

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

**METAL OKSİT YARIİLETKEN MALZEMELERİN
ÜRETİLMESİ VE KUARTZ KRİSTAL MİKROTERAZİ
NEM SENSÖRLERİNİN HAZIRLANMASI**

Tankut ATEŞ

**Doktora Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Cengiz TATAR
NİSAN-2012**

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

**METAL OKSİT YARIİLETKEN MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ VE KUARTZ
KRİSTAL MİKROTERAZİ NEM SENSÖRLERİNİN HAZIRLANMASI**

DOKTORA TEZİ

Tankut ATEŞ

(06114203)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Genel Fizik

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cengiz TATAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11 .04. 2012

NİSAN-2012

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METAL OKSİT YARIİLETKEN MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ VE KUARTZ
KRİSTAL MİKROTERAZİ NEM SENSÖRLERİNİN HAZIRLANMASI**

DOKTORA TEZİ

Tankut ATEŞ

(06114203)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Nisan 2012
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Nisan 2012

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Cengiz TATAR (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU (F.Ü)

Prof. Dr. Niyazi ÖZDEMİR (F.Ü)

Prof. Dr. Raşit ZENGİN (F.Ü)

Yrd. Doç. Dr. Murat SOYLU (B.Ü)

NİSAN-2012

ÖNSÖZ

Bu Doktora Tez çalışmasının hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen bilgi ve görüşlerinden faydalandığım doktora tez danışmanım Doç. Dr. Cengiz TATAR'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, Fizik Bölümün'den emekli olan Yrd. Doç. Dr. Hulusi YAVUZ'a, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında Elektronik Malzeme Laboratuvarı'nın tüm imkânlarını sunan ve yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU'na, Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Doç. Dr. Ertan EVİN ve Uzman Selçuk KARATAŞ'a, Fizik Bölümü'nden Arş. Gör. Dr. Ömer KAYĞILI'ya, Yusuf ORMAN ve Cihat AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Birimi FF.11.22 No'lu Proje kapsamında desteklenmiştir.

Tankut ATEŞ
ELAZIĞ - 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	IV
SUMMARY.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLOLAR LİSTESİ.....	IX
KISALTMALAR LİSTESİ.....	X
SEMBOLLER LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ	1
2. YARIİLETKENLER.....	5
2.1. Giriş.....	5
2.2. Bant Oluşumu ve Bant Yapısı	7
2.3. Yarıiletken Tipleri.....	10
2.3.1. Katkısız (Has) Yarıiletkenler ve Taşıyıcı Konsantrasyonu.....	10
2.3.2. Katkılı Yarıiletkenler	15
2.3.2.1. n-tipi Yarıiletkenler.....	16
2.3.2.2. p-tipi Yarıiletkenler.....	18
2.4. Metal Oksit Yarıiletkenler.....	22
2.4.1. Çinko Oksit (ZnO)	24
2.5. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri	29
2.5.1. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik ve Mobilite	29
2.5.2. Yarıiletkenlerin Özdirenci	33
2.5.2.1. İki Uçlu Metotla Özdirenç Ölçümü	34
2.5.2.2. Dört Uçlu Metotla Özdirenç Ölçümü.....	35
2.5.2.3. Van Der Pauw Metodu ile Özdirenç Ölçümü.....	36
2.6. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri	38
2.6.1. Soğurma (Absorpsiyon) Olayı.....	39
2.6.2. Temel Soğurma.....	41
2.6.2.1. Doğrudan Geçişler	43
2.6.2.2. Dolaylı Geçişler	45
2.6.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıkları	47

	<u>Sayfa No</u>
2.6.4. Bant Kuyrukları Arasındaki Geçişler (Urbach Kuralı)	49
2.6.5. Yarıiletkenlerin Diğer Optik Özellikleri	50
2.7. Sol-Jel Metodu.....	53
3. SENSÖRLER	57
3.1. Nem Sensörleri	61
3.2. Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Sensörleri	63
3.2.1. Piezoelektrik Sensörler.....	63
3.2.2. Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Sensörler ve Uygulamaları.....	65
4. MATERYAL VE METOT	69
4.1. Deneysel İşlemler.....	69
4.1.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri	72
4.1.2. İletkenlik Ölçümleri	72
4.1.3. Numunelerin Optik Ölçümleri.....	72
4.1.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Görüntüleri ve Yüzey Analizleri.....	72
4.1.5. Numunelerin QCM Sistemiyle Nem Algılama Ölçümleri.....	73
4.2. Ölçüm Sonuçları	74
4.2.1. X-Işınları Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları.....	74
4.2.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Görüntüleri ve Yüzey Analizi Sonuçları	79
4.2.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	88
4.2.4. Optiksel Ölçüm Sonuçları	92
4.2.5. Nem Algılama Ölçüm Sonuçları.....	100
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	109
5.1. XRD Analiz Sonuçları	109
5.2. AFM Yüzey Analizi Sonuçları.....	111
5.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları.....	112
5.4. Optiksel Ölçüm Sonuçları	115
5.5. Nem Algılama Ölçüm Sonuçları.....	116
6. ÖNERİLER.....	120
KAYNAKLAR.....	121
ÖZGEÇMİŞ	132

ÖZET

Bu çalışmada, katkısız ve farklı oranlarda (%0,1, %1 ve %2) katkılanırılan Sn katkılı ZnO nanotoz numuneleri Sol-jel metoduyla hazırlandı. Elde edilen numunelerin yapısal, elektriksel, optiksel, yüzeysel ve nem algılama özellikleri farklı analiz teknikleri ile incelenmiş ve katkılamanın bu özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır. Üretilen numunelerin kristal yapıları ve yüzey morfolojisi sırasıyla X-Işını Kırınımı (XRD) ve Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ile analiz edilmiştir. X-Işını kırınım desenlerinden, elde edilen numunelerin hekzagonal wurtzite ve polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Tüm numunelerin difraksiyon desenleri incelendiğinde maksimum şiddetli pikin (101) düzlemine ait olan pik olduğu gözlenmiştir. Numunelerin ortalama tane boyutları, kristal büyüklükleri ve örgü sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca, numunelerin elektriksel özellikleri 2- uç metodu kullanılarak araştırılmıştır. Numunelerin iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimlerinden düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri için aktivasyon enerjileri hesaplandı. Numunelerin optik özelliklerini incelemek için UV-VIS spektrofotometre kullanıldı. Optik absorpsiyon çalışmalarından numunelerin direkt bant geçişli olduğu ve yasak enerji aralığı değerlerinin 3,24 – 3,28 eV arasında olduğu bulunmuştur. ZnO nanoyapıların sensör özelliklerinin araştırılmasında Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) tekniğı kullanılmıştır. Sentezlenen katkısız ve Sn katkılı ZnO nanoyapıların sensör özellikleri, frekans değişikliğine bağlı olarak, değişen nem koşullarında incelenmiştir. Sonuç olarak, yapmış olduğumuz nem sensörü uygulamalarında katkısız ve Sn katkılı ZnO nanotoz numunelerin kullanılabilirliği kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sensörler, Nem Sensörleri, Kuartz Kristal Mikrobals, QCM, Yarıiletkenler, Çinko oksit

SUMMARY

Production of Metal Oxide Semiconductor Materials and Preparation of Quartz Crystal Microbalance Humidity Sensors

In this study, undoped and Sn doped ZnO nanodust samples doped with different concentrations (0,1%, 1%, and 2%) have been prepared by Sol-gel method. The structural, electrical, optical, surface and humidity sensing properties of the samples have been characterized using different analysis techniques and the effect of doping on these properties have been investigated. The crystalline structures and surface morphology of the produced nanostructures were analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) and Atomic Force Microscopy (AFM), respectively. X-Ray diffractometer measurements revealed that all the obtained samples were hexagonal wurtzite and polycrystalline structure. When the diffraction patterns of all samples are investigated, it has been observed that the peak which has maximum intense is the peak belonging to (101) plane. Average grain size values, size of the crystallites and lattice constants of the samples were calculated. Besides, the electrical properties of the samples were investigated by using 2-probe method. Using the variations of electrical conductivities with temperature of the samples, the activation energies for low and high temperature regions were calculated. The UV-VIS spectrophotometer used to examine optic properties of the samples. The optical absorption studies reveal that the transition is direct with band gap energy values between 3,24 – 3,28 eV. During the investigation of the sensor characteristics of ZnO nanostructures, the method of Quartz Crystal Microbalance (QCM) has been used. Sensor characteristics of synthesized undoped and Sn doped ZnO nanostructures, as a dependent upon the changes of frequency, have been researched in the changing humidity circumstances. Consequently, the usability of the undoped and Sn doped ZnO nanodust samples in the humidity sensor applications was proved.

Keywords: Sensors, Humidity Sensors, Quartz Crystal Microbalance, QCM, Semiconductors, Zinc Oxide

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	Karbon için atomlar arası mesafeye göre enerji-bant diyagramı.....	8
Şekil 2.2.	Yarıiletkenin (a) mutlak sıfırda (b) $T > 0$ K' de enerji-bant diyagramı.....	9
Şekil 2.3.	Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu.....	11
Şekil 2.4.	Katkısız yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi.....	15
Şekil 2.5.	(a) P atomu katkılanan n-tipi silisyum yarıiletkeni (b) yarıiletken yapıda iletim elektronunun oluşumu.....	17
Şekil 2.6.	n-tipi yarıiletkenin enerji-bant diyagramı.....	18
Şekil 2.7.	(a) B atomu katkılanan p-tipi silisyum yarıiletkeni (b) yarıiletken yapıda oluşan holün hareketi.....	19
Şekil 2.8.	p-tipi yarıiletkenin enerji-bant diyagramı.....	20
Şekil 2.9.	(a) n-tipi (b) p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri.....	21
Şekil 2.10.	ZnO'nun kristal yapısı.....	26
Şekil 2.11.	Katı ZnO' nun oda sıcaklığından 1000°C' ye kadar ısıtılmasıyla ısısal iletkenliği değişimi.....	27
Şekil 2.12.	Katkılı yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik ile sıcaklığın tersi arasındaki ilişki.....	32
Şekil 2.13.	İki uçlu metotla öz direnç ölçüm düzeneği.....	34
Şekil 2.14.	Dört uçlu metotla öz direnç ölçüm düzeneği.....	35
Şekil 2.15.	Van der Pauw metodunda kullanılan numunedeki uçların konumu.....	36
Şekil 2.16.	$f(R1/R2)$ düzeltme fonksiyonunun $R1/R2$ oranına bağıllığı.....	37
Şekil 2.17.	Yarıiletkenlerde ışık soğurmasını ölçmek için şematik diyagram.....	39
Şekil 2.18.	Yarıiletkenlerin temel soğurma spektrumu.....	42
Şekil 2.19.	Yarıiletkenlerde doğrudan bant geçişi.....	43
Şekil 2.20.	Yarıiletkenlerde dolaylı bant geçişi.....	45
Şekil 2.21.	Bir yarıiletken için çizilen $(\alpha h\nu)^{1/n} - h\nu$ grafiğinden yasak enerji aralığının bulunması.....	48
Şekil 2.22.	$\ln(\alpha)$ 'nın $h\nu$ 'ye karşı grafiğinde soğurma sınırının yarı logaritmik şekli.....	49
Şekil 4.1.	Katkısız ZnO numunesinin hazırlanma sürecinin şematik gösterimi.....	70
Şekil 4.2.	Sn katkılı ZnO numunelerin hazırlanma sürecinin şematik gösterimi.....	71
Şekil 4.3.	Katkısız ZnO numunesinin X-ışınları kırınım deseni.....	75

Şekil 4.4.	%0,1 Sn katkılı ZnO numunesinin X-ışınları kırınım deseni.....	75
Şekil 4.5.	%1 Sn katkılı ZnO numunesinin X-ışınları kırınım deseni.....	76
Şekil 4.6.	%2 Sn katkılı ZnO numunesinin X-ışınları kırınım deseni.....	76
Şekil 4.7.	Katkısız ve Sn katkılı tüm ZnO numunelerin X-ışınları kırınım desenleri.....	77
Şekil 4.8.	Katkısız ZnO nanotoz numunenin yüzeyinin a) 5x5 µm ve b) 40x40 µm büyütme AFM görüntüsü.....	80
Şekil 4.9.	%0,1 Sn katkılı ZnO nanotoz numunenin yüzeyinin a) 5x5 µm ve b) 40x40 µm büyütme AFM görüntüsü.....	82
Şekil 4.10.	%1 Sn katkılı ZnO nanotoz numunenin yüzeyinin a) 5x5 µm ve b) 40x40 µm büyütme AFM görüntüsü.....	84
Şekil 4.11.	%2 Sn katkılı ZnO nanotoz numunenin yüzeyinin a) 5x5 µm ve b) 40x40 µm büyütme AFM görüntüsü.....	86
Şekil 4.12.	Katkısız ZnO numunesi için $\sigma - 1000/T$ grafiği.....	89
Şekil 4.13.	%0,1 Sn katkılı ZnO numunesi için $\sigma - 1000/T$ grafiği.....	90
Şekil 4.14.	%1 Sn katkılı ZnO numunesi için $\sigma - 1000/T$ grafiği.....	90
Şekil 4.15.	%2 Sn katkılı ZnO numunesi için $\sigma - 1000/T$ grafiği.....	91
Şekil 4.16.	Katkısız ZnO numunesinin yansım – dalga boyu spektrumu.....	94
Şekil 4.17.	Katkısız ZnO numunesi için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği.....	94
Şekil 4.18.	%0,1 Sn katkılı ZnO numunesinin yansım – dalga boyu spektrumu.....	95
Şekil 4.19.	%0,1 Sn katkılı ZnO numunesi için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği.....	95
Şekil 4.20.	%1 Sn katkılı ZnO numunesinin yansım – dalga boyu spektrumu.....	96
Şekil 4.21.	%1 Sn katkılı ZnO numunesi için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği.....	96
Şekil 4.22.	%2 Sn katkılı ZnO numunesinin yansım – dalga boyu spektrumu.....	97
Şekil 4.23.	%2 Sn katkılı ZnO numunesi için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği.....	97
Şekil 4.24.	Katkısız ve Sn katkılı tüm numunelerin yansım – dalga boyu spektrumları...	98
Şekil 4.25.	Katkısız ve Sn katkılı tüm numuneler için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği.....	98

Şekil 4.26. Katkısız ZnO numunesinin frekans değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	101
Şekil 4.27. Katkısız ZnO numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	102
Şekil 4.28. Katkısız ZnO numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	102
Şekil 4.29. %0,1 Sn katkılı ZnO numunesinin frekans değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	103
Şekil 4.30. %0,1 Sn katkılı ZnO numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	103
Şekil 4.31. %0,1 Sn katkılı ZnO numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	104
Şekil 4.32. %1 Sn katkılı ZnO numunesinin frekans değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	104
Şekil 4.33. %1 Sn katkılı ZnO numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	105
Şekil 4.34. %1 Sn katkılı ZnO numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	105
Şekil 4.35. %2 Sn katkılı ZnO numunesinin frekans değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	106
Şekil 4.36. %2 Sn katkılı ZnO numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	106
Şekil 4.37. %2 Sn katkılı ZnO numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre değişim grafiği.....	107

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1. Numunelerin kristal yapı parametreleri.....	78
Tablo 4.2. Numunelerin hesaplanan kristal büyüklüğü değerleri.....	79
Tablo 4.3. Numunelerin I. ve II. bölgede aktivasyon enerji değerleri.....	92
Tablo 4.4. Numunelerin hesaplanan E_g yasak enerji aralığı değerleri.....	100

KISALTMALAR LİSTESİ

QCM	: Kuartz Kristal Mikroterazi
SAW	: Yüzey akustik dalga
RH	: Bağıl nem
ICDD	: Uluslararası Difraksiyon Veri Merkezi
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
XRD	: X-Işını Kırınımı
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ZnO	: Çinko oksit

SEMBOLLER LİSTESİ

E_g	: Yasak enerji aralığı
E_v	: Valans bandının üst sınırının enerji değeri
E_c	: İletkenlik bandının alt sınırının enerji değeri
$f(E)$	: T sıcaklığında E enerjisine sahip hallerin işgal ihtimali
E_f	: Fermi enerji seviyesi
k	: Boltzmann sabiti
p	: Valans bantta iletimi sağlayan hollerin yoğunluğu
n	: İletim bandındaki elektron yoğunluğu
n_i	: Katkısız yarıiletkenler için taşıyıcı yük yoğunluğu
$g_c(E) dE$	: E ile E+dE'ye kadar olan enerji bölgesindeki durumların sayısı
$g_c(E)$	: Elektron durum yoğunluğu
m^*_e	: Elektronun etkin kütlesi
m_e	: Elektronun kütlesi
m^*_h	: Hollerin etkin kütlesi
m_h	: Hollerin kütlesi
h	: Planck sabiti
N_c	: İletim bandındaki etkin durum yoğunluğu
$g_v(E)$	: Valans bandındaki hol durum yoğunluğu
$f_h(E)$	: Hollerin bulunma olasılığı
N_v	: Valans bandındaki etkin durum yoğunluğu
E_d	: Donör enerji seviyesi
E_a	: Akseptör enerji seviyesi
E_H	: Hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisi
ϵ_r	: Yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti
E_{fi}	: Katkısız yarıiletkenlerin fermi enerji seviyesi
N_D	: Donör yoğunluğu
N_A	: Akseptör yoğunluğu
a, c	: Örgü parametreleri (sabitleri)
k	: Isıl iletkenlik
$\vec{E}$	: Elektrik alan şiddeti
J	: Toplam akım yoğunluğu
v_e	: Elektronların hızı
v_h	: Hollerin hızı
μ	: Mobilite
σ	: Elektriksel iletkenlik
σ_i	: Katkısız yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği
σ_k	: Katkılı yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği
E_k	: Katkı atomlarının enerji seviyesi
E_a	: Aktivasyon enerjisi
ρ	: Özdirenç
I	: Akım
V	: Voltaj
$f(R_1/R_2)$	: Düzeltme fonksiyonu
T	: Geçirgenlik katsayısı
A	: Absorbans
R	: Yansıma katsayısı

α	: Lineer soğurma katsayısı
ν	: Frekans
λ	: Dalga boyu
λ_g	: Soğurma sınırı
E_o	: Urbach enerjisi
n	: Kırılma indisi
k	: Sönüm katsayısı
R	: Elektriksel direnç
hkl	: Miller indisleri
θ_{hkl}	: Yansıma açısı
d	: Kristal düzlemleri arası mesafe
$B_{\frac{1}{2}}$	: Yarı pik genişliği
$F(R)$	: Kubelka – Munk fonksiyonu
Δf	: Frekans değişimi
Δm	: Kütle değişimi
t	: Zaman
T	: Mutlak sıcaklık
f_o	: Kuartz kristalin rezonans frekansı
A	: Kristal üzerindeki elektrotların alanı
ρ	: Kristalin yoğunluğu
μ	: Kuartzın makaslama gerilimi modülü
η_l	: Sıvının viskozitesi
ρ_l	: Sıvının yoğunluğu
D	: Kristal büyüklüğü
θ	: Bragg açısı

1. GİRİŞ

Sensörlerin geliştirilmesi ve üretimi konusunda araştırma ve çalışmaların yapıp yeni teknolojilerle birleştirilerek istenilen özelliklerde yeni sensörlerin üretimi hem ihtiyaçların karşılanması hem de ülkenin dışa bağımlılığının azaltılması konusunda çok önemlidir. Çevredeki bir uyarıcıdan gelen fiziksel ve kimyasal uyarıları hassas bir şekilde algılayıp ölçülebilen niceliklere ve genellikle elektriksel sinyallere çeviren elektronik devre elemanlarına Sensör adı verilir. Sensörler, fizik, kimya, biyoloji, mühendislik, tıp gibi bilim dalları aracılığıyla, maddelerin seçicilik özellikleri ve elektronik tekniklerin birleştirilmesiyle geliştirilen aygıtlardır [1]. Kullanım amaçlarına göre sensörlerin, biyosensör, gaz sensörü, nem sensörü, basınç sensörü, titreşim sensörü, sıcaklık sensörü, hız sensörü, manyetik alan sensörü gibi çeşitleri vardır [2-6]. Farklı çeviricilerin kullanıldığı sensörler arasından, piezoelektrik özellik gösteren kuartz kristalinin kullanıldığı QCM sensörler en önemli sensör çeşitleridir. QCM sensörler, kuartz kristalin yüzeyine algılanacak maddenin adsorbe veya desorbe olması sonucu meydana gelen kütle değişimi ile kristalin rezonans frekansının değişmesi prensibine göre çalışan ve bu şekilde seçici olarak istenilen maddenin algılanmasında kullanılan sensörlerdir. QCM sensörler; düşük cevap verme süresi, yüksek hassasiyet, tekrarlanabilirlik, düşük maliyet, tasarım ve kullanım kolaylığı ve algılayıcı yüzey – çevirici bütünlüğünün sağlanabilmesi gibi avantajlarından dolayı oldukça sık kullanılan bir sensör çeşididir.

Ortam neminin ölçülmesi ve kontrol edilmesi, insan yaşamı, endüstriyel üretim, tarımsal faaliyetler, depolama, tıbbi uygulamalar, kütüphane ve müzeler gibi birçok alanda gerekli olduğundan, nem sensörü çalışmaları ilgi uyandıran bir alan olmuştur. Bu nedenle ucuz, güvenilir, ortam sıcaklıklarında çalıştırılabilen, kararlı ve duyarlı nem sensörlerinin üretimi kritik öneme sahiptir [7,8].

Sensör sistemlerinde ideal özelliklerin sağlanabilmesini etkileyen önemli bir konu algılayıcı sensör maddesi olduğundan çalışmalar bu konu üzerinde yoğunlaşmıştır. Sensörlerin performans özellikleri kaplama malzemesinin kimyasal yapısına ve fiziksel özelliklerine bağlıdır [7]. Gelişen yarıiletken teknolojisi sayesinde sensörlerde istenilen üstün özelliklerin sağlanabileceği düşünüldüğünden, son zamanlarda özellikle metal oksit yarıiletken malzemelerin algılayıcı sensör maddesi olarak kullanımı artmış ve bu kullanım

sensörlerin gelişimine olumlu katkılar sağlamıştır [9,10]. Özellikle ZnO, CdO, SnO₂, TiO₂, CuO, W₃O gibi yarıiletken metal oksitler sensör uygulamaları için umut verici malzemelerdir. [11-14]. Hassasiyetlerinin yüksek olması, kötü şartlar altında çalışabilmeleri, güvenilirlikleri ve uzun süre kullanılabilirlikleri yönüyle diğer sensör çeşitlerine üstünlük sağlarlar [15-17]. Yarıiletken metal oksitlere küçük miktarda Zn, Sn, Cu, Au, Pt, Pd metalleri ilave edilerek iletkenlikleri dolayısıyla seçicilik ve duyarlılıkları değiştirilebilir [13].

Yapılan çalışmalarda ZnO metal oksit malzemelerin en fazla tercih edilen malzemeler arasında olduğu görülmektedir. ZnO; üstün elektriksel ve optik özellikleri (yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek geçirgenlik, görünür bölgedeki yansımalar, yeterli potansiyelde kısa dalga boylu ışık yayması v.b.), yüksek ısısal, kimyasal ve mekanik kararlılıkları, mükemmel piezoelektrik özellikleri, doğada çokça bulunmasının sonucu olarak çok düşük maliyetli bir malzeme olması tercih edilme sebeplerinden bazılarıdır [18-23]. Katkısız ve farklı metallerin katkılandırılması ile oluşturulan katkılı ZnO malzemeler birçok sensör uygulamasında sıkça çalışılmaktadır [24-30]. Özellikle H₂, CO, H₂O, Cl₂, CH₄, benzen, etanol, aseton [25,31] gibi gazların algılanmasında gaz sensörü olarak kullanımının incelendiği oldukça fazla çalışma mevcuttur. Krishnakumar ve diğerleri [32], mikrodalga destekli kimyasal yöntemle ürettikleri ZnO nanoyapıların gaz algılama özelliklerini incelemiş ve yüksek duyarlıklılı CO gaz sensörleri üretmek için uygun malzeme olduğunu belirtmişlerdir. Zeng ve diğerleri [33], hidrotermal yöntemle ürettikleri katkısız ve katkılı ZnO nanoyapıların tolüen algılama için gaz sensörü uygulamalarında kullanılabilirliğini kanıtlamışlardır. Zhou ve diğerleri [34], radyo frekans manyetron sputtering yöntemiyle elde ettikleri ZnO nanoyapıların etanol gaz algılama performansının oldukça iyi olduğunu belirtmişlerdir. Kakati ve diğerleri [35], sol-jel metoduyla hazırladıkları ZnO ince filmleri kullanarak duyarlı bir aseton gaz sensörü hazırlamışlardır.

Değişik morfolojilerdeki katkısız ve katkılı ZnO yapıların nem sensörü uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırıldığı çalışmaların sayısı son zamanlarda artmaktadır [8,31,36-39]. Erol ve diğerleri [31], sol-jel metoduyla ürettikleri ZnO nanoparçacıkların nem algılama uygulamaları için büyük bir potansiyele sahip olduklarını göstermişlerdir. Qi ve diğerleri [39], sol-jel electrospinning yöntemiyle hazırladıkları ZnO nanoyapıların yüksek performans nem sensörleri üretimi için uygun olduklarını söylemişlerdir. Zhang ve diğerleri [36], termal buharlaştırma metoduyla ürettikleri ZnO

nanomalzeme filmlerinin etkili nem sensörleri olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Horzum ve diğerleri [8], electrospinning yöntemiyle ürettikleri ZnO esaslı numunelerin nem algılama uygulamaları için gelecek vaadeden malzemeler olduklarını söylemişlerdir. Erol ve diğerleri [37], karbotermal katalizörsüz buhar katı (VS) tekniğiyle sentezledikleri ZnO nanotel filmlerin nem sensörü uygulamalarında kullanılabilirliğini göstermişlerdir. Zhou ve diğerleri [38], nem sensörü uygulamalarında kullanmak üzere hazırladıkları ZnO algılayıcı malzemesi kaplı QCM sisteminin, duyarlılık ve cevap süresi gibi sensör özelliklerini büyük ölçüde geliştirdiğini belirtmişlerdir.

Bir nem sensörü için, kaplama malzemesinin sahip olması gereken en önemli özelliği nemi etkili şekilde adsorbe edebilmesidir. Özellikle nanoyapılı metal oksit malzemelerin kullanımının, bulk ve ince film olanlara nazaran, hassasiyeti artırdığı ve sensör uygulamaları için büyük bir potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir [15-17]. Nanoyapılı metal oksit yarıiletkenler gaz ve nem algılama için önemli rol oynar. Nem algılama sensörlerin yüzeyi ile nemin bir reaksiyonunu gerektirir. Nanoyapılı ZnO' in artırılan yüzey alanından dolayı nem duyarlılığında daha fazla artış sağlayacağı değerlendirilir. Ayrıca nanotoz yapıdaki malzemelerin bir boyutlu nanoyapılı benzerleriyle karşılaştırıldıklarında daha yüksek yüzey aktif alanına sahip olmasından dolayı algılama için daha iyi duyarlılık sağlayacağı belirtilir [31].

ZnO nanoyapıların sentezlenmesinde; kimyasal çözelti çökmesi, fiziksel buhar biriktirme (PVD), metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), ısı buharlaştırma metodu, buhar-sıvı-katı (VLS) metodu ve sol-jel metodu gibi metodlar kullanılmaktadır. Bu teknikler arasından uygulanmasının kolay olması, nispeten ucuz olması, homojenlik, mükemmel kompozisyonel kontrol, düşük sıcaklıklarda uygulanabilir olması ve geniş miktarda malzeme üretimini mümkün kılması gibi avantajlarından dolayı sol-jel ilgi çekici bir metot olmuştur [40].

Bu doktora tez çalışmasının amacı; elektronik, optoelektronik, sensör uygulamaları ve özellikle nem sensörü gibi birçok önemli uygulama alanında kullanılabilecek yüksek kalite ve üstün özelliklerde katkısız ve Sn katkılı ZnO nanoyapıların en iyi sentezleme şartlarında ve çok avantajlı bir yöntem olan sol-jel metoduyla üretilmesidir. Birçok teknolojik alanda kritik öneme sahip olduğunu belirttiğimiz nem sensörlerinin, nem algılama performansını daha iyi bir seviyeye çıkarabilmek amacıyla; daha yüksek yüzey hacim oranına sahip olmasından ve böylece artan yüzey alanı ile daha iyi nem algılama özelliği

sergileyeceğinden dolayı nanotoz yapısında malzemeler üretilecektir. Birçok üstün özelliklerinden dolayı son zamanlardaki çalışmalarda sıklıkla kullanılan QCM sistemi ile, üretilen nanotozların birleştirilmesiyle nem sensörleri elde edilecektir. Elde edilen nanotoz yapıdaki malzemelerin farklı uygulama alanları için kullanılabilirliklerinin belirlenebilmesini sağlayacak, mikroyapı ve morfolojik özellikleri, elektriksel ve optik özellikleri ve en önemlisi nem sensörü uygulamaları için nem algılama özellikleri ve bu özellikler üzerine Sn katkısının etkileri deneysel çalışmalarla araştırılacaktır. Son olarak bulunan sonuçların literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılması ve sonuçların yorumlamaları yapılacaktır. Bu çalışma sonunda üstün fiziksel ve nem algılama özelliklerine sahip malzemeler ve bu malzemelerin kullanılmasıyla elde edilecek üstün performans özellikleri sergileyen nem sensörleri üretilmesi sonucu beklenmektedir.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Giriş

Katılar elektriksel ve optik özelliklerine göre iletken, yarıiletken ve yalıtkanlar olarak üç grupta toplanırlar [41-43]. İletkenlerin elektriksel öz direnci $10^{-6} - 10^{-4} \Omega m$ aralığında, yarıiletkenlerin $10^{-4} - 10^{10} \Omega m$ ve yalıtkanların ki ise $10^{10} \Omega m$ değerine eşit veya daha büyüktür [44].

Yarıiletkenler katıların önemli bir sınıfını oluştururlar. İletkenlerden yalıtkanlara kadar geniş bir bölgeyi kapsarlar ve çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler [42,45]. Yarıiletkenler elektriksel iletkenliği geniş bir aralıkta geçici veya kalıcı olarak kontrol edebilen malzemelerdir [46].

İletken, yalıtkan ve yarıiletkenlerin enerji-bant yapıları arasında temel farklar vardır. Eğer katının valans bandı tamamen dolu ve iletim bandı tamamen boş ise yalıtkan grubuna girer. Yalıtkanlarda yasak enerji aralığı geniştir ve oda sıcaklığında bu geniş aralıktan dolayı elektronlar valans bandından iletim bandına geçemezler. Bundan dolayı yalıtkanlar elektriği iletmezler. Valans ve iletim bantları üst üste binmişse yani yasak enerji aralığı yoksa bunlar iletken malzemelerdir. İletkenler elektriği iyi iletirler. Yarıiletkenlerde ise yasak enerji aralığı öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılma ile elektronlar nispeten küçük enerji aralığını aşabilirler ve valans bandından iletim bandına geçerek iletimi sağlarlar [42]. Yarıiletkenlerde iletme, iletim bandına geçen elektronlar ile valans bandında elektronlar tarafından geride bırakılan yüklü boşluklar yani holler birlikte katkıda bulunurlar [42,47,48].

İletkenlerle yarıiletkenleri ayıran önemli farklardan biri, sıcaklık ve yabancı madde yoğunluğu arttıkça elektriksel öz direnç iletkenlerde artarken yarıiletkenlerde azalmaktadır. Bunun sonucu olarak da yabancı madde yoğunluğu ve sıcaklık arttıkça iletkenlik, yarıiletkenlerde artmaktayken iletkenlerde azalmaktadır [42].

Yalıtkanlar ile yarıiletkenler arasındaki en önemli farklardan birinin valans bant ile iletim bandı arasındaki yasak enerji aralığı olduğunu söylemiştik. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı yaklaşık 3,5 eV' dan küçük, yalıtkanların ise yasak enerji aralığı 3,5 eV' dan büyüktür. Yarıiletkenlerde; ısı uyarılma, katkılandırma ve optiksel uyarılma gibi yöntemler uygulanarak, elektronların bu yasak enerji aralığını aşp iletkenliğe katkıda

bulunması sağlanabilir. Fakat katkısız yarıiletkenlerin karakteristik özelliklerinden biri de, sıcaklık mutlak sıfıra ($T=0^{\circ}\text{K}$) yaklaşırken direncinin oldukça yüksek bir değere ulaşması sonucu yarıiletkenin yalıtkan gibi davranmasıdır. Mutlak sıfırda katkısız yarıiletkenler mükemmel yalıtkandırlar [47,48].

Katıların enerji-bant yapılarının optiksel özellikleri üzerine de etkisi vardır. 1,7 – 3 eV arasında enerjiye sahip olan görünür ışık fotonlarını, metaldeki bir serbest elektron, valans bandından ayrılmadan soğurabildiğinden metaller saydam değildir. Yalıtkanda bir valans elektronunun yasak enerji aralığını aşır iletim bandına geçmesi için foton enerjisinin 3 eV’ dan büyük olması gerektiğinden yalıtkanlar görünür ışığın fotonlarını soğuramazlar ve bu nedenle saydamdırlar. Fakat yalıtkanlar düzensiz yapılarının etkisiyle fotonları saçtıklarından saydam görünmezler. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıkları görünür ışığın foton enerjisine hemen hemen eşit olduğundan genellikle görünür ışığı geçirmezler, saydam değildirler. Ancak düşük frekanslı kızıl ötesi ışığa saydamdırlar ve kızıl ötesi mercekleler için uygun olabilirler [49].

En iyi bilinen ve en çok kullanılan saf yarıiletkenler periyodik tablonun IV. grubundaki silisyum (Si) ve germanyum (Ge) elementleridir. Son yörüngelerinde dört valans elektronu bulunan Si ve Ge elementleri elmas kübik yapıdadır. Si ve Ge elementlerinin oda sıcaklıklarında yasak enerji aralıkları sırasıyla 1,1 eV ve 0,7 eV’ dur. Yine bu grupta elmas yapıdaki karbon yalıtkandır ($E_g = 5,5 \text{ eV}$). Yasak enerji aralığı çok küçük olduğu için gri kalay ise yarıiletkenidir. IV. grup elementleri kovalent kristallerdir ve atomlar kovalent bağlanma ile bir arada tutulurlar.

Diğer önemli sınıf yarıiletkenler, periyodik tablonun III. ve V. grup elementlerinin bileşik oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle oluşan III-V grup ikili bileşiklerdir (InSb, InAs, GaAs, GaP,...). Böyle elementler kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. III-V grubu bileşiklerindeki baskın bağlanma tipi kovalenttir [42,45,47,48,50].

II-VI grup bileşikleri ise yarıiletkenlerin önemli bir sınıfını oluştururlar (CdZnS, CdS, ZnS, CdSSe, ZnO, CdSe, CdTe,...). Bunlar polar yarıiletkenler olarak bilinirler. Hem kübik hem de hekzagonal yapıda kristallenebilen II-VI grubu bileşiklerinde bağlanma ise iyonik ve kovalenttir [42,45,47,48].

Akademik araştırmalarda ve özellikle elektronik endüstrisi olmak üzere birçok alanda kullanılan yarıiletkenlerin tarihi 19.yy başlarına dayanır. Edmand Becquerel 1839’da aynı elektrolit içine batırılan iki elektrottan birine ışık düşürüldüğünde bu elektrotlar arasında

bir potansiyel farkı gözlemiştir. Faraday 1883 yıllarında gümüş sülfat için direncin sıcaklıkla değişim katsayısının negatif olduğunu keşfetmiştir. Schottky'nin 1923'de kuru redresörlerin teorisini yayınlaması yarıiletkenlerin teorik incelemesinde ilk bilimsel adımdır. 1940'larda transistörün keşfi ve 1958'de Shockley'nin yüzey temaslı transistörü bulması ilgiyi iyice artırmıştır. Teknolojideki gelişmelere katkısı nedeniyle, katıhal fiziğinde yarıiletkenler en çok ilgi çeken konulardandır [42,50,51].

Yarıiletkenlerin optiksel, kimyasal, yapısal ve elektriksel gibi özellikleri üzerinde çalışmalar, bu malzemelerin bilim ve teknolojiye ki uygulama alanını genişletmiştir. Özellikle, oluşturulan bileşiklerin bu özellikleri geniş bir aralıkta değiştirilebilir hale getirdiğinden özel gereksinimleri karşılayabilecek özelliklere sahip malzemeler elde edilebilmektedir [52].

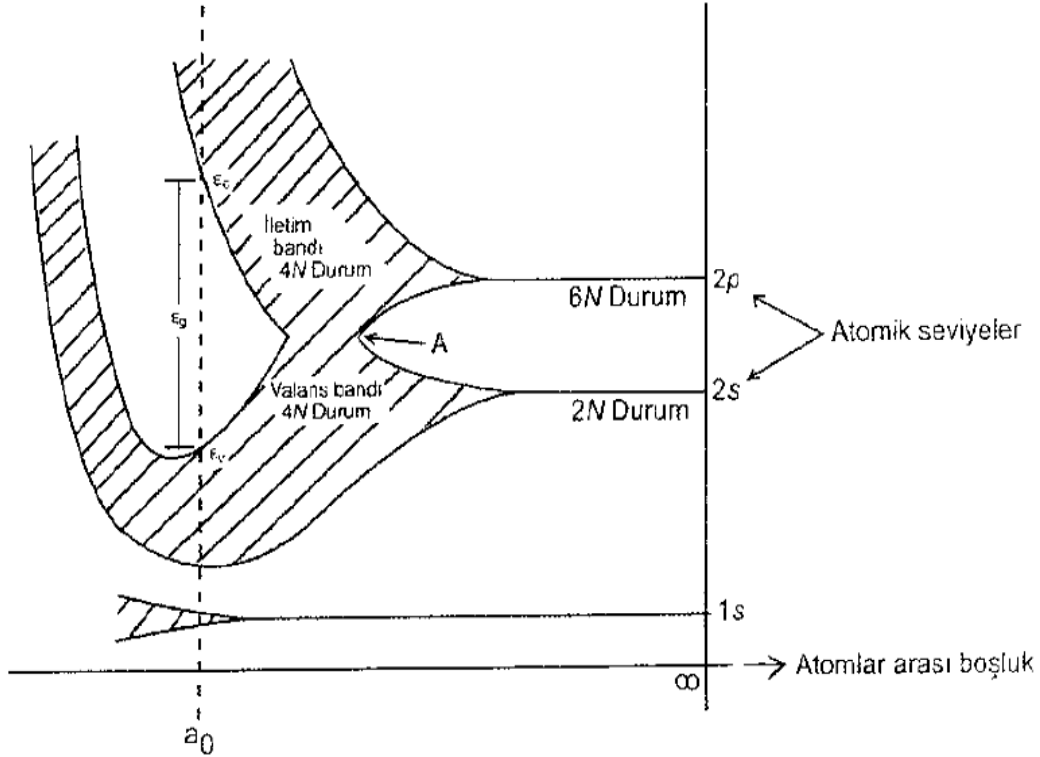
Kullanılacak olan yarıiletken malzemelerin hem basit ve ekonomik bir üretim tekniğiyle elde edilebilir olması hem de üretilen malzemelerin elektrik, optik, yapısal, yüzeysel, kimyasal gibi özelliklerinin iyi bir şekilde incelenmesi gerekir.

Yarıiletkenlerin kullanım alanı sayılamayacak kadar çoktur. Çevremizdeki her yerde, dokunduğumuz çoğu ticari ürünlerde kullanılmaktadır. Transistör, anahtar, diyot, dedektör, termistör, sensör, elektronik cihazlar ve entegre devreler, uzay sistemleri, bilgisayarlar, bilgi işlem donanımları, modern askeri cihazlar, bilgi görüntüleme sistemleri, güneş pilleri, fotodedektörler, opto-elektronik aygıtlar kullanımı geniş uygulama alanları arasında sayılabilir [41,46,53-55].

2.2. Bant Oluşumu ve Bant Yapısı

Herhangi bir katı maddenin özellikleri katıyı oluşturan atomların yapısına ve bu atomların gruplaşma şekillerine bağlıdır. Gaz halinde olduğu gibi atomlar arası mesafe katılara göre oldukça büyük olan durumlarda yani izole bir atomda, atomlar arası etkileşimler yok denecek kadar azdır. Birbirinden bağımsız ve serbest haldeki her atom için uygun olarak belirlenmiş bir elektron düzeni ve elektronların bulundukları belirli enerji seviyeleri vardır. Elektronlar bu enerji seviyelerinde Pauli dışarlama ilkesine uyacak şekilde bulunurlar. Örneğin karbon atomunun 6 elektronu vardır. Karbon atomu için elektron konfigürasyonu $1S^2 2S^2 2P^2$ dir. En dış kabukta iki tane S seviyesinde ve iki tane P seviyesinde olacak şekilde dört valans elektronu bulunmaktadır [44,47,48,55].

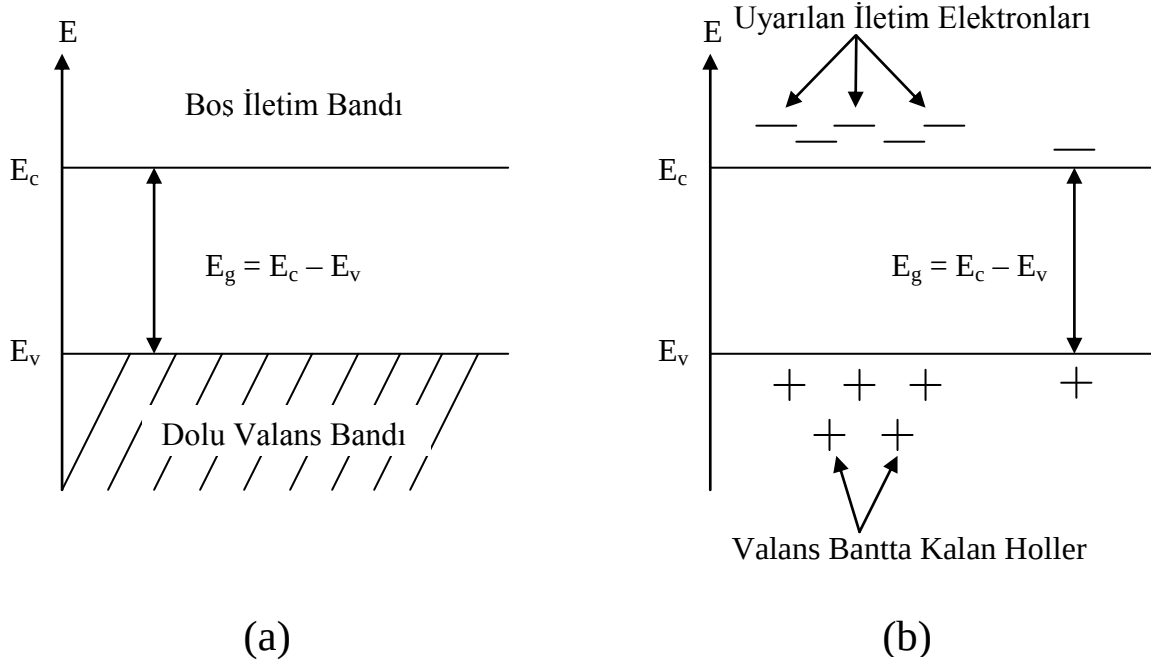
Kristaldeki atomlar üç boyutlu uzayda belirli doğrultularda periyodik olarak dizilirler ve bu atomları bir arada tutan karşılıklı bağlanma kuvvetleri etkili hale gelir. Kristal yapı oluşturmak için birbirlerine yaklaştırılan serbest haldeki atomlarda, elektron dalga fonksiyonlarının en dış yörüngelerden başlayarak üst üste binmesiyle elektronlar aynı anda iki atoma birden ait olurlar. Bu durum pauli dışarlama ilkesine aykırı olacağından elektronlardan birinin kuantum şartları farklı olmalıdır. Bu nedenle atomlar birbirlerine yaklaştırılınca, başlangıçta bağımsız olan atomların enerji seviyeleri yarılmalara uğrarlar. Bu yarılmış olan enerji seviyeleri arasındaki fark yaklaşık 10^{-9} eV'dur. Yarılmış enerji seviyeleri arasındaki farkın çok küçük olmasından dolayı enerji aralığı kesikli değil sürekli bant yapısında kabul edilebilir ve bu yapı Enerji Bandı olarak adlandırılır.



Şekil 2.1. Karbon için atomlar arası mesafeye göre enerji-bant diyagramı

Şekil 2.1’de karbon atomu için elektron durumlarının enerji dağılımının atomlar arası mesafeye bağlılığı gösterilmiştir.

Elektronların dalga fonksiyonlarının kuvvetli etkileşmeleri sonucunda dış yörüngelere ait enerji bantları iç yörüngelerdeki enerji bantlarından daha geniştir. Bunun nedeni iç yörüngelerdeki elektronların komşu atomlardan daha az etkilenmesidir ve böylece bu elektronların çekirdeğe bağlanma enerjileri daha büyük olacaktır. Yarılma sonrası dış bantlar üst üste binebilir. Genellikle dış bantlarda kuantum durumları ya boş ya da kısmen doludur. Bantlar oluştuğundan sonra Pauli dışarlama ilkesine göre bantlar arasında elektron geçişleri başlar ve istatistiksel denge tamamlanıncaya kadar devam eder. Böylece minimum enerji ilkesine göre üst banttan, enerji seviyesi düşük olan alt banda elektronlar dolar. Dolu banda Valans Bandı, boş banda ise İletim Bandı adı verilir. Bu enerji bantları arasındaki bölgede elektron bulunamaz. Elektronun bulunmadığı bantlara Yasak Enerji Aralığı (E_g) denir [55].



Şekil 2.2. Yarıiletkenin (a) mutlak sıfırda (b) $T > 0$ K'de enerji-bant diyagramı

Yarıiletkenlerde $T = 0$ K mutlak sıcaklığında, elektronik durumları tamamen dolu valans bandı ile bu bandın yukarısında tamamen boş iletim bandı, E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. Mutlak sıcaklıkta yarıiletkenin bütün elektronları valans bandında olup iletim bandında elektron bulunmadığından elektriksel iletim gözlenmeyecek ve bu sıcaklıkta

yariletken mükemmel bir yalıtkan gibi davranacaktır (Şekil 2.2.a). Şekilde iletim bandının alt sınırı E_c valans bandın üst sınırı ise E_v ile gösterilmektedir. Mutlak sıfırdan itibaren sıcaklığın yükseltilmesiyle valans bandındaki elektronlar uyarılarak en az yasak enerji aralık değeri kadar ısı enerji kazanması sağlanır ve böylece bu elektronlar iletim bandına geçebilirler. İletim bandına geçen bu elektronlara İletim Elektronları denir. İletim bandına geçen elektronlar valans bandında boş kuantum durumları meydana getiren Hol adı verilen boşluklar oluştururlar. Boşluk elektron yüküyle zıt işaretli fakat aynı değerdedir ($+1,6 \cdot 10^{-19}$ C) (Şekil 2.2.b). Valans bandında oluşan bu holler yine valans bandındaki diğer elektronlar tarafından doldurulurlar ve valans bandı içerisinde yer değiştiren bu elektronlar yeni holler oluştururlar. Bu şekilde valans bant içerisinde holler hareket ederek pozitif yük taşıyıcıları gibi davranırlar. Yani serbest taşıyıcı gibi hareket eden iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar [55].

Valans bandındaki elektronların yasak enerji aralığını aşıp iletim bandına geçmesi sadece ısı yolla değil, malzemeye ışık veya elektrik alan uygulama gibi diğer dış etkilerle de sağlanabilir. Fakat yasak enerji aralığı birkaç eV veya daha fazla ise bunu aşmak için çok yüksek alanlar gereklidir [56].

Kristal yapıları katıların bant yapısı, kristaldeki serbest elektron ya da serbest holün davranışı hakkında bilgi verir. Böylece bir katının bant yapısı bilinirse, o katının elektriksel ve optiksel özellikleri hakkında bilgi sahibi olunabilir [46].

2.3. Yarıiletken Tipleri

Yarıiletkenler katkısız (has) ve katkılı yarıiletkenler olarak iki gruba ayrılır. Katkısız yarıiletkenlerde iletim bandındaki elektron yoğunluğu valans bandındaki hol yoğunluğuna eşittir. Yarıiletken yapıya farklı katkı atomları yerleştirilirse valans banttaki hol yoğunluğu ile iletim bandındaki elektron yoğunluğu eşit olmayacaktır ve bu tip yarıiletkenler Katkılı Yarıiletkenler olarak adlandırılır [57].

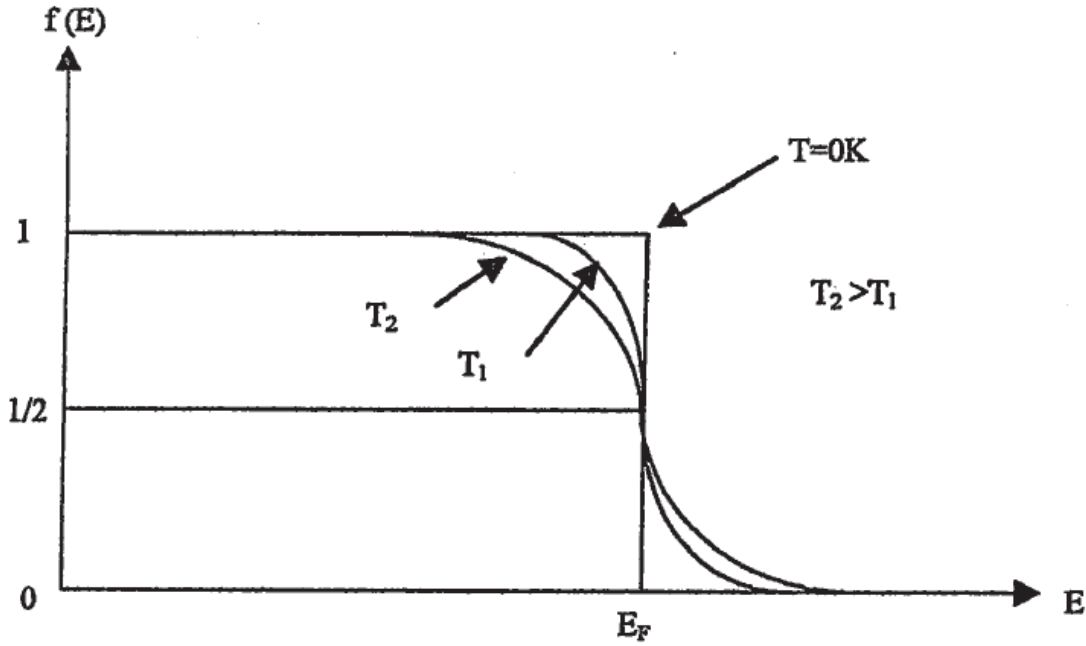
2.3.1. Katkısız (Has) Yarıiletkenler ve Taşıyıcı Konsantrasyonu

Bir yarıiletkenin elektriksel özelliklerini belirlemek için serbest yük taşıyıcıları olarak adlandırılan iletim bandındaki elektronlar ile valans bandındaki hollerin yoğunluğunu bilmek gerekir. Taşıyıcı yoğunluğunu belirlemek için Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu kullanılır.

Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu bir enerji seviyesinin işgal edilme olasılığını verir. Enerji seviyelerinin işgal edilmesi Pauli dışarlama ilkesine uymalıdır. Mutlak sıfır sıcaklığında (0 K’de) elektron bulunan en yüksek enerji seviyesine Fermi Enerjisi denir. Fermi enerji seviyesi üzerindeki hiçbir enerji seviyesinde elektron bulunmaz, yani elektron bulunma olasılığı sıfırdır. Sıcaklık artınca dolu enerji seviyelerinden boş enerji seviyelerine elektron geçişleri başlar. T sıcaklığında elektronun E enerji seviyesini işgal etme olasılığı Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_F)}{kT}}} \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada f(E): T sıcaklığında E enerjisine sahip hallerin işgal ihtimali, E_F : Fermi enerji seviyesi, k : Boltzmann sabitidir.



Şekil 2.3. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu

Şekil 2.3’de $T = 0$ K’de Fermi fonksiyonu basamak şeklindedir. Fermi enerji değerine kadar olan enerji seviyelerinin işgal edilme olasılığı 1’dir. Fermi enerjisinden sonra sıfıra

düŖer. Çünkü mutlak sıfır sıcaklıkta fermi seviyesi üzerindeki tüm enerji seviyeleri boştur ve işgal edilme olasılığı sıfırdır.

$T > 0$ K durumlarında eğer $E = E_F$ fermi enerjisine eşit enerjili durumlara bakacak olursak Fermi-Dirac dağılım fonksiyonuna göre işgal edilme olasılığı $1/2$ olacaktır. Şekilden ayrıca, sıcaklık arttıkça yüksek enerjili durumların işgal edilme olasılığı artmaktadır.

$T \gg 0$ K ve $E - E_F \gg kT$ durumunda ise Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonuna dönüşür ve

$$f(E) = e^{-\frac{(E - E_F)}{kT}} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunluğunu yani iletim bandındaki elektronlar ve valans bandındaki hollerin yoğunluğunu bulmak için bu fonksiyon kullanılır.

