

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARI İÇİN SPİN
KAPLAMA TEKNİĞİYLE ÜRETİLMİŞ SnO₂
ESASLI FİLMLEİN MEKANİK VE YARI
İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN
OPTİMİZASYONU**

Gökay ÖZYAĞLI

Aralık, 2009

İZMİR

**GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARI İÇİN SPİN
KAPLAMA TEKNİĞİYLE ÜRETİLMİŞ SnO₂
ESASLI FİLMLEİN MEKANİK VE YARI
İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN
OPTİMİZASYONU**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Malzeme Anabilim Dalı

Gökay ÖZYAĞLI

Aralık, 2009

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZ SINAV SONUÇ FORMU

GÖKAY ÖZYAĞLI, tarafından **DOÇ. DR. MUSTAFA TOPARLI** yönetiminde hazırlanan “**GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARI İÇİN SPİN KAPLAMA TEKNİĞİYLE ÜRETİLMİŞ SnO₂ ESASLI FİMLERİN MEKANİK VE YARI İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN OPTİMİZASYONU**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Mustafa TOPARLI

Danışman

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezinin hazırlanmasında, değerli bilgi ve fikirleriyle büyük katkı sağlayan, çalıőmalarımnda her türlü yardımını gösteren saygıdeğer hocam Doç. Dr. Mustafa TOPARLI' ya çok teşekkür ederim.

Ayrıca, Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi Sayın Osman ÇULHA' ya katkılarından dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Her zaman bana destek olan, maddi ve manevi hiçbir fedakârlığı benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Gökay ÖZYAğLI

GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARI İÇİN SPİN KAPLAMA TEKNİĞİYLE ÜRETİLMİŞ SnO₂ ESASLI FİMLERİN MEKANİK VE YARI İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN OPTİMİZASYONU

ÖZ

Ev, iş yeri ve sanayi ortamlarındaki kirliliğin etkili ve şiddetli sağlık problemleri meydana getirmesi, dünyada özellikle gaz sensörü teknolojisi üzerinde yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. Son yıllarda yapılan çalışmalar, üretilen sensörlerin duyarlılık ve seçiciliğini arttırmaya yönelik olarak gelişim göstermekte olup karışık gazları belirlemede karşılaşılan zorlukları minimuma indirmek hedeflenmektedir.

Gaz sensörü uygulamaları için nano boyutta toz-filmlerin sentezlenmesi ve gaz sensörüne dönüştürülmesi; duyarlı katmanların ortam şartlarına bağlı olarak değişen mekanik ve elektriksel özellikleriyle yakından ilgilidir. Sensör üretiminde kullanılan yarı iletken oksit filmlerin alternatiflerinin olması ve değişik metotlarla üretilen sensörlerinin algılama özelliklerinin farklı olması, gaz seçicilik ve duyarlılık sonuçlarının karşılaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Özellikle çok bileşenli gaz sensörlerinin üretilmesi konusunda; (i) atomik boyuttaki karışım, (ii) faz saflığı, (iii) uygun boyutlarda porozite-yüzey alanı oluşturma ve yüzey morfolojisi, (iv) sensörün farklı gazlara olan duyarlılığını ve seçiciliğini artıran katkı malzemeleri ve (v) üretilen oksit tabakasının altlıkla olan mekanik uyumu, aygıtların performansında belirleyici rol oynamaktadır. Bu yüzden ekonomik ve etkili üretim yöntemlerinin seçilmesi gerekmektedir. Gaz sensörü bileşenlerinin fabrikasyonu için sol-jel yöntemi mükemmel homojenliğe sahip yarı iletken oksit yapıların üretimi ve yüksek saflıkta katkı malzemelerinin katılması gibi çeşitli avantajlara sahiptir.

Bu araştırmanın kapsamı; NO_x, CO, CO₂, H₂S ve LPG gibi gazların algılanması için, yüksek duyarlılığa ve seçiciliğe sahip kararlı gaz sensörlerinin katkısız kalay esaslı çözeltilerle sol-jel yöntemi kullanılarak spin kaplama tekniğiyle

ile cam ve silisyum altlıklar üzerine yarı iletken nano filmlerin üretimi, optimizasyonu ve mekanik özelliklerinin tayininden oluşmaktadır.

Anahtar sözcükler: Sol-jel, Spin kaplama, SnO₂, Nano film, Gaz Sensörü, Gaz duyarlılık ve Seçicilik

**MECHANICAL AND SEMI CONDUCTIVITY PROPERTIES
OPTIMIZATION OF SPIN COATED SnO₂ BASED FILMS FOR GAS
SENSING APPLICATIONS**

ABSTRACT

The development of solid-state chemical sensors, and more specifically gas sensors, is currently being carried out intensively since environmental pollution and security in the world and domestic ambient atmospheres represent acute problems with a high social impact.

Synthesis and processing of films have a large influence on the mechanical properties of the sensing layers and on their electrical values. The broad option of sensor preparation makes it very difficult to compare results obtained by different processes. Inasmuch as formation of (i) mixture in atomic level, (ii) phase purity and (iii) porosity- surface area with desirable size and surface morphology, (iv) dopant materials and (v) mechanic integration of oxide thin films on substrate, are a significant issue about performance of devices, especially, in fabrication of multicomponent gas sensors. So, the selection of economic and effective production techniques is required. From this point of view, sol-gel technique includes several advantages such as production of well-defined oxides with excellent homogeneity and incorporation of dopant materials with extreme purity for fabrication of gas sensor components.

The objective of this research contains the preparation, optimization of mechanical properties of semi conducting SnO₂ based nanofilms on glass and silicon substrates from Sn-based solutions using sol-gel techniques and spin and dip methods in order to fabricate a stable gas sensor with high sensitivity and selectivity to several gases such as NO_x, CO, CO₂, H₂S and LPG.

Keywords: Sol-gel, Spin Coating, SnO₂, Nanofilm, Gas sensors, Gas sensitivity and selectivity

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	vi
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
BÖLÜM İKİ – YARI İLETKEN MALZEMELER.....	3
2.1 Giriş	3
2.2 Yarı İletkenlik.....	3
2.2.1 Katılarda Enerji Bant Yapıları	3
2.2.2 Bant ve Atomik Bağlanma Modeli Yönünden İletim.....	7
2.2.2.1 Metaller	7
2.2.2.2 Yalıtkanlar ve Yarı İletkenler	9
2.2.3 Elektron Mobilitesi	10
2.2.4 Metallerin Elektriksel Direngenliği	12
2.2.4.1 Sıcaklığın Etkisi	13
2.2.4.2 Safsızlığın Etkisi	14
2.2.4.3 Plastik Deformasyonun Etkisi.....	15
2.2.5 Ticari Alaşımların Elektriksel Karakterleri	15
2.2.5.1 Yarı İletkenlik	16
2.2.6 Intrinsic Yarı İletim	16
2.2.6.1 Hall Etkisi	17
2.2.6.2 Intrinsic İletkenlik.....	18
2.2.7 Extrinsic İletkenlik.....	19
2.2.7.1 n-Tipi Extrinsic Yarı İletkenlik.....	19
2.2.7.2 p-Tipi Extrinsic Yarı İletkenlik.....	22

2.3 Gaz Sensörleri	24
BÖLÜM ÜÇ – YARI İLETKENLİK ve MEKANİK ÖZELLİKLER.....	35
3.1 Yarı İletkenlik Özellikleri	35
3.1.1 Bulanıklılık Testleri	35
3.1.2 pH Ölçümü.....	36
3.1.3 Reolojik Testler	36
3.1.4 Temas Açısı Ölçümleri	36
3.1.5 Kırılma İndisi (Refraktif İndeks).....	38
3.2 Yapışma Mukavemeti.....	38
BÖLÜM DÖRT – DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
4.1 Solüsyon Hazırlanması.....	40
4.2 DTA-TG Analizi	41
4.3 FTIR Analizi.....	42
4.4 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi	42
4.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	42
4.6 AFM Analizi.....	42
4.7 Kazıma Testi.....	43
4.8 Kırılma İndisi (Refraktif İndeks).....	43
4.9 Spektro Fotometre Analizi	43
BÖLÜM BEŞ – DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR	44
5.1 DTA-TG Analizi	44
5.2 FTIR Analizi.....	45
5.3 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi	46
5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	47
5.5 AFM Analizi.....	49
5.6 Kazıma Testi.....	53

5.7 Yarı İletkenlik Özelliklerinin Belirlenmesi	56
BÖLÜM ALTI – GENEL SONUÇLAR	62
KAYNAKLAR	64

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Ev, iş yeri ve sanayi ortamlarındaki kirliliğin etkili ve şiddetli sağlık problemleri meydana getirmesi, dünyada özellikle gaz sensörü teknolojisi üzerinde yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. Gaz sensörü uygulamaları için nano boyutta toz-filmlerin sentezlenmesi ve gaz sensörüne dönüştürülmesi; duyarlı katmanların ortam şartlarına bağlı olarak değişen mekanik ve elektriksel özellikleriyle yakından ilgilidir. Sensör üretiminde kullanılan yarı iletken oksit filmlerin alternatiflerinin olması ve değişik metotlarla üretilen sensörlerinin algılama özelliklerinin farklı olması, sonuçlarının karşılaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Özellikle çok bileşenli gaz sensörlerinin üretilmesi konusunda; (i) atomik boyuttaki karışım, (ii) faz saflığı, (iii) uygun boyutlarda porozite-yüzey alanı oluşturma ve yüzey morfolojisi, (iv) sensörün farklı gazlara olan duyarlılığını ve seçiciliğini arttıran katkı malzemeleri ve (v) üretilen oksit tabakasının altlıkla olan mekanik uyumu, aygıtların performansında belirleyici rol oynamaktadır. Bu yüzden ekonomik ve etkili üretim yöntemlerinin seçilmesi gerekmektedir. Gaz sensörü bileşenlerinin fabrikasyonu için sol-jel yöntemi mükemmel homojenliğe sahip yarı iletken oksit yapıların üretimi ve yüksek saflıkta katkı malzemelerinin katılması gibi çeşitli avantajlara sahiptir.

Bu araştırmanın kapsamı; NO_x , CO, CO_2 , H_2S ve LPG gibi gazların algılanması için, yüksek duyarlılığa ve seçiciliğe sahip kararlı gaz sensörlerinin kalay esaslı çözeltilerle sol-jel yöntemi kullanılarak spin kaplama tekniğiyle cam altlıklar üzerine yarı iletken nano filmlerin üretimi, optimizasyonu, mekanik özelliklerinin tayininden oluşmaktadır. Bu amaçla hazırlanacak olan Sn esaslı çözeltilerin, bulanıklık testi, pH ölçümü, reolojik özellikleri ve temas açısı tespit edilecektir. Nanofilm üretiminde, ara sıcaklıklardaki ürünlerin kimyasal yapısı ve reaksiyon tiplerini belirlemek ve uygun proses rejimini sağlamak için Fourier Transform Infrared (FT-IR) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA-TG) cihazları kullanılacaktır. Üretilen nano filmlerin faz yapısı analizleri ve yüzey morfolojisi çok amaçlı

X-Işınları Difraksiyon (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılarak yapılacaktır. Üretilen filmlerin optik ve elektronik özellikleri refraktometre, spektrofotometre ve akım-voltaj karakteristiği ölçüm cihazları kullanılarak tespit edilecektir.

BÖLÜM İKİ

YARI İLETKEN MALZEMELER

2.1 Giriş

İş yeri ve ev ortam atmosferlerinde çevre kirliliği ve güvenliği etkili ve şiddetli sosyal problemlerin oluşmasına neden olduğundan dolayı katı-hal kimyasal sensörler ve daha özel gaz sensörlerinin geliştirilmesi son yıllarda önemini hissettirmektedir. Nano boyutta toz ve filmlerin sentezlenmesi ve gaz sensörüne dönüştürülmesi; duyarlı katmanların optimum mekanik özellikleri ve bunların elektriksel karakteristikleriyle ilgilidir. Sensör üretiminde değişik alternatiflerin olması ve değişik metotlarla üretilen sensörlerin algılama özelliklerinin farklı olması, sonuçlarının karşılaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Özellikle çok bileşenli gaz sensörlerinin üretilmesi konusunda (i) atomik boyuttaki karışım, (ii) faz saflığı, (iii) uygun boyutlarda porozite-yüzey alanı oluşturma ve (iv) üretilen oksit tabakasının altlığa olan adezyonu, aygıtların performansında belirleyici rol oynar. Bu yüzden ekonomik ve etkili üretim yöntemlerinin seçilmesi gerekmektedir. Gaz sensör bileşenlerinin fabrikasyonu için sol-jel yöntemi mükemmel homojenliğe sahip yarı iletken oksit yapıların üretimi ve yüksek saflıkta dopant malzemelerin katılması gibi çeşitli avantajlara sahiptir.

2.2 Yarı İletkenlik

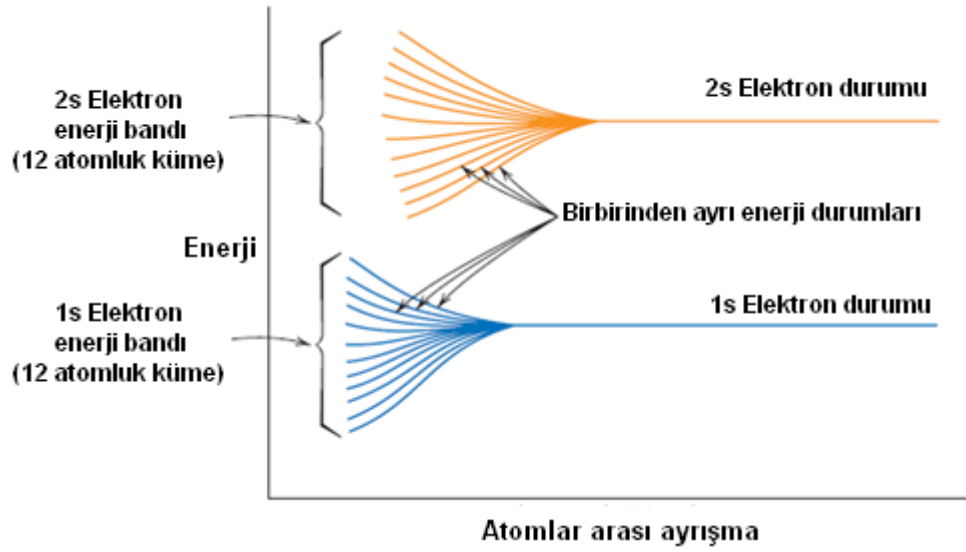
2.2.1 Katılarda Enerji Bant Yapıları

Bütün iletkenlerde, yarı iletkenlerde ve çoğu yalıtkan maddede sadece elektronik iletim mevcuttur ve bu iletkenliğin büyüklüğü iletim sürecine katılan elektronların sayısına bağlıdır. Ancak, elektrik alanının varlığında bütün elektronlar ivmelenecek diye bir kaide yoktur. Bir maddenin içinde elektriksel iletim için elverişli elektron

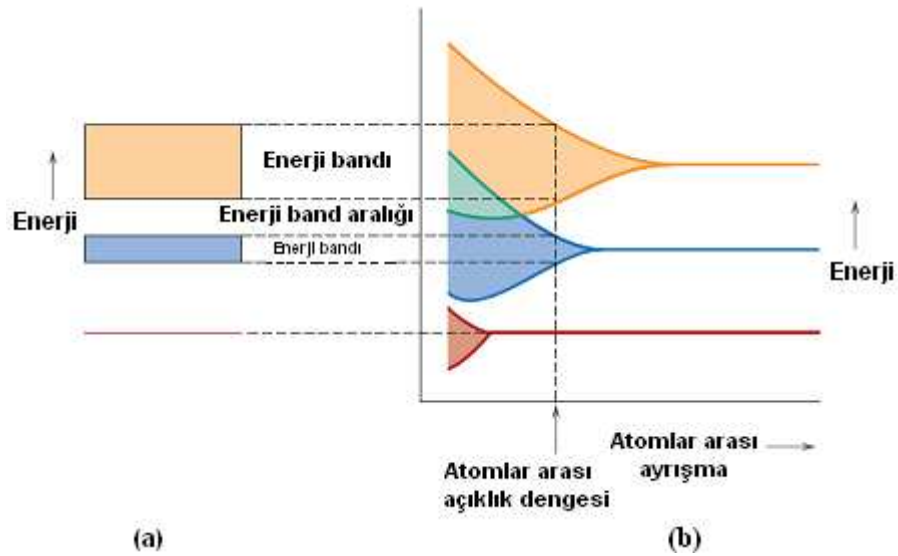
sayısı, elektronların enerji durumu ya da seviyesiyle ve bu durumun elektron tarafından nasıl kaplandığı ile doğrudan ilişkilidir. Bu konudaki birbirini izleyen gelişimler bazı kavramların ihmal edilmesine yol açarken bazılarını da kolaylaştırır.

Her atom için, tabakalar ve alt tabakalar halinde dizilmiş, elektronlar tarafından kaplanan ayrı enerji tabakaları vardır. Tabakalar tamsayı olarak (1, 2, 3, vb) alt tabakalar da harflerle (s, p, d ve f) adlandırılır. s, p, d, ve f alt tabakaları için sırasıyla 1, 3, 5 ve 7 durum (orbital) vardır. Çoğu atomlardaki elektronlar sadece en az enerjiye sahip olan durumu, her durumda zıt spine sahip iki elektron olacak şekilde, Pauli'nin dışarılama ilkesine bağlı olarak, doldurur. İzole bir atomun elektron dizilimi, elektronların izin verilen orbitallerdeki sıralanışını gösterir.

Başlangıçta birbirinden ayrılmış atomun sonradan bir araya getirilip, kristallerde bulunan atomik dizilimi oluşturmak üzere bağlanmış bir madde olarak düşünülebilir. Göreceli olarak geniş ayrılma mesafesinde, her bir atom diğerlerinden bağımsızdır ve atomik enerji tabakası ve elektron dizilimi izole edilmiş bir atomun ki gibidir. Fakat atomlar birbirine yakınlaştıkça; elektronlar, bitişik atomun elektronlarıyla ya da çekirdeğiyle etkileşirler. Bu etki o kadar büyüktür ki katının içindeki her bir ayrı atomik durum, birbirine yakın dizilmiş bir dizi elektron durumuna bölünebilir. Bu bölünmenin sonucu olarak elektron enerji bantları oluşur. Bu bölünmenin ölçüsü atomlar arası ayrışmaya bağlıdır (şekil 2.1) ve en dışarıda ki elektron tabakasından başlar. Çünkü atomlar birleştikçe ilk etkileşen tabakalar en dışarıdakilerdir. Her bantın içinde, bitişik enerji durumları arasındaki fark çok az olsa da, enerji durumları ayrıdır. Şekil 2.2b' de gösterildiği gibi denge durumunda, çekirdeğe en yakın durumdaki elektron alt tabakalarında bant oluşumu gözlenmeyebilir. Buna ek olarak, şekilde de belirtildiği gibi bitişik iki bant arasında aralıklar olabilir. Normal olarak bu bant aralıkları arasında yatan enerjiler elektron bulunması için uygun değildir. Katılardaki elektron bant yapılarını göstermenin geleneksel yolu şekil 2.2a' da gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Elektron enerjisine karşı atomlar arası mesafenin 12 atomluk bir küme için ($N=12$) şematik gösterimi. Daha yakından bakılırsa, her bir 1s ve 2s atomik durumu 12 durumdan oluşan bir enerji bandı oluşturmak için bölünür (Callister, 2007).



Şekil 2.2 a) Atomlar arası mesafesi denge durumunda olan katı bir malzemenin elektron enerji bandı yapısının geleneksel gösterimi. b) Atomlar arası mesafesi denge durumunda olan katı bir malzemenin enerji bant yapısının nasıl oluştuğunu gösterir (Callister, 2007).

Her bir bant içindeki durumların sayısı, N sayıdaki atomun bütün durumlarının toplamına eşittir. Örneğin bir s bandı N sayıda durumdan, p bandı ise $3N$ sayıda durumdan oluşur. Her enerji durumu, zıt yönlü spine sahip 2 elektron alabilir. Buna

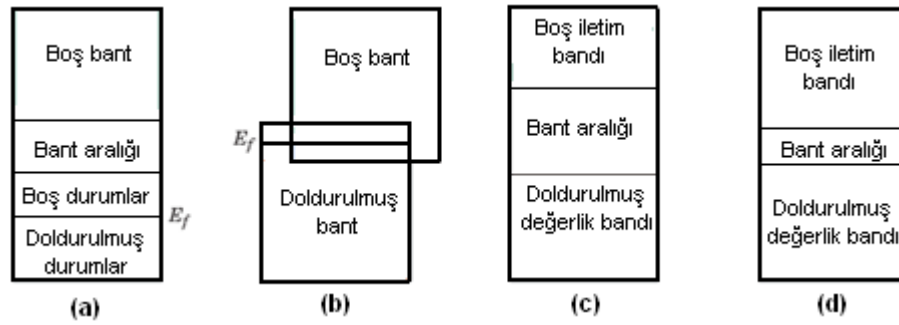
ek olarak bantlar izole atomun ilgili seviyesinde bulunan elektronları içerir; örneğin 4s enerji bandındaki katı bir malzeme sadece izole atomun 4s elektronlarını içerir. Tabii ki boş bantlar da olacaktır ve bazı bantlar da kısmen dolu olacaktır.

Katı bir malzemenin elektriksel özellikleri, sahip olduğu elektron bant yapısının bir sonucudur, yani en dış elektron bandının dizilimi ve bu bandın elektronla nasıl dolduğunun bir sonucu olarak karşımıza çıkar.

0^0K ' de 4 olağan farklı bant yapısı gözlenebilir. Birincisi (şekil 2.3a) en dışarıdaki bir bant kısmen elektronla doludur. 0^0K ' de en yüksek dolmuş durumdaki enerjiye denk gelen enerjiye "Fermi Enerjisi" denir. Bu enerji bant yapısına örnek olan bazı metaller vardır. Özellikle, sadece 1 's' değerlik elektronuna sahip olanlar (bakır). Her bakır atomunda 1 tane 4s elektronu vardır. Fakat N atomdan oluşan bir katı için 4s bandı $2N$ sayıda elektron bulundurma özelliğine sahiptir. Bu yüzden bu 4s bandında doldurulabilecek elektron pozisyonlarının sadece yarısı doldurulmuştur.

Metallerde de bulunan ikinci tip bant yapısında (şekil 2.3b), boş bantla dolu bandın örtüşmesi durumu gözükür. Magnezyum bu bant yapısına sahiptir. Her bir izole Mg atomunda 2 tane 3s elektronu vardır. Buna rağmen bir katı malzeme oluştuğunda, 3s ve 3p bantları örtüşür. Bu anda (0^0K ' de) Fermi enerjisi, N sayıda atom için N durumun dolduğu enerjinin altındaki enerji olarak alınır (durum başına iki elektron).

Son iki bant yapısı benzerdir. Bir bant (değerlik bandı) tamamıyla boş iletim bandından ayrılmış elektronlarla doludur ve aralarında enerji bant aralığı yatar. Çok saf malzemelerde, elektronlar bu aralıkta enerji bulundurmazlar. İki bant yapısı arasındaki fark enerji aralığının büyüklüğünde yatar. Yalıtkan malzemeler için, bant aralığı göreceli olarak geniştir (şekil 2.3c). Buna karşın yarı iletkenler için dardır (şekil 2.3d). Bu iki bant yapısı için Fermi enerjisi bant aralığında (ortasına yakın) yatar (Callister, 2007).



