

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

**KATKILI-KATKISIZ KALAY-OKSİT (SnO₂)
NANOPARÇACIK DEVRE ELEMANLARININ GAZ
ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hayriye KARACA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR**

İSTANBUL 2008

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

**KATKILI-KATKISIZ KALAY-OKSİT (SnO₂)
NANOPARÇACIK DEVRE ELEMANLARININ GAZ
ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Hayriye KARACA
(141101420050008)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR**

İSTANBUL 2008

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KABUL ve ONAY BELGESİ

Hayriye Karaca'nın "Katkılı-katkısız SnO₂ Nano Parçacık Devre Elemanlarının Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı Lisansüstü tez çalışması, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30.06.08 tarih ve 2008/16-14 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak Kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR, Marmara Üniversitesi
1. Üye : Prof. Dr. Bekir AKTAŞ, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
2. Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih DUMLUDAĞ, Marmara Üniversitesi
Tezin Savunulduğu Tarih : 23.07.08

ONAY

M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30.06.08 tarih ve 2008/16-14 sayılı kararı ile Hayriye KARACA'nın Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında Y.Lisans (MSc.) derecesi alması onaylanmıştır.

Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Sevil ÜNAL

TEŞEKKÜR

Tezimin planlanmasında ve çalışmalarım süresince bilgi, destek, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince her konuda destek ilgi ve yardımlarını unutamayacağım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet ALTINDAL'a teşekkür ederim.

Sorularımı cevapsız bırakmayan ve desteğini esirgemeyen hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Fatih DÜMLÜDAĞ'a teşekkür ederim.

Tezimde kullandığım malzemelerin temininde maddi desteğinden dolayı 105T458 nolu TÜBİTAK projesine teşekkür ederim.

Eğitim ve öğrenim hayatım süresince bugünlere kadar gelmemde emek ve çabalarını esirgemeyen bütün hocalarıma,
Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok değerli sevgili Ailem'e teşekkür ederim.

Haziran, 2008

Hayriye KARACA

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	v
ABSTRACAT.....	vi
YENİLİK BEYANI.....	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
TABLO LİSTESİ.....	xvi
BÖLÜM I. GİRİŞ.....	1
I.1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	7
II.1 GAZ SENSÖRLERİ.....	7
II 1.1 Sensör Karakteristikleri.....	9
II.2 ALGILAYICI MALZEME ÖZELLİKLERİ.....	11
II.3 ALGILAYICI MALZEME-GAZ ETKİLEŞMELERİ.....	12
II.4 ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	13
II .4.1 Langmuir İzotermi.....	14
II.4.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	15
II.4.3 Brauner-Emmett-Teller (BET) Adsorpsiyon Modeli.....	15
II. 5 ALTERNATİF AKIM (A.C.) İLETKENLİĞİ.....	15
II.5.1. Kuantum Mekaniksel Tünelleme Modeli.....	17
II.5.2. Bağlaşımlı Engel Hoplama Modeli.....	18
BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	20

III.1 KATKILI VE KATKISIZ SnO₂ FİMLERİN VE NANO PARÇACIKLARIN HAZIRLANMASI.....	20
III.2 KATKILI VE KATKISIZ FİMLER İLE NANO PARÇACIKLARIN YAPISAL VE PARÇACIK BOYUTLARININ BELİRLENMESİ.....	25
III.3 FİMLERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ.....	25
III.4 FİMLERİN GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ.....	27
BÖLÜM IV. ÖLÇÜMLERDEN ELDE EDİLEN BULGULAR.....	29
IV.1 DC ÖLÇÜMLERDEN ELDE EDİLEN BULGULAR.....	29
IV.1.1 Katkısız SnO ₂ Filmin dc Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular...	29
IV.1.2 Fe katkılı SnO ₂ Filmin dc Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.	31
IV.1.3Cd Katkılı SnO ₂ Filmin dc Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.	33
IV.1.4Zn Katkılı SnO ₂ Filmin dc Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.	34
IV.1.5 Cr Katkılı SnO ₂ Filmin dc Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.	36
IV.2 FİMLERİN AC ÖLÇÜMLERİNDEN ELDE EDİLEN BULGULAR.....	37
IV.2.1 Katkısız SnO ₂ Filmin ac Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular..	37
IV.2.2 Fe Katkılı SnO ₂ Filmin ac Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.	40
IV.2.3Cd Katkılı SnO ₂ Filmin ac Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.	42
IV.2.4Zn Katkılı SnO ₂ Filmin ac Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.	45
IV.2.5 Cr Katkılı SnO ₂ Filmin ac Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.	46
IV.3 FİMLERİN GAZ ALGILAMA ÖLÇÜMLERİNDEN ELDE EDİLEN BULGULAR.....	50
IV.3.1 Katkısız SnO ₂ Filmin Gaz Algılama Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.....	51

IV.3.2 Fe Katkılı SnO ₂ Filmin Gaz Algılama Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.....	54
IV.3.3 Zn Katkılı SnO ₂ Filmin Gaz Algılama Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.....	58
IV.3.4 Cr Katkılı SnO ₂ Filmin Gaz Algılama Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.....	62
IV.4 KATKILI VE KATKISIZ NANO APÇACIKLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNDEN ELDE EDİLEN BULGULAR.....	67
IV.4.1 Katkısız SnO ₂ Nano Parçacıklarının XRD SEM ve Edax Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.....	68
IV.4.2 Fe Katkılı SnO ₂ Nano Parçacıklarının XRD SEM ve Edax Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.....	70
IV.4.3 Cd Katkılı SnO ₂ Nano Parçacıklarının XRD SEM ve Edax Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.....	72
IV.4.4 Zn Katkılı SnO ₂ Nano Parçacıklarının XRD SEM ve Edax Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.....	74
IV.4.5 Cr Katkılı SnO ₂ Nano Parçacıklarının XRD SEM ve Edax Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular.....	77
BÖLÜM V. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRMELER.....	80
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	88

ÖZET

KATKILI-KATKISIZ KALAY-OKSİT (SnO₂) NANOPARÇACIK DEVRE ELEMANLARININ GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gaz sensörleri endüstriyel üretimden çevre kirliliğine kadar oldukça geniş bir alanda uygulama bulur. Gaz sensörlerinin çalışma prensibi, adsorplanmış oksijen ile etkileşen gaz moleküllerinin iletkenlikte bir değişim oluşturması esasına dayanır. SnO₂ tabanlı gaz sensörlerinin algılama özellikleri katkı malzemesinin doğasına ve miktarına ayrıca mikro yapıya oldukça bağlıdır. Tüm bu özelliklerde SnO₂ filmi hazırlama yöntemine bağlıdır. Yüksek kalitede film elde etmede kullanılan en uygun teknik sol-jel yöntemidir. Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında, Katkısız ve Fe, Cd, Zn, Cr ile katkılanmış SnO₂ ince filmlerle nano parçacıkların elde edilmesi hedeflenmiştir.

Elde edilen nano parçacıkların XRD spektrumları ve SEM görüntüleri parçacık boyutunun 20 nm ile 60 nm arasında değiştiğini göstermiştir. Sıcaklığın filmlerin dc iletkenlikleri ve empedans spektrumları üzerine etkisinin incelenmesinde dc iletkenliğin, ısı iletkenliği taşıyıcıları sayesinde gerçekleştiği anlaşılmıştır. Ac ölçümler, frekansın üssü olan s'in sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu göstermiştir. Filmlerin CO, H₂ ve CO₂ gibi gazlarla kloroform ve toluen gibi uçucu organik bileşiklerine duyarlılıkları da test edilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki SnO₂ filmlerin gaz duyarlılıkları hem sıcaklığa hem de katkı türüne oldukça bağlıdır.

Haziran, 2008

Hayriye KARACA

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF THE GAS SENSING PROPERTIES OF DOPED AND UNDOPED SnO_2 NANOPARTICLE

Gas sensors have found wide applications in industrial production, environmental monitoring and protection. The working principle is based on the change of conductivity that takes place after exposure to gases capable of reacting with chemisorbed oxygen. The sensing properties of SnO_2 thin films strongly depend on their deviation of stoichiometry, on the nature and amounts of dopants and impurities, and on the microstructure. All of these properties depend on the deposition method. One of the most promising technique in preparation of the high quality SnO_2 thin film is the sol-gel method.

In this master thesis, the preparation of doped different material such as (Fe, Cd, Zn, Cr) and undoped SnO_2 thin films and nano particle were aimed

The obtained XRD and SEM results indicated that the powders composed of nanocrystals ranged in the 20- 60 nm. By analyzing the d.c. electrical behaviour of the films, it was found that the experimental data are described by a thermally activated conductivity dependence on temperature. The a.c. results give a power law behaviour, in which the frequency exponent s decreases with temperature. The sensing properties of the film for CO , H_2 , CO_2 and volatile organic compounds (VOCs) vapors have been investigated. The results of this work indicate that the sensing characteristics of the films such as sensor response, response and recovery times are observed to be temperature and doping dependent.

Haziran, 2008

Hayriye KARACA

YENİLİK BEYANI

KATKILI-KATKISIZ KALAY-OKSİT (SnO₂) NANOPARÇACIK DEVRE ELEMANLARININ GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışmasında katkılı ve katkısız SnO₂ ince filmlerle nano parçacıkların hazırlanarak elektriksel ve gaz algılama özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Katkı malzemesi olarak Fe, Cd, Zn ve Cr olmak üzere dört farklı katkı malzemesi kullanılmıştır. İnce filmler Au interdiijital (IDT) elektrot yapıları üzerine hazırlanmış gaz algılama ve elektriksel karakterizasyonlar sıcaklığın fonksiyonu olarak aynı film üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın yenilik noktasını IDT elektrot yapısı üzerine sol-jel yöntemiyle hazırlanan katkılı ve katkısız SnO₂ filmlerin hem dc hem ac elektriksel özellikleri ile değişik gazlara duyarlılıklarının belirlenmesi oluşturmaktadır. Literatürde SnO₂ filmler üzerinde böylesine ayrıntılı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Haziran 2008

Hayriye Karaca

SEMBOL LİSTESİ

ΔG_s	: Gibbs serbest enerjisindeki değişim
ΔH_a	: Adsorpsiyon ısısı (entalpi)
ΔS_a	: T sıcaklığındaki adsorpsiyonla ilişkili entropi değişimi
σ_T	: Toplam ac iletkenlik
$\sigma(\omega)$	: İletkenliğin frekansa bağlı olan kısmı
ω	: Açısız frekans
σ_0	: İletkenliğin yüksek sıcaklık limiti
ϵ_0	: Serbest uzayın dielektrik sabiti
$\sigma_{a.c}$	: a.c İletkenlik
$\sigma_{d.c}$	: d.c İletkenlik
$\sigma_1(\omega)$	: ac iletkenliğin gerçel kısmı
ΔE	: 2 durum arasındaki enerji farkı
Δ	: 2 site arasındaki enerji farkı
θ	: Açısı
$\text{\AA}$	:Angstrom
A	:Herhangi bir sabit
ac	:Alternatif akım
f	:Frekans
β	: Dalga fonksiyonunun azalma oranının tersi
τ	: Durulma zamanı
σ	: İletkenlik
ρ	: Kütle
α	: Polarizibilite
ν_0	: Karakteristik hoplama frekansı
ξ	: Keyfi değişken
$\chi(\omega)$	: Dielektrik duymunluk

$\epsilon(\omega)$	: Dielektrik geçirgenlik
v_F	: Fermi hızı
τ_f	: Fermi yüzeyindeki bir elektronun çarpışma süresi
C	: Kapasitans
C_m	: m . sitenin kapasitesi
dc	: Doğru akım
e	: Elektron yükü
$E(\omega)$	: Elektrik alan
E_A	: Aktivasyon enerjisi
E_F	: Fermi enerjisi
E_g	: Yasak enerji aralığı
$g(E_F)$	: Fermi yüzeyindeki durum yoğunluğu
g_0	: Bir sabit
h	: Film kalınlığı
h_e	: Elektrot kalınlığı
I	: Akım
J	: Akım yoğunluğu
K	: Kelvin
k_B	: Boltzman sabiti
k_m	: Ampirik kütle geçiş katsayısı
l	: Kalınlık
l_e	: Elektrotların örtüşme uzunluğu
M	: Molarite
m^*	: Elektronun etkin kütlesi
n	: Elektrot çifti sayısı
$n(\tau)$	: Durulma zamanı dağılım fonksiyonu
$N(E_F)$	: Fermi seviyesi durum yoğunluğu
N	: ac kayıplara katkıda bulunan durumların sayısı
n_P	: IDT'deki parmak sayısı
$P(\omega)$	: Polarizasyon
$P(R)$	: Dağılım fonksiyonu
R	: 2 site arasındaki mesafe
R_ω	: Hoplama uzaklığı

r_0	: Polaron yarıçapı
R_{ort}	: Ortalama hoplama direnci
R_s	: Empedansın gerçel kısmı
S	:Simens
s	: Frekansın üstel parametresi
T	: Sıcaklık
u	: Taşıyıcı hızı
V	: Voltaj
V_m	: m . sitenin voltajı
W	: Bariyer yüksekliği
W_F	: Polaron enerjisi
W_H	: Polaron transferi aktivasyon enerjisi
w_{ij}	: Geçiş oranı
W_{ort}	: Ortalama hoplama enerjisi
X	: Empedansın sanal kısmı
Z	: Empedans

KISALTMALAR

IDT	: İnter Dijital Transduser
XRD	: X-Işını Spektroskopisi
(BET)	:Brauner-Emmett-Teller
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
CPE	: Sabit faz elemanı
AA	: Asetik asit
DI	: Deiyonize su

