oluşturan bileşenlerin yapısal ve dokusal özellikleri, birbirleriyle olan ilişkileri ve boyutları gibi özellikleri incelenmektedir.

Yüksek çözünürlüklü fotoğraf çekebilmek için vakum ortamında elektromanyetik lenslerle inceltelen elektron demeti ile analiz edilecek numuneyi inceleme olanağı sağlar.

Mikroskopta görülen fotoğraflar, elektron demetinin numuneyle etkileşiminden çıkan ışımalar veya geri yansıyan elektronların sayılmasıyla gözlemlenir.



Şekil 3.3. FEI marka QUANTA FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu

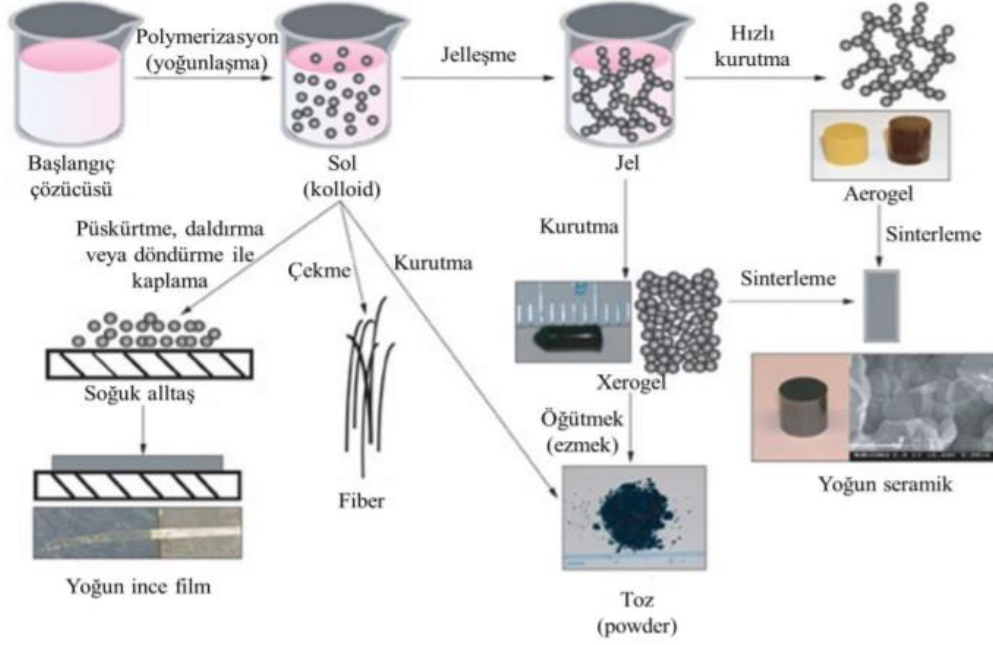
4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tezde ZnO tabanlı seyreltik manyetik yarıiletken ince filmler sol-gel yöntemi ile üretilmiştir. Kaplama yöntemi olarak ise dip coating yöntemi kullanılmıştır. Aşağıda sol-gel prosesi ve dip coating yöntemi açıklanmıştır.

4.1. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi ince film kaplamalarında kullanılan uygun bir yöntemdir. Süreçte sistem sıvı halden (sol), katı hale (jel) geçiş yapmaktadır. Üretilenler; saf ve küresel şekilli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik

zarlar, monolitik seramik ve camlar ya da aşırı gözenekli aerogel malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır (Brinker ve Scherer, 1990; George, 1992).



Şekil 4.1. Sol- jel kaplama tekniği ile elde edilen malzeme türleri (Alain, 1998)

Şekilden de görüleceği üzere, jelin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması, sinterlenme veya yoğun mikro yapı içerisinde gözenekli mikro yapının çökmesine neden olmaktadır ve malzeme terkinine uyarak cam, seramik ve inorganik-organik mikro kompozitlerin üretimi de gerçekleşmektedir.

Sol-jel yönteminde, çok saf olan başlangıç malzemelerinin homojen çözeltileri hazırlanmaktadır. Eğer çözeltinin pH' ı 7' den farklı ise hidroliz reaksiyonu hızlandırılmış bir vaziyette ilerlemektedir. Bundan dolayı ortama asit ya da baz eklenmesi yöntemin akışını hızlandırmaktadır. Hidrolizden sonra solün asitliği yaklaşık pH 7' ye doğru gelir ve bu durum jelleşmeyi başlatır. Genel manada malzeme üretimi amaçlı sol-jel yöntemi, oksit kaynağı olarak metal alkoksit (alkolün bir proton kaybetmesiyle oluşan anyon ya da tuz) ve asetil asetonat ($C_3H_8O_2$) gibi metal bileşikleri hidroliz için su, çözücü olarak alkol ve katalizör olarak asit veya baz içeren bir çözelti yardımıyla başlamaktadır. Metal bileşikleri yaklaşık oda sıcaklığında hidrolize uğramaktadır. Bu da polimer veya ince parçacıkların sol içerisinde dağılmasına neden olmaktadır. Oluşan reaksiyon parçacıkları bağlar ve

solü katılaştırarak içerisinde az miktaada su ve çözücü içeren ıslak jel formuna getirmektedir.

Sol-jel yönteminin avantajlarını sıralarsak; sol-jel yönteminin kimyasal yönü kontrol edilebilir, iyi homojenlik sağlanmaktadır, toz boyutu mikronun altında elde edilebilir, üretim için düşük sıcaklıklar yeterli olmaktadır, yeni malzemeler elde etmek mümkündür, ince filmler gibi özel malzemeler için uygun bir yöntemdir, hava kirliliğine neden olmaz.

Sol-jel yönteminin dezavantajlarını sıralarsak; sol-jel yöntemiyle üretilen tozların maliyeti yüksektir, ince gözenekler yapıda bulunabilir, oluşan yapıda kalıntı hidroksil ve karbon yer alabilir, elde edilen organik çözeltiler sağlığa zararlıdır, yöntemin işlem süresi uzun sürmektedir.

4.2. Sol-Gel Daldırma Yöntemi

Bu yöntem atmosferik durumlarda ve kontrol altındaki sıcaklıklarda bir alt tabakanın belirlenmiş bir hızda hazırlanan çözeltinin içine daldırılıp geri çekilmesiyle kaplama yapılan bir yöntemdir. Daldırma sırasında alt tabakanın sarsıntısız ve oldukça düzgün hareketi sağlanmalıdır.

Alkol gibi çözücülerle yapılan kaplamalarda, süzülme safhasına gerek yoktur. Hareket halindeki taşıyıcı, sole daldırıldığı an akışkanlar mekaniği gereği kaplama alanı üzerinde sol ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Filmin kalınlığı aşağı ve yukarı hareket eden tabakaları ayıran ana akıntının şiddetine bağlıdır (Şener 2005).



Şekil 4.2. Nano ince filmler için daldırma sistemi

5. ANALİZ VE BULGULAR

Üretimi yapılan tüm ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik karakterizasyonları Kastamonu Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde bulunan Süperiletkenler ve Yarıiletkenler İleri Araştırma Laboratuvarı ve Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

İnce film olarak üretilen malzemelerin farklı solüsyonlar kullanılarak kaplanması Süperiletkenler ve Yarıiletkenler İleri Araştırma Laboratuvarında bulunan dip coating sistemi ile yapılmıştır. Malzemelerin yapısal özelliklerinin analizi için XRD ve SEM ölçümleri; elektriksel özelliklerinin analizi için sıcaklığa bağlı öz direnç (ρ -T) ölçümleri ve optik özelliklerinin analizi için ise UV-Vis spektrofotometre ile geçirgenlik-dalgaboyu ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tüm bu detaylı ölçümler neticesinde elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

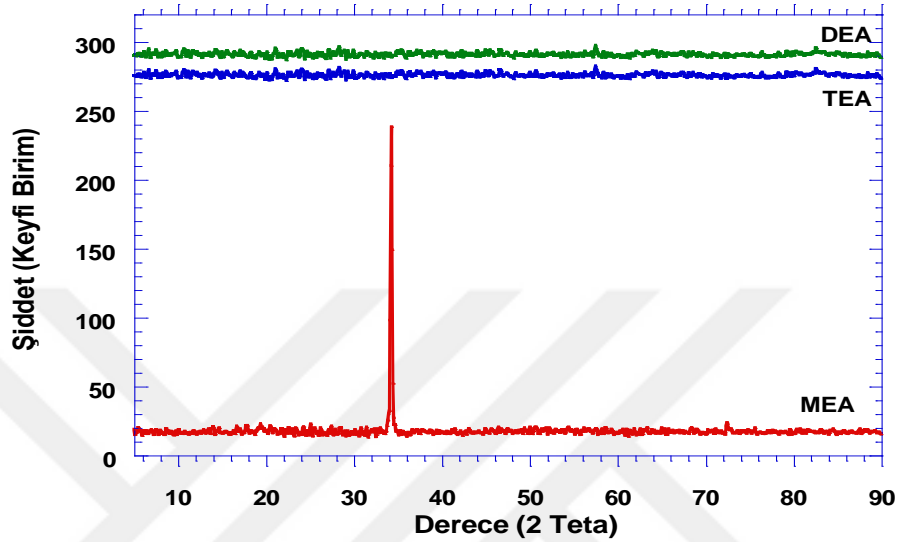
Yaptığımız çalışmada sol-jel yöntemiyle ZnO tabanlı yarıiletken nano ince filmleri üretmeyi amaçladık. Bu yöntem pek çok olumlu özelliklerinden dolayı yoğun olarak çalışılmaktadır. Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen malzemeler fiziksel ve kimyasal özellikleri ile birlikte kolloid durumunun malzeme üretme ve geliştirmede geniş ihtimaller sunmasından dolayı bu yöntemde duyulan yönelimi artırdı. Yöntem temelinde anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Ayrıca, bir çözücü içerisinde bulunan metal okso polimerlerin büyüüp gelişmesiyle makro moleküller elde edilebilir. Moleküler bir öncüden başlayıp, bu öncünün kimyasal düzenlemesi ile kontrol edilebilen hidroksilasyon - kondensasyon reaksiyonlarından makro moleküllerle bir oksit ağı elde edilerek saydam metal oksit sol- jel birleşimleri elde edilebilir. Sol-gel yöntemi uygulaması son derece kolay olan bir teknik olmasının yanı sıra malzeme biliminde yeni ufuklar açan ve pek çok avantajı sahip bir yöntemdir.

Dolayısıyla literatürde boşluğu bulunan ZnErO tipindeki ince film malzemeleri sol-jel yöntemiyle sentezlenmesi incelemeye değer olacaktır. Bu bağlamda, $Zn_{0.99-x}Er_xO$ yarıiletken malzemeler farklı kompozisyonlarda ($x=0.0, 0.01, 0.03$ ve 0.05), farklı daldırma sayılarında (10, 15 ve 20 dip) ve farklı çözücüler (monoethanolamin, diethanolamin ve triethanolamin) kullanılarak hazırlanmıştır. Bundan dolayı, çinko asetat dihidrat ve Erbium 2-4 pentanedionate ile yine uygun oranlarda alınan methanol, monoethanolamin, diethanolamin ve triethanolamin çözücüleriyle birlikte transparent bir çözelti oluşuncaya kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 8 saat karıştırılmıştır. Ardından elde edilen solüsyonlar cam altlıklar üzerine dip coating yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplama esnasında $400^{\circ}C$ ' ye ayarlanmış dikey fırın içerisinde malzemeler 5 dk (malzemenin fırının optimum sıcaklık bölgesine gelmesi ve burada bekleyip tekrar fırından çıkma süresi) ilk ısıl işlem gerçekleşmiştir. Kaplanan tüm nano ince filmler son ısıl işlem olan $400^{\circ}C$ 'de 30dk süre ile tavlanmıştır. Elde ettiğimiz nano ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiş olup elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Farklı çözücüler kullanılarak elde edilen ince filmlere ait veriler:

Malzemelerin hazırlanması aşamasında farklı çözücüler kullanılmıştır. Bunlar monoethanolamin, diethanolamin ve triethanolamindir. Malzemelerin istenilen ZnO

yapısında olup olmadığının tespitini yapmak için öncelikli olarak XRD ölçümleri yapılmaktadır. Farklı çözücüler ile hazırlanan en yüksek katkı oranındaki $Zn_{0.95}Er_{0.05}O$ ince filmlerine ait XRD verileri Şekil 5.1’ de verilmiştir.



Şekil 5.1. Katkısız ZnO ince filmlerine ait XRD analizleri

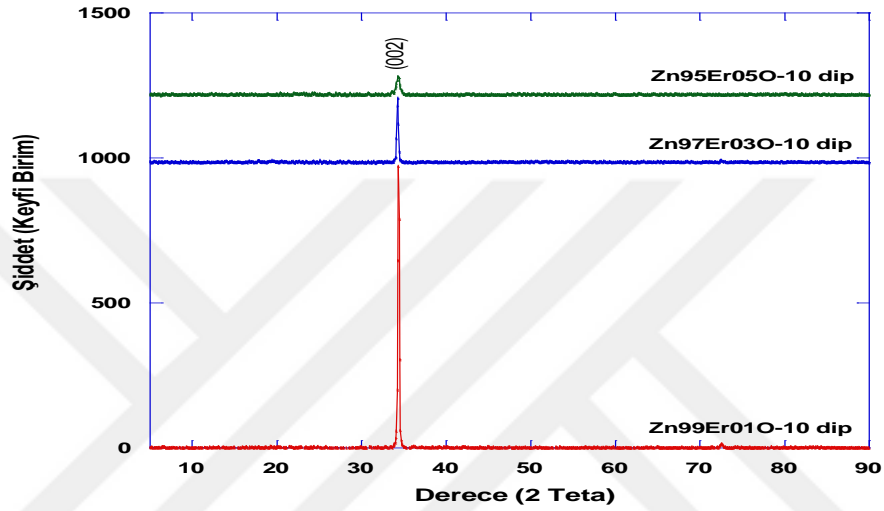
XRD grafiklerinden de görüldüğü gibi çözücü olarak monoethanolamine (MEA) kullanılan malzemelerde ZnO yapısı tam olarak oluşturulmuş olup, diğer çözücüler (DEA ve TEA) için aynı sonuca ulaşılamamıştır. Bu aşamadan sonra sadece MEA katkılı, farklı kompozisyonlarda ($x=0.0, 0.1, 0.3$ ve 0.5) ve farklı daldırma sayılarında (10, 15 ve 20 dip) kaplanan malzemeler üzerine odaklanılmıştır.