Şekil 2.3 0^0K ' de katı malzemelerin olası değişik elektron bant yapıları. a) Aynı bant içerisinde dolu durumların üstünde ve yanında uygun elektron durumları bulunan, bakır gibi metallerde bulunan elektron bant yapısı. b) Dışarıdaki dolu ve boş bantların örtüştüğü, Magnezyum gibi metallerde bulunan elektron bant yapısı. c) Yalıtkanların elektron bant yapılarının özellikleri; dolu değerlik bandı boş iletim bandından göreceli olarak geniş bir bant aralığı tarafından ayrılmıştır ($>2\text{eV}$). d) Yarı iletkenlerde bulunan elektron bant yapısı (bant aralığının göreceli olarak dar olması dışında (62 eV) yalıtkanlar için de aynıdır) (Callister, 2007).

2.2.2 Bant ve Atomik Bağlanma Modeli Yönünden İletim

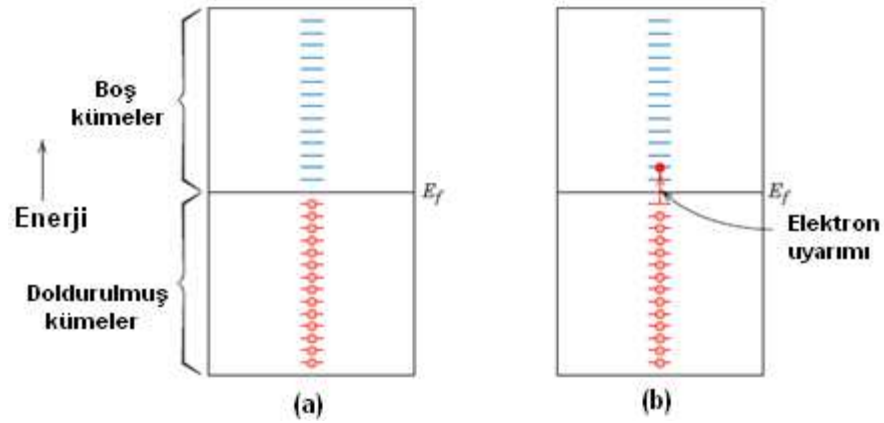
Sadece Fermi enerjisinden daha büyük enerjiye sahip olan elektronlar elektrik alanının varlığında etkileşebilir ya da ivmelendirilebilir. Bu elektronlar iletim sürecine katılan elektronlardır (serbest elektronlar). Aynı zamanda yarı iletkenlerde ve yalıtkanlarda bulunan yüklü bir elektronik parçacık, delik olarak adlandırılır. Deliklerin enerjisi E_f' den küçüktür ve elektronik ilettime katılırlar. Buradan anlaşılacağı gibi, elektriksel iletkenlik serbest elektronların ve deliklerin doğrudan bir fonksiyonudur. Buna ek olarak, iletkenler ve yalıtkanlar arasındaki fark bu serbest elektronlar ve yük taşıyan deliklerin sayısıyla alakalıdır (Callister, 2007).

2.2.2.1 Metaller

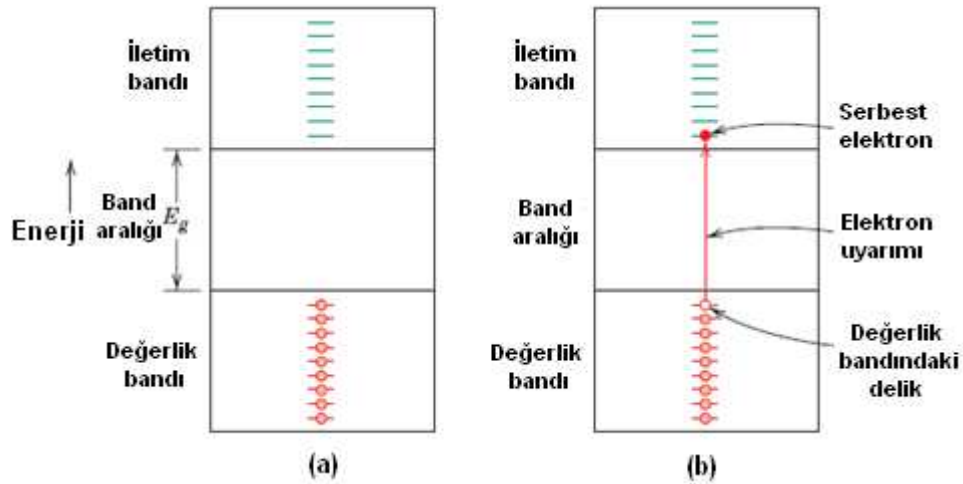
Bir elektronun serbest kalabilmesi için, uyarılması ve E_f' nin üstündeki boş ve uygun bir enerji durumuna terfi ettirilmesi gerekir. Şekil 2.4a veya 2.4b' de gösterilen bant yapısına sahip olan metaller için, E_f' de en yüksek dolu durumun yanında boş enerji durumları mevcuttur. Bu nedenle şekil 2.5' de gösterildiği gibi bu

elektronları düşük durumdaki boş durumlara aktarmak için çok az enerjiye ihtiyaç vardır. Genel olarak elektrik alanı tarafından sağlanan enerji, çok sayıda elektronun iletken durumlara geçmesi için uyarılmasını sağlamada yeterlidir.

Bütün değerlik elektronlarının hareket serbestliği olduğu ve iyon çekirdeğinin kafesi boyunca eşit olarak dağılan, bir elektron bulutu oluşturduğu varsayılmaktadır. Bu elektronların, hiç bir atoma bölgesel olarak bağlanmamasına rağmen, tamamen serbest olan iletken elektronlar olabilmeleri için uyarılmaları gereklidir. Bu nedenle, bir kısmı uyarılmış olsa bile, bu durum göreceli olarak çok sayıda serbest elektron oluşumuna yol açar, dolayısıyla yüksek iletkenliğe yol açmaktadır (Callister, 2007).



Şekil 2.4 a) Bir metal için uyarılmadan önceki durum ve b) Uyarılmadan sonraki durum işgali (Callister, 2007).



Şekil 2.5 a) Bir yalıtkan ya da yarı iletken malzeme için, değerlik bandından iletim bandına geçmeyi sağlayan ve serbest elektron ile delik oluşumu sağlayan uyarılmadan önceki durum ve b) Uyarılmadan sonraki durum işgali (Callister, 2007).

2.2.2.2 Yalıtkanlar ve Yarı İletkenler

Yalıtkanlar ve yarı iletkenler için, dolu değerlik bandının en üst noktasına bitişik boş durumlar uygun değildir. Bu nedenle elektronlar serbest kalmak için enerji bant aralığı boyunca ve iletim bandının en altındaki boş durumlara terfi ettirilmelidir. Bu durum ancak bu iki durum arasındaki enerji miktarı farkının (bu miktar yaklaşık olarak bant aralığı enerji miktarına eşittir), bir elektrona sağlanması durumunda mümkündür. Bu uyarılma süreci şekil 2.5’ de gösterilmiştir. Birçok malzeme için bu bant aralığı bir kaç elektron volt genişliğindedir. Sıklıkla, uyarma enerjisi, elektriksel olmayan bir kaynaktan sağlanır (ısı ya da ışık, genellikle ısı).

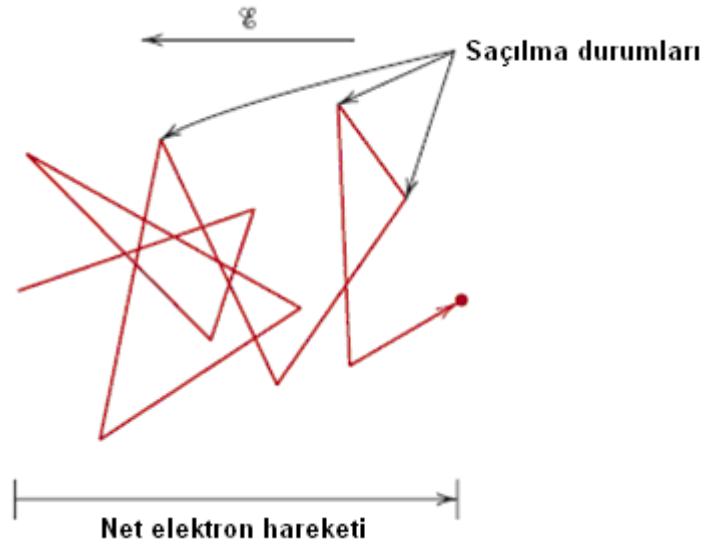
Isıl olarak uyarılıp iletim bandına geçirilen elektron sayısı, sıcaklığa bağlı olduğu kadar enerji bant aralığı genişliğine de bağlıdır. Verilen bir sıcaklıkta, E_g ne kadar büyükse, bir değerlik elektronunun iletim bandındaki bir enerji durumuna terfi ettirilmesi olasılığı o kadar düşüktür. Bu durum daha az iletim elektronuna yol açar. Bir başka deyişle, bant aralığı ne kadar genişse, verilen bir sıcaklıktaki elektrik iletkenliği o kadar düşüktür. Bu nedenle yarı iletkenlerle yalıtkanlar arasındaki fark bant aralığının genişliğinde yatar; bu bant aralığı yarı iletkenler için dardır, yalıtkan malzemeler için göreceli olarak geniştir.

Bir yalıtkanın ya da yarı iletkenin sıcaklığındaki bir artış, elektron uyarılması için gerekli olan termal enerjideki bir artışa yol açar. Böylelikle, daha fazla sayıda elektron iletim bandına terfi etmiş olur, bu da iletkenliği artırır.

Elektriksel olarak yalıtkan olan malzemelerde, atomlar arası bağ ya iyoniktir ya da güçlü bir kovalent bağlıdır. Bu nedenle değerlik elektronları her bir atomlar tarafından ya paylaşılır ya da atoma sıkıca bağlıdır. Başka bir deyişle, bu elektronlar güçlü bir biçimde bölgeselleşmiştir ve kristal yapı içerisinde hareket etme serbestliğine sahip değildir. Yarı iletkenlerdeki bağ kovalenttir ve göreceli olarak zayıftır, bu demek oluyor ki, değerlik elektronları atoma güçlü bir biçimde bağlı değildir. Bunun bir sonucu olarak, bu elektronlar yalıtkanlara göre ısı uyarılma yoluyla atomdan daha kolaylıkla ayrılabilir (Callister, 2007).

2.2.3 Elektron Mobilitesi

Bir elektrik alanı uygulandığında, serbest elektronları bir kuvvet etkilemiş olur. Bunun bir sonucu olarak, bütün elektronlar etkileyen elektrik alanına ters bir yönde, negatif yüklerinden dolayı ivmelenirler. Kuantum mekaniğine göre kusursuz bir kristal kafes içerisinde, atomlarla ivmelenen elektronlar arasında hiç bir etkileşim yoktur. Bu koşullar altında bütün serbest elektronlar, elektrik alanı uygulandığı sürece ivmelenirler, bu da zamana bağlı olarak sürekli olarak artan bir elektrik akımı oluşumuna yol açar. Ancak, elektrik alanı uygulandığı anda akım sabit bir değere ulaşır, bu da dışarıdan uygulanan ivmeye karşı koyan ve “sürtünme kuvveti” olarak adlandırılacak kuvvetlerin varlığını gösterir. Bu sürtünme kuvveti elektronların kristal kafes içerisinde kusurlu (saf olmayan atomlar, boşluklar, araya sızan atomlar, atomik kaymalar, ısı titreşimleri) olarak dağılmasından kaynaklanır. Şekil 2.6’ da şematik olarak gösterildiği gibi, her bir dağılma olayı elektronun kinetik enerjisini kaybetmesine ve hareket yönünü değiştirmesine yol açar. Ancak elektrik alanına zıt yönlü olan bir miktar net elektron hareketi de vardır ve bu yük akışı, elektrik akımıdır.



Şekil 2.6 Dağılma olayları tarafından yolu değiştirilen bir elektronun rotasının şematik gösterimi (Callister, 2007)

Dağılma olgusu elektrik akımının geçişine bir direnç olarak gösterilmiştir. Bu dağılmanın boyutunu belirlemek için çeşitli parametreler de kullanılmıştır. Sürüklenme hızı ve mobilite bu parametrelerden bazılarıdır. Sürüklenme hızı (v_d), uygulanan alanın sonucu olan kuvvetin yönündeki ortalama elektron hızını gösterir. v_d elektrik alanıyla aşağıdaki gibi doğru orantılıdır.

$$v_d = \mu_e \mathcal{E} \quad (2.1)$$

Bu orantının katsayısına elektron mobilitesi denir ve bu katsayı dağılma olaylarının sıklığının bir belirteçidir. Birimi metrekare/volt x saniyedir. Birçok malzemenin iletkenliği bu şekilde ifade edilebilir:

$$\sigma = n |e| \mu_e \quad (2.2)$$

Burada n , birim hacimdeki serbest ya da iletken elektron sayısı; $|e|$, elektron yükünün büyüklüğünün mutlak değeridir ($1,6 \times 10^{-19}$ C).

Bu nedenle elektriksel iletkenlik hem serbest elektron sayısına hem de elektron mobilitesine bağlıdır (Callister, 2007).

2.2.4 Metallerin Elektriksel Direngenliği

Daha önce de belirtildiği gibi metaller elektriği çok iyi iletirler. Sık kullanılan birkaç metalin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri tablo 2.1’ de verilmiştir. Aynı zamanda, metaller yüksek iletkenliğe sahiptir; çünkü uyarılarak Fermi enerjisinin üstündeki boş orbitallere geçen çok sayıda serbest elektrona sahiplerdir. Bu nedenle iletim denklemi olan 2.2 deki “n” yüksek bir değere sahiptir.

Table 2.1 Sık kullanılan metal ve alaşımların oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği (Callister, 2007).

Metal	Elektriksel İletkenlik [(Ω-m)⁻¹]
Gümüş	$6,8 \times 10^7$
Bakır	$6,0 \times 10^7$
Altın	$4,3 \times 10^7$
Alüminyum	$3,8 \times 10^7$
Pirinç (70 Cu-30 Zn)	$1,6 \times 10^7$
Demir	$1,0 \times 10^7$
Platin	$0,94 \times 10^7$
Sade Demir Karbon	$0,6 \times 10^7$
Paslanmaz Çelik	$0,2 \times 10^7$

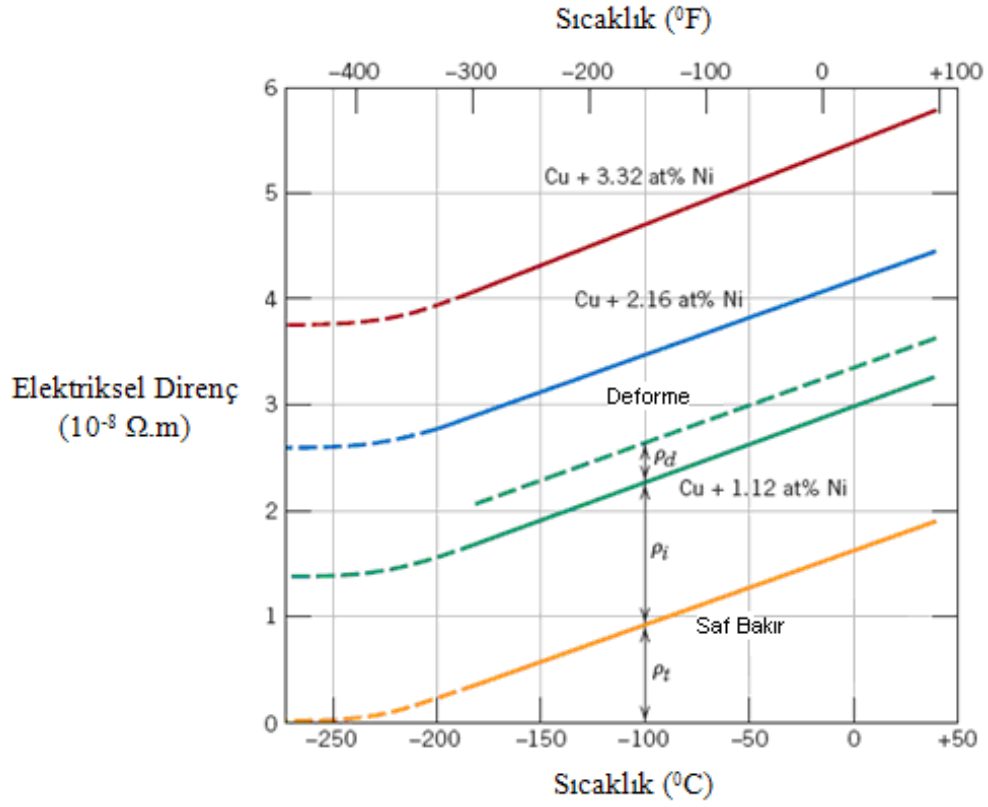
Bu noktada, metallerin iletimini direngelik (iletkenliğin tersi) yönünden incelemek uygun olur.

Kristallerdeki hatalar metallerdeki iletim elektronları için dağılma merkezi rolü gördüğünden, bu hataların çokluğu direngenliği arttırır (iletkenliği azaltır). Bu hataların konsantrasyonu metal numunenin sıcaklığına, bileşimine ve uğradığı soğuk işlemin derecesine bağlıdır. Aslında, bir metalin toplam direngenliğinin ısıl titreşimlerin, safsızlıkların ve plastik deformasyonun katkılarının toplamına bağlı olduğu deneysel olarak gözlenmiştir. Yani, dağılma mekanizmaları birbirinden bağımsız olarak işler. Bu durum, aşağıdaki formülle matematiksel olarak gösterilebilir.

$$\rho_{\text{total}} = \rho_t + \rho_i + \rho_d \quad (2.3)$$

Bu formülde ρ_t , ρ_i ve ρ_d sırasıyla ısının, safsızlığın ve deformasyonun katkısını göstermektedir. Denklem 2.4 Matthiesen Kanunu olarak da bilinir.

Her bir değişkenin toplam direngenliğe etkisi Şekil 2.7' de gösterilmiştir (bakırın ve bakır nikel alaşımının tavlannıŐ ve deforme edilmiş durumunun direngenlik sıcaklık grafiği) (Callister, 2007).



Şekil 2.7 Bakır ve 3 bakır-nikel alaşımının, biri deforme olmuş, sıcaklığa karşı elektriksel direngenliği. Isının, safsızlığın ve deformasyonların direngenliğe katkılarını $-100^{\circ}C$ ' de gösterilmiştir (Callister, 2007).

2.2.4.1 Sıcaklığın Etkisi

Şekil 2.7' de gösterilen saf metaller ve bakır nikel alaşımları iÇin, direngenlik sıcaklıkla doğru orantılı olarak artar ($-200^{\circ}C$ ' nin üstündeki sıcaklıklarda). Bu nedenle;

$$\rho_t = \rho_0 + aT \quad (2.4)$$

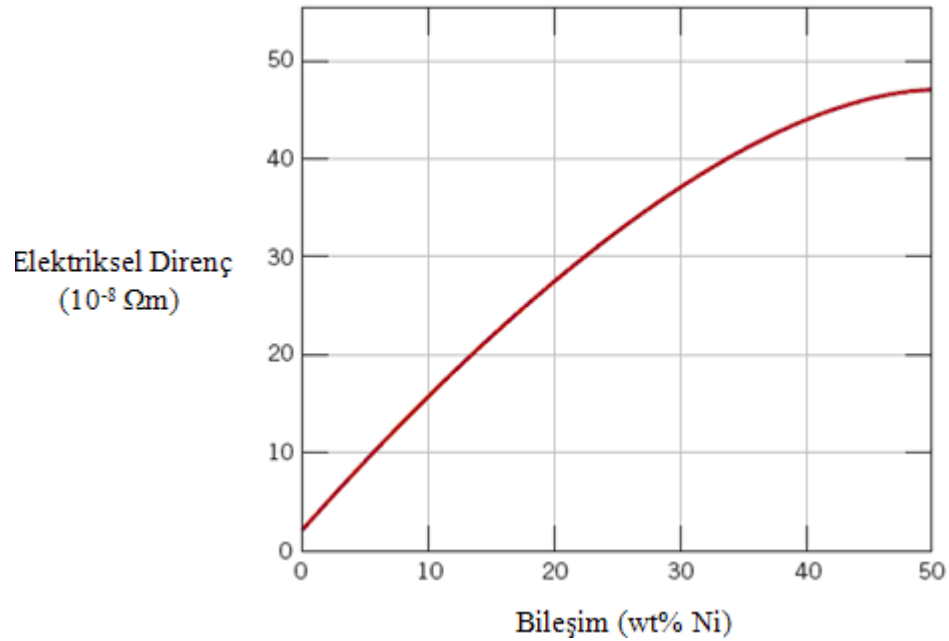
Bu formülde ρ_0 ve a her bir metal için özel sabitlerdir. Isıl dirençlik bileşeninin sıcaklığa olan bu bağılılığı, elektron dağılımı merkezi işlevi gören, ısıl titreşim ve kafes bozukluklarının sıcaklıkla birlikte artışıdır (boşluklar) (Callister, 2007).

2.2.4.2 Safsızlığın Etkisi

Katı çözeltileri oluşturan her bir safsızlık atomu için, safsızlık dirençliği (ρ_i) safsızlık konsantrasyonu (c_i) atom fraksiyonu cinsinden aşağıdaki gibi ilişkilidir.

$$\rho_i = A c_i (1 - c_i) \quad (2.5)$$

A safsızlık metali ve ev sahibi metalin bir fonksiyonu olan, bileşim oranından bağımsız bir sabittir. Nikel safsızlık atomlarının eklenmesinin bakırın oda sıcaklığındaki dirençliği üzerindeki etkisi şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Bakır nikel atomları için oda sıcaklığındaki elektriksel dirençliğe karşı bileşim (Callister, 2007).

50 wt% Ni bileşim oranına kadar nikel bakır içerisinde tamamen çözülebilir. Yine, bakırın içindeki nikel atomları dağılma merkezi işlevi görür ve nikelin bakır içerisindeki konsantrasyonunun artışı direngenliğin artmasına yol açar.

İki fazlı alaşımlarda, direngenlik tahmini yapmak için, karışımlar kuralı denklemini kullanılabilir (Callister, 2007).

$$\rho_i = \rho_\alpha V_\alpha + \rho_\beta V_\beta \quad (2.6)$$

2.2.4.3 Plastik Deformasyonun Etkisi

Plastik deformasyon da elektron dağılması sonucu oluşan yer değiştirme sayısını arttırarak elektriksel direngenliği artırır. Deformasyonun direngenlik üzerindeki etkisi şekil 2.7' de gösterilmiştir. Buna ek olarak, plastik deformasyonun etkisi, sıcaklığın ya da safsızlığın etkisinden çok daha azdır (Callister, 2007).

2.2.5 Ticari Alaşımların Elektriksel Karakterleri

Bakırın elektriksel ve diğer özellikleri, bakır en yaygın olarak kullanılan metallere biri yapar. Oksijensiz yüksek iletken bakır, (çok az miktarda oksijen ve safsızlık bulunduran) birçok elektriksel uygulama için üretilmektedir. Bakırın yarısı kadar iletken olan alüminyum da elektriksel iletken olarak sık olarak kullanılmaktadır. Gümüş; bakır ve alüminyumdan daha iletkenidir. Fakat fiyatı, kullanımını kısıtlamaktadır.