Katkısız yarıiletkenlerde daha önce bahsedildiği gibi sıcaklık etkisiyle valans banttan iletim bandına geçen her elektron için bir boşluk (hol) oluşur. Boşluklar valans bandındaki diğer elektronlar tarafından doldurulurlar. Böylece katkısız yarıiletkenlerde valans bantta iletimi sağlayan hollerin yoğunluğu (p) ile iletim bandındaki elektron yoğunluğu (n) birbirine eşittir. Bu yoğunluklar sıcaklık arttıkça artacak, ancak eşitlik bozulmayacaktır [42,55]. Ayrıca elektron yoğunluğu n ile hol yoğunluğu p 'nin çarpımları daima sabittir.

$$n = p \quad (2.3)$$

$$n \cdot p = n_i^2(T) \quad (2.4)$$

Son eşitlikte hol ve elektron yoğunlukları çarpımının sadece sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu görölmektedir. Burada n_i katkısız yarıiletkenler için taşıyıcı yük yoğunluğudur ve bu ifade Mass-Action Yasası olarak bilinir [46].

Yarıiletkenlerde bu taşıyıcı yoğunluklarını bulmak için Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonu kullanılacaktır. Öncelikle iletim bandındaki elektron yoğunluğu n 'i hesaplayalım.

$$n = \int_{E_c}^{E_{c1}} f(E) g_c(E) dE \quad (2.5)$$

Burada $g_c(E) dE$: E ile $E+dE$ 'ye kadar olan enerji bölgesindeki durumların sayısı, $g_c(E)$: elektron durum yoğunluğu, $f(E)$: bu durumların her birinde elektronların bulunma olasılığı ve $f(E) g_c(E) dE$: bu enerji bölgesinde bulunan elektronların sayısıdır. E_c : iletim bandının alt enerji değeri, E_{c1} : iletim bandının üst enerji değeridir. Elektron durum yoğunluğu

$$g_c(E) = \left(\frac{1}{2\pi^2} \right) \left(\frac{2m_e^*}{\hbar} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (2.6)$$

ifadesi ile verilir. Burada m_e^* : elektronun etkin kütlesidir.

Denklem (2.6), denklem (2.5)' de yerine yazılırsa

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{(E_c - E_F)}{kT}} \quad (2.7)$$

$$n = N_c e^{-\frac{(E_c - E_F)}{kT}} \quad (2.8)$$

olarak elde edilir. Burada N_c : iletim bandındaki etkin durum yoğunluğudur. Bu denklemden, iletim bandındaki elektron yoğunluğunun sıcaklığa bağlı olarak değişeceği anlaşılmaktadır.

Aynı şekilde valans bandındaki hol yoğunluğu p 'yi bulacak olursak

$$p = \int_{E_{v1}}^{E_{v2}} f_h(E) g_v(E) dE \quad (2.9)$$

Burada $g_v(E)$: valans bandındaki hol durum yoğunluğu, $f_h(E)$: hollerin bulunma olasılığı ve E_{v1} , E_{v2} ise valans bandının alt ve üst enerji seviyeleridir. Bu değerler (2.9) denkleminde yerine yazılırsa hol yoğunluğu p ,

$$f_h(E) = 1 - f_e(E) \quad (2.10)$$

$$p = \int_{E_{v1}}^{E_{v2}} (1 - f_e(E)) g_v(E) dE \quad (2.11)$$

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{(E_F - E_V)}{kT}} \quad (2.12)$$

$$p = N_v e^{-\frac{(E_F - E_V)}{kT}} \quad (2.13)$$

olarak elde edilir. Burada m_h^* : hollerin etkin kütlesi, N_v : valans bandındaki etkin durum yoğunluğudur.

Artık mass-action yasası kullanılarak katkısız yarıiletkenler için taşıyıcı yük yoğunluğu n_i bulunabilir.

$$n_i(T) = n.p \quad (2.14)$$

Burada denklem (2.8) ve denklem (2.13); (2.14) denkleminde yerine konulup düzenlenirse

$$n_i(T) = 2 \left(\frac{2\pi (m_e^* \cdot m_h^*)^{1/2} kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.15)$$

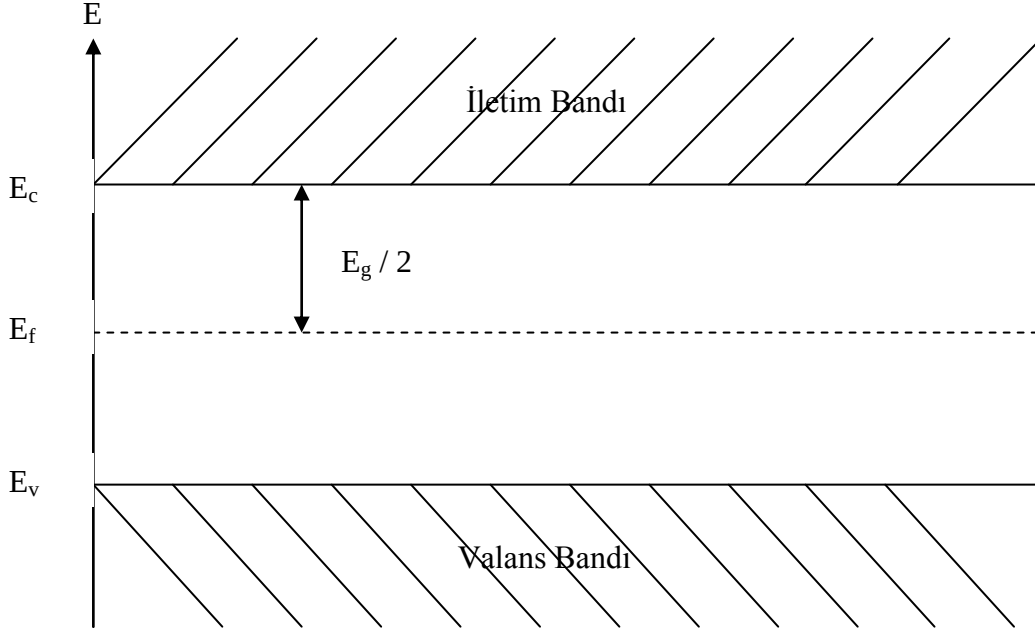
olarak bulunur. Buradan, toplam taşıyıcı yoğunluğunun; elektron ve hollerin etkin kütlelerine, yasak enerji aralığına ve sıcaklığa bağlı olduğu görülmektedir. Verilen bir yarıiletken için etkin kütleler ve yasak enerji aralığı sabit kabul edilebileceği için toplam taşıyıcı yoğunluğunun sadece sıcaklığa bağlı olduğu söylenebilir.

Bir katının elektronlarının mutlak sıfır sıcaklıkta pauli ilkesine göre bütün enerji seviyelerini doldurması gerekir. Bu durumda en üstteki seviye E_F fermi enerji seviyesidir. Katkısız yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu ile hol yoğunluğu birbirine eşit olacağından ($n=p$) fermi enerjisi;

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.16)$$

olarak bulunur. Sağ tarafta bulunan logaritmik kısım, elektron ve hollerin etkin kütlelerinin eşit olması durumunda ihmal edilir ve bu durumda Şekil 2.4' deki gibi fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının ortasında yer alır [42,51,55].

$$E_F = \frac{E_g}{2} \quad (2.17)$$



Şekil 2.4. Katkısız yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi

2.3.2. Katkılı Yarıiletkenler

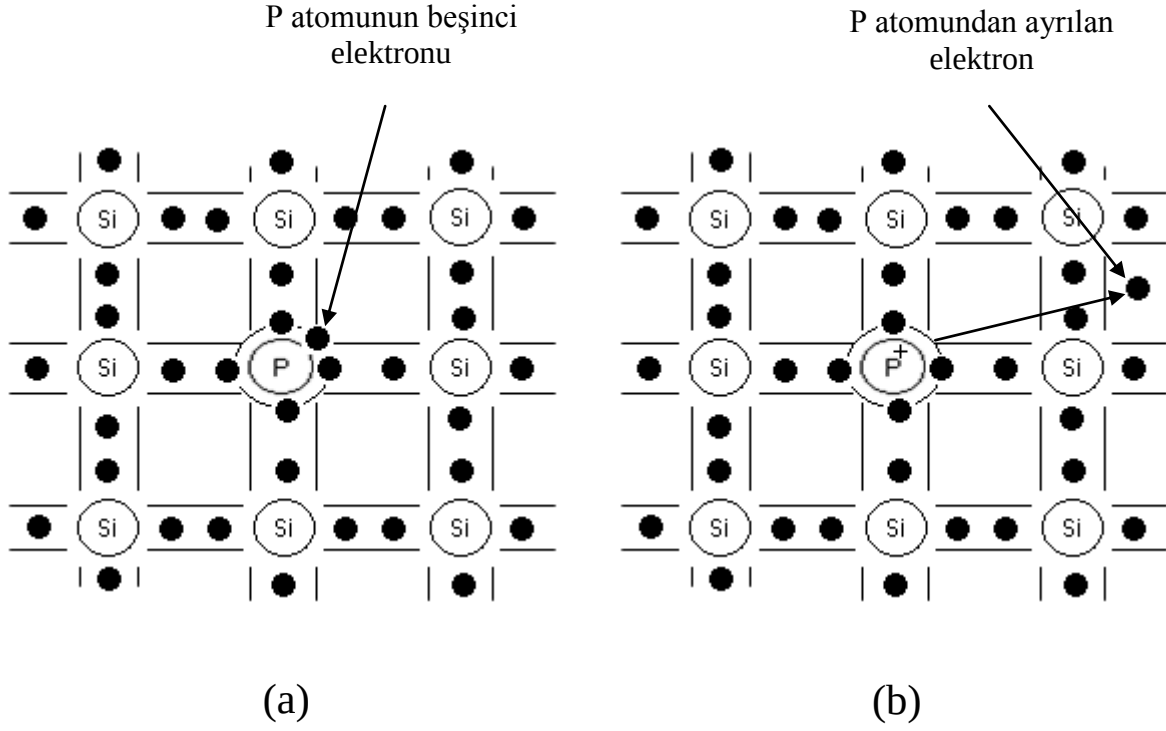
Yarıiletkenlerin ikinci tipi katkılı yarıiletkenlerdir. Yarıiletkenler için katkılama işlemi, önemli bir konudur. Bir yarıiletkenin arzu edilen özelliklerini kullanım alanına göre istenilen şekilde değiştirmek için uygun katkı atomlarının yarıiletken içerisine çeşitli tekniklerle katkılanması yapılabilir. Yarıiletkene katkılanan atomlara Safsızlık (impurity) atomları denir. Katkılı yarıiletkenlerin özellikleri kristal içerisine giren safsızlık atomlarının sayısına ve cinsine bağlıdır. Madde içerisine giren safsızlık atomları, maddenin kendi enerji-bant yapısını bozar ve madde içerisinde yeni enerji düzeyleri oluşturur. Genellikle her bir safsızlık atomunun katkılanması sonucunda yarıiletkene serbest bir elektron veya bir boşluk eklediğini varsaymak geçerli bir yaklaşımdır. Yeterli bir katkılama ile yarıiletkenler hemen hemen metaller kadar iyi iletken olabilirler. Yarıiletkene katkılanan safsızlık atomları ortama elektron vererek iyonlaşıyorsa çoğunluk taşıyıcıları

elektronlardır. Bu etkiyi gösteren safsızlık atomlarına Donör (verici) ve bu şekilde elde edilen yarıiletken malzemeye de n-tipi yarıiletken denir. Eğer safsızlık atomları ortamdan elektron alarak iyonlaşıyorsa çoğunluk taşıyıcıları hollerdir. Bu tip safsızlık atomlarına Akseptör (alıcı) ve elde edilen yarıiletken p-tipi yarıiletken denir [42,46,51,55,58].

2.3.2.1. n-tipi Yarıiletkenler

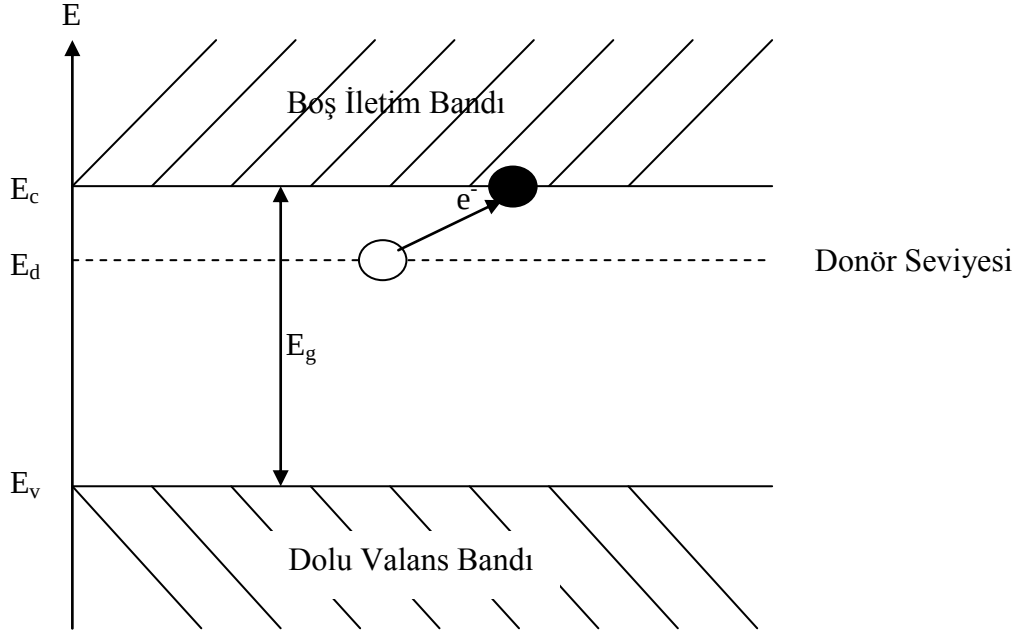
Bir yarıiletken kristale elektron verici donör atomları katkılanırsa serbest elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan fazla olacağından çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olacaktır. Bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletkenler denir.

Şekil 2.5’ deki gibi periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan dört valans elektrona sahip silisyum (Si) kristal örgüsüne V. grup elementlerinden olan beş valans elektrona sahip fosfor (P) atomu katkılandırılır. Silisyum atomları komşu dört atomla kovalent bağ yapar. Katkılandırılan beş valans elektronlu fosfor atomu da komşu dört silisyum atomu ile kovalent bağ yapacak fakat beşinci valans elektronu bağ yapamayacaktır. Fosfor atomunda bağ yapamayan beşinci valans elektronu çok zayıf bir kuvvetle atoma bağlıdır. Bu durumda çok küçük enerjilerle fosfor atomu kolaylıkla iyonlaşarak bu beşinci elektronunu iletim bandına verir. Böylece fosfor atomu silisyum kristaline bir elektron vermiştir yani donör atomdur. Bu şekilde her fosfor safsızlık atomuna karşılık bir elektron iletim bandına geçer. Bu elektronların ayrılmasıyla yapıda katkısız yarıiletkenlerde olduğu gibi bir pozitif yüklü boşluk oluşmayacaktır. Bunun yanında katkısız yarıiletkenlerde olduğu gibi valans bandındaki elektronlar yeterli ısı enerjisi sağlandığı takdirde iletim bandına geçerler ve valans bandında pozitif yüklü holler bırakırlar. Fakat iletim bandındaki elektronlar valans banttaki hollerden fazla olacağından iletkenliğin büyük bir kısmını çoğunluk taşıyıcıları olan elektronlar sağlayacaktır.



Şekil 2.5. (a) P atomu katkılanan n-tipi silisyum yarıiletkeni **(b)** yarıiletken yapıda iletim elektronunun oluşumu [51].

Katkılanan donör atomlarının yarıiletken içerisinde bulunduğu enerji seviyelerine Donör Enerji Seviyeleri denir. Bu seviye şekil 2.6' da gösterilmektedir. Donör enerji seviyesi yasak enerji aralığında iletim bandına daha yakın bir seviyededir. Bu nedenle donör atomlarının elektronlarının buradan ayrılıp iletim bandına geçişleri yasak enerji aralığı değerine göre çok küçük enerjilerle sağlanabilir. Bu enerji, saf silisyumda bir elektronun iletim bandına geçmesi için aşması gereken 1,1eV'luk enerjinin yaklaşık %5'i kadardır. Yani oda sıcaklığında donör atomlarının hemen hemen tamamı iyonlaşabilir. Ayrıca n-tipi yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak iletim bandına doğru, katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar.



Şekil 2.6. n-tipi yarıiletkenin enerji-bant diyagramı [51].

Katkılı yarıiletkenlerde donör enerji seviyesi

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) \cdot E_H \quad (2.18)$$

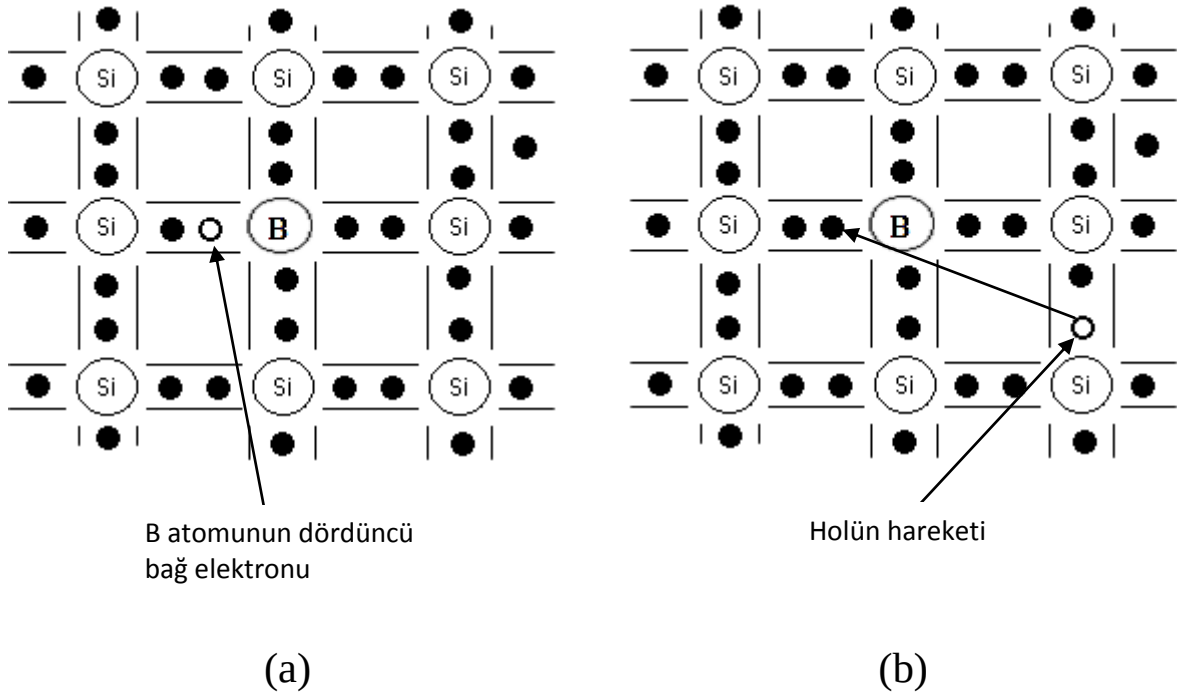
bağıntısı ile verilir. Burada ϵ_r : yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti, m_e : elektronun kütlesi, m_e^* : elektronun etkin kütlesi ve E_H : hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir [41,42,47,51].

2.3.2.2. p-tipi Yarıiletkenler

Eğer yarıiletken kristale elektron alıcı akseptör atomları katkılanırsa, hol yoğunluğu serbest elektron yoğunluğundan fazla olacağından çoğunluk taşıyıcıları holler olacaktır. Bu tip yarıiletkenlere p-tipi yarıiletkenler denir.

Şekil 2.7' de gösterildiği gibi, periyodik tablonun IV. grup elementlerinden olan dört valans elektronlu silisyum kristal örgüsüne III. grup elementlerinden olan üç valans elektrona sahip bor (B) atomu katkılандıralsın. Silisyum atomları komşu dört silisyum atomu ile kovalent bağ halindedir. Katkılандırılan üç valans elektrona sahip bor atomu da örgüye dahil olduğu noktada komşu dört silisyum atomu ile kovalent bağ yapmak

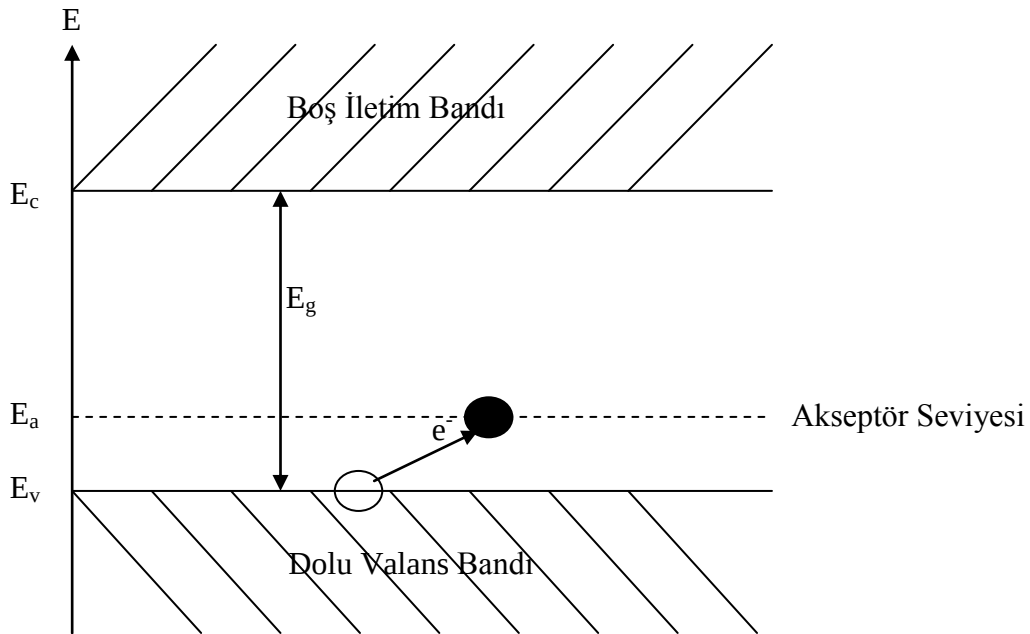
isteyecek fakat üç valans elektrona sahip olduğundan dördüncü kovalent bağı yapamayacaktır. Böylece oluşması gereken dördüncü kovalent bağda bir boşluk oluşur. Bu boşluk örgüdeki diğer Si-Si kovalent bağlarından birinden bir elektron yakalanarak doldurulur ve bor atomu böylece iyonize olup dördüncü kovalent bağ da tamamlanmış olur. Bu şekilde kristal içerisinde hol hareket eder. Bor atomu silisyum kristalinden bir elektron aldığından Akseptör atomu olarak adlandırılır. Her bor safsızlık atomuna karşılık valans bantta bir hol oluşacaktır. Bu hollerin oluşmasıyla yapıda katkısız yarıiletkenlerde olduğu gibi iletim bandına elektron geçişi olmayacaktır. Fakat katkısız yarıiletkenlerdeki gibi valans bandındaki elektronlar yeterli ısı enerjisi sağlanırsa iletim bandına geçerler ve valans bandında pozitif yüklü holler bırakırlar. Ancak valans bandındaki holler iletim bandındaki elektronlardan fazla olacağından iletkenliğin büyük kısmını çoğunluk taşıyıcıları olan holler sağlayacaktır.



Şekil 2.7. (a) B atomu katkılanan p-tipi silisyum yarıiletkeni (b) yarıiletken yapıda oluşan holün hareketi [51].

Şekil 2.8.' deki enerji-bant diyagramından da görüldüğü gibi katkılanan akseptör atomlarının yarıiletken içerisinde bulunduğu enerji seviyelerine akseptör enerji seviyeleri denir. Akseptör enerji seviyesi yasak enerji aralığında valans bandına daha yakın bir

seviyededir. Bu nedenle akseptör atomlarının diğer silisyum atomlarının valans bandından bir elektron alıp akseptör enerji seviyesine çıkarmaları için gerekli olan enerji yasak enerji aralığı değerine göre çok küçüktür. Yani oda sıcaklığında akseptör atomlarının hemen hemen tamamı iyonlaşabilir. Örnekte bor atomunun bir elektron yakalaması için gerekli enerji 0,045eV, silisyum kristalinde valans bandından iletim bandına bir elektronun geçmesi için gerekli olan 1,1eV’luk enerjiye göre çok küçük olduğu görülür. Ayrıca p-tipi yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının orta kısmından ayrılarak valans bandına doğru katkı yoğunluğuna bağlı olarak bir kayma yapar.



Şekil 2.8. p-tipi yarıiletkenin enerji-bant diyagramı [51].

p-tipi yarıiletkenlerde akseptör enerji seviyesi

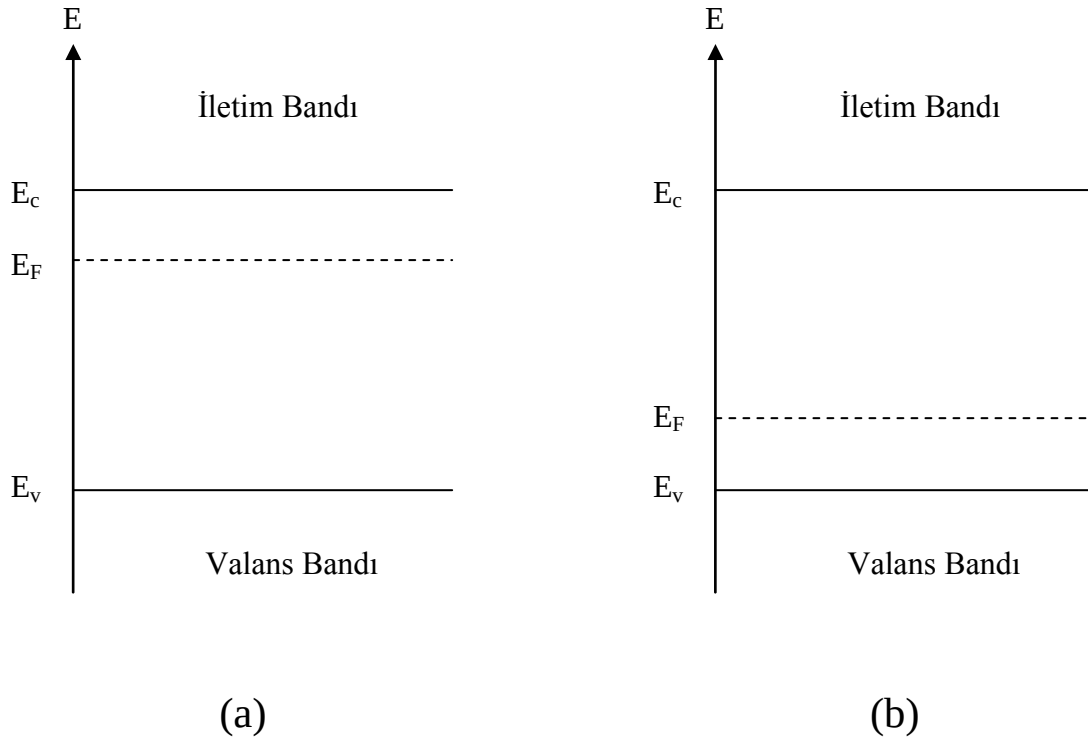
$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h}\right) \cdot E_H \quad (2.19)$$

bağıntısı ile verilir. Burada ϵ_r : yarıiletkenin bağıl dielektrik sabiti, m_h : holün kütlesi, m_h^* : holün etkin kütlesi ve E_H : hidrojen atomunun iyonlaşma enerjisidir [41,42,47].

Katkısız yarıiletkenlerde olduğundan farklı olarak katkılı yarıiletkenlerin fermi enerji seviyesinin yeri, yasak enerji aralığında, katkı atomlarının cinsine ve yoğunluğuna göre değişir. Katkılı yarıiletkenler için fermi enerji seviyesi

$$E_F = E_{Fi} + kT \sinh^{-1} \left[\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right] \quad (2.20)$$

şeklinde verilir. Burada E_{Fi} : katkısız yarıiletkenlerin fermi enerji seviyesi, N_D : donör yoğunluğu ve N_A : akseptör yoğunluğudur. Denklemden de anlaşılacağı gibi fermi enerji seviyesinin yeri $(N_D - N_A)$ net katkı yoğunluğuna bağlı olarak değişecektir. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi $(N_D - N_A)$ değerinin pozitif olduğu n-tipi yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi iletim bandına daha yakın, $(N_D - N_A)$ net katkı yoğunluğunun negatif olduğu p-tipi yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi valans bandına daha yakın olacaktır.



Şekil 2.9. (a) n-tipi (b) p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyeleri

Katkılı yarıiletkenlerde de aynı yarıiletken materyal için n-tipi ve p-tipi durumuna göre taşıyıcı yoğunlukları arasında

$$n_i^2(T) = n_n \cdot p_n = n_p \cdot p_p \quad (2.21)$$

şeklinde bir ilişkisi vardır. Yani belirli bir sıcaklıkta elektron ve hol yoğunlukları çarpımı sabit, toplamaları ise farklı olacaktır. Yarıiletkenlerdeki taşıyıcı sayıları uygun katkılarla artırılabilir veya azaltılabilir [42].

2.4. Metal Oksit Yarıiletkenler

Geniş enerji bant aralıklı metal oksitler; yüksek elektrik iletkenlik, görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik ve IR bölgesinde yüksek yansıtma özelliği gösterirler. Metal oksit malzemelerin bu özellikleri onların birçok farklı uygulama alanlarında kullanımına olanak sağlar [59,60]. Son yıllarda metal oksit malzemelerden olan ZnO, ITO (indiyum kalay oksit), SnO₂, CdO gibi malzemeler, elektronik, kimyasal sensörlerde, piezoelektrik çevirici, ışık yayan diyotlarda, fotovoltaiik güneş pillerinde, saydam elektrotlarda ve diğer opto-elektronik aygıtlarda önemli uygulamalar bulmuş olmasından dolayı ilgi odağı olmuşlardır [52,61,62].

Mükemmel elektriksel iletkenliğe ve optik geçirgenliğe sahip olan metal oksitler içerisinde, ZnO, SnO₂ ve ITO bu uygulamalar için en yaygın kullanılan malzemelerdendir. Kullanım alanına göre metal oksitler içerisinde hangisinin daha uygun olacağı değişiklik gösterir. Malzeme seçiminin yapılmasında önemli olan kriterler, fiziksel, kimyasal ve ısıl dayanıklılık, iş fonksiyonu, homojenlik, toksitlik ve maliyet gibi etkenler olarak sayılabilir [52,63].

Metal oksit malzemelerin kullanıldığı bazı uygulama alanları arasında düşük dayanımlı ve elektro-kromik pencereler, daha geniş düz ekranlı televizyonlar, daha geniş ve yüksek çözünürlüklü taşınabilir bilgisayar ekranları, önemi sürekli artan ince film fotovoltaiikleri ve şık göstergeli, iyi tasarımı yeni aygıtları sayabiliriz. Özellikle metal oksit malzemelerin üretiminde katkılama yeteneğinin artırılması için teorik ve deneysel çalışmalar yer almaktadır. Uzun yıllardır çalışmaların deneysel olduğu ve ZnO ile ITO' in türevleri üzerinde odaklandığını düşündüğümüzde, son zamanlarda metal oksit teknolojisinin ne kadar hızlı bir gelişim içinde olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum sadece aygıtlarda

daha yüksek performans sağlamakla ilgili değil aynı zamanda geçiş metali tabanlı oksitlerin elektro optik aygıtlardaki artan önemi ile de ilgilidir. Endüstriyel perspektifi baz alan yeni n-tipi ve p-tipi malzemeleri, yeni çöktürme tekniklerini araştıran ve malzemelerin kendilerini olduğu kadar performans sınırlarını da inceleyen çalışmaların sayısı giderek artmaktadır [64,65].

Metal oksit kaplamalar, fotovoltaiik güneş pilleri, düz panel göstergeler ve optoelektronik elemanların gelecekteki tasarım ve yapılarında önemli rol oynayacaktır. Tüm metal oksitler geniş bant aralıklarına ve spektral olarak seçici karakteristiklere sahiptirler. Metal oksitler bu aygıtlarda hem pencere malzemesi hem de iletken kontak tabakası olarak kullanılabilirler. Metal oksit kaplamaların optiksel ve elektriksel özellikleri işlem parametrelerine çok duyarlıdır. Ayrıca film bileşimine, yapısına, kristalleşme seviyesine, kusur yoğunluğuna, yüzey pürüzlülüğüne ve katkı konsantrasyonuna da bağlıdır. Daha önce de belirtildiği gibi ITO şu anda en yaygın kullanılan metal oksitlerden birisidir. Bununla birlikte alternatif ve daha ucuz olan kaplama malzemeleri de ilgi görmeye başlamıştır. Bu malzemelere örnek olarak, çöktürme hızı daha yüksek ve çevresel olarak daha uzun süre dayanıklı olan, Alüminyum (Al) katkılı ZnO filmleri verilebilir (ZnO:Al). ZnO:Al malzemesinde Al katkısı, optiksel ve elektriksel özellikleri değiştirmek ve kimyasal kararlılığı arttırmak için kullanılır [66].

Metal oksitler mimari pencereler, düz panel göstergeler, ince film fotovoltaiikler, şık pencereler ve polimer bazlı elektronik gibi birçok uygulamada kullanım alanı bulurlar. Bu uygulamaların bazıları çok büyük pazar payına sahiptir ve bu durum da metal oksitlerin büyük ticari önemini gösterir. SnO₂, CdO ve Cd₂SnO₄ gibi yarıiletken metal oksitler yüksek kalitedeki elektrik ve optik özellikleri açısından teknolojiye büyük ilgi görmüşlerdir. Cam üzerine kaplanmış iletken SnO₂ filmleri dayanıklılıkları nedeni ile düşük yayınlı cam pencerelerde enerji korunumu için ve ince film güneş pillerinde yoğun olarak kullanılırlar.

Metal oksit malzemeler elektromanyetik spektrumun görünür ve yakın IR bölgelerinde yüksek geçirgenlik ve IR bölgesinde yüksek yansıtıcılık özelliği gösterirler. Bu filmlerdeki elektriksel iletkenlik temelde stokiyometrik olmayan film yapısına bağlıdır. Bu tip yapılarda metalik ara durumlar ve oksijen eksikliği gibi kusurlar bulunur.

Yarıiletken oksitler işlevsel malzemeler, aygıtlar ve sistemlerin gelişmesinde temel oluştururlar. Oksitlerin, değişken katyon değeriği ve ayarlanabilir oksijen eksikliği olmak

üzere kendilerine has iki yapısal özelliği vardır. Bu özellikler sayesinde yeni ve ayarlanabilir elektriksel, kimyasal, optiksel ve manyetik özelliklere sahip malzemeler elde edilebilir [52]. Bu oksit malzemelerin nano yapılarının sentezi de kontrol edilebilen bir yapı ve morfoloji ile bilimsel ve teknolojik uygulamalar için çok önemlidir [67].

Metal oksit yarıiletkenlerin özellikle son yıllarda üzerine yoğunlaşılan bir uygulama alanı da sensörlerde algılayıcı malzeme olarak kullanımlarıdır. Son yıllarda farklı gazların ve nemin algılanmasında metal oksit malzemeler ve bu malzemelerin değişik oranlardaki katkılanmış halleri sensör uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır [52].

Bu tez çalışmasında kullanılan metal oksit malzeme ZnO olduğundan, diğer metal oksit yarıiletkenlerin ayrıntılı olarak özelliklerine değinilmeyecek, sadece ZnO' in özelliklerinden bahsedilecektir.

2.4.1. Çinko Oksit (ZnO)

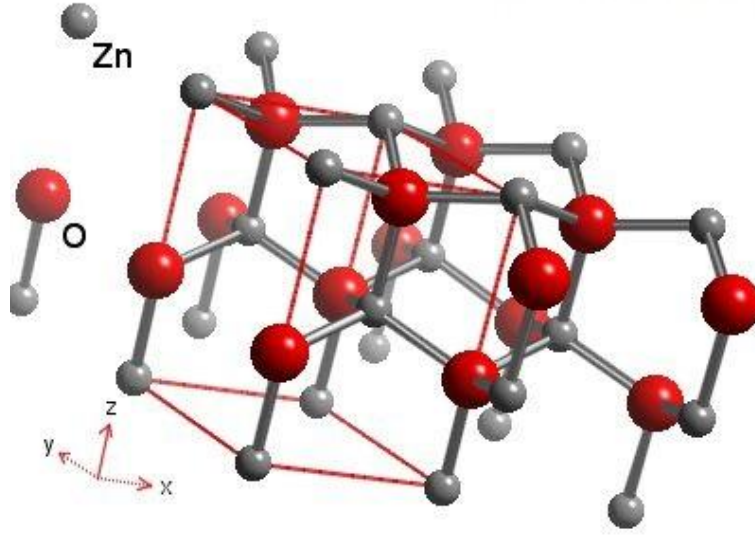
Son zamanlarda ZnO bileşiği birçok değişik alanda çok fazla çalışılıyor olmasına rağmen aslında ZnO yakın bir zamanda keşfedilen bir malzeme değildir. Önceleri sadece boya malzemesi olarak kullanılan ZnO'nin beyaz çinko, çin beyazı ya da çiçek beyazı olarak adlandırıldığı bilinmektedir. O zamanlar ZnO bakırın eritilmesinden elde edilen bir yan ürün olarak biliniyordu. Romalıların cadmia olarak adlandırdıkları ve altına dönüştürebileceklerini düşündükleri ZnO, pirinç elde etmek için ve melhem yapımında kullanılıyordu. 18.yy'ın ortalarında, Alman kimyacı Cramer, cadmia'nın metal çinkonun yanmasından (ısı ve ışık veren oksitlenme) elde edildiğini keşfetmiştir. 1781'de Courtois Fransa'da beyaz çinkoyu üretmiş fakat sanayide kullanımı 1840'larda başlamıştır. Sülfür gazından etkilenmemesi (siyahlaşmaması), toksit madde içermemesi ve iyi saklanabilmesi gibi özellikleri nedeniyle kurşun oksidin yerine kullanılmıştır. Günümüzde çok kullanılmamasına rağmen 1850'li yıllarda bulunan ve uzun süre kullanılan üretim metodunda, çinko fırın içerisinde yüksek ısıda ısıtılarak kor haline getiriliyor ve kor halindeki çinko daha sonra fırın dışarısına çıkarılıp havadaki oksijenle teması sonucu çinko oksit elde ediliyordu. 19.yy'ın ikinci yarısında kauçuğun ebonitleştirme sürecini kısaltmak için kullanılmış ve 1906 yılında ilk ebonitleştirme organik hızlandırıcılarının üretilmesi ile bu malzemelerin içinde aktivatör görevinde kullanılmıştır [68,69]. Böylece önemi artan ZnO yarıiletkeninin karakteristikleri 1930'lu yıllardan itibaren hesaplanmaya başlanmıştır.

Çinko oksit yarıiletken materyale büyük ilgi duyulmaya başlanmış olması son zamanlarda yayınlanan makalelerden anlaşılmaktadır. Diğer metal oksitlere göre farklı kullanım alanları için daha üstün özellikler sergilemesi ZnO' nun neden bu kadar tercih edildiğini açıklamaktadır. ZnO; üstün elektriksel ve optik özellikleri (yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek geçirgenlik, görünür bölgedeki yansımalar, yeterli potansiyelde kısa dalga boylu ışık yayması v.b.), yüksek ısısal, kimyasal ve mekanik kararlılıkları, mükemmel piezoelektrik özellikleri, doğada çokça bulunmasının sonucu olarak çok düşük maliyetli bir malzeme olması tercih edilme sebeplerinden bazılarıdır [19-22]. Ayrıca birçok uygulama alanında ticari anlamda oldukça fazla ilgi görüp geliştirilmiş bir yarıiletken olarak GaN'a göre, yüksek kalitede ki ZnO'nun düşük kusur konsantrasyonlu büyütülebilir olması ve homoepitaxial ZnO film büyütmek için değerli olması, ZnO'nun oda sıcaklığında bağlı eksitondan dolayı çok güçlü mor ışık yayınlayabilmesi ve mor ışık gibi çok net tek renkli ışık yayabilmesi gibi üstün özellikleri yapılan çalışmalarda belirtilmektedir [70]. Bu üstün özelliklerin yeterli olmadığı durumlarda, ısıl işlemle veya Al, In, Ga, Li, Cu, Sn, F... gibi katkı atomlarından uygun olanının seçilip yapıya katkılanmasıyla ZnO'nun yapısal, elektriksel, optiksel gibi özelliklerinin daha da iyileştirildiği yine yapılan çalışmalardan görülmektedir [32,71-78].

Sahip oldukları bu üstün özelliklerinden dolayı diğer metal oksitlere göre ZnO malzemeler değişik teknolojik alanlarda oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Güneş pilleri, güneş ısı kolektörleri, yarıiletken multilayer cihazları, fototermal dönüşüm sistemleri, saydam elektrotlar, piezoelektrik cihazlar, fotovoltaiik uygulamalar, TFT'ler (ince film şeffaf transistorlar), spin elektronigi, yüzey akustik devreleri, fotoelektronik cihazlar, sensörler, uzay araştırmaları gibi birçok uygulama alanı sayılabilir [19,20,79-83].

Çinko oksit hekzagonal wurtzite kristal yapıya sahip n-tipi yarıiletken bir bileşiktir. ZnO birim hücresinin hekzagonal yapısında her Zn atomu birinci kabukta dört O atomu ve ikinci kabukta ise on iki Zn atomu ile çevrilmiştir [68,76,77,84]. Yapıda oksijen atomları hekzagonal kıyıda çinko atomları ise tetrahedral konumdadır [85,86]. ZnO yapısında tetrahedral kısımların yarısında çinko atomları yerleşmiş gerisi boş ve oktohedral kısımların ise tamamı boştur. Bundan dolayı tuzaklar açısından oldukça açık bir yapıya sahiptir [87]. ZnO bileşiğinde iyonik ve sp^3 kovalent bağlanmalar karışık olarak bulunur [88,89]. ZnO hekzagonal wurtzite yapı a ve c olarak iki örgü parametresine sahiptir. ZnO yapısı için yapılan çeşitli deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar oldukça uyum

içerisindedir ve örgü sabitleri $a=3.2475-3.2501\text{\AA}$, $c=5.2042-5.2075\text{\AA}$ aralığında değişmektedir. c/a oranı ise $1.593-1.6035$ aralığında yer alıp ideal olan $c/a= \sqrt{8/3}=1.633$ 'den çok az bir miktar küçüktür [68,69,76,77,90]. Ayrıca ZnO tanecikleri c ekseninde tercihli yönelim yapabilirler [81].

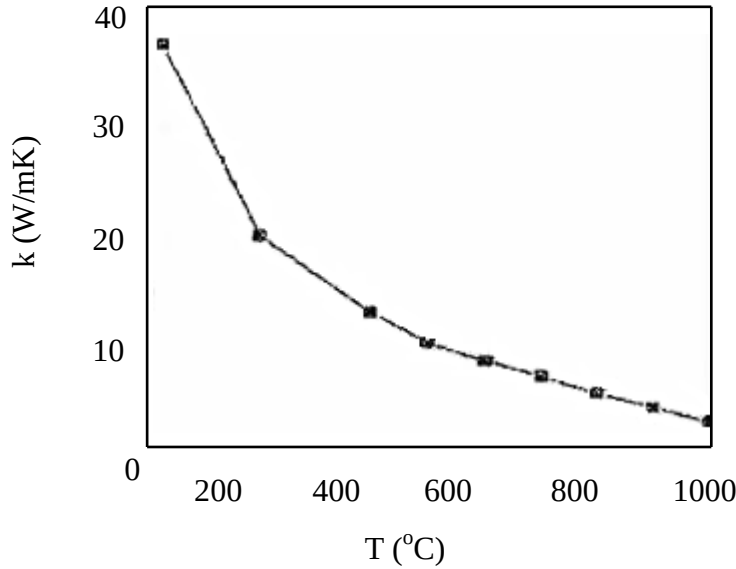


Şekil 2.10. ZnO'nun kristal yapısı [91].

ZnO, Zn ve O boşlukları gibi doğal kusurlar nedeniyle n-tipi yarıiletken özellik gösterir. Elektrik iletimini hareketli elektronlar sağlarlar ve yapıya değişik oksit yapıların farklı miktarlarda katkılandırılmasıyla elektriksel iletim değişiklik gösterir. ZnO'nin elektronik yapısında, tamamen dolu bir 2p (O^{-2}) bandı ve boş bir 4S (Zn^{-2}) bandı vardır [92]. ZnO yüksek elektriksel iletkenliğe ve farklı çalışmalarda bulunan oda sıcaklığında yaklaşık 3.2-3.5 eV aralığında geniş bir direkt bant geçişli yasak enerji aralığına sahip yarıiletken malzemedir [18,79,80,93,94]. Bu geniş bant aralığı ZnO'e, yüksek bozunma voltajı, elektriksel iletimde daha düşük gürültü ve yüksek sıcaklıkta çalışabilme gibi üstünlükler verir [89]. ZnO bileşiği $10^{-3} - 10^{+2} \Omega\text{cm}$ aralığında bir elektriksel dirence ve görünür bölgede yaklaşık %80 - %90 optik geçirgenliğe sahip yani oldukça saydam olduğundan saydam iletken malzeme olarak oldukça ilgi görmektedir [18,75,95-97]. Ayrıca UV ışınımı absorbe ederek bant geçişlerini gerçekleştirir [19,98]. ZnO'nun en önemli avantajlarından biri geniş bant aralıklı diğer malzemelere nazaran 60 eV kadarlık büyük eksiton bağlanma enerjisine sahip olmasıdır. Bu sayede oda sıcaklığı ve hatta üstündeki sıcaklıklarda optik

uygulamalar için eksitonik davranışı verimli yapar ve eksitonik yayılım yapmasına olanak verir [89,92,94]. Kırılma indisi 1.95-2.1 arasında değişmekte ve serbest taşıyıcı yoğunluğu $5 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$, mobilitesi ise $180 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ civarındadır [68,76,95,96]. Katkısız ZnO yapılar uzun vadede kararsız elektriksel özelliklere sahiptirler. Bu kararsızlığın nedeni, oksijenin kimyasal olarak adsorbsiyon olması ve sonrada desorbsiyon olmasıyla ZnO yapının yüzey iletkenliğinde değişimin meydana gelmesidir [18]. Parçacık radyasyonuna bilinen en dayanıklı malzemelerden olması da önemli bir özelliğidir [92]. ZnO nano yapıları malzemeler tek kristal, ince filmleri ise poli kristal özelliğindedir ve tek kristal nano yapıların ince filmlere göre üstün elektriksel özelliklerine sahip olduğu gözlenmiştir. İnce film ZnO yapıların elektrik alan etkili mobiliteleri $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ iken nano yapıları ZnO malzemelerin ise $80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olduğu gözlenmiştir [99].

Yüksek saflıktaki yarıiletken malzemelerde, ideal olarak fonon-fonon saçılması Debye sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda T^{-1} ile orantılıdır. ZnO’da bulunan nokta kusurlar ısısal iletkenliği etkiler. Tamamen katılaştırılmış (sinterlenmiş) ZnO malzemenin ısısal iletkenliği oda sıcaklığından 1000°C ’ye kadar Şekil 2.11’ de görülmektedir. Baskın saçılma mekanizmasının dirençli fonon-fonon saçılması olduğu görülmüştür [100].



Şekil 2.11. Katı ZnO’ nun oda sıcaklığından 1000°C ’ ye kadar ısıtılmasıyla ısısal iletkenliği değişimi [100]

ZnO yapılarında önemli bir özellik de piezoelektriklik. Bu özellik ZnO yapıda O ve Zn atomlarının birbirleriyle dörtlü bağlarla tetrahedral yapıda bağlandığı kristal yapısından kaynaklanır. Basınç yokken negatif yüklerin çekim merkezine pozitif yüklerin çekim merkezi karşılık gelirken, kristal üzerine dışarıdan uygulanan herhangi bir kuvvet ya da örgü bozuklukları nedeniyle pozitif ve negatif yüklerin çekim merkezlerinde yer değiştirme olur. Bu yer değiştirme bölgesel bir dipol moment oluşturur ve sonuçta kristalde makroskobik bir dipol moment meydana gelir. Piezoelektriklik tüm ZnO malzemelerde bulunan doğal bir özelliktir ve diğer tetrahedral yapıda bağlanmış yarıiletkenlere göre daha yüksek piezoelektrik özelliğe sahiptir [101].

Elektriksel ve kimyasal olarak aktif olan metal oksit malzeme yüzeyindeki oksijen boşlukları n-tipi (donör) durumundadır ve iletkenliğe oldukça katkıda bulunurlar. Yük alma eğiliminde ki NO_2 ve O_2 gibi moleküller bu oksijen boşluklarını doldurmaya başlayınca iletim bandındaki elektronlar azalır ve iletkenlik düşmeye başlar. CO_2 ve H_2 gibi moleküllerin yüzeyde bulunan oksijenle reaksiyonu sonucu oksijeni yüzeyden koparırlar ve dolayısıyla bu etkileşim iletkenliği artırır. Metal oksit gaz sensörleri çoğunlukla bu prensiple çalışır. ZnO gaz sensörlerinin H_2 , NH_3 , CO, alkol algılamada kullanılabilirliği çalışmalarla ispatlanmıştır. Ayrıca ZnO nano yapıların, ince film olanlara göre daha yüksek yüzey hacim oranına sahip olduğundan kimyasal algılama özelliği daha yüksektir [102]. ZnO yapılar sadece gazların algılanması için değil, nem ve biyolojik yapıların algılanmasında da kullanılabilir [103]. ZnO, aynı zamanda amfoterik bir bileşiktir. Hem organik ve inorganik asitlerle reaksiyona girer, hem de alkaliler ve amonyak çözeltisi içerisinde çözünmesi ile çinko asetat oluşur. Fakat suda çözünmez.

Saf ZnO oda sıcaklığında beyaz renktedir fakat, kristal yapısındaki boşluklardan dolayı, ısıtıldığında farklı sıcaklıklarda sarı, yeşil, kahverengi ve kırmızı renkleri alabilir [18]. Yoğunluğu $5.61\text{-}5.68 \text{ g/cm}^3$ civarında olan ZnO'nun erime sıcaklığı 1975°C civarındadır [18,59]. Isıl iletkenliği $25.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve ısı kapasitesi (sığası) 25°C 'de $40.26 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'den 1000°C 'de $54.95 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'e kadar sıcaklık arttıkça artar [18].

2.5. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri

2.5.1. Yarıiletkenlerde Elektriksel İletkenlik ve Mobilité

Yarıiletken malzemelerde elektriksel iletim, iletkenlik bandındaki negatif yüklü serbest elektronlar ile valans bandındaki pozitif yüklü holler tarafından gerçekleşir. Bu malzemelerde toplam akım yoğunluğu yük yoğunlukları ile hızlarının çarpımından bulunur. O halde bir yarıiletkene $\vec{E}$ elektrik alan uygulanırsa toplam akım yoğunluğu;

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_e + \mathbf{J}_h = q_e \cdot n \cdot \mathbf{v}_e + q_h \cdot p \cdot \mathbf{v}_h \quad (2.22)$$

$$\mathbf{J} = -e \cdot n \cdot \mathbf{v}_e + e \cdot p \cdot \mathbf{v}_h \quad (2.23)$$

bağıntısıyla bulunur. Bu bağıntıda;

-e, e: elektron ve holün yükleri

n, p: elektron ve holün yoğunlukları

$\mathbf{v}_e$, $\mathbf{v}_h$: elektron ve holün hızlarıdır.

$\vec{E}$ elektrik alan uygulanan bir yarıiletken malzemede taşıyıcıların hareket yönleri elektron için elektrik alanla ters yönde ve holler için ise elektrik alanla aynı yönde olacaktır.

Elektrik alan varlığında, elektron ve hollerin yarıiletken içerisindeki hızları elektrik alanla orantılı olarak değişir ve bu orantı sabitine Mobilité (μ) denir. Başka bir ifadeyle birim elektrik alanda yük taşıyıcılarının hızına Mobilité denir. Bir yarıiletkende $\vec{E}$ elektrik alanı varlığında elektron ve hollerin mobiliteleri,

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \quad (2.24)$$

$$\mu_h = \frac{v_h}{E} \quad (2.25)$$

şeklindedir. Toplam mobilité μ ise bunların toplamı olacaktır.

$$\mu = \mu_e + \mu_h = \frac{v_e}{E} + \frac{v_h}{E} \quad (2.26)$$

Mobilite yarıiletken malzemenin cinsine, saflığına ve sıcaklığa bağlıdır. Yarıiletkende bulunan iyonlaşmış katkı atomları ve fononların varlığı çarpışma sayısını artıracığından serbest yüklerin ortalama serbest yollarını küçültür. Böylece mobilite değeri azalır.

$\vec{E}$ elektrik alanı etkisindeki yarıiletken için verdiğimiz denklem 2.23' deki $\vec{J}$ toplam akım yoğunluğu ifadesinde sürüklenme hızlarının yerine, mobilite denklemlerinden elde edeceğimiz v_e ve v_h ifadelerini yazarsak toplam akım yoğunluğu için

$$\vec{J} = e (n \cdot \mu_e + p \cdot \mu_h) \vec{E} \quad (2.27)$$

bağıntısı elde edilir.

Şimdi bu bilgiler ışığında elektriksel iletkenlik ifadesini bulalım. Elektriksel iletkenlik birim elektrik alan başına akım yoğunluğu şeklinde ifade edilir.

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2.28)$$

Bu denklemde denklem 2.27 toplam akım yoğunluğu $\vec{J}$ yerine yazılırsa yük taşıyıcılarının sağladığı toplam elektriksel iletkenlik elektronların iletkenliğe katkısı ile hollerin iletkenliğe katkısının toplamı olacaktır.

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e (n \cdot \mu_e + p \cdot \mu_h) \quad (2.29)$$

Bu ifadeden elektriksel iletkenliğin yük taşıyıcılarının yoğunluklarına ve mobilitelerine bağlı olduğu söylenir. Ayrıca bu denklemden, elektriksel iletkenliğe sıcaklığın etkisi, taşıyıcı yoğunluğu sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişeceğinden elektriksel iletkenlik de sıcaklıkla doğru orantılı olacaktır.