Bu bağlamda tez kapsamında katkısız ZnO, $Zn_{0.95}Er_{0.05}O$, $Zn_{0.97}Er_{0.03}O$ ve $Zn_{0.99}Er_{0.01}O$ ince filmleri çözücü olarak MEA kullanılarak farklı diplerle hazırlanmıştır.

5.1. Er KATKILI ZnO NANO İNCE FİMLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

5.1.1 Farklı kompozisyonlarda ($x=0.0, 0.01, 0.03$ ve 0.05) 10 dip kaplanan ZnErO ince filmlerine ait XRD analizleri:

Farklı oranlarda 10 dip kaplanarak üretilen ince filmlere ait XRD grafiği Şekil 5.2’ de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi tüm katkı oranlarında, elde etmek istediğimiz hegzagonal ZnO yapısı oluşmuştur. Bunun yanı sıra Er katkılı hiçbir faza rastlanmamıştır. Bu da katkı iyonlarının yapı içerisine girmiş olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 5.2. 10 dip kaplanan filmlere ait XRD analizleri

Burada bir diğer önemli sonuç üretilen filmlerin tek yönde yönelmiş olmasıdır. Şekil 5.2’ den de görüldüğü gibi tüm katkı oranlarındaki ince filmler (002) doğrultusunda yönelmiştir. Buradan yola çıkarak sadece c örgü parametresi hesaplanmıştır. Yine XRD grafiğinden de görüldüğü gibi (002) yönelimli pikler katkı ile daha küçük açılara kaymıştır. Bununla paralel olarak Er katkısı ile c örgü parametresi kısmen artmıştır (Tablo 5.1). Bu durum Er^{+3} (0.88\AA) iyonunun iyonik yarıçapının, Zn^{+2} (0.74\AA) iyonunun iyonik yarıçapından büyük olmasından dolayı beklenen bir sonuçtur.

XRD verilerinden alınan veriler ile denklem(1) kullanılarak c örgü parametreleri hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.1)$$

Numunelerin Scherer-Warren bağıntısıyla

$$D = 0,941\lambda/B\cos\theta \quad (5.2)$$

$$B^2 = B_s^2 - B_m^2 \quad (5.3)$$

Hesaplanan tanecik boyutları Tablo 5.1’de verilmiştir. Denklemdeki: D; tanecik boyutu, λ ; X-ışınının dalga boyu, B_s ; maksimum pik şiddetinin yarısına karşılık gelen genişliktir (*FWHM*) ve bu değer radyan cinsinden ölçülür. B_m ; sabit bir değer olup θ ise en yüksek pike ait açıdır. Hesaplanan tanecik boyutları ile Er katkısının taneciklerin boyutunu azalttığını söyleyebiliriz.

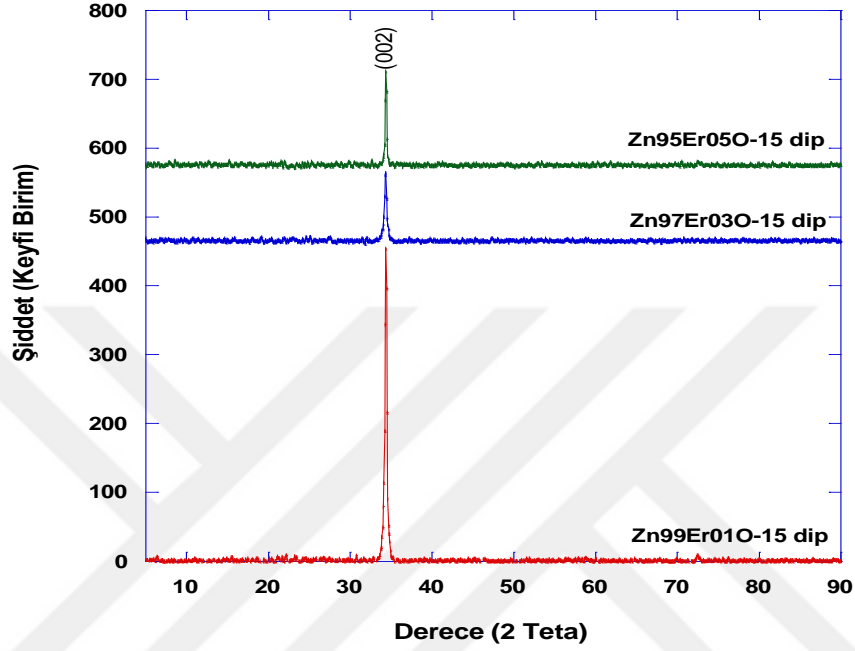
Tablo 5.1. 10 dip kaplanan numunelere ait c örgü parametreleri ve tanecik boyutları

Numuneler	c (002)	Tanecik Boyutu (nm)
Katkısız ZnO	5.20	20.54
Zn _{0.99} Er _{0.01} O	5.21	21.44
Zn _{0.97} Er _{0.03} O	5.22	18.18
Zn _{0.95} Er _{0.05} O	5.22	17.90

5.1.2 Farklı kompozisyonlarda (x=0.0, 0.01, 0.03 ve 0.05) ve 15 dip kaplanan ZnErO ince filmlerine ait XRD analizleri:

Farklı oranlarda 15 dip kaplanarak üretilen ince filmlere ait XRD grafiği Şekil 5.3’ te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi tüm katkı oranlarında, elde etmek istediğimiz hegzagonal ZnO yapısı burada da oluşmuştur. Er katkılı hiçbir faza rastlanmamıştır. Bu da katkı iyonlarının yapı içerisine girmiş olduğunun bir göstergesidir. Yine 15 dip kaplanan filmlerde (002) düzleminde bir yönelim vardır. XRD verilerinden hesaplanan parametreler Tablo 5.2’ de verilmiştir. Er katkısı ile c örgü parametresi artmış, tanecik boyutları ise azalmıştır. 10 dip kaplanan ince filmle kıyaslandığında ise tanecik boyutu dip sayısının artmasıyla azalmıştır. Bu durum şu şekilde yorumlanabilir. Dip sayısının artmasıyla daha sıkı bir yapı oluşmuştur. Katkı iyonları tanecik içerisine olduğu kadar tanecikler arası boşluklara da yerleşmektedir. Buradan yola çıkarak katkı iyonlarının dip sayısının artmasıyla tanecikler arası boşlukları daha fazla doldurup tanecikleri sıkıştırmış ve tanecik boyutlarını azaltmıştır.

Dolayısıyla bu sonucun artan dip sayısı ile beklenen bir sonuç olduğunu söyleyebiliriz.



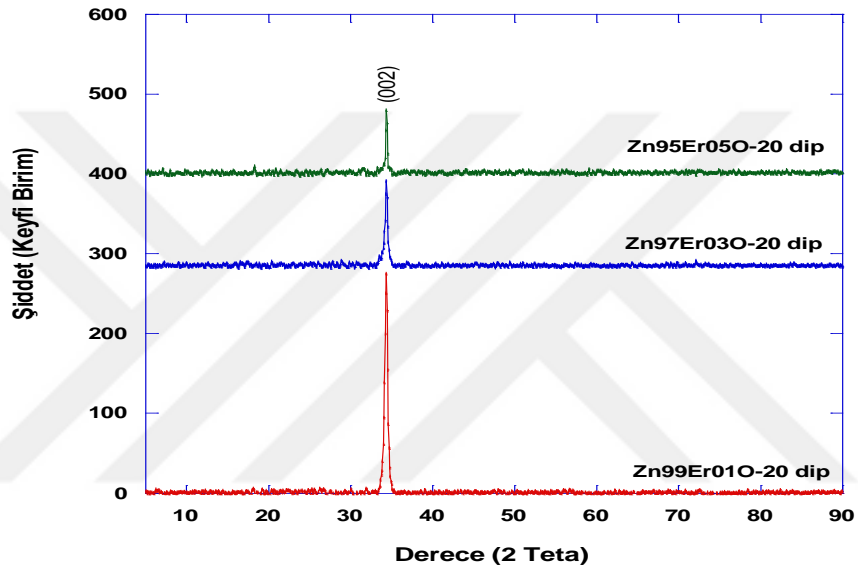
Şekil 5.3. 15 dip kaplanan filmlere ait XRD analizleri

Tablo 5.2. 15 dip kaplanan numunelere ait *c* örgü parametreleri ve tanecik boyutları

Numuneler	<i>c</i> (002)	Tanecik Boyutu (nm)
Katkısız ZnO	5.20	22.72
Zn _{0,99} Er _{0,01} O	5.21	22.35
Zn _{0,97} Er _{0,03} O	5.21	18.16
Zn _{0,95} Er _{0,05} O	5.22	18.60

5.1.3 Farklı kompozisyonlarda (x=0.0, 0.01, 0.03 ve 0.05) ve 20 dip kaplanan ZnErO ince filmlerine ait XRD analizleri:

Farklı oranlarda 20 dip kaplanarak üretilen ince filmlere ait XRD grafiği Şekil 5.4' te verilmiştir. Hexzagonal ZnO yapısı 20 dip kaplanan tüm ince filmlerde gözlenmiş olup Er katkıli hiçbir faza rastlanmamıştır. Burada da diğer dip oranlarında olduğu gibi (002) düzleminde bir yönelim vardır. XRD verilerinden hesaplanan parametreler Tablo 3' de verilmiştir. Er katkısı ile *c* örgü parametresi artmış, tanecik boyutları ise azalmıştır.



Şekil 5.4. 20 dip kaplanan filmlere ait XRD analizleri

Tablo 5.3. 20 dip kaplanan numunelere ait *c* örgü parametreleri ve tanecik boyutları

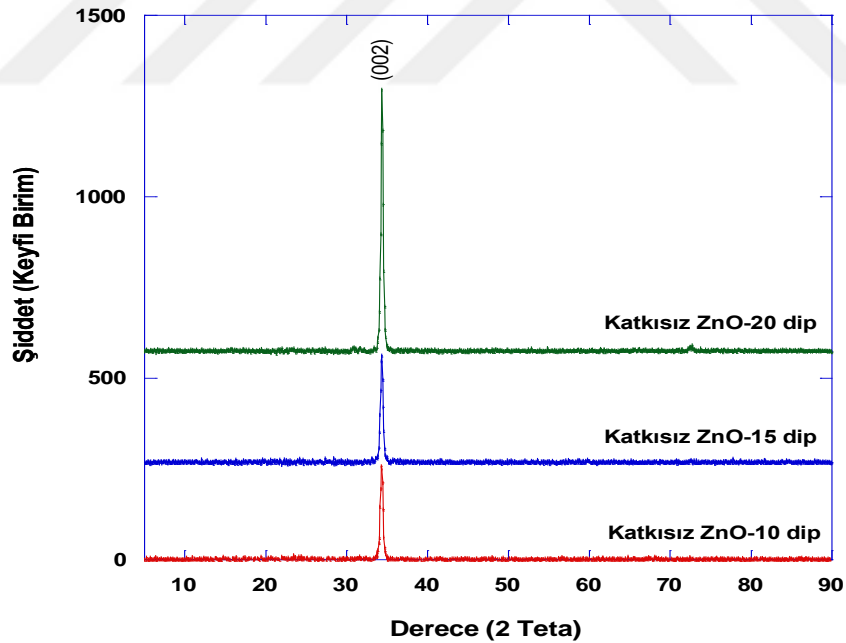
Numuneler	<i>c</i> (002)	Tanecik Boyutu (nm)
Katkısız ZnO	5.20	26.81
Zn _{0.99} Er _{0.01} O	5.21	20.58
Zn _{0.97} Er _{0.03} O	5.21	17.96
Zn _{0.95} Er _{0.05} O	5.22	15.06

5.1.4 Farklı diplerde kaplanan ZnErO ince filmlerinin XRD verilerinin kıyaslanması

Tez çalışmamızda özellikle farklı kaplama kalınlıklarında (10, 15 ve 20 dip), ki bunlar farklı daldırma sayıları ile oluşturulmuştur, ince filmleri üretmek ve yapısal, elektriksel ve optik olarak ne gibi farklılıkların doğacağını incelemek temel amacımızdı. Bu nedenle ilk olarak XRD verilerini kıyaslayacak olursak;

Dip sayısının artmasıyla yönelimi belirleyen (002) pikinin şiddeti azalmıştır. Bu tanecik boyutunun da azalmasıyla ilişkili bir durumdur. 20 dipte tanecik boyutları daha küçüktür. Dolayısıyla saçılan ışınların şiddetleri daha az olacaktır.

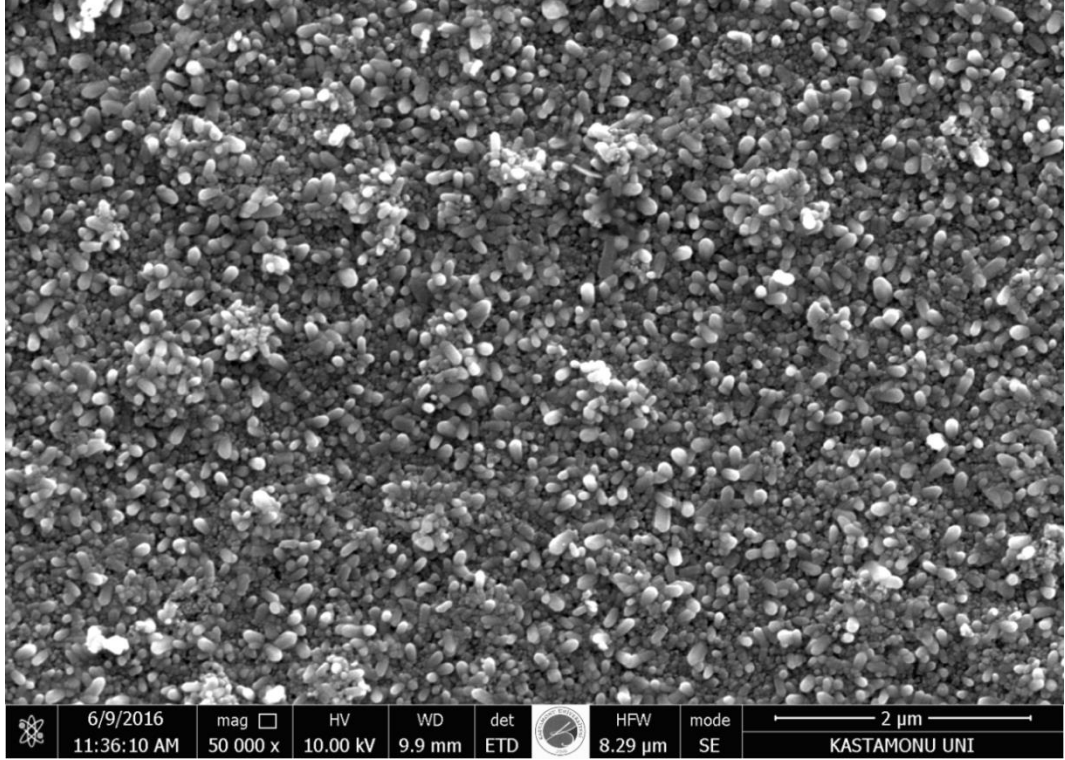
Tüm filmler *c* eksenini boyunca yönelmiştir. Dolayısıyla sadece *c* örgü parametresi hesaplanmıştır. Tüm diplerdeki ince filmlerin *c* örgü parametreleri birbirine yakın değerler çıkmıştır. Katkısız numune ile kıyaslandığında ise bir miktar azalmıştır. ZnO hegzagonal yapı değişmemiştir. Katkısız numuneler için dip sayısının artması tanecik boyutunu artırmıştır.