Bazen, bir metal alaşımının elektriksel iletkenliğine zarar vermeden mekanik dayanımını arttırmak gerekebilir. Katı çözeltili alaşımı ve soğuk işleme iletkenlik pahasına mukavemeti artırır. Bu nedenle bu iki özellik arasında bir uzlaşmaya varmak gerekebilir. Sıklıkla, iletkenlik üzerinde olumsuz bir etkiye yol açmayacak ikinci bir faz eklenerek mukavemet artırılır. Örneğin, bakır-berilyum alaşımları çökeltiyle sertleştirilir. Bu halde bile iletkenlik, yüksek saflıktaki bir bakırın en az 5 katı kadar azalır.

Fırın ısıtma elementlerinde ihtiyaç duyulduğu gibi, bazı uygulamalar için yüksek elektriksel direngenliğe ihtiyaç duyulabilir. Dağılan elektronların yol açtığı enerji kaybı yok olan ısı enerjisi olarak kendini gösterir. Böyle malzemelerde sadece yüksek direngenlik değil, yüksek sıcaklıklarda oksidasyon dayanımı ve yüksek erime sıcaklığı da gerekebilir. Nichrome bir nikel krom alaşımıdır ve ısıtma elemanlarında sıkça kullanılır (Callister, 2007).

2.2.5.1 Yarı İletkenlik

Yarı iletken malzemelerin elektriksel iletkenliği metallere kadar yüksek değildir, ancak onları çok faydalı kılan bazı nadir bulunan elektriksel özellikleri vardır. Bu malzemelerin elektriksel özellikleri, çok az konsantrasyonda bulunan safsızlıklara bile aşırı derecede duyarlıdır. Intrinsic yarı iletkenlerin elektriksel davranışları maddenin saf halindeki elektronik yapısına bağlıdır. Elektriksel özellikler safsızlık atomları tarafından belirlenirse, bu tür yarı iletkenlere extrinsic denir (Callister, 2007).

2.2.6 Intrinsic Yarı İletim

Intrinsic yarı iletkenler şekil 2.3d' deki elektron bant yapısı tarafından tanımlanır. 0°K ' de tamamen dolu bir değerlik bandı, boş bir iletim bandından göreceli olarak dar ve yasaklanmış bant aralığıyla (genellikle 2 eV' dan az) ayrılmıştır. Element halinde bulunan iki yarı iletken, silikon (Si) ve germanyum (Ge), sırasıyla, 1,1 ve 0,7 eV' luk bant enerjilerine sahiptir. İkisi de periyodik cetvelin 4A grubunda bulunur ve kovalent bağlıdır. Buna ek olarak ev sahibi olan bileşik iletken malzemeler de intrinsic davranış gösterir. Örneğin, 3A ve 5A elementleri arasında böyle bir grup oluşmuştur (galyum arsenid (GaAs), indium antimonide (InSb)). Bu grup genelde 3-5 bileşikler olarak isimlendirilir. 2B ve 6A elementlerinden oluşan bileşikler de yarı iletken davranış gösterir (cadmium sulfide (CdS) ve zinc telluride (ZnTe)). Bu bileşikler oluşturulan elementlerin periyodik cetveldeki yerlerine göre arasındaki uzaklık arttıkça atomik bağları daha iyonik olur, bant aralığı enerjileri artar ve malzemeler daha yalıtkan olma eğilimi gösterir. Çeşitli yarı iletken

malzemelerin oda sıcaklığındaki intrinsic iletkenlikleri, elektron ve delik mobiliteleri tablo 2.2' de gösterilmiştir (Callister, 2007).

Tablo 2.2 Bazı bileşik yarı iletkenler için bant aralıkları, oda sıcaklığındaki intrinsic iletkenlikleri, elektron ve delik mobiliteleri (Callister, 2007).

Malzeme	Bant Aralığı (eV)	Elektriksel İletkenlik $[(\Omega\text{-m})^{-1}]$	Elektron Mobilitesi $(\text{m}^2/\text{V-s})$	Delik Mobilitesi $(\text{m}^2/\text{V-s})$
<i>Element</i>				
Si	1,11	4×10^{-4}	0,14	0,05
Ge	0,67	2,2	0,38	0,18
<i>III-V Bileşimleri</i>				
GaP	2,25	-	0,03	0,015
GaAs	1,42	10^{-6}	0,85	0,04
InSb	0,17	2×10^4	7,7	0,07
<i>II-VI Bileşimleri</i>				
CdS	2,40	-	0,03	-
ZnTe	2,26	-	0,03	0,01

2.2.6.1 Hall Etkisi

Intrinsic yarı iletkenlerde, iletim bandına uyarılan her elektron için, kovalent bağların birinde bir elektron boşluğu oluşur. Ya da bant düzeni için konuşursak değerlik bandında boş bir değerlik elektronu durumu oluşur (şekil 2.5b). Elektrik alanının etkisi altında, bu kayıp elektronun kristal kafes içerisindeki pozisyonu, sürekli eksik bağı dolduran diğer değerlik elektronlarının yanında hareket ediyormuş gibi düşünülebilir. Bu proses, değerlik bandındaki kayıp elektronun, delik adı verilen pozitif yüklü bir parçacıkla kimyasal tepkimeye sokulmasıyla hızlandırılır. Delik, bir elektronla aynı miktarda (ancak zıt işaretle) yük taşıyormuş gibi düşünülebilir ($+1,6 \times 10^{-19}\text{C}$). Bu nedenle, elektrik alanının varlığında uyarılan elektronlarla delikler zıt yönlerde hareket ederler. Buna ek olarak, yarı iletkenlerde elektronlar ve delikler kafes bozuklukları sonucunda dağılmışlardır (Callister, 2007).

2.2.6.2 Intrinsic İletkenlik

Intrinsic bir yarı iletkende iki çeşit yük taşıyıcısı olduğundan (serbest elektronlar ve delikler), elektrik iletkenliği denklemi (denklem 2.2), delik akımının katkısını da hesaba katacak biçimde geliştirilmelidir. Bu nedenle;

$$\sigma = n \text{ lel } \mu_e + p \text{ lel } \mu_h \quad (2.7)$$

p metre küp başına düşen delik sayısı ve μ_h delik mobilitesidir.

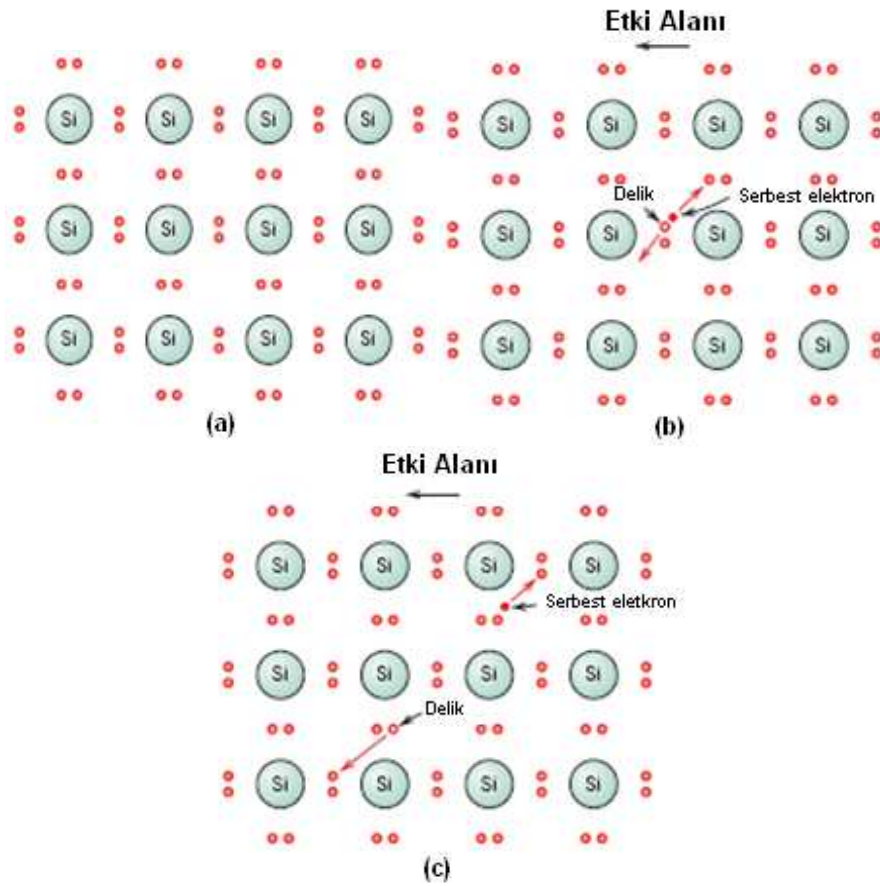
Yarı iletkenlerde μ_h ' nin büyüklüğü μ_e ' dan her zaman büyüktür. Intrinsic yarı iletkenlerde, bant aralığı boyunca terfi eden her elektron değerlik bandında bir delik bırakır. Bu nedenle;

$$n = p = n_i \quad (2.8)$$

n_i bilinen intrinsic taşıyıcı konsantrasyonudur. Buna ek olarak;

$$\sigma = n \text{ lel } (\mu_e + \mu_h) = p \text{ lel } (\mu_e + \mu_h) = n_i \text{ lel } (\mu_e + \mu_h) \quad (2.9)$$

bulunur (Callister, 2007).



Şekil 2.9 Intrinsic silikondaki elektrik iletkenliğinin elektron bağlanma modeli a) uyarılmadan önce b) ve c) uyarılmadan sonra (dışarıdan gelen elektrik alanına yanıt olarak oluşan serbest elektron ve delik hareketleri) (Callister, 2007).

2.2.7 Extrinsic İletkenlik

Bütün ticari yarı iletkenler extrinsictir, yani elektriksel davranışları safsızlıklar tarafından belirlenmiştir. Örneğin, “1012” deki herhangi bir atomun safsızlık konsantrasyonu, silikonu oda sıcaklığında extrinsic kılmaya yeterlidir (Callister, 2007).

2.2.7.1 n-Tipi Extrinsic Yarı İletkenlik

Extrinsic yarı iletkenliğin nasıl oluştuğunu betimlemek için, elementel yarı iletken silikonu ele alalım. Bir silikon atomunda 4 elektron vardır ve hepsi bitişik 4 silikon atomundan biriyle kovalent bağlıdır. Şimdi, 5 değerlik elektronuna sahip bir safsızlık

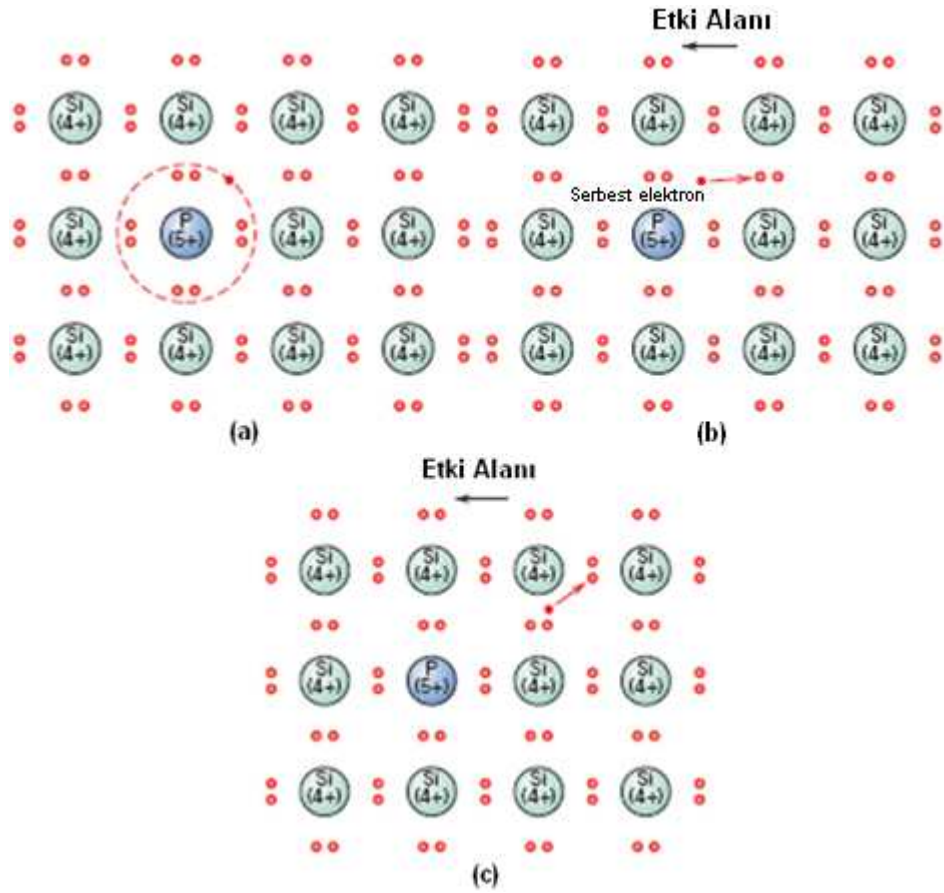
atomunun yer deęiřtirme safsızlıęı olarak (silikona) eklendięini dūřünelim, (periyodik tablonun grup 5A sūtunundaki atomlar da olasılıklar arasındadır). Bu safsızlık atomunun 5 deęerlik elektronunun sadece 4 tanesi baę oluřumuna katılabilir. Çünkü komřu atomla sadece 4 baę kurulması mūmkündür. Baę oluřumuna katılmayan ekstra elektron safsızlık atomunun etrafındaki bōlgeye zayıf bir elektrostatik çekim kuvvetiyle ve gevřek bir biçimde baęlanmıřtır (řekil 2.10a). Bu elektronun baęlanma enerjisi gōreceli olarak dūřūktūr (0,01 eV civarında). Bu nedenle, safsızlık atomundan kolaylıkla ayrılabilir. Bu yolla serbest ya da iletken elektron haline gelir (řekil 2.10b ve 2.10c).

Bōyle bir elektronun enerji durumu elektron bant modeli şeması perspektifinden gōzlenebilir. Gevřek bağlı elektronların her biri için, yasaklanmış bant aralığında, iletim bandının hemen altında yer alan tek bir enerji seviyesi ya da enerji durumu vardır (şekil 2.2a). Elektron bağlanma enerjisi bir elektronun bu safsızlık durumundan, iletim bandındaki bir duruma geçmesi için gerekli uyarılma enerjisine eşittir. Her uyarılma olayı (şekil 2.11b) iletim bandına bir elektron bağışlar; bu tūr safsızlığa donör adı verilir. Her bir donör elektron bir safsızlık seviyesinden uyarıldığı için, değerlik bandında delik oluşumu gōzlenmez.

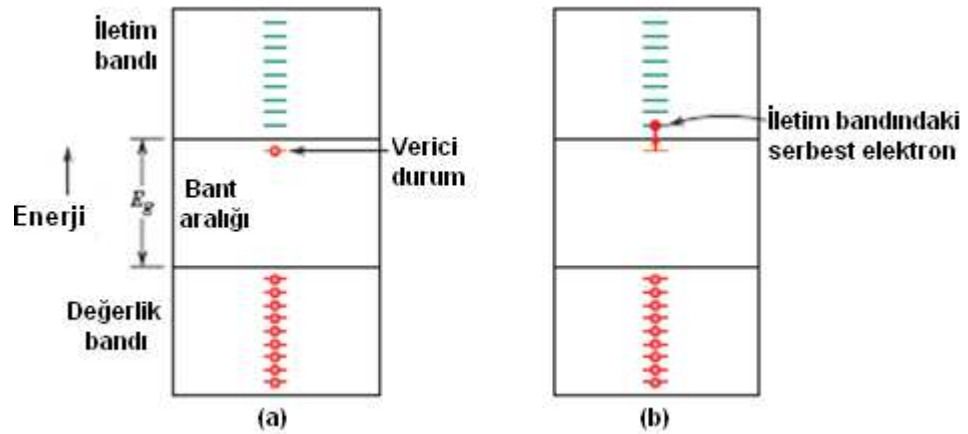
Oda sıcaklıęında, çok sayıda elektronun donör durumundan uyarılması için gerekli ısıl enerji mevcuttur; buna ek olarak, řekil 2.5b’ de gōrūldūęü gibi, bazı intrinsic deęerlik-iletim bant geçiřleri yařanır, ancak bu geçiřler ihmal edilebilir seviyededir. Bu nedenle, ilk iletim bandındaki elektron sayısı deęerlik bandındaki delik sayısının çok ūstūndedir ($n \gg p$) ve denklem 2.7’ nin saę tarafındaki ilk ifade ikincisinden ūstūndür. Yani;

$$\sigma = n e \mu_e \quad (2.10)$$

Bōyle bir malzemeye n-tipi extrinsic yarı iletken denir. Elektronlar yoğunlukları ya da konsantrasyonları dolayısıyla “majority carrier” dır. Delikler ise minority yūk taşıyıcılarıdır. N tipi yarı iletkenler için, bant aralığındaki Fermi seviyesi, donör durumun yakınlarında bir yere, yukarı kaymıştır. Tam pozisyonu sıcaklığın ve donör konsantrasyonunun bir fonksiyonudur (Callister, 2007).



Şekil 2.10 Extrinsic n-tipi yarı iletken modeli (elektron bağlanma) a) Fosfor gibi beş değerlik elektronuna sahip bir safsızlık atomu bir silikon atomuyla yer değiştirebilir. Bu, safsızlık atomuna bağlanan ve onun yörüngesinde dolanan, fazladan bir bağlanma elektronuna yol açar. b) Serbest elektron oluşturmak için gereken uyarma. c) Serbest elektronun elektrik alanına yanıt olarak hareketi (Callister, 2007).



Şekil 2.11 a) Bant aralığında ve iletim bandının hemen altında yer alan donör safsızlık seviyesi için elektron enerji bant şeması b) İletim bandında serbest elektron oluşumuna yol açan donör durumdan uyarılma olayı (Callister, 2007).

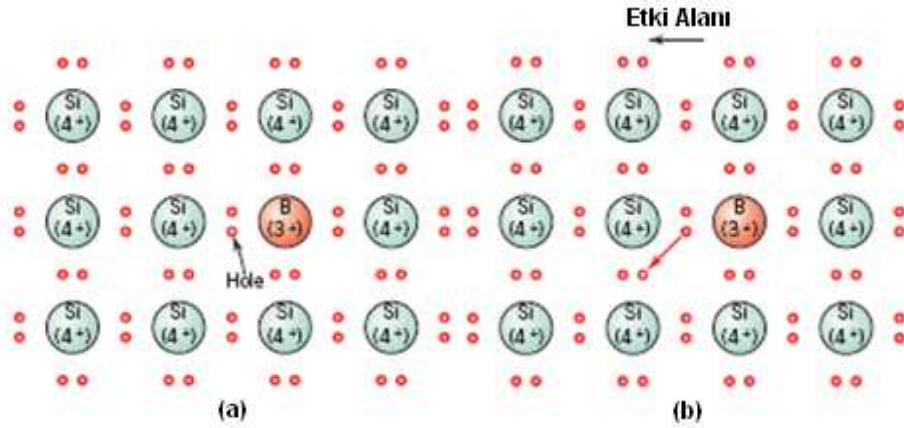
2.2.7.2 *p-Tipi Extrinsic Yarı İletkenlik*

Periyodik tablonun 3A grubunda yer alan alüminyum, bor ve galyum gibi 3 değerlikli yer değiştirmiş safsızlıkları için silikon ve germanyumun eklenmesi zıt bir etki yaratır. Bu atomların her birinin etrafındaki kovalent bağların birinde bir elektron eksiktir; böyle bir eksiklik safsızlık atomuna zayıf olarak bağlanan bir deliğin varlığı olarak düşünülebilir. Şekil 2.12' de gösterildiği gibi bu delik, bitişikteki bir bağdan bir elektron transferi yapılarak, safsızlık atomundan koparılabilir. Temel olarak, elektronlar ve delikler yer değiştirirler. Hareket eden bir delik, yukarıda açıklanan uyarılmış donör elektron olgusuna benzer bir biçimde, uyarılmış olarak düşünülür ve iletim sürecine katılır.

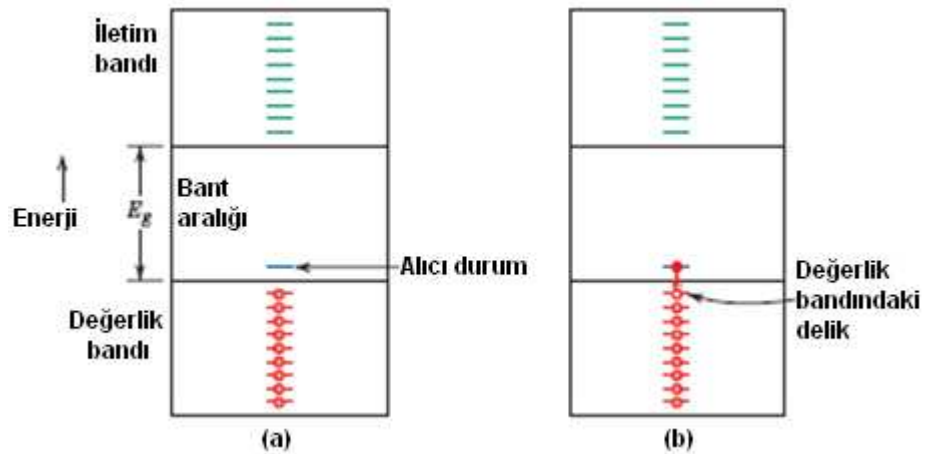
Delik oluşumuna yol açan extrinsic uyarılmalar, bant modeli kullanılarak da gösterilebilir. Bu çeşitten olan her bir safsızlık atomu bant aralığı içinde, değerlik bandının tepesine yakın bir yerlerde, bir enerji seviyesi oluşturur (şekil 2.13a). Şekil 2.13b' de gösterildiği gibi, bir elektronun değerlik bandından safsızlık durumuna ısı enerjisiyle uyarılması, değerlik bandında bir delik yaratıyormuş gibi düşünülebilir. Böyle bir geçiş sonucunda sadece bir taşıyıcı oluşur. Bir safsızlık seviyesinde ya da iletim bandında bir serbest elektron oluşmaz. Bu çeşit safsızlığa acceptor (alıcı) denir. Çünkü bu safsızlık, değerlik bandından bir elektron kabul etme yeterliliğine sahiptir (bunu yaparken arkasında bir delik bırakır). Bu tip safsızlık sonucu oluşan bant aralığındaki enerji seviyesine acceptor durumu denir.

Bu tip extrinsic iletimi için, delik yoğunluğu elektron yoğunluğundan çok daha fazladır ($p \gg n$) ve bu koşullarda malzeme p-tipi olarak adlandırılır. Çünkü pozitif yüklü parçacıklar elektriksel iletimden sorumludur. Tabii ki, delikler çoğunlukla taşıyıcılardır ve elektronlar az yoğunlukla mevcuttur. Bu durum denklem 2.7' nin sağ tarafındaki ikinci terimin baskın olmasına yol açar.

$$\sigma = p \cdot e \cdot \mu_h \quad (2.11)$$



Şekil 2.12 Extrinsic p-tipi yarı iletken modeli (elektron bağı)
 a) 3 değerlik elektronuna sahip olan Bor, bir silikon atomuyla yer değiştirebilir. Bu bir değerlik elektronunun yokluğuna ya da safsızlık atomunun sonucu olarak bir deliğe yol açar. b) Bu deliğin bir elektrik alanının varlığı sonucu hareketi (Callister, 2007).