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil II.1 Kimyasal sensör sisteminin şematik gösterimi.....	7
Şekil II.2 Kimyasal sensörlerde kullanılan Transduser tipleri.....	8
Şekil II.3 SnO ₂ ' nin kristal yapısı.....	12
Şekil III.1 Interdijital Elektrotların eldesindeki işlem basamakları.....	22
Şekil III.2 d.c. ve a.c. ölçümlerde kullanılan deneysel düzenek.....	26
Şekil III.3 Filmlerin gaz algılama özelliklerinin ölçüldüğü sistem.....	28
Şekil IV.1 Katkısız SnO ₂ filmin 300 K ve 431 K'de ölçülen I-V karakteristikleri....	30
Şekil IV.2 Katkısız SnO ₂ filmde dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi.....	31
Şekil IV.3 Fe katkılı SnO ₂ filmin 300 K ve 416 K'de ölçülen I-V karakteristikleri..	32
Şekil IV.4 Fe katkılı SnO ₂ filmde dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi.....	33
Şekil IV.5 Cd katkılı SnO ₂ filmin 300 K ve 436 K de ölçülen I-V karakteristikleri..	34
Şekil IV.6 Zn katkılı SnO ₂ filmin gösterilen sıcaklıklarda ölçülen I-V karakteristikler.....	35
Şekil IV.7 Zn katkılı SnO ₂ filmde dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi.....	35
Şekil IV.8 Cr katkılı SnO ₂ filmin 300 K ve 436 K de ölçülen I-V karakteristikleri...	36
Şekil IV.9 Cr katkılı SnO ₂ filmde dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi	37
Şekil IV.10 Katkısız SnO ₂ filmde frekansa bağlı iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı...	38
Şekil IV.11 Katkısız SnO ₂ filmin değişik sıcaklıklarda ölçülen kapasite değerlerinin frekansla değişimi.....	39
Şekil IV.12 Katkısız SnO ₂ nin frekansa bağlı (40 Hz-10 ⁵ Hz) kapasite değerleri....	40
Şekil IV.13 Fe Katkılı SnO ₂ filmde frekansın üssü olan s'nin sıcaklıkla değişimi....	41
Şekil IV.14 Fe Katkılı SnO ₂ filmde empedansın sanal ve gerçek kısımlarının Sıcaklıkla değişimi.....	42
Şekil IV.15 Cd Katkılı SnO ₂ filmde değişik sıcaklıklardaki iletkenliğin frekansa Bağıllığı.....	43
Şekil IV.16 Cd Katkılı filmin farklı sıcaklıklardaki empedansının frekansla Değişim.....	44

Şekil IV.17 Zn katkılı filmde empedansın sanal ve gerçek kısımlarının farklı sıcaklıklarda ölçülen değerleri.....	46
Şekil IV.18 Cr katkılı filmde her bir sıcaklık için ac iletkenliğin frekansla değişimi.....	47
Şekil IV.19 Cr katkılı filmde değişik sıcaklıklardaki kapasite değerlerinin frekansa bağlılığı.....	48
Şekil IV.20 Cr katkılı filmde empedansın sanal ve gerçek kısımlarının değişimi.....	49
Şekil IV.21 Cr katkılı filmin empedansının frekansa bağlılığı	50
Şekil IV.22 Katkısız SnO ₂ filmin oda sıcaklığında CO ₂ gazına cevap karakteristiği.....	51
Şekil IV.23 Katkısız SnO ₂ filmin 323 K ve 348 K sıcaklıklarındaki CO ₂ gazına cevap karakteristiği.....	52
Şekil IV.24 Katkısız SnO ₂ filmin 323 K’de CO gazına cevap karakteristiği katkısız SnO ₂ filmin.....	53
Şekil IV.25 Katkısız SnO ₂ filmin 323 K’de Toluen buharlarına cevap karakteristiği.....	54
Şekil IV.26 Fe Katkılı SnO ₂ filmin oda sıcaklığında H ₂ gazına cevap Karakteristiği.....	55
Şekil IV.27 Fe Katkılı SnO ₂ filmin oda sıcaklığında CO ₂ gazına duyarlılığı.....	56
Şekil IV.28 Fe Katkılı SnO ₂ filmin oda sıcaklığında CO gazına duyarlılığı.....	57
Şekil IV.29 Fe Katkılı SnO ₂ filmin oda sıcaklığında Kloroform buharına duyarlılığı.....	58
Şekil IV.30 Zn Katkılı SnO ₂ filmin farklı iki sıcaklıktaki CO ₂ gazının 5 farklı (%10, %15, %20, %25 ve %30) konsantrasyonuna duyarlılığı.....	59
Şekil IV.31 Zn Katkılı SnO ₂ filmin Oda sıcaklığında toluen buharının 4 farklı (%10, %15, %20, %30) konsantrasyonuna duyarlılığı.....	60
Şekil IV.32 Zn Katkılı SnO ₂ filmin oda sıcaklığında kloroform buharının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı.....	61
Şekil IV.33 Zn Katkılı SnO ₂ filmin 323 K ve 348 K sıcaklıklarında toluen buharının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı.....	62
Şekil IV.34 Cr Katkılı SnO ₂ filmin oda sıcaklığında CO ₂ gazının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı.....	63
Şekil IV.35 Cr Katkılı SnO ₂ filmin oda sıcaklığında toluen buharının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı.....	64

Şekil IV.36 Cr Katkılı SnO ₂ filmin 348 K’de toluen buharının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı.....	65
Şekil IV.37 Cr Katkılı SnO ₂ filmin oda sıcaklığında kloroform buharının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı.....	66
Şekil IV.38 Cr Katkılı SnO ₂ filmin 348 K’de kloroform buharının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı.....	67
Şekil IV.39 Katkısız SnO ₂ nano parçacıklarının XRD spektrumu.....	68
Şekil IV.40 Katkısız SnO ₂ nano parçacıkların a.) 200 000 b) 200 000, 50 000, 20 000, 5 000 farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	69
Şekil IV.41 Katkısız SnO ₂ nano parçacıkların EDAX sonucu.....	70
Şekil IV.42 Fe katkılı SnO ₂ nano parçacıklarının XRD spektrumu.....	71
Şekil IV.43 Fe katkılı SnO ₂ nano parçacıkların SEM Görüntüleri.....	71
Şekil IV.44 Fe katkılı nano parçacıkların EDAX sonuçları.....	72
Şekil IV.45 Cd katkılı SnO ₂ ’nin XRD spektrumu.....	73
Şekil IV.46 Cd katkılı SnO ₂ nin 200 000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	74
Şekil IV.47 Cd katkılı SnO ₂ nin EDAX sonuçları.....	74
Şekil IV.48 Zn katkılı SnO ₂ nin XRD spektrumu.....	75
Şekil IV.49 Zn katkılı SnO ₂ ’nin 200 000 büyütme durumunda SEM görüntüsü.....	76
Şekil IV. 50 Zn katkılı SnO ₂ ’de EDAX sonuçları.....	76
Şekil IV.51 Cr katkılı SnO ₂ nin XRD spektrumu.....	77
Şekil IV.52 Cr katkılı SnO ₂ ’nin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri.....	78
Şekil IV.53 Cr katkılı SnO ₂ ’nin EDAX sonuçları.....	79

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo IV.1 Sıcaklıkla değişen frekansa bağlı s değerleri	43
Tablo IV.2 Sıcaklıkla değişen frekansa bağlı s değerleri	47

BÖLÜM I

GİRİŞ

Atom ya da moleküllerin yarıiletken yüzeyi ile etkileşmesin yarıiletkenin yüzey iletkenliği ve potansiyeli gibi yüzey özelliklerini etkilediği uzun yıllardan beri bilinmektedir. 1955 yılında ortam koşullarının yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğine etkisinin ayrıntılı olarak incelenmesinden sonra ilk defa 1970 yılında Taguchi bu keşfi, ilk kimyasal resistif yarıiletken gaz sensörünü yapmakla *gaz algılanmasına* uygulamıştır. Bugün gaz sensörlerine, örnek ile doğrudan etkileşmeleri dolayısıyla yerinde ve anında ölçüm yapabilmeleri (örnek toplamayı ve laboratuarlara taşınmayı gerektirmediğinden), maliyetlerinin düşük, hacimlerinin küçük olması ve mikroelektronığe uygunluğu gibi nedenlerden dolayı teknolojideki gelişmelere paralel olarak ihtiyaçta hızla artmaktadır. Gaz sensörleri, hava kalitesinin kontrolünden otomotiv sanayiine, gıda sektöründen evlerdeki gaz kaçaklarının algılanmasına kadar oldukça geniş bir alanda uygulama bulmaktadır.

Akustik dalga tabanlı, kalorimetrik, kapasitif, optik vb. farklı çalışma prensiplerine dayanan çok sayıdaki gaz sensörü tipi arasında Metal oksit yarıiletken tabanlı gaz sensörleri özel bir yere sahiptir [1]. En basit haliyle metal oksit yarıiletken tabanlı bir gaz sensörü gaz molekülleriyle etkileşmesi sonucu fiziksel özelliklerinde değişimler oluşacak bir *algılayıcı* malzeme ile algılayıcı malzemenin fiziksel özelliklerindeki değişimleri elektriksel veya optik sinyale dönüştürecek bir transduserden oluşur. SnO_2 ince filmler gaz sensörlerinde [2-4], güneş pilleri [5], organik ışık yayan diyotlar [6], manyetik kayıt ortamları [7], flat panel displayler [8] gibi bir çok alanda uygulama bulabilmektedir. SnO_2 'nin bu farklı alanlardaki kullanımları arasında en önemli yeri gaz sensörü alanındaki uygulamaları tutmaktadır. WO_3 ve TiO_2 gibi çok sayıdaki metal oksit arasında, kimyasal ve ısı kararlılığı, mekanik dayanıklılığı, hızlı cevap vermesi,

görünür bölgedeki küçük absorpsiyon katsayısı, uzun ömürlü oluşu ve birçok altaş'a iyi yapışma özelliğine sahip olması gibi nedenlerden dolayı SnO₂, metal oksit yarıiletken tabanlı gaz sensörlerinde en çok aranan algılayıcı malzemedir [9-14]. SnO₂, H₂ [15], CO [2] ve NO₂ [16] gibi indirgeyici gazların yanı sıra H₂S [17,18] gibi yükseltgen gazların ve etanol, toluen ve n-oktan [19] gibi uçucu organik bileşik buharlarının algılanmasında da kullanılmaktadır. SnO₂ tabanlı gaz sensörleri, sinterlenmiş tablet, kalın film ve ince film olmak üzere temel olarak üç farklı tipte üretilmektedir. Bu tipler arasında ince film halindeki SnO₂ sensörler, maliyetinin düşük olması, cevap ve geri dönüşüm sürelerinin küçük olması, mikroelektronik uygulamalara daha elverişli olması gibi nedenlerden dolayı üzerinde en çok çalışılan sensör tipidir [4, 20-25]. SnO₂ tabanlı gaz sensörleri üzerinde yoğun olarak çalışılmasına rağmen bu sensörlerin gaz algılama özellikleri hala istenilen seviyede değildir. Algılayıcı olarak bu malzemelerin kullanıldığı gaz sensörlerinin algılama özellikleri, malzemenin kendine özgü özellikleride dâhil olmak üzere çalışma sıcaklığı, grain boyutları gibi dış parametrelerede bağlıdır. Çalışmalar, SnO₂ kristallerinin boyutlarının 3 nm'den daha küçük olması durumunda gaz algılama özelliklerinin hızla iyileştiğini göstermiştir [26-28]. Kristal boyutlarındaki küçülme ile algılama özelliklerinin iyileşmesi, filmin yüzey alanının büyümesi dolayısıyla da adsorpsiyon veriminin artmasıyla açıklanmıştır. SnO₂ tabanlı gaz sensörleri genelde yüksek sıcaklıklarda (200 °C ile 400 °C arasında) çalışır. Yüksek sıcaklıklarda uzun süre çalışma filmin yüzey morfolojisinde ve grain boyutlarında bir değişime bu da sensörün duyarlılığını azalmasına ve kararsızlığa neden olur [29]. Metal oksit filmlerin hem fiziksel özellikleri hemde gaz algılama özelliklerinin birinci derecede bağlı olduğu paramaterelerden birisi de filmin elde edilmesinde kullanılan yöntemdir [1]. Bugün SnO₂ ince filmlerin elde edilmesinde sol-jel yöntemi [30], kimyasal buhar yığılma [31], magnetron püskürtme [32] ve spre y piroliz [33] yöntemi gibi çok değişik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında sol-jel ve CBD yöntemleri ucuz ve kolay uygulanabilir bir yöntem olmalarından dolayı en sık kullanılan yöntemlerdir.

SnO₂'nin özellikle gaz sensörleri alanındaki uygulamalarında ince filmleri kullanılır. Buda, uygulamada kullanılacak SnO₂'nin ince filmlerinin kolay ve tekrarlanabilir bir metodla hazırlanabilmesini gerektirir. Ayrıca, SnO₂ ince filmlerin gerek elektriksel, gerek optik ve gerekse gaz algılama özelliklerinin katkılama türü ve

katkılama miktarı ile büyük oranda değiştiği bilinmektedir. Dolayısıyla, Pd ve Pt [34-37], Sb [38], Cu[39], Ca [40], Fe [41], V [42] gibi metallerle La_2O_3 ve $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Au}$ [43], La_2MnO_3 [44], CaO ve Nb_2O_5 [45] gibi metal oksitlerle katkılanmış SnO_2 filmlerin gaz algılama özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Gerek katkılı gerekse katkısız SnO_2 gaz sensörlerinin çalışma prensibi film yüzeyi ile gaz molekülleri arasındaki yük alış-verişine dayalıdır. Dolayısıyla, aktif eleman olarak SnO_2 'nin kullanılacağı gaz sensörlerinde ince film halindeki SnO_2 'de yük iletim mekanizmasının ayrıntılı olarak incelenmesi ve mekanizmanın anlaşılmasını gerektirir. Ayrıca sıcaklık ve katkı türü gibi gaz algılama özelliklerini birinci derecede etkileyen parametrelerin, filmdeki yük iletim mekanizmasına etkisinin de anlaşılması gerekir.