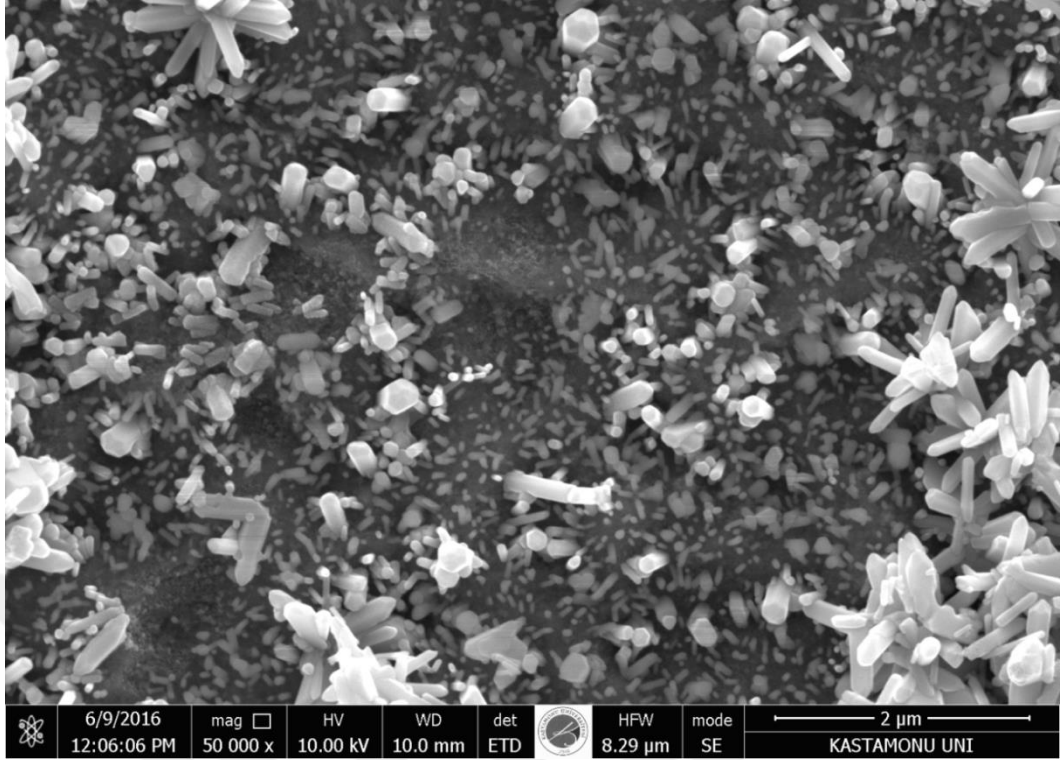
Şekil 5.5. Farklı diplerde kaplanan filmlere ait XRD analizleri.

5.2. SEM Analizleri

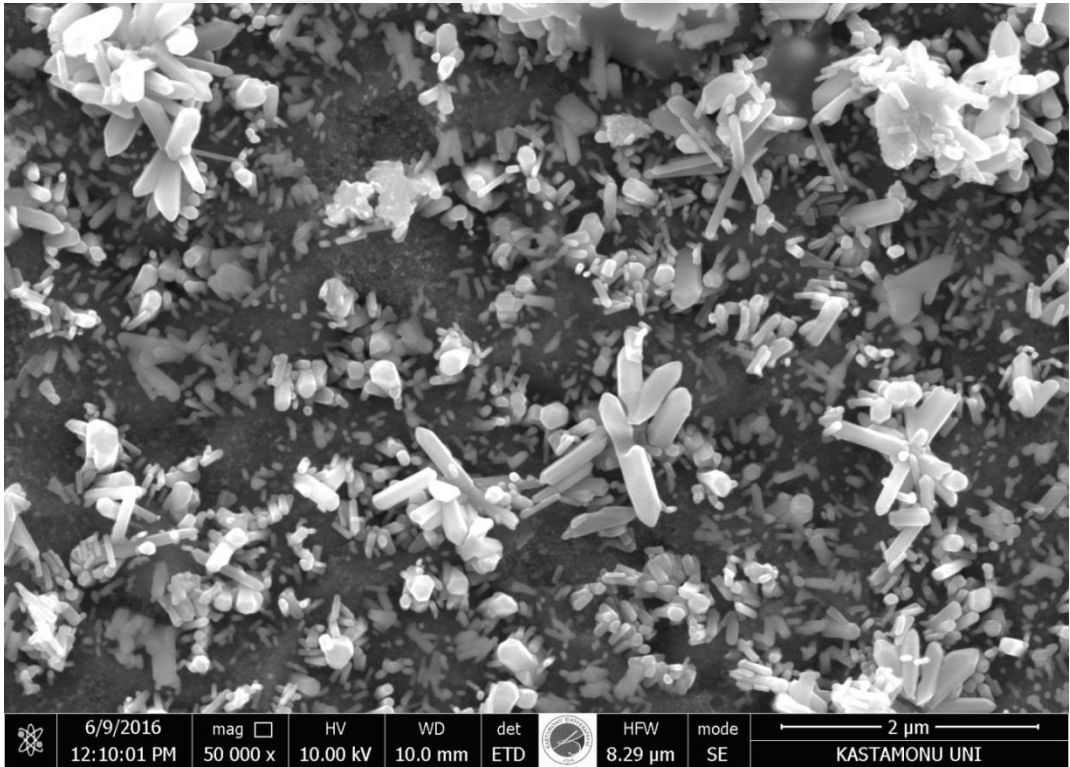
Üretilen ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 5.6-5.9' da gösterilmiştir. SEM görüntülerinden tüm numunelerin karakteristik morfolojisi olan wurtzite hegzagonal bir yapı sergilediği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra hem Er katkısı ile hem de dip sayısının artması ile taneciklerin küçüldüğü de açıkça görülmektedir. Bu sonuç XRD verileri ile hesaplanan tanecik boyutu sonuçlarını da desteklemektedir.



a)

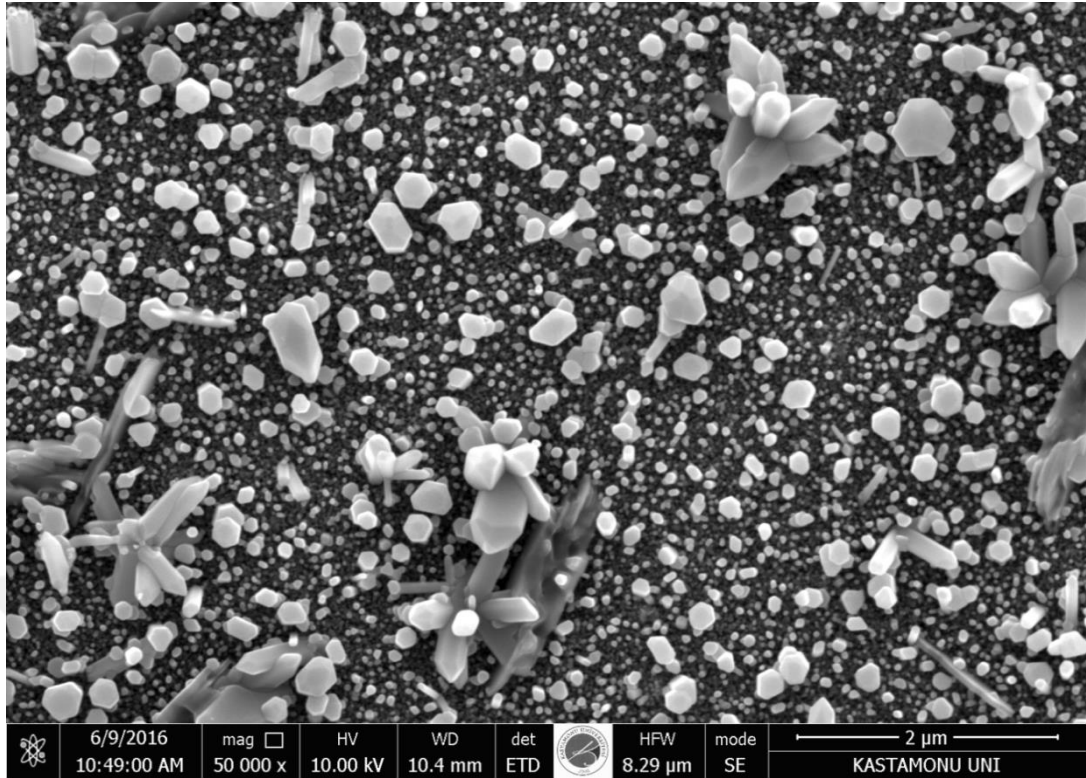


b)

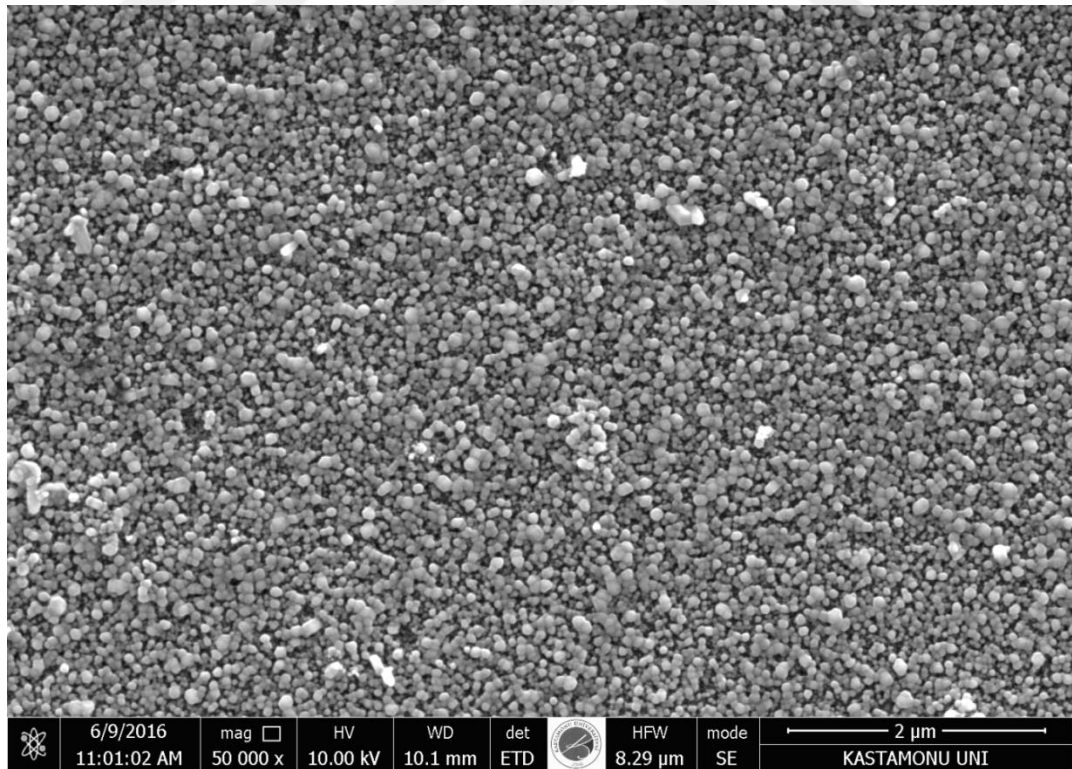


c)

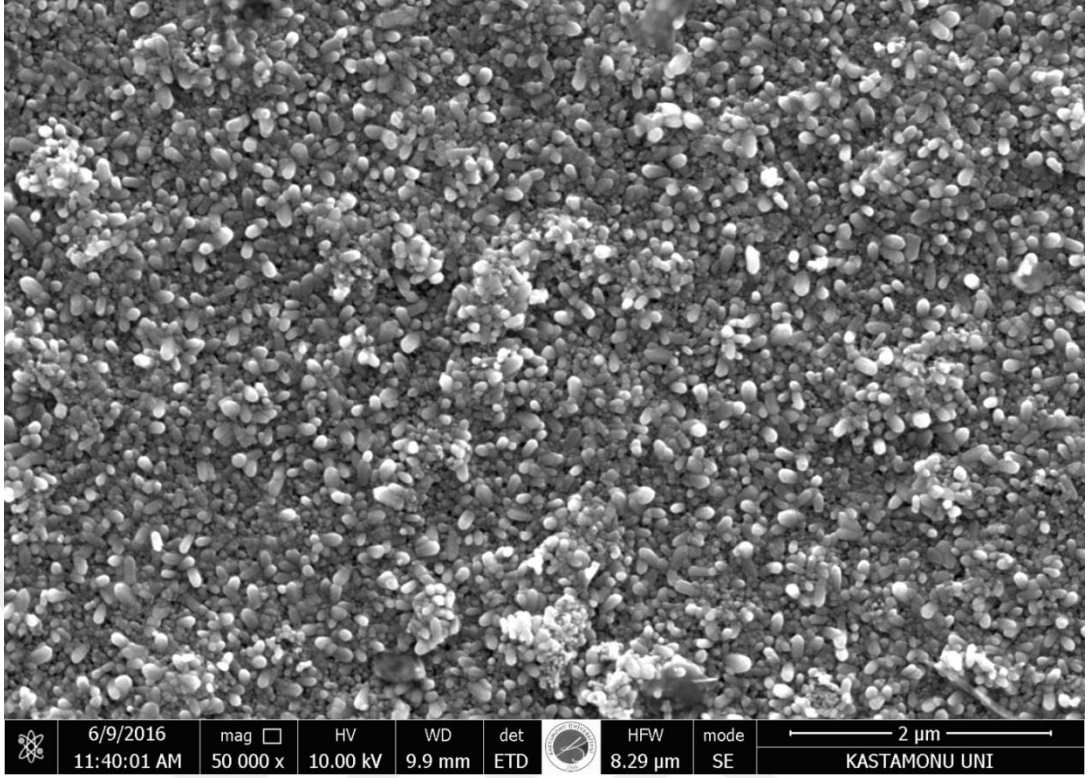
Şekil 5.6. Katkısız ZnO ince filmine ait farklı kaplama kalınlıklarındaki a) 10 dip, b) 15 dip ve c) 20 dip SEM görüntüleri



a)