Şekil 2.13 a) Bant aralığı içerisinde ve değerlik bandının tepesinin hemen üstünde yer alan bir acceptor safsızlığı için enerji bant şeması b) Bir elektronun değerlik bandında bir delik bırakarak acceptor seviyesine uyarılması (Callister, 2007).

p-tipi yarı iletkenler için, Fermi seviyesi bant aralığı içerisinde ve acceptor seviyesine yakın bir yerde bulunur.

Extrinsic yarı iletkenler (n ve p tipi) başlangıçta çok yüksek derecede saflığa sahip malzemelerden üretilir (sıklıkla toplam yüzde 10^{-7} civarında safsızlık içeriğine sahip olan). Özel donörlerin ya da acceptorların kontrollü konsantrasyonları çeşitli

teknikler kullanılarak daha sonra eklenir. Yarı iletken malzemelerdeki bu alışım üretme sürecine dopig denir.

Extrinsic yarı iletkenlerde, oda sıcaklığında bulunan ısı enerjisiyle çok miktarda yük taşıyıcısı (safsızlık çeşidine bağlı olarak, elektronlar ya da delikler) yaratılır. Bunun bir sonucu olarak, extrinsic yarı iletkenlerde göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda elektrik iletkenliği elde edilebilir. Bu tür malzemelerin çoğu dış ortam koşullarında kullanılacak elektronik aletler için tasarlanmıştır (Callister, 2007).

2.3 Gaz Sensörleri

Sensörlere ait ilk araştırmalar 1950’li yıllarda birbirinden bağımsız bir şekilde yapılmaya başlamıştır. Endüstriyel faaliyetlerin günden güne artış göstermesiyle birlikte gaz sensörleri de hem kapsamı hem de hassasiyeti bakımından incelenmesi kaçınılmaz bir hal almıştır. Zaman içerisinde bu kadar ciddi öneme sahip olduğu anlaşılan gaz sensörleri üzerine 1970’lerden itibaren günümüze kadar sayısız araştırma, inceleme yapılmış ve makale yazılmıştır. Ancak etkili sonuçlar son yıllarda elde edilmeye başlamıştır (Anonim, 2007).

Gaz sensörü alanında en önemli çalışmalara imza atan NASA Gaz Sensor Grubu’ nun havacılık ve uzay uygulamaları için geliştirdiği gaz hassasiyet teknolojisi aynı zamanda çeşitli ticari uygulamalarda da kullanım alanına sahiptir. Minimum boyut, ağırlık ve güç tüketimi için mikro elektro mekanik sistemleri esas alan teknoloji kullanımıyla mikron boyutta üretilen sensörler, çevredeki çeşitli sıcaklıklarda ve gaz durumlarında hidrojen (H_2) (Z. A. Ansari, S. G. Ansari, Ko, ve Oh, 2002), hidrokarbonlar (C_xH_y), azot oksitler (NO_x), karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO_2), oksijen (O_2), ozon (O_3), H_2S ve LPG gazlarının saptanmasını olanaklı hale getirmektedir (Diequez ve diğer., 1999; Chou ve diğer., 2003; Ivanov ve diğer., 2004). Nano boyutta malzemelerin kullanılmasının temel nedeni kararlı ve uygun sensörlerin geliştirilmesidir. Nano boyutlardaki malzemelerin yanı sıra elektronik yarı iletken olarak silisyum karbür (SiC) kullanımı sensör teknolojisinin gelişiminde önemli bir yere sahiptir (Hyodo, Abe, Shimizu, ve Egashira, 2003; Lai, Shek, ve Lin, 2003). Silisyum üretim teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen seri

sensör üretimi, sensör başına maliyetin minimum olmasını sağlamaktadır (Dima ve diğer., 2003).

Gelişen teknolojinin ihtiyaçlarını karşılayabilmek için sensör bilimine verilen önem günden güne artmaktadır. Üstelik son yıllarda karışık gazların ve hatta kokuların saptanmasına olanak sağlayan elektronik “burun ucu” geliştirilmesi ile sensör araştırmaları sadece bir ivme kazanmamış aynı zamanda kullanım kolaylığı açısından da tüketiciye kolaylık sağlamaktadır. Bu uç sayesinde gaz kromatografisi gibi teknik kullanımıyla tüm gaz bileşenlerinin analizinin yapılmasının yerine bir elektronik uç gaz karışımının spesifik sinyalini arar. Kimyasal sensörlerin her biri spesifik gaz ve gaz akışını tanıma sistemine duyarlıdır. Organik hatta inorganik duyarlı malzemelerden oluşan çeşitli prototipleri piyasada da görülmektedir. Gaz saptanması uygulamaları uzun yıllar sadece maliyetten etkilenmeyen endüstri güvenliği ve yöntem uygulamaları gibi tehlikeli durumlar için kullanılmıştır. Son zamanlarda gaz saptanması tüketici ve ticari donanımlar için kullanılmaya başlamıştır. Ev güvenliği için karbon monoksit gaz saptayıcısı ve bina havalandırma kontrolü için karbon dioksit saptanması kullanımı hızlı bir şekilde artmaktadır. Sensör kullanımına olan taleplerdeki bu hızlı artış, sensör üreticilerini hem güvenilir hem de daha gelişmiş sensörleri üretmeye zorlamıştır. Üretimdeki bu güvenilirlik unsuru uzun kullanım süresi, hassasiyet, ayırt edebilirlik, optimum mekanik özelliklere sahip olma, istikrarlı sıcaklık derecesi ve azaltılan ayarlama devirleri anlamına gelmektedir.

Gaz saptama teknolojisi ilk olarak maden ocaklarında kanarya kuşlarının kullanımıyla gaz sensörlerine duyulan ihtiyacı ortaya çıkarmıştır. Kanaryaların metabolizmasının hızlı olması nedeniyle orada çalışan madencilere kıyasla toksin gazların hasta edici etkilerinden daha hızlı etkilenir. Böylece toksin gaz tehlikesine karşı madenciler kuşları izleyerek çalışma ortamında toksin gazların oluşumundan haberdar olurlar (Anonim, 2008).

Gaz sensörlerinin geliştirilmesinde yarı iletken malzemeler de büyük bir öneme sahiptir. Yarı iletken malzemelerin geliştirilen özellikleri ile nano boyutta malzemeler elde edilmekte böylece hem daha küçük gaz saptama aygıtları üretilebilmekte hem de küçük boyutlarda olduğu için aygıtların çalışma randımanı

çok hızlı olabilmektedir (Supothina, 2003). Intel Başkanı Paul Otellini' nin 'Intel Developer Forum' unda gösterdiği bir çizelgede, 1980' lerde 15 element kullanan yarı iletken üreticilerinin, 2003' te periyodik tabloda ki elementlerin yarısına yakınına yakınını kullanır hale geldikleri görülmektedir. Hatta çiplere şimdilerde radyoaktif olanlar bile dâhil olmaktadır. Hatta yapılan son araştırmalar arasında metalik oksitlerin elektrik akımını düzenleyen geleneksel silisyumun yerini alması, yonga plakalarına yalıtımlı katmanlar eklemek ve inceltmiş silisyumları gruplamak suretiyle elektronların daha hızlı bir şekilde akmasını sağlamak gibi öneriler yer almaktadır. (Ji, He, Song, Liu, ve Ye, 2003; Setkus ve diğer., 2004; Tucic, Marinkovic, Mancic, Cilense, ve Milosevic, 2003)

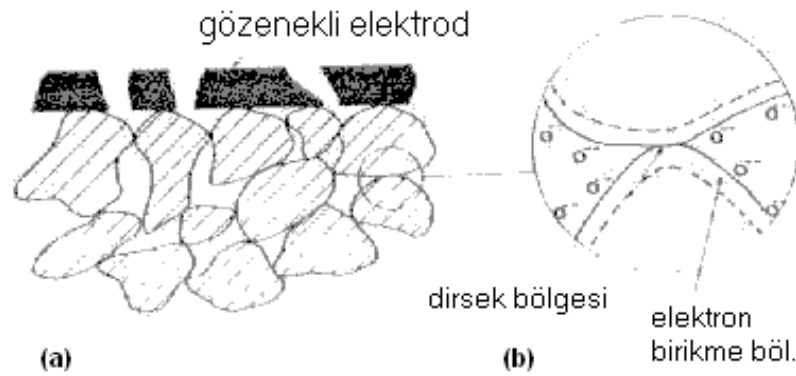
Günümüze kadar farklı ortamlarda yapılan çalışmaların sonucu olarak sensör teknolojisi; sensörün hedeflenen gerçek dünya uygulamaları, güçlü, tatmin edici ticari gelişme ve pazarlama programı teknolojisi için uygun, karlı ticari için önemli olup yüksek hassasiyet özelliği göstermeye başlamıştır (Anonim, 2008).

Seramik gaz sensörleri esas olarak belirli gazları içeren ortamlarda dirençteki değişimi gösteren poroziteli malzemelerin ince disklerinden oluşmaktadır (Osterwald, McMahon, ve del Cueto, 2003). Metal oksit yarı iletkenlerin yüzeyinde meydana gelen gaz adsorbsiyonunun, gaz sensörünün elektrik direncinde meydana getirdiği büyük değişimler sonucunda çeşitli metal oksit yarı iletken sensör teknolojisinin ortaya çıkarılması sağlanmaktadır. Özellikle, yanıcı gazların bulunduğu ortamları tespit etmede kullanılmaktadır. Havada bulunan çeşitli gazların varlığında elektriksel direnci değiştirerek bu gazların varlığını anlamamıza yarayan çeşitli yarı iletken oksitler kullanılmıştır. Nem oranı ve gaz hassasiyetindeki direnç değişiminin sahip olduğu önem sonucu, kombinasyon direnci için bir miktar okside gereksinim duyulması nedeniyle yalnızca ticari olarak kullanılmaktadır. Direnç değişimi, oksijen ile hedef gazın reaksiyona girmesi sonucunda oluşan oksijen adsorblanması ile yüzey elektronlarında gözlemlenen artış veya azalışlar sayesinde meydana gelir (Batzill, Katsiev, ve Diebold, 2003; Dal Santos ve diğer., 2003; Moulson ve Herbert, 1990)

Gaz sensörlerinde kullanılan seramik malzemeler n-tipi SnO_2 , ZnO , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 ve Ag_2O 'dir. Genellikle n-tipi SnO_2 yarı iletkenler ile gaz sensörü teknolojilerinde

olağanüstü başarı sağlanmıştır. Bu malzemelerin çoğu su buharına karşı da duyarlıdır ve su buharının önemsiz olduğu 350°C' ler de kullanılmalıdır. N-tipi yarı iletkenlerde bu duyarlılık davranışı, taneler arasındaki dirsek bölgelerinde oksijen absorpsiyonu ile kontrol edilir (şekil 2.14). Absorpsiyon sırasında oksitle pozitif yük meydana gelir ve elektronlar iletim bandından transfer edilir veya donör dopantlardan adsorbe oksijene transfer edilir. Uygun miktarda negatif yük yüzeyde birikir. Bu şarj değişimine karşı koymak için biriken maddelerin yüzeyinde bir elektrostatik alan oluşur ve sonunda transfer durur. Elektrostatik kuvvetler yaklaşık olarak yüzeyden 1 µm kalınlığa kadar proses etkisini kontrol edebilmişlerdir. Bunun altında elektronların içinde dağıldığı oksit bozulmamıştır. Eğer gazlar yüzeye adsorbe oluyorsa, yüzeyden bazı O⁻² iyonlarını koparırlar. Serbest kalan elektronlar daha sonra iletim için kullanılır. Bu durum bir dinamik dengeyi çağırıştır.

Çevreden gelen oksijen kayıp iyonlarla yer değiştirir ve yüzey bölgelerindeki elektron konsantrasyonu ölçülen gazın konsantrasyonuna bağlıdır (Moulson ve Herbert, 1990).



Şekil 2.14 a) Gözenekli SnO₂ ve beraber gözenekli elektrod.
b) Taneler arasında, oksijenin dirsek bölgesinde gösterdiği etkinin şematik gösterimi (Moulson ve Herbert, 1990).

Yarı iletken gaz sensörlerinde kullanılacak olan oksidin n-tipi bir yarı iletken olması halinde; elektronlar iletim bandından ya gaz indirgenmesi ile ya da gaz oksidasyonu ile eksilmesi olaylarından birisi meydana gelmektedir. N-tipi oksidin

kullanıldığı yarı iletken gaz sensöründe oksidin, O₃ veya NO₂ gibi gazlarla etkileşimi sonucunda direncinde artış oluşurken, CH₄, EtOH veya CO gibi gazlarla etkileşimi sonucunda ise direncinde azalma meydana gelmektedir. Bu olaya benzer fakat tam tersi bir özellikte p-tipi yarı iletkenler için geçerlidir. Yani değerlik bandında elektron boşlukları içeren ve bu boşluklarda, oksitleyici gazlarla etkileşim sonucunda artış ya da indirgeyici gazlar ile etkileşim sonucunda azalma meydana gelebilir. Bu iki değişimden birinin meydana gelmesi ile işlem sonrasında elektrik direncinde uygun değişimlere dönüştürülebilir (Batzill ve diğer., 2003; Dal Santos ve diğer., 2003; Moulson ve Herbert, 1990).

Yarı iletken gaz sensörlerinde diğer gaz sensörlerinden farklı olarak elektrik direncinin direkt ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimi nicel bir şekilde yapılabilir. Yarı iletken gaz sensörlerinin yapımında kullanılan oksitlerin hassaslığı sonucu yarı iletken yüzeyinde meydana gelen elektrik direncindeki değişimler saptanabilmektedir. Örneğin; üzerine yüksek poroziteli oksit tabakaları yerleştirilen alümina çip (yonga) genellikle ticari olarak kullanılmaktadır (Anonim, 2004).

Normal bir yarı iletken gaz sensöründe saptanması istenilen hedef gazlar arasında bir ayırım sağlanamamaktadır. Gaz karışımları arasında bir ayırım oluşturarak bu ayırımı daha kuvvetli bir hale getirmek için;

- Dikkat edilmesi gereken en önemli nokta yarı iletken oksidin mikroyapısıdır (Anonim, 2004).
- Mikroyapının sağlanması için oksit içinden geçen sıcaklık akışı ve oksit kalınlığı optimize edilmelidir (Licznarski, Nitsch, Teterycz, Soban, ve Wisniewski, 2004; Vuong, Sakai, Shimanoe, ve Yamazoe, 2004).
- Gaz seçiciliğini daha kuvvetli bir hale getirmek için ise; okside katılacak dopant malzemeleri, katalitik kullanımı, koruma kaplamaları ve aktifleştirilmiş karbon filtreleri ilaveleri gerekmektedir (Hu ve Hou, 2004; Huang, Meng, Pi, Xu, ve Liu, 2004; Montmeat, Lalauze, Viricelle, Tournier, ve Pijolat, 2004; Rella ve diğer., 1997).

Gaz hassasiyet aletlerinde en önemli olan iki konu ppm seviyesinde gaz konsantrasyonlarının saptanmasını sağlayan gaz hassasiyeti ve karışık gaz ortamında spesifik gazların saptanmasını olanaklı hale getiren gaz seçimidir. Yarı iletken oksitlerin genellikle gaz seçebilirliğinin yetersiz olduğu durumlarda kalitesi düşer (Hu ve Hou, 2004; Huang ve diğer., 2004). Örneğin; en yaygın olarak kullanılan oksit, SnO₂, uygulama sıcaklığının, içyapı modifikasyonunun uygun seçildiği, dopantların ve katalizörlerin kullanımıyla gazları ayırt etmek için hassaslaştırılabilir. Bunlara ilave olarak, nano boyutlarda yapılmış malzemeler işlenmemiş mikro taneli malzemelere kıyasla daha yüksek yüzey/hacim oranı nedeniyle gaz sensörlerinin performansını ve geliştirilmekte olan özellikleri için yeni olasılıklar sunmaktadır (Dieguez ve diğer., 1999; Korotcenkov ve diğer., 2003).

Spesifik gazlar için sensörün ayırım yapabilirliğini kanıtlamak zor ve uğraştırıcıdır. Ayırım yapabilme gaz adsorbsiyon ve yeniden adsorblama mekanizmalarına, yüzeydeki reaksiyon kinetiklerine, elektronların yarı iletkendeki iletim bandına ya da yarı iletkendeki iletim bandından hareketi gibi birçok parametreye bağlıdır. Günümüzde sensör ayırabilirliği birçok kısım için empiriktir. Uygulamada ayırabilirlik (seçebilirlik) gaz adsorbsiyonunun arttırılması veya katalizör yada hacim dopantları kullanımıyla elektronik etkiler, yüzey modifikasyon metotları, oksit katalizörleri veya metalik grupların ilavesi vasıtasıyla ilerletilen spesifik kimyasal reaksiyonlar ile başarılıdır. Örneğin; kimyasal sensör ayırabilirliği platin ve paladyum gibi metal gruplarının ilavesi ile kuvvetli bir şekilde etkilenebilir. CO gibi indirgenmekte olan gazların ayrılabilirliğindeki artış sensör hassasiyetindeki artışın bir sonucudur. Ayırabilirlikte oluşan bu artışın metal/oksit sisteminin katalizör özellikleri ve hassasiyeti arasındaki yakın ilişki nedeniyle meydana geldiğine inanılmaktadır (Anonim, 2004).

Gaz seçicilik genellikle taşıyıcı konsantrasyonunu ve hareket kabiliyetini değiştirecek olan katkı maddesi ile veya oksit partikül boyutunu nanometre mertebelerine indirecek olan mikroyapı değişimleri ile arttırılabilir. Son yıllarda yarı iletken oksit malzemelerin hassasiyeti partikül boyutunu azaltma ile geliştirilmektedir. Özellikle boyutları 5–50 nanometre aralığında olan yarı iletken oksit malzemelerin özelliklerinin geliştirildiği kaydedilmektedir. H₂ için SnO₂

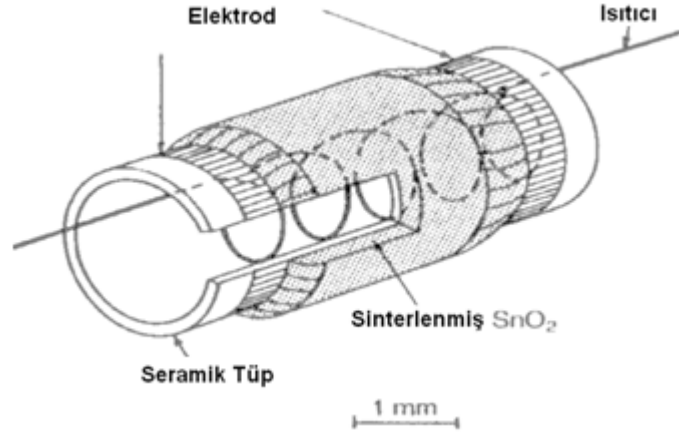
sensörünün hassasiyetinde tane boyutunun önemi, hassasiyette önemli artışın olduğu tane boyutunun 10 nm altında bulunduğu durumda meydana gelmektedir. Önemli olan gelişmenin; oksit malzemesi, dopant ve üretim metoduna bağlı olarak elde edildiği, kritik tane boyutudur. Örneğin; H₂ için hassasiyeti gösteren diğer bir çalışma, ortalama tane boyutunun 22 nanometreye indirilerek 10 kat artırılabilir olmasıdır. SnO₂ için tane boyutunun önemi 20-30 nm aralığındaki taneler için hassasiyetteki önemli artışla 50 nm' nin altında meydana gelmeye başlamasıdır (Hu ve Hou, 2004; Huang ve diğer., 2004; Montmeat ve diğer., 2004).

Ticari olarak kullanılan SnO₂ bazlı gaz sensörü bu prensipleri göstermesi bakımından iyi bir örnektir. Şekil 2.15' de gaz sensörünün şematik hali ve asıl sensörün fotoğrafı verilmektedir. Sensör, gözenekli SnO₂ seramik ince tabaka ile küçük alumina tüpü kapsar. İki altın metal elektrot bant şeklinde oluşturulmuş, böylece dop edilmiş SnO₂'nin kontak kurması sağlanmıştır. Helezon şeklinde kıvrılmış ısıtıcı, SnO₂ katmanının sıcaklığını 300–400°C' ye çıkarmak için tüpün ortasına yerleştirilir. SnO₂' den başka yarı iletken oksitler γ -Fe₂O₃, TiO₂ ve ZnO' da kullanılabilir.

Gaz sensörleri gerek yapısal gerekse kullanım açısından çok gelişmiş olarak gözükselerde, birçok gelişmeye hala ihtiyaç vardır. Metan, hidrojen, CO ve H₂S gibi toksin gazlar arasında tatminkâr olarak seçim yapılmaktadır. Kullanım karakteristiklerinin uzun süre kararlı olduğu ilerlemeler kaydedilmiştir. Elektrot seçimine özel bir dikkat gerekmektedir. Elektrotlar gözenekli ve kararlı olmalıdırlar ve ohmik kontak oluşturmak için gözenekli seramikle bağlantı halinde olmalıdırlar. Elektrot-seramik arayüzeyinde ohmik olmayan bir etki sensörün normal olarak tepki vermesini engelleyecektir (şekil 2.16).

Yüzeydeki tabakada eksiklikler olması durumunda düşük iş fonksiyonu olan bir metal n-tipi yarı iletken ohmik kontak sağlarken, p-tipi bir yarı iletken için yüksek iş fonksiyonlu bir metal gerekmektedir (tablo 2.3). Yüzeydeki tabakanın sensördeki görevi, elektrot ile bağlantıyı koparmaktır. Buda oksijene duyarlılığı yüksek bir metalle sağlanabilir. İş fonksiyonu 4,3 eV olan bir gümüş hazır olarak n-tipi bir malzeme ile ohmik kontak oluşturamaz. Fakat iş fonksiyonu 4,4 eV olan krom oksijene duyarlılığının çok fazla olması sayesinde 300–400°C' de tavlandıktan sonra

ohmik kontak oluşturabilir. Gümüşün oksijen duyarlılığı bünyesine galyum ve çinko katılarak artırılabilir.

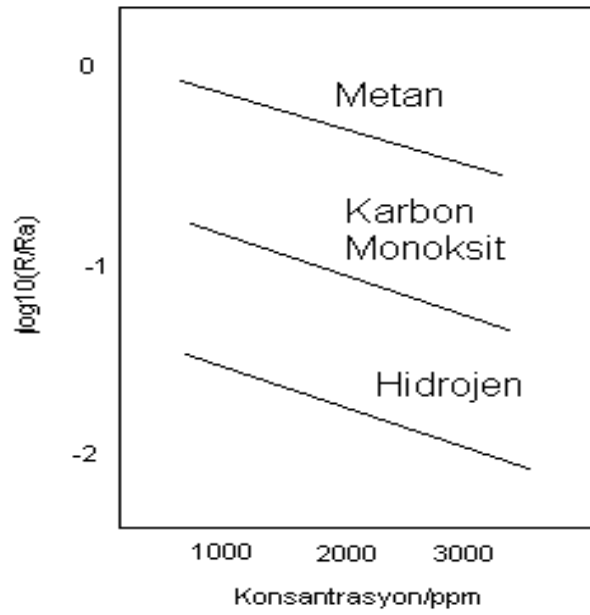


(a)



(b)

Şekil 2.15 Kalay oksit gaz sensörü. a) Şematik diyagram ve b) Kullanımda olan sensör (Moulson ve Herbert, 1990).