Katkısız yarıiletkenler için, değerlik bandındaki her bir boşluk ancak bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasıyla oluşacağından elektron yoğunluğu hol yoğunluğuna eşit olacaktır. $n = p = n_i$ olur. Böylece katkısız yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği

$$\sigma_i = en_i (\mu_e + \mu_h) \quad (2.30)$$

şeklinde olacaktır. Daha önce denklem 2.15 şeklinde elde edilen n_i taşıyıcı yük yoğunluğu ifadesi denklem 2.30'da yerine yazılıp gerekli düzenlemeler yapılırsa elektriksel iletkenlik

$$\sigma_i = 2e (\mu_e + \mu_h) \left[\frac{2\pi (m_e^* m_h^*)^{1/2} kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.31)$$

şeklini alır. Bu denklemdeki exponansiyel terim dışındaki terimler σ_{oi} ile gösterilirse katkısız yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik ifadesi

$$\sigma_i = \sigma_{oi} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.32)$$

olarak elde edilir. Buradaki σ_{oi} : yarıiletkenin yapısına bağlı bir sabittir. Katkılı yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği için bu ifade,

$$\sigma_k = \sigma_{ok} \cdot e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (2.33)$$

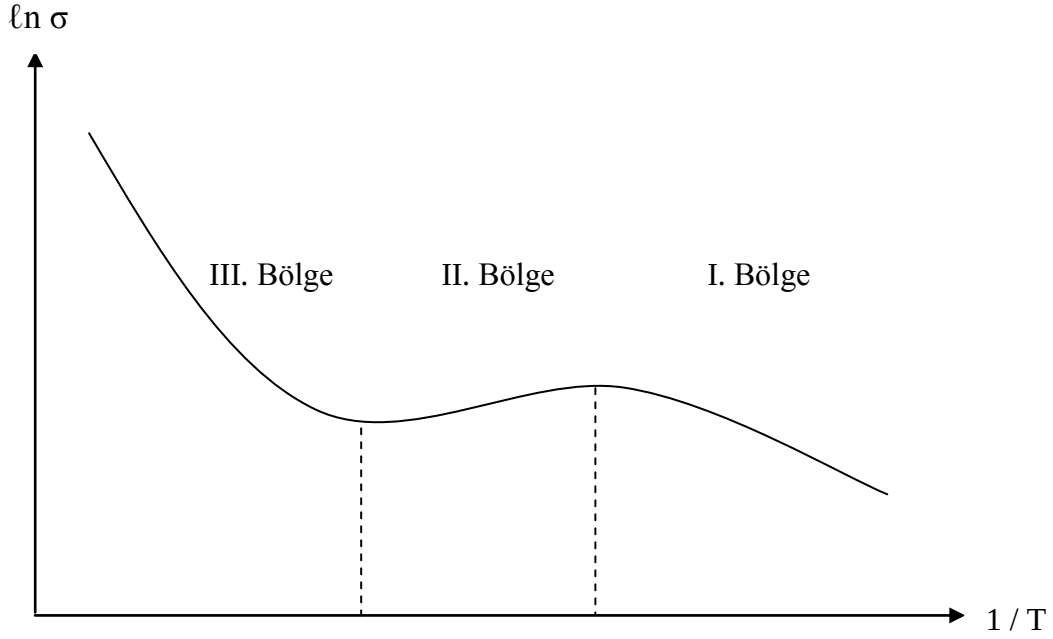
şeklinde olacaktır. Burada σ_{ok} : katkılı yarıiletkene bağlı bir sabit ve E_k : katkı atomlarının enerji seviyesidir.

Son olarak bir yarıiletken için toplam elektriksel iletkenlik ifadesi,

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_k \quad (2.34)$$

$$\sigma_T = \sigma_{oi} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} + \sigma_{ok} \cdot e^{-\frac{E_k}{kT}} \quad (2.35)$$

bağıntısıyla verilir. Sıcaklığa bağlı olarak herhangi bir terim ihmal edildiğinde, bu eşitlik hem E_g hem de E_k 'nin belirlenmesi için kullanılır. Yüksek sıcaklık bölgesinde denklemin sağ kısmında ilk terim etkili olur ve yarıiletken katkısız yarıiletken özelliğindedir. Düşük sıcaklıklarda ise ikinci terim etkili olur ve yarıiletken katkılı yarıiletken özelliğindedir. Yarıiletkenlerde iletkenliğin $1/T$ 'ye bağlılığı Şekil 2.12'de gösterilmektedir [23,41,42,104].



Şekil 2.12. Katkılı yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik ile $1/T$ arasındaki ilişki.

Şekil 2.12’ deki grafiğin yatay eksenini $1/T$ eksenini olduğundan yatay ekseninde sola doğru gidildikçe sıcaklık artar. Bu grafikte katkılı bir yarıiletkenin mutlak sıfır sıcaklığından itibaren sıcaklık artırılmaya başlanırsa yarıiletken n-tipi ise donör seviyelerinden iletim bandına elektronlar geçer veya valans bandından akseptör seviyesine elektronlar geçer. Böylece I. bölgede oluşan iletkenlik safsızlık (katkı) atomlarının oluşturduğu iletkenlik olacaktır. Bunun nedeni ise, donör seviyesinden iletim bandına elektron geçişi için gerekli olan enerji veya valans bandından akseptör seviyesine elektron geçişi için gerekli olan enerji değerinden (E_g yasak enerji aralığı) küçüktür. Bu nedenle malzemenin sıcaklığının artırılmasıyla verilmiş olan ısı enerjisi bu küçük enerji değerini karşılar. Sıcaklık artırılmaya devam edildiğinde donör seviyesinde elektron tükenir veya akseptör seviyesinde boşluklar dolduğundan elektron geçişi durur. II. bölge tükenmiş bölgedir. Bu seviyede artık iletkenlik artmaz. Bu nedenle tükenmiş bölgeye kadar olan sıcaklık değerlerinde sadece katkı atomları iletkenliği sağladığından grafiğin I. bölgesine katkılı bölge denir. Sıcaklık artırılmaya devam edilirse, bu defa malzemeye kazandırılan enerji valans bandından

iletkenlik bandına elektron geçişlerine yeterli olur, yani yasak enerji aralığı aşılabılır. Bu durumda, katkı atomlarının iletkenliğe bir etkisi kalmadığından III. bölgede iletkenlik, yarıiletkenin yapısal özelliği olan katkısız (has) iletkenlik şeklinde olacaktır [105,106].

Bu grafiğin katkılı bölgesinin eğiminden safsızlık atomlarının aktivasyon enerjisi ve has bölgenin eğiminden ise yarıiletkenin yasak enerji aralığı bulunabilir [42].

Katkılı yarıiletkenlerde E_a : katkı atomlarının enerji seviyesine Aktivasyon Enerjisi dersek,

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (2.36)$$

denkleminde her iki tarafın logaritması alınırsa

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (2.37)$$

ifadesinden $\ln \sigma$ 'nın $1/T$ 'ye karşı grafiğinde grafiğin bu bölgesindeki eğiminden E_a/k değeri bulunur.

2.5.2. Yarıiletkenlerin Özdirenci

Bir malzemenin özdirenci o malzemenin karakteristik bir özelliğidir. İletken malzemelerde özdirenç sıcaklık arttıkça artarken yarıiletkenlerde bunun tam tersi olarak özdirenç sıcaklık arttıkça azalır. Ayrıca katkısız yarıiletkenler için mutlak sıfır sıcaklıkta özdirenç çok yüksektir ve mutlak sıfırda katkısız yarıiletkenler mükemmel yalıtkan özellik gösterirler diyebiliriz.

Katkısız yarıiletkenin özdirenci, sıcaklık arttıkça exponansiyel olarak azalır. Yarıiletkenlerin özdirenci;

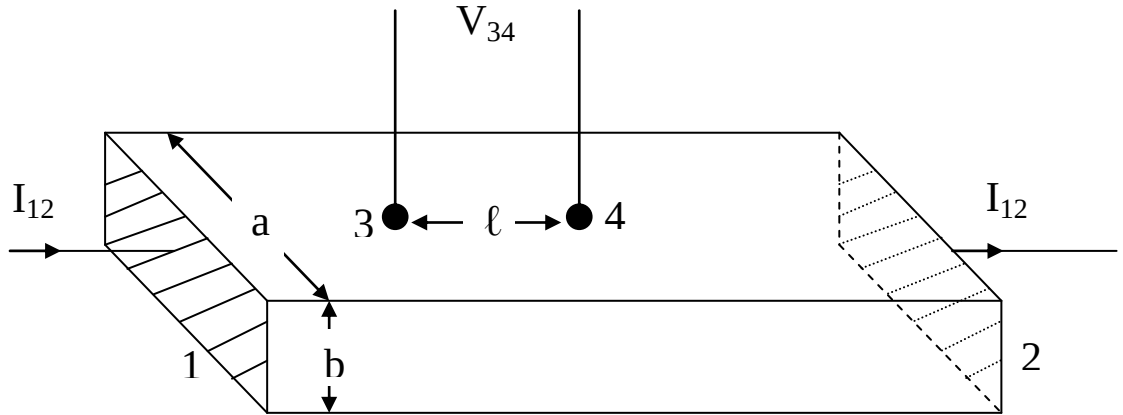
$$\rho = A \cdot e^{\frac{E_g}{kT}} \quad (2.38)$$

ile bulunabilir. Burada E_g yarıiletkenin yasak enerji aralığı, k :Boltzmann sabiti, T :mutlak sıcaklık ve A :bir sabittir [43].

Yarıiletkenin elektriksel özellikleri akım-voltaj (I-V) karakteristiğinden bulunabilir. Metal-yarıiletken-metal kontaklar oluşturularak yarıiletken malzemenin akım-voltaj değerleri güç kaynağı, ampermetre ve voltmetre yardımıyla elde edilebilir. Malzeme üzerinden akım geçerken, malzemenin belirli bir bölgesinde elektriksel potansiyel fark ölçülebilir. Yarıiletken bir malzemenin özdirenç ölçümleri bu yöntemin kullanıldığı üç farklı metotla yapılabilir. Bu metotlar 2-uçlu, 4-uçlu ve Van der Pauw metotlarıdır. 2-uçlu metotta malzemenin tam şeklinin belli olması gerekmesine karşın, 4-uçlu ve Van der Pauw metotlarında ise şekil önemli değildir [42,43].

2.5.2.1. İki Uçlu Metotla Özdirenç Ölçümü

İki uçlu metot yüksek özdirençli yarıiletkenlerin özdirençlerinin ya da elektriksel iletkenliklerinin bulunması için çokça kullanılmaktadır. Bu metotta düşük voltajla ölçümleri almak önemlidir.



Şekil 2.13. İki uçlu metotla özdirenç ölçüm düzeneği

Bu metotta düzgün dikdörtgen geometrili ve sabit kesit alanlı numuneler kullanılır. Şekil 2.13’ de gösterildiği gibi, numunenin 1 ve 2 yüzlerinde bulunan omik proplar kullanılarak numuneden I_{12} sabit akımı geçirilir ve numunenin şekildeki gibi üst yüzeyindeki 3 ve 4 ile gösterilen küçük alanlı ve birbirinden ℓ kadar uzakta bulunan omik uçlar arasında oluşan gerilim V_{34} voltmetre aracılığıyla ölçülür. Homojen numunenin özdirenci

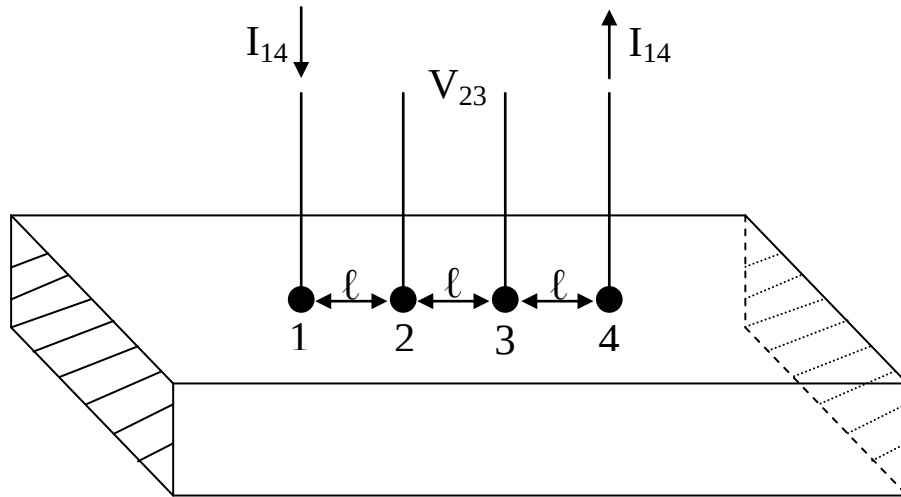
$$\rho = \frac{S}{\ell} \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (2.39)$$

bağıntısıyla hesaplanır. Burada S: numunenin geçen I_{12} akımına dik olan kesitin alanıdır ve $S=a \cdot b$ ’ dir. Özdirenç birimi numune boyutları cm alınırsa $\Omega \cdot \text{cm}$ olacaktır.

Burada dikkat edilmesi gereken bir husus, uçların direncinin etkisini ortadan kaldırmak için yüksek iç dirençli voltmetreler kullanmaktır [43,107].

2.5.2.2. Dört Uçlu Metotla Özdirenç Ölçümü

Yarıiletkenlerin özdirençlerinin ölçümünde kullanılan diğer metot dört uçlu metottur. Numunenin şeklinin düzgünlüğüne ve uçların tam omik olmasına bu metotta gerek yoktur. Numunenin bir yüzeyinin düzlemsel olması ve bu yüzeyin boyutlarının uçlar sisteminin boyutlarından büyük olması yeterlidir.



Şekil 2.14. Dört uçlu metotla özdirenç ölçüm düzeneği

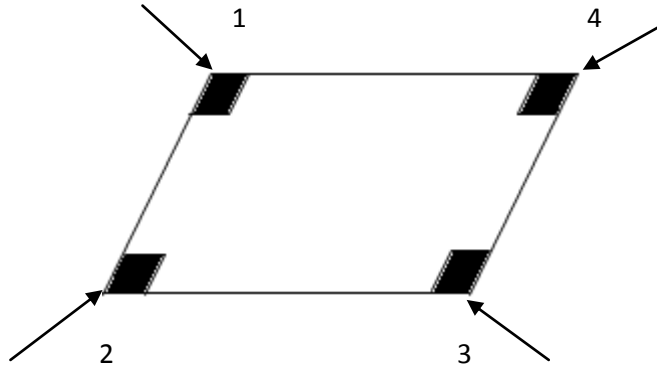
Küçük alanlı dört uç örneğin düzlemsel yüzeyine bir doğru boyunca yan yana yerleştirilir. Dış uçlar 1 ve 4’den güç kaynağı aracılığıyla I_{14} akımı geçirilir ve ortadaki 2 ve 3 uçları arasında oluşan gerilim farkı V_{23} ölçülür. Uçlar arası uzaklık eşit ve ℓ kadardır. Böylece numunenin özdirenci

$$\rho = 2\pi\ell \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (2.40)$$

bağıntısıyla hesaplanır. Yine bu metotta da sağlıklı sonuçlar alınması için voltmetrorenin iç direnci yüksek olmalıdır. Ayrıca örneğin ısınmaması için μA -mA boyutlarındaki küçük akımlarla çalışılır [43].

2.5.2.3. Van Der Pauw Metodu ile Özdirenç Ölçümü

Yarıiletkenlerin özdirençlerinin ölçümlelerinde kullanılan metotlardan üçüncüsü Van der Pauw metodunda, serbest biçimli düzlemsel plaka şeklindeki numuneler kullanılır. Bu metotta numunenin dört köşesinde omik uçlar vardır. Diğerlerinden farklı olarak bu metotta iki farklı ölçüm yapılır.



Şekil 2.15. Van der Pauw metodunda kullanılan numunedeki uçların konumu

İlk ölçümde Şekil 2.15’ de gösterildiği gibi 1 ve 4 uçlarından I_{14} akımı geçirilip 2 ve 3 uçları arasında bulunan yüksek iç dirence sahip voltmetre aracılığıyla, akım sonucu oluşan V_{23} gerilim farkı ölçülür ve denklem 2.41 kullanılarak R_1 direnci hesaplanır.

$$R_1 = \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (2.41)$$

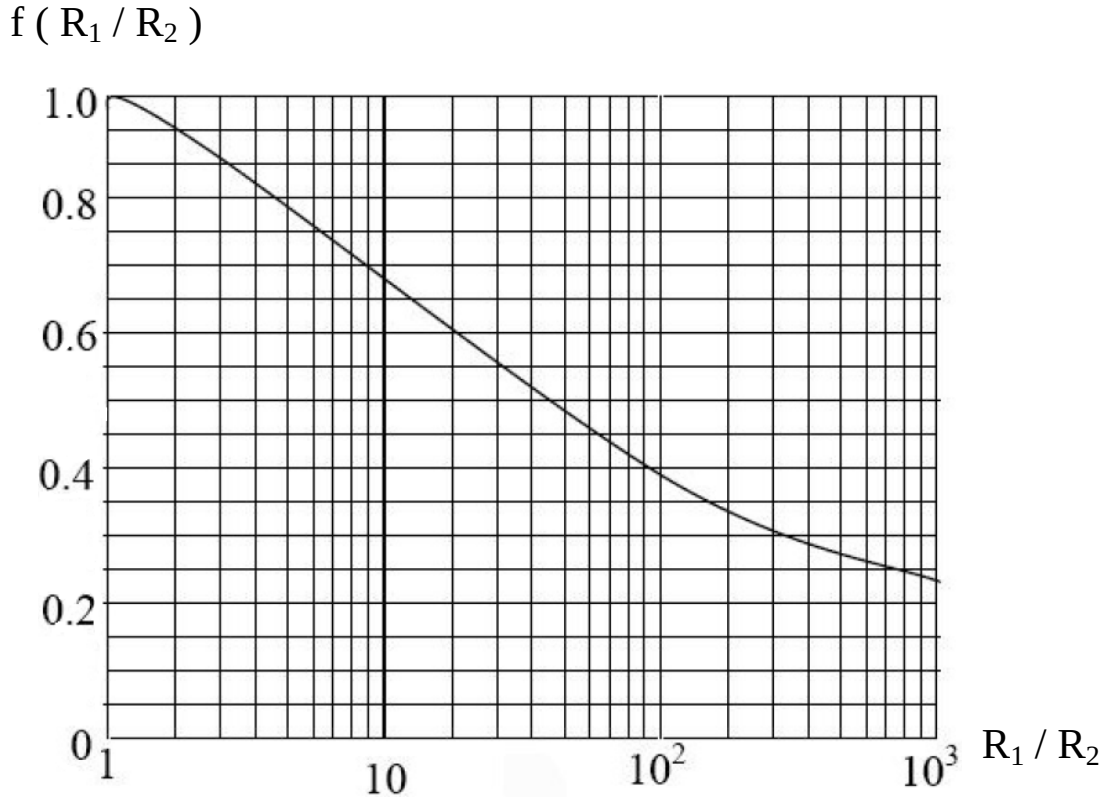
İkinci olarak bu defa, 1 ve 2 uçlarından I_{12} akımı geçirilip 3 ve 4 uçları arasındaki gerilim farkı V_{34} ölçülür ve bu defa da R_2 direnci

$$R_2 = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (2.42)$$

denklemleri ile hesaplanır. Bu iki direnç değeri aşağıdaki Van der Pauw denkleminde yerlerine konularak numunenin öz direnç değeri hesaplanır.

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right) \cdot f(R_1/R_2) \quad (2.43)$$

Burada d: numune kalınlığı, $f(R_1/R_2)$: düzeltme fonksiyonudur. f düzeltme fonksiyonu R_1/R_2 oranına bağlıdır ve bu ilişki Şekil 2.16' daki grafikte verilmektedir.



Şekil 2.16. $f(R_1/R_2)$ düzeltme fonksiyonunun R_1/R_2 oranına bağlılığı (69).

Bu metotta bulunan R_1/R_2 oranı $\pm\%10$ farklılıkla yaklaşık 1 olduğunda ölçümlerin doğruluğu güvenilirdir. Yine uçların numune yüzeyinde fazla yer kaplamayacak şekilde alanının küçük olması tercih edilmelidir [42,43,108,109].

2.6. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Günümüzde yarıiletkenlerin kullanımı ve teknolojiadaki uygulama alanları arttıkça, bu malzemelerin optik özelliklerinin incelenmesi de önem kazanmaktadır. Yarıiletkenlerin optiksel özellikleri incelenerek bant yapıları, malzeme içerisindeki elektronların ve hollerin davranışları hakkında bilgiler elde edilebilmektedir. Elektronların fotonlarla etkileşmesini incelemek yarıiletkenlerin uygulamaları ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir etkidir [52,107].

Bir yarıiletken üzerine foton gönderilirse; absorpsiyon (soğurma), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi optiksel olaylar fotonlarla atomların elektronları arasındaki etkileşimle meydana gelebilir [110,111].

Malzeme üzerine gönderilen fotonlar düşük enerjili, herhangi bir soğurulmayı sağlayabilecek enerjiye sahip değilse malzeme ya ışığı geçirir yani saydamdır ya da malzeme yüzeyi düzgünse ışığı yansıtır. Geçirgenlik (T) geçen ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranıdır. Yansıma (R) ise yüzeyden yansıyan ışığın şiddetinin gelen ışığın şiddetine oranıdır [110,112].

I_0 şiddetindeki bir ışık d kalınlığındaki bir yarıiletken malzeme üzerine gönderilirse, bu ışığın bir kısmı yarıiletkeni geçecek, bir kısmı yarıiletken tarafından soğurulacak ve bir kısmı da yansıtılacaktır. Sonuçta başka bir kayıp söz konusu olmayacağından yansıyan (I_R), soğrulan (I_A) ve geçen (I_T) ışık şiddetleri toplamı gelen ışığın şiddetine (I_0) eşit olacaktır.

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (2.44)$$

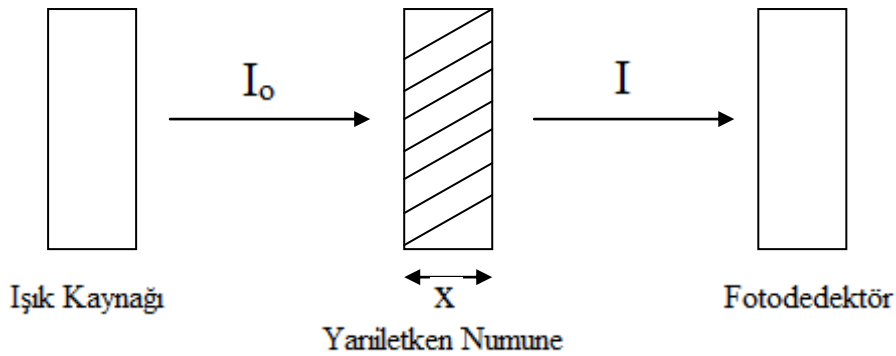
Bu ifadenin geçirgenlik (T), absorpsiyon (A) ve yansıma katsayısı (R) cinsinden ifadesinde toplamı 1 olmalıdır [52,113].

$$T + A + R = 1 \quad (2.45)$$

2.6.1. Soğurma (Absorpsiyon) Olayı

Bir malzeme üzerine düşürülen ışın demetinin malzeme yapısındaki elektriksel yüklerle etkileşmesi sonucunda demetin enerji kaybına uğraması Soğurma (Absorpsiyon) olayıdır. Bu kaybolan enerji malzemenin atomları tarafından kullanılır. Bu soğrulan her fotonun enerjisiyle bir yük taşıyıcı bulunduğu enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılır [112,114].

Her malzeme diğer malzemelerden farklı dalga boylarındaki ışınları soğuracağından, soğurma spektrumları malzeme için karakteristik bir özelliktir. Optik soğurma spektrumları yardımıyla yarıiletkenlerin özellikle bant yapısı ve yasak enerji aralıkları hakkında bilgi elde edilebilir. Ayrıca malzemenin geçirgenlik, soğurma katsayısı, yansıtma katsayısı, kırılma indisi, dielektrik sabiti gibi optik özellikleri hakkında bilgi edinilebilir [52,112].



Şekil 2.17. Yarıiletkenlerde ışık soğurmasını ölçmek için şematik diyagram

Şekil 2.17' de görüldüğü gibi x kalınlıklı bir malzeme üzerine I_0 şiddetindeki bir elektromanyetik dalga gönderilirse, malzemedan I şiddetinde elektromanyetik dalga geçecektir. Bu soğurma olayı

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (2.46)$$

denklemleri ile ifade edilir. Denklemlerden anlaşılacağı üzere α lineer soğurma katsayısı malzemenin yapısına ve elektromanyetik dalganın dalga boyuna bağlıdır. Lineer soğurma katsayısı ile malzemeden geçen ışık şiddeti ters orantılıdır [112,114].

Yarıiletken malzemelerde soğrulma dört şekilde meydana gelir. Temel soğrulma, eksitonlar tarafından soğrulma, yük taşıyıcıları tarafından soğrulma ve katkı atomları tarafından soğrulma bu farklı soğrulma olaylarıdır.

Fotonun soğrulması sonucu valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkıyorsa bu olay Temel Soğrulmadır.

İkinci soğrulma olayında yasak enerji aralığında bulunan eksitonlar fotonları soğurarak iletkenlik bandına geçerler. Bu durumun oluşması için soğrulan fotonun sahip olması gereken enerji

$$h\nu \geq E_g - E_{eks} \quad (2.47)$$

olmalıdır. $E_g - E_{eks}$ eksitonun bulunduğu seviye ile iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığıdır. E_{eks} : eksitonun bağlanma enerjisidir. Eksiton, birbirlerini coulomb kuvvetiyle çeken ve birbirleri etrafında dönen, bağlı elektron-hol çiftidir.

Üçüncü soğrulma serbest yük taşıyıcıları tarafından soğrulmadır. Yasak enerji aralığından daha küçük enerjili fotonların valans bandındaki holler veya iletkenlik bandındaki elektronlar tarafından soğrularak uyarılmalarıdır. Bu elektronlar ve holler foton soğrulması sonucu bulundukları bantta daha yüksek enerji seviyelerine çıkarlar fakat bantlar arası geçiş meydana gelmez.

Son soğrulmada katkı atomları fotonlarla uyarılır. Katkılı yarıiletkenlerde gelen fotonun enerjisi yasak enerji aralığından küçükse bu foton katkı durumuna göre donör veya akseptör atomları tarafından soğrulabilir. Soğrulan fotonun enerjisi safsızlığın iyonizasyon enerjisinden yani donör-iletim bandı veya akseptör-valans bandı arası geçiş için gerekli enerjiden küçük olmamalıdır [76,112].

2.6.2. Temel Soğurma:

Valans bandında bulunan elektronların iletkenlik bandına termal yollarla uyarılabileceğinden bahsetmiştik. Bu olayın gerçekleşmesi için elektronlar optik yollarla da uyarılabilir. Yarıiletkenler için önemli bir parametre olan yasak enerji aralığı, optik metotla temel soğurma spektrumundan faydalanılarak bulunabilir.

Yarıiletken üzerine en az yasak enerji aralığı kadar enerjiye sahip bir foton gönderilirse, valans bandındaki elektron bu fotonu soğurur ve soğurma sonucu kazandığı enerjiyle valans bandından iletkenlik bandına geçiş yapar. Yani bu olayda temel şart fotonun enerjisinin yasak enerji aralığı değerine eşit veya daha büyük olmasıdır. Bu olay banttan banda geçişi temsil eder. Bu geçiş sonucunda valans bandında, elektronun ayrılmış olduğu yerde bir hol oluşur. Bu geçiş, gönderilen fotonların sayısının artışıyla elektronların sayısını artıracığından, iletkenlik artırıldığı için bu işlem fotoiletkenlik olarak da adlandırılabilir [76,111,112].

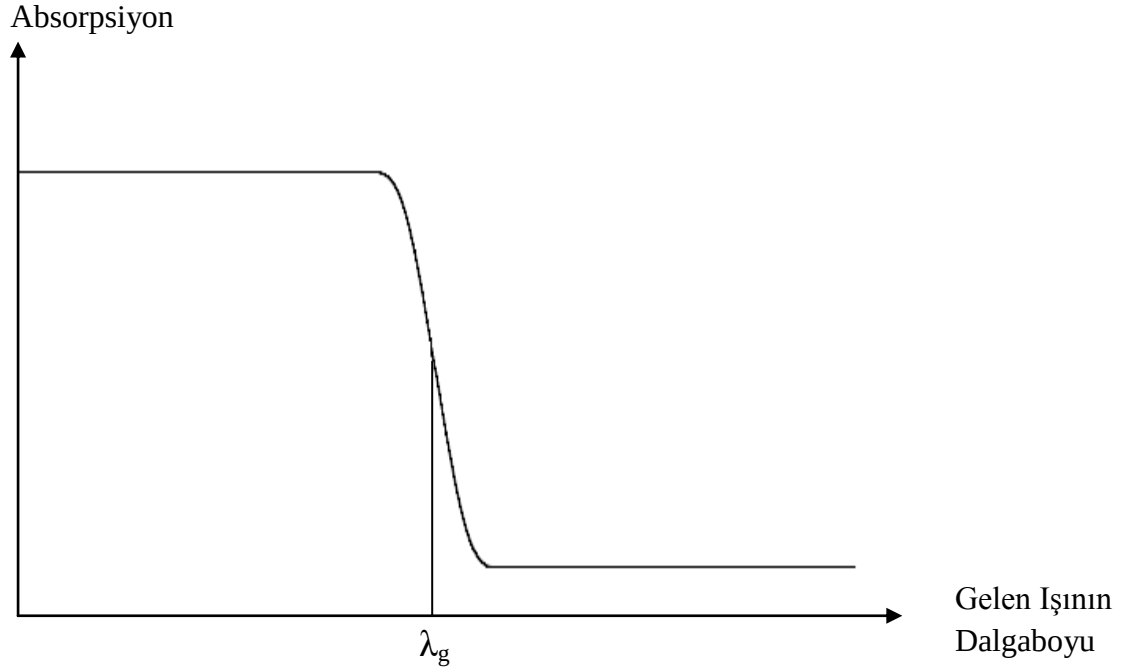
Gelen fotonun enerjisinin E_g yasak enerji aralığından büyük olması gerektiği şartını formül olarak yazarsak ve fotonun enerjisini frekans ve dalga boyu cinsinden ayrı ayrı ifade edersek gelen fotonun frekansının ve dalga boyunun sahip olması gereken değerlerin aralığını bulabiliriz.

$$h\nu \geq E_g \quad (2.48)$$

$$\nu \geq \frac{E_g}{h} \quad (2.49)$$

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_g} \quad (2.50)$$

Bu denklemler temel soğurma olayının gerçekleşebilmesi için gelen fotonun enerjisinin ve frekansının sahip olması gereken minimum değerlerini, ayrıca gelen fotonun dalga boyunun da maksimum değerini göstermektedir. Enerji, frekans ve dalga boyu için tanımlanan bu sınır değerlerine soğurma sınırı denir. Bu ifadelerde h : Planck sabitini ve c : ışık hızını temsil etmektedir. Yani yarıiletkenler düşük frekanslı ve yüksek dalga boylu ışınları soğuramazlar. Çünkü bu ışınların enerjisi elektronun valans bandından iletkenlik bandına uyarılması için yeterli değildir.



Şekil 2.18. Yarıiletkenlerin temel soğurma spektrumu

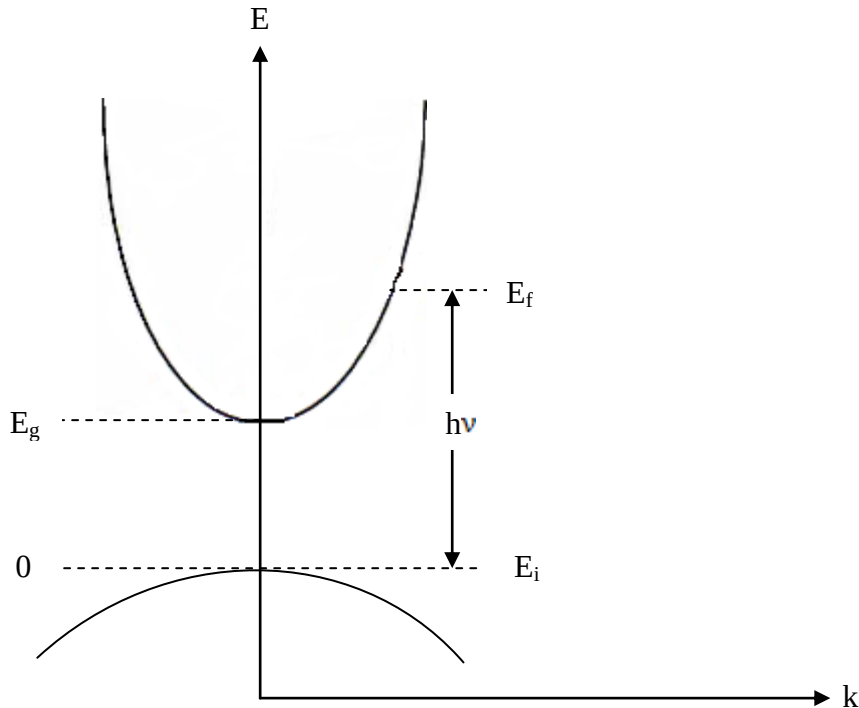
Şekil 2.18’ de gösterilen grafik absorpsiyonun (soğurmanın) gelen ışının dalga boyuna göre grafiğini göstermektedir. Temel soğurma kendini şekilden görüleceği gibi soğurma spektrumundaki hızlı artış ile gösterir ve yarıiletkenin yasak enerji aralığının bulunmasında kullanılır. Yarıiletken λ_g dalga boyundan büyük dalga boylarında yani yasak enerji aralığından küçük enerjilerde soğurma yapmamış ve geçirgen özellik göstermiştir. Fakat λ_g dalga boyundan daha küçük dalga boylarında yani büyük enerjilerde ise iyi bir soğurucu olarak görülmektedir. Soğurmanın keskin şekilde artış gösterdiği bu kritik λ_g dalga boyu sınırına Soğurma Sınırı ve grafikteki bu bölgeye ise Soğurma Bölgesi denir. Soğurmanın maksimuma ulaştığı noktadan sonra λ_g değerinin küçültülmesi yani gelen ışının enerjisinin artırılması foton sayısını artıramayacağından ve böylece geçiş yapan elektron sayısı değişmeyeceğinden soğurma grafikten de görüldüğü gibi sabit kalacaktır [112,115].

Yarıiletkenler enerji bant yapılarına göre iki gruba ayrılırlar. İlk grup genellikle iletkenlik bandındaki en düşük (k_{min}) ve valans bandındaki en yüksek (k_{max}) enerji seviyeleri aynı, ikinci grup ise farklı k dalga vektörüne sahip olanları içerir. Birinci grupta temel soğurmaya neden olan geçişler basittir ve fonon içermedikleri için doğrudan (direkt)

geçişler olarak adlandırılırlarken, ikinci grupta geçişler daha karmaşık olup fonon içerdikleri için dolaylı (endirekt) geçişler olarak adlandırılırlar [116]. Her iki geçişte de elektronlar valans bandından iletkenlik bandına geçerler fakat geçiş esnasındaki kullanılan yollar değişir.

2.6.2.1. Doğrudan Geçişler

Bir yarıiletkende foton soğrulması sırasında elektronun momentumunun korunması gerekir. Doğrudan geçişler sırasında valans bandından iletkenlik bandına geçen elektronun momentumunda değişiklik olmaz. CdS, ZnS, GaAs, InSb, InAs, InP, GaSb, PbS, CdSe, CdTe, Cu₂O ve ZnO gibi doğrudan geçiş bant yapısına sahip yarıiletkenlerde iletkenlik bandının alt sınırı ile valans bandının üst sınırı enerji-momentum uzayında aynı k dalga vektörü değerine sahiptir ($\Delta k=0$). Bu malzemelerde valans bandındaki elektron iletim bandına geçmek için yasak enerji aralığı kadar veya daha büyük enerjili bir fotonu soğurur ve k değerinde bir değişiklik olmadan doğrudan geçişi gerçekleştirir [41,42,112]. Dolayısıyla doğrudan geçişlerde hem momentum hem de enerji korunur. Bu olay Şekil 2.19’da gösterilmektedir.



Şekil 2.19. Yarıiletkenlerde doğrudan bant geçişi

Şekilden görüleceği gibi E_i yarıiletkenin ilk durumdaki enerji seviyesi ve E_f ise son durumdaki enerji seviyesini göstermektedir.

$$E_f = h\nu - E_i \quad (2.51)$$

Parabolik bantlarda son durum enerjisi;

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.52)$$

ve ilk durum enerjisi

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2.53)$$

ile verilir. Burada m_e^* elektronun etkin kütlesi ve m_h^* holün etkin kütlesidir.

Denklem 2.52 ve 2.53' ü denklem 2.51'de yerine yazıp denklemi düzenlersek

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.54)$$

bağıntısı bulunur. Doğrudan geçişlerde eksiton oluşumu ve elektron-hol etkileşimini dikkate almazsak α soğurma katsayısı ile foton enerjisi arasında

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^n \quad (2.55)$$

eşitliği vardır. Burada A^* bir sabittir ve yaklaşık olarak

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* \cdot m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{n_0 c \hbar^2 m_e^*} \quad (2.56)$$

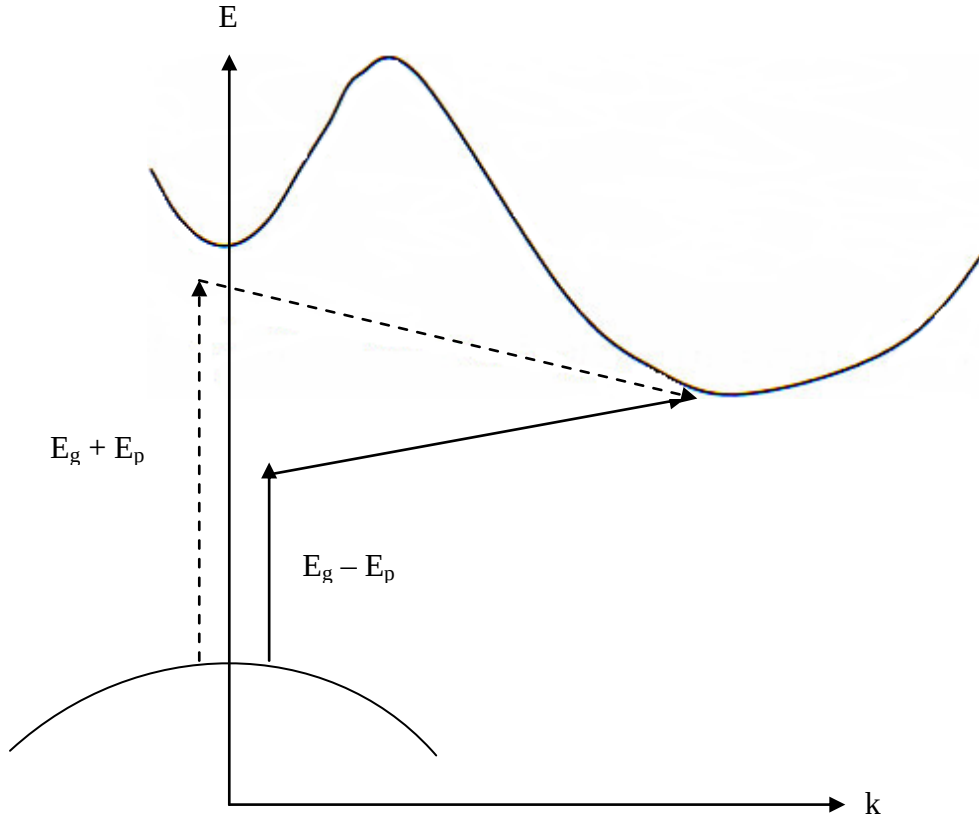
ifadesi ile verilir. Doğrudan bant geçişlerinde temel soğurma eğrisine göre soğurma katsayısı α ile $h\nu$ foton enerjisi arasındaki bağıntı

$$\alpha_{hv} \approx (hv - E_g)^n \quad (2.57)$$

şeklinde de verilebilir. Bu denklemde n , $1/2$ olduğunda izinli doğrudan geçişleri ve $3/2$ olduğunda ise yasaklı doğrudan geçişleri sağlayan bir sabittir. Bu denklemde ayrıca α_{hv} 'yi sıfır yapan değerde yarıiletkenin yasak enerji aralığı bulunur [112,117].

2.6.2.2. Dolaylı Geçişler

Şekil 2.20'de gösterildiği gibi; bir yarıiletkende iletkenlik bandın minimumu ile valans bandın maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k dalga vektörü değerine sahip değilse ($\Delta k \neq 0$) bu durumda geçişler dolaylı geçişler olarak adlandırılır. Bant geçişlerinde enerji ve momentumun korunması gerektiğini söylemiştik. Dolaylı geçişlerde enerji korunduğu halde momentum korunmadığından geçişin olabilmesi için ortamdan bir fonon soğrulması veya ortama bir fonon salınması (emisyonu) gereklidir. Ancak bu şekilde momentum korunumu sağlanabilir. Çünkü gelen foton momentumu çok küçük olmasından dolayı bu momentum korunumunu sağlayamaz.



Şekil 2.20. Yarıiletkenlerde dolaylı bant geçişi

Böyle bir geçiş Şekil 2.20' de gösterildiği gibi iki basamakta olacaktır. Valans bandındaki bir elektron iletim bandına geçebilmek için enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığı değeri kadar veya daha büyük olan bir foton soğurur ve ardından momentum korunumu için gerekli momentumu sağlayabilecek bir fonon soğurur veya salar.

Dolaylı bant geçişlerinde foton soğurma ve fonon soğurma veya salınımı için enerji korunumu ifadesi ν frekansına sahip bir foton için

$$h\nu = E_f - E_i - E_p \quad (\text{fonon soğurulması durumunda}) \quad (2.58)$$

$$h\nu = E_f - E_i + E_p \quad (\text{fonon salınımı durumunda}) \quad (2.59)$$

ifadeleriyle verilir. Burada E_p salınan veya soğrulan fononun enerjisidir.

Fonon soğurulmasının gerçekleştiği dolaylı geçişler için soğurma katsayısı $h\nu > (E_g - E_p)$ olmak üzere,

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{e^{\left[\frac{E_p}{kT}\right]} - 1} \quad (2.60)$$

fonon salınımının gerçekleştiği dolaylı geçişler için soğurma katsayısı $h\nu > (E_g + E_p)$ olmak üzere

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^n}{1 - e^{\left[-\frac{E_p}{kT}\right]}} \quad (2.61)$$

şeklinde verilir. Eğer dolaylı geçiş sırasında hem fonon soğurulması ve hem de fonon salınımı birlikte gerçekleşirse soğurma katsayısı α ile ν arası bağıntı

$$\alpha h\nu \approx \frac{(h\nu - E_g + E_p)^n}{e^{\left[\frac{E_p}{kT}\right]} - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^n}{1 - e^{\left[-\frac{E_p}{kT}\right]}} \quad (2.62)$$

ile verilir. Burada $n=2$ veya 3 değerlerini alabilen bir sabit olup $n=2$ izinli dolaylı geçişleri ve $n=3$ yasaklı dolaylı geçişleri göstermektedir. Yani bu ifadenin sağ tarafındaki ilk terim

fonon soğrulmasını ikinci terim ise fonon salınımını ifade etmektedir. Ayrıca A terimi doğrudan bant geçişlerindeki A^* gibi bir sabittir [112,115,117,118].

2.6.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıkları

Yarıiletkenlerin E_g yasak enerji aralıkları iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi ($\ln \sigma - \frac{1}{T}$) grafiği ve optik soğurma (Şekil 2.21) metotlarıyla bulunur. Önceleri yasak enerji aralığının bulunması için iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi yöntemi kullanılırken, günümüzde ise ağırlıklı olarak optik soğurma metodu kullanılmaktadır.

İletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı yönteminde katkısız yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği denklemi kullanılır.

$$\sigma_i = \sigma_{oi} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.63)$$

Bu denklemde σ_{oi} bir sabittir. Buradan elektron konsantrasyonu sıcaklıkla exponansiyel olarak artar. Bu denklemin her iki tarafının logaritması alınırsa

$$\log \sigma_i = \log \sigma_{oi} - 0,217 \frac{E_g}{kT} \quad (2.64)$$

bağıntısı bulunur. Burada $\log \sigma_{oi}$ ihmal edilirse $\log \sigma_i$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğinin çizilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi $0,217(E_g / k)$ 'ya eşittir ve yasak enerji aralığı bulunur.

İkinci yöntem ise optik soğurma yöntemidir. Temel soğurma spektrumundan yasak enerji aralığı belirlenir. Soğurma katsayısı ile yasak enerji aralığı arasındaki bağıntı

$$\alpha(h\nu) \approx (h\nu - E_g)^n \quad (2.65)$$

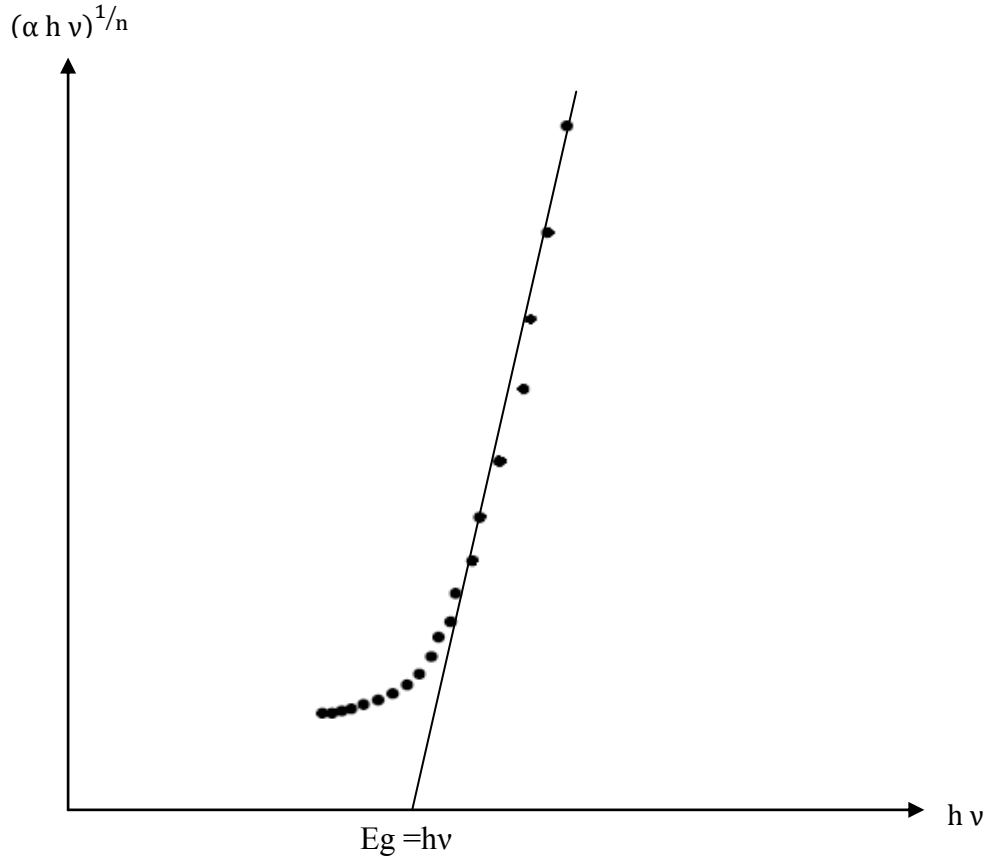
denklemini elde edilerek verilmiştir. Bu denklemden

$$(\alpha h\nu)^{1/n} \approx (h\nu - E_g) \quad (2.66)$$

bulunur. Bu bağıntıyla yarıiletken malzemenin bant geçiş türü ve yasak enerji aralık değeri bulunabilir.

Önce bant geçiş türünü belirleyelim. $n=1/2$ olduğunda doğrudan izinli geçişler, $n=2$ olduğunda ise dolaylı izinli geçişlerdi.

Bu iki n değeri denklemde ayrı ayrı yerine konularak doğrudan izinli geçiş için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği ve dolaylı izinli geçişler için $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği ayrı ayrı çizilir. Hangi grafikte daha doğrusal bir bölge elde ediliyorsa geçiş türü odur. Geçiş türünü tespit ettikten sonra o grafiğin Şekil 2.21' deki gibi lineer kısmına teğet çizilerek $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ ekseninde teğetin $h\nu$ eksenini kestiği değer yasak enerji aralığıdır [112,118,119].

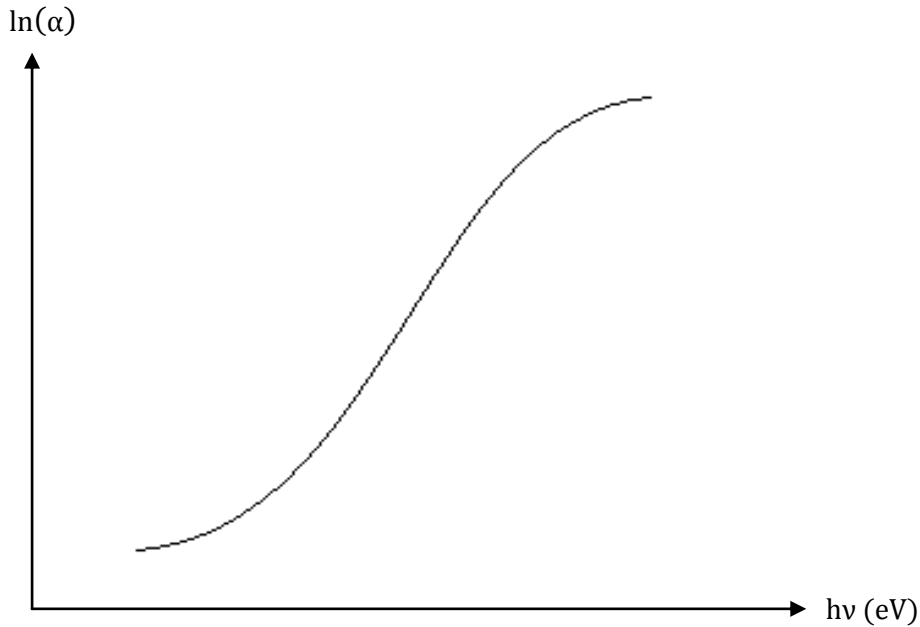


Şekil 2.21. Bir yarıiletken için çizilen $(\alpha h\nu)^{1/n} - h\nu$ grafiğinden yasak enerji aralığının bulunması

Bazı çalışmalarda $(\alpha h\nu)^n$ 'in $h\nu$ 'ye karşı grafiği çizilip burada $n=2$ için doğrudan geçiş ve $n=1/2$ için dolaylı geçiş kabulü yapılmıştır. Fakat sonuç olarak ikisi de aynı yasak enerji aralığını vermektedir.

2.6.4. Bant Kuyrukları Arasındaki Geçişler (Urbach Kuralı)

Parabolik bantlar arasında momentum korunumlu geçişler soğurma sınırında oluşur. Genellikle soğurma sınırı yarı logaritmik olarak Şekil 2.22' deki gibi çizilir. Doğrudan geçiş durumunda, yasak enerji aralığının altındaki değerlerde küçük enerjiye sahip fotonlarda soğurma beklenmez. Fakat yarıiletkenin optik soğurması, yasak enerji aralığı değerinde düzgün ve çok hızlı şekilde artmaz. Yani optik soğurma spektrumu normal olması gereken sınırın yakınlarında başlar. Bunun sebebi bant kuyrukları olarak adlandırılabilen bantlardaki sarkmalardır. Bu bant kuyrukları kristal veya amorf yapılarda bulunabilir. Yarıiletken malzemedeki safsızlıklar, kusurlar ve yapıdaki düzensizlik bu durumun nedeni olabilir. Bu şekilde enerji seviyeleri bant aralığına doğru sarkabilirler. Bu durumda soğurma sınırı şekildeki gibi, direk değil kademeli olarak meydana gelir.



Şekil 2.22. $\ln(\alpha)$ 'nın $h\nu$ 'ye karşı grafiğinde soğurma sınırının yarı logaritmik şekli

Soğurma sınırı yakınlarında bir banttan bant kuyruğu seviyesine olan optiksel geçişler üstel olarak değişen soğurma katsayısı

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)} \quad (2.67)$$

şeklinde ifade edilir ve Urbach Kuralı olarak bilinir. Burada α_0 bir sabittir. E_0 ise Urbach Enerjisidir. Urbach enerjisi E_0

$$E_0 = \left[\frac{d(\ln \alpha)}{d(h\nu)} \right]^{-1} \quad (2.68)$$

soğurma sınırının yarı logaritmik çizimindeki eğim ile bulunur. E_0 enerji boyutundadır. Bu değer bant aralığındaki yerleşmiş seviyelerin genişliğini verir. Bir yarıiletken, kristalde veya amorf yapıda bant kuyukları enerji bant aralığında daralmalara ve böylece soğurma spektrumunda artmaya neden olur [112,116,120,121].

2.6.5. Yarıiletkenlerin Diğer Optik Özellikleri

Yarıiletken bir malzeme üzerine fotonlar gönderilirse fotonların ve malzemenin özelliklerine göre aralarındaki etkileşimde soğurma, yansıma, kırılma ve geçirme gibi farklı optik olaylar gerçekleşmektedir.