Malzemelerin tam bir elektriksel karakterizasyonu, hem doğru akım (dc) hemde alternatif akım (ac) özelliklerinin belirlenmesini gerektirir. Gerek dc gerekse ac karakterizasyon için filmlerin uygun bir elektrot yapısı üzerine hazırlanması gerekir. Dc karakterizasyon, uygun bir elektrot yapısı üzerine hazırlanmış ince filmlerde sıcaklığın fonksiyonu olarak akım-gerilim (I-V) karakteristiklerinin ölçülmesi esasına dayanır. Ac karakterizasyonda ise malzemeye mümkün olduğu kadar küçük genlikli bir sinyal uygulanır ve uygulanan sinyalin frekansına bağlı olarak iletkenlik, kapasite, kayıp tanjantı ve empedans bileşenlerinin ölçülmesi hakkında bilgi elde edilir. Ac ölçümlerden malzemedeki yük iletim mekanizması, dipol ve dielektrik davranışları hakkında bilgi edinmek mümkündür [46].

Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında, katkılı ve katkısız SnO_2 ince filmler ve nano parçacıklar hazırlanmıştır. Gerek katkılı gerekse katkısız filmlerin hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılmış ve filmler sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Katkı türünün SnO_2 filmlerin elektriksel ve gaz algılama özelliklerine etkisini incelemek amacıyla filmler Cd, Cr, Fe ve Zn olmak üzere dört farklı malzeme ile katkılanmıştır. Katkı türünün etkisini belirlemek amacıyla filmlerdeki ve nano parçacıklardaki katkı miktarlarının aynı olmasına özen gösterilmiştir. Bu nedenle tüm filmler ve nano parçacıklar katkı oranı (% 20) olacak şekilde hazırlanmıştır. Daha sonra, hem filmlerde hemde nano parçacıklarda XRD ile yapısal karakterizasyon yapılmış sonrada SEM görüntüleri alınmak suretiyle de yüzey ve parçacık boyutu analizleri yapılmıştır. IDT elektrot yapısı üzerine sol-jel yöntemiyle hazırlanan filmlerin, dc ve ac

elektriksel özellikleri sıcaklığa bağlı (300 K – 440 K aralığında) olarak incelenmiştir. Filmlerin dc karakterizasyonları vakum ortamında ($\sim 10^{-3}$ mbar) ve karanlıkta I-V karakteristikleri ölçülmek suretiyle gerçekleştirilmiştir. Ac özellikleri de 40 Hz ile 10^5 Hz frekans aralığında frekans-iletkenlik, frekans-kapasite, empedansın gerçek bileşeni-empedansın sanal bileşeni ölçümleri yapılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Elektriksel karakterizasyonları yapılan filmlerin CO, CO₂, SO₂, H₂ gibi hava kirliliğine neden olan gazlarla kloroform, toluen ve aseton gibi uçucu organik buharlarına duyarlılıkları yine sıcaklığa bağlı olarak test edilmiştir.

Filmlerin -1 V ile +1 V aralığında 50 mV artışlarla yapılan I-V ölçümlerinde, katkısız SnO₂ filmin düşük sıcaklıklardaki I-V'leri farklı eğimlere sahip iki doğrusal bölgeden oluştuğu gözlemlenirken yüksek sıcaklıklardaki I-V'lerinin ohmik davranış gösterdiği görülmüştür. Katkılamanın katkı türüne bağlı olarak SnO₂ filmlerin I-V karakteristiklerini önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur. Fe katkılamanın dc iletkenlikte bir azalmaya neden olmasının yanında katkısız filmin düşük sıcaklık I-V'lerinde görülen ohmik olmayan davranışı ortadan kaldırdığı bulunmuştur. Zn katkılamanın ise yine dc iletkenlikte bir azalmaya neden olurken aynı zamanda özellikle düşük sıcaklık I-V'lerinde büyük oranda bir histeresis etkisine neden olduğu görülmüştür. Fe ve Zn katkılamanın aksine Cr katkılamanın SnO₂ filmin dc iletkenliğinde önemli bir değişim oluşturmadığı, Cr katkılı filmin I-V karakteristiklerinin katkısız SnO₂ filmin I-V karakteristiklerine benzediği gözlemlenmiştir. SnO₂ filmin I-V'lerinde en önemli değişimi Cd katkısının oluşturduğu bulunmuştur. Cd katkılanmış SnO₂ filmin I-V karakteristiklerinin eklem diyot karakteristiğine benzer olarak bir doğrultucu karakterinde olduğu gözlemlenmiştir. Filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılıklarının incelenmesinde iletkenliğin, sıcaklığın tersine bağlı olarak çizilen grafiklerinin, $(\ln \sigma_{dc} - 1/T)$, yine katkı türüne bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Katkısız SnO₂ filmin $\ln \sigma_{dc} - 1/T$ garfiğinin farklı eğimlere sahip 3 doğrusal bölgeden oluştuğu gözlemlenirken Fe katkılı filmde bu grafiğin eğimleri farklı iki bölgeden oluştuğu, Cr ve Zn katkılı filmlerde ise negatif eğimli tek bir doğrudan oluştuğu gözlemlenmiştir. Cd katkılı filmde bu grafikler çizilememiştir. Her bir film için $\ln \sigma_{dc} - 1/T$ garfiklerinin eğimlerinden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri katkısız SnO₂ filmde I.bölge için 0.32 eV, II. bölge için 0.16 eV ve III. bölge için 0.44 eV olarak

bulunmuştur. Fe katkılı filmin I. bölgesi için hesaplanan aktivasyon enerji değeri 0.34 eV olarak bulunurken II. doğrusal bölge içinde 0.81 eV olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerji değerleri Zn katkılı film için 0.90 eV, Cr katkılı SnO₂ film içinde 0.18 eV olarak bulunmuştur.

Filmlerin ac iletkenliklerinin 40 Hz ile 10⁵ Hz frekans aralığında ve 300 K ile 440 K arasındaki sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde; düşük sıcaklıklarda ac iletkenliğin frekansa bağıllığının iki farklı bölgeden oluştuğu gözlemlenmiştir. Tüm filmler için genel olarak, düşük sıcaklıklarda ve düşük frekanslarda iletkenlik frekansla yavaş artarken yüksek frekanslarda iletkenlikteki artışın daha hızlı olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda ise iletkenliğin neredeyse frekanstan bağımsız olduğu görülmüştür. Genel olarak ac iletkenliğin, σ_{ac} , frekansa ω^s şeklinde bağlı olduğu ve frekansın üssü olan s'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu görülmüştür. Ölçülen σ_{ac} - ω grafiklerinden hesaplanan s parametresinin tüm filmler için artan sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Frekansa bağlı kapasite ölçümlerinde filmlerin kapasite değerlerinin düşük frekanslarda artan frekansla hızla azalırken yüksek frekanslarda, frekanstan bağımsız olarak neredeyse sabit kaldığı görülmüştür. Ayrıca, her frekans değeri için kapasitenin artan sıcaklıkla arttığı bu artışın frekansın düşük değerleri için daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Cd, Fe ve Zn katkılı filmlerin empedans ölçümlerinde, empedansın gerçek kısmının (R) sanal kısmına karşı (X) grafiğinin düşük sıcaklıklarda yarım daire olma eğiliminde olan eğrilerden oluşurken yüksek sıcaklıklarda tam bir yarım daire şeklinde olduğu bulunmuştur. Katkısız SnO₂ ve Cr katkılı filmlerde ise ölçülen her sıcaklıkta R-X grafiklerinin yüksek frekans bölgesi tamamlanmamış yarım daireler şeklinde olduğu görülmüştür.

Filmlerin CO, CO₂, SO₂, H₂ gibi gazlarla, kloroform, toluen ve aseton gibi uçucu organik buharlarına duyarlılıkları yine sıcaklığa bağlı olarak test edilmiştir. Filmlerin gaz algılama özelliklerinin belirlenmesine yönelik ölçümlerde CO gazının katkısız SnO₂ filmin dc iletkenliğinde bir azalmaya neden olurken test edilen diğer tüm gazların filmlerin iletkenliklerinde bir artışa neden olduğu gözlemlenmiştir. Gazların neden olduğu iletkenlik değişimlerinin yani filmlerin test edilen gazlara duyarlılıklarının gaz konsantrasyonuna ve katkı maddesinin türüne bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Filmlerin gazları seçme özelliğinde katkı maddesinin türüne oldukça bağlı olduğu

bulunmuştur. Örneğin katkısız SnO₂ film oda sıcaklığında H₂ gazına hiçbir duyarlık göstermezken Fe katkılanmasıyla filmin H₂ gazına duyarlı hale geldiği gözlemlenmiştir. Gerek katkısız gerekse katkılı filmlerin gaz duyarlıklarının gaz konsantrasyonunada oldukça bağlı olduğu bulunmuştur. Genelde filmlerin adı geçen gazların düşük konsantrasyonlarına daha duyarlı olduğu filmlerin duyarlıklarının, artan gaz konsantrasyonu ile genelde bir doyum durumuna gitme eğiliminde olduğu görülmüştür. Yine genel olarak, filmlerin uçucu organik buharlarına duyarlıklarının CO, CO₂ ve H₂ gibi gazlara olan duyarlıklarından daha büyük olduğu bulunmuştur. Filmlerin duyarlıklarının sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde hemen tüm filmler için, duyarlılığın artan sıcaklıkla azaldığı bulunmuştur. Gaz duyarlıkları test edilen filmler arasında Zn katkılı SnO₂ filmin özellikle uçucu organik buharlarına cevap karakteristiğinin ideal sensör karakteristiğine çok yakın olduğu dolayısıyla, Zn katkılı filmin uçucu organik buharlarını algılamakta sensör malzemesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

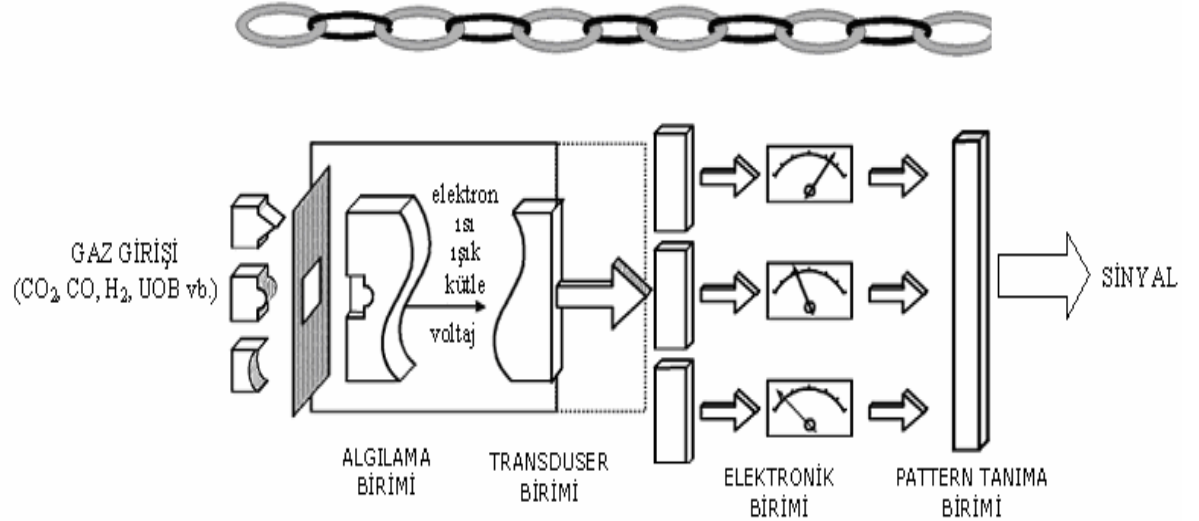
BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

Bu bölümde, gaz sensörleri ile algılayıcı olarak kullanılan katkılı ve katkısız SnO_2 filmlerde gözlenen yük iletim mekanizmaları hakkında bilgi verilecektir.

II.1 GAZ SENSÖRLERİ

Gaz sensörleri Şekil II.1’de şematik olarak gösterildiği gibi, konsantrasyon, pH vb kimyasal bir girişi elektriksel yada optik sinyale dönüştüren aygıtlardır. Diğer bir ifadeyle kimyasal sensörler, kimyasal bilgiyi elektronik bilgiye dönüştüren aygıtlar olarak tanımlanabilir.