Şekil 2.16 SnO₂ gaz sensörünün 400°C' de havadaki gaz karışımına verdiği dirençsel tepkisi (Moulson ve Herbert, 1990).

Kullanım kolaylığı ve düşük maliyetleri nedeniyle yarı iletken metal oksit gaz sensörleri çoklu sensör donanımlarında kullanılanlar içinde dikkat çekmektedir. Çoklu gaz sensör donanımı gaz duyarlılığının yüzeydeki ya da iletkenliği olan oksit yüzeyi yakınındaki değişimleri esas alması çevresel denetim için önerilmektedir. Böylesi iletkenlik değişimleri diğer gaz adsorbsiyonları veya yüzeydeki oksijen boşluklarının oluşumu nedeniyle boşluk şarj bölgesinin oluşumuna neden olur. Bu aletlerin geliştirilen hassas duyarlılığı, hız ve verimi atomik seviyede oluşan arayüzey ve yüzeyin mekanik özellikleri ile alet performansı arasındaki ilişkisinin detaylı bir şekilde anlaşılması gerekmektedir (Tan, Cao, Hu ve Zhu, 2004).

Tablo 2.3 Elektrot metalleri için iş fonksiyonları ve oksijen duyarlılık değerleri (Moulson ve Herbert, 1990).

Element	Oksit	İş Fonksiyonu (eV)	Oksijen Duyarlılığı (%)
Pb	PbO	3,8	8
Ti	TiO	4,1	39
Al	Al ₂ O ₃	4,2	42
Zn	ZnO	4,2	21
Ga	Ga ₂ O ₃	4,2	21
In	In ₂ O ₃	4,2	19
Sn	SnO ₂	4,3	15
Ag	Ag ₂ O	4,3	-8
Cr	Cr ₂ O ₃	4,4	25
B	B ₂ O ₃	4,5	30
Cu	Cu ₂ O	4,6	5
Pd	PdO	4,6	-6
Ni	NiO	5	11
Au	Au ₂ O ₃	5,4	-11
Pt	PtO	5,4	-6

Ara yüzeydeki bariyerlerin etkisi mekaniksel olarak düşünülebilir. Ultrasonik lehimleme yüzeyde biriken katmanı bozabilir ve seramik yüzeyine metal parçalar enjekte olabilir. Buda seramik yüzeyinde biriken metalin yüksek akım yoğunluklarına sahip olmasını sağlar ve genel direnci düşürür. Birçok çeşitli gaz sensörü vardır. Bunların geneli CO' ya karşı duyarlı sensörlerdir. Çünkü CO toksin bir gazdır.

Japonya'da gaz sızıntılarından ve patlama riskinden korunmak için evlere gaz sensörü yerleştirmek zorunludur. Birleşik devletlerde ise kullanım alanı gemiler, karavanlar, evler gibi içinde gaz tüpleri olan her yerdir. Yemek pişirme yerlerinde, araba parklarında, laboratuvar gibi benzeri yerlerde gaz sensörleri dumana karşı tepki versinler diye havalandırma fanlarına takılır. Endüstriyel tesislerde ise havadaki CO, amonyak, çözelti buharları ve hidrokarbon gazlarının konsantrasyonunu belirlemek için kullanılır (Moulson ve Herbert, 1990).

Gaz sensörlerinin performansına etki eden faktörlerle ilgili olarak aygıt parametreleri sensör seçiminde önemli olmaktadır. Analog voltajı, çarpma sinyalleri ve analog akımları kapsayan gaz sensörlerinin gazın saptanması açısından en önemli

unsuru “sensör seçimi”dir. Gaz sensörlerinin seçiminde göz önüne alınması gereken parametreler ise şöyle sıralanmaktadır;

Yanıt süresi; gaz ile kullanılmakta olan sensörün ilk etkileşimi sonrasında sinyal oluşumu için gerekli süredir.

Mesafe; sensörün saptayabileceği gazların sızıntı yeri ya da gaz kaynağından olan maksimum mesafedir.

Akış oranı; sinyali meydana getirmek için gaz sensörü içinden gazın ya da havanın gerekli akış oranıdır.

Bunların yanında, gaz sensörü için dikkat edilmesi gereken uygulama parametreleri ise; uygulama sıcaklığı ve uygulama anında havadaki nem oranıdır (Jiao, Wu, Gu, ve Sun, 2003; Suresh ve Giannakopoulos, 1998).

Gaz sensörlerinin geliştirilmesinde sol-jel yöntemi de şüphesiz önemli bir konuma sahiptir. Sol-jel yöntemi ile saptanacak gaza uygun olarak hazırlanan, saptanacak gaza duyarlı solüsyonların kaplama malzemesi olarak kullanılması sonucu istenilen gazlara duyarlı gaz saptama aletlerinin üretilmesi sağlanmaktadır (Rella ve diğer., 1997; Supothina, 2003; Tucic ve diğer., 2003; Vuong ve diğer., 2004).

BÖLÜM ÜÇ

YARI İLETKENLİK ve MEKANİK ÖZELLİKLER

3.1 Yarı İletkenlik Özellikleri

Solüsyon karakteristikleri ince film yapısını, dolayısıyla ince filmin yarı iletkenlik özelliklerini oldukça etkilemektedir. Bu yüzden, bu karakteristiklerin belirlenmesi çok önemlidir. Bunun için hazırlanan solüsyonlarda bir takım testler yapılarak, solüsyonların; bulanıklılık özellikleri, asidik ve bazik davranışları, reolojik özellikleri ve ıslanabilirlik özellikleri saptanabilir. Bunun için sırasıyla turbidimetre, pH metre, reolojik özellikleri belirleyen makineler ve temas açısı ölçer cihaz kullanılmaktadır (Wilde ve Gibs, 2003).

3.1.1 Bulanıklılık Testleri

Solüsyonların bulanıklılık testleri VELP TB1 model bulanıklılık ölçerle, kaplama prosesi için, standart solüsyonlar kullanılarak yapılmaktadır. Bu test solüsyon içerisindeki, toz esaslı kimyasal maddenin tam olarak çözünüp çözünmediğini kontrol etmek amacıyla yapılmaktadır. Ölçüm aralığı 0-1000 ntu (nefelometrik bulanıklık birimi) aralığında tutulmuştur. Bu değerin 0 ntu olması toz esaslı kimyasal maddelerin tam çözüldüğünü, 1000 ntu' ye yaklaşması ise bu toz kimyasalların çözünmediği, partiküllerin sıvı çözeltilde asılı şekilde kaldığını göstermektedir. Buradan, bulanıklık değerinin 0 ntu'ya yaklaşmasıyla saydam çözelti, 1000 ntu' ya yaklaşmasıyla ise bulanık çözelti elde edilebileceği sonucu çıkarılmaktadır. Homojen ve sürekli ince filmlerin üretilmesi, bulanıklılık değerinin 0 ntu'ya yaklaşmasıyla direkt ilişkilidir. Saydam çözeltiler hazırlanamadığı zaman film morfolojisi düzgün olmayan yapıların üretimi gerçekleşir. Bu durum yarı iletkenlik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir (Anonim, 2008; Wilde ve Gibs, 2003).

3.1.2 pH Ölçümü

Sol-jel prosesinin temel reaksiyonları göz önüne alınmadan organik/inorganik esaslı malzemelerin hazırlanması mümkün değildir. Sıcaklık, pH, kataliz, solventin doğası, tuz ve alkoksit prekürsörlerin tipi ve miktarı gibi çoğu faktörler sol-jel prosesinde hidroliz ve kondensasyon hızlarını etkilemektedir. pH faktörü bu parametrelerin içinde en önemlilerinden birisidir. Hidroliz, kondensasyon ve kompleksleşme reaksiyonlarını etkileyen asidik ve bazik karakterler çözeltilerin temel özelliklerini oluşturmaktadır. Solüsyonların asidik ve bazik karakterini belirlemek için, hazırlanan saydam solüsyonlar Mettler Toledo elektrotlu standart bir pH metre kullanılarak ölçülmektedir (Anonim, 2008).

3.1.3 Reolojik Testler

Viskozite, kesme mukavemeti, viskoz ve elastik modül içeren solüsyonların reolojik davranışları CVO 100 Digital Reometre (Bohlin Aleti) ile belirlenir. Solüsyonların viskozite ve kesme mukavemeti değerleri, tek kesme modunda 300 s^{-1} frekans (Hertz) ve 25°C ' de belirlenmektedir. Viskoz ve elastik modül ise 1 s^{-1} tek frekansta (Hertz) reometrenin titreşim modunda gerçekleştirilmektedir (Anonim, 2008).

3.1.4 Temas Açısı Ölçümleri

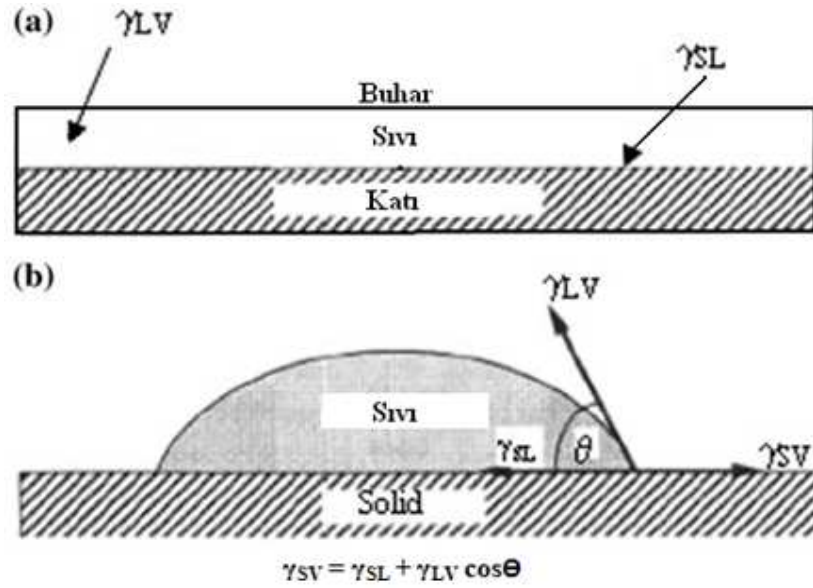
Saydam çözeltiler hazırlandıktan sonra çözeltilerin altlığı ıslatabilirliğini belirlemede KSV Glass 100 Instrument temas açısı ölçüm cihazı kullanılmaktadır.

Oda sıcaklığında jelden sıvı solüsyon buharlaştığı zaman şekil 3.1' de gösterildiği gibi katı-buhar bir kesişim bölgesi gözlenir. Bu durum sistem enerjisini artırır. Katı-buhar yüzeyler arası enerji (γ_{sv}), katı-sıvı yüzeyler arası enerjiden (γ_{sl}) daha büyük olursa, sıvı, korunmasız katının kaplanması için gel içinden gelen akışa meyillidir (Pierre, 1998). Dışa doğru gerilim olmasıyla, sıvıda 2 sonuç oluşur. 1. Sıvı, basınç yüksekliği boyunca içten gelen akışa meyillidir. 2. Gerginlik, sıkıştırma stresiyle büzölmeye yol açılmasıyla dengede tutulur. Kurutma süreci boyunca bu gerilim durumları kalın filmde çatlaklara neden olur. Ayrıca, kesişim

noktasındaki gerilimlerin dengesi, yüzey gerilimleri arasındaki bir ilişkiye öncülük eder. Bu durum Young's denklemini diyor bilinir (Brinker ve Scherer, 1990).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} + \gamma_{LV} \cos\Theta \quad (3.1)$$

Altıkta ki sıvının yayılma özellikleri, film kalitesiyle belirlenir. Şekil 3.1a' da görüldüğü üzere $\Theta = 0$ için, katı, düşük sıvı akıcılığına bağlı olarak sıvı bir filmle kaplanabilir. $\Theta = 0$ olduğu zaman çatlak-boş filmler yüzeydeki çok ince jellerden dolayı üretilir. Bununla beraber, şekil 3.1b' de görüldüğü üzere $\Theta > 0$ ise sıvı solüsyon yüzeyde yayılmaz. Bu nedenle, kalın jel filmler altık yüzeyinde yer alır ve böylece çatlama meydana gelir (Brinker ve Scherer, 1990). Film kalınlıklarının artması yapıda stres konsantrasyonun artmasına ve yapısal mekanik hasarların oluşmasına neden olur. Bunun sonucunda kaplama kalitesi düşmektedir. Bu nedenle, çözeltiler altıklar üzerine damlatıldıktan sonra yüzeye iyi bir şekilde yayılmalıdır. Çözeltiler damla şeklinde altık üzerinde kalırsa, ileri kademelerde yüzey morfolojisi iyi olmayan kaplamalar oluşur. Bu açıdan, çözeltilerin ıslatma açılarının kaplama kalitesini etkileyen bir parametre olarak kaplama öncesinde ölçülmesi gerekmektedir (Anonim, 2008).



Şekil 3.1 a) γ_{SL} ve γ_{LV} enerjileri ile beraber iki arayüze sahip katı yüzeyde sıvı bir film b) Sıvı-buhar ve katı-buhar ara yüzeylerinin kesişim noktasında, kuvvetlerin dengelenmesiyle belirlenen temas açısı (Brinker ve Scherer, 1990)

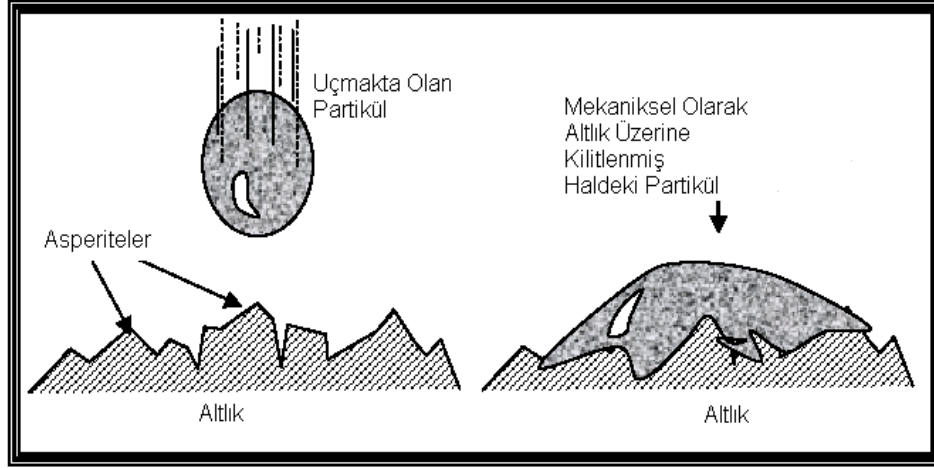
3.1.5 Kırılma İndisi (Refraktif İndeks)

Üretilen katmanların kırılma indisi yüksek duyarlılıklı Abbe tipi refraktometre kullanılarak oda sıcaklığında ve görünür ışıpta tespit edilmektedir. Kırılma indisleri filmlerin kalınlıklarını tespit etmede kullanılmaktadır (Anonim, 2008).

3.2 Yapışma Mukavemeti

Altlık ve kaplama malzemesi arasındaki adezyon (yapışma) ve partiküller arasındaki kohezyon bağ kuvvetleri bağlanma mukavemeti hakkında önemli derecede bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır. Partikülün altlığa yapışma mukavemeti mekanik, metalurjik-kimyasal ve fiziksel mekanizmalara bağlıdır. Yüzeğe yüksek hızlarda gelen partikül, çarpışma esnasında düzleşecek ve en uygun yüzey özelliği oluşturmaya çalışacaktır. Yüzeğe gelen bu parça mekanik olarak kendisini asperiteler üzerine kilitleyecektir (Şekil 3.2). Sonraki aşamada difüzyon ve alaşımlama meydana gelerek aynı zamanda mekanik-kimyasal adezyon

mekanizmaları ile intermetalik bileşikler oluşur. Partikülün malzeme yüzeyine yapışması sırasında Van Der Waals kuvvetleri oluşmaktadır (Çelik ve diğer., 2006).



Şekil 3.5 Altlığın asperitesi üzerine partikül yapışması (Çelik ve diğer., 2006)

Gerilme dayanımı ölçümü silindirik substratların son yüzeylerine, kaplamanın uygulanması ile sağlanır. ASTM C633 standardına göre kaplanan bölgeye periyodik yükler uygulanarak mukavemet hesaplanır.

Bağlanma mukavemeti artışı; depozitlenme prosesine, yüzeyin oksitlerden ve diğer yabancı elementlerden temizlenmesine, yeterli yüzey pürüzlülüğüne, substrate üzerindeki adezyona, partikülün çarpma esnasında meydana getirdiği plastik deformasyon derecesine bağlıdır.

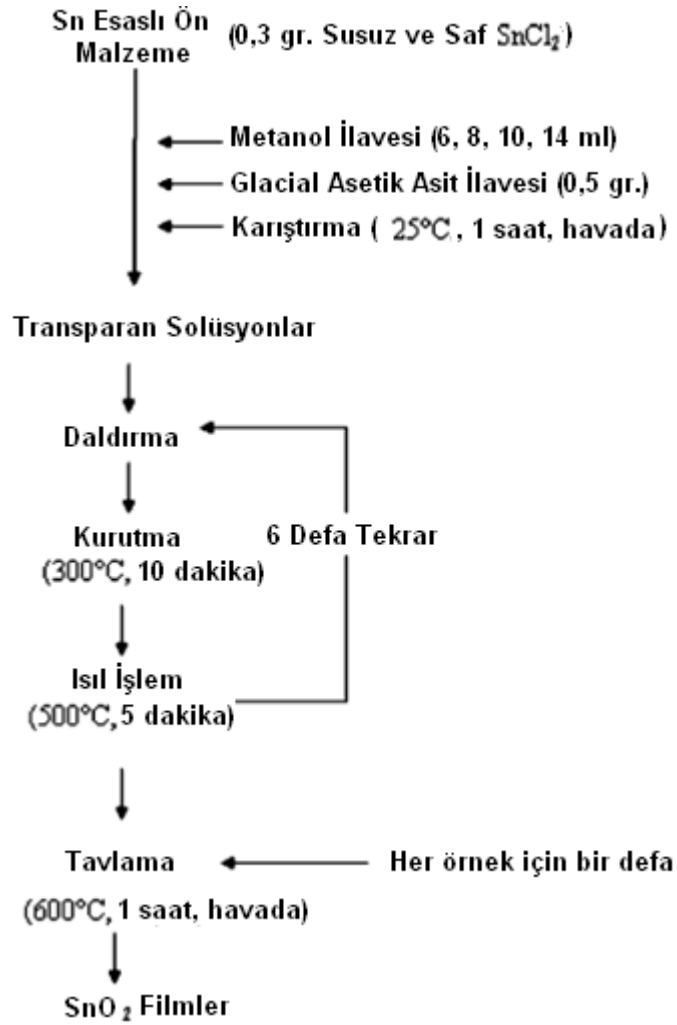
Partiküller arası kohezif mukavemet ise; pürüzlülüğe, sıcaklık değişimine ve bir önceki aşamada kaplanmış yüzeydeki kohezif kuvvetlere bağlıdır. Depozitleme prosesinin optimizasyonu, kohezif mukavemet ve bağ mukavemetinin maksimum olmasını sağlamak için önemlidir. Gerekli önlemler alındığında maksimum kalitede kaplama elde edilir (Çelik ve diğer., 2006).

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Solüsyon Hazırlanması

İlk olarak SnO₂ esaslı ön madde çözeltilerle sentezlenmiştir. Bunun için, SnCl₄ ve susuz SnCl₂ arasındaki atomlar arası bağ ve çözünme farklılıklarından dolayı SnCl₂, glacial asetik asit ve metanol ile birlikte kullanılmıştır. 0,3 gr. susuz ve saf SnCl₂ ön maddeleri çeker ocakta ölçülmüş ve ince filmlerin mikro yapısal ve yarı iletken özellikleri üzerindeki çözücünün etkisini bulmak için; 6 ml, 8 ml, 10 ml ve 14 ml metanol içeren dört farklı solüsyon hazırlanmıştır. Bu solüsyonlara 0,5 gr. glacial asetik asit ilave edilmiştir. Hazırlanan solüsyonlar şekil 4.1' de gösterildiği gibi, temiz ve homojen solüsyonlar elde etmek için, oda sıcaklığında tutulan açık bir kaptaki ve açık havada 1 saat karıştırılmıştır. Elde edilen solüsyonlar, oda sıcaklığında spin kaplama yöntemiyle cam yüzeylerin üzerine çöktürülmüştür. Burada kullanılan cam yüzeyler, 10x10x5 mm boyutlarında, kaygan ve kullanımdan önce aseton ile temizlenmiş olmalıdır. Cam yüzeylere çöktürülen jel filmler, 10 dakika boyunca 300⁰C sıcaklıkta kurutulmuştur. Sonra 5 dakika boyunca 500⁰C sıcaklıkta fırında ısıl işleme tabii tutulmuştur. Bu proses uygun kaplamalar elde etmek için 6 kez tekrarlanmıştır. Kurutma ve her kaplanmış örneğin ısıl işlem prosesi tamamlandıktan sonra sol-gel kaplama prosesi akış şemasında gösterildiği gibi polikristalin bir yapı elde etmek için 1 saat boyunca 600⁰C sıcaklıkta tavlama yapılmıştır.



Şekil 4.1 SnO₂ esaslı ince filmlerin sol-gel prosesi akış şeması

4.2 DTA-TG Analizi

Sn esaslı ince filmlerin uygun termal proses rejimi, termo gravimetrik metotlar kullanılarak elde edilmeye çalışılmıştır. Havada 1 saat boyunca 150⁰C sıcaklıkta kurutulan Sn esaslı tozların termal davranışı DTA/TG makinesi (DTG-60H Shimadzu) kullanılarak ölçülmüştür. Deneyler O₂ (60 ml/min) gibi bir reaksiyon gazı ve N₂ (100 ml/min) ile 10⁰C/min ısıtma oranında, ortam sıcaklığından 700⁰C sıcaklığa kadar ulaşan sıcaklık oranlarında yapılmıştır.

4.3 FTIR Analizi

FTIR (fourier transform infrared spectroscopy), Sn esaslı kurutulmuş tozun, organik bileşiminin tayini için kullanılmıştır. FTIR (Perkin Elmer) absorpsiyon spektrası, açık havada 30 dakika boyunca, 40°C - 600°C sıcaklık aralığındaki reaksiyonlardan sonra, oda sıcaklığında 4000 cm⁻¹ - 400 cm⁻¹ aralığında ölçüm yapar. Bu sıcaklıklarda, tozlar hazırlandıktan sonra, potasyum bromit (KBr) ile karıştırılmıştır. Bütün hazırlanan örnekler FTIR ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan Sn esaslı tozun iletim dalga boyu yüzde eğrileri elde edilmiştir. Sonuç olarak, Perkin-Elmer Fluka kütüphanesinden faydalanarak, organik bileşimlere bağlı olarak konsantrasyon değişimleri hesaplanmıştır.

4.4 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi

Kaplamaların faz analizlerinin belirlenmesi için Rigaku Dmax 2000 PC model Cu K alfa ışınları kullanılan difraktometre cihazı kullanılmıştır.