Gönderilen fotonlar elektronları iletim bandına çıkarabilecek enerjiye sahip değilse, fotonları soğurma olayı meydana gelmeyecek ve bu fotonlar için saydam özellik gösteren malzemeden ışın geçecektir. Bu olay geçirme olarak adlandırılır. Geçirgenlik T ile gösterilir. Burada malzeme ile fotonlar arasındaki diğer etkileşimler ihmal edilmiş ve genellemeye sadece temel soğurma olayı dikkate alınmıştır.

Yarıiletkenin soğurma katsayısı ile geçirgenlik arasında

$$\alpha = 2,303 \frac{\log\left(\frac{1}{T}\right)}{x} \quad (2.69)$$

bağıntısı vardır. Burada x malzeme kalınlığıdır [77,122,123]. Yarıiletken malzeme üzerine gönderilen fotonun soğurulması veya geçirilmesi fotonun enerjisine, yarıiletkenin yasak enerji aralığına ve malzemenin yapısına bağlıdır.

Geçirgenlik, malzemeyi geçen ışın şiddetinin malzemeye gelen ışın şiddetine oranıdır.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.70)$$

Geçirgenlik ve soğurma (A) arasındaki ilişki

$$A = -\log T \quad (2.71)$$

eşitliği ile verilir. Malzemenin soğurma spektrumundan

$$T = 10^{-A} \quad (2.72)$$

eşitliği aracılığıyla geçirgenlik bulunabilir ve dalga boyuna karşı grafiği çizilebilir.

Yüzeyi düz bir malzeme üzerine, enerjisi yasak enerji aralığından küçük fotonlar gönderilirse bu fotonların bir kısmı yüzeyden yansımaya uğrar. Yansıma, malzeme yüzeyinden yansıyan ışının şiddetinin malzeme yüzeyine gelen ışının şiddetine oranıdır. Yansıma R ile gösterilir [69,124].

O halde malzemeyi geçen ışının şiddeti, hem soğurma hem de yansıma dikkate alındığında

$$I = (1 - R)^2 \cdot I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (2.73)$$

denklemleri ile elde edilir.

Geçirgenlik, soğurma katsayısı ve yansıma katsayısı arasındaki ilişki

$$T = (1 - R)^2 \cdot e^{-A} \quad (2.74)$$

bağıntısı ile verilebilir. Bu eşitlikten faydalanarak yansıma katsayısı R

$$R = 1 - \sqrt{10^{-A} \cdot e^A} \quad (2.75)$$

bağıntısı ile elde edilir. Bu bağıntı ile soğurma ölçümünden faydalanarak yansımaya katsayısı R bulunabilir.

Ayrıca soğurma katsayısı α 'nın, yansımaya katsayısı R ve optiksel geçirgenlik T'ye bağıllığı

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (2.76)$$

bağıntısı ile verilir [123,125]. Burada t: numune kalınlığıdır.

Işının malzemeye diğer bir etkileşmesi de kırılma olayıdır. Malzeme üzerine dik doğrultuda gelmeyen ışın malzeme içerisinden geçerken kırılmaya uğrayabilir ve ışın yön değiştirebilir. Yarıiletkenler için kompleks kırılma indisi (n)

$$n^* = n + ik \quad (2.77)$$

denklemleri ile verilir. Burada kırılma indisinin gerçel kısmı

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (2.78)$$

kırılma indisi. Kırılma indisinin sanal kısmı ise k sönüm katsayısını verir ve

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (2.79)$$

denklemleri ile ifade edilir [68,121,123,126,127].

Yarıiletken bir malzemenin kırılma indisi dalga boyunun fonksiyonudur. Kırılma indisi ile malzemenin yansıtma özelliği orantılıdır. Yani kırılma indisi büyük olan malzemeler daha iyi yansıtma özelliğine sahiptirler. Ayrıca malzemenin kırılma indisi ile dielektrik sabiti arasında da ilişki vardır. Büyük atom numarası elektron sayısını ve dolayısıyla kutuplaşmayı artırır. Böylece fotonlar daha fazla etkilenecek fazla kırılmaya uğrarlar.

Kompleks dielektrik sabiti,

$$\varepsilon^* = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2.80)$$

denklemleri ile verilir. Dielektrik sabitinin gerçel kısmı

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.81)$$

ve sanal kısmı ise

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (2.82)$$

denklemleriyle verilir. Bir malzemenin R yansıma katsayısı, n kırılma indisi ve k sönüm katsayısı optik ölçümler aracılığıyla direkt olarak bulunabilir. Fakat dielektrik sabiti ε optik ölçümler ile direkt ölçülemez. Sadece diğerleriyle aralarında bağıntılar vardır. Dielektrik sabitiyle kırılma indisi arasında

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad (2.83)$$

bağıntısı vardır [41,69].

2.7. Sol-Jel Metodu

Sıvı içerisinde dağılan katı fazdaki maddelerin süspansiyon oluşturmuş haline *sol* denir. Yerçekimi kuvvetine karşı moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme-çekme kuvvetlerinin etkisinin baskın olduğu durumda sıvı içerisinde dağınık olarak bulunan katı maddeler dibe çökmez, askıda kalır. Çözelti içerisinde genişleyerek büyük boyutlara ulaşan sol artık *jel* halini almıştır. Jel içerisindeki katı maddenin sürekliliği, jelin esnek olmasını sağlamaktadır.

Ebelman'ın 1846 yılında tesadüfen hazırladığı karışımla keşfetmiş olduğu Sol-jel tekniği o dönemin bilim adamları tarafından fazla kabul görmemiş, fakat 1939 yılında Geffcken'in bu teknikle ince film hazırlaması sonucu yöntemin önemi ortaya çıkmıştır. Özellikle sol-jel tekniği 1950'li yıllardan itibaren çok kullanılan bir yöntem haline gelmiştir.

Sol-jel işlemi monolitler, filmler, fiberler ve nano boyutlu tozlar gibi birçok malzemelerin üretiminde kullanılır. Diğer ticari metotlarla karşılaştırıldığı zaman,

hammadde açısından ve üretim kapasitesi açısından, sol-jel metodu daha az miktarlara hitap etmektedir. Sol-jel metodu, optik uygulamalar, elektronik uygulamalar, koruyucu kaplamalar, membran yapımı, süper iletkenler, filtrasyon, yalıtım, ayırıştırma, antirefleksör, algılayıcı sensör uygulamaları gibi alanlarda yaygın olarak kullanılır.

Literatürde, ZnO nanoyapıların sentezlenmesinde VLS yöntemi en yaygın kullanılan yöntem olmasına rağmen, sol-jel tekniği bazı avantajları nedeniyle nanoyapı sentezlenmesinde VLS yöntemine güçlü bir alternatif olarak kullanılabilir. VLS yönteminde büyütme sürecinin çok kontrollü olamaması ve pek çok parametreye bağlı olmasının yanında üretim sürecinin yüksek sıcaklıklarda yapıyor olması elde edilecek nano yapıların üretiminin kontrol edilebilirliğini ve yinelenabilir olmasını sınırlamaktadır. Fakat sol-jel yönteminde üretim süreci yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında yapılmakta ve bu nedenle sentez sürecinde üretim parametrelerine müdahale etmek mümkündür. Bu müdahaleler nano yapıların istenilen yapısal ve fiziksel özelliklerde üretilmesine imkan sağlamaktadır.

Sol-jel tekniğinin diğer avantajları şöyle sıralanabilir:

- Düşük sıcaklıklarda saf ve homojen malzemeler üretilebilmektedir.
- Değişik geometrilere sahip cisimler bu metotla homojen olarak kaplanabilir.
- Kirliliğe neden olmaz.
- Kimyasallarla ilgili bir sorun yoksa sol-jel yöntemi tehlikesizdir.
- Malzemeler kolay bulunur.
- Kaplanan filmin mikro yapısı kolayca kontrol edilebilir.
- Bu yöntem ile gözenekli yapı elde edilebildiği için düşük kırma indisli filmler yapmak mümkündür.
- Çok katlı kaplama yapmak mümkündür.
- Enerji tasarrufu sağlanır.
- Üretim maliyeti düşüktür.

Sol-jel tekniği bu kadar avantajlı bir yöntem olmasının yanı sıra bazı dezavantajlara da sahiptir, bu dezavantajlar şöyle sıralanabilir:

- Kullanılan kimyasal malzemenin maliyeti yüksek olabilir.
- Sentezlenen yapıda karbon çözültisi kalabilir.

- Kullanılan kimyasal sağlığa zararlı olabilir.
- Yapıda küçük gözenekler kalabilir.
- Kaplama işlemi sırasında çok fazla malzeme kaybı olabilir.

Sol-jel tekniğinde kullanılan temel kimyasal bileşik metal alkoksitlerdir. Genel formülü $M(OR)_n$ olan metal alkoksitlerde O oksijeni, M metali, R herhangi bir alkil grubunu, n ise valans durumunu temsil etmektedir. Bu bileşenler, OR grubu sayesinde reaksiyon verirler ve bu grup değiştirilerek yapıları da değiştirilebilir.

Katalizörler bir kimyasal reaksiyona girip hiç etkilenmeden reaksiyondan çıkan, bu esnada kimyasal reaksiyonun hızını artıran maddelerdir. Sol-jel tekniğinde katalizör olarak asit ve bazlar kullanılır. Genel olarak sol-jel yönteminde organik asit olarak asetik asit, inorganik asit olarak ise nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit katalizör olarak kullanılmaktadır. Amonyum hidroksit, sodyum hidroksit, lityum hidroksit ise baz katalizör olarak kullanılan bileşiklerdendir.

Alkoller OH grubu ile bir alkil ya da başka bir molekülün birleşmesiyle oluşur. Sol-jel tekniğinde başlangıçta kullanılan alkoller, metal oksitlerle reaksiyona girerler. Alkollerin genel formülleri $C_nH_{2n+1}OH$ olup buradaki 'n' sayısı değiştirilerek farklı alkoller oluşturulabilir. Örneğin genel formülde n=1 ise metanol, n=2 ise etanol ve n=3 ise propanol elde edilir.

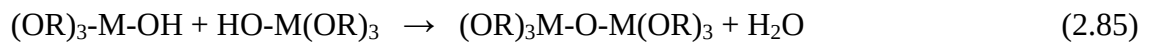
Sol-jel tekniği sırasında iki farklı tepkime gerçekleşir. Birincisi *hidroliz reaksiyonudur*. $M(OR)_n$ metal alkoksit, M; Si, Ti, Zn, Zr, Al vb. ve R; CH_4 , CH_3 , CH_2 vb. olmak üzere bu reaksiyon



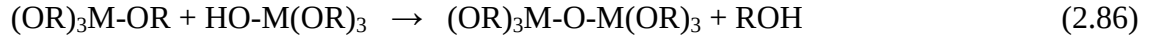
olarak gelişir.

Bu denklemde ROH alkol grubu bileşiğidir. H_2O ve katalizör durumuna göre OR grupları, OH oluşturan kadar reaksiyon devam eder.

Sol-jel tekniği sırasında gelişen ikinci tepkime *yoğunlaştırma reaksiyonudur*. İlk reaksiyondaki hidroliz sonucu oluşan bileşenlerden ikisinin, oksijen köprüsü ile bağlanması sonucu oluşur.



Yoğunlaştırma reaksiyonu biri hidrolize uğramış, diğeri uğramamış iki bileşenin oksijen köprüsü ile bağlanması sonucu da oluşabilir. Bu durumda tepkime;



şeklinde gerçekleşir ve reaksiyon ürünleri hidrolize uğrar. Bu ürünler tekrar birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonunu gerçekleştirirler. Yoğunlaştırma reaksiyonuyla büyük silikon bazlı moleküller elde edilebilir. Bu olaya *polimerizasyon* denir [128].

3. SENSÖRLER

Teknolojinin gelişmesi sonucu artan ihtiyaçların karşılanabilmesi için sensör bilimine olan ilgi sürekli artmaktadır. Sensörlerin geliştirilmesi ve üretimi konusunda araştırma ve çalışmaların yapıp yeni teknolojilerle birleştirilerek istenilen özelliklerde yeni sensörlerin üretimi hem ihtiyaçların karşılanması hem de ülkenin dışa bağımlılığının azaltılması konusunda çok önemlidir. Bir fiziksel ya da kimyasal uyarım, genellikle canlı organizmalarda duyu organlarıyla kimyasal prensiplerle ölçülürler. Fakat insan duyu organlarıyla çok az veya hiç hissedilmeyen çevrede ki bir uyarıcıdan gelen fiziksel ve kimyasal uyarıları hassas bir şekilde algılayıp ölçülebilen niceliklere ve genellikle elektriksel sinyallere çeviren elektronik devre elemanlarına Sensör adı verilir [1,129]. Sensörler, fizik, kimya, biyoloji, mühendislik, tıp gibi bilim dalları aracılığıyla, maddelerin seçicilik özellikleri ve elektronik tekniklerin birleştirilmesiyle geliştirilen aygıtlardır.

Sensörler bütün bir yapı içerisinde belirli bir bileşen veya bileşenlerin tespiti ve yoğunluklarının belirlenebilmesi için kullanılırlar. Sensörler, algılayıcı madde ve çeviriciden (transducer) oluşan bir sistemdir. Sensörlerin çalışma prensibinden bahsedecek olursak; ölçülmek istenilen fiziksel, kimyasal veya biyolojik nicelikler seçimli bir şekilde algılayıcı madde ile fiziksel veya kimyasal olarak etkileşime girerler. Genellikle ince bir film tabakası şeklinde olan algılayıcı maddenin fiziksel, kimyasal veya yapısal parametrelerinde bu etkileşim sonucu bir değişim meydana gelir. Algılayıcı maddede meydana gelen bu değişim çevirici aracılığıyla genellikle elektriksel sinyale dönüştürülür.

İdeal bir sensörde arzu edilen karakteristik özelliklerden bahsedecek olursak, sensörün hassasiyeti, seçiciliği yani sadece algılanmak istenen maddeye duyarlı olup diğer maddelerden etkilenmemesi, dinamik cevap yani algılanmak istenen maddenin derişimindeki değişikliğe hızlı cevap vermesi, çok düşük derişimdeki maddelerin algılanması, sensörün uzun süre kullanılabilmesi, tekrar kullanılabilirliğinin fazla olması, optimum mekanik özellikler, geniş ölçüm aralığı, geniş çalışma sıcaklığı, basit kalibrasyon, uzun süre çalışabilme, ısı, titreşim, asit gaz gibi ortam etkilerine dayanımı, düşük maliyetli ve küçük boyutlarda olması gibi özellikleri sayabiliriz.

Sensörler genel olarak fiziksel, kimyasal ve biyosensörler olarak üç ana gruba ayrılırlar. Bu sensör grupları içerisinde, algılanmak istenen madde, algılayıcı madde veya çevirici

çeşidine göre farklı isimler altında değişik sensör çeşit ve grupları vardır [1,130]. Bu sensör gruplarından bazıları; direnç değişimi esasına göre çalışan yarıiletken metal oksit ve iletken polimer sensörleri, kütle değişimi sonucu frekansın değişimi prensibine göre çalışan kuartz kristal mikrobalsans (QCM) ve yüzey akustik dalga (SAW) sensörleri, akım-gerilim değişimine göre çalışan elektrokimyasal sensörler, optiksel olayları kullanarak çalışan optik sensörler, manyetik dönüştürücünün kullanıldığı manyetik sensörler gibi sensörlerdir. Kullanım amaçlarına göre sensörleri gruplayacak olursak; basınç sensörü, titreşim sensörü, sıcaklık sensörü, hız sensörü, manyetik alan sensörü, gaz sensörü, nem sensörü, biyosensör çeşitlerini söyleyebiliriz [131].

Sensör sistemlerinde ideal özelliklerin sağlanabilmesini etkileyen önemli bir konu algılayıcı sensör maddesi olduğundan çalışmalar bu konu üzerinde yoğunlaşmıştır. Gelişen yarıiletken teknolojisi sayesinde sensörlerde istenilen üstün özelliklerin sağlanabileceği düşünüldüğünden son zamanlarda özellikle yarıiletken malzemelerin algılayıcı sensör maddesi olarak kullanımı artmış ve bu kullanım sensörlerin gelişimine olumlu katkılar sağlamıştır [9]. Bir sensör grubu olan yarıiletken sensörlerin çalışma prensipleri algılayıcı yarıiletken oksit maddelerin algılanacak madde ile etkileşmesiyle elektriksel özelliklerindeki değişim esasına göre dir. Bu algılama biçimi yarıiletken maddedeki serbest elektronlar ile algılanacak madde moleküllerinin etkileşimi şeklindedir. Bu etkileşmenin sonucunda yarıiletken maddenin direnci ve elektriksel iletkenliğindeki değişim bize algılanacak maddeyle ilgili sonuçları verir. Seçiciliğinin çok iyi olmaması ise dezavantajı olarak söylenebilir. Yarıiletkenlerin sensör uygulamalarındaki kullanımları sadece yarıiletken sensör tipi ile sınırlı kalmayıp diğer çoğu sensör çeşitlerinin uygulamalarında da çokça kullanılmaktadır. Ayrıca günümüzde metal oksit yarıiletken yapıların algılayıcı madde olarak kullanımı en çok ilgi gören çeşittir [10].

Diğer bir sensör grubu elektrokimyasal dönüştürücülerin kullanıldığı sensörlerdir. Bu sensörlerin yapısındaki elektrotların algılanacak maddeyle olan etkileşimleri sonucu oluşan kimyasal reaksiyonların etkileri elektrokimyasal dönüştürücüler sayesinde elektrik sinyaline dönüştürölür ve sonuçta oluşan akım-gerilim değişiminin incelenmesiyle istenilen sonuca ulaşılır. En çok kullanılanları, algılayıcı elektrot ile referans elektrot arası oluşan potansiyel farkına göre çalışan potansiyometrik ve amperometrik çeşitleridir.

Kimyasal madde ve niceliklerin analizi analitik kimya laboratuvarları gibi laboratuvarlarda hassas ve kesin sonuçların alınabildiği karmaşık sistemlerle yapılabilmektedir. Ancak bu

sistemlerin uzun zaman alan ve pahalı numune hazırlama ve ölçüm sonuçları alabilme, iyi bir laboratuvar ortam şartları dışında analizlerin yapılamaması, ölçümlerin yapılmasının ve sonuçların yorumlanmasının uzmanlık gerektirmesi, sistemin karmaşık olması ve çok yer kaplaması gibi nedenlerle analizler için daha uygun yöntemlerin bulunması çalışmalarına yönelme zorunlu hale gelmiştir. Bu nedenle sonuçları laboratuvar ölçümleri kadar kesin ve hassas olmamasına rağmen, laboratuvar ortamı dışında analiz yapılmasına uygunluğu, boyutlarının küçük ve kullanımının kolay olması, düşük maliyetli olması, kısa süreli ölçüm ve geri dönüşüm sağlayabilmesi gibi olumlu özelliklere sahip kimyasal sensörlerin geliştirilmesi çalışmaları sürekli artan bir ilgiyle devam etmektedir [129,130].

Kimyasal sensörler, bir bileşimin tamamının veya bileşim içerisinde bir bileşenin analizi için kullanılan ve kimyasal bir bilgiyi kütle, iletkenlik, frekans gibi fiziksel değişkenlere bağlı olarak bileşenin cinsini-miktarını ölçülebilir verilere çeviren cihazlardır. Kimyasal sensörler dedekte edilecek bileşeni algılayan reseptör de denilen algılayıcı madde, algılanan maddenin oluşturduğu etkiyi ölçülebilir niceliğe dönüştüren çevirici (transdüser) ve çeviricinin sağladığı sinyali elektriksel büyüklüğe çeviren elektronik kısımlardan oluşur [130,132,133]. Kimyasal sensörlerin yapımında algılayıcı maddenin seçimi önemli bir husustur ve algılayıcı maddenin istenilen yönde yüksek seçiciliğe sahip olması istenir. Yüksek seçicilik bütün bir bileşim içerisinde sadece bir bileşenle bağ yapmak anlamındadır [132,133]. Kimyasal sensörlerde kullanılan algılayıcı maddeler arasında metaller, yarıiletkenler, metal oksitler, organik ve inorganik polimerler, inorganik tuzlar gibi ve daha birçok malzeme vardır. Çeviriciler ise algılayıcı malzemenin analitle etkileşimi sonucu meydana gelen elektriksel iletkenlik, elektrik potansiyeli, dielektrik sabiti, iş fonksiyonu, kütle, optik soğurma gibi birçok nicelikte meydana gelen değişimleri ölçerek istenilen verilere dönüştürür [130].

Kimyasal sensörün analiz yapacağı ortam çok çeşitli bileşenlerden meydana gelmişse her biri farklı algılama özellikleri gösteren farklı sensörlerden oluşan sensör dizileri kullanılır. Bu şekilde her bir sensör farklı bilgiler elde edeceği için karışım yapısı hakkında daha doğru sonuçlara ulaşılabilecektir [129,132,133].

Önemli kimyasal sensör çeşitleri; yarıiletken esaslı sensörler (MOS, MOSFET vb.), elektrokimyasal sensörler, kütle değişimi duyarlı sensörler (QCM, SAW vb.), optiksel sensörler, kalorimetrik veya katalitik esaslı sensörler, iyonizasyon sensörleri gibi sıralanabilir [129,133].

Son zamanlarda üzerinde birçok çalışmanın yapıldığı biyosensörler sensör grupları içerisinde önemli bir yere sahiptir. Biyosensörlerin; hastalık teşhisi, ilaç, çevre, gıda, güvenlik ve savunma sanayi gibi çok çeşitli analitik problemlere uygulanmıştır. Biyosensörler elektrokimyasal, optik, termal (termometrik), kütle hassas (piezoelektrik), ve magnetik gibi çeşitli tip çeviricilerle birlikte kullanılır [131]. Biyosensörler içerisinde elektronik burun günümüzde önemli bir araştırma konusu olmuştur. Yapısında bulundurduğu kimyasal sensörler sayesinde insan burnunun algılayamadığı kokuların ölçümünü yapabilen sensörlerdir. İnsan vücudu tarafından üretilen nefes, idrar, ter metabolizma hakkında önemli bilgiler içerdiğinden hastalıkların teşhisinde önemlidir. Organlar çeşitli gazlar üretmekte ve hastalığın var olmasıyla kokuya neden olan bu gazlarda değişiklikler meydana gelir. Bu değişiklikler sayesinde sağlıklı insanlarla hasta insanlar ayırt edilebilir ve böylece hastalık tanısı konulabilir. Böylece hastalıkların teşhis edilmesinde uzman servisler, geniş kapsamlı çalışmalar, uzun zaman alan ve pahalı testler yerine QCM sensör dizilerini yapısında bulunduran elektronik burun ile daha kısa sürede tedaviye geçilebilir [129].

Günümüzde güvenliğin öneminin artmasıyla zehirleyici, yanıcı ve patlayıcı gazların algılanmasına ilgi artmış ve bu bağlamda bir sensör grubu olan gaz sensörleriyle ilgili çalışmalar çevrenin ve insan sağlığının bu gazlardan olumsuz etkilenmesinin önüne geçmek için zararlı gazların tespiti ve kontrol edilmesi üzerine yoğunluk kazanmıştır [134]. Gaz sensörü çalışmaları; LPG, karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO₂), Oksijen, Ozon (O₃), Hidrojen, Hidrokarbonlar (C_xH_y), Azotoksitler (NO_x), H₂S gibi gazların tespitinde kullanılmaktadır [2-4]. Gaz sensörleri içerisinde özellikle QCM gaz sensörleri HCl, CO, CO₂, NO₂, Toluen, Amonyak, Aseton tespiti ve çevre kirliliği ve fosfor kirliliği ölçümleri için kullanılmıştır [5,6,133].

Son olarak bu çalışmada ve diğer sensör uygulamalarında metaloksit malzemelerin çokça kullanıldığı ve olumlu sonuçların alındığını belirtmek gerekir. Özellikle ZnO, SnO₂, TiO₂, CuO, W₃O gibi yarıiletken metal oksit sensörler en çok tercih edilen oksitlerdendir [11-13]. Işık ve basınç algılama özelliklerinin yanında çevrelerinin kimyasal özelliklerine karşı da oldukça hassas bir algılama özelliklerine sahiptirler. Hassasiyetlerinin yüksek olması, kötü şartlar altında çalışabilmeleri, güvenilirlikleri ve uzun süre kullanılabilirlikleri yönüyle diğer sensör çeşitlerine üstünlük sağlarlar [15-17]. Yarıiletken metal oksitlere

küçük miktarda Zn, Sn, Cu, Au, Pt, Pd metalleri ilave edilerek iletkenlikleri dolayısıyla seçicilik ve duyarlılıkları değiştirilebilir [13].

Özellikle metal oksitlerin nanoyapılı olarak kullanımının ince film gibi diğer yapılarda kullanımına göre hassasiyeti artırdığı ve sensör uygulamaları için büyük bir potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir [15-17]. Nanoteknoloji alanındaki çalışmaların günden güne artarak ilerlemesi birçok sensör uygulamasında ki çalışmalarda kullanımını çarpıcı şekilde artırmıştır. Nanoyapılı malzemelerin avantajı; makroskopik yapılarla karşılaştırıldığında sıra dışı yüksek yüzey alanına sahip nano parçacıklardan oluşan film tabakasının kullanımıdır. Aynı özellikten yola çıkarak değişik nano parçacıklardan oluşan filmin porozitesinde hesaba katılmasıyla algılanacak madde ile temas edecek iç yüzey alanının etkisi de düşünüldüğünde toplam yüzey alanının çok daha fazla olduğu görülür. Böylece sensör malzemesinin algılanacak maddeye karşı tepkisi çok yüksek olacaktır [135]. Bununla birlikte sensör özelliklerine nano parçacıkların boyut dağılımı ve tane sınırları da etki eder. Yarıiletken metal oksit nanoyapıları ve filmleri üretmek ve kaplama yapmak için kullanılan yöntemler arasında sputter, sol-jel, şerit döküm, kimyasal buhar birikimi, damlatma ile kaplama, elektroforez kaplama ve elektrosprey gibi birçok yöntem kullanılmaktadır [134].

3.1. Nem Sensörleri

Nem hava veya diğer gazlardaki su buharı içeriği olarak tanımlanır. Nem genellikle mutlak nem olarak ölçülür. Mutlak nem, su buharının kütlesinin hava veya gazın hacmine oranı olarak tanımlanır. Bağıl nem, RH, ise aynı sıcaklık ve basınçta havadaki nem oranının doymuş nem oranına oranı olarak tanımlanır [136]. Nem insan yaşamında oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Endüstride yüksek kalitede ürün elde edebilmek için optimum nem koşulları sağlanmalıdır. Örneğin tekstil işletmeciliğinde imalat sırasında elektrostatik yüklerin oluşumu materyallerin birbirine yapışmasına neden olur. Ancak bu durum ortam koşulları nemli olduğunda önlenabilmektedir. Tarım sektöründe uygun çevresel nem koşulları meyve ve sebzelerin yetişmesinde gerekli olmaktadır. Benzer koşullar yiyecek, pamuk, tütün gibi ürünlerin korunmasında gerekmektedir. Ayrıca, çevresel ölçümlerde de nem miktarının belirlenmesi önemlidir. Örneğin baca gazı, bacada toz, ortamda toz ölçümlerinde konsantrasyonların ve debilerin belirlenebilmesi için nem miktarının bilinmesi gerekmektedir. Uygun nemin kontrolü aynı zamanda bakterilerin, virüslerin, küf,

toz ve akar oluşumlarının çoğalmasını engellemek için de önemlidir. Böylece, birçok alanda farklı amaçlarla meteoroloji, günlük hayatın geçtiği çevre, tıbbi cihaz, endüstriyel ve tarımsal işlemlerin ve yiyecek üretimi gibi alanlarda, depolarda havadaki nemin ve öteki gazların ölçüm ve kontrolü oldukça önem arz etmektedir.

Bilim ve mühendislik gelişimi süresince nem ölçümünde farklı yöntemler uygulanmıştır. Nem ölçmede kullanılmak üzere farklı fiziksel prensipler üzerine kurulu birçok cihaz 17.yy da geliştirilmiştir. Bu cihazlardan en önemli olanları “higroskopik higrometre”, “çiğlenme noktası higrometresi” ve “psychrometer” dir. Bu cihazlar oldukça büyük boyutlardadır ve modern cihazlara göre daha yavaş sonuç vermektedir. Bununla birlikte, bu cihazların çalışma prensipleri en son üretilen cihazlarda da hala kullanılmaktadır.

Mikro makine üretim teknolojisindeki gelişmeler çok küçük boyutlu nem sensörlerin gelişmesine olanak sağlamıştır. Nem sensörleri klasik ölçme yöntemleriyle karşılaştırıldıklarında; küçük boyutlu olmaları, düşük maliyet, az enerji tüketimi ve yüksek performans gibi avantajlara sahiptir. Çok çeşitli oldukça küçük boyutlu nem sensörleri dizayn edilmiştir. Bu sensörlerde neme duyarlı değişik malzemeler kullanılmıştır. Nem sensörlerinde kullanılan ölçme yöntemlerinin temel ölçüm yöntemleri: direnç, kapasite, dielektrik sabiti, iletkenlik, mekaniksel, yerçekimi ve optik olarak sıralanabilir. Yaygın olarak kullanılan bu tekniklere ek olarak elektromanyetik ve termik nem algılama yöntemlerini temel alan farklı metotlarda bulunmaktadır. Üretilen bazı nem sensörleri çeşitlerini şu şekilde sıralayabiliriz; dirençli nem sensörleri, kapasitif nem sensörleri, ısı iletkenlik nem sensörleri, higrometrik nem sensörleri, lityum klorid nem sensörleri, polimer film nem sensörleri, gözenekli seramik nem sensörleri, iyonik tip nem sensörleri, elektronik tip nem sensörleri, proton tipi seramik nem sensörleri gibidir.

Çalışmamızda üreteceğimiz nem sensörü kuartz kristal mikroterazi sistemidir. Kuartz Kristal Mikroterazi QCM sistemler yüksek hassasiyete sahip olması, kullanım kolaylığı, spesifikliği, ucuz olması, doğrudan cevap vermesi gibi avantajlara sahip olduğundan hastalık teşhisi, antijen/antikor etkileşimi, ilaç analizlerinde, farklı sensör uygulamalarında ve spesifik molekül tayinlerinde kullanımı son zamanlarda oldukça artmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda hassas ölçümler için farklı nem sensörleri üretilmiştir. Seramik türde birçok organik polimerler ve kompozit malzemeler nem sensörü

için incelenmiştir [137,138]. Yarıiletken teknolojisindeki son gelişmeler nem sensörlerini, oldukça doğru bir şekilde ölçen, dayanıklı ve maliyet olarak da uygun duruma getirdi. Yaygın olarak kullanılan nem sensörleri kapasitif, direnç ve ısı iletkenliğe bağı olarak ölçüm yaparlar [136]. Alüminyum oksit, kalay oksit, demir oksit, çinko oksit, titanyum dioksit gibi inorganik yarıiletken oksitler nem sensörü olarak incelenmişlerdir [137,138]. Ayrıca Çinko oksite Cu, Pd, Al, Li, KCl, Cr, Ti, Si gibi katkıların farklı oranlarda katkılanmasıyla elde edilen yarıiletken malzemelerin nem algılama özellikleri üzerine yapılan çalışmalar bu malzemelerin nem sensörü uygulamaları için uygun olduklarını göstermektedir [24-30].

Şimdiye kadar nanotel, nanodemet, nanoçubuk, nanotetrapod gibi farklı morfolojilere sahip ZnO nanoyapıların nem algılama özellikleri hakkında yapılan bazı çalışmaların olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür [26,36,103,139,140]. Çalışmamızda; yüksek yüzey alanı ve düşük tane boyutu sensörün hassasiyetini olumlu yönde etkilediğinden dolayı, sol jel yöntemi ile elde edilen sollar den nanokristalin ve dar tane boyut dağılımına sahip nanotozların elde edilmesi amaçlanmaktadır. Böylece oluşturulan nanotozların nem algılama özelliklerinin daha olumlu sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

3.2. Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Sensörleri

3.2.1. Piezoelektrik Sensörler

Gravimetrik bir aygıt olan piezoelektrik sensör, piezoelektrik bir kristalin yüzeyine algılanacak maddenin birikmesi sonucu kristal rezonans frekansının değişmesinin sağlanması ile örnek kütlenin ölçülmesi prensibi ile çalışır. Sensör seçiciliği, kristal yüzeyine kaplanan algılayıcı madde ile etkileşime girebilen hedef analitin yüzeyde birikmesi ile ilgilidir. Meydana gelen fiziksel ve kimyasal etkileşimleri kütledeki değişimleri takip ederek tespit edebiliriz. Algılayıcı madde ile hedef analitin etkileşmesi sürecinde, sinyal dönüştürücü genellikle direnç, ışık, ısı, pH ve kütle gibi fiziksel bir niceliğin değişimini ölçerek elde ettiği veriyi işlenebilecek elektriksel sinyale dönüştürür [141].

Piezoelektrik sensörler piezoelektrik etki prensibine göre çalışan sensör tipleridir. Piezoelektrik etki Jaques ve Pierre Curie tarafından 1880 yılında Rochelle tuzunda keşfedilmiştir. Yüzeyine mekanik etki uygulanan bazı kristallerin kristal yüzeyleri

arasında, uygulanan gerilimle doğru orantılı olarak değişen elektriksel potansiyel farkın oluştuğunu söylemişlerdir. Bu olay *piezoelektrik etki* olarak adlandırılmıştır. Fakat sonraki çalışmalarda oluşan elektriksel potansiyel farkın uygulanan gerilimin direkt sonucu olmadığı, uygulanan gerilim sonucu meydana gelen kristaldeki boyut değişiminin bu sonuca yol açtığı görülmüştür [131,142]. Yine Curie kardeşler bu olayın ters yönde de işleyebileceğini düşünerek yaptıkları çalışmalarda, yüzeyler arasına uyguladıkları elektriksel gerilimle kristallerde mekaniksel gerinim ve boyut değişiminin meydana geldiğini görmüşlerdir.

Piezoelektrik kristal içerisinde vibrasyon hareketi oluşur. Yani kristal içerisinde atomlar belirli bir sürede mevcut konumlarından ayrılarak deforme olmuş konumlarına giderler ve daha sonra tekrar eski konumlarına dönerler. Bu olay aynı döngünün sürekli olarak tekrarlanması şeklinde devam eder. Yani atomların yer değiştirmeleri kalıcı değil belirli periyotlarda tekrarlanan salınım hareketi şeklindedir. Bu döngülerin birim zamanda tekrarlanma sayısına kristalin rezonans (temel) frekansı denir. Pozitif ve negatif yüklü iyonlara sahip olan piezoelektrik kristallerde, vibrasyon sonucu yük dağılımı değişir, yani polarizasyon oluşur. Dolayısıyla bu salınım frekansına karşı salınan elektrik alan oluşur ve oluşan elektrik alanın salınım frekansı rezonans frekansı ile aynıdır. Bu salınım frekansları kristalin kesme yönüne ve boyut, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerine bağlıdır [131].

Piezoelektrik sistemlerde kullanılan kristaller, Rochelle tuzu ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), amonyum dihidrojen fosfat, lityum sülfat, kadmiyum sülfat, baryum titanat, turmalin, etilen diamin tartarat, kurşun-zirkonyum-titanat ve kuartz olabilir [141,143]. Fakat en yaygın kullanılan piezoelektrik kristal, elektriksel, mekanik ve kimyasal özelliklerinden dolayı kuartz kristalidir. Kuartz kristal en kararlı piezoelektrik ve ferroelektrik olmayan malzemelerden birisidir. Tamamen okside olmuş kristalin bileşik (Silisyumdioksit, SiO_2) olan kuartz kristali doğal olarak bulunduğu gibi sentetik olarak da üretilebilir. Suda çözünmez ve 580°C sıcaklığa kadar dayanıklıdır [143].

Kuartz malzeme x, y, z eksenlerinin her birinde boyuna, yanal ve burulma olarak üç şekilde titreşim yapabilir. Fakat özellikle QCM sistemi olmak üzere, genellikle tek modda titreşmesi istenir. Ayrıca sensör uygulamaları için seçilecek titreşim modu kuartzın kütle değişimine de duyarlı olmalıdır. Kuartzın kütle değişimine en duyarlı titreşim modu kalınlık-kesim modudur. Bu nedenlerden dolayı kuartzın özel bir doğrultuda kesilmesi gerekir. AT- ve BT- kesilmiş kuartz kristaller vardır. Kristal yapının karakteristik düzlemi

ile kesme tabakasının arasındaki açı AT-kesim kuartz kristalde $35^{\circ}15'$ iken BT-kesim kuartz kristalde bu açı -49° şeklindedir [129,141,144]. AT-kesim kuartz kristaller daha kararlı olması ve sıcaklık katsayılarının düşük olması gibi avantajlarından dolayı tercih edilirler [143,145]. Ayrıca çalışmalarda kullanılan kuartz kristallerin rezonans frekansları 5, 9 veya 10 MHz'dir. Piezoelektrik sistemlerde kullanılan kristaller yaklaşık olarak 0,15mm kalınlığında ve 10-16 mm boyutlarında kare, dikdörtgen veya disk şeklindedir.

Piezoelektrik sistemlerde kullanılan kristal iki metal elektrot arasına yerleştirilir. Böylece salınan elektrik alanın kristal yüzeyine dik yönde olması sağlamış olur. Oluşan elektrik alan kristal yapısında mekanik salınımına yol açar ve bu mekanik salınım, elektrotlar tam olarak birbirleri karşısına geldiğinde maksimum seviyeye ulaşır. Kristal yüzeyinde bulunan elektrotlar metal buharının deposite edilmesiyle oluşturulur ve deposite edilen metalin miktarı kristalin çalışma frekansını belirler. Elektrotların çapı 3-8 mm ve kalınlıkları 0,3-1 nm aralığındadır. Metal elektrot olarak gümüş, platin, alüminyum, nikel, palladyum gibi metaller kullanılabileceği gibi çoğunlukla altın elektrotlar kullanılır. Altın elektrotun kullanılmasının en önemli nedenlerinden biri inert yapıda olmasıdır [143,146].

3.2.2. Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Sensörler ve Uygulamaları

Klasik analitik tayin yöntemleri ile karşılaştırıldığında sensörler, cevap verme süresi, yüksek hassasiyet, düşük maliyet, tasarım ve kullanım kolaylığı ve algılayıcı yüzey – çevirici bütünlüğünün sağlanabilmesi gibi avantajlarından dolayı son zamanlarda ilginin arttığı bir alan olmuştur. Bu amaçla kullanılan yöntemlerden biri olan QCM piezoelektrik sensörler, kütle algılama cihazlarıdır.

Piezoelektrik kristalin yüzeyi üzerine yerleştirilen herhangi bir yabancı maddenin neden olduğu kütle değişimi ile kristalin rezonans frekansının değişmesi, piezoelektrik düzeneğinin çok yüksek bir hassasiyetle kütle ölçümünde kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Kristal yüzeyi seçici bir malzeme ile kaplanırsa piezoelektrik kristal düzeneği algılanması istenilen madde için seçici bir sensör haline gelir. Piezoelektrik kristal olarak kuartz kristal kullanıldığından bu sensör sistemi *Kuartz Kristal Mikrobals Sistemi (QCM)* olarak adlandırılır. Algılayıcı film tabaka ile kaplanan elektrotların oluşturduğu, elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştüren elektromekanik rezonatördür. QCM sensörler, yalnız bir bileşik veya bileşik sınıfına hassas olacak şekilde kullanılabileceği

gibi, farklı algılayıcı tabakalara sahip sensörlerin birleştirilerek elde edilen sensör dizileri ve hatta kromatografik detektör şeklinde de kullanılabilir.

QCM sisteminin algılayıcı kısmında referans kristali ve örnek kristali olmak üzere iki tane kristal bulunur. İki kristalde eşit rezonans frekansına sahiptir ve bu iki kristal karakteristik rezonans frekanslarına göre karşılaştırılır. Örnek kristal yüzeyi algılayıcı tabaka ile kaplanır ve hedef moleküllerin kristal yüzeyine tutunmasını sağlar. Algılayıcı yüzeyin sahip olduğu ve kullanılan kaplama çeşidine göre değişen nanometrik boşluklar sayesinde kendi çapından daha küçük olan hedef molekülleri tutar. Kuartz kristal mikrobals sisteminde bu tutunma sonrası iki kristal arasındaki frekans değişimi incelenir. Üzerinde hedef moleküllerin biriktiği kristalde oluşan kütle artışı ile zamanla rezonans frekansı azalır ve sonuç olarak referans kristal ile örnek kristal arasındaki frekans farkı artar. Bu ölçümün bilgisayar ortamına aktarılması ile sistem tamamlanmış olur. QCM sistemi ile sıvı ve gaz ortamlarında, vakumlu ve viskoelastik ortamlarda ölçüm yapılabilir. Uygun şartlarda QCM 0,1 – 1 ng/cm² 'lık bir kütle değişimini ölçebilecek kadar hassastır. QCM yüksek frekanstaki AC elektrik alanının etkisi altında salınmaktadır [141].

Piezoelektrik kristallerin kimyasal sensörlerde kullanımı ilk kez 1959 yılında Sauerbrey tarafından gerçekleştirilmiştir. Sauerbrey kalınlık kesme modunda AT-kesimli kuartz kristallerin titreşimleri için amprik bir eşitlik geliştirmiştir. Kuartz kristal üzerine hedef moleküllerin adsorpsiyonu sonucu oluşan kütle artışının neden olduğu frekans azalması veya hedef moleküllerin desorpsiyonu sonucu oluşan kütle azalmasının neden olduğu frekans artışı, yani kütle değişimi ile frekans değişimi arasındaki ilişki aşağıdaki Sauerbrey eşitliği ile incelenebilir.

$$\Delta f = - \frac{2 \cdot \Delta m \cdot f_0^2}{A \sqrt{\mu \rho}} \quad (2.87)$$

Burada;

f_0 : kuartz kristalin rezonans frekansı,

A: kristal üzerindeki elektrotların alanı,

ρ : kristalin yoğunluğu,

μ : kuartzın makaslama gerilimi modülüdür.

Sauerbrey eşitliği hava ortamında yapılan ve kristal üzerine katı moleküllerin bağlaması ile sonuçlanan algılama testlerinde kullanılır. QCM ölçümlerinin sıvılarda yapılması durumunda eşitlik aşağıdaki gibi olacaktır.

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\eta_l \rho_l}{\pi \mu \rho}} \quad (2.88)$$

Burada; η_l sıvının viskozitesi ve ρ_l ise sıvının yoğunluğudur [141,147].

QCM sisteminin kullanım alanlarından bazıları aşağıdaki gibi verilebilir [141,148].

- Biyoteknolojideki Uygulamalar;
 - ✓ DNA ve RNA' nın tamamlayıcı iplikleri arasındaki etkileşimler,
 - ✓ Protein ligandlarının immobilize reseptörler tarafından özgül tanınması, immunolojik reaksiyonlar,
 - ✓ Virüs kapsitlerinin, bakterilerin, memeli hücrelerinin ortaya çıkartılması
 - ✓ Hücrelerin, liposomların ve proteinlerin adezyonu
 - ✓ Yüzeylerin biyouyumluluđu
 - ✓ Biyofilmlerin oluşturulması ya da oluşumunun engellenmesi
- Fonksiyonel yüzeyler
 - ✓ Seçici yüzeylerin yaratılması
 - ✓ Lipid membranlar
 - ✓ Polimer kılıflar
 - ✓ Reaktif yüzeyler
 - ✓ Gaz sensörleri
 - ✓ İmmunosensörler
- İnce film Oluşumu
 - ✓ Langmuir ve Langmuir-Blodgett filmleri
 - ✓ Polielektrolit adsorpsiyonu
 - ✓ Spin kaplama
 - ✓ İki tabaka oluşumu
- Yüzey Aktif Madde Araştırması
 - ✓ Yüzeylerdeki yüzey aktif madde etkileşimleri

- ✓ Yüzey aktif maddelerin etkinlikleri
- İlaç Araştırmaları
 - ✓ Polimer kılıfların bozunumu
 - ✓ İlaçların moleküler etkileşimi
 - ✓ Farmakolojik maddelere karşı hücresel yanıt
- Diğer Uygulama Alanları
 - ✓ Nem analizörleri
 - ✓ Kontaminasyon monitörleri
 - ✓ Elektrovalans ölçümleri
 - ✓ Metal filmler üzerindeki hidrojen adsorbsiyonu
 - ✓ Kabarcık oluşumu
 - ✓ Redoks ve iletken polimer araştırmaları
 - ✓ Korozyon çalışmaları
 - ✓ Yüzey oksidasyonu
 - ✓ DNA ve RNA hibridizasyon çalışmaları
 - ✓ Protein-Protein etkileşimleri
 - ✓ MEMs nanomateryalleri
 - ✓ Akıllı biyomateryaller

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Deneysel İşlemler

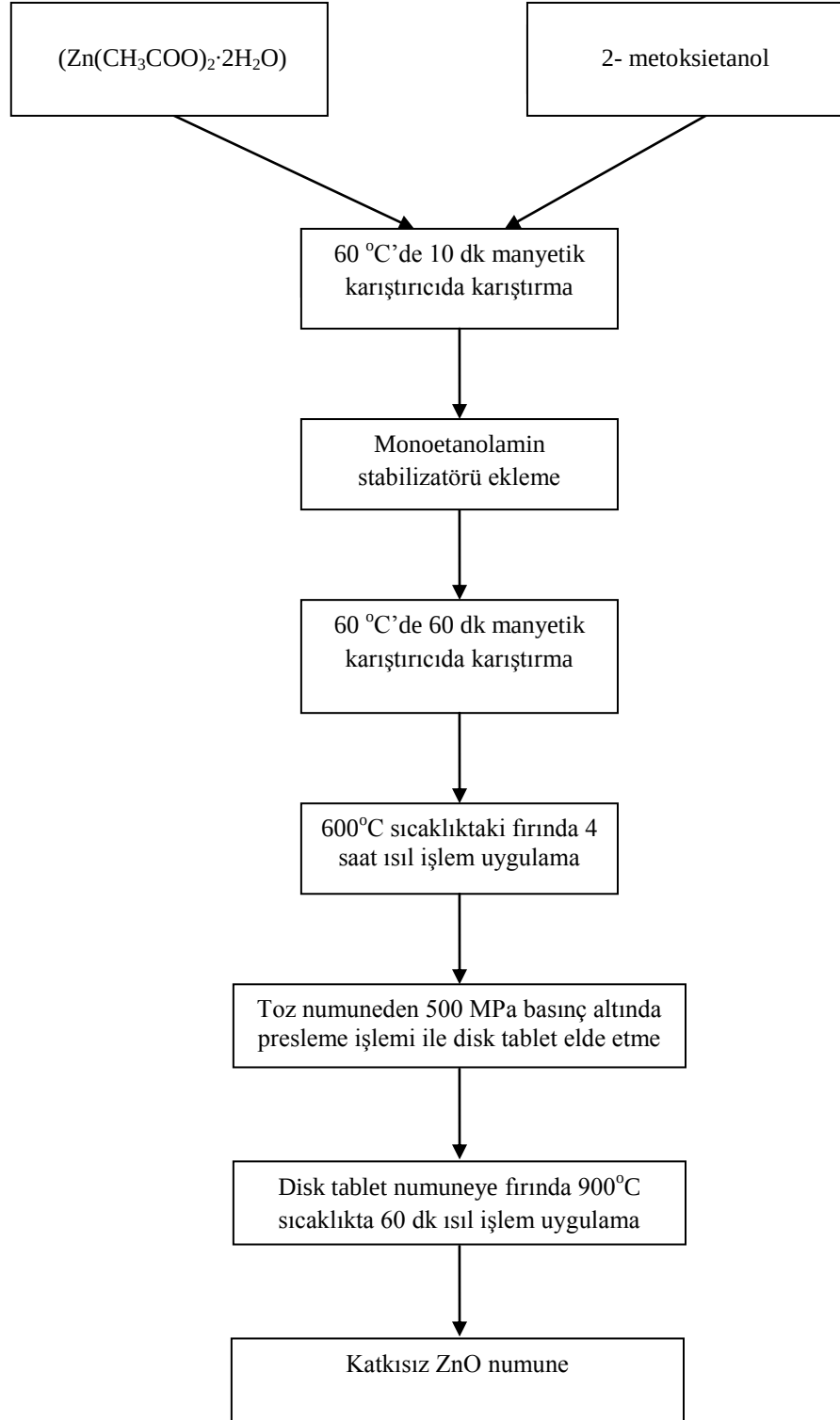
Katkısız ZnO ve farklı yüzdelerde Sn katkılı ZnO numunelerinin hazırlanması işleminde sol-jel metodu kullanılmıştır. 5 M çinko asetat (zinc asetat, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kalay katkı malzemesi olarak $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tin (II) chloride), çözücü olarak 2-metoksietanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ve stabilizatör olarak monoetanolamin ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) kullanılmıştır [149-152]. Çalışmada katkısız ZnO ve %0,1, %1 ve %2 oranlarında Sn katkılı ZnO olmak üzere dört farklı çözelti hazırlanmıştır.

Katkısız ZnO numunesinin çözeltisi 60 °C’de manyetik karıştırıcıda 10 dk karıştırıldı. Daha sonra çözelti içerisine monoetanolamin eklenip tekrar manyetik karıştırıcıda 60°C’de 60 dk karıştırılıp saydam ve homojen çözelti elde edildi. Daha sonra çinko oksit %0,1, %1 ve %2 oranlarında Sn ile katkılı ve 3 farklı saydam ve homojen Sn katkılı ZnO çözeltisi elde edilmiş olundu.

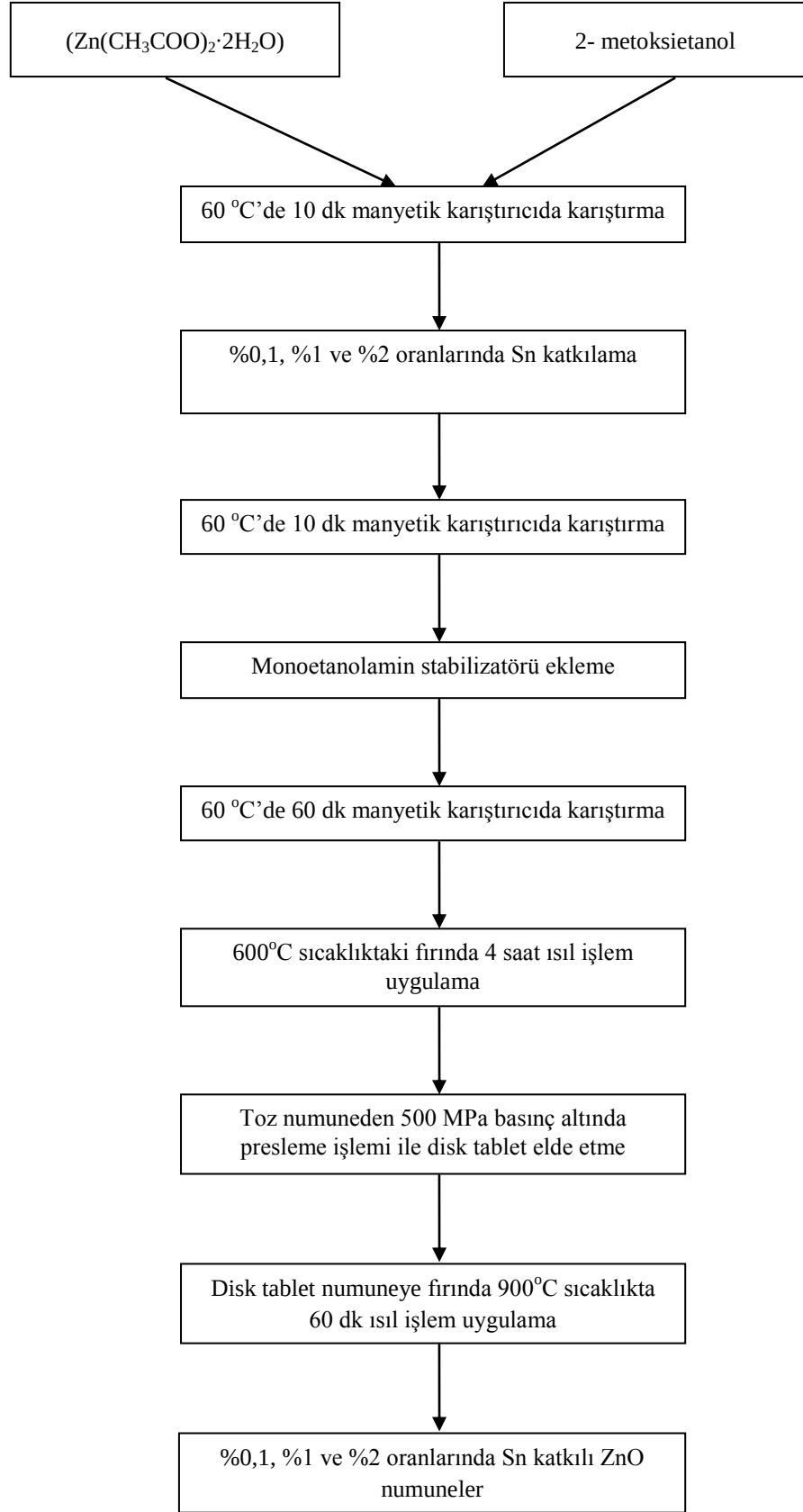
Elde edilen katkısız ZnO ve Sn katkılı 3 farklı ZnO çözeltisine fırında 600°C sıcaklıkta 4 saat ısıtıl işlem uygulanıp 18 saat fırın içerisinde yavaş soğumaya bırakıldı. Elde edilen numuneler havan içerisinde dövülüp toz numune elde edildi. Toz numuneler daha sonra 500 MPa basınç altında preslenerek disk şeklinde tablet numuneler haline getirildi. Son olarak tablet numunelere fırında 900°C sıcaklıkta 60 dk ısıtıl işlem uygulanarak fırın içerisinde 16 saat yavaş soğumaya bırakıldı. Böylece analiz edilecek numuneler elde edilmiş olundu.