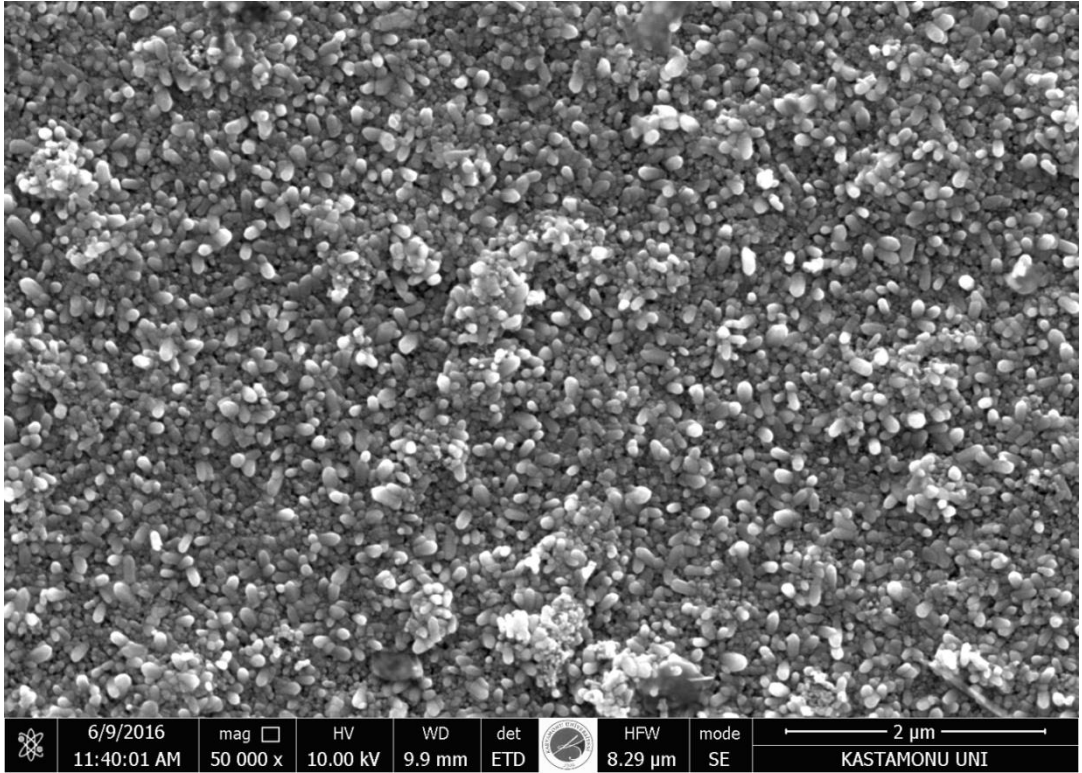


b)

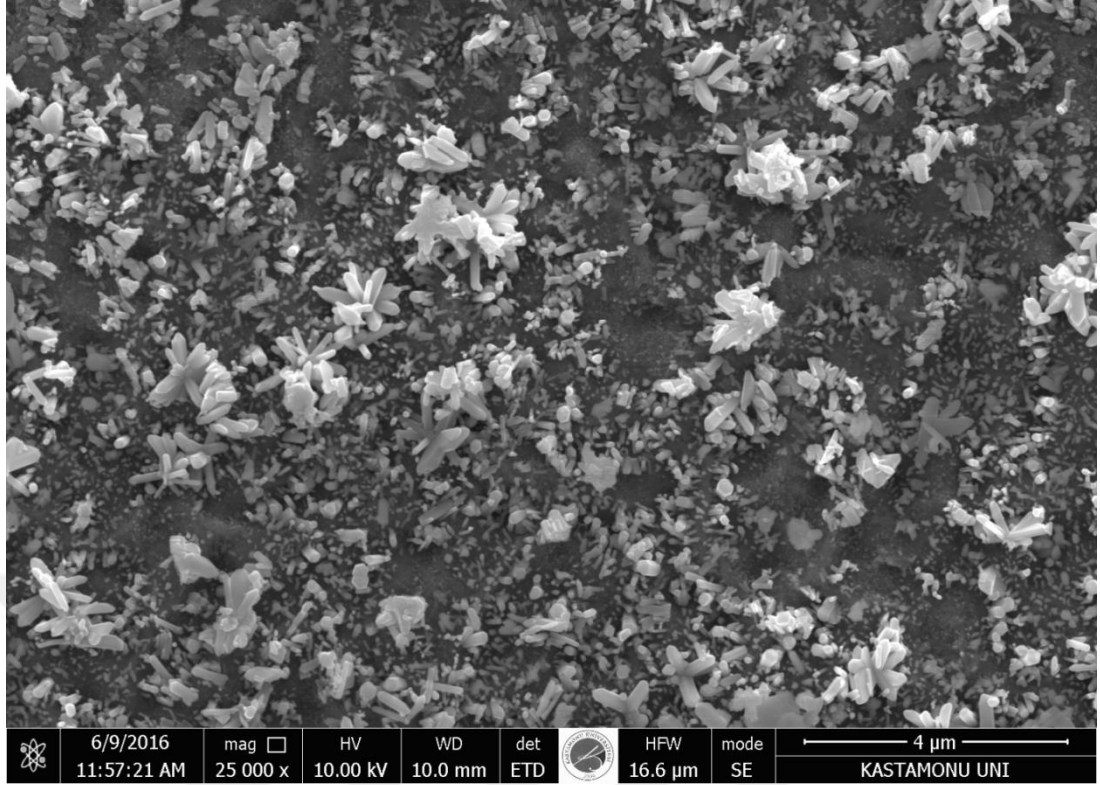


c)

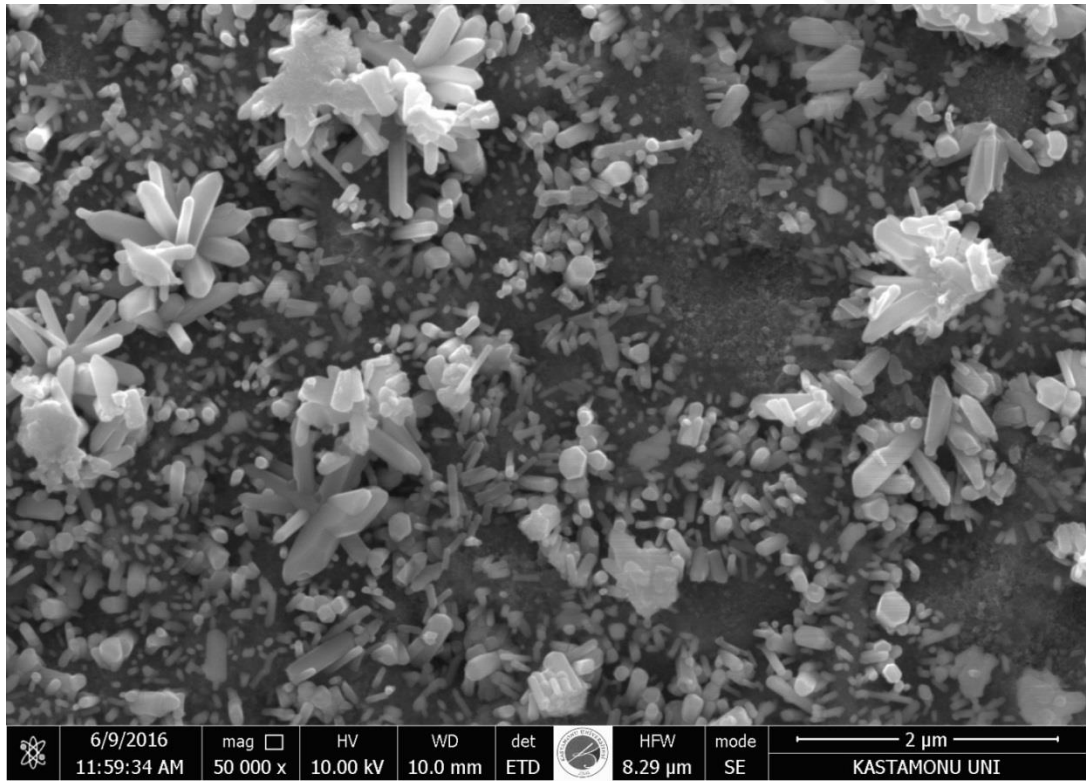
Şekil 5.7. Zn₉₉Er₀₁O ince filmine ait farklı kaplama kalınlıklarındaki a) 10 dip, b) 15 dip ve c) 20 dip SEM görüntüleri.



a)

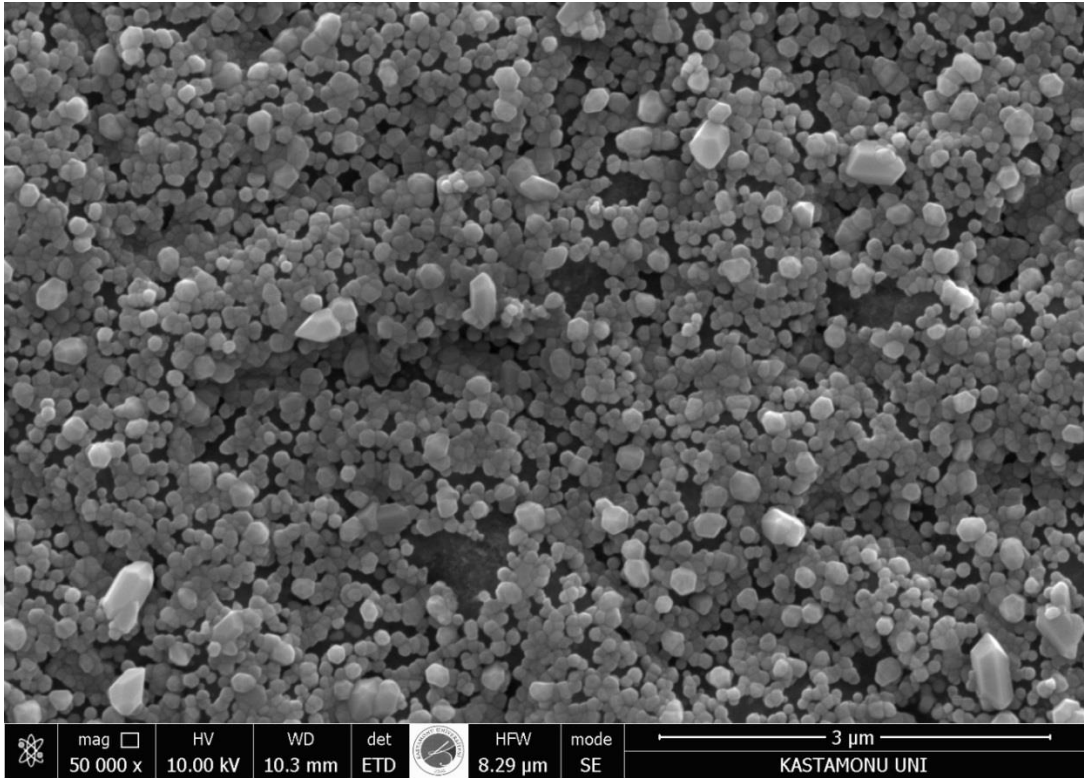


b)

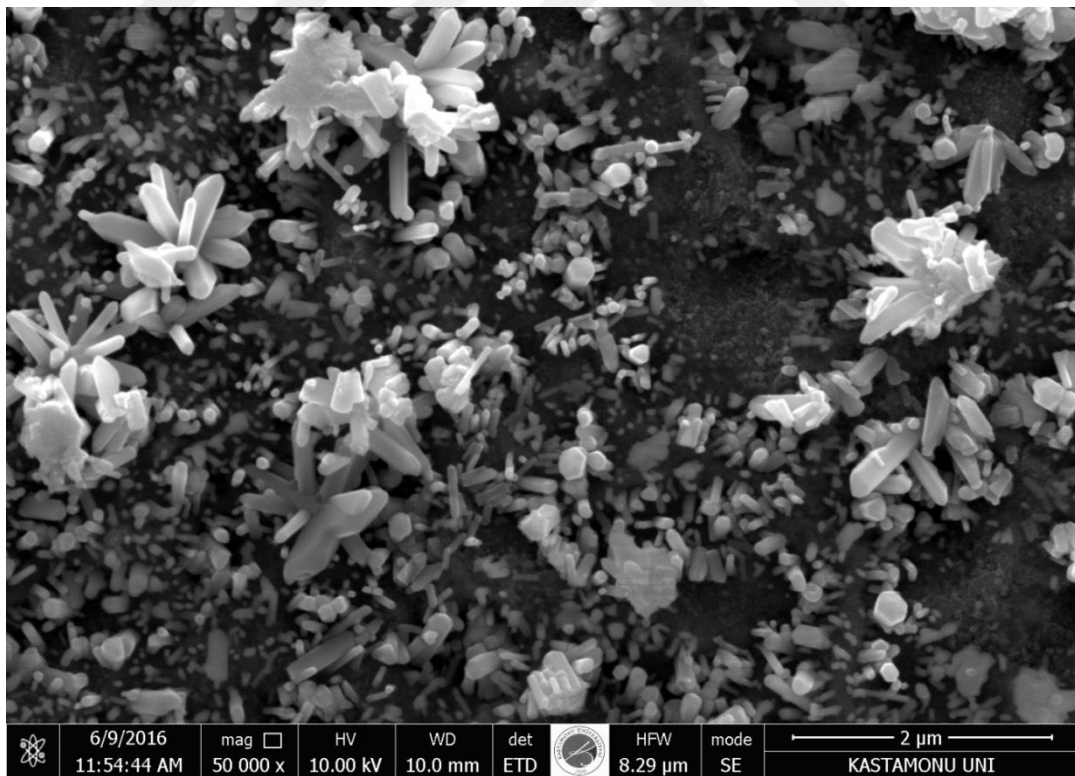


c)