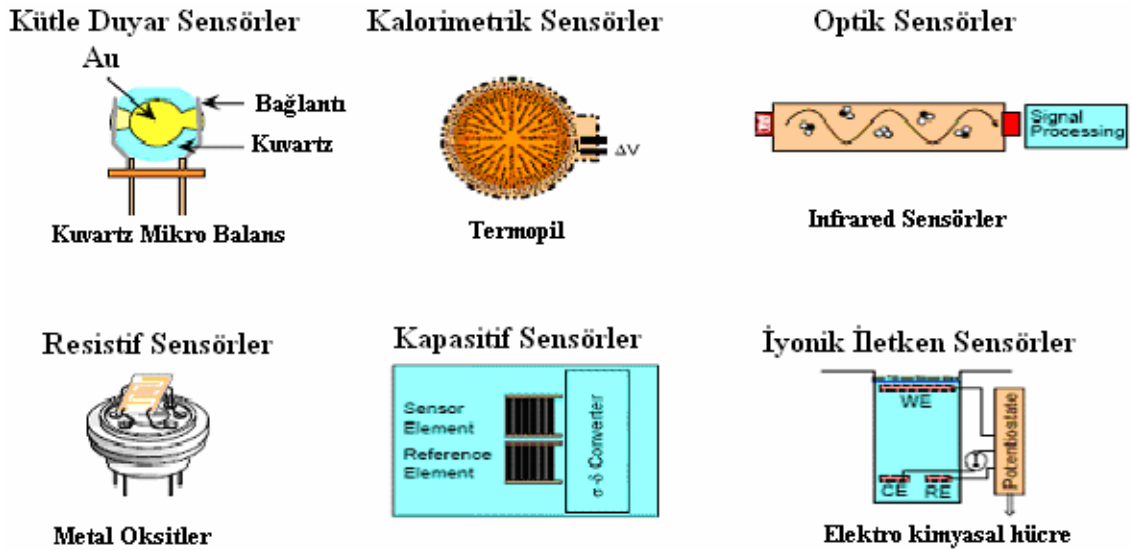


Şekil II.1 Kimyasal Sensör Sisteminin Şematik Gösterimi

Şekil II.1’den görüleceği gibi bir kimyasal sensör sistemi temel olarak dört birimden oluşmaktadır. Bunlar; Algılama Birimi, Transduser Birimi, Elektronik Birimi ve Pattern (Örüntü) Tanıma Birimidir (Şekil II. 1).

Algılama Birimi, ortamda bulunan ve algılanmak istenen kimyasal maddeyle etkileşen ve fiziksel özelliklerinde bazı değişimler olan “algılayıcı” bir malzemeden oluşur. Algılanmak istenen moleküllerle etkileşim sonucu algılayıcı malzemenin fiziksel özelliklerindeki değişimler elektron alış-verişine dayalı bir değişim, kütsel bir değişim veya ısısal bir değişim olabilir. Bir kimyasal sensör sisteminde en önemli birim algılama birimidir. İdeal bir kimyasal sensörde algılama birimi; ısı ve kimyasal olarak kararlı olmalı, ortamdaki gaz molekülleri ile etkileşmesi seçici ve hızlı olmalı ayrıca etkileşme sonucuna fiziksel özelliklerindeki değişim kolayca ölçülebilecek büyüklükte olmalıdır. Bunun dışında, düşük sıcaklıklarda, tercihen oda sıcaklığında, algılanmak istenen gaz molekülleri ile etkili bir şekilde etkileşebilmelidir. Algılama biriminden beklenen diğer önemli bir özellikte ucuz ve uzun ömürlü olmasıdır. Dolayısıyla, algılama birimi bir sensör sisteminin en kritik birimidir. Bu tez çalışmasındaki temel hedeflerimizden biriside bu kriterleri sağlayan algılayıcı malzemelerin üretilmesi ve karakterizasyonlarının yapılmasıdır.

Transduser Birimi; Bu birim algılama biriminin fiziksel özelliklerindeki değişimleri bir başka enerji türüne çevirmekle görevli olan birimdir. Kimyasal sensör tasarımında algılama biriminin fiziksel özelliklerinde oluşan değişimlere uygun nitelikte transduser üretmek gerekmektedir. Transduser tipinin seçiminde en belirleyici etken algılama biriminde elde edilen çıktıdır



Şekil II.2 Kimyasal Sensörlerde kullanılan Transduser Tipleri

Mesela, algılama biriminin gaz molekülleri ile etkileşmesi sonucunda değişen fiziksel büyüklük kütle ise bu durumda transduser olarak rezonans frekansında titreştirilen kuvartz kristaller kullanılmalıdır. Etkileşmenin sonucunda değişen fiziksel büyüklük algılama biriminin elektriksel iletkenliği ise bu durumda da transduser olarak Interdijital (IDT) transduser'lar kullanılmalıdır. Kimyasal sensör uygulamalarında uygun transduser tipinin seçimi en az algılama biriminin seçimi kadar önemlidir. Mesela, gaz molekülleri ile algılama birimi arasındaki etkileşme yük alış-verişine dayalı değilde optik özelliklerindeki ya da kütle değişimlerine dayalı bir etkileşme ise bu durumda IDT tipi transduserin kullanılması sensörün, algılanmak istenen (hedef moleküller) gaz moleküllerini duymaması anlamına gelir. Gaz sensörlerinde kullanılan transduser tipleri Şekil II.2'de gösterilmiştir. Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında algılayıcı olarak Metal oksitlerin kullanıldığı sensörlerde yaygın olarak kullanılan transduser tipi olan IDT kullanılmıştır. IDT'ler Fizik Bölümü Laboratuvarlarında imal edilmiştir.

Elektronik Birimi: Transduserler biriminin ürettiği sinyalin elektriksel bir sinyal olması için gerekli osilator, fark devresi, yükselteç devresi, besleme devresi gibi devrelerden oluşur. Sensör sisteminin bu biriminin sağlaması gereken en önemli şart devrenin, özellikle uzun süre kullanımlarında kararlı olmasıdır.

Örüntü Tanıma Birimi: Bu birim genelde bir mikrokontrolör ünitesi ve bilgisayardan oluşur. Bu birimin amacı, algılanmak istenen gaz/gazların oluşturduğu sinyalleri seviyelerine göre yapay sinir ağları (artificial neural network), baş bileşen analizi (principal component analysis) gibi değişik örüntü tanıma teknikleriyle işleyerek hangi seviyedeki sinyalin hangi gazın neden olduğu sinyal olduğunu ayırt etmektir.

II 1.1 Sensör Karakteristikleri

Bir kimyasal sensörün performansını tanımlamak için bazı sensör karakteristiklerinin iyi tanımlanması ve anlaşılması gerekir. Kimyasal sensörlerin karakteristiklerini tanımlamada izlenen standart bir yol olmamasına rağmen yaygın olarak kullanılan ve kısaca 3S olarak adlandırılan duyarlık (Sensitivity), seçicilik (Selectivity) ve kararlılık (Stability) parametreleri kullanılır. Aşağıda bu karakteristik parametreler kısaca açıklanmıştır.

Duyarlık: Her sensör için bir uyarım (giriş)-çıkış ilişkisi tanımlanır. İdeal bir sensörde çıkış daima uyarımın doğru değerini verecektir. Sensörde, bu uyarım-çıkış ilişkisi adına *transfer fonksiyonu* denilen bir fonksiyonla tanımlanır. Bu fonksiyon sensör tarafından üretilen elektriksel sinyal, S ile uyarım arasındaki ilişkiyi tanımlar ve $S = f(s)$ şeklinde ifade edilir. Giriş ve çıkış arasındaki bu ilişki basitçe doğrusal bir ilişki olabileceği gibi, logaritmik, üstel veya kuvvet şeklinde olabilir. Bu ilişkinin logaritmik, üstel, kuvvet ve doğrusal olmaları durumunda sırasıyla,

$$S = a + b \ln s \quad (\text{logaritmik ilişki})$$

$$S = ae^{ks} \quad (\text{üstel ilişki})$$

$$S = a_0 + a_1 s^k \quad (\text{kuvvet ilişki})$$

$$S = a + bs \quad (\text{doğrusal ilişki})$$

şeklinde olacaktır. Bir sensör yukarıdaki transfer fonksiyonlarından herhangi birisine sahip olabilir. Çoğu durumda gözlenen ilişki,

$$S = a + bs$$

şeklinde dir. Burada a, herhangi bir uyarımın olmadığı durumdaki çıkış sinyali b ise giriş-çıkış grafiğinin eğimi olup buna *duyarlık* denir.

Seçicilik: Seçicilik, bir gaz sensörünün çok sayıda farklı türdeki hedef molekülün bulunduğu bir ortamda sadece belirli bir tür hedef molekülü algılayıp, ayırt edebilme kabiliyeti olarak tanımlanabilir. Kullanılan gaz sensörünün çalışma prensibi dolayısıyla ürettiği çıkış sinyali cinsinden tanımlamak gerekirse, sensörün değişik türdeki gazların bulunduğu bir ortamda her bir türdeki gaz için farklı seviyelerde çıkış üretmesi ya da sadece tek tür gaz moleküllerinin varlığında bir çıkış sinyali üretmesi olarak tanımlanabilir.

Stabilitiy (kararlılık): Kararlılık temel olarak sensörün uzun süre kullanımı durumunda ürettiği çıkış siyalinin tekrarlanabilirliğinin bir göstergesidir. Dolayısıyla, özellikle gaz sensörlerinde kararlılık son derece önemlidir. Her kullanımda farklı çıkış sinyalleri üreten bir gaz sensörü hem yanlış bilgi verecek hemde çıkış sinyalinin elektronik birim tarafından işlenmesini güçleştirecektir.

Temel olarak bu şekilde tanımlanan sensör karakteristik parametreleri dışında bir kimyasal sensörde aranan başka niteliklerde vardır. Bunlar;

- Geri dönüşümlü bir tepkiye sahip olma
- Gaza karşı tepkinin hızlı ve kendini yenileme süresinin kısa olması
- Yüksek ayırıcılık gücüne sahip olması
- Uzun ömürlü olması
- Canlı sağlığına zarar vermemesi
- Basit çalışma sistemine sahip olması
- Kolay taşınabilir olması
- Üretimi basit maliyeti düşük olması
- Değişik sıcaklık ortamlarına uygun olması

şeklinde özetlenebilir.

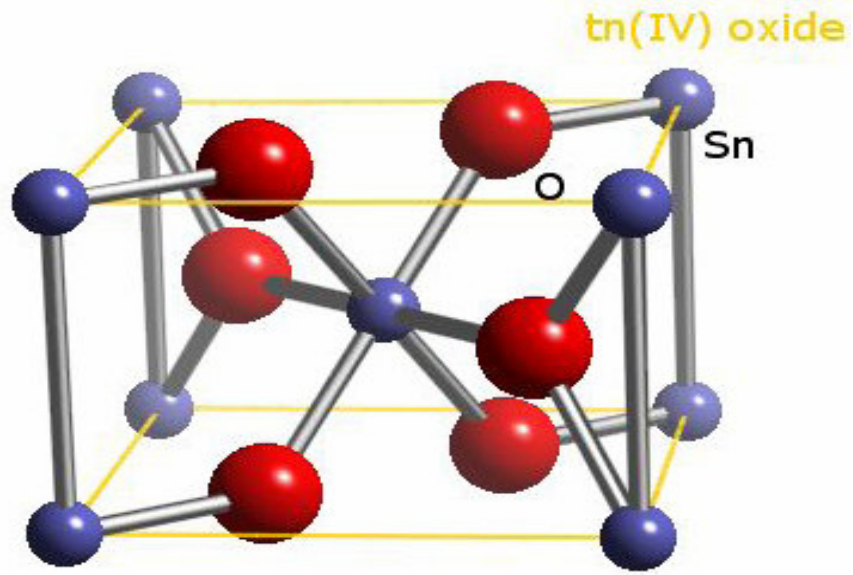
II.2 ALGILAYICI MALZEME ÖZELLİKLERİ

Kalay oksit (SnO_2), kendisine has elektriksel ve optik özelliklerinden dolayıda bir çok alanda kullanılan bir malzemedir. Örneğin, ince film ve seramik SnO_2 direnç üretiminde kullanılırken cam üzerine kaplanmış iletken SnO_2 ince filmler antistatik kaplama ve özellikle optik aygıtlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

SnO_2 anizotropik polar bir kristal olup cassiterite (mineral formu) veya rutil faz olarak adlandırılan tek bir tetragonal rutil yapıda kristalleşir. SnO_2 nin kristal yapısı Şekil II.3’de gösterilmiştir. SnO_2 ’nin birim hücresi 2 tane kalay 4 tane oksijen atomu olmak üzere toplam altı atom içerir. Birim hücrede (0,0,0) ve $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ konumlarında metal atomları (katyonlar) bulunurken oksijen atomları (anyonlar) $\pm (u, u, 0)$ ve $\pm (\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$ konumlarında bulunur. Burada u parametresinin değeri 0.307 dir. Her bir katyon $\sqrt{2}ua$ ($= 2.053 \text{ \AA}$) uzaklıkta iki tane anyon ve $\sqrt{2(\frac{1}{2}-u)^2 + (\frac{c}{2a})^2}a$ ($= 2.597 \text{ \AA}$) uzaklıkta dört anyona sahiptir.

SnO_2 geniş band aralıklı, 3.6 eV, n-tipi bir yarıiletkenidir. SnO_2 nin indirgeyici bir ortamda ısıtılması kristal yapıda oksijen boşluklarının oluşmasına neden olur. Bu oksijen boşluklarının konsantrasyonu yüzey sıcaklığına ve ortamdaki gazların türüne

bağlıdır. Bu nedenle n-tip SnO_2 genelde, oksijen boşluklarını göstermesi bakımından, SnO_{2-x} şeklinde gösterilir. Bu oksijen boşluklarının zayıf bağlı elektronlarının, valans elektronları ile karşılaştırıldığında, iletim bandına ulaşma ihtimalleri daha yüksektir. Dolayısıyla, bu elektronlar malzemenin iletkenliğine katkıda bulunur. SnO_2 'nin doğal non-stokiyometrisinden dolayı yüzeyde oksijen adsorpsiyonu kolaydır ve bunun sonucu olarakta SnO_2 'nin elektriksel iletkenliği ortamdaki indirgen ve yükseltgen gazların varlığına çok duyarlıdır. Bu özelliğide SnO_2 'yi gaz sensörlerinin vaz geçilmez malzemesi yapmaktadır.