Hazırlanan disk şeklindeki tablet numunelerin kalınlıkları Katkısız ZnO numunesi için 2,083 mm, %0,1 Sn katkılı ZnO numunesi için 1,581 mm, %1 Sn katkılı ZnO numunesi için 1,925 mm ve %2 Sn katkılı ZnO numunesi için 1,553 mm olarak ölçülmüştür.

Çalışma süresince katkısız ZnO ve Sn katkılı ZnO numunelerin hazırlanması süreci Şekil.4.1 ve Şekil.4.2 ‘de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Katkısız ZnO numunesinin hazırlanma sürecinin şematik gösterimi



Şekil 4.2. Sn katkılı ZnO numunelerin hazırlanma sürecinin şematik gösterimi

4.1.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Katkısız ve Sn katkılı ZnO nanotoz yapıdaki disk tablet numunelerin kristal yapısının analizi için X-ışını analizleri, Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü X-Işınları Laboratuvarı'nda Bruker D8 Advance marka X-ışını kırınım ölçer ile $0,02^\circ$ tarama hızında $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ dalgaboylu $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ sınır değerlerinde tarama yapılmıştır.

4.1.2. İletkenlik Ölçümleri

Katkısız ve Sn katkılı ZnO disk tablet numunelerin elektriksel iletkenlikleri, 2-uç yöntemi kullanılarak, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Elektronik Malzeme Laboratuvarı'nda Keithley 6517A Electrometer/High-Resistance Meter cihazıyla 100 V'luk DC gerilim altında oda sıcaklığı ile 150°C sıcaklık aralığında ısıtılıp direnç değerleri ölçülerek bulunmuştur.

4.1.3. Numunelerin Optik Ölçümleri

Numunelerin optik ölçümleri Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Elektronik Malzeme Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Katkısız ve Sn katkılı ZnO numunelerinin oda sıcaklığındaki absorpsiyon (A) ve yansıma (R) değerleri, 200 nm ile 2500 nm dalga boyu aralığında tarama bölgesi olan UV-3600 PC UV-VIS Spektrofotometre cihazından, 250 nm ile 1000 nm dalgaboyu aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir.

4.1.4. Numunelerin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Görüntüleri ve Yüzey Analizleri

Nano yapıdaki numunelerin yüzey analizleri için, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile farklı büyütmelerdeki yüzey görüntüleri elde edilerek, uygulanan katkılama işlemleri sonucu numunelerin değişen yüzey morfolojisi araştırılmıştır. Bu araştırma için Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Elektronik Malzeme Laboratuvarı'nda bulunan Park System XE-100E marka atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. AFM ile her bir numunenin yüzeyinin $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}$ ve $40 \times 40 \text{ }\mu\text{m}$ büyütmeli görüntüleri alınmıştır. Alınan görüntüler kullanılarak Park System XEI paket programı yardımıyla her numunenin yüzey pürüzlülüğü ve ortalama tane boyutu bulunmuştur.

4.1.5. Numunelerin QCM Sistemiyle Nem Algılama Ölçümleri

Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Elektronik Malzeme Laboratuvarı'nda yapılan çalışmada, numunelerin nem algılama özelliklerinin incelenmesinde kullanılan kuartz kristal mikrobals (QCM) deney düzeneğinde SRS QCM25 crystal controller probunun üzerindeki teflon yuvaya yerleştirilen, üzerine algılama özelliği incelenecek numunenin kaplama yapıldığı altın elektrotlu kuartz kristali kullanılmıştır. Ölçümlerin yapılıp bilgisayar ortamında verilerin alınması işlemleri Hioki 3532-50 LCR HITESTER ölçüm cihazı ve Keithley 6517A Electrometer/High-Resistance Meter cihazı aracılığıyla yapılıp bilgisayar ortamında zamana bağlı olarak frekans, kütle, bağlı nem değişim verileri elde edilmiştir.

Yapılan tez çalışmasında algılayıcı eleman olarak Maxtek firmasına (U.S.A) ait olan 5 MHz' lik Au elektrotlara sahip Kalınlık Makaslama Modunda çalışan her iki yüzeyinde eşit, simetrik dairesel altın elektrotlar bulunan AT kesim ($35^\circ 15'$) ince piezoelektrik quartz kristallerinden oluşan QCM' ler kullanılmıştır. QCM kristallerin kalınlık makaslama modunda salınması yüzeyindeki kütle değişimine daha duyarlı olmasını sağlamaktadır. Kristallerin AT kesim olması ise sıcaklık ve nem etkisine karşı daha kararlı olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu sistemde QCM titreşim frekansı 7.995MHz-7.950MHz aralığındadır. Kuartz kristalin yoğunluğu (ρ) 2.684 g/cm³, kuartzın makaslama gerilim modülü (μ) 2.947×10^{11} g/cm.s² ve altın elektrot alanı 0.196 cm²'dir [31].

ZnO nano yapıların nem ortamında sensör özelliklerinin test edilmesi için kullanılacak QCM deney düzeneğini hazırlamanın ilk aşaması olarak, Sol-jel metodu ile üretilen katkısız ve %0,1, %1 ve %2 oranlarında Sn katkılı ZnO nano tozlarının, her iki yüzeyi altın elektrotlarla kaplanmış kuartz kristalin bir yüzü üzerine altın elektrotun üzerine gelecek şekilde kaplama yapılması işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun için öncelikle kuartz kristali yüzey temizlemesi yapılmıştır.

Kuartz kristal yüzeyi sırasıyla asetonda, metanolde ve deiyonize suda ultrasonik banyo kullanılarak 5'er dakika süre ile temizlendi. Temizleme işlemi kuartz kristalin yüzeyinin azot gazı ile kurutulmasıyla tamamlanmış oldu. Daha sonra temizlenen kuartz kristal yüzeyine kaplama yapılabilmesi için katkısız ve Sn katkılı nanotoz numuneler yeterli miktarda metanol içerisinde iyice karıştırılarak her numune için solüsyonlar elde edildi. Bu solüsyonlar önceden temizleme işleminden geçirilen kuartz kristalin bir yüzeyindeki altın elektrot üzerine pipetle damlatma kaplama yöntemiyle kaplama yapıldı [37]. Kaplama

yapılan kuartz kristal yüzeyindeki çözelti numune ısıtılarak kurutulup azot gazı ile yüzeyi temizlendi ve ölçümler için hazır hale getirildi.

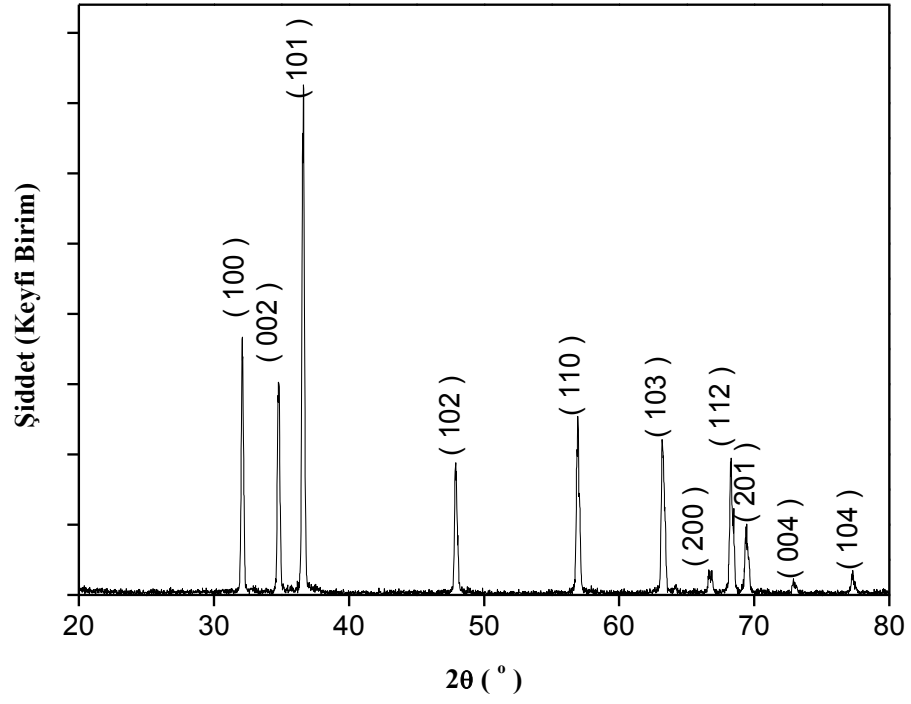
Ölçümlerin yapılacağı nemli ortamın sağlanabilmesi için cam fanus içerisinde doymuş NaCl sulu çözeltisi elde edildi [153]. Kuartz kristalin yerleştirildiği QCM prob cam fanusun kapağı içerisinden geçirilerek ölçüm sırasında fanus ile dış ortamın bağlantısının kesilmesi sağlandı.

Daha sonra referans değerlerinin ölçümü amacıyla oda şartlarında, kuartz kristalin kaplama yapılmadan önce QCM sistemi ile ölçümü yapıldı ve referans değerleri program aracılığıyla kaydedildi. Daha sonra kaplama yapılan kuartz kristal QCM prob içerisine yerleştirilip önce dış ortamda ölçüm yapıp daha sonra cam fanus içerisinde doymuş çözeltinin oluşturduğu nemli ortamda aynı ölçüm tekrarlanmıştır. Bu işlem belirli periyotlarla sürekli devam ettirilmiş ve fanus içerisinde nemin adsorpsiyonu ve dış ortamda desorpsiyonu işlemlerinin tekrarlanmasıyla zamana bağlı frekans, kütle ve bağıl nem değişimlerinin dataları elde edilmiştir.

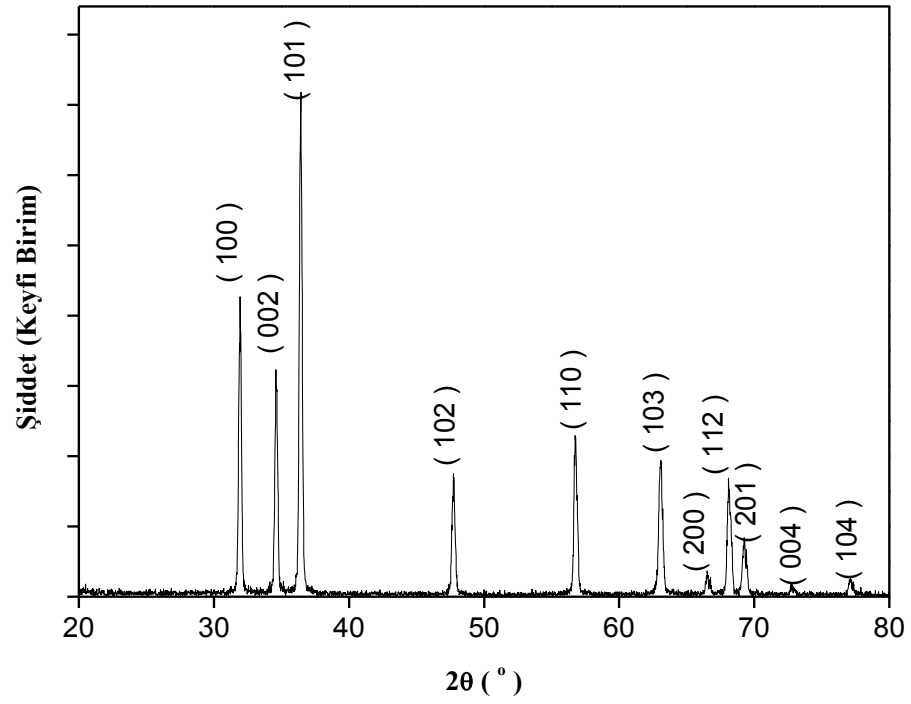
4.2. Ölçüm Sonuçları

4.2.1. X-Işınları Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

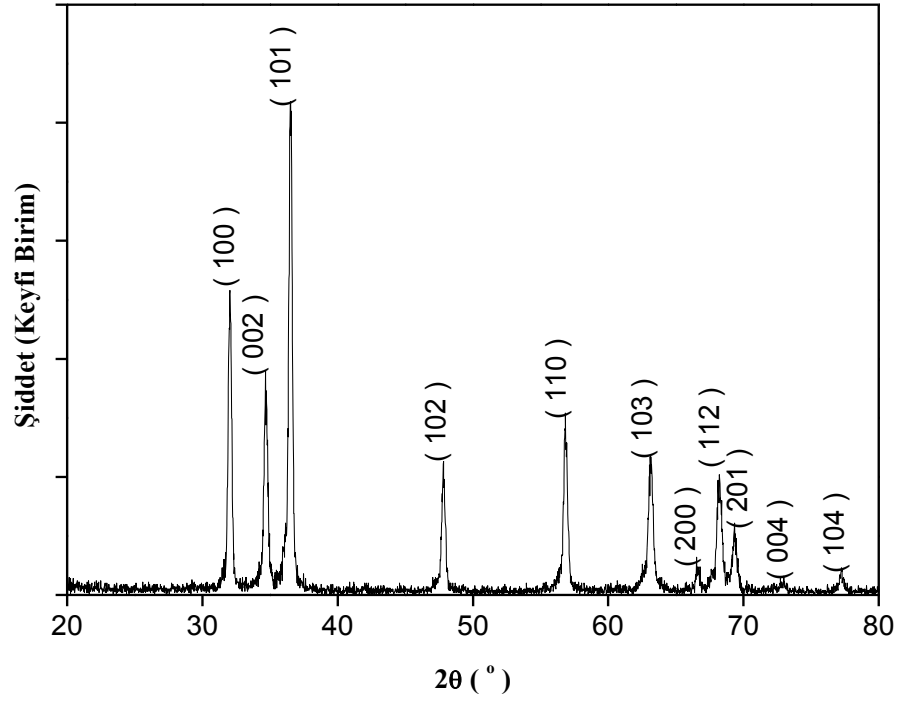
Katkısız ve farklı yüzdelerde Sn katkılı ZnO numunelerine ait X-ışını kırınımı sonuçları; katkısız ZnO numunesi için Şekil 4.3' de, %0,1 oranında Sn katkılı ZnO numunesi için Şekil 4.4' de, %1 oranında Sn katkılı ZnO numunesi için Şekil 4.5' de ve %2 oranında Sn katkılı ZnO numunesi için Şekil 4.6' da verilmiştir. Ayrıca numunelerin X-ışını kırınımı sonuçlarının karşılaştırılabilmesi amacıyla tüm numuneler için sonuçlar Şekil 4.7' de tek grafikte verilmiştir. Kırınım desenlerindeki piklere ait hesaplanan kristal düzlemlerinin miller indisleri şekillerde piklerin üzerinde belirtilmiştir.



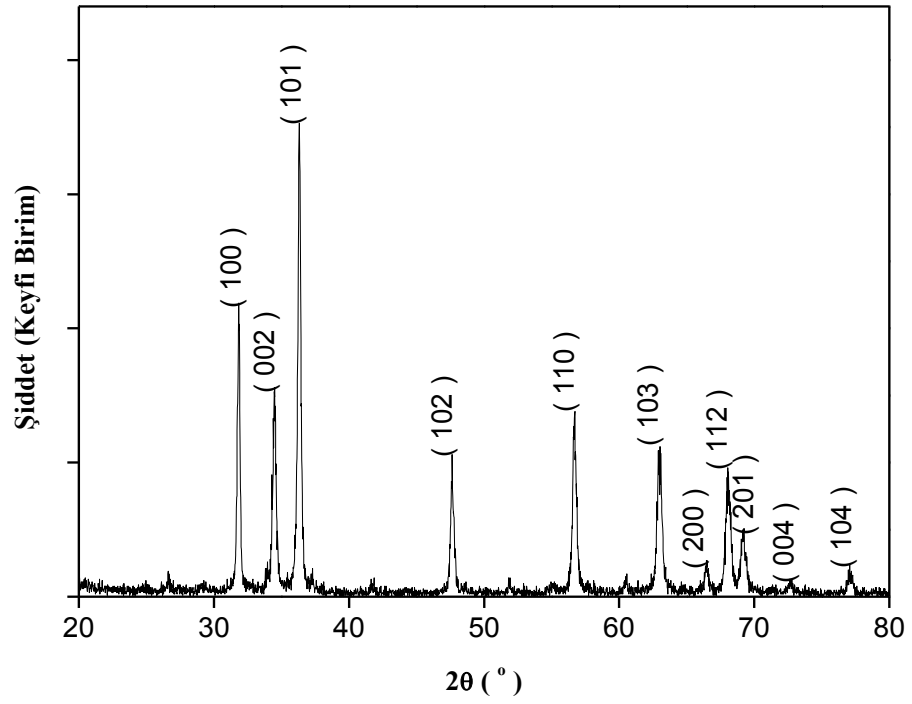
Şekil 4.3. Katkısız ZnO numunesinin X-ışınları kırınım deseni



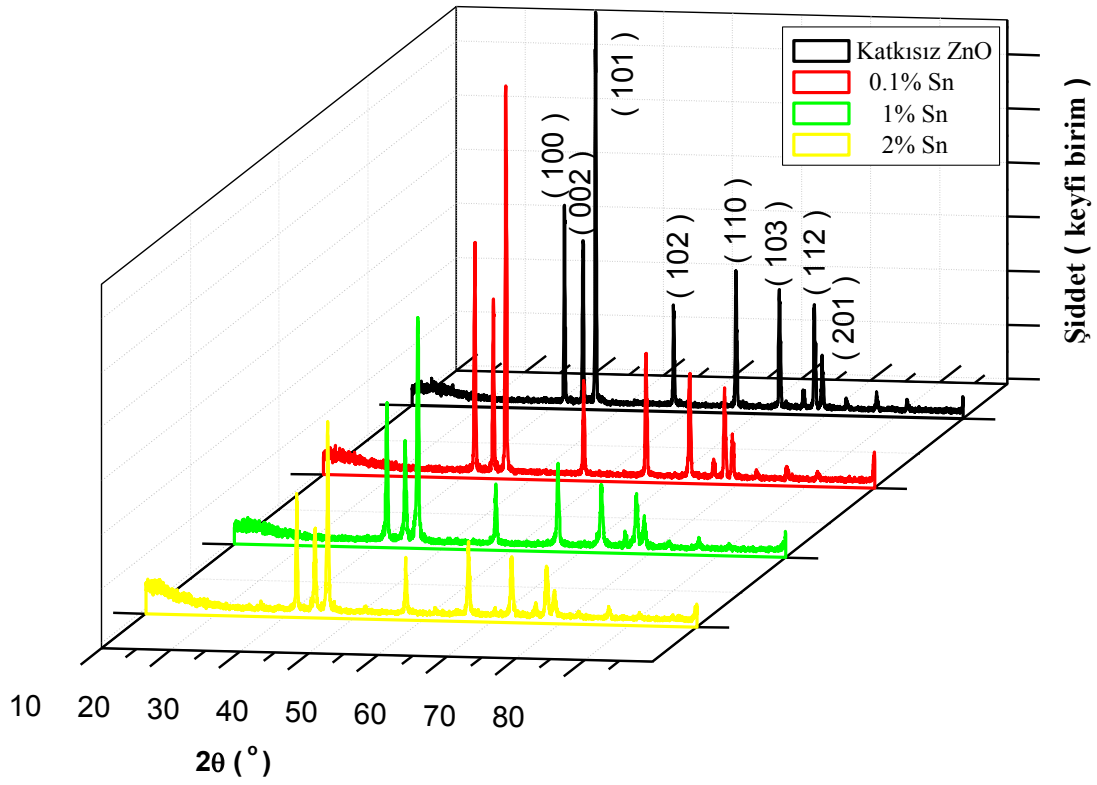
Şekil 4.4. %0,1 Sn katkılı ZnO numunesinin X-ışınları kırınım deseni



Şekil 4.5. %1 Sn katkılı ZnO numunesinin X-ışınları kırınım deseni



Şekil 4.6. %2 Sn katkılı ZnO numunesinin X-ışınları kırınım deseni



Şekil 4.7. Katkısız ve Sn katkılı tüm ZnO numunelerin X-ışınları kırınım desenleri

Birim hücrede düzlemler arası mesafe, Bragg kırınım şartı olarak bilinen

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (4.1)$$

bağıntısı ile hesaplanabilir. Burada λ gönderilen ışının dalgaboyu, d_{hkl} (hkl) Miller indislerindeki komşu düzlemler arası mesafe ve θ_{hkl} yansıma açısıdır. Hekzagonal yapıdaki çinko oksite ait örgü sabitleri olan a ve c değerleri yardımıyla h,k,l indisleri,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

denklemini yardımıyla bulunabilir [154,155]. Kırınım desenlerindeki piklere ait kristal düzlemleri hesaplanıp şekiller üzerinde belirtilmiştir. Hesaplanan düzlemlerin, hekzagonal

wurtzite yapıya sahip olan ZnO' ya ait referans değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür [156]. Bütün numuneler polikristal yapıda olup yalnızca ZnO' e ait Zincite (JCPDS 36-1451) yapısında kristalleşme görülmüştür (Tablo 4.1) [39,157]. İlcan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Sn katkılı ZnO yapısında sadece ZnO' e ait fazın bulunduğunu, ne metalik Zn veya Sn karakteristik piklerinin ne de kalay oksit piklerinin XRD desenlerinde gözlenmediğini belirtmişlerdir [158]. Tablo.4.1'de numunelere ait düzlemler arası mesafeler (d), kırınım açıları (2θ) ve düzlemlere ait Miller indisleri verilmiştir. Tablodan ZnO yapısına Sn katkısının eklenmesinin d ve 2θ değerlerinde bir kaymaya neden olduğu görülür. Hesaplanan örgü sabiti değerleri bulk ZnO filminin örgü sabiti değerlerine yakın çıkmıştır.

Tablo 4.1. Numunelerin kristal yapı parametreleri

Numune	d (nm)	2θ (°)	(hkl)
Katkısız ZnO	0,245	36,612	(101)
%0,1 Sn katkılı ZnO	0,246	36,428	(101)
%1 Sn katkılı ZnO	0,245	36.521	(101)
%2 Sn katkılı ZnO	0,247	36.325	(101)

X-ışını kırınımı sonuçları kullanılarak numunelerin kristal büyüklükleri, Debye-Scherrer denklemi olarak bilinen

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (4.3)$$

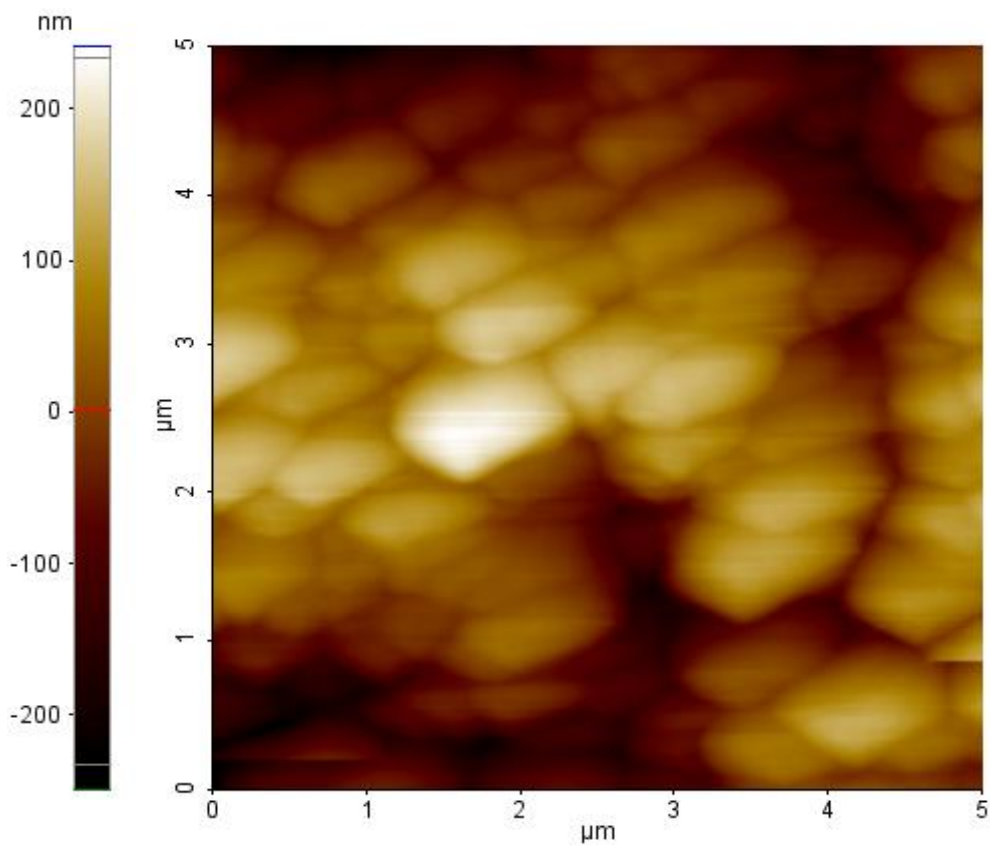
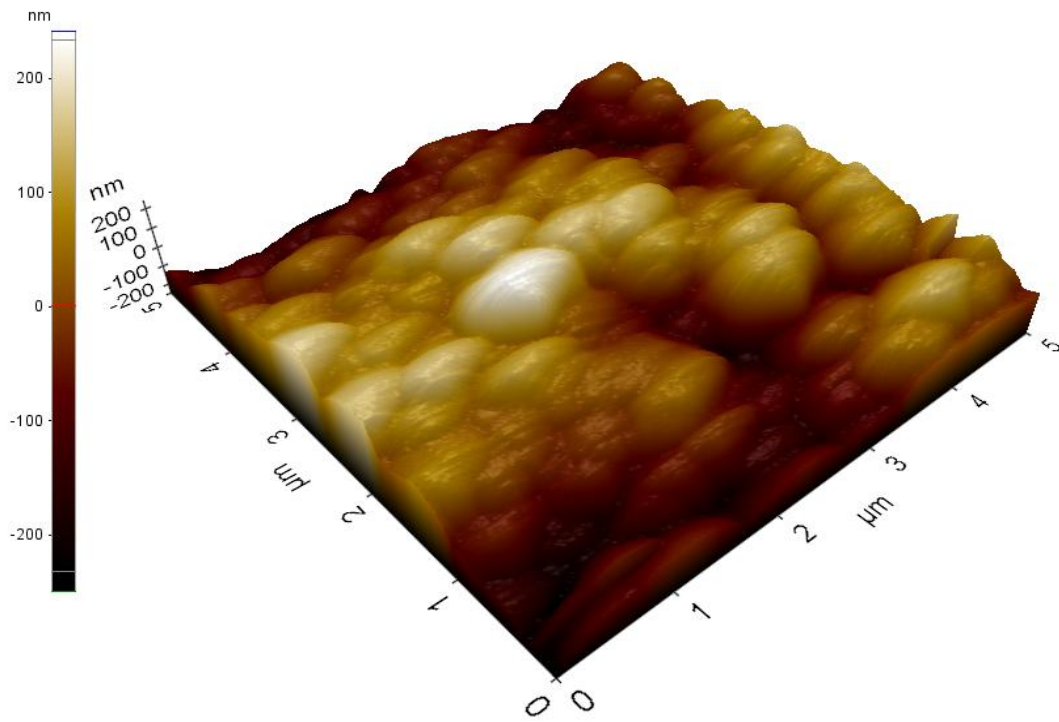
bağıntısı yardımı ile hesaplandı. Burada D : kristal büyüklüğü, B maksimum şiddetli pikin radyan cinsinden yarı pik genişliği, θ : Bragg açısı ve λ : kırınımında kullanılan ışının dalga boyudur [159]. Numuneler için bulunan kristal büyüklükleri Tablo 4.2' de verilmiştir. Tablo 4.2' de ki sonuçlara bakılırsa, üretilen tüm numunelerin kristal büyüklükleri nanometre mertebesinde olduğundan dolayı malzemelerin nano yapıya sahip olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

Tablo 4.2. Numunelerin hesaplanan kristal büyüklüğü değerleri

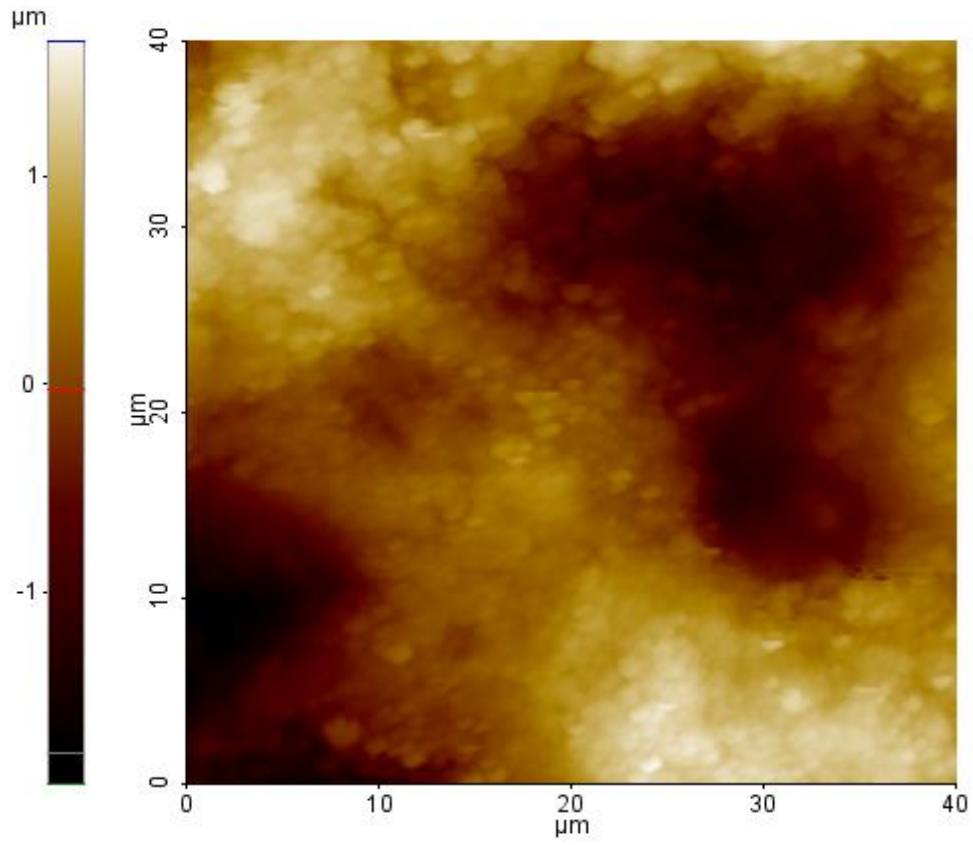
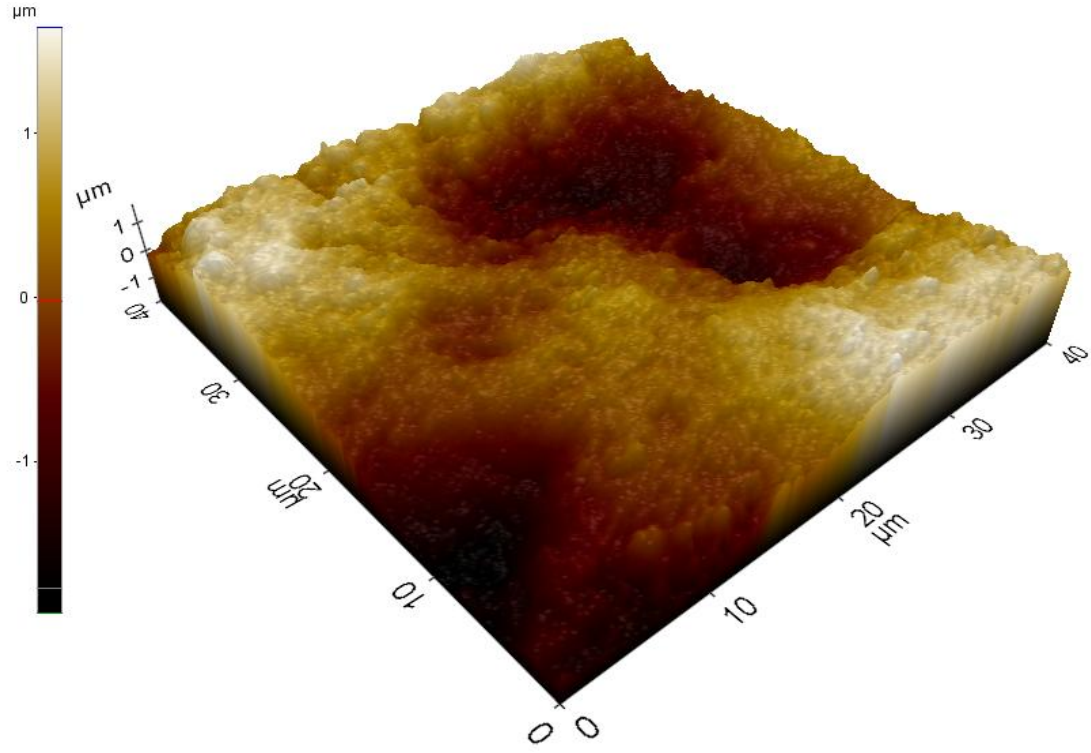
Numune	Kristal Büyüklüğü (D) (nm)
Katkısız ZnO	39,68
%0,1 Sn Katkılı ZnO	33,47
%1 Sn Katkılı ZnO	28,86
%2 Sn Katkılı ZnO	35,15

4.2.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Görüntüleri ve Yüzey Analizi Sonuçları

Görüntü esaslı veriler elde etmek amacıyla Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile numunelerin kristal yüzeylerinin uygulanan işlemler sonucu değişen yüzey morfolojisi araştırılarak yüzey analizleri yapılmıştır. Şekil 4.8–11’ de (a) şekillerinde sırasıyla katkısız ve %0,1, %1 ve %2 oranlarında Sn katkılı ZnO nanotoz numunelerin 5x5 µm büyütme iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. (b) şekillerinde ise aynı numunelerin 40x40 µm büyütme iki ve üç boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. Verilen bu görüntülerden Park System XEI paket programı kullanılarak her numunenin yüzey pürüzlülüğü ve ortalama tane boyutu bulunmuştur.

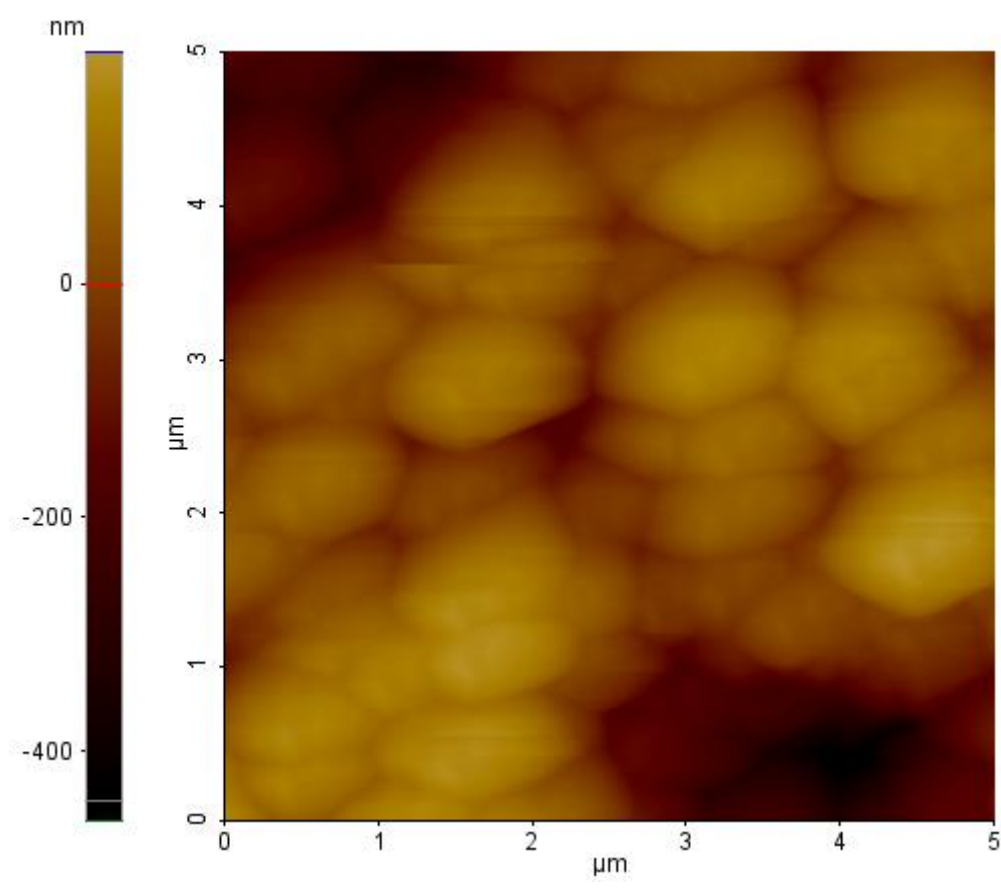
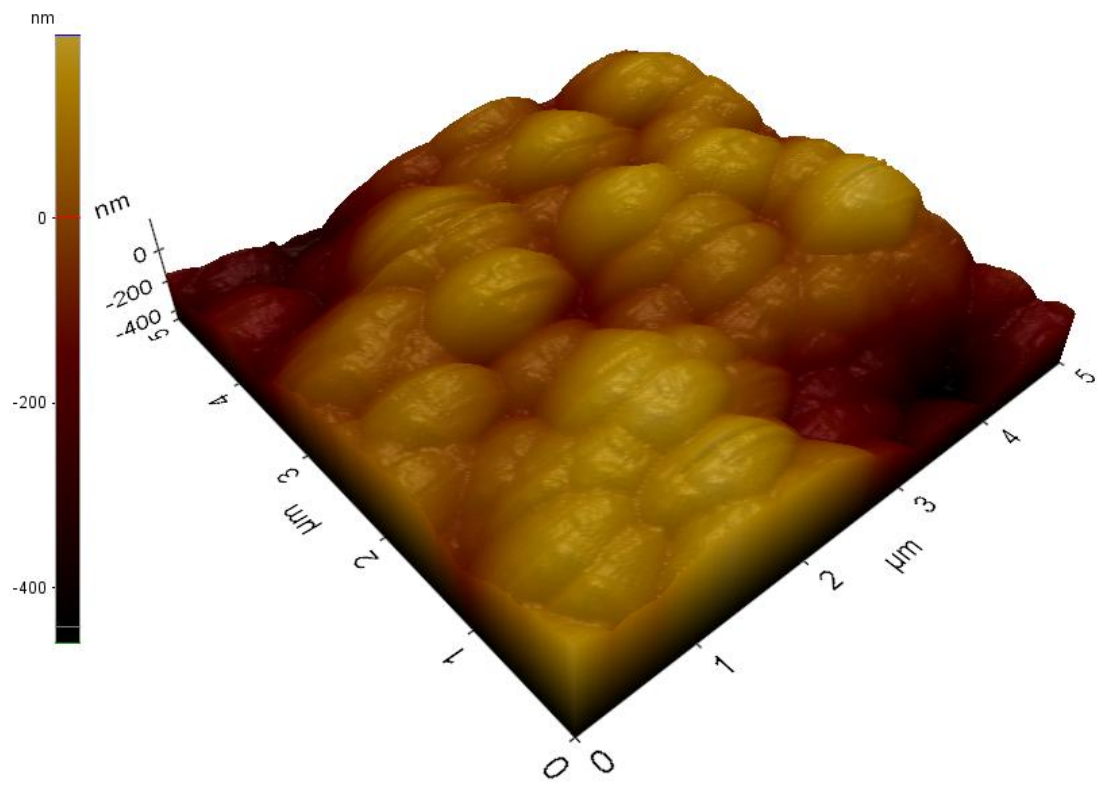


(a)

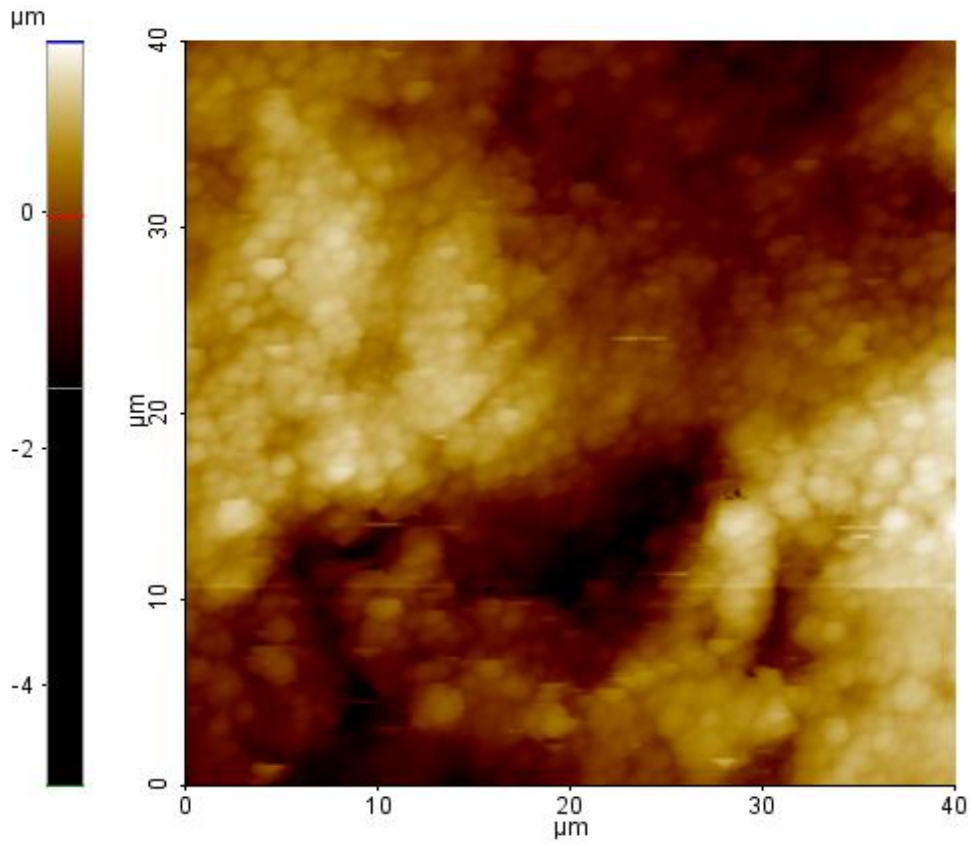
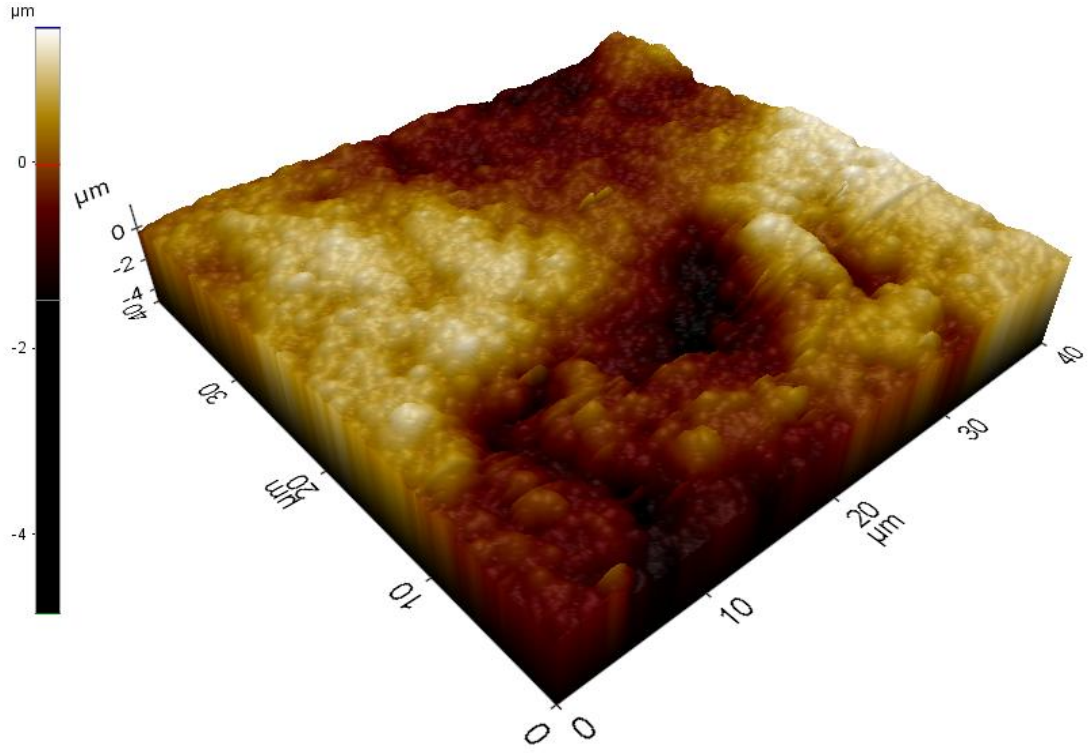


(b)

Şekil 4.8. Katkısız ZnO nanotoz numunenin yüzeyinin a) 5x5 μm ve b) 40x40 μm büyütmeli AFM görüntüsü

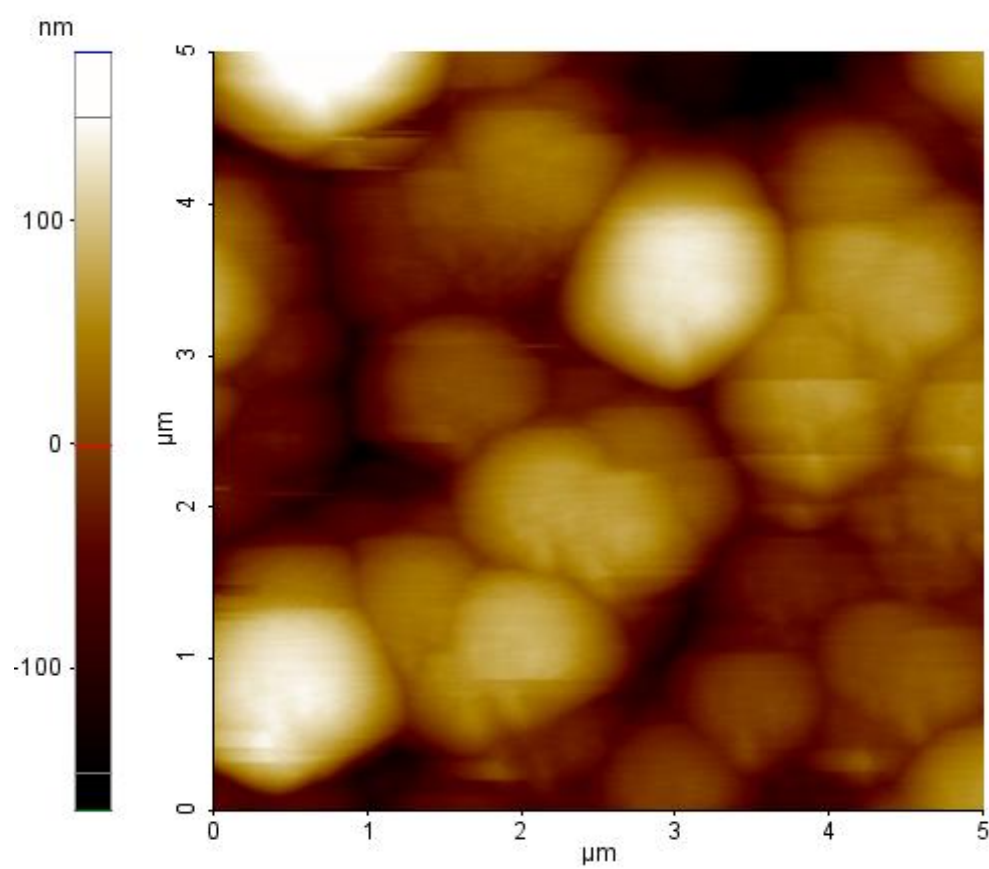
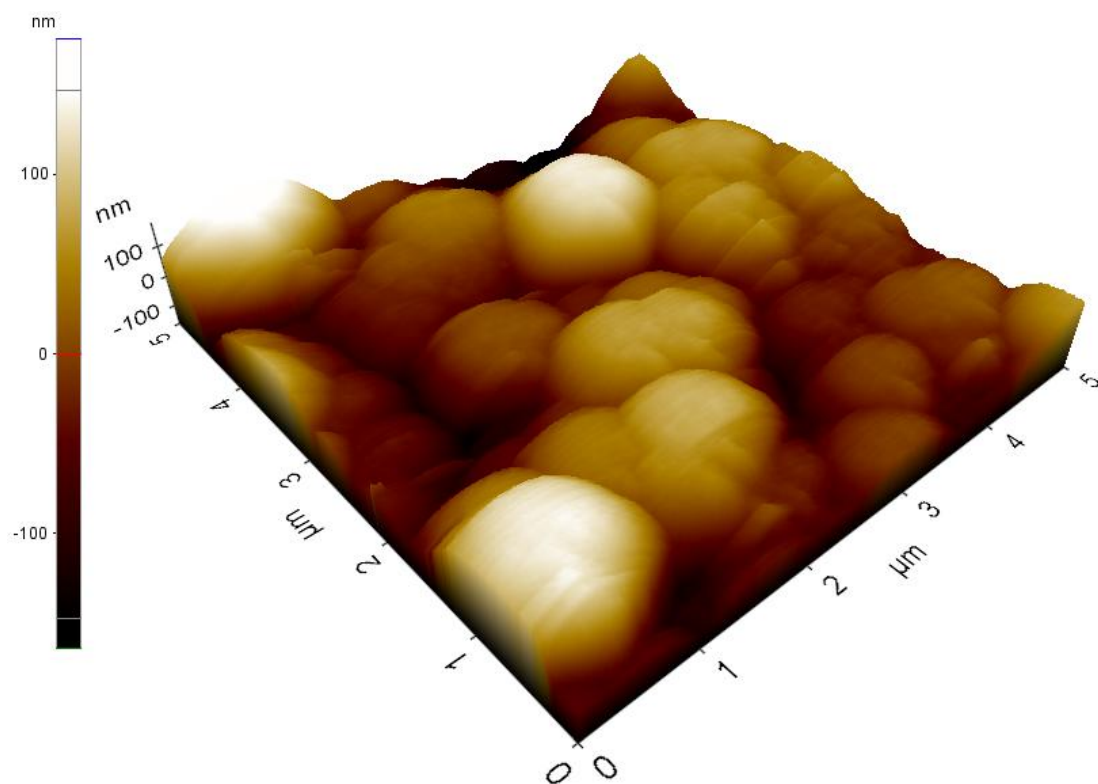


(a)

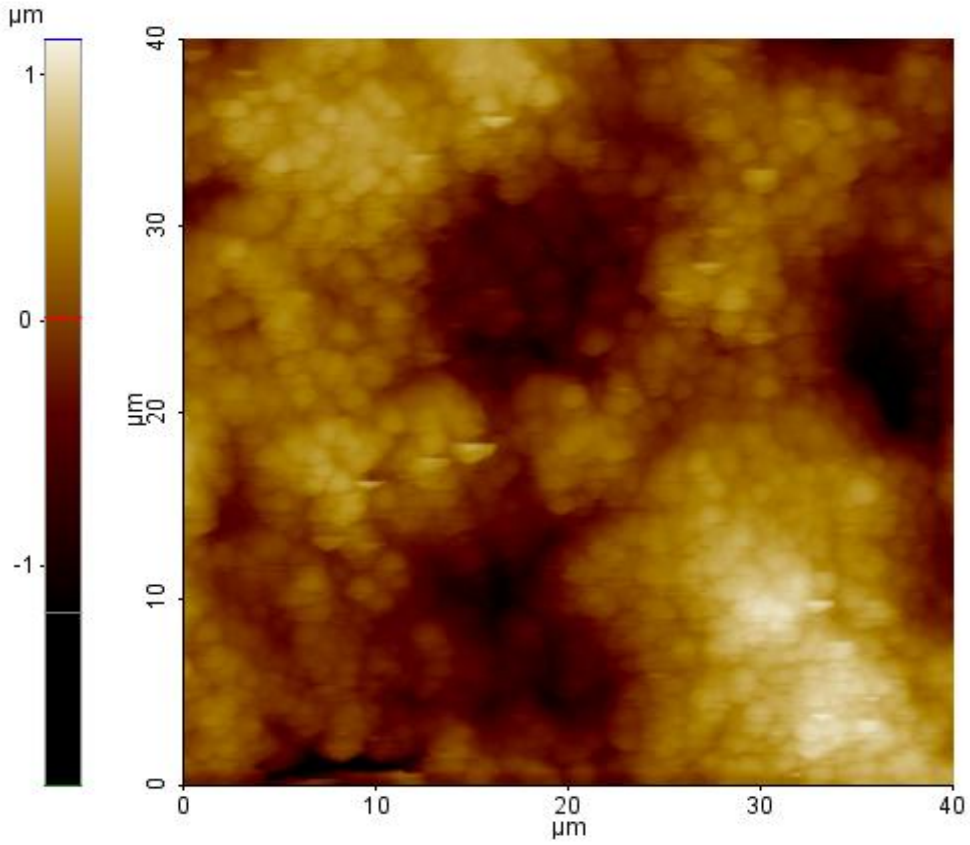
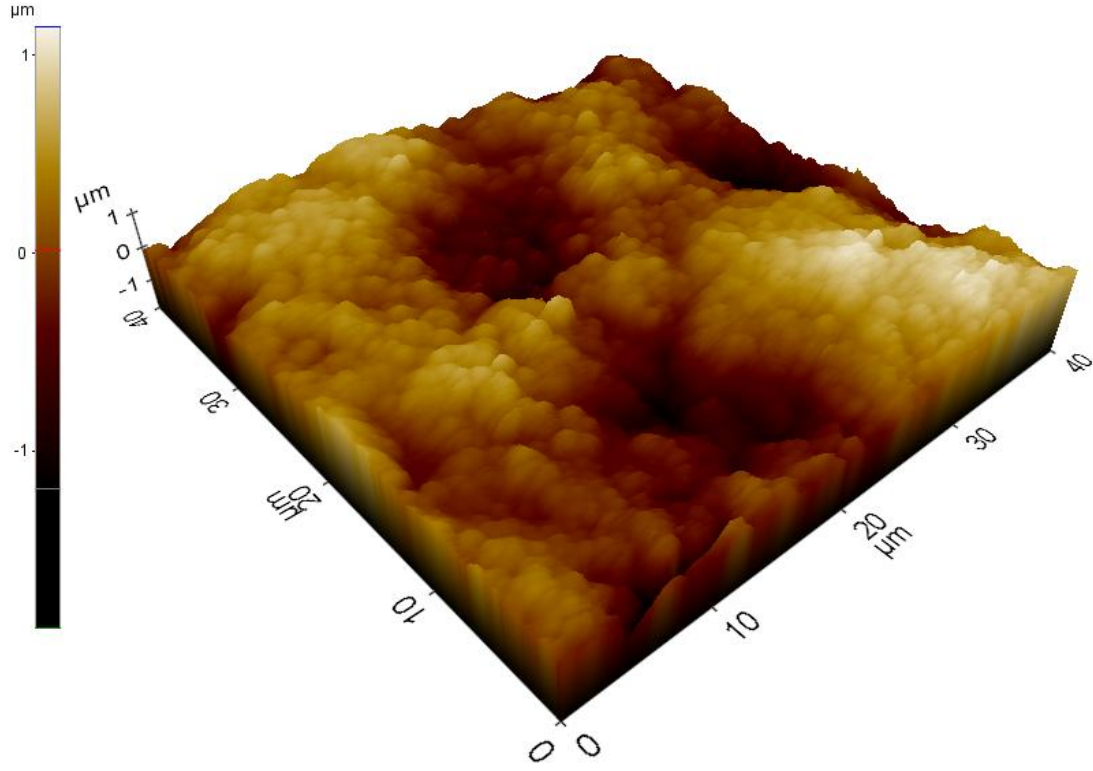