4.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Kaplamaların yüzey morfolojilerini ve büyüme özelliklerini belirlemek amacıyla JEOL JJM 6060 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu çalışmasını; yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların bir numune üzerine gönderilmesi sonucu, elektronlarla numune atomları üzerinde oluşan çeşitli etkileşimlerden yararlanılarak yapılması prensibi ile oluşur.

4.6 AFM Analizi

Elde edilen ince filmlerin yüzey özelliklerinin tayini için Nano Surf Easy Scan marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) cihazı kullanılmıştır.

4.7 Kazıma Testi

Kaplamaların yapışma mukavemetinin tayini için Shimadzu marka kazıma test cihazı kullanılmıştır. Deney sonunda karakteristik Kuvvet - % Uç Batma derinliği saptanmıştır.

4.8 Kırılma İndisi (Refraktif İndeks)

Farklı çözücü oranlarına sahip, üretilen filmlerin optik ve elektriksel özellikleri, refraktometre ve spektro fotometre cihazları kullanılarak değerlendirilmiştir.

İnce filmlerin refraktif indisleri, oda sıcaklığında yüksek doğruluklu Abbe refraktometresi ile VIS alanında seçilen dalga boylarında ölçülmüştür. Refraktif indisler film kalınlığını belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

4.9 Spektro Fotometre Analizi

Farklı çözücü konsantrasyonları ile hazırlanan SnO₂ esaslı ince filmlerin optik bant aralığı değerleri Tauc's ilişkisine uygun olarak V-530 JASCO UV/VIS spektro fotometresi kullanılarak elde edilmiştir.

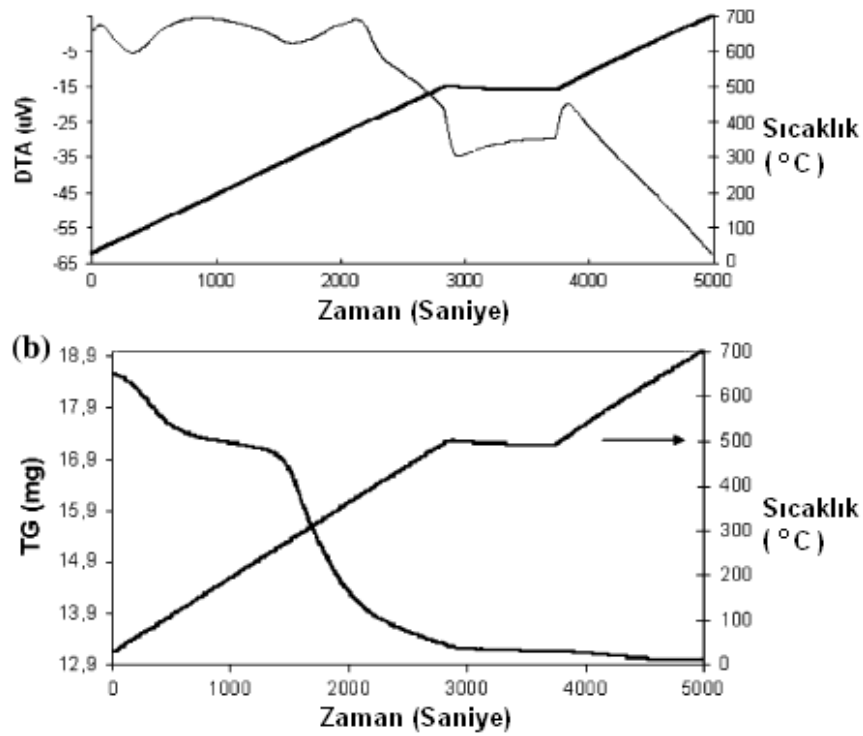
BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

5.1 DTA-TG Analizi

Açık havada, 1 saat boyunca, 150⁰C' de kurutulan Sn esaslı tozların termal davranışı şekil 5.1' de gösterilmektedir. Şekil 5.1a' da 40⁰C ile 555⁰C arasındaki sıcaklıklarda yer alan endotermik ve ekzotermik reaksiyonların DTA eğrisi görülmektedir. Daha önce söylendiği gibi, jeldeki fiziksel su ve çözücünün buharlaştırılması nedeniyle çözücü ve alkol oksitten gelen karbon esaslı malzemeler sönmüştür. İlk termal hadise yaklaşık olarak 130⁰C sıcaklıkta çözücünün taşınmasıdır. Bu sıcaklıkta uçucu organik bileşiklerin buharlaşması için endotermik reaksiyon meydana gelmiştir. İkinci hadise 210⁰C ile 420⁰C arasındaki sıcaklıklarda OR gruplarının yanmasıdır. Karbon esaslı malzemelerin yanması nedeniyle bu sıcaklık aralığında büyük bir ekzotermik pik saptanmıştır. Son aşama, 420⁰C ile 700⁰C arasındaki sıcaklıklarda seramik oksitlerin oluşumudur.

Sn esaslı tozun TG eğrisi şekil 5.1b de gösterilmektedir. Sonuçlara göre 25⁰C ile 620⁰C arasındaki sıcaklık aralığında Sn esaslı toz yaklaşık olarak %29,8 ağırlık kaybetmiştir. Termal davranışın bu aralığında, karbon esaslı malzemelerin yanması ve çözücünün ortadan kalkmasından dolayı ağırlık azalmıştır. TG eğrisinde görüldüğü gibi en geniş ağırlık kaybı, karbon esaslı malzemelerin yanmasıyla meydana gelmiştir. TG eğrisindeki eğim, karbon esaslı malzemeler söndüğü zaman hızlı bir şekilde azalmıştır.

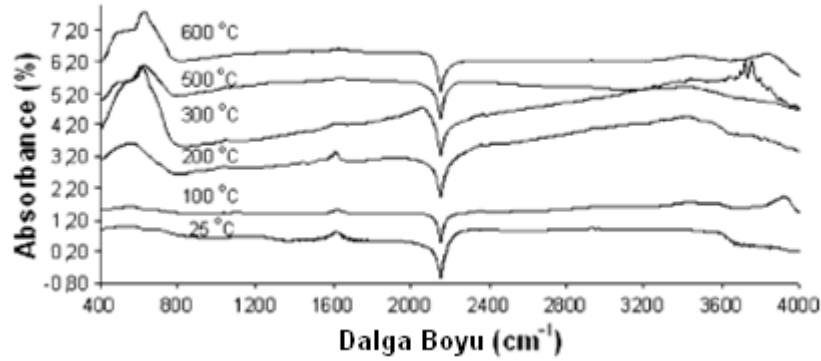


Şekil 5.1 Açık havada, 1 saat boyunca, 150⁰C’ de kurutulmuş Sn esaslı kuru jellerin eğimi a) DTA eğrisi b) TG eğrisi

5.2 FTIR Analizi

Açık havada, 30 dakika boyunca, 25, 100, 200, 300, 500 ve 600⁰C sıcaklıklarda kurutulmuş Sn esaslı tozların FTIR soğurma spektralleri şekil 5.2’ de gösterilmektedir. 3600 cm⁻¹ ve 4000 cm⁻¹ deki bantlar, sırasıyla 25⁰C ve 300⁰C’ de ısıtım işlemi gören Sn esaslı kuru jeldeki O-H türlerinden dolayı oluşmaktadır. 1632 cm⁻¹, de görülen bant ise köprüleşme tarzındaki metal-asetat bağlanmasından kaynaklanan C=O çıkışına bağlıdır. 25⁰C ve 300⁰C’ de ısıtım işlemi gören numunelerin spektralleri de hemen hemen aynıdır. Isıtım işlemi sıcaklığı 25⁰C’ den 600⁰C’ ye çıkarılınca, O-H, C=O ve M-OCOO-M bantlarının frekansı azalır ve 400⁰C civarında artan bir biçimde azalır. Bu nedenle 400⁰C civarında değişiklikler çok hızlı gerçekleşir ve 500⁰C ve daha yüksek sıcaklıklarda O-H, C=O ve M-OCOO-M bantlarının varlığıyla ilgili hiç bir iz rastlanmaz. Sonuçlara göre, bu sıcaklıktan sonraki filmler iyi kristalin ve oksidasyon özellikleri gösterir. 600 cm⁻¹, in altında görülen ortak özellikler Sn=O nun esneme titreşimlerine ve Sn-O bağlarının

katkısına karşılık gelir. 500°C ve 600°C derecedeki spektrumda 500 cm^{-1} ' deki bandın, yüksek sıcaklıklarda görülen, SnO_2 bağlarının titreşiminden kaynaklandığı düşünülebilir. Buna benzer bir biçimde, ısı işlem sıcaklığının (25 dereceden 600 dereceye çıkarılarak) bir fonksiyonu olarak oksit içeriği de görüntülenebilir.

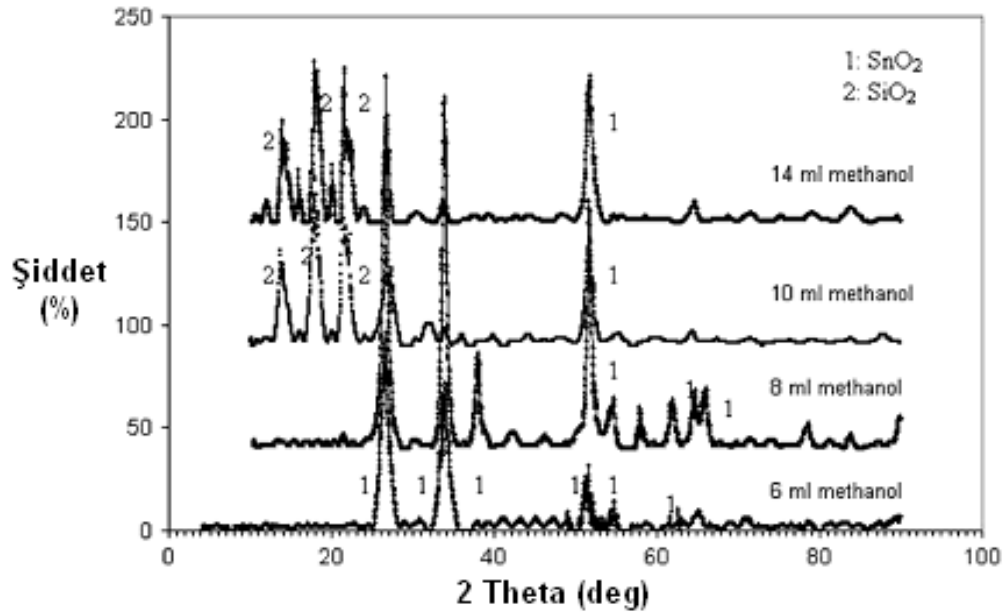


Şekil 5.2 Açık havada, 30 dakika boyunca, 25 , 100 , 200 , 300 , 500 ve 600°C ' de Sn esaslı kurutulmuş tozların FTIR spektrası

5.3 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Analizi

Cam altlık üzerindeki SnO_2 filmlerinin faz tanımlama işlemleri tavlama işleminden sonra, uzun aralıkla sıralanmış yapılara duyarlı olan, XRD tarafından 1 saat boyunca, 600°C ' de ve açık havada yapılmıştır. Sonuçlar şekil 5.3' de verilmiştir. Burada X-ray kırılma profilinin evrimi, çözücü konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gözlemlenebilir. Bu kırılma pikleri, ayrılmış SnO_2 kristalin tetragonal fazının sırasıyla 2θ açısının 27° , 34° , 38° , 52° , 55° , 58° , 63° , 65° , 66° 'ye karşılık gelen (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112) ve (301) oryantasyonlarıyla eşleşir. Spektranın ana özelliği yüksek yoğunluktaki XRD piklerinin daralmasıdır. Bu değişim, tanecik boyutu artışı ve tavlama koşullarının sayesinde olan yüksek kristalin kalitesi, sıcaklık, zaman vb. ile ilişkilidir. Değişik piklerin bağıl yoğunluklarının analizine göre, filmlerin yüzeyi hakkında bilgi elde etmek de mümkündür. Bütün filmlerin tekstür olmamasının nedeninin, rastgele dizilimden kaynaklandığı söylenebilir. Buna ek olarak, 6 ml ve 8 ml metanol konsantrasyonu içeren çözeltilerden üretilen filmlerde SiO_2 kristalin faz pikleri

gözlenmemiştir. Çok ince filmlerin 10 ml ve 14 ml metanol konsantrasyonu içeren çözeltilerden üretildiği gerçeği göz önüne alınarak, SiO_2 kristalin fazları belirlenmiştir. Kaplama kalınlığının ince filmler üzerindeki etkisi numunelerin XRD paternlerinden kolaylıkla görülebilir. Daha öncede bahsedildiği gibi, hazırlanan çözeltilerdeki metanol konsantrasyonu artırıldığında, kaplama kalınlığı azalır ve kaplamanın yapısal dizilimi değişir. Bu nedenlerden dolayı, 10 ml ve 14 ml metanol konsantrasyonu içeren çözeltilerden yapılan daha ince filmlerin XRD paternlerinde SiO_2 kristalin fazları görülmüştür.

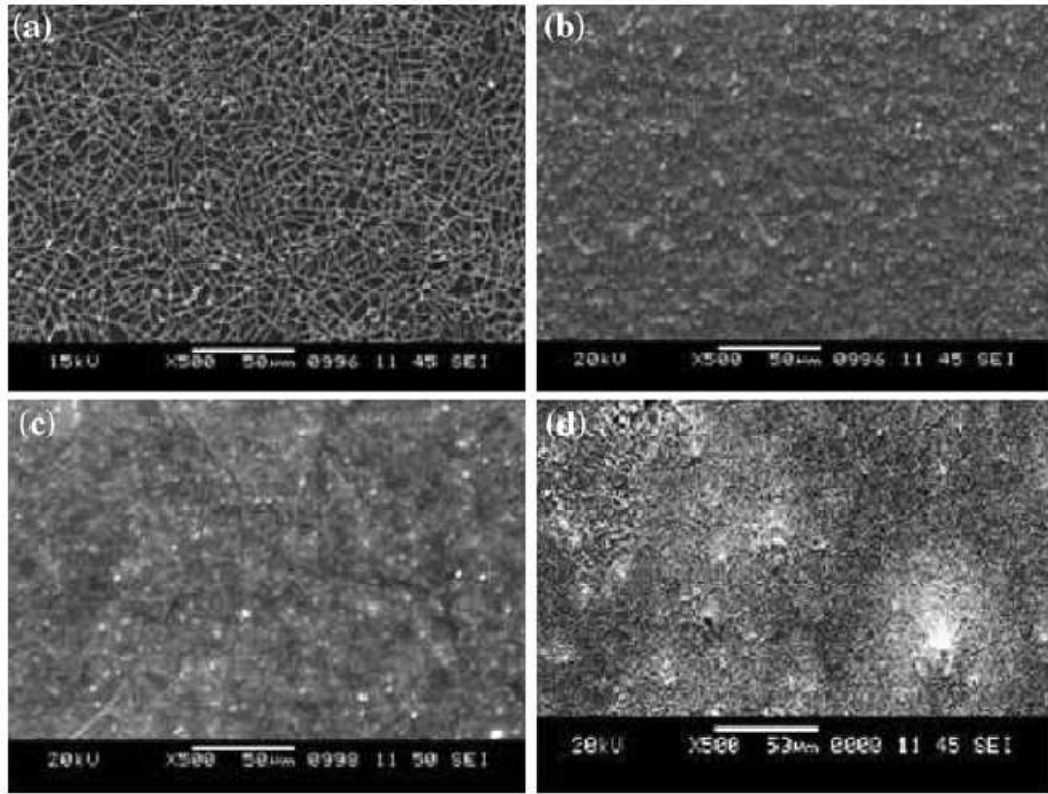


Şekil 5.3 Sol-Gel tekniğiyle cam yüzey üzerine çökertilen SnO_2 filmlerinin XRD paternleri

5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Üretilen SnO_2 filmlerinin yüzey morfolojisi ve kaplama yapısı taramalı elektron mikroskobu ile araştırılmıştır. Bu karakterizasyon çalışmasıyla, araştırmanın amacına bağlı olarak, üretilen filmlerdeki çözücü etkisi elde edilmeye çalışılmıştır. Şekil 5.4'de değişik miktarlarda çözücü içeren cam altlık üzerindeki SnO_2 filmlerinin SEM mikro grafikleri görülebilir. 6 ml metanol içeren çözeltilerden hazırlanan mikro yapıyı gösteren şekil 5.4a' da film morfolojisi üzerinde çözücü etkisi kolaylıkla görülebilir. Azalan çözücü konsantrasyonu ile artan kalınlığa bağlı olarak, filmlerin üretim

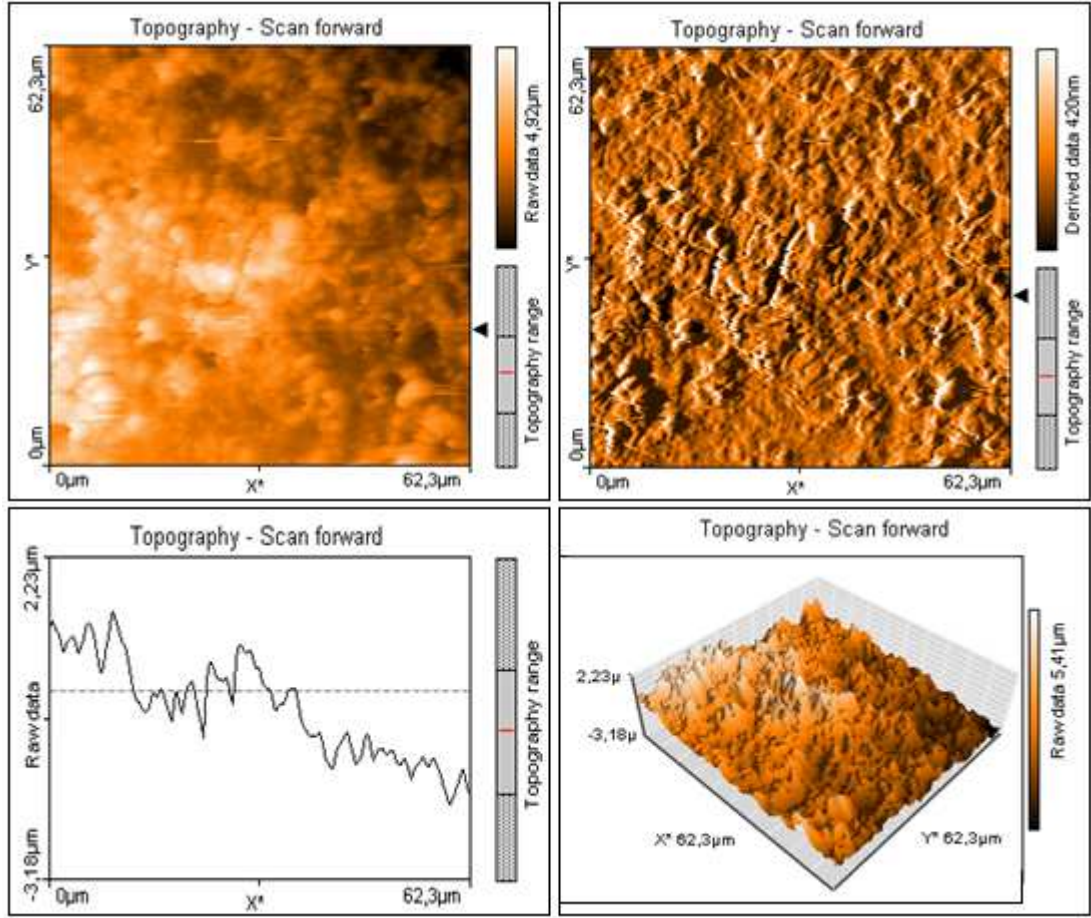
periyotları boyunca kaplama adaları oluşabilir. Şekil 5.4a, altlığın üzerinde bulunan kaplama tabakasında ki çatlakları gösterir. Kaplama adalarının oluşmasının nedeni organik grupların uçması ve yanmasıdır. Filmlerin tamamının ayrı ayrı büyük çatlaklar ve çok sayıda tek adadan (<20 mikron) oluştuğu görülebilir. Buna ek olarak, çatlaklar önce kaplama tabakasında oluşur ve daha sonra iki kaplama adasının arasındaki uzun ve kaplanmamış bölgelere; dokunma açısı, kaplama kalınlığı ve kuruma stresine bağlı olarak yönelir. Kurutma ve tavlamanın dışında diğer birkaç faktör de çatlak oluşumuna katkıda bulunmuş olabilir (çökelen filmlerin fazla kalın olması, sol-gel çözeltisinin altlığa iyi yapışmaması ve düşük tavlama sıcaklığı gibi). Şekil 5.4b' den şekil 5.4d' ye kadar gösterildiği gibi, çözücü konsantrasyonu 6 ml' den 14 ml' ye yükseltildiğinde, kaplama kalınlığı azalır ve mikro yapı değişir. Cam altlıkların kaplanmasında fazlasıyla seyreltilmiş çözeltiler kullanıldığında, homojen, çatlaksız ve devamlı filmler üretilebilir. Mikro yapısal gözlemlerden çıkarılan sonuçlara göre, çözücü konsantrasyonu 10 ml' ye kadar artırıldığında, normal yüzey morfolojisi oluşur. Mikro yapısal özellikler ve üretilen filmlerin kalınlıkları, çözeltilerin çözücü konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. En düşük kaplama kalınlığı çözücü konsantrasyonu 6 ml' den 14 ml' ye artırıldığında elde edilmiştir. Buna rağmen, karakterizasyon sonuçlarının gösterdiğine göre, numunelerin minimum kaplama kalınlığındaki mikro yapısal gözlemleri, gereken yapısal özellikleri göstermemektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlemin uygulanmasına bağlı olarak, kaplamanın içinde çatlaklar oluşmuştur ve 14 ml' lik çözeltinin bazı bölgelerinde kaplama tabakaları oluşmuştur. Çözeltinin ve filmin karakterizasyon aşamaları bittiğinde, sadece kaplama kalınlığının değil çözeltinin ağırlıklık derecesinin de film yapısını etkilediği söylenebilir. Çözeltilerdeki metanol konsantrasyonu 6 ml' den 14 ml' ye artırıldığında, filmin kalınlığı azalır.