Şekil II.3 SnO_2 nin kristal yapısı

II.3 ALGILAYICI MALZEME-GAZ ETKİLEŞMELERİ

Algılama mekanizmasına bakmaksızın bir gaz sensörün cevap karakteristiği hedef moleküller ile arayüzey olarak kullanılan algılayıcı madde arasındaki etkileşmenin doğasına bağlıdır. Bu etkileşmelerin türünün bilinmesi arayüzey maddesi tasarımı için önemlidir. Algılayıcı madde ile hedef molekülleri arasındaki etkileşmeler fiziksel ve kimyasal etkileşmeler olmak üzere iki grupta toplanır. Adsorpsiyon durumunda bu etkileşmelere sırasıyla fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon denir.

Fiziksel adsorpsiyon çok küçük aktivasyon enerjisine sahiptir ve zayıf olan van der Waals etkileşmelerini kapsar. Dolayısıyla düşük enerjili bir işlemdir (5-12kCal/mol, 0.217-0.521 eV). Fiziksel adsorpsiyon genelde oda sıcaklığında geri dönüşümlüdür fakat seçici değildir.

Kimyasal adsorpsiyon genelde 10 kCal/mol'den daha fazla enerjilerle, elektron yoğunluğunun yeniden dağılımıyla ve 25-100 kCal/mol (1.086-4.346 eV) ve daha büyük enerjili kimyasal bağların oluşumuyla karakterize edilirler. Kimyasal adsorpsiyon durumunda hedef moleküller arasındaki kimyasal bağlar bozularak arayüzey olarak kullanılan algılayıcı madde ile reaksiyona girebilir ve yeni bağlar oluşabilir. Böylece arayüzey olarak kullanılan algılayıcı madde orijinal özelliğini kaybeder. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon birbirlerinden aşağıdaki özellikler ile ayırt edilebilir.

1. Fiziksel adsorpsiyon durumunda adsorpsiyon ısı küçük, kimyasal adsorpsiyon durumunda ise büyüktür.
2. Fiziksel adsorpsiyon durumunda adsorplanan moleküller yüzeyden kolayca uzaklaştırılabilir, kimyasal adsorpsiyon durumunda bu çok zordur.
3. Fiziksel adsorpsiyon durumunda, uygun sıcaklık ve basınç koşullarında kalınlığı adsorplanan moleküllerin çapının birkaç katı olan bir adsorplanmış tabaka oluşur. Kimyasal adsorpsiyon durumunda ise monomoleküler bir tabaka oluşur.

II.4 ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorplanmış ve adsorplanmamış analite molekülleri arasında hızlı bir değiş tokuşun olduğu denge durumunda adsorplanan madde miktarı, Gibbs serbest enerjisindeki değişim ΔG_s 'e bağlıdır. ΔG_s ise iki terime bağlıdır. Bunlar adsorpsiyon ısı (entalpi) ΔH_a ve T sıcaklığındaki adsorpsiyonla ilişkili entropi değişimi ΔS_a dır. Bu nicelikler arasındaki ilişki

$$\Delta G_s = \Delta H_a - T\Delta S_a$$

ile verilir. Hemen hemen tüm adsorpsiyon prosesleri ekzotermiktir ($\Delta H_a < 0$). Adsorpsiyon esnasında analite moleküllerinin fazındaki değişim serbestlik derecesinde

bir azalmaya, dolayısıyla entropide bir düşüşe neden olur. Tipik adsorpsiyon prosesleri için ΔH_a ve ΔS_a 'nın her ikisi de sıfırdan küçüktür.

Adsorpsiyon denge sabitinin değeri çoğu zaman bir adsorpsiyon izotermi kullanılarak sabit bir sıcaklıkta, ortamdaki analyte aktivitesinin fonksiyonu olarak hesaplanır. Adsorpsiyon izotermi K_a 'nın değerinin konsantrasyonuna bağlılığının, etkileşme şiddetinin, arayüzey maddesinin spesifik yüzey alanının, etkileşme enerjisi dağılımının, adsorpsiyonun tek tabakada mı yoksa birden fazla tabakada mı gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Bir analytenin adsorpsiyonu açısından ise adsorpsiyon izotermi duyarlık, dinamik aralık gibi sensör parametrelerini karakterize eder. Bir katı yüzeyinde oluşan adsorpsiyonun termodinamiğini tarif etmek için birçok model geliştirilmiştir. Bu adsorpsiyon izotermi gazların adsorplanmasında kullanılabileceği gibi sıvılardaki adsorpsiyon olaylarında da kullanılabilir. Tüm adsorpsiyon türleri beş temel adsorpsiyon izotermiyle temsil edilebilir. Adsorpsiyon izotermi aşağıda kısaca açıklanmıştır.

II .4.1 Langmuir İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki temel varsayımlara dayanır: Arayüzey olarak kullanılan algılayıcı malzemenin yüzeyinde ara yüzey maddesinin, yüzey alanı ile orantılı aktif adsorpsiyon merkezleri vardır. Bu merkezlerin her biri tek bir molekül adsorplayabilir. Arayüzey maddesine bağlanma fiziksel veya kimyasal olabilir. Ancak bu bağlanma, ister fiziksel, ister kimyasal olsun adsorplanan moleküllerin yüzey boyunca hareketini engelleyecek kadar kuvvetlidir (yerleşmiş adsorption). Adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmeler ihmal edilecek kadar küçüktür. Arayüzey maddesinin yüzeyi enerji olarak düzgündür yani, yüzeydeki her bir aktif adsorpsiyon merkezi aynı bağlanma enerjisine sahiptir. Adsorplanan moleküllerin bağlanma enerjisi komşu adsorpsiyon merkezlerinin boş yada dolu olmasına bağlı değildir.

II.4.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi genelde pürüzlü ve tek düze olmayan yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarında gözlenir. Yüzeydeki adsorpsiyon merkezlerinin hepsi enerji olarak birbirlerine eşit olmalarına rağmen adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmelerden dolayı adsorpsiyon enerjisinde bir düşüş gözlenir. Adsorpsiyon enerjisindeki azalma doluluk oranı θ 'da bir artış adsorpsiyon ısısında da bir azalış demektir. Langmuir izotermi artan doluluk oranı ile adsorpsiyon ısısındaki düşüşü açıklayamaz. Freundlich modeli artan doluluk oranı ile adsorpsiyon ısısında üstel bir sapma olduğunu varsayar.

II.4. 3 Brauner-Emmett-Teller (BET) Adsorpsiyon Modeli

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri adsorpsiyonun arayüzey olarak kullanılan algılayıcı maddenin yüzeyindeki tek bir tabakada gerçekleştiğini kabul eder. Birden çok tabakada gerçekleşen adsorpsiyon olaylarını açıklamada BET modeli daha kullanışlıdır. BET modelinde örnek yüzeydeki adsorpsiyon için biri; ilk tabaka için arayüzey maddesi ile adsorplanan moleküller arasındaki bağlanma enerjisi diğeride, ikinci ve daha sonraki tabakalar için adsorplanan moleküller arasındaki bağlanma enerjisi olmak üzere iki bağlanma enerjisi düşünülür.

II. 5 ALTERNATİF AKIM (A.C.) İLETKENLİĞİ

Ayrıntılı bir literatur taraması gösterecektir ki, oldukça geniş bir katı grubu için ölçülen toplam ac iletkenlik aşağıda verildiği gibi, biri frekanstan bağımsız biri de frekansa bağımlı olmak üzere, iki bileşenden oluştuğu ve

$$\sigma_T(\omega, T) = \sigma_{dc} + \sigma(\omega) \quad (II.2)$$

şeklinde verilebileceği görülecektir. Burada iletkenliğin frekansa bağlı olan kısmı, $\sigma(\omega)$,

$$\sigma(\omega) = A\omega^s \quad (II. 3)$$

şeklinde verilir. Burada, A bir sabit, ω ise açısal frekanstır. Frekansın üssü olan s ise sıcaklığa ve katının özelliklerine bağlı bir parametre olup değeri, $0 < s < 1$ arasında olan ve

$$s = \frac{d \ln \sigma_{a.c}}{d \ln f} \quad (\text{II.4})$$

olarak tanımlanan bir parametredir.

Denklem (II.3) ile verilen $A\omega^s$ şeklindeki frekansa bağlı iletkenliğin mekanizmasını açıklamada kullanılan değişik modeller vardır. Bu modellerin hemen hepsi “çift yaklaşıklığına” dayanır. Bu yaklaşımda, yüklerin hareketinin bir site çifti ile sınırlı olduğu ve bir durulma olayında çoklu hoplamaların olamayacağı kabul edilir. Ayrıca bu yaklaşımda, bir site çifti arasında hareket eden bir taşıyıcının dielektrik cevabının Debye tipinde olduğu, durulma zamanının siteler arasındaki uzaklık ve engel yüksekliği gibi rastgele bir değişkenin exponansiyel bir fonksiyonu olduğu kabul edilir. Bu varsayımlar altında ac iletkenlik,

$$\sigma_1(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{II.5})$$

denklemleriyle verilir.

İki yerleşmiş siteden birini işgal etmiş olan yalıtık bir yükün uygulanan bir alternatif akıma karşı verdiği dielektrik cevabın belirlenmesi esasına dayanan Debye modelini göz önüne alındığında, ac iletkenlik için

$$\sigma_1(\omega) = \int_0^{\infty} \alpha n(\tau) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (\text{II.6})$$

ifadesine ulaşılır. Bu ifadedeki α , bir site çiftinin polarizebilitesi olup

$$\alpha = \frac{e^2 R^2}{12kT} \frac{1}{\cosh^2(\Delta/2kT)} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{II.7})$$

şeklinde tanımlanır. $n(\tau)$ ise durulma zamanı dağılım fonksiyonudur. Dolayısıyla, ac iletkenlik ifadesi olan denklem (II.6) dan açıkça görüleceği gibi a.c. iletkenliği

hesaplayabilmek için üç temel büyüklüğün bilinmesi gerekir. Bu büyüklükler, polarizebilite α , durulma zamanı için dağılım fonksiyonu $n(\tau)$, ve keyfi değişken ξ cinsinden tanımlanan durulma zamanı τ dur.

Ac iletkenliğin frekansa bağıllığını açıklamak için geliştirilen modeller arasındaki temel fark bu büyüklüklerin tanımlanmasındaki farklılıklardır. Aşağıda, ac iletkenliğin frekansa bağıllığını açıklamada yaygın olarak kullanılan iki model olan kuantum mekaniksel tünelleme modeli ile bağlaşımlı engel hoplama modeli kısaca özetlenmiştir.

II.5.1. Kuantum Mekaniksel Tünelleme Modeli

Yük transferinin kuantum mekaniksel tünelleme yoluyla gerçekleştiği durumda, ac iletkenliği hesaplamak için gerekli olan parametrelerden birisi olan durulma zamanı τ ,

$$\tau = \frac{\tau_{0i} \exp(2\alpha R)}{\cosh(\Delta / 2kT)} \quad (\text{II.8})$$

şeklinde ifade edilir. Şayet, yük iletimine katkıda bulunan merkezlerin uzayda rastgele dağıldığı kabul edilirse, dağılım fonksiyonu $P(R)$,

$$P(R) dR = 4\pi N R^2 dR \quad (\text{II.9})$$

şeklinde tanımlanır. Polarizebilite ifadesi, durulma zamanı ifadesi ve merkezlerin uzaysal dağılımını veren yukarıdaki bağıntının birleştirilmesi ile ac iletkenliğin gerçel kısmı $\sigma_l(\omega)$ için,

$$\sigma_l(\omega) = \frac{\pi N^2 e^2 \omega}{6\alpha kT} \int_{\min(x)}^{\max(x)} \frac{R^4 d(\omega\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{II.10})$$

şeklinde bir ifade bulunur. Bu ifadenin eldesinde $\Delta = 0$ kabul edilmiştir. İletkenlik ifadesindeki integral sadece bazı yaklaşıklıklar altında hesaplanabilir. Denklem (II.10)'daki $d(\omega\tau)/(1 + \omega^2 \tau^2)$ terimi τ uzayında keskin bir tepe değerine sahiptir. Dolayısıyla bu bir δ -delta fonksiyonu olarak düşünülebilir. Bu durumda integral ifadesindeki R^4 terimi kaldırılabilir. Sonuçta, R_ω verilen bir ω frekansı için karakteristik tünelleme uzaklığı olmak üzere

$$R_{\omega} = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{1}{\omega \tau_0} \right) \quad (\text{II.11})$$

şeklinde tanımlanırsa kuantum mekaniksel tünelleme modelinin öngördüğü iletkenlik ifadesi

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi^2 e^2 kT}{12\alpha} N^2(E_F) \omega R^4_{(\omega)} \quad (\text{II.12})$$

olarak bulunur. Burada $N(E_F)$, fermi seviyesindeki durum yoğunluğu, $N = kT N(E_F)$ olmak üzere ac kayıplara katkıda bulunan durumların sayısıdır. Kuantum mekaniksel tünelleme modelinin öngördüğü iletkenlik ifadesinin frekansa bağıllılığı $\sigma(\omega) = A \omega^s$ formundadır. Bu sonuçlardan frekans üssü s ,

$$s = 1 - \frac{4}{\ln \left(\frac{1}{\omega \tau_0} \right)} \quad (\text{II.13})$$

şeklinde olduğu görülür. Bu son ifade, bu model frekansın üssü olan s parametresinin daima 1 den küçük değerler aldığı ve sıcaklıktan bağımsız olarak artan frekansla azalması gerektiğini öngörür.