(b)

Şekil 4.9. %0,1 Sn katkılı ZnO nanotoz numunenin yüzeyinin a) 5x5 μm ve b) 40x40 μm büyütmeli AFM görüntüsü

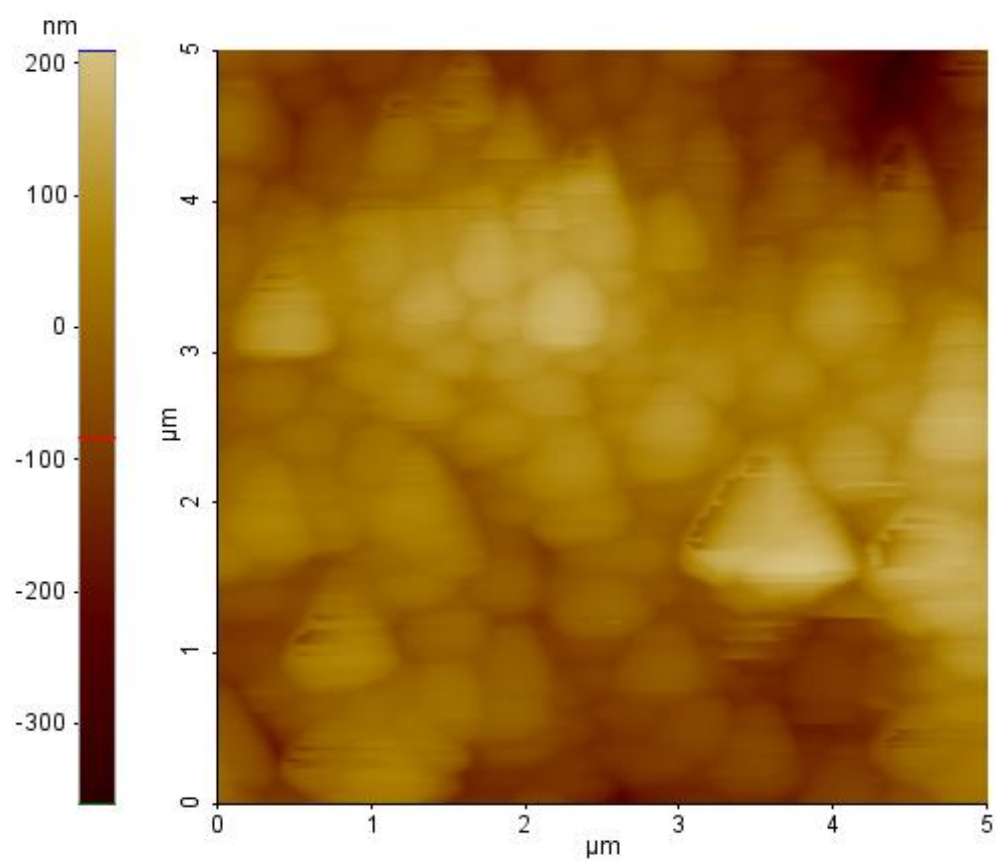
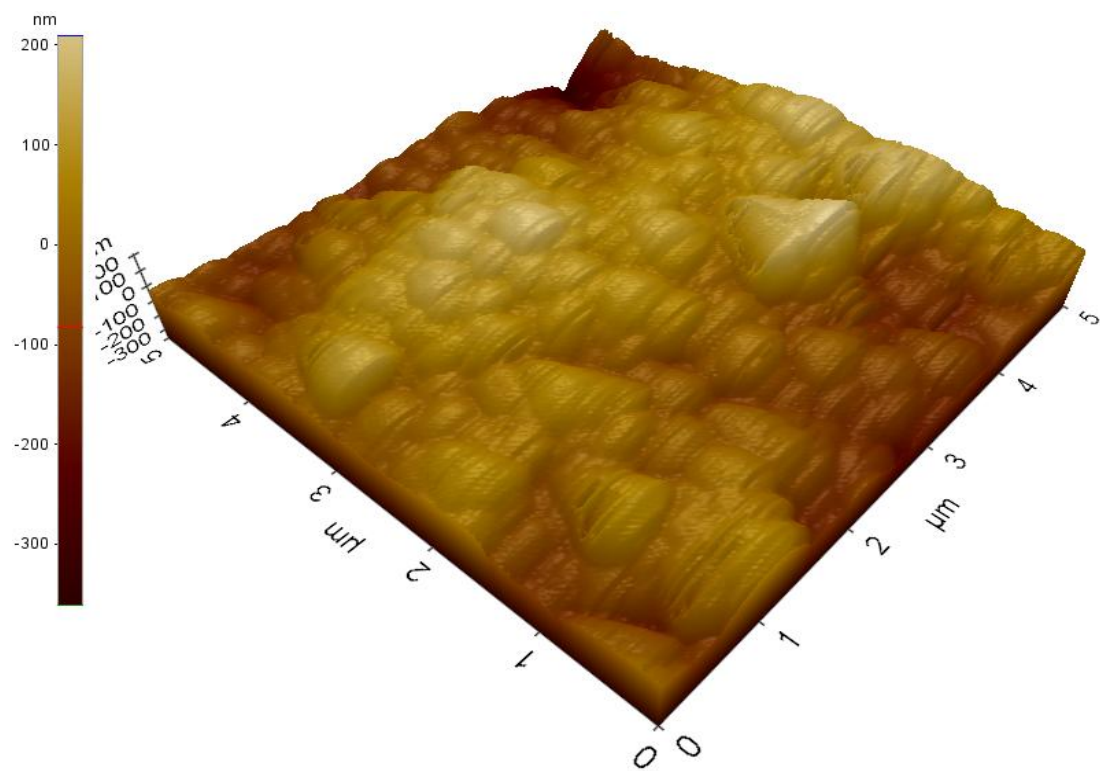


(a)

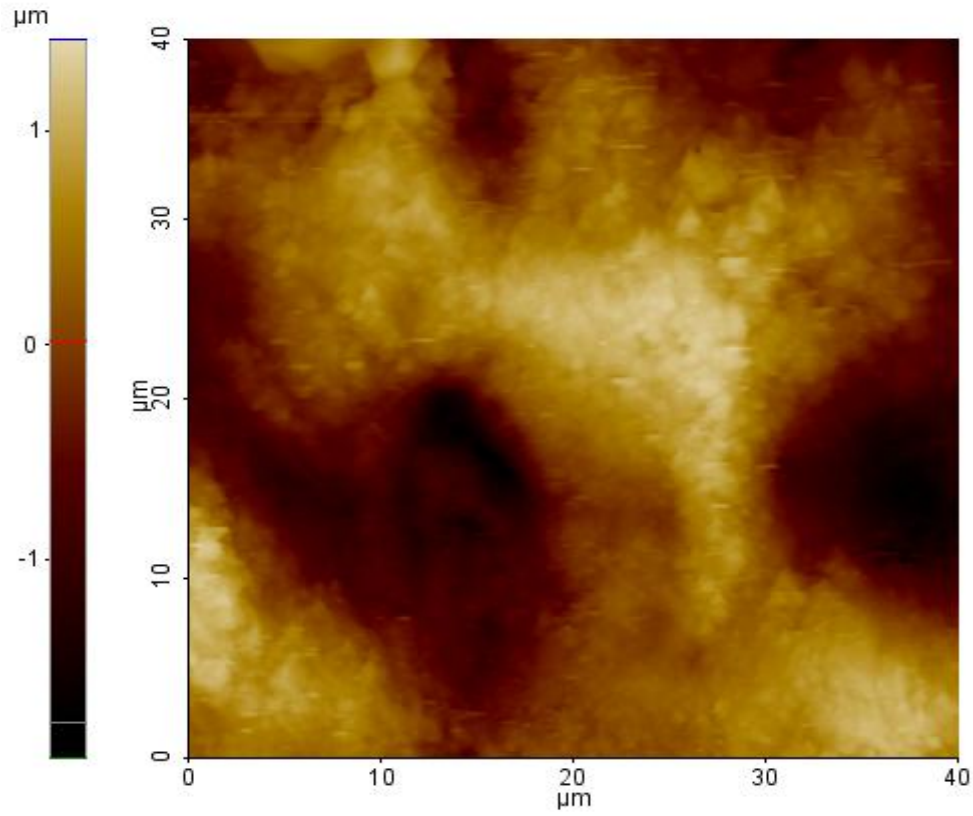
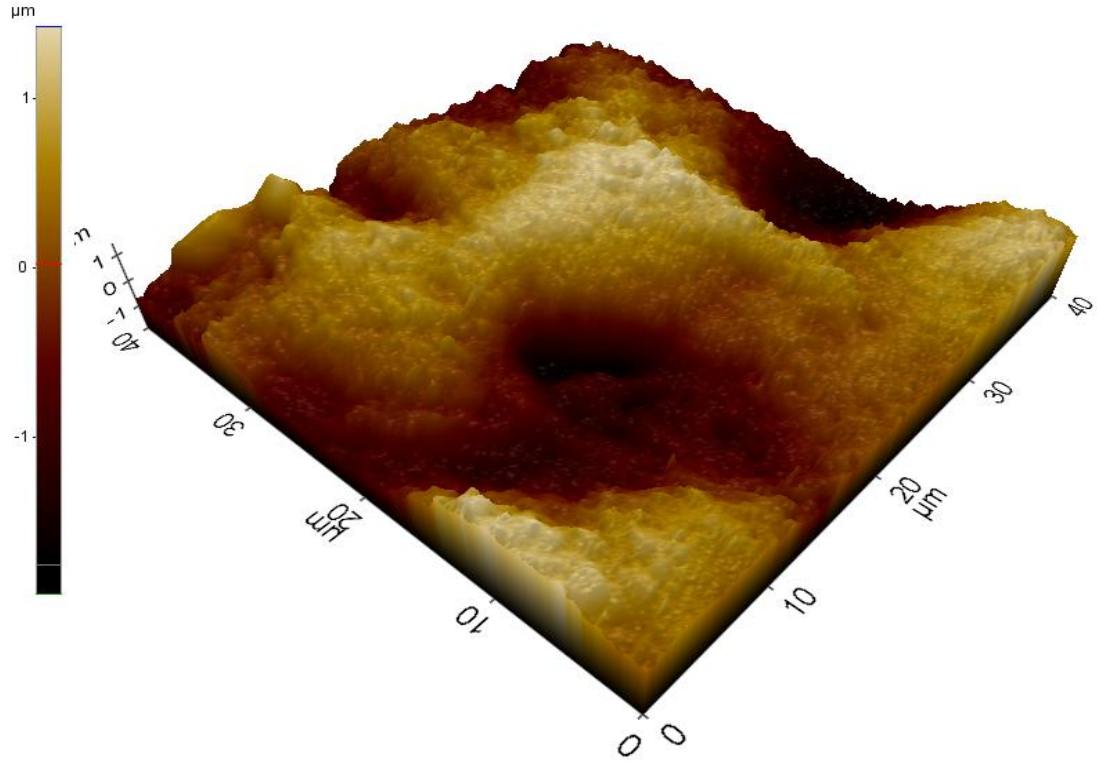


(b)

Şekil 4.10. %1 Sn katkılı ZnO nanotoz numunenin yüzeyinin a) 5x5 μm ve b) 40x40 μm büyütmeli AFM görüntüsü



(a)



(b)

Şekil 4.11. %2 Sn katkılı ZnO nanotoz numunenin yüzeyinin a) 5x5 μm ve b) 40x40 μm büyütmeli AFM görüntüsü

Şekil 4.8 (a)' da ki katkısız ZnO numunesinin 5x5 µm büyütme AFM görüntüsünden yüzey pürüzlülük değerinin 87,552 nm olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu şekildeki görüntüden yapıda 885 nm ile 1354 nm aralığında farklı büyüklüklerde tanelerin olduğu görülmüş ve ortalama tane boyutu ise 1127 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.8 (b)' de ki katkısız ZnO numunesinin 40x40 µm büyütme AFM görüntüsünden ise yüzey pürüzlülük değerinin 732,28 nm olduğu bulunmuştur.

Şekil.4.9 (a)' da ki %0,1 Sn katkılı ZnO numunesinin 5x5 µm büyütme AFM görüntüsünden yüzey pürüzlülük değerinin 120,308 nm olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu şekildeki görüntüden yapıda 1016 nm ile 1602 nm aralığında farklı büyüklüklerde tanelerin olduğu görülmüş ve ortalama tane boyutu ise 1271 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.9 (b)' de ki %0,1 Sn katkılı ZnO numunesinin 40x40 µm büyütme AFM görüntüsünden ise yüzey pürüzlülük değerinin 605,309 nm olduğu bulunmuştur.

Şekil 4.10 (a)' da ki %1 Sn katkılı ZnO numunesinin 5x5 µm büyütme AFM görüntüsünden yüzey pürüzlülük değerinin 59,812 nm olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu şekildeki görüntüden yapıda 1120 nm ile 1680 nm aralığında farklı büyüklüklerde tanelerin olduğu görülmüş ve ortalama tane boyutu ise 1402 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.10 (b)' de ki %1 Sn katkılı ZnO numunesinin 40x40 µm büyütme AFM görüntüsünden ise yüzey pürüzlülük değerinin 416,48 nm olduğu bulunmuştur.

Şekil 4.11 (a)' da ki %2 Sn katkılı ZnO numunesinin 5x5 µm büyütme AFM görüntüsünden yüzey pürüzlülük değerinin 85,456 nm olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu şekildeki görüntüden yapıda 605 nm ile 1307 nm aralığında farklı büyüklüklerde tanelerin olduğu görülmüş ve ortalama tane boyutu ise 956 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.11 (b)' de ki %2 Sn katkılı ZnO numunesinin 40x40 µm büyütme AFM görüntüsünden ise yüzey pürüzlülük değerinin 670,385 nm olduğu bulunmuştur.

4.2.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

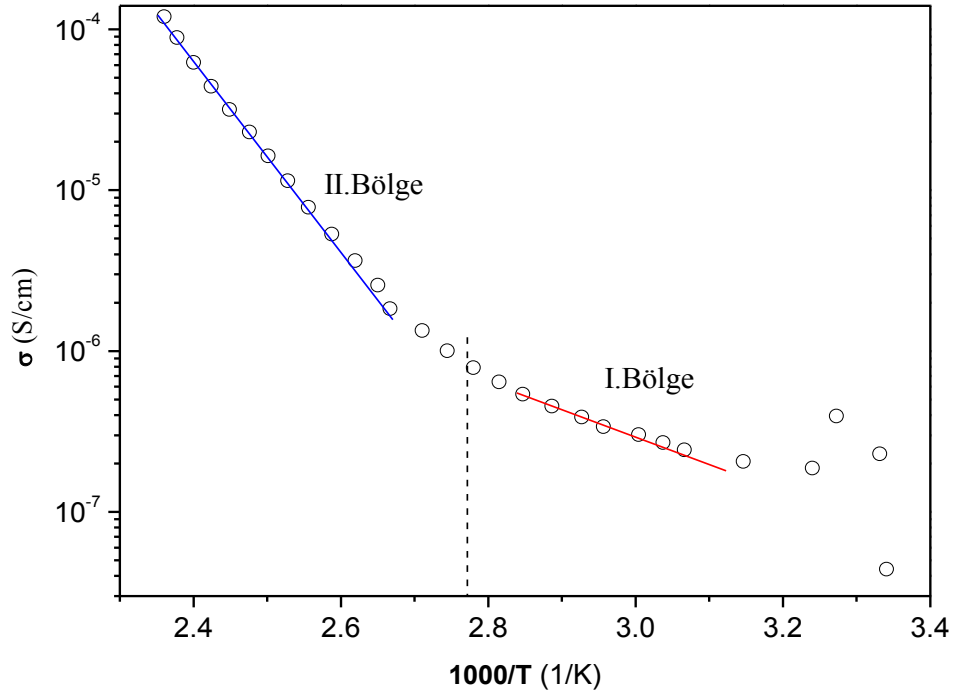
Katkısız ve Sn katkılı ZnO numunelerin elektriksel iletkenlik ölçümleri, düşük sıcaklıklarda en iyi sonuç veren 2-uç yöntemiyle yapılmıştır. Bu yöntemin temel prensibi sıcaklık değişimine bağlı olarak numuneden akım geçerken numunenin belirli bir bölgesinde elektriksel potansiyel farkının ölçülmesidir. Numuneden geçen akımın

ölçülmesi işlemi 150°C' ye kadar sürekli olarak devam etmiştir. Ölçülen voltaj ve akım değerlerinin değişimi kullanılarak bilgisayar ortamında elektriksel direnç değerleri her sıcaklık kademesinde hesaplanıp veri olarak direncin sıcaklıkla değişimi elde edilmiştir.

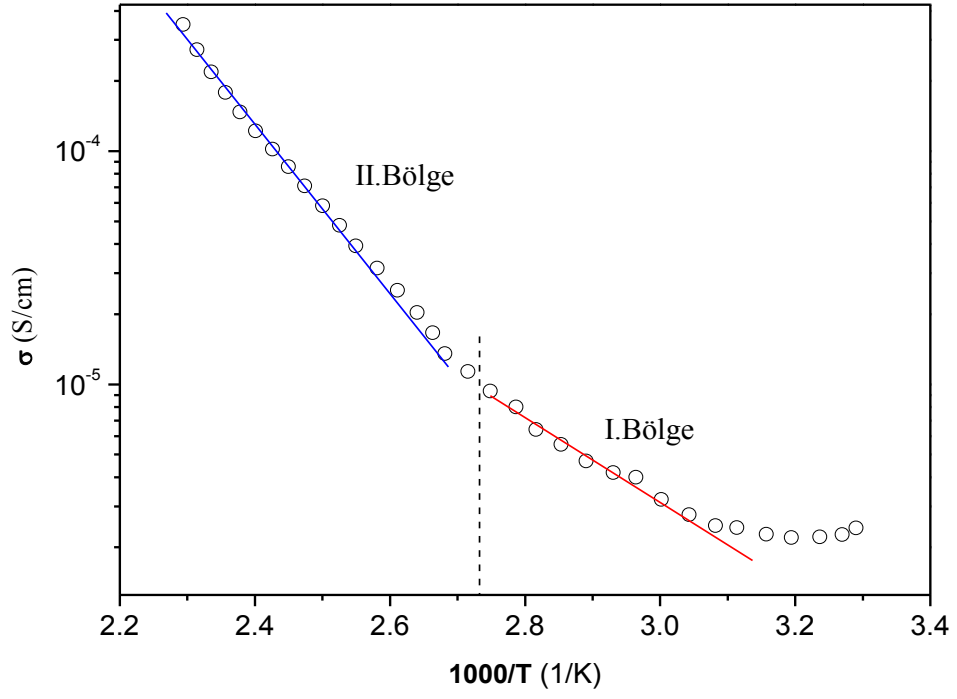
Ölçüm sonucunda elde edilen sıcaklık ve direnç değerlerinden

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{d}{A} \quad (4.4)$$

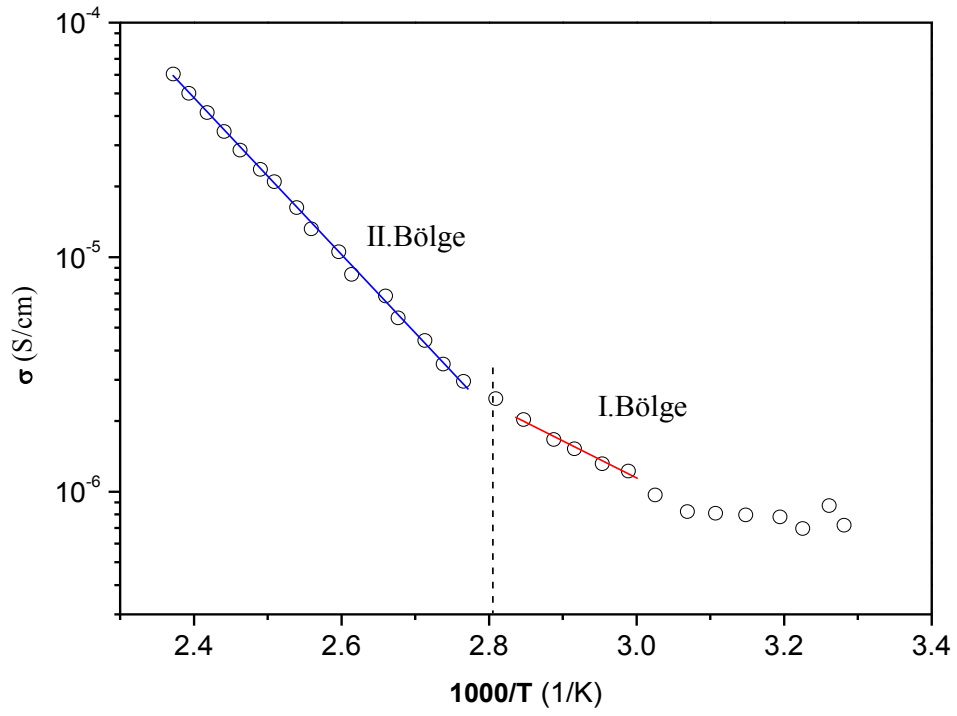
denklemini kullanarak iletkenlik değerleri S/cm cinsinden hesaplanmıştır. Burada d: numune kalınlıklarını (cm) göstermektedir. Daha sonra numunenin aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla aşağıda verilen şekillerde görüldüğü gibi $\sigma - 1000/T$ grafikleri çizilmiştir.



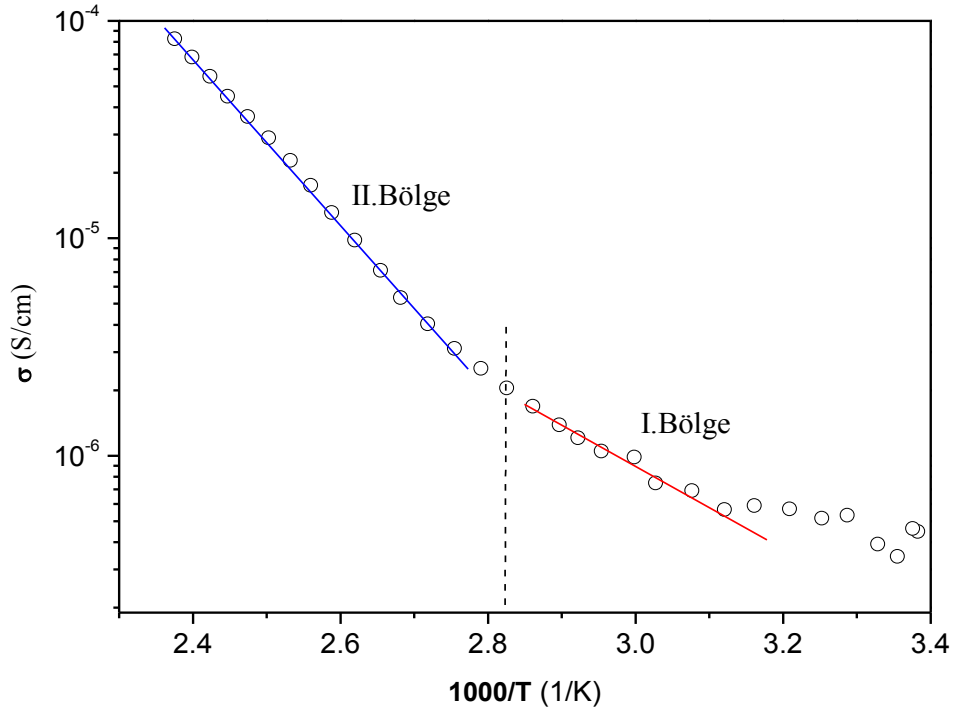
Şekil 4.12. Katkısız ZnO numunesi için $\sigma - 1000/T$ grafiği



Şekil 4.13. %0,1 Sn katkılı ZnO numunesi için σ - $1000/T$ grafiği



Şekil 4.14. %1 Sn katkılı ZnO numunesi için σ - $1000/T$ grafiği



Şekil 4.15. %2 Sn katkılı ZnO numunesi için σ - $1000/T$ grafiği

Grafiklerden görüldüğü gibi iletkenliğin sıcaklığın tersiyle değişimi eğrisi belirli bir sıcaklık değerinden ayrılıp, grafik düşük sıcaklıkları temsil eden I. bölge ve yüksek sıcaklık bölgesi olan II. bölge olmak üzere iki iletkenlik bölgesine ayrılmıştır. I. ve II. bölge için aktivasyon enerji değerleri şekillerdeki eğrilerin lineer kısımlarından ayrı ayrı hesaplanabilir. İletkenliğin farklı iki bölgeye ayrıldığı bu kritik sıcaklık değeri katkısız ZnO numunesi için 87°C, %0,1 Sn katkılı ZnO numunesi için 93°C, %1 Sn katkılı ZnO numunesi için 84°C ve %2 Sn katkılı ZnO numunesi için 81°C'dir.

Numuneler için çizilen bu grafiklerde gösterilen I. ve II. bölgelerin eğimleri bulunarak denklem 2.37' nin düzenlenmesi ile elde edilen

$$\ln \sigma = - \frac{E_a}{kT} \quad (4.5)$$

$$E_a = - \tan \alpha \cdot k \cdot 1000 \quad (4.6)$$

denkleminde yerine yazılıp aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Burada k : Boltzmann sabiti, $\tan\alpha$: σ -1000/T grafiğinin eğimidir ve grafikten eğim negatif bulunacağından sonuç pozitif olacaktır. Tüm numunelerin aktivasyon enerjileri Tablo 4.3’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Numunelerin I. ve II. bölgede aktivasyon enerji değerleri

Numune	E_1 (eV)	E_2 (eV)
Katkısız ZnO	0.230	1.201
%0,1 Sn katkılı ZnO	0.283	0.667
%1 Sn katkılı ZnO	0.307	0.646
%2 Sn katkılı ZnO	0.245	0.870

Tablodaki I. bölge ve II. bölge için aktivasyon enerjisi değerleri incelenecek olursa; I. bölge için aktivasyon enerjisi değerlerinin ZnO yapısına Sn katkısının katılmasıyla arttığı fakat bu artışın, artan katkı miktarı ile lineerlik göstermediği, II. bölge için katılama işlemiyle numunelerin aktivasyon enerjisi değerlerinin azaldığı fakat, katkı miktarının artmasıyla azalışın lineerlik göstermediği görülmektedir. Grafiklerden tüm numuneler için 60°C ile 90°C aralığında ki sıcaklık bölgesinin içerisinde bir sıcaklık değerinde aktivasyon enerjisinin artış gösterdiği, başka bir ifadeyle bu sıcaklık değerinde numunenin iletkenliğindeki artışın belirginleştiği görülmektedir.

4.2.4. Optiksel Ölçüm Sonuçları

Numunelerin tamamı için 250 nm ile 1000 nm aralığında dalga boyları için yapılan ölçümlerle elde edilen yansımaya (R) değerleri kullanılarak ayrı ayrı yansımaya-dalga boyu spektrumları çizilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla tüm numuneler için yansımaya spektrumları Şekil 4.24’ de gösterilmektedir.

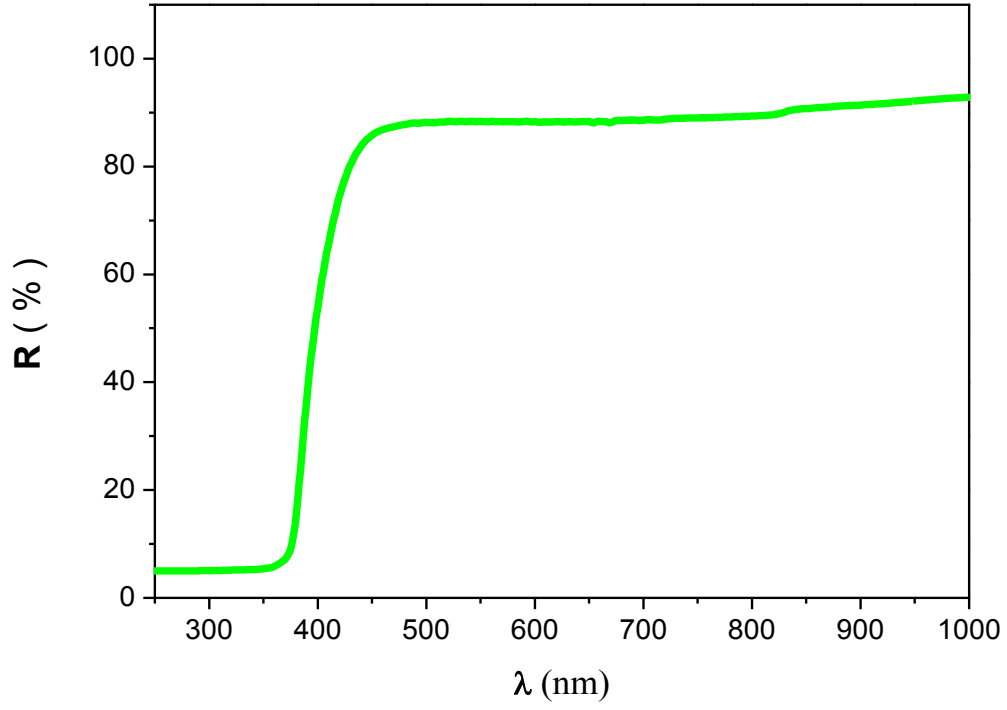
ZnO toz numunelerin yasak enerji aralığı E_g ’ yi hesaplamak için Diffuse Reflectance Spectroscopy yöntemini kullanacağız. Ölçülen reflektans değerleri kullanılarak bant aralığının hesaplanması literatürde çok fazla karşılaşılan bir yöntem değildir. Bu yöntemde kullanılan Kubelka Munk formülü aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.7)$$

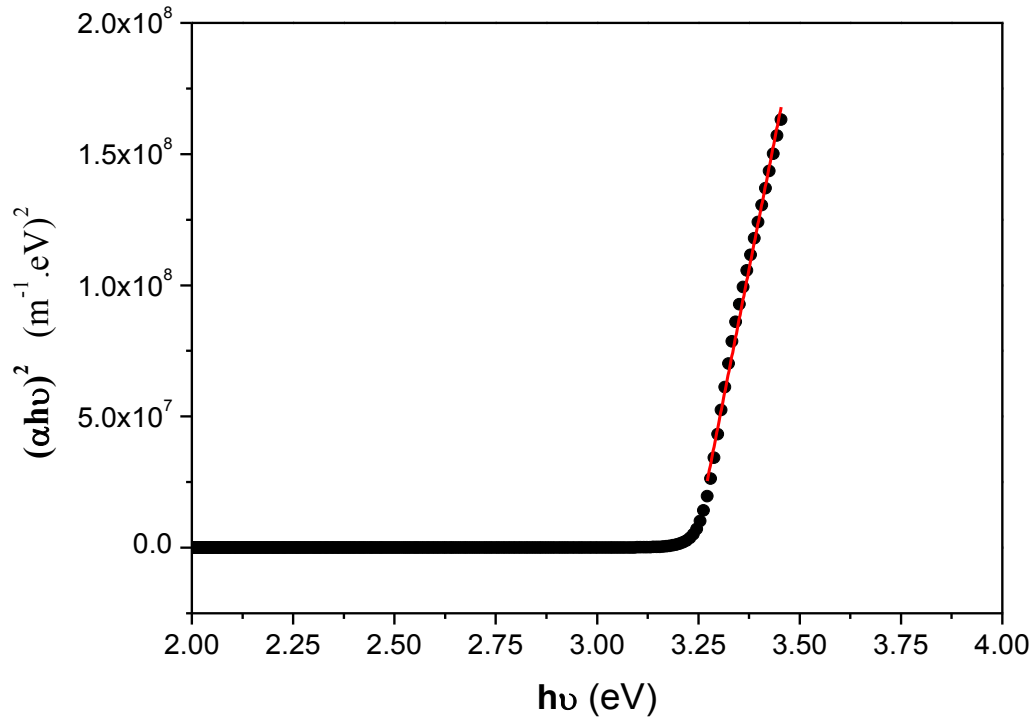
F(R): absorbansa karşılık gelen Kubelka – Munk fonksiyonudur. F(R) değerleri lineer absorpsiyon katsayısına dönüştürülür. Yasak enerji aralığı değeri E_g , denklem 2.66' nın kullanılmasıyla elde edilebilir. Absorpsiyon katsayısı α ve gelen foton enerjisi $h\nu$ arasındaki ilişki aşağıdaki denklem aracılığıyla belirlenir.

$$\alpha h\nu = \left(\frac{F(R)h\nu}{t} \right) = B (h\nu - E_g)^n \quad (4.8)$$

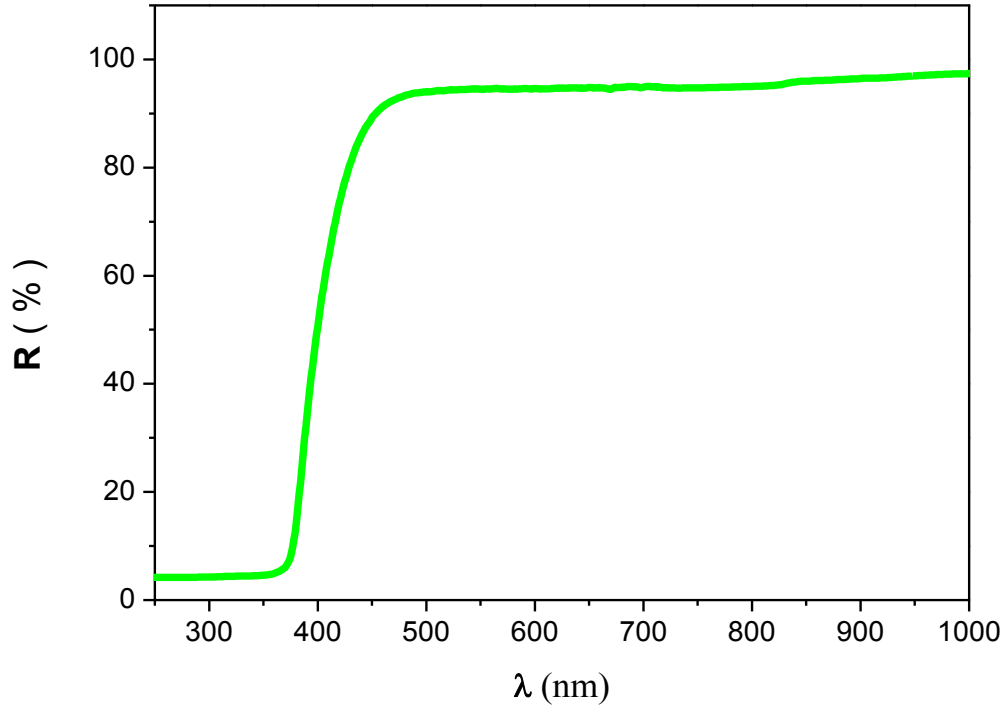
Burada B geçiş olasılığına bağlı bir sabit ve n: optik absorpsiyon sürecini tanımlayan bir indistir [7]. Böylece $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye karşı grafiği çizilir. Grafiğin lineer olduğu kısımdan çizilen doğrunun $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 'da $h\nu$ eksenini kestiği nokta ($h\nu = E_g$)' dan numunelerin yasak enerji aralık değerleri bulunabilir. Doğrudan bant geçişlerine sahip malzemelerde n sayısı $\frac{1}{2}$ değerini alırken, dolaylı bant geçişlerine sahip malzemelerde ise $n=2$ değerini alır. $n= \frac{1}{2}$ ve $n=2$ değerleri için çizilen $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'in $h\nu$ 'ye karşı grafiklerinde $n= \frac{1}{2}$ için çizilen grafikte en iyi lineer doğru elde edildiğinden numunelerin doğrudan bant geçişi yapısına sahip olduğu, dolayısıyla tüm numuneler için çizilen grafiklerin $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği şeklinde olacağı görüldü. Yasak enerji aralık değerleri çizilen bu grafiklerden, anlatılan yöntem takip edilerek bulunmuştur [76,150,160].



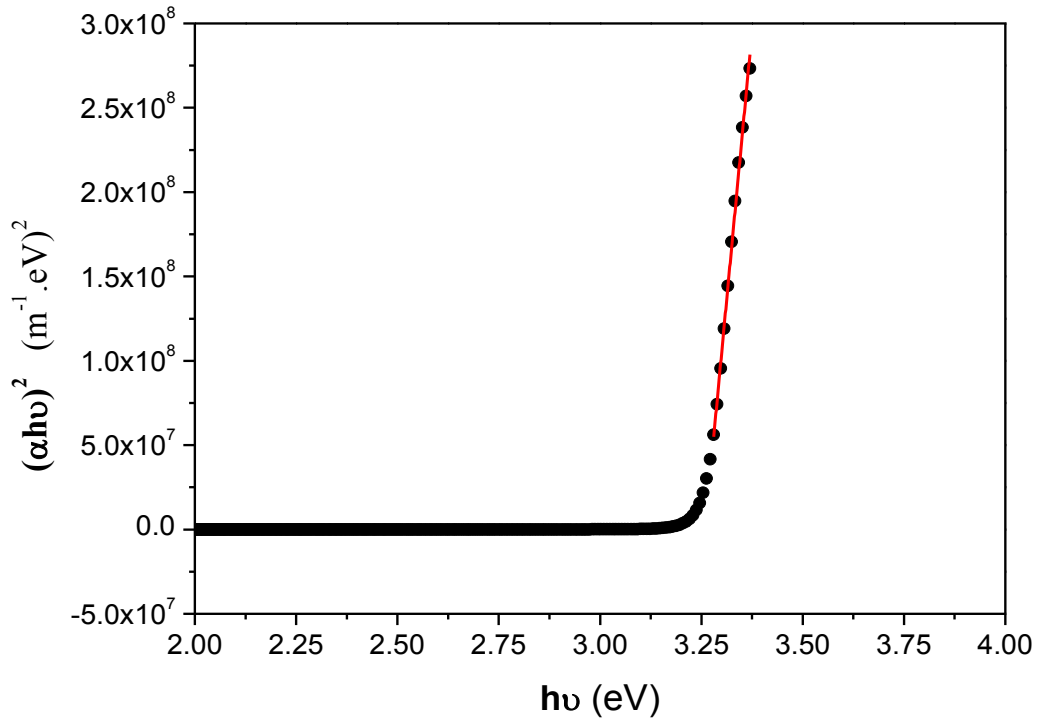
Şekil 4.16. Katkısız ZnO numunesinin yansım – dalgaboyu spektrumu



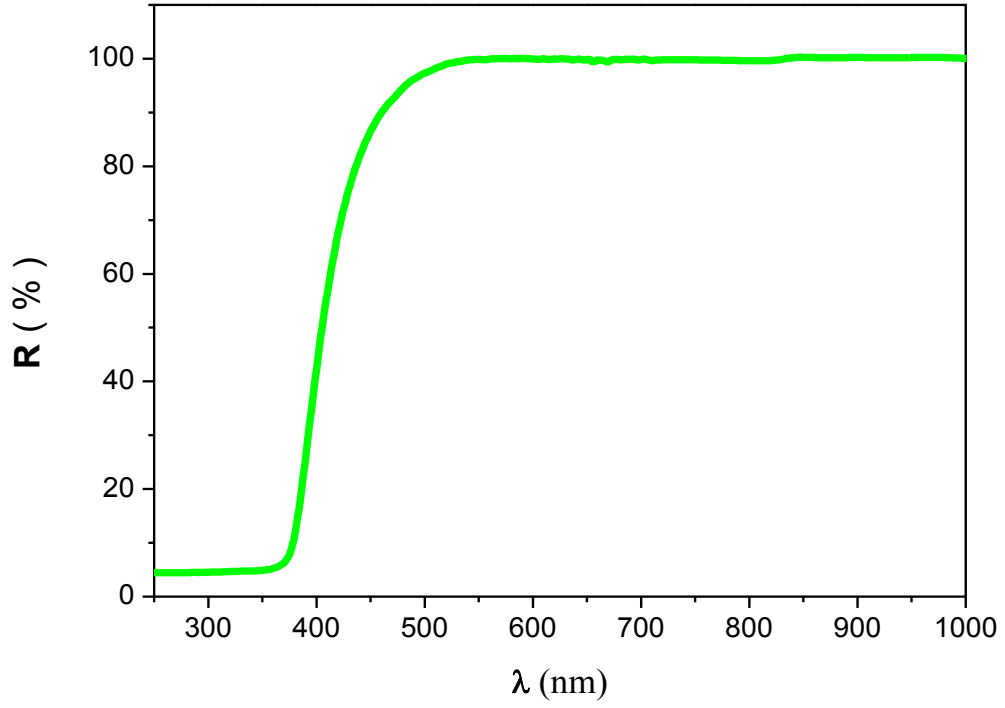
Şekil 4.17. Katkısız ZnO numunesi için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği



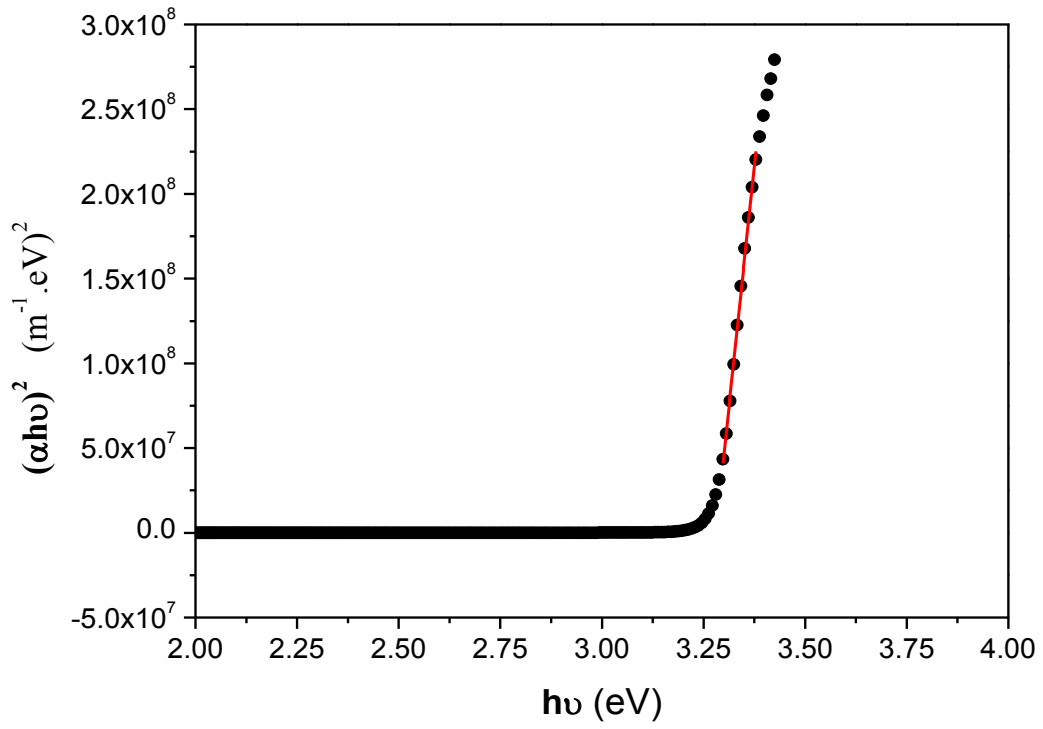
Şekil 4.18. %0,1 Sn katkılı ZnO numunesinin yansım – dalgaboyu spektrumu



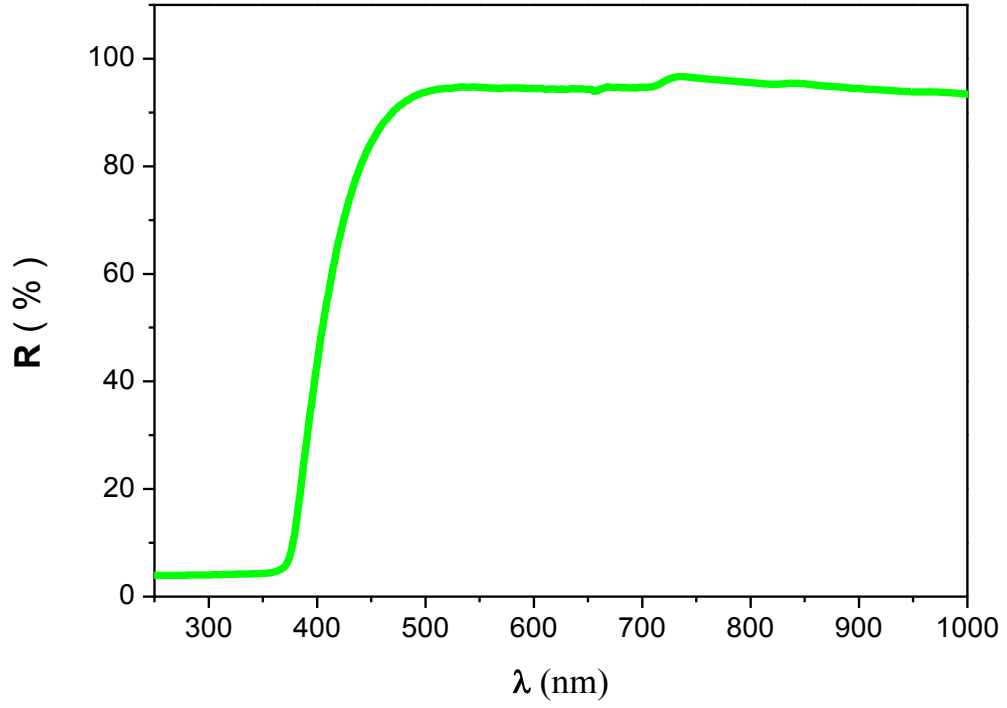
Şekil 4.19. %0,1 Sn katkılı ZnO numunesi için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği



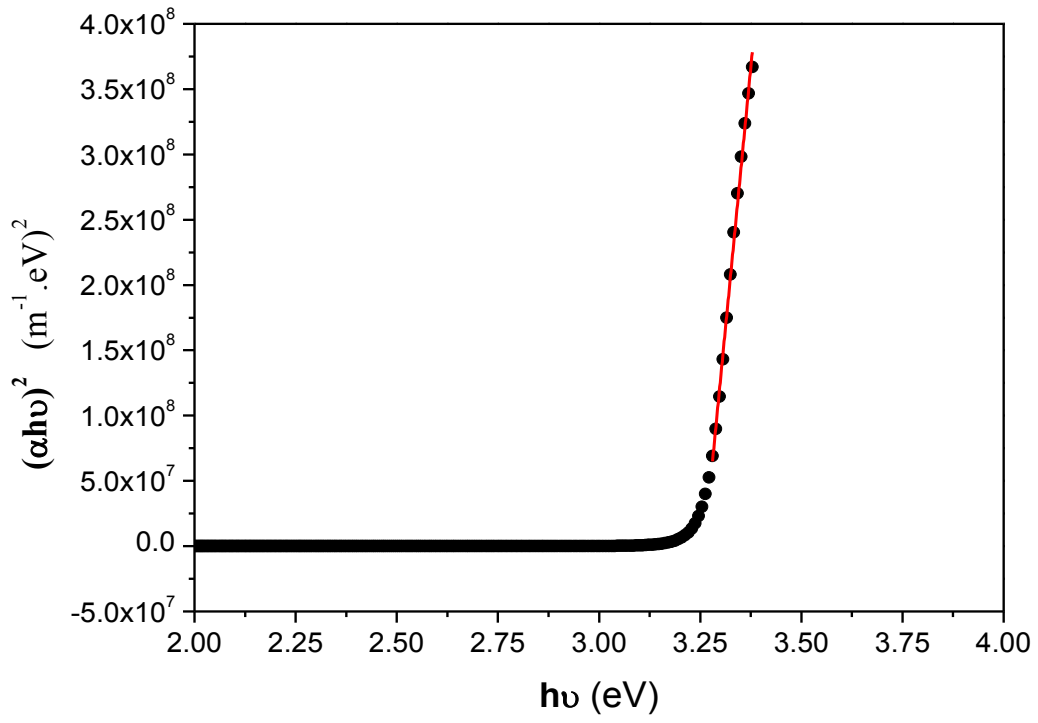
Şekil 4.20. %1 Sn katkılı ZnO numunesinin yansıtma – dalgaboyu spektrumu



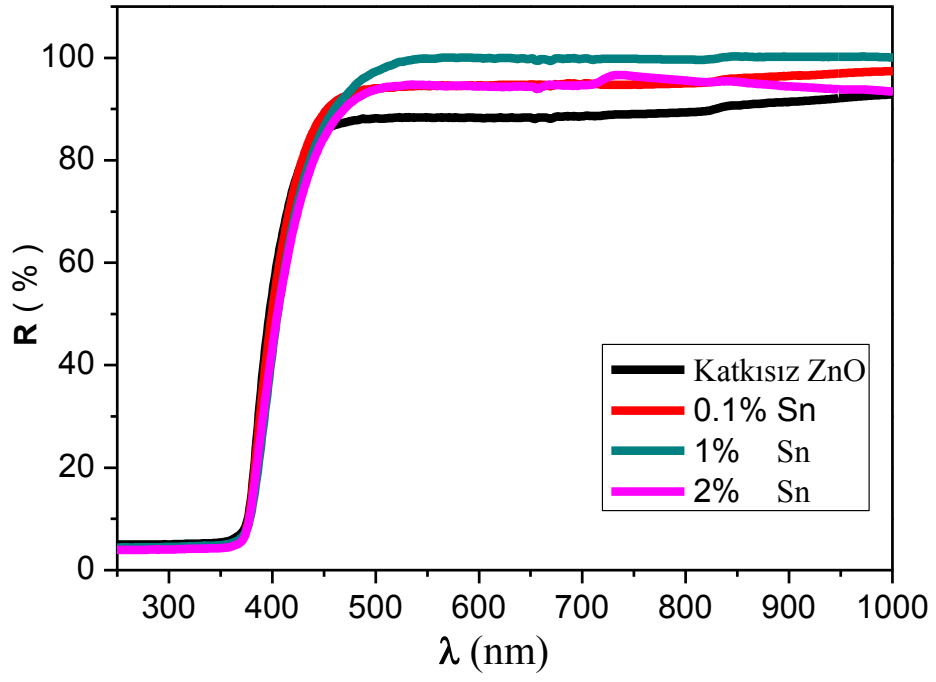
Şekil 4.21. %1 Sn katkılı ZnO numunesi için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği



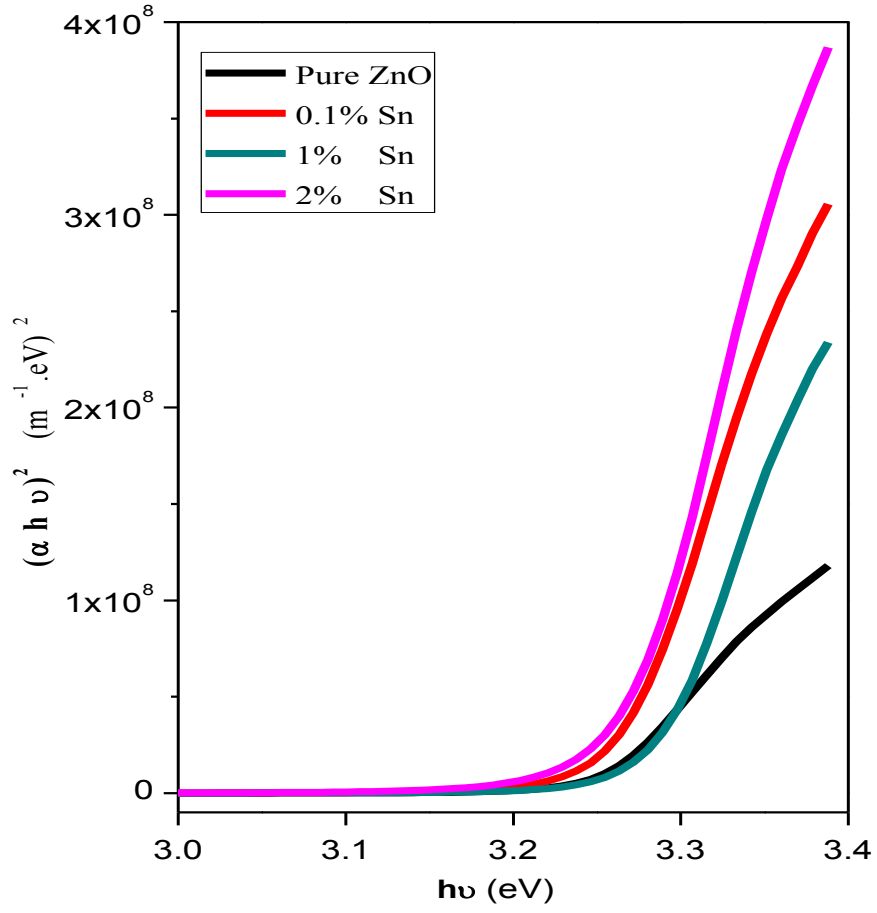
Şekil 4.22. %2 Sn katkılı ZnO numunesinin yansım – dalgaboyu spektrumu



Şekil 4.23. %2 Sn katkılı ZnO numunesi için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği



Şekil 4.24. Katkısız ve Sn katkılı tüm numunelerin yansım – dalgaboyu spektrumları



Şekil 4.25. Katkısız ve Sn katkılı tüm numuneler için çizilen $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ (foton enerjisi)'ye göre grafiği

Şekil 4.16' da sol-jel yöntemiyle üretilen katkısız ZnO numunesinin çizilen % yansım - dalgaboyu spektrumu grafiği görülmektedir. Yansım, 370 nm dalgaboyu ile 444 nm dalgaboyu aralığında keskin bir artış göstermiş olup, ortalama %90 seviyesine kadar yükselmiştir. Şekil 4.17' de ise $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. Bu grafiğin lineer kısmının $h\nu$ enerji eksenini kestiği noktadan yasak enerji aralığı hesaplanmıştır. Katkısız ZnO numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,24 eV olarak bulunmuştur. Bu sonuç literatürle uyumludur [149].