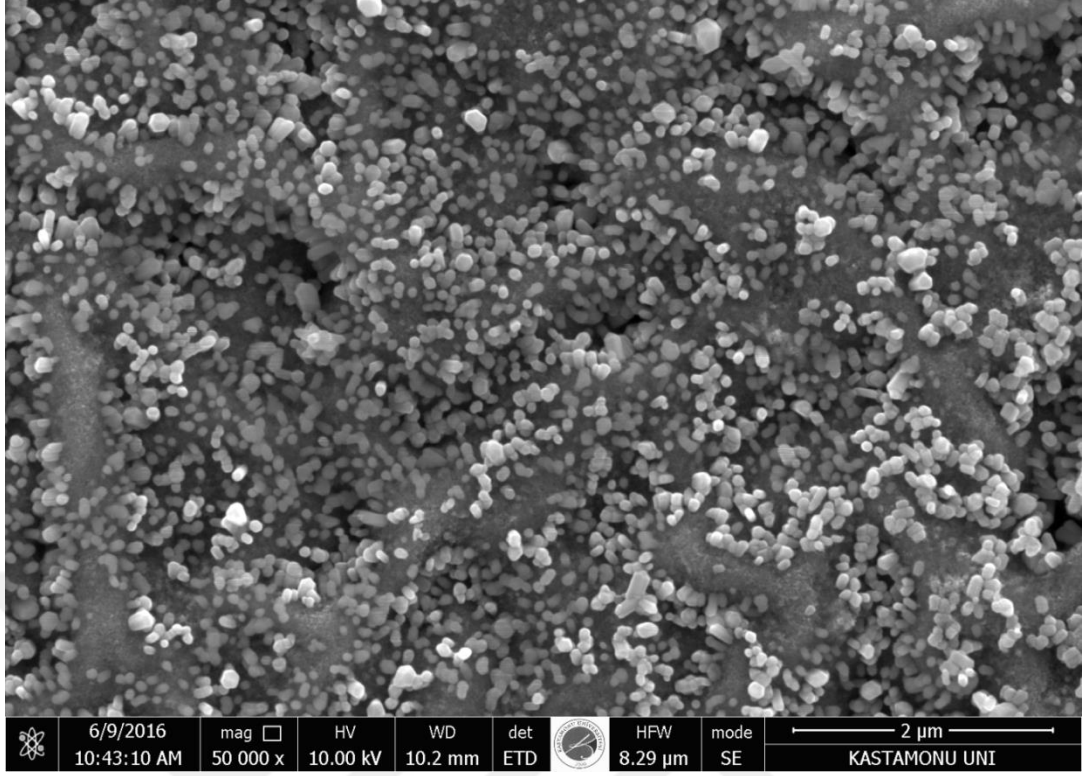
Şekil 5.8. $Zn_{77}Er_{23}O$ ince filmlerine ait farklı kaplama kalınlıklarındaki a) 10 dip, b) 15 dip ve c) 20 dip SEM görüntüleri.



a)



b)



c)

Şekil 5.9. Zn₉₅Er₀₅O ince filmlerine ait farklı kaplama kalınlıklarındaki a) 10 dip, b) 15 dip ve c) 20 dip SEM görüntüleri.

5.3. Er KATKILI ZnO NANO İNCE FİMLERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

5.3.1. Elektriksel özdirenç (ρ -T) ölçümleri

Farklı diplerde (farklı kalınlıklarda) kaplanan Er katkılı yarıiletken nano ince filmlerin elektriksel ölçümleri He soğutmalı kapalı devre kriyostat sistemi kullanılarak yapılmıştır (Şekil 5.10).



Şekil 5.10. Kapalı devre kriyostat sistemi

Elektriksel ölçümlerde kullanılan akım ve gerilim kaynakları Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’ de gösterilmektedir.

Akım-gerilim (I-V) ölçümlerinde Keithley 2400 programlanabilir sabit akım kaynağı kullanılmıştır. Şekil 5.12’ de görülen Keithley 2400 akım-gerilim ölçüm cihazı, hem akım kaynaklı gerilim ölçümü, hem de gerilim kaynaklı akım ölçümü yapabilmektedir.

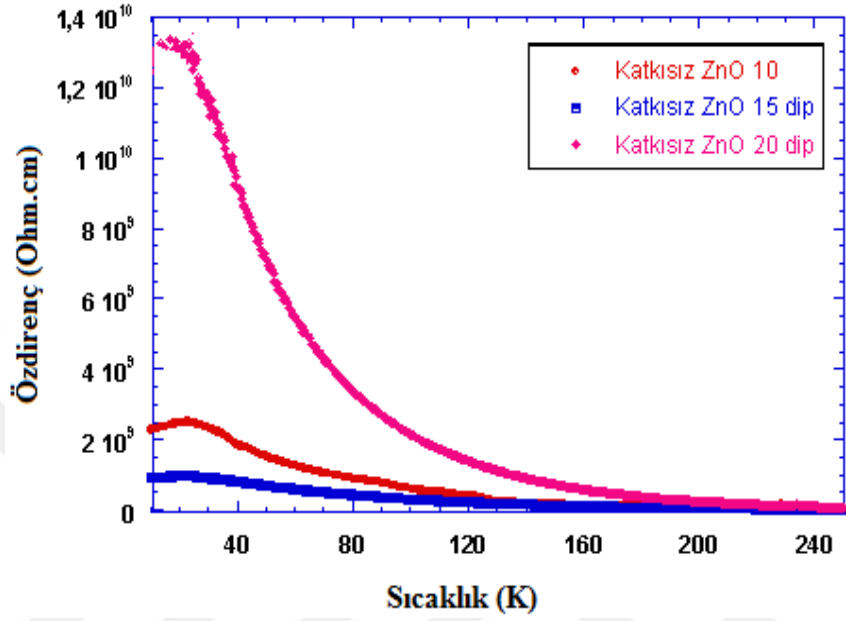


Şekil 5.11. Elektriksel ölçümlerde kullanılan akım ve gerilim kaynakları

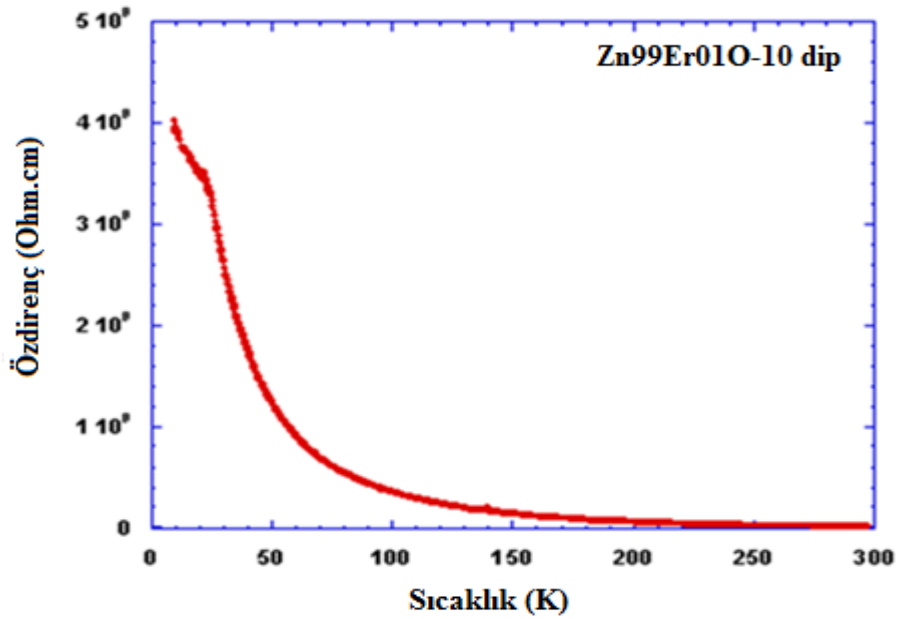


Şekil 5.12. Keitley 2400 akım kaynağı

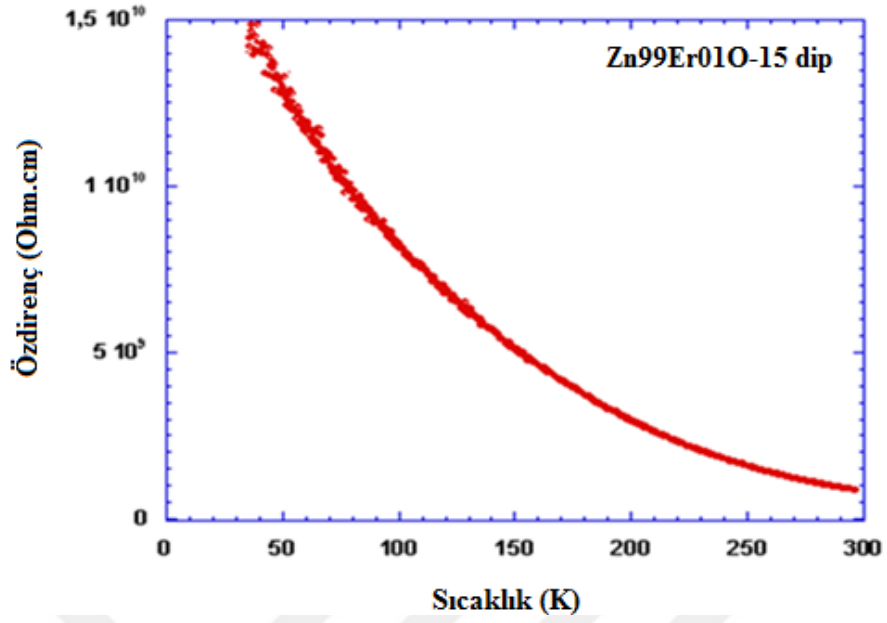
Katkısız ZnO ince filmine ait ρ -T ölçümü Şekil 5.13' te verilmiştir. 10 dipten 15 dipe geçildiğinde öz direncin azaldığını ardından 20 dip kaplanan ince filmlerde öz direncin önemli ölçüde arttığını söyleyebiliriz.



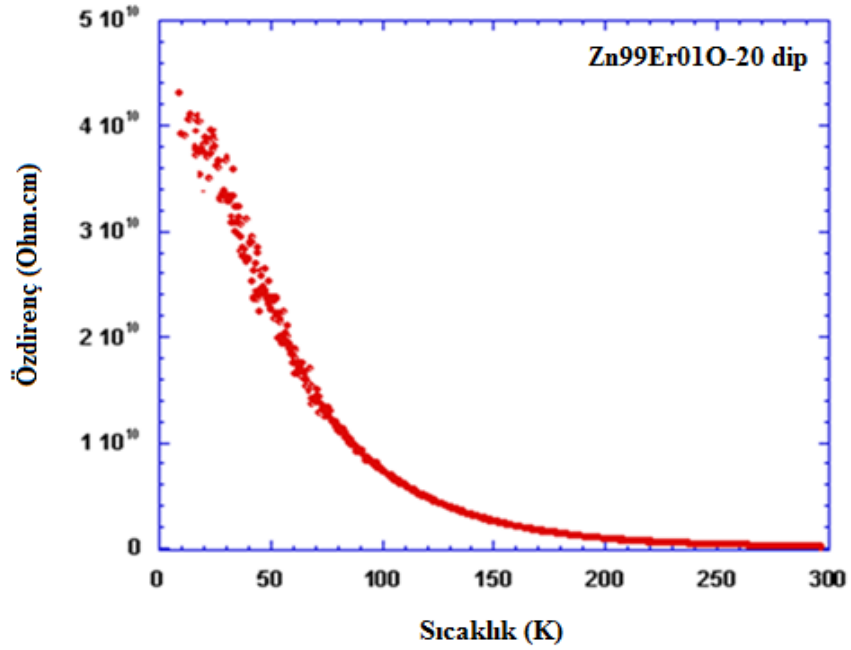
Şekil 5.13. Katkısız ZnO ince filmlerine ait Öz direnç Sıcaklık değişimi



a)



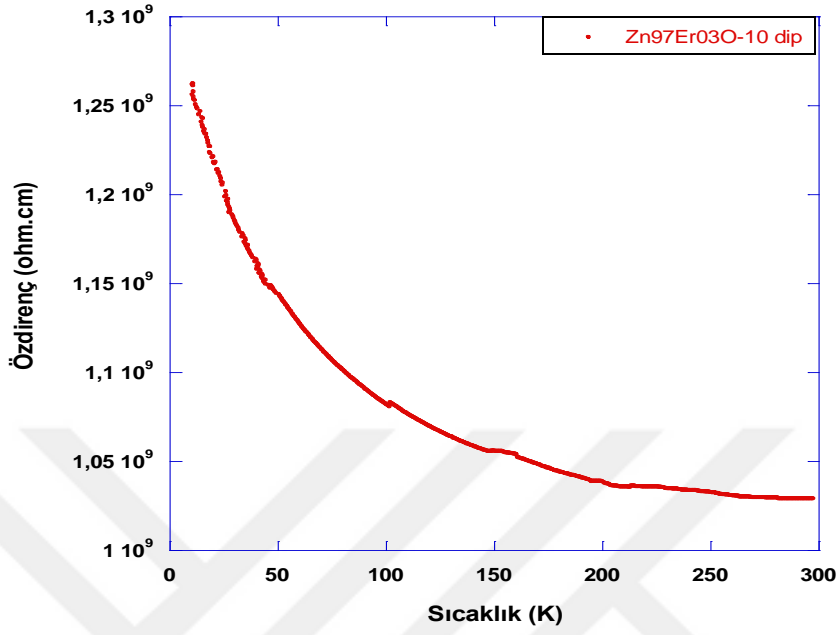
b)