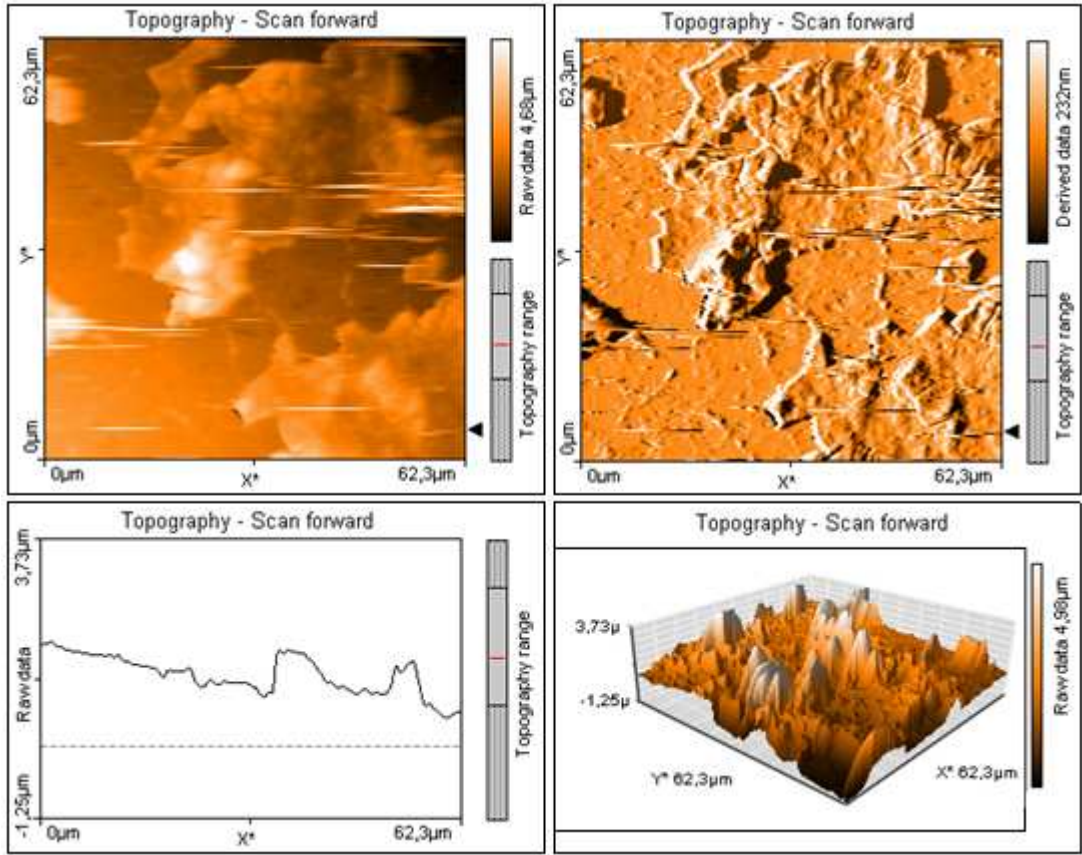
Şekil 5.4 Metanol miktarlarına bağlı olarak değişen SnO₂ ince filmlerinin SEM mikro grafikleri
a) 6 ml b) 8 ml c) 10 ml d) 14 ml

5.5 AFM Analizi

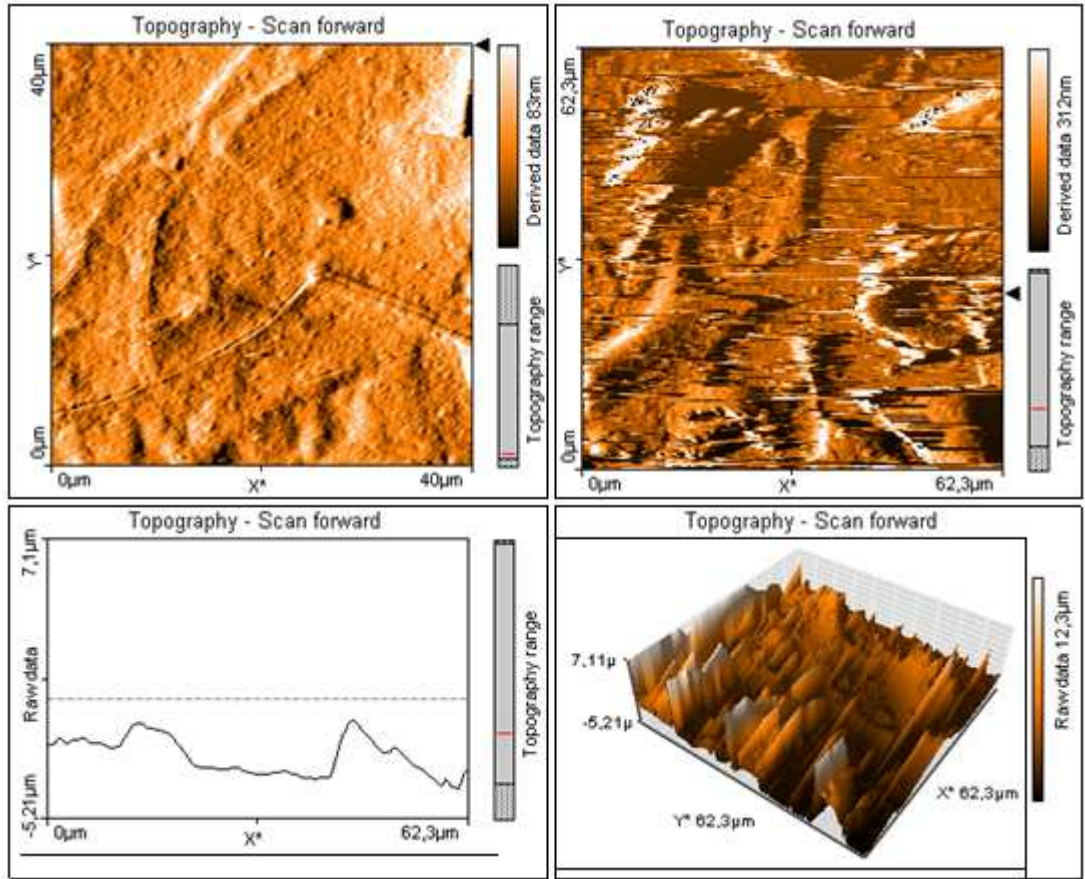
Farklı miktarlarda çözücü konsantrasyonu içeren çözeltilerden, üretimi gerçekleştirilen filmlere ait yüzey topografya incelemesi atomik kuvvet mikroskobu yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Filmlerdeki çözücü etkisi hem doğrusal hemde 3 boyutlu analizlerde açıkça ortaya çıkmıştır. Çözücü konsantrasyonunu 6 ml' den 14 ml' ye çıkardığımızda yüzey pürüzlülüğü gitgide azalma göstermiştir. Spin kaplama tekniği ile üretimi gerçekleştirilen yarı iletken oksit filmlere ait yüzey görüntüleri şekil 5.5' de 6 ml, şekil 5.6' da 8 ml, şekil 5.7' de 10 ml ve şekil 5.8' de 14 ml çözücü konsantrasyonu içeren çözeltiler için gösterilmiştir. Yüzeydeki mikro görüntülerden çözücü miktarı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün kademeli olarak azaldığı 3 boyutlu analizlerden kolaylıkla görülebilmektedir.



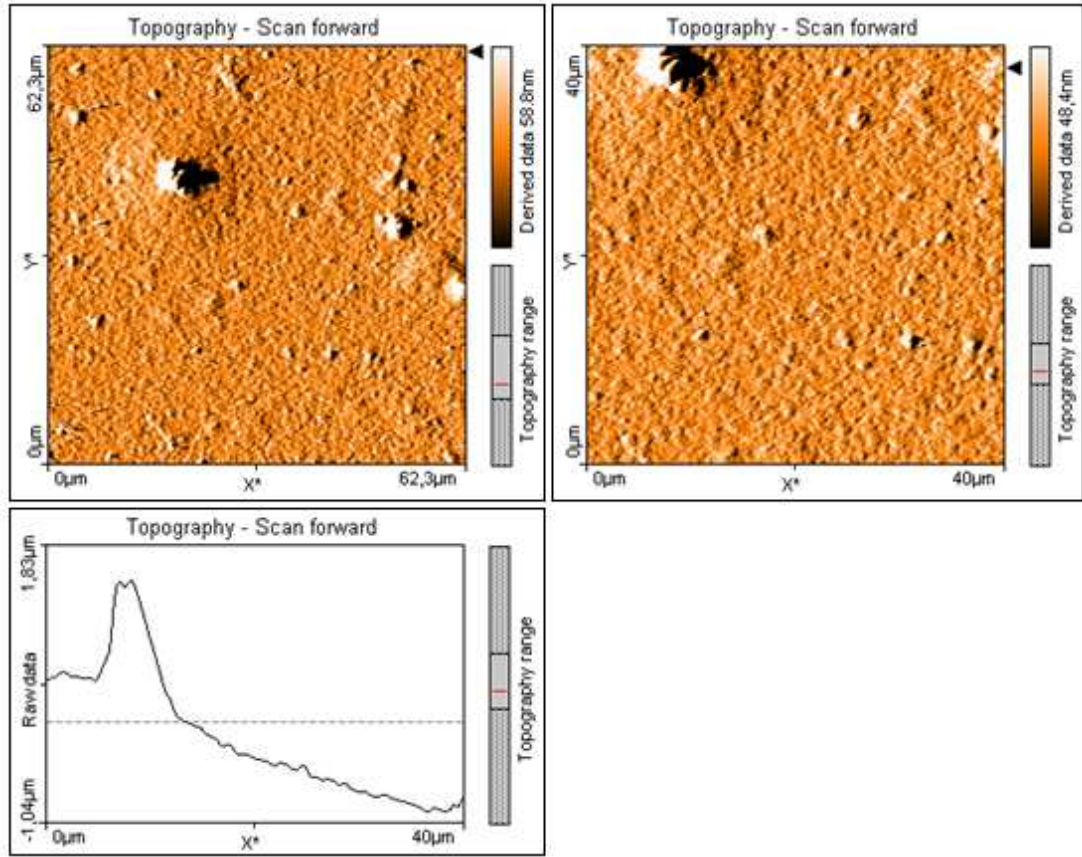
Şekil 5.5 6 ml çözücü konsantrasyonu içeren çözeltiden elde edilen, yarı iletken oksit filme ait yüzey görüntüleri



Şekil 5.6 8 ml çözücü konsantrasyonu içeren çözeltiden elde edilen, yarı iletken oksit filme ait yüzey görüntüleri



Şekil 5.7 10 ml çözücü konsantrasyonu içeren çözeltiden elde edilen, yarı iletken oksit filme ait yüzey görüntüleri



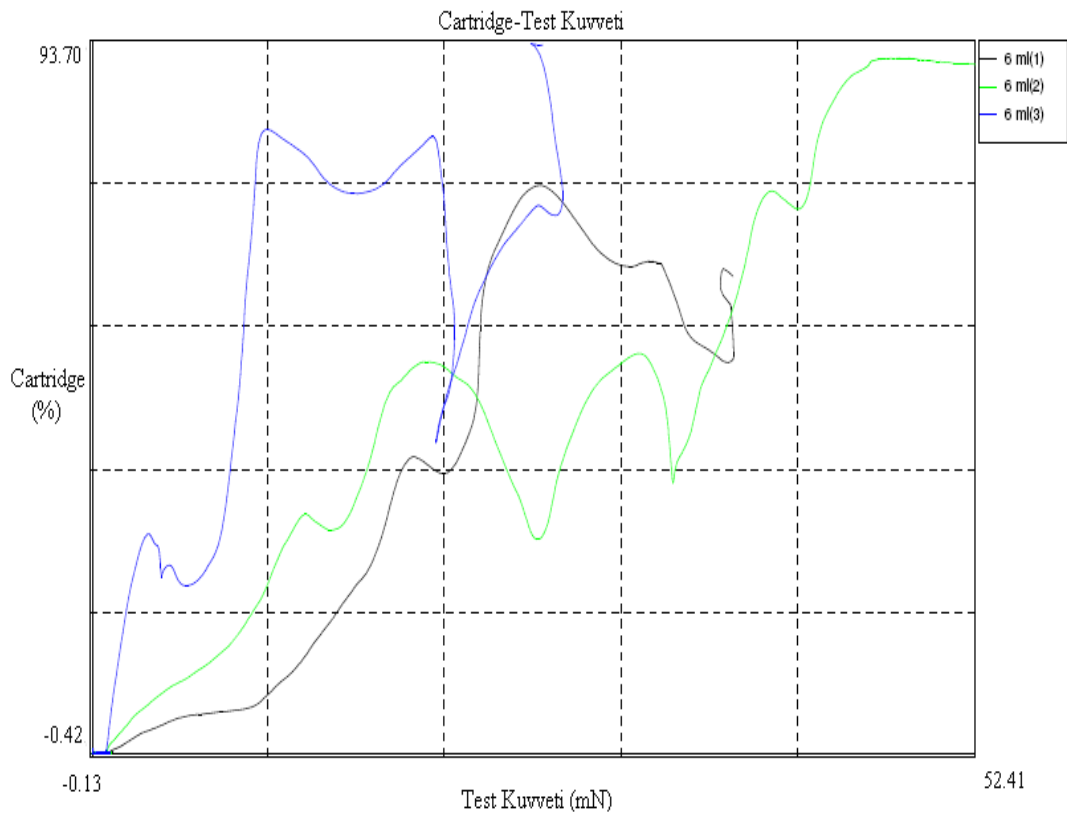
Şekil 5.8 14 ml çözücü konsantrasyonu içeren çözeltiden elde edilen, yarı iletken oksit filme ait yüzey görüntüleri

5.6 Kazıma Testi

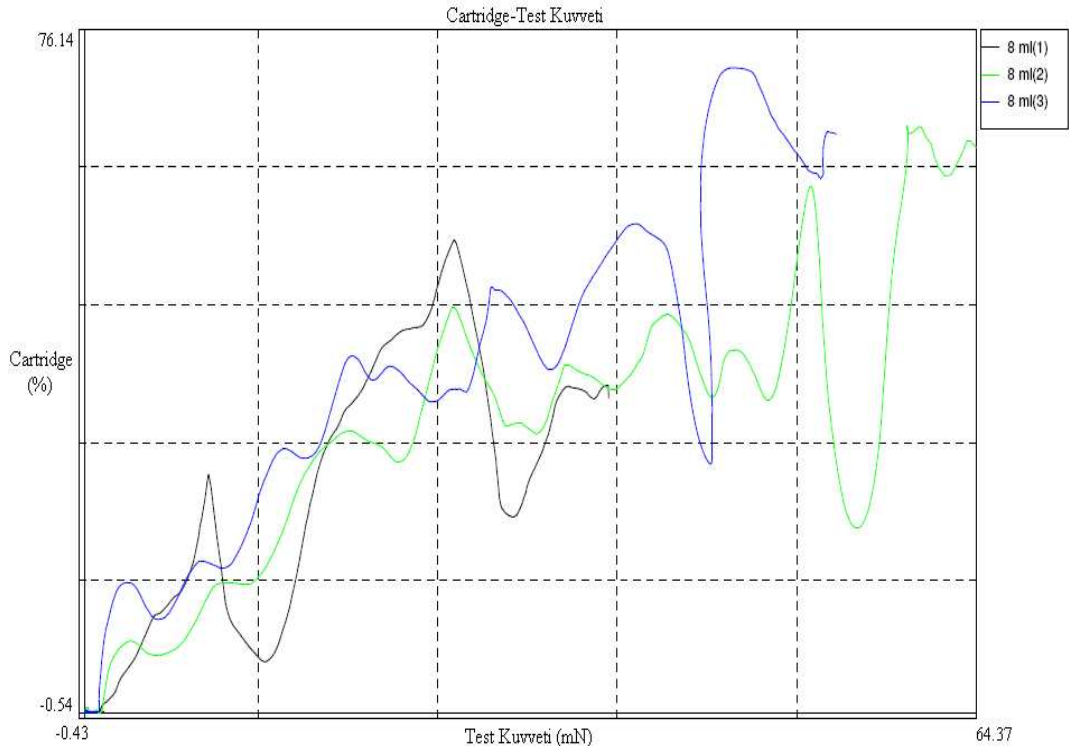
Çözücü konsantrasyonu 6 ml' den 14 ml' ye çıkarıldığında kazıma testi sonucunda elde edilen kritik kuvvet değerleri değişim göstermektedir. Yüzey pürüzlülüğü gitgide azalmasına rağmen yapışma mukavemeti değerleri artan çözücü miktarıyla orantılı olarak değişmemiştir. Elde edilen sonuçlar tablo 5.1' de listelenmiştir. Ayrıca şekil 5.9' da 6 ml, şekil 5.10' da 8ml, şekil 5.11' de 10 ml ve şekil 5.12' de 14 ml çözücü konsantrasyonu içeren çözeltiden elde edilen, kritik kuvvet - batma miktarı eğrileri gösterilmektedir.

Tablo 5.1 4 farklı çözücü miktarı içeren çözeltilerden elde edilen yarı iletken malzemenin ortalama kritik kuvvet değerleri

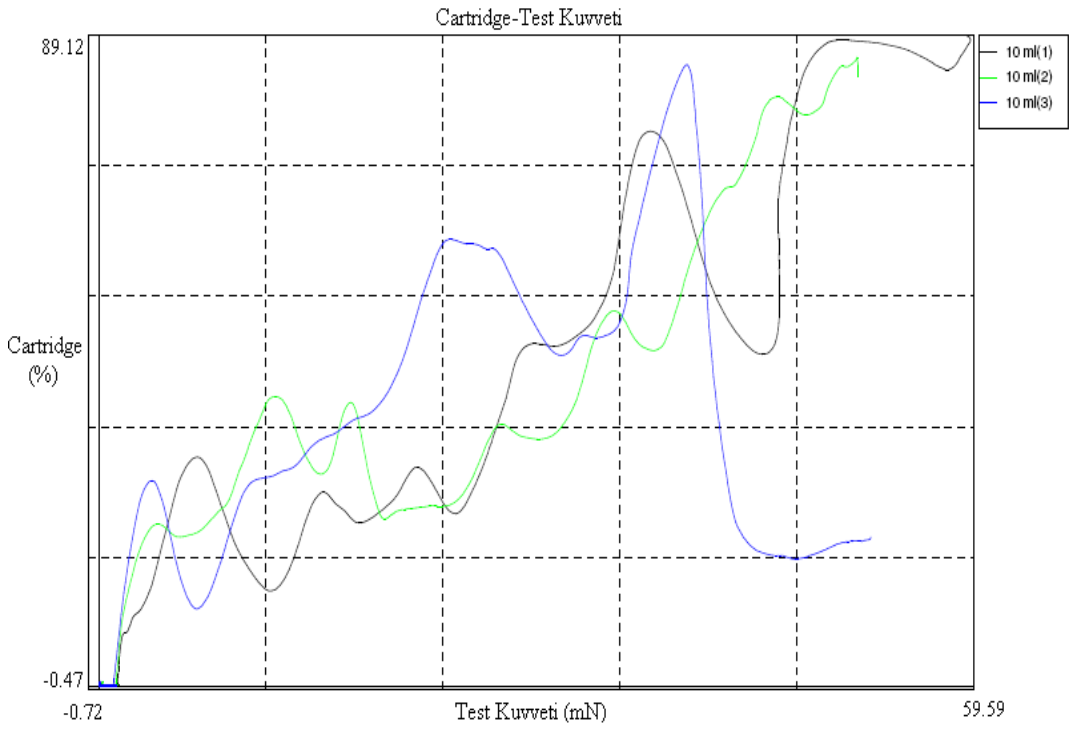
Çözücü Konsantrasyon Değerleri	Ortalama Kritik Kuvvet (mN)
6 ml	34,35
8 ml	45,67
10 ml	36,65
14 ml	43,44



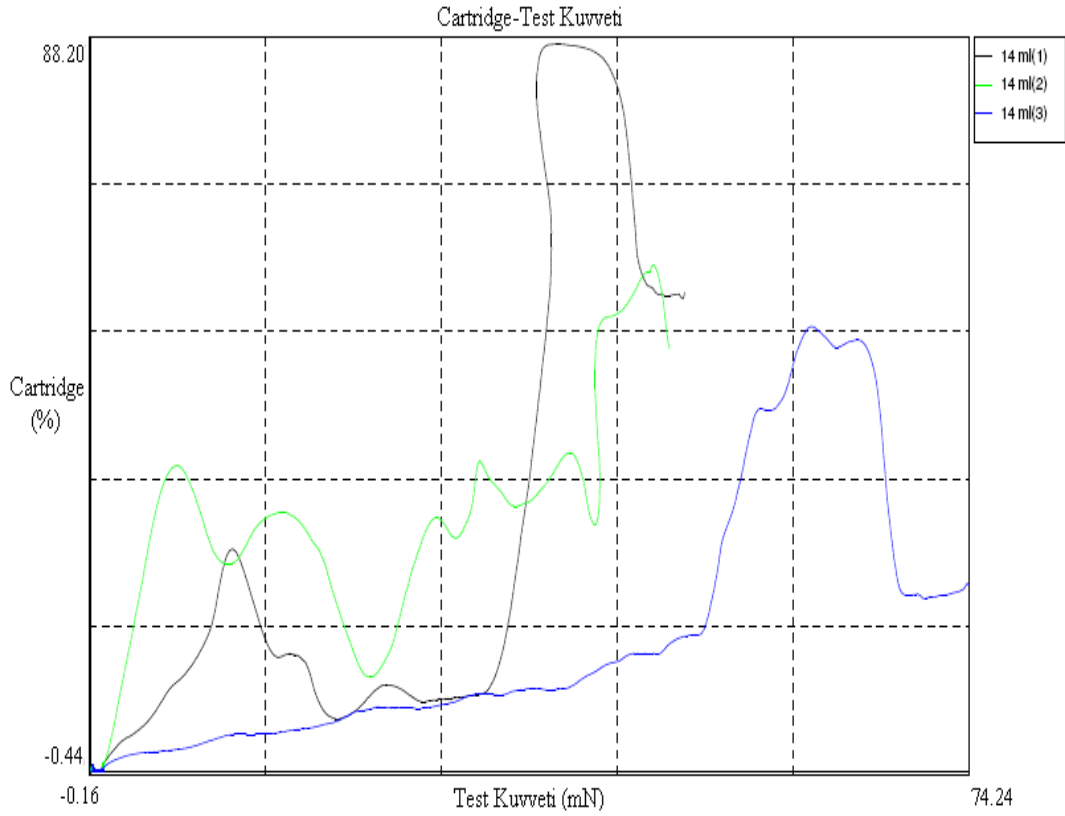
Şekil 5.9 6 ml çözücü konsantrasyonu içeren çözeltiden elde edilen, kritik kuvvet - batma miktarı eğrisi



Şekil 5.10 8 ml çözücü konsantrasyonu içeren çözeltiden elde edilen, kritik kuvvet - batma miktarı eğrisi



Şekil 5.11 10 ml çözücü konsantrasyonu içeren çözeltiden elde edilen, kritik kuvvet - batma miktarı eğrisi



Şekil 5.12 14 ml çözücü konsantrasyonu içeren çözeltiden elde edilen, kritik kuvvet - batma miktarı eğrisi

5.7 Yarı İletkenlik Özelliklerinin Belirlenmesi

SnO_2 esaslı filmlerin ve hazırlanan solüsyonun karakterizasyon adımlarından sonra refraktometre kullanılarak filmlerin optik özellikleri elde edilmiştir. Şekil 5.13' de, 6 ml' den 14 ml' ye kadar ki çözücü konsantrasyon oranlarının bir fonksiyonu olarak SnO_2 ' nin film kalınlığı ve refraktif indisleri gösterilmektedir. Aşağıdaki temel formül UV spektrometresi kullanılarak refraktif indislerin tanımlanmasıyla, film kalınlığını belirlemek için kullanılabilir.

$$d = \frac{1}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \phi}} \cdot \frac{\lambda_1 \times \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot \frac{P}{1000}$$

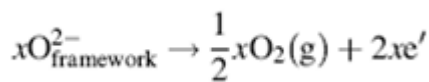
$$= \frac{1}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \phi}} \cdot \frac{P}{r_1 - r_2} 10^4 [\mu\text{m}]$$

Burada; d : Film kalınlığı, λ_1 ve λ_2 : Pik dalga boyu (nm) (her ikisi de pik ve çukurcuk), r_1 ve r_2 : Pik dalga boyu sayısı (cm^{-1}), p : λ_1 ve λ_2 arasındaki interferans dalga sayısı.