Bu model, katı içerisindeki hareketli yüklerin hareketliliği ile ilgili örgü distorsiyonlarının olmadığını yani, polaran oluşumunu göz önüne almaz.

II.5.2. Bağlaşımlı Engel Hoplama Modeli

Daha önceki kısımlarda bahsedilen basit hoplama modelinde durulma değişkeni W' nın siteler arası uzaklık R den bağımsız olduğu dolayısıyla, hoplama uzaklığının frekanstan bağımsız olduğu kabul edilir. Bu sınırlamayı kaldırmak üzere geliştirilen modelde, elektronların iki siteyi ayıran engelden ısıtılma uyarımlarla transfer edildiği kabul edilir. Aralarında R kadar uzaklık bulunan komşu iki sitenin Coulomb potansiyelleri üst üste biner. Bu, etkin engel yüksekliğinin W_M den bir W değerine düşmesi demektir. Tek bir elektron geçişi için büyüklükler arasındaki ilişki,

$$W = W_M - \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 R} \quad (\text{II.14})$$

ile verilir. Bu durumda ac iletkenlik $\sigma_I(\omega)$ $\Delta_0 \ll kT$ olması koşuluyla, polarizebilite için verilen ifadenin durulma zamanı içinde

$$\tau = \frac{\tau_0 \exp(W/kT)}{\cosh(\Delta/2kT)} \quad (\text{II.15})$$

ifadesinin kullanılmasıyla

$$\sigma_1(\omega) = \frac{1}{24} \pi^3 N^2 \epsilon \epsilon_0 \omega R_\omega^6 \quad (\text{II.16})$$

olarak bulunur. Bu modelde hoplama uzaklığı R_ω ise

$$R_\omega = \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 [W_M - kT \ln(1/\omega \tau_0)]} \quad (\text{II.17})$$

bağıntısıyla verilir. $\Delta_0 \gg kT$ limitinde ise ac iletkenlik $\sigma_I(\omega)$, şeklinde verilir.

$$\sigma_1(\omega) = \frac{1}{12} \pi^3 g_0^2 (kT)^2 \omega R_\omega^6 \quad (\text{II.18})$$

ifadesine indirgenir. Burada $g_0 = N/\Delta_0$ olup bir sabittir. Bu model frekansın üssü olan s 'nin her iki limit durumu için

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_M - kT \ln(1/\omega \tau_0)} \quad (\text{II.19})$$

şeklinde ifade edilebileceğini söyler. s için elde edilen bu son ifade görüleceği üzere kuantum mekaniksel tünelleme modelinin öngördüğünün aksine en azından W_M / kT nin küçük değerleri için artan frekansla artar. W_M / kT 'nin büyük değerleri için ise s , 1 'e çok yakın bir değer alır ve neredeyse frekanstan bağımsız kalır. Bu model ac iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının n ,

$$n = (1 - s) \ln \left(\frac{1}{\omega \tau_0} \right) \quad (\text{II.20})$$

olmak üzere, $\sigma_l(\omega) \propto T^n$ şeklinde ifade edilebileceğini söyler. Kusurlar arasında aynı anda iki elektron hoplamasının olması durumunda yukarıdaki ifadeler düzeltme gerektirir. Bu durumda polarizabilite ifadesine bir 4 çarpanının Denklem (II.14)'e de 2 çarpanının eklenmesi gerekir. Bunlar yapıldığında dar bant limitinde ($\Delta_0 \ll kT$) a.c. iletkenlik bu kez,

$$\sigma_l(\omega) = \frac{1}{12} \pi^3 N^2 \epsilon \epsilon_0 \omega R_\omega^6 \quad (\text{II.21})$$

ve hoplama uzunluğu R_ω 'da

$$R_\omega = \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 [W_M - kT \ln(1/\omega \tau_0)]} \quad (\text{II.22})$$

şeklinde bulunur.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu kısımda, katkılı ve katkısız SnO₂ filmlerin elde edilişinde kullanılan çözeltiler, filmlerin ve nano parçacıkların hazırlanması ve hazırlanan filmlerle nano parçacıkların yapısal ve parçacık boyutlarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler tanıtılacaktır. Ayrıca, filmlerin elektriksel ve gaz algılama özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan inter dijital elektrot (IDT) yapısının eldesindeki işlem basamaklarıyla ölçümlerde kullanılan deneysel düzenekler tanıtılacaktır.

III.1 KATKILI VE KATKISIZ SnO₂ FİMLERİN VE NANO PARÇACIKLARIN HAZIRLANMASI

Gerek katkılı gerekse katkısız SnO₂ filmler sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla önce çözeltiler (Sol) hazırlandı. Bu çözeltilerin hazırlanmasındaki işlem basamakları aşağıda verilmiştir;

- *Katkılı ve Katkısız Filmlerin hazırlanması*; Çözeltilerin hazırlanacağı cam kaplar gerekli temizlik işlemlerinden geçirildikten sonra (Deterjanlı su ile yıkama, durulama, asetonla yıkama, Sonorex Super 10 P model ultrasonik temizleyicide temizleme) 20 ml hacminde ve 0.2 M SnO₂ çözeltisi hazırlanmıştır. SnO₂ çözeltisinin hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak SnCl₄ 5H₂O (Across) kullanılmıştır. Bu amaçla, 1,4 gr SnCl₄ 5H₂O temizlenen cam kap içerisine konarak üzerine 20 ml etanol ilave edildi. Bu çözelti 1 saat süreyle manyetik karıştırıcı (Heidolph MR 3001 K model)da 4000 rpm hızda karıştırıldı. Daha sonra, bu çözelti üzerine 1 ml asetik asit (AA) ilave edilerek çözelti yaklaşık 4 saat süreyle kapalı olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda, şeffaf bir çözelti elde edildi. Katkılı filmleri hazırlamak için bu çözeltden aynı şartlarda 5 tane hazırlandı.

Katkılı filmleri hazırlamak için katkılanacak malzemelerinde ayrıca çözeltilerinin hazırlanması gerekmektedir. Bu amaçla, her biri 0.2 M olan,

- 1.) CdCl_2 çözeltisi (0.73 gr CdCl_2 (Across) 20 ml DI suda çözmek suretiyle)
- 2.) FeCl_3 çözeltisi (0.64 gr FeCl_3 20 ml etanol içinde çözmek suretiyle)
- 3.) CrCl_3 çözeltisi (1,5 gr CrCl_3 (Across %99) 24 ml metanol ve 6ml DI suda çözmek suretiyle)
- 4.) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.88 gr $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) 20 ml DI suda çözmek suretiyle)

çözeltileri ayrı kaplarda hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin her birisi 1 saat süreyle karıştırıldıktan sonra her bir çözeltiliye 1 ml AA ilave edilmiştir. AA ilave edildikten sonra çözeltiler yaklaşık 4 saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra, bu çözeltilerden eşit hacimlerde (4 ml) alınarak daha önce hazırlanmış olan 0.2 M SnO_2 çözeltilerine ilave edildi. Bu karışım, gece boyunca karıştırıldıktan sonra şeffaf bir çözelti elde edildi.

Katkılı ve katkısız SnO_2 filmler bu çözeltiler kullanılarak elektriksel ve gaz algılama özelliklerinin belirlenmesi için uygun bir elektrot yapısı üzerine spin kaplama yöntemiyle hazırlanmıştır. Filmlerin hava kirliliğine neden olan CO_2 , CO gibi gazlarla toluen, kloroform gibi uçucu organik bileşiklerine duyarlıklarının belirlenmesi için filmlerin, yüzeyinin hedef gaz molekülleri ile etkileşmeye açık olması gerekir. Bu nedenle, filmler IDT elektrot yapısı üzerine hazırlanmıştır. Çalışmalarımızda kullanılan IDT elektrotlar cam alttaş üzerine tarafımızdan fotolitografi tekniği ile hazırlanmıştır. IDT elektrot yapısının elde edilmesindeki işlem basamakları Şekil III.1’de şematik olarak gösterilmiş ve her bir işlem aşaması kısaca açıklanmıştır.

1. Taban malzemesinin (cam) temizlenmesi: Bu işlemler sırasıyla;

Deiyonize su ve sıvı deterjan ile yıkama, Sodyum dikromat dihidrat ile yıkama, Deiyonize su ile durulama, Asetonla banyo, Deiyonize su ile durulama , 95 °C de kurutma.

2. Metal kaplama (önce ~ 100 Å Cr sonrada 2000 Å Au)

Metal kaplama işlemi ısı buharlaştırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (EDWARDS Model 500 Kaplama Sistemi) Temizlenen camlar sadece bir yüzeyi kaplanacak şekilde bir örnek tutucuya monte edildi. Önce 100 Å kalınlığında Cr daha sonra da 2000 Å kalınlığında Au kaplanmıştır.

3. Fotoresist Kaplama

Bu işlem sarı ışıklı temiz bir odada gerçekleştirilmiş ve ışığa pozitif direnç gösteren fotoresist kullanılmıştır. Kaplama işleminin ardından numune 80 °C ye ayarlanmış bir fırında 25-30 dk muhafaza edilmiştir.

4. Pozlama ve Banyo

Pozlama işlemi IDT yapısındaki maskenin fotorezist kaplı lam yüzeyine yerleştirilerek, 3-5 dakikalık bir süre ile 500W 'lık bir ultraviyole ışık kaynağı altında gerçekleştirilmiştir.

5. Metal Aşındırma

Pozlama işleminden geçirilen kaplı lamlarda, önce üstteki Au tabakası özel bir Au aşındırma çözeltisi kullanılarak aşındırıldı. Daha sonra Cr tabakasını aşındırmak içinde 60-70 °C ye kadar ısıtılmış % 37 lik HCl kullanılmıştır. Böylece IDT yapısı elde edilmiştir.

Hazırlanan çözeltilerden, bu işlem basamaklarından geçirilerek elde edilen IDT yapısı üzerine ince filmler hazırlanmıştır. Filmler spin kaplama yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla, yüzeyi IDT elektrotlarla kaplı olan cam taşıyıcılar spiner (Specialty Coating Systems Inc. Model P 6700) üzerine yerleştirildi. Daha sonra, yukarıda verilen çözeltilerden elektrotların yüzeyini kapatacak miktarda çözelti bir pipet ile alınarak elektrotların üzerine damlatıldı. Spiner 2500 rpm hızla 35 saniye süreyle döndürülerek çözeltinin elektrotlar üzerine düzgün bir şekilde dağılması sağlandı. Bu şekilde kaplanan filmler 15 dakika süreyle 100 °C'de bir hot plate üzerinde atmosfer koşullarında kurutuldu. 15 dakika kurutma işleminden sonra filmin üzerine ikinci bir kaplama daha

yapıldı ve tekrar kurutularak bu işlem 10 kez tekrarlandı. Her bir çözeltiden bu şekilde 10 kat kaplamak suretiyle hazırlanan filmler son olarak sıcaklık kontrollü bir fırında 350 °C de 3 saat süreyle ısıtılma tutuldu. Bunun sonucunda elektrotlar üzerinde homojen filmlerin oluştuğu gözlemlendi.

- *Katkılı ve katkısız nano parçacıkların hazırlanması*; Nano boyutlu katkılı ve katkısız SnO₂ parçacıkların hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan malzemeler kullanılmıştır. Bu amaçla, çözeltilerin hazırlanacağı cam kaplar yukarıda bahsedilen temizleme işlemlerinden geçirildikten sonra ilk olarak 0,4M (5.6 gr SnCl₄·5H₂O 40 ml DI suda çözülerek) SnO₂ çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti oda sıcaklığında 4 saat süreyle 4000 rpm hızda karıştırıldı. 0.4 M'lık SnO₂ çözeltisinden tamamen aynı koşullarda 5 tane hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerinden bir tanesinin pH'si 10 oluncaya kadar amonyak ilave edildi. Çözeltinin pH'si 10 olacak şekilde ayarlandıktan sonra 1 gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı ve katkısız SnO₂ çözeltisi bu şekilde hazırlandı.

Bu arada, katkılanacak malzemelerin çözeltileride yine her birinin molaritesi aynı (0.4 M) olacak şekilde hazırlandı. Bu çözeltiler;

1. CdCl₂ çözeltisi (1.46 gr CdCl₂ 20 ml DI suda çözmek suretiyle)
2. FeCl₃ çözeltisi (1.30 gr FeCl₃ 20 ml DI suda çözmek suretiyle)
3. CrCl₃ çözeltisi (3.2 gr CrCl₃ 24 ml metanol ve 6ml DI suda çözmek suretiyle)
4. (CH₃COO)₂Zn 2H₂O (1.76 gr (CH₃COO)₂Zn 2H₂O 20 ml DI suda çözmek suretiyle)

şeklinde hazırlanmıştır. Katkı malzemelerinin çözeltileri bu şekilde hazırlandıktan sonra oda sıcaklığında 4 saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltilerden eşit hacimde (8ml) alınarak daha önce hazırladığımız 0.4 M'lık SnO₂ çözeltilerine ilave edildi. Katkı malzemeleri ilave edildikten sonra, katkılanmış bu çözeltilerin pH'si 10 oluncaya kadar amonyak ilave edildi. Çözeltinin pH'si 10 olacak şekilde ayarlandıktan sonra bu çözeltiler gece boyunca karıştırıldı. Bir gece karışan katkılı SnO₂ ve katkısız SnO₂ çözeltileriden alınarak 15 ml'lik santrifüj tüplerine kondu ve 30 dk santrifüjde döndürülerek çözeltideki parçacıkların çökmesi sağlandı. Santrifüj tüplerinin üst kısmındaki parçacıklardan arınmış çözelti dökülerek tüp DI-su ile doldurularak tekrar santrifüje yerleştirildi. Böylece parçacıkların yıkanması

amaçlandı. Bu şekildeki yıkama işlemi 5 kez tekrarlandı. 5. kez yıkanan parçacıklar, seramik kayıklara alınarak $\sim 450^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 4 saat süreyle tavlandı. Böylece nano metre boyutlarındaki parçacıklar elde edilmiş oldu.