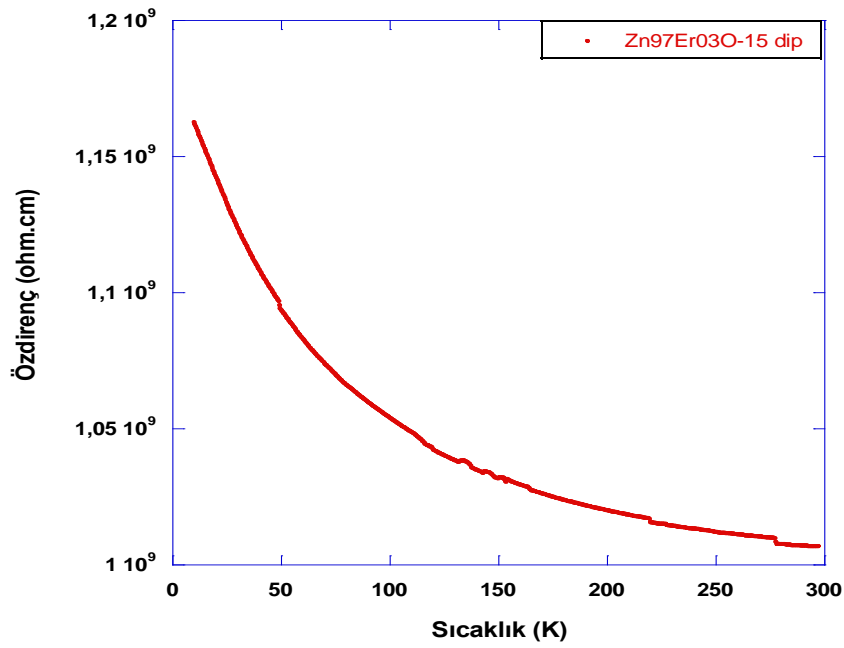
c)

Şekil 5.14. a) 10 dip, b) 15 dip ve c) 20 dip Zn99Er01O ince filmine ait Özdirenç-Sıcaklık değişimi

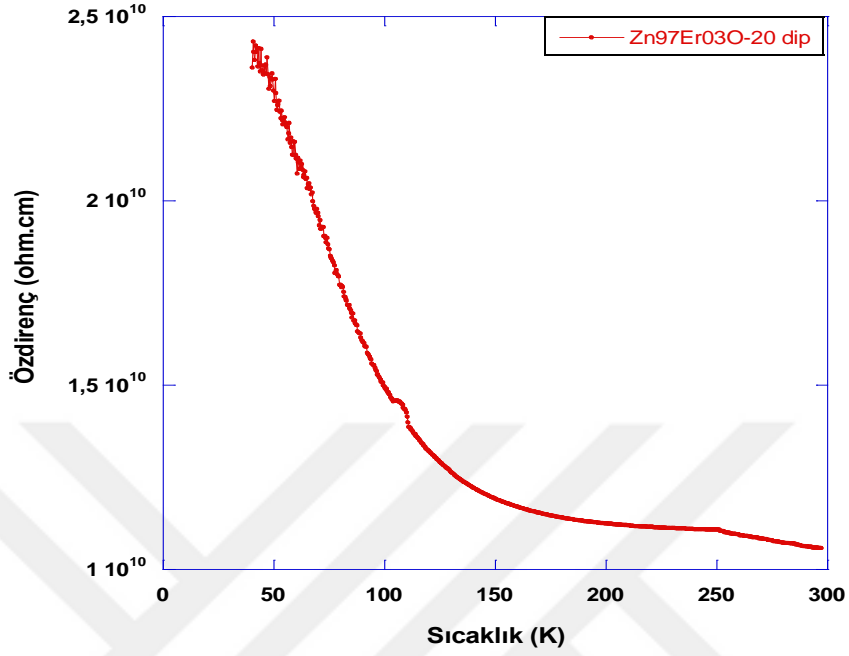
Elektriksel özellikler incelendiğinde katkısız ZnO numunesiyle kıyaslandığında Er katkısının artmasıyla özdirenç değerleri azalmıştır. Er05 ve Er01 numunelerinin özdirenç değerlerine bakıldığında ise katkı ile azalmıştır. Fakat kaplama kalınlıkları kıyaslandığında dip sayısının artmasıyla özdirenç değerleri artmıştır.



a)

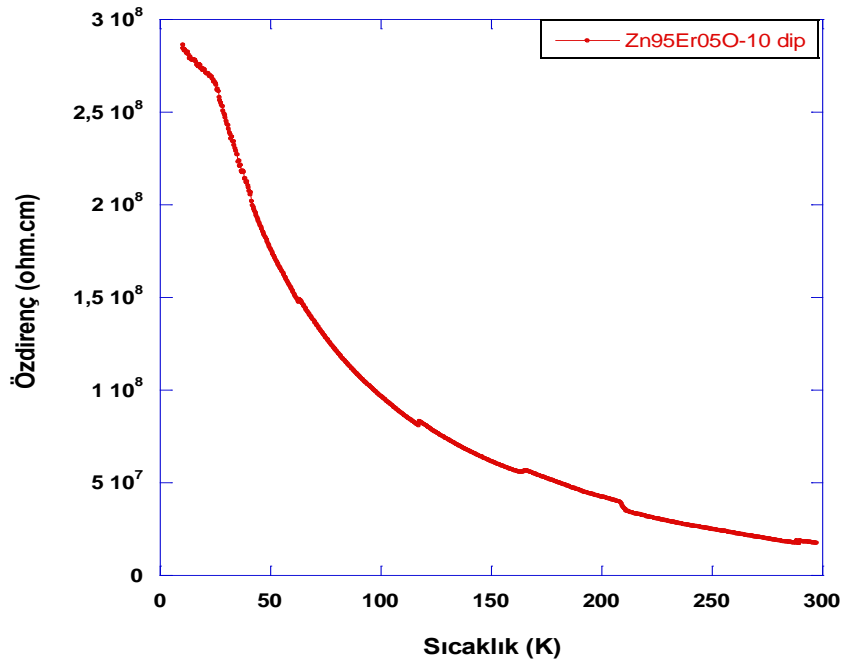


b)

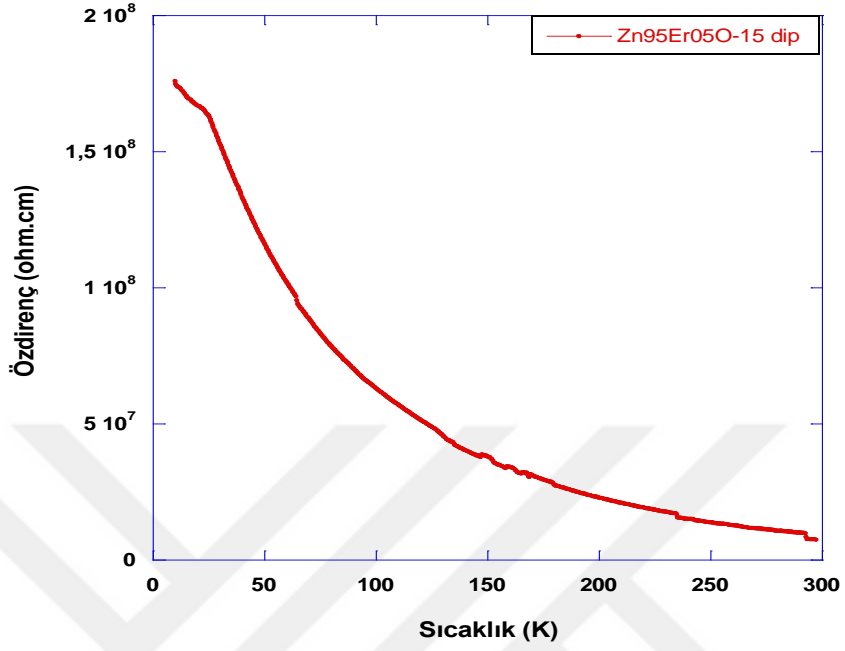


c)

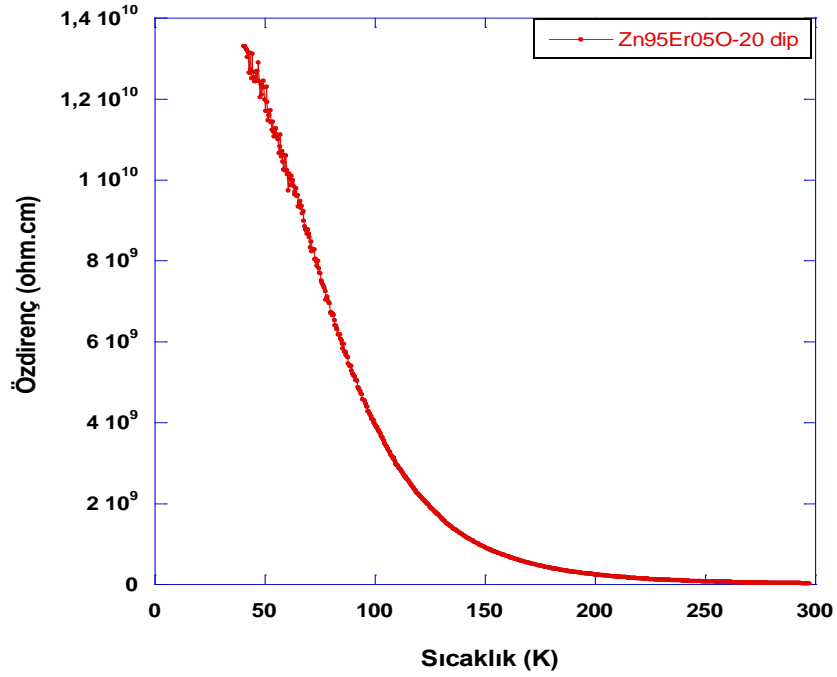
Şekil 5.15. a) 10 dip, b) 15 dip ve c) 20 dip Zn97Er03O ince filmine ait Özdirenç-Sıcaklık değişimi



a)



b)



c)

Şekil 5.16. a) 10 dip, b) 15 dip ve c) 20 dip Zn95Er05O ince filmine ait Özdirenç-Sıcaklık değişimi

Özdirenç değerleri iletken içerisinde serbest elektron tedarikçisi donörler olarak rol alan ve ZnO kristali içerisinde Zn^{+2} ile yer değiştiren Er^{+3} iyonlarına bağlı olarak değişmektedir. İyi bilinir ki daha yüksek elektron konsantrasyonu daha düşük özdirenç neden olur ve elektron mobilitesini etkiler. Er katkılı ZnO ince filmler daha iyi tanecik boyutuna sahiptir. Bu elektron saçılmasında bir artışa neden olur. Yüksek özdirenç ve düşük mobiliteye yol açar. Nokta ve yüzey kusurları, farklı saçılma merkezleri (örgü ve safsızlıklardan kaynaklı saçılmalar) ve serbest taşıyıcı konsantrasyonu filmlerin özdirençinde önemli rol oynar.

Şekil 5.14, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16 grafiklerinden elde ettiğimiz Özdirenç-Sıcaklık değişimlerinden yola çıkarak;

20 diplik kaplama yapılan filmlerde özdirenç önemli ölçüde artmıştır. 10 ve 15 dipte azalıp ardından artan özdirenç için şu yorum yapılabilir. Daha küçük diplerde (10 ve 15 dip) katılan Er atomları muhtemelen ZnO örgüsünün ara yüzeylerine yerleşmiştir. Bu atomlar daha fazla oksijen boşluğuna sebep olarak örgü kusurlarına neden olur. Daha fazla oksijen boşluğu da filmlerin iletkenliklerini artıran bir etkidir.

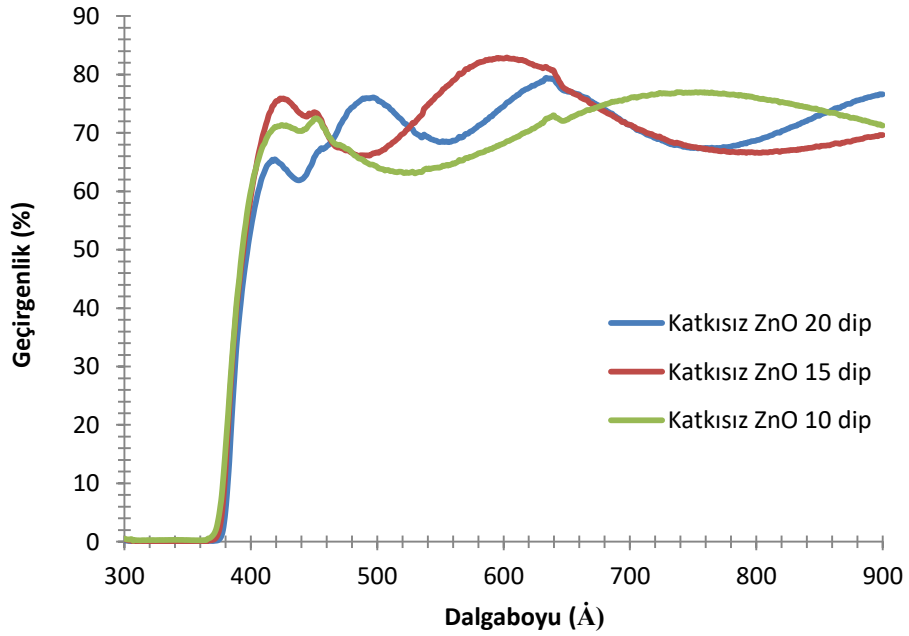
20 dipe gelindiğinde ise özdirenç artıp iletkenliğin azalması da daha sıkı olan yapıda Er iyonlarının ara yüzeyden ziyade ZnO örgüsünün içerisine girmesi ve oksijen boşluklarının azalması ile açıklanabilir.

5.4. Er KATKILI ZnO NANO İNCE FİMLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Optik özellikleri belirlemede, SHIMADZU marka UV-Vis bölgelerde ölçüm alabilen spektrofotometre ile ince filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma özellikleri incelenmiştir. Ölçümler cihazın azami ölçüm aralığı olan 190 – 1100 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır.