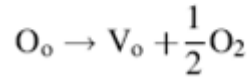
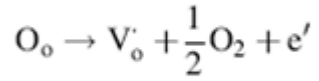
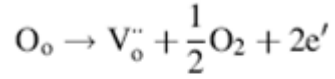
Şekil 5.13a' da gösterildiği gibi 6 ml, 8 ml, 10 ml ve 14 ml metanol konsantrasyonlu üretilen SnO_2 ince filmlerin refraktif indisleri sırasıyla 1,3233, 1,3211, 1,3185 ve 1,3165 ölçülmüştür. Ayrıca, tablo 5.2' de görüldüğü gibi çözücü konsantrasyon değişimlerine bağlı olarak SnO_2 ince filmlerinin refraktif indisleri 1,3233' den 1,3165 'e kadar azalmıştır.

SnO_2 filmlerinin film kalınlıkları, belirlenen refraktif indislerin kullanımıyla, çözücü konsantrasyon ilişkisine bağlı olarak spektro fotometre tarafından belirlenmiştir. Solüsyonlardaki çözücü konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ince filmlerin kalınlık değişimleri şekil 5.13b' de gösterilmiştir. Analizlerin sonucunda, 6 defa kaplanmış örneklerin film kalınlıkları, 6 ml' den 14 ml' ye artan çözücü içeriği ile 1,015 μm ' den 0,512 μm ' ye azalmaktadır. Bu durumda, refraktif indislerin ve film kalınlıklarının arasındaki ilişki görülebilir. Çözücü konsantrasyonunun artışıyla, filmlerin refraktif indisleri azalmıştır. Deneysel çalışmalarda, bütün filmlere 6 defa kaplama işlemi uygulanmıştır. Sırasıyla 6 ml, 8 ml, 10 ml ve 14 ml çözücü içerikli solüsyonların bir defa kaplanmasıyla, filmler için 0,169 μl , 0,152 μl , 0,135 μl ve 0,085 μl film kalınlıkları tespit edilmiştir. Sonuç olarak, film kalınlıklarının artışıyla refraktif indislerin hafifçe arttığını söyleyebiliriz.

Farklı kalınlıklara sahip SnO_2 filmlerinin optik bant aralığı değerleri, şekil 5.13c' de gösterildiği gibi belirtilen yarı iletken oksit malzemeler için 3,946-4,012 eV aralığında bulunmaktadır. Aynı zamanda, film renginin açık havada ısıtmadan sonra (600°C ' de O_2 içerikli) beyazdan sarıya geri dönüşümsüz olarak değiştiği gözlenmiştir. Bu, önceden rapor edildiği gibi SnO_2 ' nin stokiyometrik olmayan bir SnO_{2-x} formuna dönüşmesiyle SnO_2 yapısından oksijen atomlarının kaybıyla ilişkili olabilir. Bu reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:

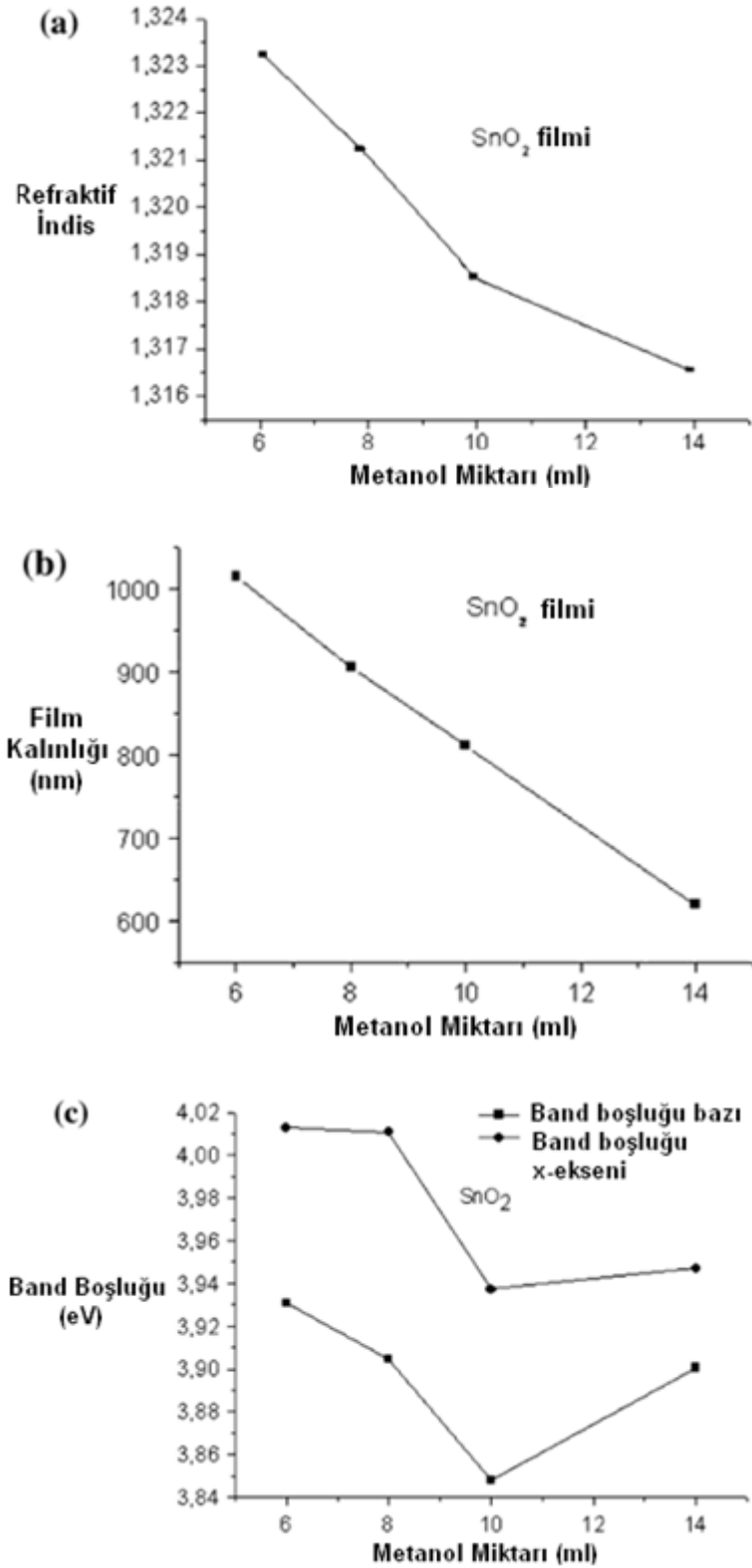


Serbest bırakılmış elektronlar oksijen boşlukları tarafından tutulmuş olabilir. Bu yüzden reaksiyonun devamı aşağıdaki gibi yazılabilir:



Tablo 5.2 Cam altlık üzerindeki SnO₂ filmlerinin optik özellikleri

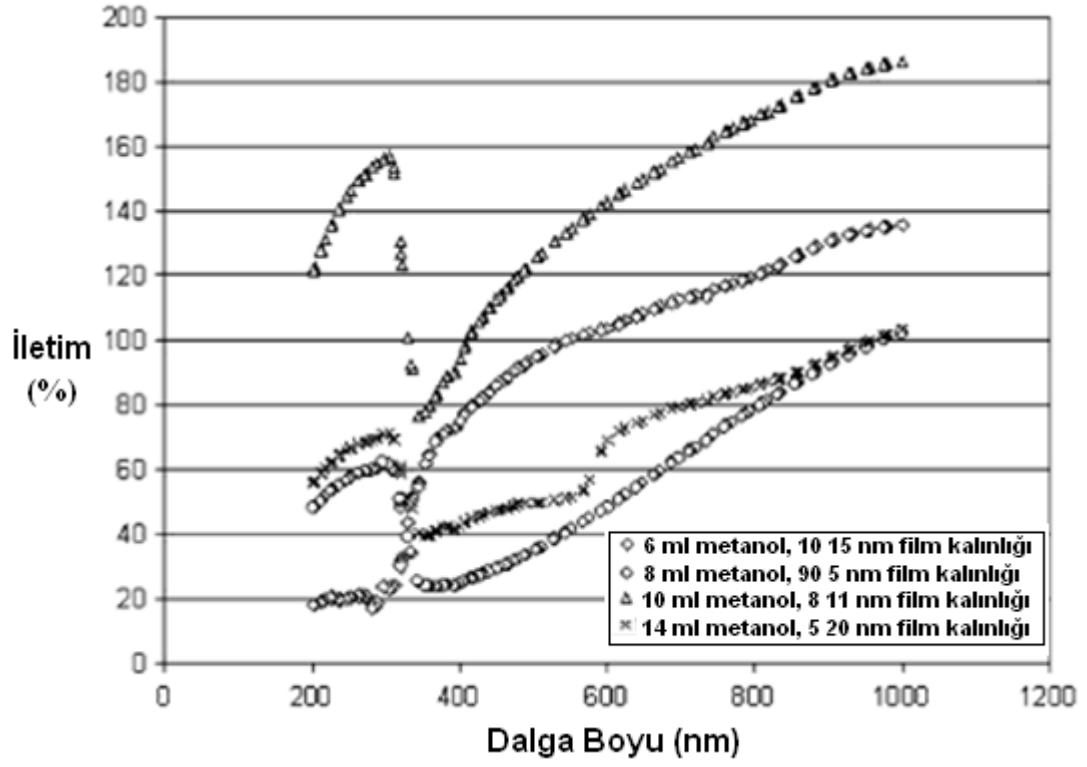
Filmler	Refraktif Index	Film Kalınlığı (nm)	Bant Aralığı (eV)
SnO ₂ (6 ml metanol)	1,3233	1,015	4,012
SnO ₂ (8 ml metanol)	1,3211	905	4,011
SnO ₂ (10 ml metanol)	1,3185	811	3,937
SnO ₂ (14 ml metanol)	1,3165	620	3,946



Şekil 5.13 a) Refraktif indis değerleri b) Solüsyonlardaki çözücü konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak cam altındaki, SnO₂ filmlerinin film kalınlıkları c) Cam altındaki SnO₂ filmlerinin optik bant aralığı değerleri

Kröger-Vink gösterimine göre, O_6 ; bir kafes oksijen atomunu, V_6 ; çiftlerli iyonize olmuş bir oksijen boşluğunu, V_6 ; tek iyonize olmuş bir oksijen boşluğunu, V_6 ; nötr bir oksijen boşluğunu ve e^- ; bir elektronu göstermektedir. SnO_2 tek kristalleri için yapılan çalışmalara göre, oksijen boşlukları oda sıcaklığında genellikle termal bir şekilde tek iyonize olmuştur, çok yüksek sıcaklıklarda ise çiftlerli iyonize olmuştur. Bu oksijen boşlukları, iletim bandı yakınlardaki verici seviyeleriyle birleşmiştir. Cam altındaki SnO_2 filminin optik bant aralığı değerleri, tavlama prosesinden sonra tek kristale yakındır. SnO_2 katıları için bant aralığı değerleri 3,69 ile 3,56 arasındadır. Kim araştırmasında gösterildiği gibi, SnO_2 filminin enerji aralığı, SnO_2 yığımından daha geniştir. Bunlara bağlı olarak, burada çalışılmış filmler için elde edilen enerji aralıkları, SnO_2 malzemeleri için açıklanandan biraz daha geniştir. Bu sonuçlara rağmen, Jimenez CVD sistemini kullanarak, farklı filmler için 3,8 ile 4 eV arasında değişen benzer bant aralığı değerlerini bulmuştur. Burada, filmlerin enerji aralığı, oksijen boşlukları oluşumunun bir azalışıyla ilişkilendirilebilir. Ayrıca, SnO_2 film kalınlığı artışı gibi, SnO_2 enerji bant aralığı, gerilme etkisinin azalışından dolayı azalmaktadır.

Çok küçük boş hacimli ince filmlerde tahmin edildiği gibi, iki filmin optik özellikleri, yığın malzemeyi andırmaktadır. Bu durum, onların UV-VIS iletim spektrasından ortaya çıkarılarak, örneklerin optik parametre değerleriyle gösterilmektedir. Metanol miktarlarının değiştirilmesiyle, $600^{\circ}C$ ' de elde edilen farklı kalınlıklardaki örnekler için spektra serisi şekil 5.14' de gösterilmektedir. Bütün örneklerde, 600 nm üzerindeki dalga boylarında genellikle %50' den daha fazla iletim değerleri ve filmde 300-400 nm aralığında kenarların soğurulması gözlenmiş olabilir. Bununla beraber, örneklere ayrı ayrı odaklanıldığında, 600 nm üzerindeki dalga boylarında 6 ml, 8 ml, 10 ml ve 14 ml metanole sahip solüsyonlardan hazırlanan filmlerin iletim değerleri sırasıyla %100, %50, %145 ve %70' dir. Devamlı bir şekilde artan iletim değeri, dalga boyunun artması ile ilişkilidir.



Şekil 5.14 600⁰C' de, sol-gel prosesi kullanarak cam altlık üzerine hazırlanan, farklı kalınlıktaki SnO₂ filmlerinin UV-VIS spektrası

BÖLÜM ALTI

GENEL SONUÇLAR

Gaz sensörü uygulamaları için sol-gel yöntemi kullanılarak cam altlık üzerinde, susuz ve saf kalay klorür (SnCl_2) ön maddeleri, metanol ve glacial asetik asit çözeltilerinden SnO_2 bazlı ince filmler sentezlenmiştir. Farklı çözücü içeriğine sahip çözeltilerin DTA eğrisine göre endotermik ve ekzotermik tepkimeler 40°C ve 555°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşir ve seramik oksitler 420°C ile 700°C aralığında oluşur. TG eğrisi göre 25°C ile 620°C arasındaki sıcaklık aralığında Sn esaslı toz yaklaşık olarak %29,8 ağırlık kaybetmiştir. Burada en geniş ağırlık kaybı, karbon esaslı malzemelerin yanmasıyla meydana gelmiştir. Isıl işlem sıcaklığı 25°C ' den 600°C ' ye çıkarılırken, O-H, C=O ve M-OCOO-M bantlarının frekansı azalmaya başlamış ve 400°C civarında artan bir biçimde azalmıştır. 500°C ve 600°C derecede tavlama işlemi gören SnO_2 ön madde filminin spektrumunda soğurma bantları yoktur ve bu durum organik ve hidroksillerin tamamen uçmasına karşılık gelmektedir. Oksit oluşumu, artan ısıl işlem sıcaklığıyla artan bir biçimde gözlenmiştir. XRD sonuçları gösteriyor ki kırılma pikleri, rastgele dizilen, ayrılmış SnO_2 kristalin tetragonal fazı ile uyumluluk göstermiştir. Çözeltilerdeki metanol konsantrasyonu artırıldığında, kaplama kalınlığı azalır ve kaplamanın yapısal dizilimi değişir. Bu nedenlerden dolayı, 10 ml ve 14 ml metanol konsantrasyonu içeren çözeltilerden yapılan ince filmlerin XRD paternlerinde SiO_2 kristalin fazları görülmüştür.

Mikro yapısal gözlemler ve film kalınlıklarının ölçümleri göstermektedir ki karakterizasyon parametreleri çözeltilerin çözücü konsantrasyonuna bağlı olarak değişmiştir. Minimum kaplama kalınlığı çözücü konsantrasyonu 6 ml' den 14 ml' ye artırıldığında elde edilmiştir. Bununla birlikte, karakterizasyon sonuçlarına göre, numunenin mikro yapısal gözlemleri, minimum kaplama kalınlığındaki numunenin, gerekli yapısal özelliklerini göstermemektedir. Çözücü konsantrasyonunu 6 ml' den 14 ml' ye çıkardığımızda yüzey pürüzlülüğü gitgide azalma göstermiş ve daha düz

ve çatlaksız yüzeyler elde edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü gitgide azalmasına rağmen yapışma mukavemeti değerleri artan çözücü miktarıyla orantılı olarak değişmemiştir. Bunun nedeni ise artan çözücü konsantrasyonları film kalınlığını düşürmüş ve yapışma kritik kuvveti değiştirmiştir. 6, 8, 10 ve 14 ml metanol içeren çözeltilerin kırılma indisi değerleri sırasıyla 1,3233, 1,3211, 1,3185 ve 1,3165 olarak bulunmuştur. 6 defa kaplanmış numunelerde çözücü içeriği 6 ml' den 14 ml' ye artırıldığında film kalınlığı 1,015 mikrondan 0,512 mikrona düşmüştür. Film kalınlığı artan çözücü konsantrasyonuyla azalmıştır. Değişik kalınlıklardaki SnO₂ filmlerinin optik bant aralığı değerleri 3,946-4,012 eV civarında değişmektedir ve bu değerler yarı iletken oksit malzemelerde görülmektedir. Filmlerdeki soğurma kıyıları 300-400 nm aralığındadır ve iletim değerleri de genellikle dalga boyunun 600 nm den yüksek olduğu bütün numunelerde %50 den fazladır.

KAYNAKLAR

- Ansari, Z. A., Ansari, S. G., Ko, T. ve Oh, J - H. (2002). Effect of MoO₃ doping and grain size on SnO₂-enhancement of sensitivity and selectivity for CO and H₂ gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 87, 105-114
- Batzill, M., Katsiev, K. ve Diebold, U. (2003). Surface morphologies of SnO₂ (110). *Surface Science*, 529, 295-311.
- Brinker, C. J. ve Scherer, G.W. (1990). *Gelations*. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing (4th ed.) (303-352). San Diego: Academic Press
- Callister, W. D. (2007). Electrical properties. *Materials science and engineering: An Introduction* (7th ed.) (668-685). NY: John Wiley & Sons, Inc.
- Chou, L., Cai, Y., Zhang, B., Niu, J., Ji, S. ve Li, S. (2003). Influence of SnO₂-doped W-Mn/SiO₂ for oxidative conversion of methane to high hydrocarbons at elevated pressure. *Applied Catalysis A: General*, 238, 185-191
- Çelik, E., Çulha, O., Uyulgan, B. Özdemir, İ., Ak Azem, N. F. ve Türk, A. (2006). Assessment of Microstructural and Mechanical Properties of HVOF Sprayed WC-Based Cermet Coatings for a Roller Cylinder. *Surface & Coatings Technology*, 200, 4320-4328.
- Dal Santos, M. A., Antunes, A. C., Ribeiro, C., Borges, C. P. F., Antunes, S. R. M., Zara, A. J. ve Pianaro, S. A. (2003). Electric and morphologic properties of SnO₂ films prepared by modified sol-gel process. *Materials Letters*, 57, 4378-4381.
- Diequez, A., Romano, A., Morante, J. R., Kappler, J., Barsan, N. ve Göpel, W. (1999). Nanoparticle engineering for gas sensor optimisation: improved sol-gel fabricated nanocrystalline SnO₂ thick film gas sensor for NO₂ detection by calcination, catalytic metal introduction and grinding treatments. *Sensors And Actuators B: Chemical*, 60, 125-137.

- Dima, A., Dima, O., Moldovan, C., Cobianu, C., Savanju, C. ve Zaharescu, M. (2003). Substrate influence on the response of sol–gel derived SnO₂ gas-sensors. *Thin Solid Films*, 427, 427-431.
- Hu, Y. ve Hou, S – H. (2004). Preparation and characterization of Sb-Doped SnO₂ thin films from colloidal precursors. *Materials Chemistry and Physics*, 86, 21-25.
- Huang, X., Meng, F., Pi, Z., Xu, W. ve Liu, J. (2004). Gas sensing behavior of a single tin dioxide sensor under dynamic temperature modulation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 99, 444-450.
- Hyodo, T., Abe, S., Shimizu, Y. ve Egashira, M. (2003). Gas-sensing properties of ordered mesoporous SnO₂ and effects of coatings thereof. *Sensors And Actuators B: Chemical*, 93, 590-600.
- Ivanov, P., Llobet, E., Vilanova, X., Brezmes, J., Hubalek, J. ve Correig, X. (2004). Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on Pt-doped SnO₂ surfaces. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 99, 201-206
- Ji, Z., He, Z., Song, Y., Liu, K. ve Ye, Z. Z. (2003). Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO₂ thin films. *Journal of Crystal Growth*, 259, 282-285.
- Jiao, Z., Wu, M., Gu, J. ve Sun, X. (2003). The gas sensing characteristics of ITO thin film prepared by sol–gel method. *Sensors and Actuators B*, 94, 216–223.
- Korotcenkov, G., Macsanov, V., Tolstoy, V., Brinzari, V., Schwank, J. ve Faglia, G. (2003). Structural and gas response characterization of nano-size SnO₂ films deposited by SILD method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96, 602-609.
- Lai, J. K. L., Shek, C. H. ve Lin, G. M. (2003). Grain growth kinetics of nanocrystalline SnO₂ for long-term isothermal annealing. *Scripta Materialia*, 49, 441-446.

- Licznarski, B. W., Nitsch, K., Teterycz, H., Soban Ski, T. ve Wisniewski, K. (2004). Characterisation of electrical parameters for multilayer SnO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 103, 69-75.
- Montmeat, P., Lalauze, R., Viricelle, J – P., Tournier, G. ve Pijolat, C. (2004). Model of the thickness effect of SnO₂ thick film on the detection properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 103, 84-90.
- Moulson, A. J., ve Herbert., J. M. (1990). *Ceramic Conductors*. Electroceramics (7th ed.) (163-170). London: Chapman & Hall
- Osterwald, C. R., McMahan, T. J. ve del Cueto, J. A. (2003). Electrochemical corrosion of SnO₂:F transparent conducting layers in thin-film photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 79, 21-33.
- Pierre, A. C. (1998). *Introduction to sol–gel processing*. Boston: Kluwer Academic Publishers
- Rella, R., Serra, A., Siciliano, P., Vasanelli, L., De, G., Licciulli, A., ve Quirini, A. (1997). Tin oxide-based gas sensors prepared by the sol–gel process. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 44, 462-467.
- Setkus, A., Baratto, C., Comini, E., Faglia, G., Galdikas, A., Kancleris, Z., Sberveglieri, G. ve Senuliene, D. (2004). Influence of metallic impurities on response kinetics in metal oxide thin film gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 103, 448-456.
- Supothina, S. (2003). Gas sensing properties of nanocrystalline SnO₂ thin films prepared by liquid flow deposition. *Sensors and Actuators B*, 93, 526-530.
- Suresh, S. ve Giannakopoulos, E. (1998). *A new method for estimating residual stress by instrumented sharp indentation*. Acta Materialia (vol. 46) (5755-5767). NY: Elsevier.

- Tan, O. K., Cao, W., Hu, Y. ve Zhu, W. (2004). Nanostructured oxides by high-energy ball milling technique: application as gas sensing materials. *Solid State Ionics*, 172, 309-316.
- Tucic, A., Marinkovic, Z. V., Mancic, L., Cilense, M. ve Milosevic, O. (2003). Pyrosol preparation and structural characterization of SnO₂ thin films. *Journal of Materials Processing Technology*, 143, 41-45.
- Vuong, D. D., Sakai, G., Shimano, K. ve Yamazoe, N. (2004). Preparation of grain size-controlled tin oxide sols by hydrothermal treatment for thin film sensor application. *Sensors And Actuators B: Chemical*, 103, 386-391.
- Wilde, F. D. ve Gibs, J. (2003). *Selection of equipment for water sampling*. Handbooks for water-resources investigations (6th ed.) (65-76). Washington: US Geological Survey