Şekil 4.18' de ise %0,1 Sn katkılı ZnO numunesinin çizilen % yansım - dalgaboyu spektrumu görülmektedir. Yansım, 370 nm dalgaboyu ile 455 nm dalgaboyu aralığında keskin bir artış göstermiş ve ortalama %96 seviyesine kadar yükselmiştir. Şekil 4.19' da ise $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. %0,1 Sn katkılı ZnO numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,26 eV olarak bulunmuştur.

Şekil 4.20' de ise %1 Sn katkılı ZnO numunesinin çizilen % yansım - dalgaboyu spektrumu görülmektedir. Yansım, 370 nm dalgaboyu ile 463 nm dalga boyu aralığında keskin bir artış göstermiş ve ortalama %99 seviyesine kadar yükselmiştir. Şekil 4.21' de ise $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. %1 Sn katkılı ZnO numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,28 eV olarak bulunmuştur.

Şekil 4.22' de ise %2 Sn katkılı ZnO numunesinin çizilen % yansım - dalgaboyu spektrumu görülmektedir. Yansım, 370 nm dalgaboyu ile 468 nm dalgaboyu aralığında keskin bir artış göstermiş ve ortalama %94,5 seviyesine kadar yükselmiştir. Şekil. 4.23' de ise $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi görülmektedir. %2 Sn katkılı ZnO numunesi için yasak enerji aralığı E_g 3,26 eV olarak bulunmuştur.

Grafiklerden bulunan yasak enerji aralığı değerleri Tablo 4.4' de verilmiştir. Tabloda verilen yasak enerji aralığı değerlerine bakılacak olursa, yasak enerji aralığı değerlerinin 3,24 eV ile 3,28 eV aralığında olduğu ve ZnO yapısına kalay katkısının katılmasının, önemli bir değişime neden olmamakla beraber, yasak enerji aralığı değerini az miktarda artırdığı görülmektedir. Bu durum literatürle uyum içerisindedir [151,160]. Kalay katkılı ZnO numuneleri içerisinde en büyük yasak enerji aralığı değerine sahip numunenin %1 Sn katkılı ZnO numunesi olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4. Numunelerin hesaplanan E_g yasak enerji aralığı değerleri

Numune	E _g (eV)
Katkısız ZnO	3,24
%0.1 Sn katkılı ZnO	3,26
%1 Sn katkılı ZnO	3,28
%2 Sn katkılı ZnO	3,26

4.2.5. Nem Algılama Ölçüm Sonuçları

Bu çalışmada sol-jel metodu kullanılarak üretilen katkısız ve % 0,1, 1 ve 2 oranlarında Sn katkılı ZnO nano tozlar damlatma kaplama yöntemi kullanılarak kuartz kristal yüzey üzerlerinin kaplanması sağlanmıştır. Kaplama yapılan yüzeylerin ortamın nem oranının değişimlerine karşı kütle tutunmasının neden olduğu frekans değişimleri takip edilerek numunelerin nem sensörü olarak kullanımı test edilmiştir.

QCM yöntemi altın elektrot kaplı kuartz kristali üzerine kaplanan malzeme tarafından adsorplanan ya da desorplanan moleküllerin kuartz kristalinin doğal titreşim frekansında yarattığı frekans değişiminin incelenmesi esasına dayanır. Kuartz kristalinin frekans değişimi (Δf), yüzeyine kaplanan malzemenin adsorpsiyon sonucunda kütle değişiminden (Δm) kaynaklanan Sauerbrey denklemi kullanılarak hesaplanır [31]:

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu\rho}} \Delta m \quad (4.9)$$

Burada f_0 : QCM kristalinin rezonans frekansı, A: kuartz kristali üzerindeki altın diskin alanı, ρ : kristalin yoğunluğunu, μ : kuartzın makaslama gerilimi modülünü ifade etmektedir. Bu sistemde QCM titreşim frekansı 7,995MHz – 7,950MHz aralığındadır. Kuartz kristalin yoğunluğu (ρ) 2,684 g/cm³, kuartzın makaslama gerilim modülü (μ) 2,947x10¹¹ g/cm.s² ve altın elektrot alanı 0,196 cm²’dir [31]. Buna göre, Denklem 4.7 :

$$\Delta f = - 2,26 \cdot 10^{-6} \left(\frac{f_0^2 \Delta m}{A} \right) \quad (4.10)$$

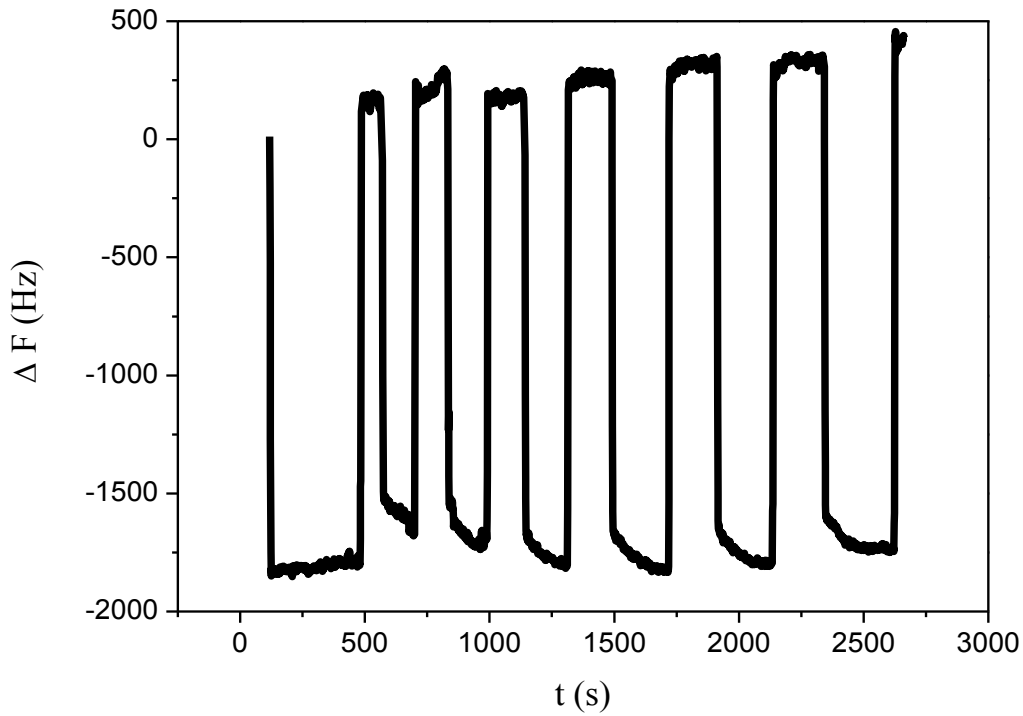
olarak yeniden yazılabilir [38,161].

Kuartz kristalinin frekansında gözlenen 1 Hz'lik frekans değişimi 1,36 ng miktarında malzemenin adsorplanması veya desorplanmasına karşılık gelmektedir [31,36,139].

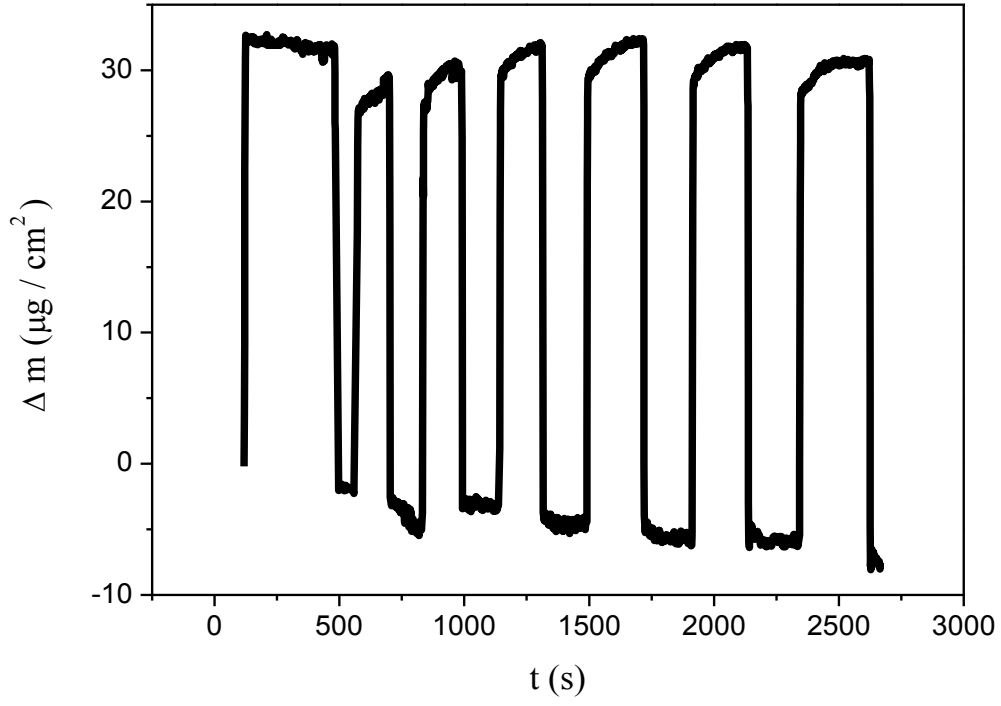
ZnO nano parçacıklarla kaplanmış kuartz kristal oda sıcaklığında doymuş NaCl sulu çözeltisinin oluşturduğu nemli ortam kullanılarak dış ortamda ve cam fanus içinde ölçülmesiyle bağıl nem oranının değişimi sağlanmış ve ZnO nano yapıların neme cevabı tekrarlanan adsorpsiyon ve desorpsiyon süreciyle ölçülmüştür. Ayrıca oda şartları ve nemli ortamda tekrarlanan ölçümlerde zamana bağlı olarak kuartz kristalinin frekansındaki ve kütledeki değişim ölçülmüştür.

Yapılan ölçümler sonucu; tekrarlanan süreçlerde, ortamın bağıl neminin zamana karşı değişimi, nano yapıdaki katkısız ve Sn katkılı numunelerin neme karşı algılama yeteneği, kuartz kristalinin kütle ve frekansındaki değişimlerin zamana karşı ayrı ayrı grafikleri elde edilmiştir.

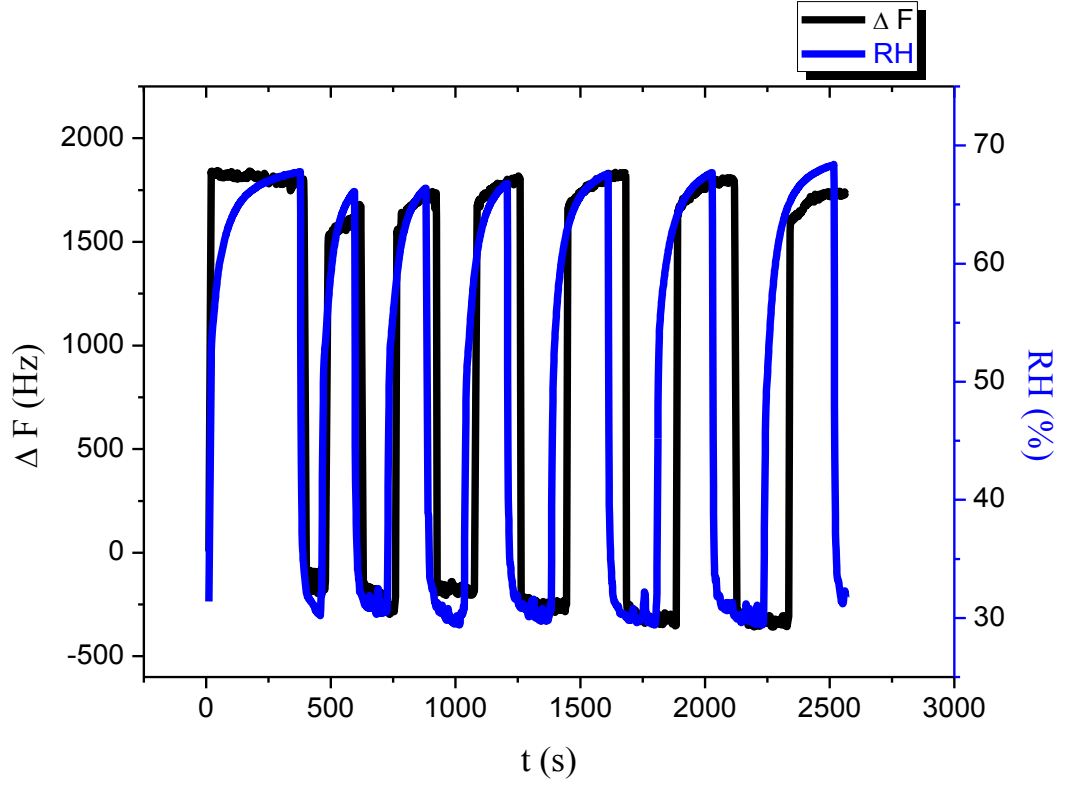
Şekil 4.28, Şekil 4.31, Şekil 4.34 ve Şekil 4.37'de elde ettiğimiz QCM sensörlerinin farklı nem koşullarında, nem moleküllerinin adsorbe ve desorbe edilmesi sonucu, frekans değişikliği ile bağıl nem oranındaki değişimi zamana bağlı olarak aynı grafikte gösterilmiştir.



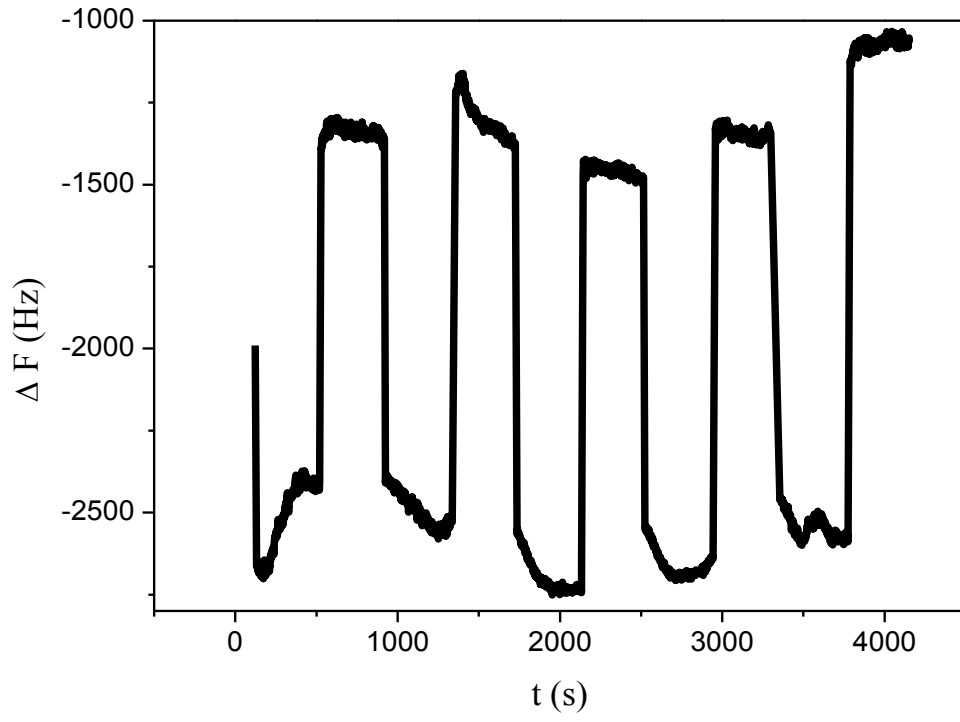
Şekil 4.26. Katkısız ZnO numunesinin frekans değişiminin zamana göre değişim grafiği



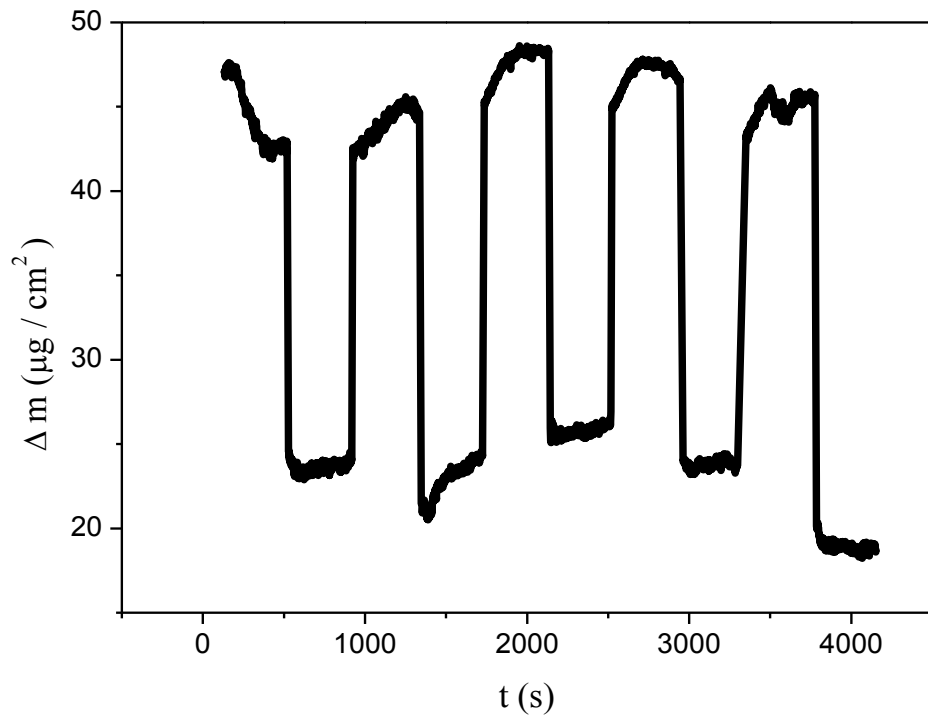
Şekil 4.27. Katkısız ZnO numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği



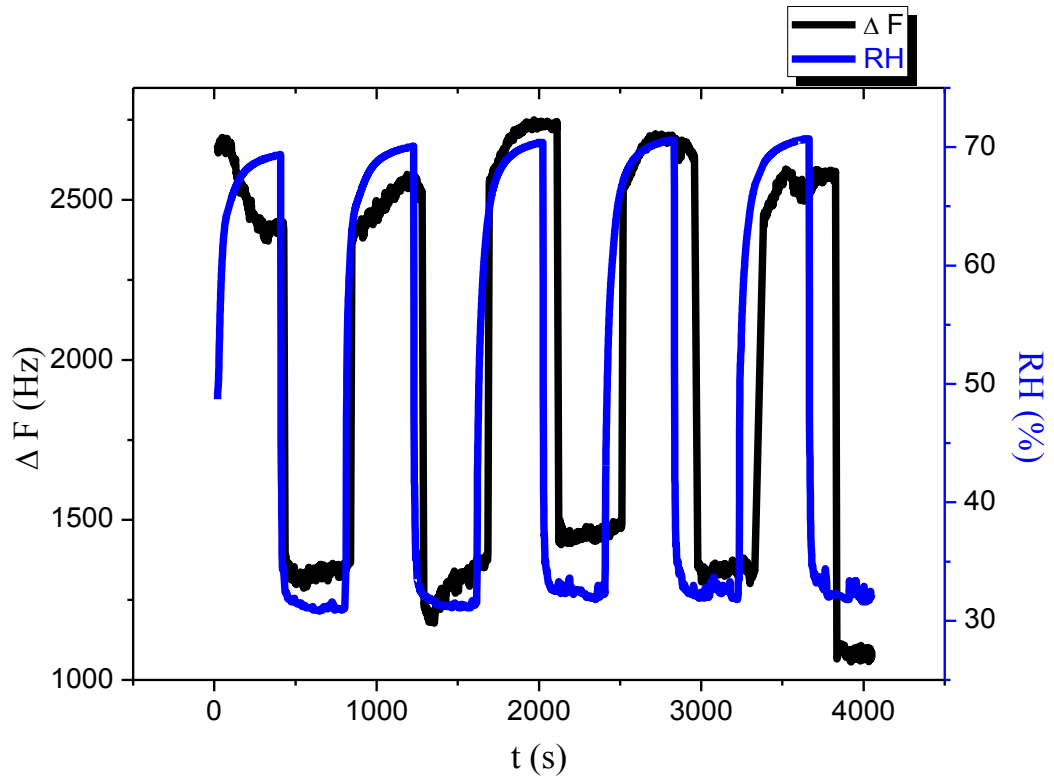
Şekil 4.28. Katkısız ZnO numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre değişim grafiği



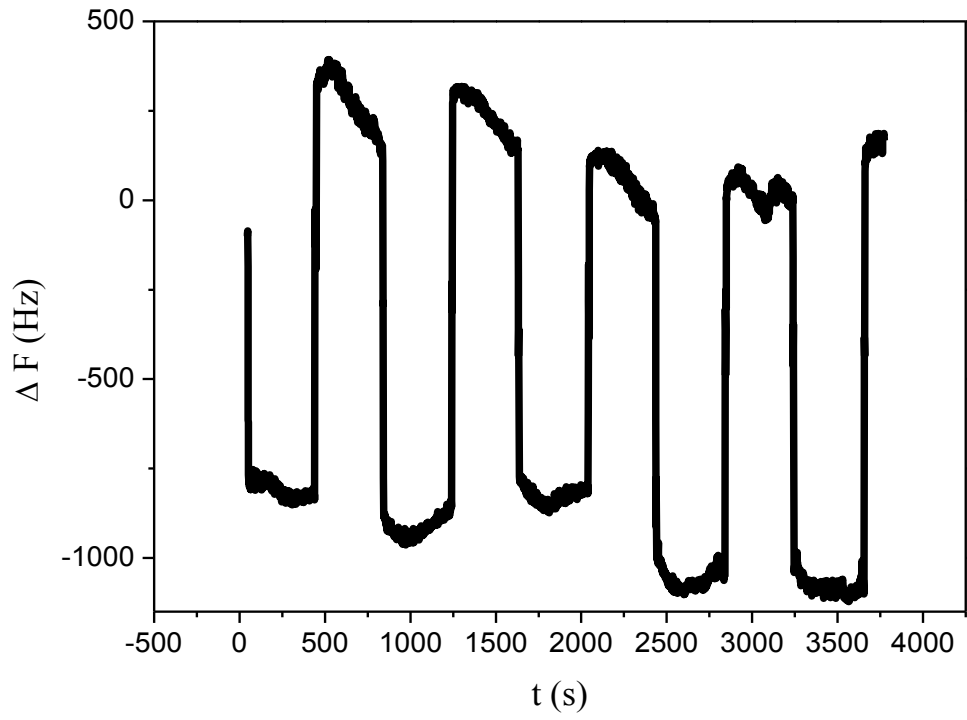
Şekil 4.29. %0,1 Sn katkılı ZnO numunesinin frekans değişiminin zamana göre değişim grafiği



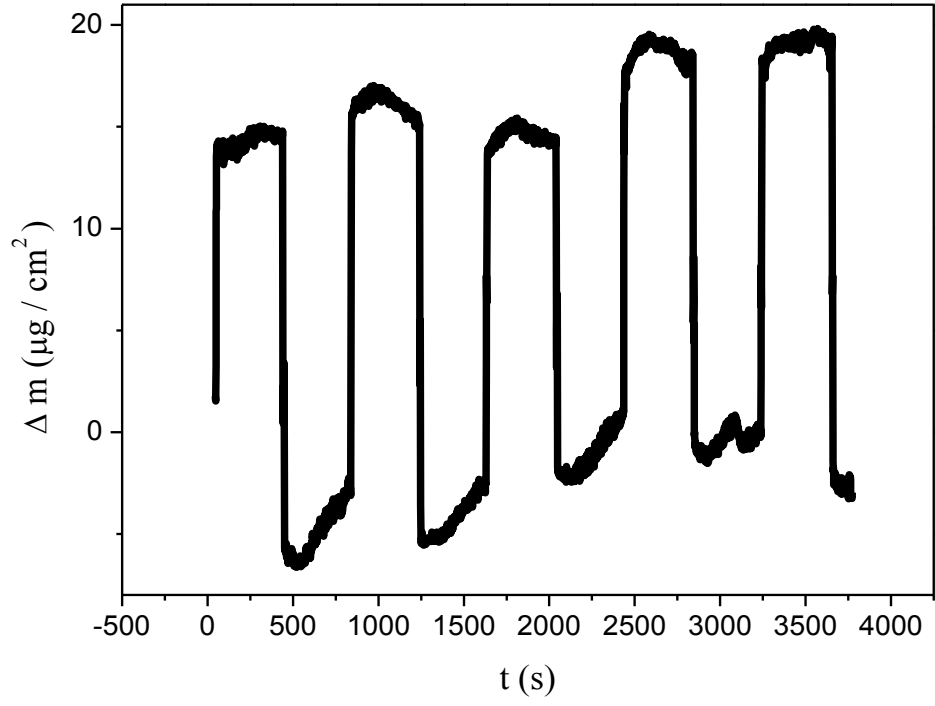
Şekil 4.30. %0,1 Sn katkılı ZnO numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği



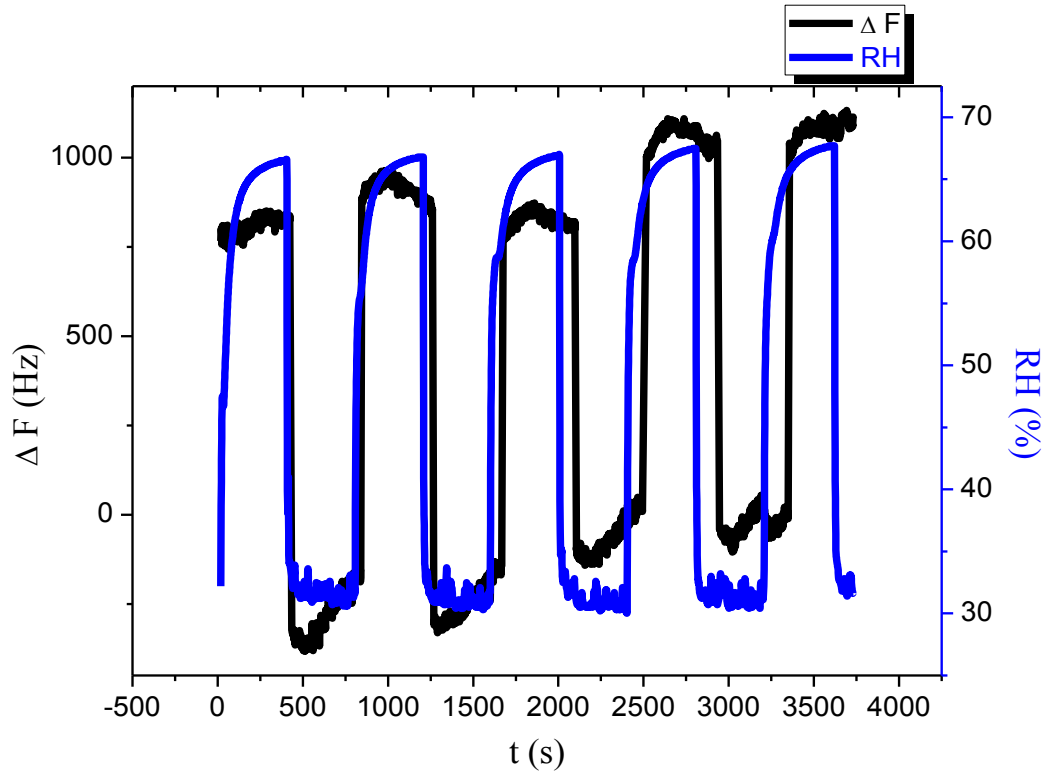
Şekil 4.31. %0,1 Sn katkılı ZnO numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre değişim grafiği



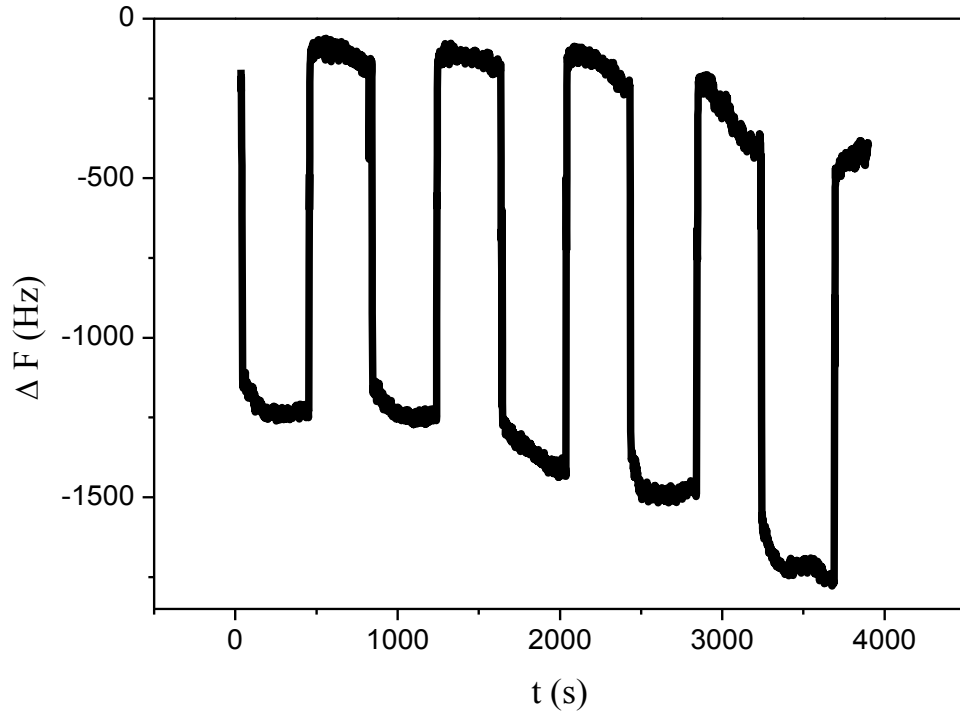
Şekil 4.32. %1 Sn katkılı ZnO numunesinin frekans değişiminin zamana göre değişim grafiği



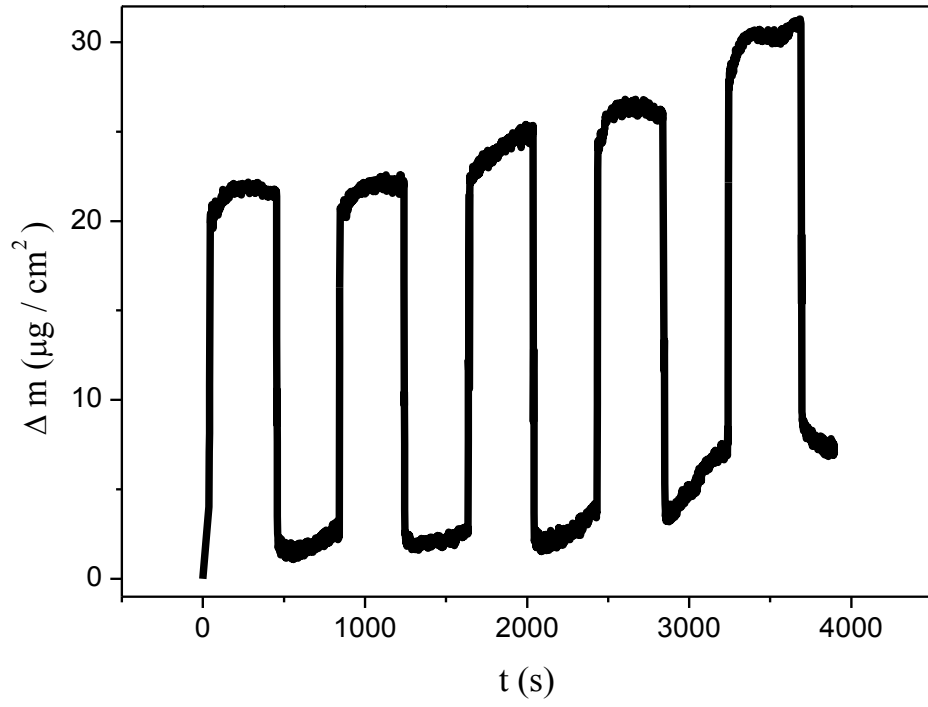
Şekil 4.33. %1 Sn katkılı ZnO numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği



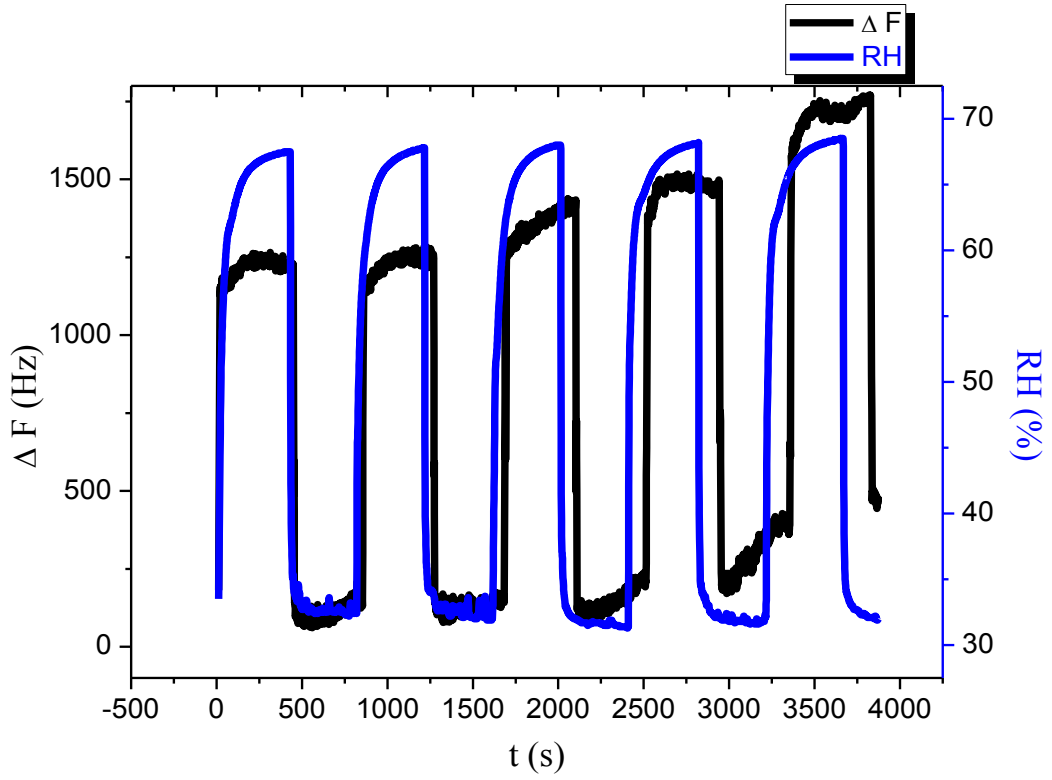
Şekil 4.34. %1 Sn katkılı ZnO numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre değişim grafiği



Şekil 4.35. %2 Sn katkılı ZnO numunesinin frekans değişiminin zamana göre değişim grafiği



Şekil 4.36. %2 Sn katkılı ZnO numunesinin kütle değişiminin zamana göre değişim grafiği



Şekil 4.37. %2 Sn katkılı ZnO numunesinin frekans ve bağıl nemdeki değişiminin zamana göre değişim grafiği

Şekil 4.28’ de katkısız ZnO numunesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon-desorpsiyon süreci görülmektedir. Grafikten katkısız numunede ortamların ölçülen bağıl nem oranlarının %30 ile %67 aralığında olduğu görülmektedir. Neme maruz kaldığındaki ve nem moleküllerinin desorpsiyonu sırasında kuartz kristalin frekans değişimi ise ortalama 1980 Hz civarındadır. Her absorpsiyon-desorpsiyon ikili sürecinden sonra yaklaşık olarak frekans tekrar eski seviyesine gelmiştir. Ölçüm boyunca zamana karşı frekans değişimi Şekil 4.26’ da ayrıca gösterilmiştir. Şekil 4.27’ de görüldüğü gibi adsorpsiyon sürecinde kuartz kristal üzerine nem moleküllerinin tutunmasıyla meydana gelen kütle artışının cm^2 ’ye ortalama $36 \mu\text{g}$ olarak düştüğü ölçülmüştür.

Şekil 4.31’ de % 0,1 Sn katkılı ZnO numunesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon-desorpsiyon süreci görülmektedir. Grafikten katkılı numunede bağıl nem oranlarının %31 ile %70 aralığında olduğu görülmektedir. Neme maruz kaldığındaki ve nem moleküllerinin desorpsiyonu sırasında kuartz kristalin frekans değişimi ise ortalama 1310 Hz civarındadır. Ölçüm boyunca zamana karşı frekans değişimi Şekil 4.29’ da ayrıca gösterilmiştir. Şekil 4.30’ da görüldüğü gibi adsorpsiyon sürecinde kuartz kristal üzerine nem

moleküllerinin tutunmasıyla meydana gelen kütle artışının cm^2 'ye ortalama 24 μg olarak düştüğü ölçülmüştür.

Şekil 4.34' de % 1 Sn katkılı ZnO numunesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon-desorpsiyon süreci görülmektedir. Grafikten katkılı numunede bağıl nem oranlarının %31 ile %67 aralığında olduğu görülmektedir. Neme maruz kaldığındaki ve nem moleküllerinin desorpsiyonu sırasında kuartz kristalin frekans değişimi ise ortalama 1120 Hz civarındadır. Ölçüm boyunca zamana karşı frekans değişimi Şekil 4.32' de ayrıca gösterilmiştir. Şekil 4.33' de görüldüğü gibi adsorpsiyon sürecinde kuartz kristal üzerine nem moleküllerinin tutunmasıyla meydana gelen kütle artışının cm^2 'ye ortalama 21 μg olarak düştüğü ölçülmüştür.

Şekil 4.37' de % 2 Sn katkılı ZnO numunesi için gerçekleştirilen adsorpsiyon-desorpsiyon süreci görülmektedir. Grafikten katkılı numunede bağıl nem oranlarının %31 ile %68 aralığında olduğu görülmektedir. Neme maruz kaldığındaki ve nem moleküllerinin desorpsiyonu sırasında kuartz kristalin frekans değişimi ise ortalama 1250 Hz civarındadır. Ölçüm boyunca zamana karşı frekans değişimi Şekil 4.35' de ayrıca gösterilmiştir. Şekil 4.36' da görüldüğü gibi adsorpsiyon sürecinde kuartz kristal üzerine nem moleküllerinin tutunmasıyla meydana gelen kütle artışının cm^2 'ye ortalama 23 μg olarak düştüğü ölçülmüştür.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. XRD Analiz Sonuçları

Numunelerin kırınım desenleri incelendiğinde, piklerin yapısı numuneler arasında farklılıkları ortaya çıkarmaktadır. Büyük şiddetli, birbirinden ayırık ve dar yapıda olan pikler kristalleşmenin iyi; küçük şiddetli, birbirine yakın ve genişlikleri büyük olan pikler ise kristalleşmenin iyi olmadığı anlamına gelmektedir [162]. Buna göre yapılan ölçümlerden elde edilen piklere bakacak olursak tüm numuneler için kristalleşmenin iyi olduğu görülebilir. Desenler incelendiğinde yapıya Sn katkısının katılmasının piklerin şiddetinde azalmaya neden olduğu ve katkı katılmasının kristalleşmeyi olumsuz yönde etkilediği (azalttığı) söylenebilir. Bu sonuç farklı çalışmalarla doğrulanmaktadır. Tsay ve diğerleri [151], sol-jel metoduyla ürettikleri ve Ilıcan ve diğerleri [158], sol-jel spin coating metoduyla ürettikleri ZnO ince filmlerden elde edilen XRD desenlerinden, Sn katkısı yapılan numunelerde piklerin şiddetinin azaldığını, buna bağlı olarak kristalleşmenin iyi olmadığını belirtmişlerdir.

Şekil 4.3–4.6’ da X-ışını kırınım desenlerindeki piklere ait kristal düzlemleri hesaplanıp şekiller üzerinde belirtilmiştir. Hesaplanan düzlemlerin, hekzagonal wurtzite yapıdaki ZnO’ ya ait referans değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür [156]. Bütün numuneler polikristal yapıda olup yalnızca ZnO’ e ait Zincite (JCPDS 36-1451) fazı tespit edilmiştir (Tablo 4.1) [39,40,157,163]. Ilıcan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Sn katkılı ZnO yapısında sadece ZnO’ e ait fazın bulunduğunu, ne metalik Zn veya Sn karakteristik piklerinin ne de kalay oksit piklerinin XRD desenlerinde gözlenmediğini belirtmişlerdir [158]. Çalışmamızda elde ettiğimiz XRD sonuçlarından bu durum doğrulanmıştır.

Katkısız ZnO ve farklı yüzdelerde Sn katkılanmış ZnO numunelerin X-ışını kırınım desenlerinde pikler incelendiğinde farklı yönelime sahip piklerin olduğu ve numunelerde (100), (002) ve (101) olmak üzere üç farklı ana pike karşılık gelen düzlemlerin varlığı görülmektedir. Desenlerdeki bu pikler ve bu piklerin ait oldukları kristal düzlemlerinin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [28,37,38,151,164]. Yine katkısız ve Sn katkılı tüm numunelerle ilgili yapılan farklı çalışmalarla da [8,40,157,165-167] desteklendiği gibi, en şiddetli pikin (101) düzlemini temsil eden pik olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1’ de numunelere ait düzlemler arası mesafeler (d), kırınım açıları (2θ) ve düzlemlere ait Miller indisleri verilmiştir. Tablodan ZnO yapısına Sn katkısının eklenmesinin d ve 2θ değerlerinde bir kaymaya neden olduğu görülür. Hesaplanan örgü sabiti değerleri, bulk ZnO filminin örgü sabiti değerlerine yakın çıkmıştır.

X-ışını kırınımı sonuçları kullanılarak numunelerin kristal büyüklükleri, Denklem 4.3’ de verilen Debye-Scherrer denklemi yardımı ile hesaplandı [159]. Numuneler için bulunan kristal büyüklükleri Tablo 4.2’ de verilmiştir. Tablo 4.2’ de ki sonuçlara bakılırsa, üretilen tüm numunelerin kristal büyüklükleri nanometre mertebesinde olduğundan dolayı malzemelerin nano yapıya sahip olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Navale ve diğerleri [168], termal buharlaştırma tekniği ile elde ettikleri katkısız ve Sn katkılı ZnO nanoyapılı numuneler için kristal büyüklüğü değerlerini sırasıyla 38 nm ve 31 nm olarak bulmuşlardır. Bu sonuçlar, çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlarla uyum içindedir. Yang ve diğerleri [40], ZnO nanoyapılı malzemeleri sol-jel metoduyla üretmişlerdir. Malzemeler için hesapladıkları kristal büyüklükleri 63-74 nm’ dir. Wu ve diğerleri [169], termal buharlaştırma depozisyon (TED) metoduyla ürettikleri katkısız ZnO nanotozların kristal büyüklüğü değerini 44,7 nm olarak bulmuşlardır. Bu çalışmalardaki sonuçlarla kıyaslandığında daha küçük kristal boyutuna sahip tozlar elde ettiğimiz görülmektedir.

Ayrıca, kristal büyüklüğünün katkıya bağlı olduğu görülmektedir. Tablodan en büyük kristal boyutunun katkısız ZnO numunesinde görüldüğü, ZnO yapısına Sn katılmasının kristal büyüklüğü değerini azalttığı gözlemlenmiştir. Kristal büyüklüğünde ki bu değişim farklı çalışmalarla uyum içerisindedir. Tsay ve diğerleri [151], Ilıcan ve diğerleri [158], Navale ve diğerleri [168], yaptıkları çalışmalarda ürettikleri farklı yapıdaki ZnO malzemelerde ZnO yapısına Sn katılmasının kristal büyüklüğünde azalmaya yol açtığını belirtmişlerdir. Sn katkısının katılmasının kristal büyüklüğünü azaltmasının yapıya giren Sn’ ın ZnO örgüsü içerisinde yerleştiği için [170] ve ZnO’ e ait tanelerdeki kararsız oksijen atomlarıyla bağ yapmasından veya oksijen desorpsiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir [52]. Çağlar ve diğerleri [163], yaptıkları çalışmada spray pyrolysis tekniği ile elde ettikleri ZnO nanoyapılı ince filmlere Sn katılmasıyla kristal büyüklüğünün arttığını söylemişlerdir. Bu çalışmayla olan fark, kristalin büyüme mekanizmasının farklı olabileceği şeklinde yorumlanabilir.

Katkı katılmasıyla değişim gösteren kristal büyüklüğü ile kristalleşme seviyesi arasındaki ilişki için; Çağlar ve diğerleri [163] kristal boyutundaki artışın kristalleşmeyi

iyileştireceğini söylediler ve spreyci ışılc kesim metoduyla elde ettikleri ZnO ince film yapılarının XRD incelemesiyle bu durumu doğrulamışlardır. Ayrıca, İlcan ve diğeri [171], aynı ilişkiyi doğrulamış ve bu etkinin katkı atomlarının oksijen atomlarının yerine geçmeyip, çok miktarda dislokasyona yol açan arayer konumlarını işgal etmesiyle oluştuğunu söylemişlerdir. Sol-jel spin coating metodu ile elde ettikleri ZnO nanocubuk ince filmlerin incelenmesinde bu durumu gözlemişlerdir.

5.2. AFM Yüzey Analizi Sonuçları

Katkısız ve Sn katkılı ZnO numunelerinin 5x5 µm büyütme AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülük değeri 59,812 nm ile 120,308 nm aralığında değiştiği, yine bu görüntülerden numunelerin ortalama tane boyutlarının ise 956 nm ile 1402 nm arasında olduğu görülmektedir. Bu AFM görüntülerinden elde edilen veriler incelendiğinde ZnO yapısına Sn katkılanması yapıldığında ortalama tane boyutunun yaklaşık olarak arttığı görülmüştür.

40x40 µm büyütme AFM görüntülerinin incelenmesi sonucu, numunelerin yüzey pürüzlülük değeri 732,28 nm ile 416,48 nm arasında değerlere sahip olduğu ve yüzey pürüzlülüğünün Sn katkısı ile azaldığı görülmektedir. Böylece ZnO yapısına Sn katkılanmayla ortalama tane boyutunun ve yüzey pürüzlülüğünün istenilen doğrultuda değiştirilebileceği tespit edilmiştir.

AFM görüntülerinden tane sınırları ve düzenli taneler açık şekilde görülmektedir. Bu da XRD sonuçlarıyla iyi bir uyum sergiler [163]. Genel olarak elde edilen numunelerin yüzeylerinin gözenekli, yüksek pürüzlülüğe sahip bir yapıda olduğu görülmektedir. Böyle bir yüzey yapısının nem sensörünün algılama performansını geliştireceği bilinmektedir. Ayrıca küçük boyutlu tanelerden oluşan yapının elde edilmiş olması aktif yüzey alanını artıracağından sensörün performansını geliştirecektir.

Sn katkısının ZnO yapısına girmesiyle ortalama tane boyutunun arttığı ve rms yüzey pürüzlülük değeri azaldığını söylemiştik. Her iki durumda numunelerin nem algılama özelliklerini olumsuz etkileyeceğinden, AFM görüntülerine bakıldığında katkısız ZnO numunesinin Sn katkılı ZnO numunelerine kıyasla daha yüksek algılama özellikleri sergileyecekleri söylenebilir.

Tsay ve diğerleri [151], sol-jel metoduyla hazırladıkları ZnO ince filmlerin 1x1µm büyütme AFM görüntülerinden rms yüzey pürüzlülük değerinin Sn katkısıyla azaldığını söylemektedir. Bu sonuçlar çalışmamızla uyum içerisindedir. Ayrıca %2 Sn katkılı ZnO ince filmi için rms pürüzlülük değerinin 1,92 nm olarak bulmuşlardır. Çağlar ve diğerleri [163], spreysel kesim yöntemiyle elde ettikleri ZnO ince filmler için, çalışmamızdaki sonuçlarla uyuşacak şekilde, Sn katkısının ortalama tane boyutunu arttırdığını ve yüzey pürüzlülüğünü azalttığını söylemişlerdir. Yakuphanoglu [172], sol-jel metoduyla elde edilen ZnO nanofiber yapıdaki filmin 40x40 µm büyütme AFM görüntüsünden yüzey pürüzlülüğünü 72,38 nm olarak bulmuştur. Mir ve diğerleri [173], sol-jel – düşük sıcaklık manyetron püskürtme metodu ile hazırladıkları ZnO nanoyapılı ince filmlerin 2x2 µm büyütme AFM görüntülerinden yüzey pürüzlülüklerini yaklaşık 10 nm olarak bulmuşlardır. Bu çalışmalarda ki sonuçlarla kıyaslandığında, çalışmamızda ürettiğimiz numunelerin çok daha yüksek pürüzlülüğe sahip olduğunu ve buna bağlı olarak da algılama özelliğine olumlu bir katkı sağlanacağı söylenebilir. Diğer çalışmalardaki sonuçlarla kıyaslandığında elde ettiğimiz büyük rms pürüzlülük değerleri, yapıdaki tanelerin büyük olmasından ve tane dağılımından kaynaklanır.

5.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

2-uç yöntemi kullanılarak, katkısız ve farklı oranlarda Sn katkılı ZnO numuneleri için yapılan ölçümler sonucunda numunelerin elektriksel direncinin yarıiletken malzemelerin karakteristik özelliği olarak sıcaklığın artması ile azaldığı görülmüştür. Başka bir ifadeyle yarıiletken numunelerin elektriksel iletkenlikleri sıcaklığın artması ile artmaktadır. ZnO n-tipi iletkenlik gösterdiğinden numunelerde iletkenliği sağlayan çoğunluk taşıyıcıları elektronlardır. Sıcaklığın artmasıyla yasak enerji aralığını aşabilecek enerjiye ulaşan elektronlar iletim bandına geçerler ve iletkenliğe katkıda bulunan taşıyıcıların sayısı sıcaklık arttıkça artacağından numunenin elektriksel iletkenliği artacaktır.

Numunelerin aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla çizilen $\sigma - 1000/T$ grafiklerinde görüldüğü gibi iletkenliğin sıcaklığın tersiyle değişimi eğrisi, belirli bir sıcaklık değerinde düşük sıcaklıkları temsil eden I. bölge ve yüksek sıcaklık bölgesi olan II. bölge olmak üzere iki iletkenlik bölgesine ayrılmıştır. Farklı sıcaklık bölgelerini

gösteren I. ve II. bölge için şekillerdeki eğrilerin lineer kısımlarından ayrı ayrı hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, iki donör seviyesinin varlığını gösterir. Bu seviyeler ZnO yarıiletkeninin bant aralığındaki sıg ve derin donör seviyeleridir. I. bölgedeki aktivasyon enerjisi sıg donör seviyesine karşılık gelirken II. bölgedeki aktivasyon enerjisi derin donör seviyesine karşılık gelir [174]. Düşük sıcaklıklarda iletim bandının hemen altında bulunan donör gibi davranan atomlar veya oksijen boşluklarından kaynaklanan bir iletim başlar. Sıcaklık arttıkça bu durum tükendiği için iletkenlikte kısa süreli bir sabitleme ve II. bölge yüksek sıcaklık bölgesine yaklaştıkça iletim bandına yakın donör seviyelerinden iletim bandına geçişlerin artmasından dolayı ise iletkenlikte bir artışın başlayacağı söylenebilir. Bu aşamadan sonra ise derin donör seviyelerinden iletim bandına geçişler gerçekleşecektir.

II. bölgede ise iletkenliğin sıcaklıkla artışı daha belirgin bir hal almıştır. Çünkü sıcaklık belirli bir kritik değeri aştıktan sonra derin donör seviyelerinden iletim bandına taşıyıcı geçişi için gerekli olan enerjinin sağlandığı ve sıcaklık arttıkça taşıyıcı yoğunluğunun hızlı bir şekilde artması sonucu iletkenlikte de belirgin bir artış meydana geleceği söylenebilir.