III.2 KATKILI VE KATKISIZ NANO PARÇACIKLARIN YAPISAL VE PARÇACIK BOYUTLARININ BELİRLENMESİ

Hazırlanan nano parçacıkların kristal yapılarıyla örgü parametrelerinin, nano boyutlarının belirlenmesi son derece önemlidir. Çalışmalarımız boyunca elde edilen filmlerin kristal yapılarının ve örgü sabitlerinin belirlenmesinde Rigaku marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Filmlerin X-ışınları spektrumlarının alınmasında Rigaku D/Max2200/PC model XRD cihazı kullanılmış ve dalga boyu $1.54056 \text{ \AA}$ olan Cu /K-alfa ışınları kullanılmıştır. Spektrumlar 10 derece ile 105 derece arasında taranarak alınmıştır. Nano parçacıkların boyutlarının belirlenmesinde ise Jeol YSM-5910LV model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Instrumentsınca 7.274 model (EDS) kullanılmıştır.

III.3 FİMLERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Hazırlanan filmlerin gerek potansiyel uygulama alanlarının belirlenmesi gerekse yük iletim mekanizmalarının aydınlatılması amacıyla filmlerin elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır. Elektriksel karakterizasyon, doğru akım (dc) iletkenliği ile alternatif akım özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Filmlerin hem dc hemde ac elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde alüminyumdan yapılmış, vakum yapılabilir, ısıtılabilen ve sıcaklığı ölçmek için bir termal çift bulunan bir chamber kullanılmıştır. Filmlerin dc karakterizasyonu, -1 volt ile +1 volt aralığında 50 mV artışlarla akım-gerilim (I-V) karakteristiklerinin ölçülmesi suretiyle gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde, IDT elektrotlar üzerine hazırlanan filmlere bir elektrometre (Keithley 617 Model) yardımıyla -1 volt ile +1 arasında değişen gerilimler uygulanmış ve yine aynı elektrometre yardımıyla filmlerden geçen akım ölçülerek kaydedilmiştir. Dc ölçümler 290 K ile 430 K sıcaklık

aralığında gerçekleştirilmiştir. Elektrometre bir kişisel bilgisayar ile kontrol edilebilmekte ve alınan bilgiler bilgisayara kaydedilmektedir.

Filmlerin alternatif akım (ac) özellikleri bilgisayar kontrollü LCZ-Metre (Keithley 3330 model) yardımıyla frekansın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Ölçümlerde filmlere 100 mV genlikli bir sinüs sinyali uygulanmış ve 40 Hz -100 kHz aralığında frekansa bağlı olarak, empedans bileşenleri; sanal bileşeni (X) ve gerçek bileşeni (R), iletkenlik ($\sigma_{a.c.}$), kapasite (C) ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerden elde edilen sonuçlar değerlendirilerek her bir örnek için frekansa bağlı iletkenliğin kaynağının, Bölüm II’de bahsedilen modellerinden hangisine uyduğu belirlenmiştir.

Filmlerin gerek dc gerekse ac elektriksel özellikleri vakum altında ($\sim 10^{-3}$ mbar) ve karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. Filmlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel düzenek Şekil III.2’de gösterilmiştir.



Şekil III.2 d.c. ve a.c. Ölçümlerde Kullanılan Deneysel Düzenek

III.4 FİLMLERİN GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Hazırlanan katkılı ve katkısız ince filmlerin CO₂, CO, H₂ gibi gazlarla toluen, kloroform gibi uçucu organik bileşik buharlarına duyarlılıkları test edilmiştir. Filmlerin gaz/gazları algılama özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kurulan sensör test sisteminin fotoğrafı Şekil III.3’de gösterilmiştir. Hazırlanan filmlerin bahsedilen gazlara duyarlılıklarının test edilmesinde aşağıdaki işlem basamakları takip edilmiştir.

Filmlerin gaz algılama ölçümleri için teflondan yapılmış silindirik bir test odacığı tasarımlanmıştır. Ölçüm odacığını hacmi yaklaşık olarak 80 cm³ olup, yanal yüzeyinde biri gaz girişi diğeri de çıkış için iki adet delik açılmış, kapağında da filmlere elektriksel bağlantıyı sağlamak için BNC konektörler yerleştirilmiştir. Filmler test odacığına yerleştirilip elektriksel bağlantıları yapıldıktan sonra, filmlere bir elektrometre yardımıyla sabit bir gerilim (0.5 volt) uygulanmış ve yine aynı elektrometre ile film üzerinden geçen akım zamana bağlı olarak gözlemlenerek kaydedilmiştir. Daha sonra, bilgisayar kontrollü gaz akış ölçerler (MKS 1179 A model gaz akış ölçerler ve kontrol birimi MKS 647 C) yardımıyla filmlerin bulunduğu test odacığından 100 sccm akış hızında kuru azot gazının akışı sağlanmıştır. Filmlerin gaz algılama özelliklerinin belirlenmesinde azot gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Filmler üzerinden geçen akım kararlı hale gelinceye kadar test odacığından azot gazı akışı devam etmiş ve bu esnada film üzerinden geçen akım kaydedilmeye devam edilmiştir.



Şekil III.3 Filmlerin Gaz Algılama Özelliklerinin Ölçüldüğü Sistem

Akımı kararlı hale geldikten sonra, diğer bir gaz akış ölçerle algılanmak istenen gazın, hedef gaz, test edilmek istenen konsantrasyonu ayarlanarak taşıyıcı gaz ile hedef gazın test odacığına girmeden karışması sağlanmıştır. Bu şekilde karıştırılan gazlar filmin bulunduğu test odacığına gönderilerek film üzerinden geçmesi sağlanmıştır. Bu karışım 10 dakika süreyle filmin üzerinden geçirilmiş ve hedef gazın film akımları üzerine etkisi ölçülerek kaydedilmiştir. 10 dakikanın sonunda hedef gaz akışı kesilerek bu kez 10 dakika süreyle sadece taşıyıcı gaz akışına izin verilmiştir. 10 dakika süreyle sadece taşıyıcı gaz akıtıldıktan sonra bu kez, hedef gazın farklı bir konsantrasyonu ayarlanarak “taşıyıcı gaz + yeni konsantrasyondaki hedef gaz” test odacığına gönderilmiştir. Daha sonra tekrar yine 10 dakika süreyle sadece taşıyıcı gaz akışı sağlanmış ve bu işlem her bir hedef gazın beş farklı konsantrasyonu için tekrarlanmıştır. Böylece filmlerin, hedef gazın beş farklı konsantrasyonuna karşı duyarlılığı filmin iletkenliğindeki değişimler ölçülmek suretiyle test edilmiştir. Ayrıca, sadece taşıyıcı gaz akışına izin verilen aradaki 10 dakikalık sürelerde de filmlerin geri dönüşebilirlikleri test edilmiş olmaktadır. Gerek taşıyıcı gazın gerekse hedef gazın test odacığına ulaştırılmasında, herhangi bir şekilde kirlenme ve olası reaksiyonları önlemek için, Swagelok firmasından satın alınan paslanmaz çelik borular kullanılmıştır.

BÖLÜM IV

ÖLÇÜMLERDEN ELDE EDİLEN BULGULAR

IV.1 DC ÖLÇÜMLERDEN ELDE EDİLEN BULGULAR

Gerek katkılı gerekse katkısız filmlerin dc elektriksel özellikleri, ortamdaki gaz molekülleri ile nemin etkisini ortadan kaldırmak için vakum ortamında ve ayrıca ışığın filmlerin elektriksel iletkenliklerine etkisini önlemek için de karanlık ortamda -1 volt ile +1 volt aralığında sıcaklığa bağlı olarak (300 K-440 K) akım-gerilim (I-V) karakteristikleri ölçülmek suretiyle belirlenmiştir. Filmlerin dc iletkenlikleri ölçülen I-V karakteristiklerinden

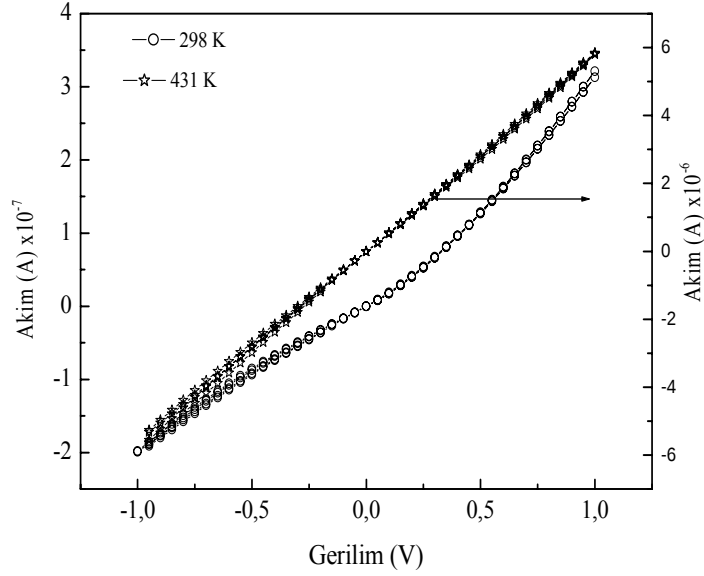
$$\sigma_{d.c} = \frac{I}{V} \frac{d}{(2n-1) l.h} \quad (IV.1)$$

ifadesi kullanılarak hesaplanmıştır. Burada, I ölçülen akım, V uygulanan gerilim, d inter dijital elektrotlar arasındaki mesafe, n elektrot çifti sayısı, l elektrotların örtüşme uzunluğu, h'de elektrotların kalınlığıdır. Bu kısımda hazırlanan filmlerin dc elektriksel ölçümlerinden elde edilen bulgular sunulacaktır.

IV.1.1 Katkısız SnO₂ Filmin dc Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Katkısız SnO₂ filmin dc iletkenliği 300 K ile 431 K arasındaki 12 farklı sıcaklıkta ölçülmüştür. Bu ölçümlerde, düşük sıcaklıklarda doğrusal olmayan bir I-V karakteristiği gözlenirken yüksek sıcaklıklarda karakteristiğin doğrusal olduğu görülmüştür. Bu durumu göstermek üzere Şekil IV.1'de katkısız SnO₂ filmin 300 K ve 431 K'de ölçülen I-V karakteristikleri gösterilmiştir. Şekil IV.1'den açıkça görülebileceği gibi 300 K'deki

I-V karakteristiği farklı eğimlere sahip iki bölgeden oluşurken, 431 K’de ölçülen I-V karakteristiğinin Ohm yasasına uygun olarak bir doğrudan oluşmaktadır. I-V karakteristiğindeki doğrusal olmayan davranışın artan sıcaklıkla doğrusal bir davranışa dönüştüğü ve doğrusal olmayan davranıştan, doğrusal bir davranışa geçiş sıcaklığı yaklaşık olarak 75 °C olarak belirlenmiştir.



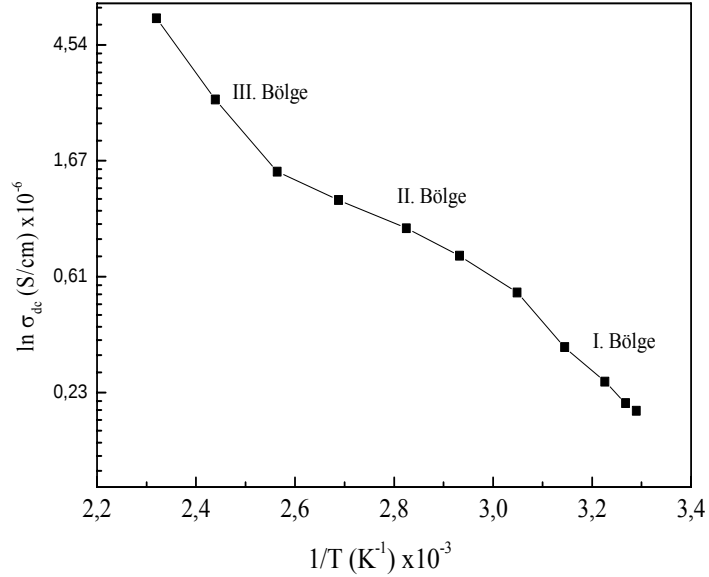
Şekil IV.1 katkısız SnO₂ Filmin 300 K ve 431 K’de Ölçülen I-V karakteristikleri

Bu filmlerde denklem (IV.1) kullanılarak hesaplanan iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmelerinde iletkenliğin artan sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Filmin 300 K’deki iletkenliği 1.93×10^{-6} S/cm iken 431 K’deki iletkenliğinin 5.71×10^{-5} S/cm olduğu görülmüştür. Bu filmde dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi ($\ln \sigma_{dc} - 1/T$) Şekil IV.2’de gösterilmiştir. Şekil IV.2’den açıkça görülebileceği gibi dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi her biri

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_A/kT) \quad (IV.2)$$

ifadesine uyan üç farklı bölgeden oluşmaktadır. Bu ifadede, σ_0 bir sabit, E_A ısıl uyarım enerjisi, T sıcaklık, k ’da Boltzmann sabitidir. $\ln \sigma_{dc} - 1/T$ grafiğinin eğimleri farklı olan

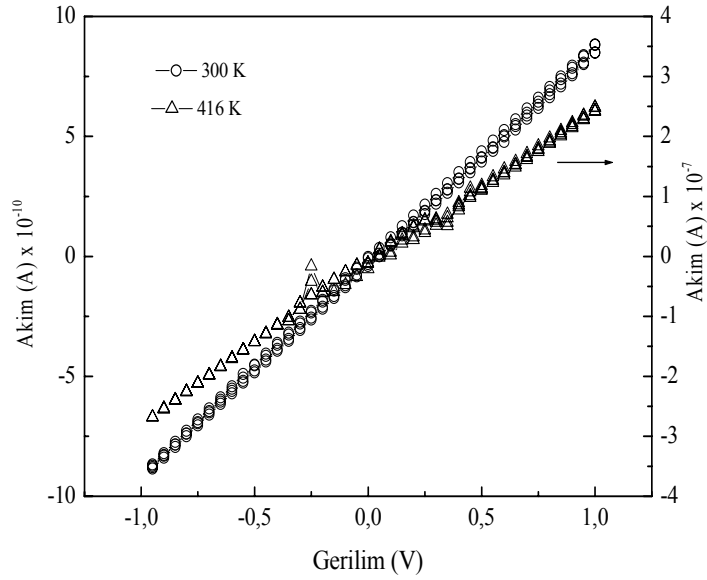
üç doğrudan oluşması filmde üç farklı aktivasyon enerjisinin hesaba katılmasını gerektirir. Her bir bölge için denklem (IV.2) kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi I.bölge için 0.32 eV, II bölge için 0.16 eV ve III. bölge için 0.44 eV olarak bulunmuştur.