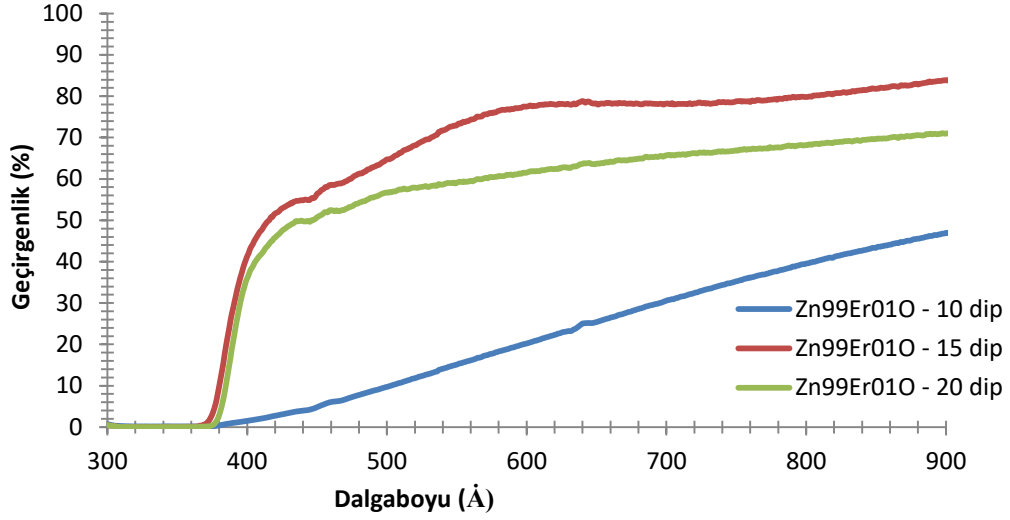
Şekil 5.17. UV-Vis Spektrofotometre



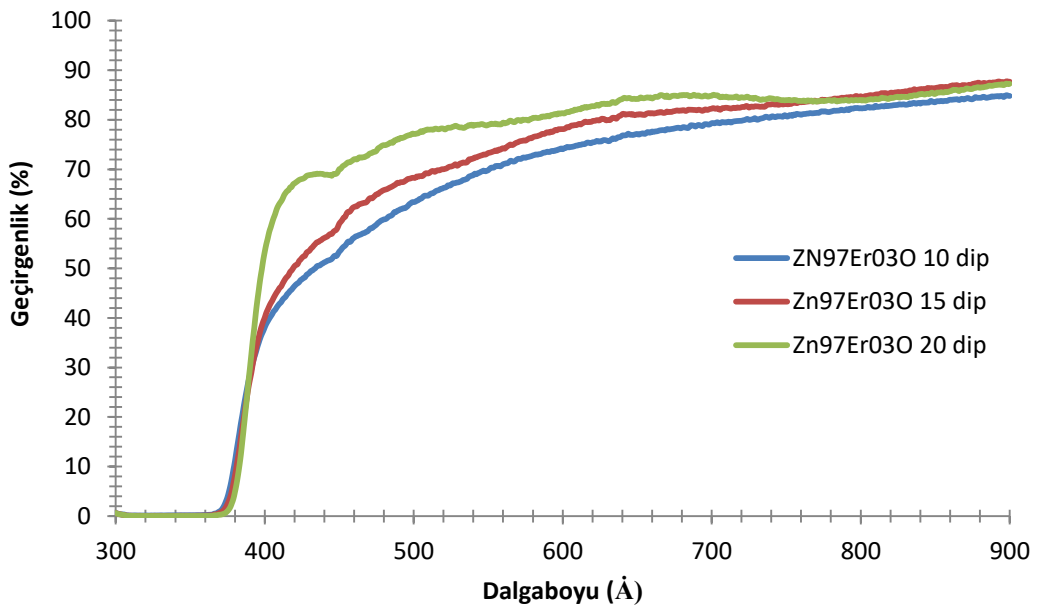
Şekil 5.18. Katkısız ZnO ince filmine ait Geçirgenlik-Dalgaboyu değişimi

Şekil 5.18’ de verildiği gibi katkısız numuneler kaplama kalınlıklarına göre kıyaslandığında 15 dip kaplanan filmi görünür bölgede daha yüksek geçirgenlik

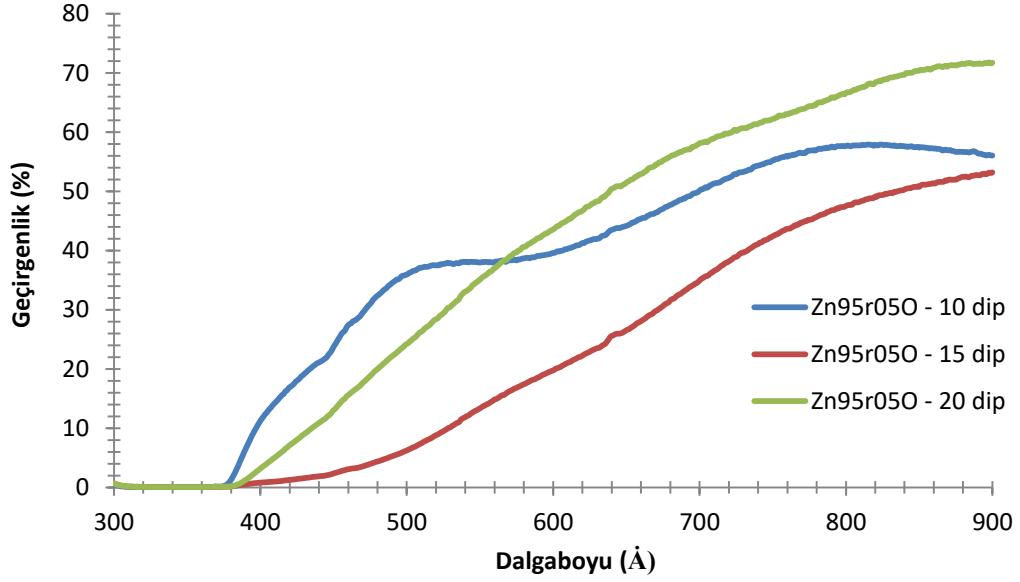
göstermiştir. 20 dipte ise geçirgenlik değerleri azalmıştır. Yüksek geçirgenlik transparan elektrot olarak endüstriyel uygulamalar için oldukça uygundur. Buna ek olarak, gözlemlenen zayıf geçirgenlik malzemedeki yapı kusurlarından kaynaklanmaktadır. Malzemedeki kusur görünür bölgede emilimini artırır ve bu geçirgenlik azalır.



Şekil 5.19. Zn99Er01O ince filmine ait Geçirgenlik-Dalgaboyu değişimi



Şekil 5.20. Zn97Er03O ince filmine ait Geçirgenlik-Dalgaboyu değişimi



Şekil 5.21. Zn95Er05O ince filmine ait Geçirgenlik-Dalgaboyu değişimi

Şekil 5.19, Şekil 5.20 ve Şekil 5.21 ile elde ettiğimiz Geçirgenlik-Dalgaboyu değişimi grafiklerinden yola çıkarak;

Dip sayısının artması sonucu artan kaplama kalınlıkları ile genel olarak geçirgenlik değerleri artmıştır. Bu da kaplama sayısının artmasıyla optiksel olarak daha iyi malzemelerin elde edildiğini göstermektedir. Yüksek geçirgenlik daha kusursuz bir yapının oluşturulduğunun bir sonucudur.

Er katkısının artmasıyla Zn97Er03O ince film numunesine kadar geçirgenlik değerleri artmış, Zn95Er05O numunesinde ise azalmıştır. Zn95Er05O numunesinde oluşan yapı kusurları ve örgü kusurları geçirgenlik değerlerinin azalmasına sebep olmuştur.

6. SONUÇLAR

Tez kapsamında $Zn_{0.99-x}Er_xO$ ikili yapıya sahip seyreltik manyetik yarıiletken malzemeler sol-gel yöntemleriyle üretilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında;

- XRD verilerine göre dip sayısının artmasıyla yönelimi belirleyen (002) pikinin şiddeti azalmıştır. 20 dipte tanecik boyutları daha küçüktür. Tüm filmler c eksenine boyunca yönelmiştir. Tüm diplerdeki ince filmlerin c örgü parametreleri birbirine yakın değerler çıkmıştır. Katkısız numune ile kıyaslandığında ise bir miktar azalmıştır. ZnO hegzagonal yapı değişmemiştir.
- SEM sonuçları incelendiğinde XRD verileri ile hesaplanan tanecik boyutu sonuçları desteklenmiştir. Dip sayısının ve Er katkının artmasıyla tanecik boyutu azalmıştır.
- Elektriksel özellikler incelendiğinde katkısız ZnO numunesiyle kıyaslandığında Er katkısının artmasıyla özdirenç değerleri azalmıştır. Er05 ve Er01 numunelerinin özdirenç değerlerine bakıldığında ise katkı ile azalmıştır.
- Optik özellikleri incelendiğinde dip sayısının artması sonucu artan kaplama kalınlıkları ile genel olarak geçirgenlik değerleri artmıştır.

Sonuç olarak farklı kaplama kalınlıkları ve farklı Er katkıları ile üretilen ZnO tabanlı seyreltik manyetik yarıiletken ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiş olup her bir malzeme için kıyaslamalar yapılmıştır. Nano boyutta üretilen filmler içerisinde 20 dip kaplanan ZnErO numuneleri tanecik boyutu olarak daha küçüktür. Elektriksel olarak ise iletkenlikleri düşüktür. Bunun yanı sıra optik özellikleri açısından geçirgenlik değerleri yüksek olduğu için üretilen filmler arasında yüzde geçirgenlik olarak en iyi filmlerdir.

KAYNAKLAR

- K. SATO, H. KATAYAMA-YOSHIDA (2000). “Material Design for Transpa Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductors”, *Japanese Journal of Applied Physica Vol: 39*, L555-L558.
- G. P. DAS, B. K. RAO, P. JENA (2004). “Ferromagnetism in Cr-doped GaN: A first principles calculation” *Physica Rev. B vol: 69*, pp.214422-214427.
- T. DIETL (2001). “Ferromagnetic interactions in doped semiconductors and their nanostructures”, *Journal of Applied Physica Vol: 89*, pp. 7437 – 7442.
- T. DIETL, H. OHNO, J. F. CIBERT, D. FERRAND (2000). “Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors”, *Science, Vol: 287*, pp. 1019-1022.
- K. UEDA, H. TABATA, T. KAWAI (2001). “Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films”, *Applied Physica Lett. Vol: 79*, 988 – 992.
- H. SAEKI, H. TABATA, T. KAWAI (2001). “Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films”, *Solid State Commun. Vol: 120*, pp. 439 – 443.
- S. E. PARK, H.-J. LEE, C. R. CHO, Y. C. CHO, S. CHO, S.-Y. JEONG (2002). “Room-temperature ferromagnetism in Cr-doped GaN single crystals”, *Applied Physica Lett. Vol: 80*, pp. 4187 – 4189.
- Y. M. CHO, W. K. CHOO, H. KIM, D. KIM, Y. E. IHM (2002). “Effects of rapid thermal annealing on the ferromagnetic properties of sputtered Zn_{1-x}(Co_{0.5}Fe_{0.5})_xO thin films”, *Applied Physica Lett. Vol: 80*, pp. 3358 – 3340.
- Z. JIN, T. FUKUMURA, M. KAWASAKI, K. ANDO, H. SAITO, T. SEKIGUCHI, Y. Z. YOO, M. MURAKAMI, Y. MATSUMOTO, T. HASEGAWA, H. KOINUMA (2001). “High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties”, *Applied Physica Lett. Vol:78*, pp. 3824 – 3826.
- J. F. GREGG, W. D. ALLEN, N. VIART, R. KIRSCHMAN, C. SIRISATHITKUL, J.-P. SCHILLE, M. GESTER, S. M. THOMPSON, P. SPARKS, V. DA COSTA, K. OUNADJELA, M. SKVARLA (1997). “The art of spin electronics”, *J. Magn. Magn. Mater. Vol: 175*, pp. 1 – 9.
- Y. OHNO, D. K. YOUNG, B. BESCHOTEN, F. MATSUKURA, H. OHNO, and D. D. AWSCHALOM (1999). “Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure”, *Nature Vol: 402*, pp. 790 – 792.
- J. FURDYNA (1986). “Diluted magnetic semiconductors”, *Journal of Applied Physica Vol: 64*, pp. R29 – R65.

- H. MUNEKATA, H. OHNO, S. VON MOLNAR, A. SEGMÜLLER, L. L. CHANG, L. ESAKI (1989). “Diluted magnetic III-V semiconductors”, *Physica Rev. Lett. Vol: 63*, pp. 1849 – 1852.
- H. OHNO, A. SHEN, F. MATSUKURA, A. OIWA, A. ENDO, S. KATSUMOTO, and Y. IYE (1996). “(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs”, *Applied Physica Lett. Vol: 69*, pp. 363 – 365.
- N. Y. H. HONG, J. SAKAI, A. HASSINI (2004). “Ferromagnetism at room temperature With a large magnetic moment in anatase V-doped TiO₂ thin films”, *Applied Physica Lett. Vol: 84*, pp. 2602 – 2604.
- S. DHAR, O. BRANDT, K. PLOOG (2005). “Ferrimagnetic Mn₄N(111) layers grown on 6H-SiC(0001) and GaN(0001) by reactive molecular-beam epitaxy”, *Applied Physica Lett. Vol:86*, pp. 112504 – 112506.
- SATO K. AND KATAYAMA-YOSHIDA H. (2001). Stabilization of Ferromagnetic States by Electron Doping in Fe-, Co- or Ni-Doped ZnO, *Japanese Journal of Applied Physica, Part 2 Vol: 40*, pp. L334 – L336.
- H. SAITO, V. ZAYETS, S. YAMAGATA, K. ANDO (2003). “Room-Temperature Ferromagnetism in a II-VI Diluted Magnetic Semiconductor Zn_{1-x}Cr_xTe”, *Phyl Rev Lett, Vol: 90*, pp. 207202 – 207205.
- T. KATAOKA, M. KOBAYASHI, Y. SAKAMOTO, G. S. SONG, A. FUJIMORI, F.-H. CHANG, H.-J. LIN, D. J. HUANG, C. T. CHEN, T. OHKOCHI, Y. TAKEDA, T. OKANE, Y. SAITOH, H. YAMAGAMI, A. TANAKA, S. K. MANDAL, T. K. NATH, D. KARMAKAR, I. DASGUPTA (2010). “Electronic structure and magnetism of the diluted magnetic semiconductor Fe-doped ZnO nanoparticles”, *Journal of Applied Physica Vol: 107*, pp. 033718 – 033724.
- R. FLEDERING, M. KEIM, G. REUSCHER, W. OSSAU, G. SCHMIDT, A. WAAG, L. W. MOLENKAMP (1999) “Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode” *Nature Vol: 402*, pp. 787 – 790.
- G. A. MEDVEDKIN, T. ISHIBASHI, T. NISHI, K. HAYATA, Y. HASEGAWA, K. SATO (2000). “Room Temperature Ferromagnetism in Novel Diluted Magnetic Semiconductor Cd_{1-x}Mn_xGeP₂”, *Japanese Journal of Applied Physica, Part 2 Vol: 39*, pp. L949 – L951.
- T. FUKUMURA, Z. JIN, A. OHTOMO, H. KOINUMA, M. KAWASAKI (2000). “An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO”, *Applied Physica Lett. Vol: 75*, pp. 3366 – 3368.
- K. KAWANO, R. NAKATA, and M. SUMITA (1991). “Electron spin resonance study of laser-annealed (Zn,Mn)O ceramics” *Applied Physica Lett. Vol: 58*, pp. 1742 – 1744.
- H. MUNEKATA, T. ABE, S. KOSHIHARA, A. OIWA, M. HIRASAWA, S. KATSUMOTO, Y. IYE, C. URANO, H. TAKAGI (1997). “Light-induced ferromagnetism in III-V-based diluted magnetic semiconductor heterostructures”, *Journal of Applied Physica Vol: 81*, pp. 4862 – 4864.