Oda sıcaklığındaki ZnO' nun elektriksel iletkenliğinin, donörler gibi davranan arayer Zn atomu ve oksijen boşluklarından kaynaklandığı bilinmektedir. Bu etkiler iletim bandının çok az altında, yasak enerji bandında donör seviyelerini meydana getirir ve ZnO' nun elektriksel iletkenlik davranışını düzenler.

Katkılı ZnO numuneleri, ZnO örgüsü içerisine Sn katkı atomlarının katılmasıyla biçimlenen donör seviyelerinden termal olarak uyarılan taşıyıcı elektronlara sahiptir. Sıcaklık artırılırken, daha fazla yük taşıyıcıları aktivasyon enerjisi bariyerini aşar ve elektriksel iletkenliğe katkıda bulunur. Bu durum elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişimi grafiklerinden de doğrulanmaktadır. Grafiklerden Sn katkılı numunelerin aynı sıcaklıktaki elektriksel iletkenliğinin katkısız ZnO numunesine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Böylece elektriksel iletkenlik katkıların varlığıyla ve sentez boyunca meydana gelen içsel etkilerle kontrol edilebilir. Sonuç olarak sıg donör seviyelerinin E_I aktivasyon enerjisi ve derin donör seviyelerinin E_{II} aktivasyon enerjisi, ZnO örgüsü içerisinde donörler gibi davranan Sn, Zn arayerleri veya oksijen boşlukları ile ilişkilendirilebilir [175].

Tüm numunelerin aktivasyon enerjileri Tablo 4.3' de gösterilmiştir. Tablodaki I. bölge ve II. bölge için aktivasyon enerjisi değerleri incelenecek olursa; I. bölge için aktivasyon enerjisi değerlerinin ZnO yapısına Sn katkısının katılmasıyla arttığı ve II. bölge için

katkılama işlemiyle numunelerin aktivasyon enerjisi değerlerinin azaldığı görülmektedir. Grafiklerden tüm numuneler için 60°C ile 90°C aralığında ki sıcaklık bölgesinin içerisinde bir sıcaklık değerinde aktivasyon enerjisinin artış gösterdiği, başka bir ifadeyle bu kritik sıcaklık değerinde numunenin iletkenliğindeki artışın belirginleştiği görülmektedir.

Ölçümlerden elde edilen elektriksel iletkenlik değerleri, katkısız ve %0,1, %1, %2 Sn katkılı ZnO numuneler için 300 K sıcaklığında sırasıyla; $1,7 \times 10^{-7}$ S/cm, $2,4 \times 10^{-6}$ S/cm, $7,2 \times 10^{-7}$ S/cm, $5,4 \times 10^{-7}$ S/cm olarak ölçülmüştür. Mansour ve diğerleri [176], sol-jel metoduyla ürettikleri ZnO ince filmin elektriksel iletkenliğini $2,4 \times 10^{-11}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ olarak vermişlerdir ve bu değer in çalışmamızda bulduğumuz elektriksel iletkenlik değerinden daha küçük olduğu görülmektedir. Yakuphanoglu ve diğerleri [149], sol-jel metoduyla hazırladıkları ZnO filmin elektriksel iletkenliğini $1,1 \times 10^{-6}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ olarak bulmuşlardır. Caglar ve diğerleri [174], ZnO nanoyapılı ince filmleri sol-jel spin coating metoduyla üretmişler ve elektriksel iletkenlik değerini $7,261 \times 10^{-7}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ olarak vermişlerdir. Çalışmamızda bulduğumuz sonuçlarla karşılaştırıldığında elektriksel iletkenliğin üretim metodu ve malzemenin yapısına bağlı olduğunu gösterir. Yakuphanoglu [7], yüksek elektriksel iletkenliği, üretilen malzemenin hidrofilik olmasından dolayı suyu adsorbe edebilmesine bağlamıştır. Çünkü malzeme yüzeyinin, fiziksel olarak adsorbe edilen su molekülleri ve havadan kimyasal olarak adsorbe edilen hidroksi ile tamamen kaplandığını söylemiştir. Malzemenin iletkenliğinin, ortam oksijen basıncına bağlı olarak oksijen boşluklarının konsantrasyonu ile ilişkilendirilebileceğini belirtmiştir.

ZnO yapısına Sn katkılандırıldığında elektriksel iletkenlik artar. Bu katkılandırma işleminde, Sn^{+4} ün , Zn^{+2} konumları ile yer değiştirmesi sonucu elektriksel ilettime 2 tane serbest elektron fazladan katılır. Böylece elektriksel iletkenlikteki artış, katkıyla yapıya katılan çok sayıda serbest elektronun varlığından dolayıdır. Yakuphanoglu ve diğerleri [149], katkı katılması sonucu, tane sınırlarındaki taşıyıcı tuzaklarının sebep olduğu taşıyıcı konsantrasyonunun artmasından dolayı, elektriksel iletkenliğin katkılı numunelerde katkısız numunelerden daha büyük olduğunu belirtmişlerdir.

5.4. Optiksel Ölçüm Sonuçları

Yansımaya (R), numune yüzeyinden yansıyan ışının şiddetinin numune üzerine gelen ışının şiddetine oranıdır. Çizilen % yansımaya – dalgaboyu spektrumlarında genel olarak yansımaya uzun dalga boylarında yani düşük foton enerjilerinde artmıştır. Yani ortalama 460 nm dalga boyundan sonra malzemenin kuvvetli bir yansıtıcı özellik gösterdiği söylenebilir. Bu durumu, elektronlar veya atomlarla etkileşime girebilecek yeterli enerjiye sahip olmayan fotonların yansımaya uğrama ihtimallerinin yüksek olacağı şeklinde yorumlayabiliriz. Yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulandığından numunelerin yüzey etkilerinin daha baskın olduğu düşünülmektedir [52]. Isıtılma işlemi uygulanan numunelerdeki yüksek taşıyıcı yoğunluğunun da uzun dalgaboylarındaki yüksek yansımaya etki ettiği söylenebilir. %yansımaya – dalgaboyu grafiklerindeki keskin artışın bant kenarlarında fazla bozulmanın olmamasından dolayı olduğu düşünülmektedir [52]. Yüksek yansıtıcılığın diğer bir nedeni de iyi bir kristalleşme seviyesinin olması olabilir [107]. X-ışınları kırınımından numunelerin kristalleşme seviyelerinin iyi olduğunu söylemiştik. Ayrıca ZnO yapısına Sn katkısının katılmasının numunelerin % yansımalarında bir artışa neden olduğu görülmektedir.

Numunelerin doğrudan bant geçişi yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri Tablo 4.4’ de verilmiştir. Tabloda verilen yasak enerji aralığı değerlerine bakılacak olursa, numunelerin yasak enerji aralığı değerlerinin 3,24 eV ile 3,28 eV aralığında yani geniş bant aralığı yapısına sahip olduğu ve ZnO yapısına kalay katkısının katılmasının, önemli bir değişime neden olmamakla beraber, yasak enerji aralığı değerini az miktarda artırdığı görülmektedir. Bu durum literatürle uyum içerisindedir [151,160]. Katkısız ZnO için bulunan bu değer (3,24eV) bulk ZnO’ nunkinden (3,37eV) daha küçüktür. Bu, örnekte meydana gelen yığılmaya bağlanabilir [167]. Kalay katkılı ZnO numuneleri içerisinde en büyük yasak enerji aralığı değerine sahip numunenin %1 Sn katkılı ZnO numunesi olduğu görülmektedir.

Yakuphanoglu ve diğerleri [149], sol-jel metoduyla ürettiği ZnO filmin yasak enerji aralık değerini 3,24 eV olarak hesaplamıştır. Reddy ve diğerleri [167], düşük sıcaklık solüsyon yanma metoduyla hazırladıkları nanotoz ZnO numunelerin yasak enerji aralık değerini 3,24 eV olarak bulmuştur. Tsay ve diğerleri [151], sol-jel metoduyla hazırladıkları ZnO ince filmlerin yasak enerji aralık değerlerinin 3,23 – 3,27 eV aralığında ve Sn

katkısıyla yasak enerji aralığında artma olduğunu belirtmişlerdir. Zayıf kristalleşmenin yasak enerji aralığının artmasına etki ettiğini belirtmişlerdir. Mansour ve diğerleri [176], sol-jel metoduyla ürettikleri ZnO nanofiber yapılı ince filmin yasak enerji aralığını 3,22 eV olarak bulmuştur. Azizian-Kalandaragh ve diğerleri [177], ZnO yarıiletken nanoyapıları ultrasound-assisted tekniğiyle üretmişler ve yasak enerji aralık değerini 3,21 eV olarak bulmuşlardır. Tüm bu bahsedilen çalışmalarda bulunan sonuçlar çalışmamızda ki sonuçlarla uyumaktadır.

Ayrıca, Suwanboon ve diğerleri [178], metal katkılı ZnO nanotozların yasak enerji aralık değerinin kristal boyutu ve kusur konsantrasyonu ile ilişkili olduğunu söylediler. Daha küçük kristal boyutu ve daha az kusur konsantrasyonunun daha geniş yasak enerji aralık değeri vereceğini belirttiler (Moss-Burstein etkisi).

5.5. Nem Algılama Ölçüm Sonuçları

Nem algılama ölçüm sonuçlarında bağıl nem oranının ortalama %30 ile %70 aralığında değişimi sonucu, QCM sensörünün algılayıcı yüzeyi üzerindeki kütlenin zamana karşı değişimi ve kuartz kristalinin frekansının zamana karşı değişimi incelenmiştir. Sensör algılayıcı yüzeyi neme maruz bırakıldığında nanoyapılı ZnO malzemesinin yüzeyi ile nem molekülleri arasında meydana gelen fiziksel bir etkileşim sonucu sensör yüzeyi üzerine nem molekülleri adsorbe edilir. Grafiklerden, bu adsorpsiyon sürecinde kütlenin zamanla arttığı ve frekans değişiminin zamanla hızlı bir şekilde azaldığı görülmektedir. Daha sonraki süreçte sensör nemli ortamdan dış ortama alındığında tersi bir süreç başlamıştır. Nem moleküllerinin yüzey üzerinden ayrılmasıyla (desorpsiyon) kütle değişimi zamanla azalır ve frekans değişimi de zamanla hızlı bir şekilde artıp, tekrar başlangıç seviyesine geri dönmüştür. Bu sonuca teorik olarak Sauerbrey denkleminde de ulaşılabilir. Bu denklemde ki eksi işareti, artan kütle ile frekansın azalacağını ve azalan kütle ile de frekansın artacağını söylemektedir [179].

Ölçümlerde elde edilen frekans değişimleri incelendiğinde katkısız ZnO numunesindeki frekans değişiminin 1980 Hz ve Sn katkılı ZnO numunelerinde ise 1120 Hz ile 1320 Hz arasında frekans değişimleri görülmektedir. Nemin değişimine karşı frekans değişiminin ölçüsü sensörün nem algılama yeteneğini ortaya koyar. Erol ve diğerleri [37], karbotermal

katalizörsüz buhar katı (VS) tekniği ile sentezledikleri nanoyapılı ZnO filmin nem algılama özelliklerini QCM sistemi kullanarak %48 – %88 bağıl nem aralığında incelemişler ve ölçümlerden frekans değişiminin ortalama 80 Hz olduğunu göstermişlerdir. Horzum ve diğerleri [8], ZnO nanoyapılı malzemeleri electrospinning yöntemiyle üretmiş ve QCM nem sensörünü kullanarak nem algılama özelliklerini %10 – %90 RH aralığında incelemişlerdir. Ölçümlerden maksimum frekans cevabını 43 Hz olarak bulduklarını belirtmişlerdir. Erol ve diğerleri [31], algılayıcı yüzey olarak ZnO nanoyapıların kullanıldığı QCM esaslı nem sensör sistemiyle %80 bağıl nemde yaklaşık 900 Hz civarı frekans kayması elde edildiğini bildirmişlerdir. Literatürde yapılan bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında ürettiğimiz malzemelerin nem algılama yeteneklerinin yapılan çalışmalardakilerden daha iyi bir seviyede olduğunu görüyoruz.

Numunelerin tamamının, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinde nem değişimlerine karşı cevapları oldukça hızlı şekilde gerçekleşmektedir. Numunelerin yüzeyinden nemi kısa sürede adsorbe ve desorbe ettikleri görülmüştür. Grafiklerde adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinin başlangıçlarında, bağıl nem miktarının ve frekans değişiminin keskin inişler ve çıkışlar şeklinde olması ve bağıl nemin değişimi ile frekansın değişimi grafiklerinin her süreç için uyumlu bir şekilde üst üste binmiş olması ile bu sonuca ulaşılmaktadır.

Yaptığımız ölçümlerde, her adsorpsiyon-desorpsiyon sürecinden sonra frekansın yaklaşık olarak tekrar başlangıç seviyesine geldiği görülmektedir. Yani her adsorpsiyon-desorpsiyon safhası için frekans değişiminin yaklaşık olarak eşit olduğu görülmektedir. Bu durum, nemin değişimine karşın tekrar eden ölçümlerde QCM sisteminin cevabının ortalama olarak aynı kabul edilebileceğini gösterir. Her ne kadar adsorbe edilen nem moleküllerinin desorpsiyon safhasında %100 desorbe edildiği söylenemese de, numunelerin nemi adsorbe ve desorbe edebilme yetenekleri oldukça iyidir. Yani sensörün tekrar eden ölçümlerde kararlılığının iyi olduğu görülmektedir.

Erol ve diğerleri [31], sol-jel yöntemiyle sentezledikleri ZnO nanoparçacıkların nem algılama özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada ilk adsorpsiyon-desorpsiyon sürecinde frekans değişiminin yaklaşık 2000 Hz olduğu yani iyi bir seviyede olduğu görülmüştür. Fakat sonraki adsorpsiyon sürecinde frekans değişimi başlangıçtaki seviyeye ulaşamamış ve yaklaşık 1300 Hz' lik bir frekans değişimi gözlenmiştir. Son adsorpsiyon

safhasında ise frekans değişimi yaklaşık 1200 Hz' e düşmüştür. Bu da üretilen sensörün tekrar eden süreçlerde kararlılığını koruyamadığını göstermektedir.

Katı yüzeyinin gözenekli olması, pürüzlü bir yapıda olması veya yüzey hacim oranı yüksek düşük boyutlu yapılar içermesi etkin yüzey alanını artıracığından adsorpsiyon miktarı artacaktır [103]. Çalışmamızda kullanılan numunelerin nanotoz yapıda seçilmesinin nedeni artan yüzey hacim oranı ile daha iyi algılama yeteneğinin elde edilmesi içindir. Ayrıca yüzeylerin gözenekli ve pürüzlü olmasının da, elde edilen sonuçlarda gözlemlediğimiz üstün nem algılama özelliklerine büyük katkısı olmuştur.

QCM frekans değişiminin (nem algılama yeteneğinin) ZnO nano parçacıkların tane boyutu yani yüzey hacim oranı ve rms pürüzlülük değeri ile ilişkisi incelendi. Numunelerin AFM ölçümlerini incelediğimizde, ZnO yapısına Sn katkısı yapıldığında tane boyutunun büyüdüğünü yani yüzey hacim oranının azaldığını ve yüzey pürüzlülüğünün azaldığını söylemiştik. Buna bağlı olarak da adsorpsiyon miktarının azalacağı söylenebilir. Ölçümlerden elde edilen kütle ve frekans değişim miktarları (Δf ve Δm) incelendiğinde, katkısız ZnO numunesinde gözlemlediğimiz değişim miktarlarının, Sn katkılı ZnO numunelerde gözlemlediklerimize kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Buna göre Sn katkılama işlemi sonucu nem moleküllerinin yüzeye toplam tutunma miktarında azalma olmuştur. Yani nem algılama yeteneği düşmüştür.

Sonuç olarak, yapılan çalışmadan elde edilen ölçüm sonuçları incelendiğinde çok az bir fark görülmesine rağmen genel olarak hazırlanan numunelerin, cevap süresinin kısa olduğu, iyi bir geri dönüşüme sahip olduğu, kararlı yapıda olduğu ve duyarlılığın iyi bir seviyede olduğu, ayrıca ucuz ve kolay kaplanabilir özelliklerde olduğu söylenebilir. Yani katkısız ve Sn katkılı ZnO nanotoz yapıları ideal bir sensörün sahip olması gereken özellikleri sergilediğinden nem sensörü uygulamalarında kullanılabilirliği kanıtlanmıştır. ZnO yapısına katkılanırılan Sn miktarının değiştirilmesi ile nem algılama özelliğinin istenilen doğrultuda değiştirilebileceği görülmüştür. Özellikle nano yapıda malzemelerin kullanılmasının algılama özelliklerine olumlu yönde etki ettiği doğrulanmıştır.

Elde edilen sonuçlar genel olarak özetlenmek istenirse:

- Tüm numunelerin polikristal ve hekzagonal wurtzite yapısına sahip olduğu görülmüştür. Numunelerde genel olarak iyi bir kristalleşme seviyesi gözlenmiştir, ancak Sn'nin ZnO yapısına katkılanmasıyla kristalleşmenin azaldığı belirlenmiştir. Sadece ZnO'ye ait Zincite fazı tespit edilmiş olup, ne metalik Zn veya Sn karakteristik pikleri ne de kalay oksit pikleri XRD desenlerinde gözlenmemiştir. Ayrıca yapıya Sn katkılanması yapılmasıyla kristal büyüklüğünün azaldığı gözlemlenmiştir.
- Numunelerin yüzeyleri genel olarak gözenekli ve yüksek pürüzlülüğe sahiptir. Ancak Sn katkılı numunelerde daha büyük tane boyutu ve daha küçük rms yüzey pürüzlülük değerleri ölçülmüştür.
- Numuneler n tipi iletkenlik göstermektedir. Yapıda sıg ve derin donör seviyesi olmak üzere iki donör seviyesinin varlığı tespit edildi. Bu iki donör seviyesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri katkılendirme işlemi ile değişim göstermiştir. Sn katkılı numunelerin elektriksel iletkenlikleri katkısız ZnO numunesine göre daha yüksektir.
- Görünür bölgede tüm numuneler yüksek yansıtıcı özellik göstermiştir. Numuneler doğrudan bant geçişli geniş yasak enerji aralığına sahiptir. Yasak enerji aralık değerleri Sn katkısı ile az miktar artmıştır.
- Numunelerin nem algılama yeteneklerinin yüksek olduğu ve buna bağlı olarak cevap süresinin de kısa olduğu ölçümler sonucunda belirlenmiştir. Ayrıca, numunelerin iyi bir geri dönüşüme sahip ve tekrarlanan ölçümlerle de kararlı yapıda olduğu gözlenmiştir. Farklı miktarlarda Sn katkısı ile nem algılama özelliklerinin değiştirilebileceği görüldü. Deneysel sonuçlardan, üretilen nanoyapılı ZnO toz malzemelerle kaplı QCM sisteminin etkili nem sensörü olarak kullanılabilir olduğu anlaşılmıştır.

6. ÖNERİLER

- Yapılan ölçümlere ek olarak, hazırlanan numunelerin termal özellikleri, I-V karakteristikleri, mekanik özelliklerinin katkı katılması ve farklı katkı miktarlarına bağlı olarak değişimi araştırılabilir.
- Numunelere kalay dışında farklı katkıları uygulanarak üretilen malzemelerde ne tür değişiklikler meydana gelebileceği konusu irdelenebilir.
- Üretilen malzemelerin gaz sensörü olarak kullanımının araştırılması amacıyla farklı gazlar için algılama özellikleri incelenebilir.
- Tüm numunelerin ayrıntılı mikro yapı incelemeleri, geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile daha detaylı olarak yapılabilir.
- Üretim metodu değiştirilerek veya toz numune yerine ince film numuneler hazırlanarak çalışmamızda uygulanan deneysel süreç tekrarlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Gürdal, O.**, 2000, Algılayıcılar ve Dönüştürücüler, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara
- [2] **Ansari, Z. A., Ansari, S. G., Ko, T. and 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*, **87**, 105-114.
- [3] **Chou, L., Cai, Y., Zhang, B., Niu, J., Ji, S. and 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.
- [4] **Ivanov, P., Llobet, E., Vilanova, X., Brezmes, J., Hubalek, J. and Correig, X.**, 2004, Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on Pt-doped SnO₂ surfaces, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **99**, 201-206
- [5] **Wiesinger, R., Schreiner, M., Kleber, C.**, 2010, Investigations of the interactions of CO₂, O₃ and UV light with silver surfaces by in situ IRRAS/QCM and ex situ TOF-SIMS, *Applied Surface Science*, **256**, 2735–2741.
- [6] **Ma, S.-L., Lu, Z.-W., Wu, Y.-T., Zhang, Z.-B.**, 2010, Partitioning of drug model compounds between poly(lactic acid)s and supercritical CO₂ using quartz crystal microbalance as an in situ detector, *J. of Supercritical Fluids*, **54**, 129–136.
- [7] **Yakuphanoglu, F.**, 2012, Semiconducting and quartz microbalance (QCM) humidity sensor properties of TiO₂ by sol gel calcination method, *Solid State Sciences*, **14**, 673–676.
- [8] **Horzum, N., Tascioglu, D., Okur, S., Demir, M.M.**, 2011, Humidity sensing properties of ZnO-based fibers by electrospinning, *Talanta*, **85**, 1105–1111.
- [9] **Supothina, S.**, 2003, Gas sensing properties of nanocrystalline SnO₂ thin films prepared by liquid flow deposition, *Sensors and Actuators B*, **93**, 526-530.
- [10] **Dunbar, A., Richardson, T.H., McNaughtona, A.J., Barford, W., Hutchinson, J., Hunter, C.A.**, 2006, Understanding the interactions of porphyrin LB films with NO₂, *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **284-285**, 339-344.
- [11] **Pitchera, S., Thielea, A.J., Ren, H., Vetelino, J.F.**, 2003, Current/voltage characteristics of a semiconductor metal oxide gas sensor, *Sensors and Actuators B*, **93**, 454–462.
- [12] **Kim, S.**, 2006, CNT Sensors for Detecting Gases with Low Adsorption Energy by Ionization, *Sensors*, **6**, 503-513.
- [13] **Yamazoe, N.**, 2005, Toward innovations of gas sensor technology, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **108**, 2-14.
- [14] **Benouis, C.E., Benhaliliba, M., Sanchez Juarez, A., Aida, M.S., Chami, F., Yakuphanoglu, F.**, 2010, The effect of indium doping on structural, electrical conductivity, photoconductivity and density of states properties of ZnO films, *Journal of Alloys and Compounds*, **490**, 62–67.
- [15] **Zhiyong, F., Jia, G.L.**, 2005., Gate-refreshable nanowire chemical sensors, *Applied Physics Letters*, **86**, 123510.

- [16] **Shishiyanu, S.T., Shishiyanu, T.S., Lupan, O.I.**, 2005, Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **107**, 379-386.
- [17] **Kolmakov, A., Moskovits, M.**, 2004, Chemical Sensing And Catalysis By One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures, *Annual Review of Materials Research*, **34**, 151-180.
- [18] **Kazmerski, L.L.**, 1980, Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices, Academic press, New York.
- [19] **Ashour, A., Kaid, M.A., El-Sayed, N.Z. ve Ibrahim A.A.**, 2006 , Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, **252**, 7844-7848.
- [20] **Brett, M.J., Parsons, R.R., Baltes, H.P.**, 1986, Zinc oxide multilayers for solar collector coatings, *Applied Optics*, **25**, 2712-2714.
- [21] **Mitra, A., Thareja, R.K.**, 2001, Photoluminescence and ultraviolet laser emission from nanocrystalline ZnO thin films, *J. Appl. Phys.*, **89**, 2025.
- [22] **Huang, M.H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R., Yang, P.**, 2001, Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers, *Science*, **292**, 1897.
- [23] **Ilican, S., Caglar, Y., Caglar, M., Yakuphanoglu, F.**, 2006, Electrical conductivity, optical and structural properties of indium-doped ZnO nanofiber thin film deposited by spray pyrolysis method, *Physica E*, **35**, 131–138.
- [24] **Yawale, S.P., Yawale, S.S., Lamdhade, G.T.**, 2007, Tin oxide and zinc oxide based doped humidity sensors, *Sensors and Actuators A*, **135**, 388–393.
- [25] **Qi, Q., Zhang, T., Zeng, Y., Yang, H.**, 2009, Humidity sensing properties of KCl-doped Cu–Zn/CuO–ZnO nanoparticles, *Sensors and Actuators B*, **137**, 21–26.
- [26] **Wang, X., Zhang, J., Zhu, Z., Zhu, J.**, 2007, Humidity sensing properties of Pd²⁺-doped ZnO nanotetrapods, *Applied Surface Science*, **253**, 3168–3173.
- [27] **Tai, W.P., Kim, J.G., Oh, J.H.**, 2003, Humidity sensitive properties of nanostructured Al-doped ZnO:TiO₂ thin films, *Sensors and Actuators B*, **96**, 477–481.
- [28] **Wang, W., Li, Z., Liu, L., Zhang, H., Zheng, W., Wang, Y., Huang, H., Wang, Z., Wang, C.**, 2009, Humidity sensor based on LiCl-doped ZnO electrospun nanofibers, *Sensors and Actuators B*, **141**, 404–409.
- [29] **Pokhrel, S., Jeyaraj, B., Nagaraja, K.S.**, 2003, Humidity-sensing properties of ZnCr₂O₄–ZnO composites, *Materials Letters*, **57**, 3543– 3548.
- [30] **Yuan, Q., Li, N., Tu, J., Li, X., Wang, R., Zhang, T., Shao, C.**, 2010, Preparation and humidity sensitive property of mesoporous ZnO–SiO₂ composite, *Sensors and Actuators B*, **149**, 413–419.
- [31] **Erol, A., Okur, S., Comba, B., Mermer, O., Arıkan, M.C.**, 2010, Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel process, *Sensors and Actuators B*, **145**, 174–180.
- [32] **Holmelund, E., Schou, J., Tougaard, S. ve Larsen, N.B.**, 2002, Pure and Sndoped ZnO films produced by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, **197-198**, 467-471.

- [33] **Zeng, Y., Zhang, T., Wang, L., Kang, M., Fan, H., Wang, R., He, Y.,** 2009, Enhanced toluene sensing characteristics of TiO₂-doped flowerlike ZnO nanostructures, *Sensors and Actuators B*, **140**, 73–78.
- [34] **Zhou, X., Xue, Q., Ma, M., Li, J.,** 2011, Effect of Si substrate on ethanol gas sensing properties of ZnO films, *Thin Solid Films*, **519**, 6151–6154.
- [35] **Kakati, N., Jee, S.H., Kim, S.H., Oh, J.Y., Yoon, Y.S.,** 2010, Thickness dependency of sol-gel derived ZnO thin films on gas sensing behaviors, *Thin Solid Films*, **519**, 494–498.
- [36] **Zhang, Y., Yu, K., Ouyang, S., Luo, L., Hu, H., Zhang, Q., Zhu, Z.,** 2005, Detection of humidity based on quartz crystal microbalance coated with ZnO nanostructure films, *Phys. B*, **368**, 94–99.
- [37] **Erol, A., Okur, S., Yağmurcukardeş, N., Arıkan, M.C.,** 2011, Humidity-sensing properties of a ZnO nanowire film as measured with a QCM, *Sensors and Actuators B*, **152**, 115–120.
- [38] **Zhou, X., Zhang, J., Jiang, T., Wang, X., Zhu, Z.,** 2007, Humidity detection by nanostructured ZnO: A wireless quartz crystal microbalance investigation, *Sensors and Actuators A*, **135**, 209–214.
- [39] **Qi, Q., Zhang, T., Wang, S., Zheng, X.,** 2009, Humidity sensing properties of KCl-doped ZnO nanofibers with super-rapid response and recovery, *Sensors and Actuators B*, **137**, 649–655.
- [40] **Yang, J., Gao, M., Zhang, Y., Yang, L., Lang, J., Wang, D., Liu, H., Liu, Y., Wang, Y., Fan, H.,** 2008, Effects of annealing temperature on morphologies and optical properties of ZnO nanostructures, *Superlattices and Microstructures*, **44**, 137–142.
- [41] **Kittel, C.,** 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, Çeviri: “Karaoğlu B.”, Güven Yayınları, İstanbul.
- [42] **Omar, M.A.,** 1975, Elementary Solid State Physics, Addison-Wesley Publishing Company Inc, Menlo Park, California.
- [43] **Caferov, T.,** 1998, Yarıiletken Fiziği, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul, 1998.
- [44] **Gündüz, E.,** 1989, Modern Fiziğe Giriş, Ege Üniversitesi, İzmir.
- [45] **Durlu T.N.,** 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, Zirve Ofset, Ankara.
- [46] **Sze, S.M.,** 1981, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, New York.
- [47] **Tyagi, M.S.,** 1991, Introduction to Semiconductor Materials and Devices, John Wiley & Sons, New York.
- [48] **Weibenrieder, K.S., Muller, J.,** 1997, Conductivity Model for Sputtered ZnO thin Film Gas Sensors. *Thin Solid Films*, **300**, 30-41.
- [49] **Beiser, A.,** 1997, Modern Fiziğin Kavramları, Çeviri: “ÖNENGÜT G.”, Akademi Yayınları, Ankara.
- [50] **Dinek, T.,** 2006, CdO Yarıiletken Bileşiğinin Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [51] **Arabacı E.,** 2001, ZnS Yarıiletken Bileşiğinin Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- [52] **Akyüz, İ.**, 2005, CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılama ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri, *Doktora Tezi*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [53] **Uplane, M.D., Kshirsagar, P.N., Lokhande, B.J., Bhosale, C.H.**, 2000, Characteristic analysis of spray deposited cadmium oxide thin films, *Materials Chemistry and Physics*, **64**, 75-78.
- [54] **Lokhande, B.J., Uplane, M.D.**, 2001, Effect of deposition temperature on spray deposited cadmium oxide films, *Materials Research Bulletin*, **36**, 439-447.
- [55] **McKelvey, J.P.**, 1966, Solid state and semiconductor physics, Harper&Row Press, New York.
- [56] **Onaran, K.**, 1993, Malzeme Bilimi, İstanbul Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul.
- [57] **Blakemore, J.S.**, 1985, Solid state physics, Cambridge University Press, Cambridge.
- [58] **Oral, M.**, 1979, Güneş Pilleri, Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir.
- [59] **Aslan, M.H., Oral, A.Y., Mensur, E., Gül, A. and Basaran, E.**, 2004. Preparation of c-axis-oriented zinc-oxide thin films and the study of their microstructure and optical properties, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **82**, 543–552.
- [60] **Chaabouni, F., Abaab, M. and Rezig, B.**, 2004. Effect of the substrate temperature on the properties of ZnO films grown by RF magnetron sputtering, *Materials Science and Engineering B*, **109**, 236–240.
- [61] **Carballeda-Galicia, D.M., Castanedo-Perez, R., Jimenez-Sandoval, O., Jimenez-Sandoval, S., Torres-Delgado, G. and Zuniga-Romero, C.I.**, 2000, High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, **371**, 105-108.
- [62] **Yakuphanoglu, F.**, 2010, Electrical characterization and device characterization of ZnO microring shaped films by sol–gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, **507**, 184–189.
- [63] **Zhao, Z., Morel, D.L. and Ferekides, C.S.**, 2002, Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, **413**, 203-211.
- [64] **Ginley, D. S. and Bright, C.**, 2000, Transparent conducting oxides, *MRS Bulletin*, **25**, 15-18.
- [65] **Yakuphanoglu, F.**, 2010, Nanocluster n-CdO thin film by sol–gel for solar cell applications, *Applied Surface Science*, **257**, 1413–1419.
- [66] **Kelly, P.J., Zhou, Y. and Postill, A.**, 2003, A novel technique for the deposition of aluminium-doped zinc oxide films, *Thin Solid Films*, **426**, 111-116.
- [67] **Wang, Z.L.**, 2003, Nanobelts, nanowires, and nanodiskettes of semiconducting oxides from materials to nanodevices, *Advanced Materials*, **15**, 432-436.
- [68] **Aksoy, S.**, 2006, Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [69] **Demirci, B.**, 2006, İndiyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [70] **Ryu, Y.R., Zhu, S., Look, D.C., Wrobel, J.M., Jeong, H.M., White, H.W.**, 2000. Synthesis of p-type ZnO films, *J.Crys. Growth*, **216**, 330-334.
- [71] **Bougrine A., El Hichou A., Addou M., Ebothe J., Kachouane A., Troyon M.**, 2003, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of

- undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, **80**, 438-445.
- [72] **Bougrine, A., Addou, M., Kachouane, A., Bernede, J.C. and Morsli, M.**, 2005, Effect of tin incorporation on physicochemical properties of ZnO films prepared by Spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, **91**, 247-252.
- [73] **Paraguay, F., Morales, J., Estrada, W., Andrade, E., Miki-Yoshida, M.**, 2000, Influence of Al, In, Cu, Fe, and Sn dopants in the microstructure of zinc oxide thin films by Spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, **366**, 16- 27.
- [74] **Sanchez-Juarez, A., Tiburcio-Silver, A., Ortiz, A., Zironi, E.P. and Rickards, J.**, 1998, Electrical and Optical Properties of Fluorine-doped ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis, *Thin Solid Films*, **333**, 196-202.
- [75] **Joseph, B., Gopchandran, K.G., Thomas, P.V., Koshy, P. ve Vaidyan, V.K.**, 1999, Study on the Chemical Spray Deposition of Zinc Oxide Thin Films and Thir Structural and Electrical Properties, *Materials Chemistry and Physics*, **58**, 71-77.
- [76] **Gökçe Polat, E.**, 2009, Sol-jel Yöntemi ile Bakır ve Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerin Üretilmesi, Optik ve Mikroyapısal Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [77] **Eren, O.**, 2006., Alüminyum Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [78] **Yakuphanoglu, F., Caglar, Y., Ilıcan, S., Caglar, M.**, 2007, The effects of fluorine on the structural, surface morphology and optical properties of ZnO thin films, *Physica B*, **394**, 86–92.
- [79] **Bougrine, A., El Hichou, A., Addou, M., Ebothe, J., Kahouane A., Troyon, M.**, 2003, Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Material Chemistry and Physics*, **80**, 438-445.
- [80] **Li, Z.W., Gao, W., Reeves, R.J.**, 2005, Zinc oxide films by thermal oxidation of zinc thin films, *Surface and Coating Technology*, **198**, 319-323.
- [81] **Murali, K.R.**, 2007, Properties of sol–gel dip-coated zinc oxide thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 2293–2296.
- [82] **Look, D.C., Reynolds, D.C., Hemski, J.W., Jones, R.L., Sizelove, J.R.**, 1999, Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 811.
- [83] **Polyakov, A.Y., Smirnov, N.B., Govorkov, A.V., Kozhukhova, E.A., Vdovin, V.I., Ip, K., Overberg, M.E., Heo, Y.W., Norton, D.P., Pearton, S.J., Zavada, J.M., and Dravin, V.A.**, 2003, Proton implantation effects on electrical and recombination properties of undoped ZnO, *J. Appl. Phys.*, **94**, 2895.
- [84] http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide 18.09.2011
- [85] **Kim, Y., Tai, W., Shu, S.**, 2005, Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol–gel process, *Thin Solid Films*, **491**, 153 – 160.
- [86] **WANG, L. Z.**, 2004, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R829–R858.

- [87] **Schmidt, L., Macmanus, J. L.**, 2007, ZnO – nanostructures, defects, and devices, *Materials today*, **10**, 40-48.
- [88] **Ding, Y. and Wang, Z.L.**, 2007, Profile imaging of reconstructed polar and non-polar surfaces of ZnO, *Surface Science*, **601**, 425 – 433.
- [89] **Özgür, U., Alivov, Y., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., Morkoç, H.**, 2005, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, **98**, 1-103.
- [90] **Şenadım Tüzemen, E.**, 2007, ZnO İnce Filmlerinin Eldesi ve Aygıt Üretimi İçin Parametrelerinin Optimizasyonu, *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [91] http://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc_oxide.html 14.06.2011
- [92] **Look, D.C.**, 2001, Recent advances in ZnO materials and devices, *Materials Science and Engineering B*, **80**, 383–387.
- [93] **Auret, F.D., Nel, J.M., Hayes, M., Wu, L., Wesch, W., Wendler, E.**, 2006, Electrical characterization of growth-induced defects in bulk grown ZnO, *Superlattices and Microstructures*, **39**, 17–23.
- [94] **Tüzemen, S., Gür E.**, 2007, Principal issues in producing new ultraviolet light emitters based on transparent semiconductor zinc oxide, *Optical Materials*, **30**, 292–310.
- [95] **Major, S., Banerjee, A., Chopra, K.L.**, 1983, Highly Transparent and Conducting Indium-Doped Zinc Oxide Films by Spray Pyrolysis, *Thin Solid Films*, **108**, 333-340.
- [96] **Gould, R.D., Rahman, M.S.**, 1981, Power-Law Currents in Some ZnO-Sn Composite Materials, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **14**, 79-89.
- [97] **Park, W.I., Jun, Y.H., Jung, S.W. and Yi, G.C.**, 2003, Excitonic emissions observed in ZnO single crystal nanorods, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 964.
- [98] **Deng, G., Ding, A., Zheng, X., Cheng, W. and Qiu, P.**, 2005, Growth and optical properties of zinc oxide thornbolls, *Materials Research Bulletin*, **40**, 903-910.
- [99] **Park, W.I., Kim, J.S., Yi, G.-C., Bae, M.H., Lee, H.-J.**, 2004, Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5052.
- [100] **Florescu, D. I., Mourokh, L. G., Pollak, F. H., Look, D. C., Cantwell, G., Li, X.**, 2002, High spatial resolution thermal conductivity investigation of bulk ZnO, *J. Appl. Phys.*, **91**, 890.
- [101] **Gao, P.X. and Wang, Z. L.**, 2005, Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, **97**, 044304-1
- [102] **Xiangfeng, C., Dongli, J., Djurisić, A. B. and Leung, Y. H.**, 2005, Gas sensing properties of thick film based on ZnO nano-tetrapods, *Chemical Physics Letters*, **401**, 426-429.
- [103] **Zhang, Y., Yu, K., Jiang, D., Zhu, Z., Geng, H. and Luo, L.**, 2005, Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor, *Appl. Surf. Sci.*, **242**, 212–217.
- [104] **Bar-Lev, A.**, 1984, Semiconductors and Electronic Devices, Prentice-Hall International, London.
- [105] **Polyakov, A.M.**, 1985, Semiconductors made simple, Mir Publishers, Moscow, Russian.
- [106] **Streetman, B.G.**, 1980, Solid state electronic devices, Prentice-Hall Inc., New Jersey.

- [107] **Demir, M.**, 2005, SnO₂ Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Taban Sıcaklığının Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [108] **Blood, P. and Orton, J.W.**, 1992, The electrical characterization of semiconductor: majority carriers and electron states, N.H. March, Ed. Academic Press, London.
- [109] **Wang, S.**, 1989, Fundamentals of Semiconductor Theory and Device Physics, Prentice-Hall, New York.
- [110] **Askeland, D.R.**, 2002, Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Çeviri: “Erdogan M.”, Nobel Yayınları, Ankara.
- [111] **Turton, R.**, 2005, Katıların Fiziği, Çeviri: “Yoğurtcu Y.K.”, Aktif Yayınevi, İstanbul.
- [112] **Pankove, J.I.**, 1971, Optical processes in semiconductors, Solid State Physical Electronics Series, Prentice-Hall, New Jersey.
- [113] **Callister, W.D.**, 2007, Materials science and engineering : an introduction, John Wiley & Sons, New York.
- [114] **Tang, Z.K., Wong, G.K.L., Yu, P., Kawasaki, M., Ohtomo, A., Koinuma, H., Segawa, Y.**, 1998, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270.
- [115] **Ilcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M.**, 2005, CdZnS ve ZnO Yarıiletken Filmlerinin Yasak Enerji Aralıkları, SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 9.Cilt, 1.Sayı.
- [116] **Yakuphanoglu, F.**, 2002, Geçiş Metal Komplekslerinin Elektrik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [117] **Mott, N.F. and Davis, E.A.**, 1971, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, London.
- [118] **Gaffar, M.A., El-Fadl, A.A., Anooz, S.B.**, 2003, Electron irradiation-induced effects on optical spectra of (NH₄)₂ZnCl₄:x Sr⁺² single crystals, *Crystal Resorce and Technology*, **38**, 83–93.
- [119] **Paraguay D, F., Estrada L.W., Acosta, N.D.R., Andrade, E. and Yoshida, M.M.**, 1999, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, **350**, 192-202.
- [120] **Smith, R.A.**, 1978, Semiconductors, Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- [121] **Weinstein, I.A., Zatsepin, A.F. and Kortov, V.S.**, 2001, Effect of structural disorder and Urbach’s rule in binary lead silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **279**, 77-87.
- [122] **Natsume, Y., and Sakata, H.**, 2002, Electrical and optical properties of zinc oxide films post-annealing in H₂ after fabrication by sol-gel process, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 170-176.
- [123] **Al-Ani, S.K.J., AL-Ramadin, Y., Ahmad, M.S., Zihlif, A.M., Volpe, M., Malineonico, M., Martuscelli, E. and Ragosta, G.**, 1999, The optical properties polymethylmethacrylate polymer dispersed liquid crystals, *Polimer Teasting*, **18**, 611-619.
- [124] **Gürbulak, B.**, 2001, The optical investigation of TlGa_{0,999}Pr_{0,001}Se₂ and TlGaSe₂ single crystals, *Physica B*, **293**, 289-296.
- [125] **Hernandez, J.G., Gorley, P.M., Horley, P.P., Vartsabyuk, O.M. and Vorobiev, Y.V.**, 2002, X-Ray kinetic and optical properties of thin CuInS₂ films, *Thin Solid Films*, **403**, 471-475.

- [126] **Benramdane, N., Murad, W.A., Misho, R.H., Ziane, M. and Kebbab, Z.,** 2003, A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO, *Materials Chemistry and Physics*, **48**, 119-123.
- [127] **El-Zahed, A., El-Korashy, A. ve Rahem, M.A.,** 2003, Effect of heat treatment on some of the optical parameters of Cu₉Ge₁₁T₈₀ films, *Vacuum*, **68**, 19-27.
- [128] **Comba, B.,** 2009, Sol-jel Yöntemi ile ZnO Kuantum Noktalarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [129] **Tekbıyık, P.,** 2007, Nefes Kokusundan Diyabet Tanısı İçin QCM Tabanlı Sistem Tasarımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [130] **Şen, Z.,** 2010, Petrol Kaynaklı Hidrokarbonlardan Btex Kompleks Gaz Karışımlarının Sınıflandırılması İçin Qcm Gaz Sensör Dizisi Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [131] **Ozansoy, B.,** 2007, Biyosensör Olarak Kullanılacak Kuartz Kristal Yüzeylerin Plazma Polimerizasyonu İle Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [132] **Paolesse, R., Natale, C.D., Macagnano, A., Davide, F., Boschi, T., D'Amico, A.,** 1998, Self-assembled monolayers of mercaptoporphyrins as sensing material for quartz crystal microbalance chemical sensors, *Sensors and Actuators B*, **47**, 70-76.
- [133] **Temurtaş, F.,** 2000, Kimyasal Sensör Dizilerinde Yapay Sinir Ağları ve Bulanık Mantık Uygulamaları: Gazların Sınıflandırılması ve Gaz Konsantrasyonlarının Belirlenmesi, *Doktora Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [134] **Günkaya, G.,** 2008, Nanokristalin SnO₂ Sentezlenmesi ve Elektroferez Kaplama Yöntemiyle Sensör Üretimi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [135] **Chappel S. and Zaban A.,** 2002, Nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitized solar:cells improved cell performance by the synthesis of 18 nm SnO₂ colloids, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **71**, 141-152.
- [136] **Wilson, J.S.,** 2005, Sensor Technology Handbook, Elsevier Inc, UK, 531-561.
- [137] **Tai, W.P. and Oh, J.H.,** 2002, Fabrication and humidity sensing properties of nanostructured TiO₂-SnO₂ thin films, *Sens. Actuators B*, **85**, 154-157.
- [138] **Wan, Q., Li, Q.H., Chen, Y.J., Wang, T.H., He, X.L., Gao, X.G. and Li, J.P.,** 2004, Positive temperature coefficient resistance and humidity sensing properties of Cd-doped ZnO nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3085.
- [139] **Zhou, X., Zhang, J., Jiang, T., Wang, X., Zhu, Z.,** 2007, Humidity detection by nanostructured ZnO: a wireless quartz crystal microbalance investigation, *Sensor. Actuator A*, **135**, 209-214.
- [140] **Yadav, B.C., Srivastava, R., Dwivedi, C.D., Pramanik, P.,** 2008, Moisture sensor based on ZnO nanomaterial synthesized through oxalate route, *Sensor. Actuator B*, **131**, 216-222.
- [141] **Maraba, Y.,** 2008, Kuartz Kristal Mikrobals ile DNA Hibridizasyon Tayini ve Bazı Maddelerin DNA ile Etkileşiminin Biyosensörlerle Algılanması, *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- [142] **He, H., Xie, Q., Zhang, Y., Yao, S.,** 2005, A Simultaneous Electrochemical Impedance and Quartz Crystal Microbalance Study On Antihuman Immunoglobulin G Adsorption and Human Immunoglobulin G Reaction, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, **62**, 191–205.
- [143] **Sözmen, N.N.,** 2008, Biyomedikal Uygulamalarında Akıllı Polimer Kullanılması ve Karakterizasyon Yönteminin Kuartz Kristal Mikro Dengeleyici Sistemler ile Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Başkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [144] **O’Sullivan, C.K., Guilbault, G.G.,** 1999, Commercial quartz crystals microbalances theory and applications, *Biosensors&Bioelectronics*, **14**, 663–670.
- [145] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Kuvars> 10.08.2011
- [146] **Han S., Lin J., Satjapipat M., Baca A.J., Zhou F.,** 2001, A three-dimensional heterogeneous DNA sensing surface formed by attaching oligodeoxynucleotide-capped gold nanoparticles onto a gold coated quartz crystal, *Chem. Commun.*, **7**, 609–610.
- [147] **Skladal P.,** 2003, Piezoelectric quartz crystal sensors applied for bioanalytical assays and characterization of affinity interactions, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**, 491–502.
- [148] <http://www.pharmaceutical-int.com/article/quartz-crystal-microbalance-qcm.html> 04.09.2011
- [149] **Yakuphanoglu, F., Ilcan, S., Caglar, M., Caglar, Y.,** 2010, Microstructure and electro-optical properties of sol-gel derived Cd-doped ZnO films, *Superlattices and Microstructures*, **47**, 732–743.
- [150] **Maiti, U.N., Ghosh, P.K., Nandy, S., Chattopadhyay, K.K.,** 2007, Effect of Mn doping on the optical and structural properties of ZnO nano/micro-fibrous thin film synthesized by sol–gel technique, *Physica B*, **387**, 103–108.
- [151] **Tsay, C.Y., Cheng, H.-C., Tung, Y.-T., Tuan, W.-H., Lin, C.-K.,** 2008, Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method, *Thin Solid Films*, **517**, 1032–1036.
- [152] **Benelmadjat, H., Boudine, B., Halimi, O., Sebais, M.,** 2009, Fabrication and characterization of pure and Sn/Sb-doped ZnO thin films deposited by sol–gel method, *Optics & Laser Technology*, **41**, 630–633.
- [153] **Zhang, Y., Yu, K., Ouyang, S., Luo, L., Hu, H., Zhang, Q., Zhu, Z.,** 2005, Detection of humidity based on quartzcrystal microbalance coated with ZnO nanostructure films, *Physica B*, **368**, 94–99.
- [154] **Cullity, B.D.,** 1978. Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Massachussets.
- [155] **Kaygılı, Ö.,** 2011, Sol Jel Metodu ile Üretilen Hidroksiapatit Esaslı Biyoseramik Malzemelerin Mikroyapı ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [156] **International Centre for Diffraction Data (ICDD),** 2002, JCPDS Dosya Numarası: 36–1451.
- [157] **Wu, G.S., Xie, T., Yuan, X.Y., Li, Y., Yang, L., Xiao, Y.H., Zhang, L.D.,** 2005, Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol–gel template process, *Solid State Communications*, **134**, 485–489.

- [158] **Ilican, S., Caglar, M., Caglar, Y.**, 2010, Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films, *Applied Surface Science*, **256**, 7204–7210.
- [159] **Yawale, S.P., Yawale, S.S., Lamdhade, G.T.**, 2007, Tin oxide and zinc oxide based doped humidity sensors, *Sensors and Actuators A*, **135**, 388–393.
- [160] **Caglar, Y., Ilican, S., Caglar, M., Yakuphanoglu, F.**, 2007, Effects of In, Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films, *Spectrochimica Acta Part A*, **67**, 1113–1119.
- [161] **Wang, X., Zhang, J., Zhu Z., Zhu, J.**, 2007, Humidity sensing properties of Pd²⁺-doped ZnO nanotetrapods, *Applied Surface Science*, **253**, 3168–3173.
- [162] **Pan, C.-J., Hsu, H.-C., Cheng, H.-M., Wu, C.-Y., Hsieh, W.-F.**, 2007, Structural and optical properties of ZnMgO nanostructures formed by Mg in-diffused ZnO nanowires, *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, 1188–1192.
- [163] **Caglar, Y., Aksoy, S., Ilican, S., Caglar, M.**, 2009, Crystalline structure and morphological properties of undoped and Sn doped ZnO thin films, *Superlattices and Microstructures*, **46**, 469–475.
- [164] **Fauteux, C., Smirani, R., Pegna, J., El Khakani, M.A., Therriault, D.**, 2009, Fast synthesis of ZnO nanostructures by laser-induced chemical liquid deposition, *Applied Surface Science*, **255**, 5359–5362.
- [165] **Chen, C.C., Liu, P., Lu, C.H.**, 2008, Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method, *Chemical Engineering Journal*, **144**, 509–513.
- [166] **Kouam, J., Ait-Ahcene, T., Plaiasu, A.G., Abrudeanu, M., Motoc, A., Beche, E., Monty, C.**, 2008, Characterization and properties of ZnO based nanopowders prepared by solar physical vapor deposition (SPVD), *Solar Energy*, **82**, 226–238.
- [167] **Jagannatha Reddy, A., Kokila, M.K., Nagabhushana, H., Rao, J.L., Shivakumara, C., Nagabhushana, B.M., Chakradhar, R.P.S.**, 2011, Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders, *Spectrochimica Acta Part A*, **81**, 53–58.
- [168] **Navale, S.C., Mulla, I.S.**, 2009, Photoluminescence and gas sensing study of nanostructured pure and Sn doped ZnO, *Materials Science and Engineering C*, **29**, 1317–1320.
- [169] **Wu, J., Li, T., Wang, C., Zhu, B., Wu, R., Xie, C.**, 2011, The sintering characteristics of pure tetrapod ZnO nanopowders prepared by thermal evaporation deposition (TED), *Ceramics International*, **37**, 3469–3476.
- [170] **Srinivasan, G., Kumar, J.**, 2008, Effect of Mn doping on the microstructures and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films, *Journal of Crystal Growth*, **310**, 1841–1846.
- [171] **Ilican, S., Caglar, Y., Caglar, M., Yakuphanoglu, F.**, 2008, Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol–gel process, *Applied Surface Science*, **255**, 2353–2359.
- [172] **Yakuphanoglu, F.**, 2012, Evaluation of photoresponse in solution-processable ZnO thin film transistor for radiative sensor applications, *Sensors and Actuators A*, **173**, 141–144.
- [173] **El Mir, L., Ben Ayadi, Z., Saadoun, M., Djessas, K., von Bardeleben, H.J., Alaya, S.**, 2007, Preparation and characterization of n-type conductive (Al,

- Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders, *Applied Surface Science*, **254**, 570–573.
- [174] **Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y., Yakuphanoglu, F.**, 2009, Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film, *Applied Surface Science*, **255**, 4491–4496.
 - [175] **Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y., Yakuphanoglu, F.**, 2011, Boron doped nanostructure ZnO films onto ITO substrate, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 3177–3182.
 - [176] **Mansour, Sh.A., Yakuphanoglu, F.**, 2012, Electrical-optical properties of nanofiber ZnO film grown by sol gel method and fabrication of ZnO/p-Si heterojunction, *Solid State Sciences*, **14**, 121–126.
 - [177] **Azizian-Kalandaragh, Y., Khodayari, A., Behboudnia, M.**, 2009, Ultrasound-assisted synthesis of ZnO semiconductor nanostructures, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **12**, 142–145.
 - [178] **Suwanboon, S., Amornpitoksuk, P., Sukolrat, A.**, 2011, Dependence of optical properties on doping metal, crystallite size and defect concentration of M-doped ZnO nanopowders (M = Al, Mg, Ti), *Ceramics International*, **37**, 1359–1365.
 - [179] **Wang, X.-H., Ding, Y.-F., Zhang, J., Zhu, Z.-Q., You, S.-Z., Chen, S.-Q., Zhu, J.**, 2006, Humidity sensitive properties of ZnO nanotetrapods investigated by a quartz crystal microbalance, *Sensors and Actuators B*, **115**, 421–427.

ÖZGEÇMİŞ

Tankut ATEŞ, 10.09.1981 tarihinde Elazığ'da doğdu. İlköğrenimini Fırat İlk Okulu'nda (Malatya), ortaöğrenimini Atatürk Orta Okulu'nda (Malatya) ve lise öğrenimini Hacı Ahmet Akıncı Lisesi'nde (Malatya) tamamladı. 1998'de kazandığı Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2002 yılında mezun oldu. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda başlamış olduğu yüksek lisans öğrenimini “Küre Grafitli Dökme Demir Alaşımlarının Isıl Özelliklerinin İncelenmesi “ konulu bir tez sunarak 2006 yılında tamamladı.