- A. J. SIEVERS, M. TINKHAM (1967). “Far Infrared Antiferromagnetic Resonance in MnO and NiO”, *Physica Rev. Vol: 129*, pp. 1566 – 1571.
- Y. PENG, D. HUO, H. HE, Y. LI, L. LI, H. WANG, Z. OIAN (2012). Characterization of ZnO:Co particles prepared by hydrothermal method for room temperature magnetism”, *Journal of Magn. Magn. Mater. Vol: 324*, 690 – 694.
- P.V. RADOVANOVIC, D. R. GAMELIN (2003). “High-Temperature Ferromagnetism in Ni²⁺-Doped ZnO Aggregates Prepared from Colloidal Diluted Magnetic Semiconductor Quantum Dots”, *Physica Rev. Lett. Vol: 91*, 157202.
- L. ARDA, N. C. DAGAR, M. ACIKGOZ (2009). “Preparation, growth, and magnetic properties of nonvacuum Co doped ZnO powders and films on glass substrate”, *Journal of optoelectronics and advanced materials - symposia, Vol. 1, No. 3*, p. 367 – 370.
- Z. K. HEİBA, L. ARDA (2009). “Structural properties of Zn_{1-x}Mg_xO nanomaterials prepared by sol-gel method”, *Cryst. Res. Technol. Vol: 44, No. 8*, 845-850.
- A. GUNGOR, L. ARDA (2007). “Trends in the Development of Machinery and Associated Technology”, TMT, 11 th International Research/Expert Conference, pp. 1543-1546.
- N. KİLİNC, L. ARDA, S. OZTURK, Z. Z. OZTURK (2010). “Structure and electrical properties of mg-doped zno nanoparticles”, *Cryst. Res. Technol. Vol: 45, NO. 5*, pp. 529-538.
- Z. K. HEİBA, L. ARDA (2012). “XRD, XPS, optical, and Raman investigations of structural changes of nano Co-doped ZnO”, *Journal of Molecular Structure Vol: 1022*, pp. 167 – 171.
- Y. AKTAS, L. ARDA, M. ACIKGOZ, Z.K. HEİBA, S. AKTAS (2012). “Preparation, Growth, and Magnetic Properties of Co-doped Yb₂O₃ Nanoparticles and Thin Films by the Sol–Gel Process” *J Supercond Nov Magn Vol: 25* pp. 2789–2793.
- L. ARDA, M. AÇIKGÖZ, A. GÜNGÖR (2012). “Magnetic and Microstructure Properties of Ni-Doped ZnO Films and Powder by Sol–Gel Process”, *J Supercond Nov Magn Vol: 25* pp. 2701–2705.
- N. KILINC, S. OZTURK, L. ARDA, A. ALTINDAL ,Z. Z. OZTURK (2012). “Structural, electrical transport and NO₂ sensing properties of Y-doped ZnO thin films”, *Journal Of Alloys and Compounds, Vol: 536* pp. 138-144.
- KSS ALI, R. SARAVANAN, S. ISRAEL, M. ACIKGOZ, L. ARDA (2010). “Localized ferromagnetic charge ordering through charge density analysis in nano sized diluted magnetic semiconductor Co²⁺:ZnO”, *Physica B-Condensed Matter Vol: 405* , pp. 1763-1769.
- D. J CRAIK, M. J WOOD (1971). “Magnetization changes induced by stress in a constant Applied field”, *Journal of Physica D: Applied Physica Vol: 3* 1009 – 1012.

- R. R. BIRSS, C. A. FAUNCE, E.D. ISAAC (1971). "Magnetomechanical effects in iron and iron-carbon alloys", *Journal of Physica D: Applied Physica* 4 1040.
- T. FUKUMURA, Z. JIN, M. KAWASAKI, T. SHONO, T. HASEGAWA, S. KOSHIHARA, and H. KOINUMA (2001). "Magnetic properties of Mn-doped ZnO," *Applied Physica Lett.*, vol. 78, no. 7, pp. 958-960.
- T. FUKUMURA, Z. JIN, A. OHTOMO, H. KOINUMA, and M. KAWASAKI (1999). "An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO," *Applied Physica Lett.*, vol. 75, no. 21, pp. 3366-3368.
- Z. JIN, T. FUKUMURA, M. KAWASAKI, K. ANDO, H. SAITO, T. SEKIGUCHI, Y. Z. YOO, M. MURAKAMI, Y. MATSUMOTO, T. HASEGAWA, and H. KOINUMA (2001). "High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties," *Applied Physica Lett.*, vol. 78, no. 24, pp. 3824-3826.
- J.-H. KIM, H. KIM, D. KIM, Y.-E. IHM, and W.-K. CHOO (2002). "Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films by pulsed laser deposition," *Journal of Applied Physica*, vol. 92, no. 10, pp. 6066-6071.
- X. M. CHENG and C. L. CHIEN (2003). "Magnetic properties of epitaxial Mn-doped ZnO thin films," *Journal of Applied Physica*, vol. 93, no. 10, pp. 7876-7879.
- S. W. JUNG, S.-J. AN, G.-C. YI, C. U. JUNG, S.-I. LEE, and S. CHO (2002). "Ferromagnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ epitaxial thin films," *Applied Physica Lett.*, vol. 80, no. 24, pp. 4561-4563.
- S. W. LIM, M. C. JEONG, M. H. HAM, and J. M. HYOUNG (2004). "Hole-mediated ferromagnetic properties in ZnMnO" *Japanese Journal of Applied Physica*, vol. 43, no. 2, pp. L280-L283.
- D. P. NORTON, S. J. PEARTON, A. F. HEBARD, N. THEODOROPOULOU, L. A. BOATNER (2003). and R. G. WILSON, "Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO:Sn single crystals," *Applied Physica Lett.*, vol. 82, no. 2, pp. 239-241.
- K. UEDA, H. TABATA, and T. KAWAI (2001). "Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films," *Applied Physica Lett.*, vol. 79, no. 7, pp. 988-990.
- Y. M. CHO, W. K. CHOO, H. KIM, D. KIM, and Y. E. IHM (2002). "Effects of rapid thermal annealing on the ferromagnetic properties of sputtered $Zn_{1-x}(Co_{0.5}Fe_{0.5})_xO$ thin films," *Applied Physica Lett.*, vol. 80, no. 18, pp. 3358-3360.
- P. SHARMA, A. GUPTA, K. V. RAO, F. J. OWENS, R. SHARMA, R. AHUJA, J. M. OSORIO GUILLEN, B. JOHANSSON, and G. A. GEHRING (2003). "Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 10, pp. 673-677.

- P. SHARMA, A. GUPTA, F. J. OWENS, A. INOUE, and K. V. RAO (2004). "Room temperature spintronic material—Mn-doped ZnO revisited," *Journal of Magn. Magn. Mater.*, vol. 282, no. 11, pp. 115-121.
- D. C. KUNDALIYA, S. B. OGALE, S. E. LOFLAND, S. DHAR, C. J. METTING, S. R. SHINDE, Z. MA, B. VARUGHESE, K. V. RAMANUJACHARY, L. SALAMANCA-RIBA, and T. VENKATESAN (2004). "On the origin of high-temperature ferromagnetism in the low-temperature-processed Mn-Zn-O system," *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 10, pp. 709-714.
- M. A. GARCÍA, M. L. RUIZ-GONZÁLEZ, A. QUESADA, J. L. COSTA-KRAMER, J. F. FERNÁNDEZ, S. J. KHATIB, A. WENNERBERG, A. C. CABALLERO, M.S. MARTÍN-GONZÁLEZ, M. VILLEGAS, F. BRIONES, J.M.GONZÁLEZ-CALBET, and A.HERNANDO (2005). "Interface double-exchange ferromagnetism in the Mn-Zn-O system: New class of biphasic magnetism," *Physica Rev. Lett.*, vol. 94, no. 21, p. 217 206.
- I. SATOH and T. KOBAYASHI (2003). "Magnetic and optical properties of novel magnetic semiconductor Cr-doped ZnO and its application to all oxide p-i-n diode," *Applied Surf. Sci.*, vol. 216, no. 1, pp. 603-608.
- N. H. HONG, V. BRIZE, and J. SAKAI (2005). "Mn-doped ZnO and (Mn, Cu)-doped ZnO thin films: Does the Cu doping indeed play a key role in tuning the ferromagnetism?" *Applied Physica Lett.*, vol. 86, no. 8, p. 082505.
- N. H. HONG, J. SAKAI, and A. HASSINI (2005). "Magnetism in V-doped ZnO thin films," *Journal of Physica, Condens. Matter*, vol. 17, no. 1, pp. 199-204.
- M. VENKATESAN, C. B. FITZGERALD, J. G. LUNNEY, and J. M. D. COEY (2004). "Anisotropic ferromagnetism in substituted zinc oxide," *Physica Rev. Lett.*, vol. 93, no. 17, p. 177 206.
- K. W. NIELSEN, J. B. PHILLIP, M. OPEL, A. ERB, J. SIMON, L. ALFF, and R. GROSS (2005). "Ferromagnetism in Mn-doped ZnO due to impurity bands," *Superlatt. Microstruct.*, vol. 37, no. 5, pp. 327-332.
- R. K. ZHENG, H. LIU, X. X ZHANG, V. A. L. ROY, and A. B. DJURISIC (2004). "Exchange bias and the origin of magnetism in Mn-doped ZnO tetrapods," *Applied Physica Lett.*, vol. 85, no. 16, pp. 2589-2591.
- T. WAKANO, N. FUJIMURA, Y. MORINAGA, N. ABE, A. ASHIDA, and T. ITO (2001). "Magnetic and magneto-transport properties of ZnO:Ni films," *Physica E*, vol. 10, no. 1, pp. 260-264.
- H. SAEKI, H. TABATA, and T. KAWAI (2001). "Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films," *Solid State Commun.*, vol. 120, no. 11, pp. 439-441.
- D. P. NORTON, M. E. OVERBERG, S. J. PEARTON, K. PRUESSNER, J. D. BUDAI, L. A. BOATNER, M. F. CHISHOLM, J. S. LEE, Z. G. KHIM, Y. D. PARK, and R. G. WILSON (2003). "Ferromagnetism in cobalt-implanted ZnO," *Applied Physica Lett.* vol. 83, no. 26, pp. 5488-5490.

- S. J. HAHN, J. W. SONG, C. H. YANG, S. H. PARK, J. H. PARK, Y. H. JEONG, and K. W. RHIE (2002). "A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO:Cu," *Applied Physica Lett.*, vol. 81, no. 22, pp. 4212-4214.
- K. RODE, A. ANANE, R. MATTANA, J.-P. CONTOUR, O. DURAND, and R. LEBOURGEOIS (2003). "Magnetic semiconductors based on cobalt substituted ZnO," *J. Applied Physica*, vol. 93, no. 10, pp. 7676-7679.
- S. G. YANG, A. B. PAKHOMOV, S. T. HUNG, and C. Y. WONG (2002). "Room temperature magnetism in sputtered (Zn,Co)O films," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 38, no. 5, pp. 2877-2879.
- N. THEODOROPOULOU, G. P. BERERA, V. MISRA, P. LECALIR, J. PHILIP, J. S. MOODERA, B. SATAPI, and T. SOM (2006). "High Temperature Ferromagnetism in Zn_{1-x}Mn_xO thin films". *Journal of Mag. Mag. Mater. Vol: 300*, pp. 407 – 411.
- M. IVILL, S. J. PEARTON, D. P. NORTON, J. KELLY, and A. F. HEBARD (2005). "Magnetization dependence on electron density in epitaxial ZnO thin films codoped with Mn and Sn," *Journal of Applied Physica*, vol. 97, no. 5, p. 053904 - 053908.
- G. LAWES, A. S. RISBUD, A. P. RAMIREZ, and R. SESHADRI (2005). "Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline ZnO," *Physica Rev. B, Condens. Matter*, vol. 71, no. 4, p. 045201 – 045205.
- M. H. KANE, K. SHALINI, C. J. SUMMERS, R. VARATHARAJAN, J. NAUSE, C. R. VESTAL, Z. J. ZHANG, and I. T. FERGUSON (2005). "Magnetic properties of bulk Zn_{1-x}Mn_xO and Zn_{1-x}Co_xO single crystals," *Journal of Applied Physica* vol. 97, no. 2, p. 023906 – 023911.
- A. C. TUAN, J. D. BRYAN, A. B. PAKHOMOV, V. SHUTTHANANDAN, S. THEVUTHASAN, D. E. MCCREARY, D. GASPARD, M. H. ENGELHARD, J. W. ROGERS, JR., K. KRISHNAN, D. R. GAMELIN, and S. A. CHAMBERS (2004). "Epitaxial growth and properties of Co-doped ZnO on sapphire substrates," *Physica Rev. B, Condens. Matter*, vol. 70, no. 6, p. 054424 – 054432, (2004).
- T. FUKUMURA, H. TOYOSAKI, and Y. YAMADA (2005). "Magnetic oxide semiconductors" *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 4, pp. S103-S111, (2005).
- Ü. ÖZGÜR, YA. I. ALİVOV, C. LİU, A. TEKE, M. A. PESHCHİKOV, S. DOĞAN, V. AVRUTİN, S. J. CHO and H. MORKOC (2005). "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *Journal of Applied Physica* 98, 1- 103.
- L. ARDA, O. OZTURK, E. ASİKUZUN, S. ATAOGU (2013). "Structural and mechanical properties of transition metals doped ZnMgO nanoparticles", *Powder Technology* 235 479–484.
- Ş. TOYGUN, G. KÖNEÇOĞLU, Y. KALPAKLI (2013). "General Principles of Sol - Gel Sigma", *Journal of Engineering and Natural Sciences* 31, 456-476.