Şekil IV.2 Katkısız SnO₂ filmde dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi

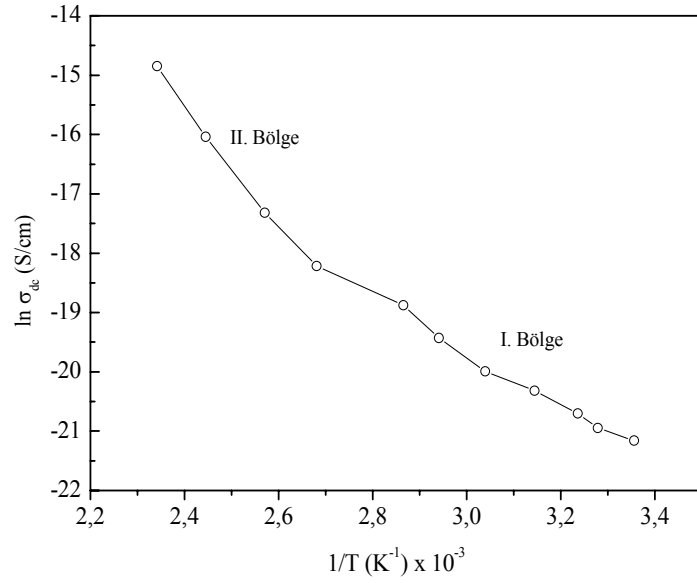
IV.1.2 Fe katkılı SnO₂ Filmin dc Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

%20 oranında Fe katkılamanın SnO₂ filmin iletkenliğini büyük oranda düşürdüğü görülmüştür (Katkısız SnO₂ de oda sıcaklığında ölçülen iletkenlik 1.93×10^{-6} S/cm iken Fe katkılı filmin oda sıcaklığındaki iletkenliğinin 6.48×10^{-10} S/cm ye düştüğü görülmüştür.) Fe katkılı filmin iletkenliğindeki bu azalma tüm sıcaklıklarda gözlemlenmiştir. Fe katkılama ayrıca, katkısız filmlerin düşük sıcaklıklardaki I-V lerinde gözlenen ohmik davranıştan sapmalarıda ortadan kaldırdığı görülmüştür. Bu filmin 300 K ile 427 K arasındaki tüm I-V karakteristiklerinin ohmik davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. Fe katkılı SnO₂ filmin 300 K ile 427 K’de ölçülen I-V karakteristikleri Şekil IV.3’de gösterilmiştir.



Şekil IV.3 Fe katkılı SnO₂ filmin 300 K ve 416 K’de ölçülen I-V karakteristikleri

Fe katkılı filmin dc iletkenliğinin sıcaklıkla değişiminin incelenmesinde ($\ln \sigma_{dc} - 1/T$) grafiğinin katkısız SnO₂ filmin davranışına benzer bir davranış gösterdiği bulunmuştur. Bu filmin dc iletkenliğinin sıcaklığın tersi ile değişimi (Arrhenius grafiği tipi davranış) Şekil IV.4’de verilmiştir. Şekil IV.4 ün incelenmesinden görülecektir ki, Fe katkılı filmin $\ln \sigma_{dc} - 1/T$ grafiği, biri 300 K ile ~ 350 K aralığında diğeri 350 K ile 427 K aralığında olmak üzere iki farklı eğime sahip doğrulardan oluştuğu görülmüştür. Bu bölgelere karşılık gelen aktivasyon enerji değerleride $\ln \sigma_{dc} - 1/T$ grafiğinin eğiminden, 300 K ile 350 K arasındaki doğrusal kısım için 0.34 eV 350 K ile 427 K arasındaki doğrusal bölge içinde 0.81 eV olarak hesaplanmıştır.

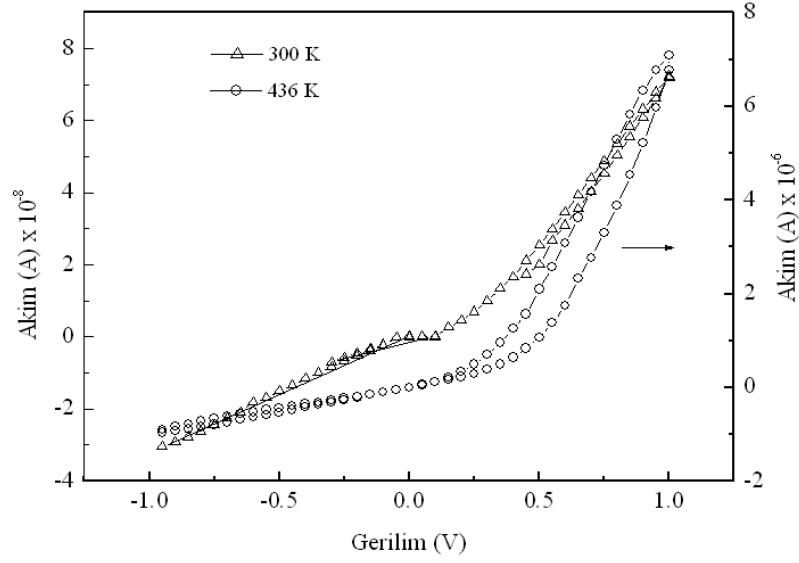


Şekil IV.4 Fe katkılı SnO₂ filmde dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi

IV.1.3 Cd Katkılı SnO₂ Filmin dc Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Cd katkılı SnO₂ filmin farklı sıcaklıklarda -1 volt ile +1 volt aralığında ölçülen I-V karakteristiklerinde uygulanan gerilimin her değeri için, akımın aynı oranda artmadığı, I-V grafiğinin bir pn eklem diyodun I-V karakteristiğine benzediği görülmüştür. Cd katkısının, katkısız SnO₂ filmin düşük sıcaklıklardaki I-V'lerinde beliren doğrusallıktan sapmaları özellikle yüksek sıcaklıklarda daha bir keskinleştirdiği görülmüştür. Ayrıca, Cd katkılı filmde artan sıcaklıkla I-V karakteristiklerinde histeresis etkisinin ortaya çıktığı görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda görülmeyen histeresis etkisinin yaklaşık 330 K'den sonra ortaya çıkmaya başladığı ve artan sıcaklıkla histeresis genişliğinde arttığı görülmüştür. Histeresis etkisini göstermesi açısından Şekil IV.5 de Cd katkılı filmin 300 K ve 436 K'de ölçülen I-V eğrileri gösterilmiştir. Şekil IV.5 den görüleceği gibi uygulanan gerilimin yaklaşık olarak 0.3 volttan daha küçük değerlerinde akım, artan gerilimle çok yavaş değişirken gerilimin 0.3 volttan daha büyük değerleri için akım hızla artmaya başlamaktadır. Bu davranış yüksek sıcaklıklarda daha belirgin hale gelmektedir.

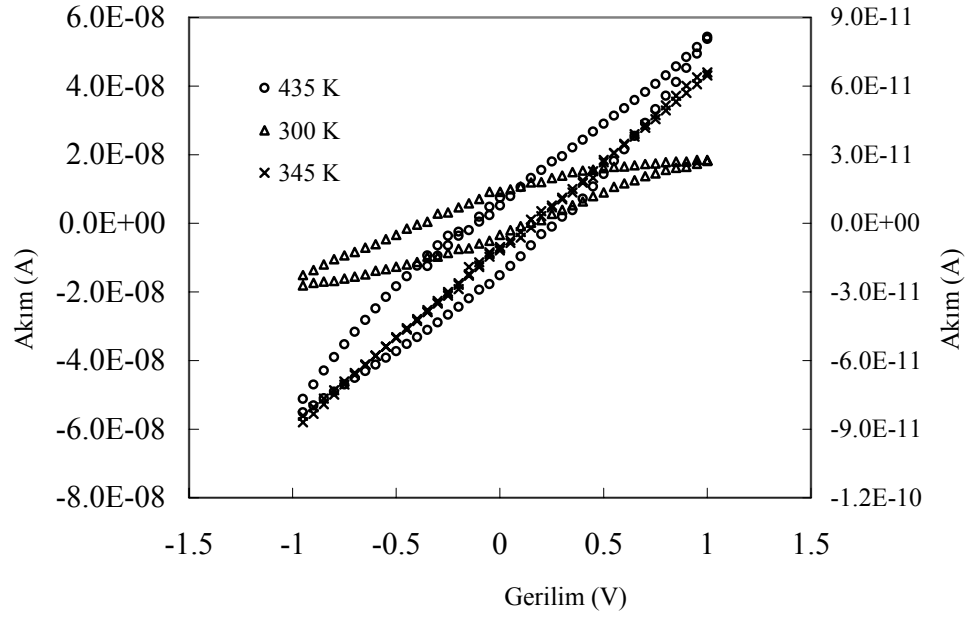
Cd katkılı filmde ölçülen iletkenlik sıcaklıkla Denklem (IV.2)'ye uygun olarak değişmediğinden aktivasyon enerji hesapları yapılmamıştır.



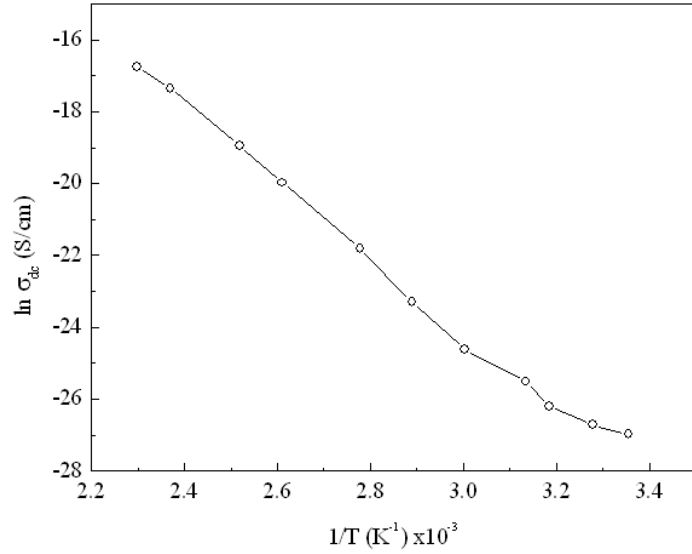
Şekil 4.5 Cd katkılı SnO₂ filmin 300 K ve 436 K de ölçülen I-V karakteristikleri

IV.1.4 Zn Katkılı SnO₂ Filmin dc Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Zn katkılanmanın SnO₂ nin, Fe katkılı SnO₂ filminde olduğu gibi, iletkenliğinde azalmaya neden olduğu görülmüştür. Zn katkılı filmin iletkenliğindeki bu azalma, tüm sıcaklıklarda görülmüştür. Bu filmde 300 K ile 435 K arasında yapılan I-V ölçümlerinde, oda sıcaklığı ile 335 K aralığındaki I-V karakteristiklerinde büyük oranda histeresis etkisi gözlemlenmiş, 330 K ile 390 K arasındaki sıcaklıklarda bu histeresis etkisinin ortadan kalktığı filmin 390 K ile 435 K arasındaki sıcaklıklarda histeresis etkisinin tekrar ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu filmde ayrıca, özellikle düşük sıcaklıklardaki ölçümlerde, gerilimin pozitif değerleri için akım da bir sabitlenme (doyum değerine ulaşma) durumu görülmüştür. Zn katkılı SnO₂ filmin I-V ölçümlerinde gözlemlenen durumlar Şekil IV.6'da gösterilmiştir. (Bu grafiklerde 300 K'de ölçülen I-V karakteristiğindeki akım değerlerini diğerleri ile aynı mertebeye getirmek için 15 ile çarpılmıştır)



Şekil IV.6 Zn katkılı SnO₂ filmin gösterilen sıcaklıklarda ölçülen I-V karakteristikleri



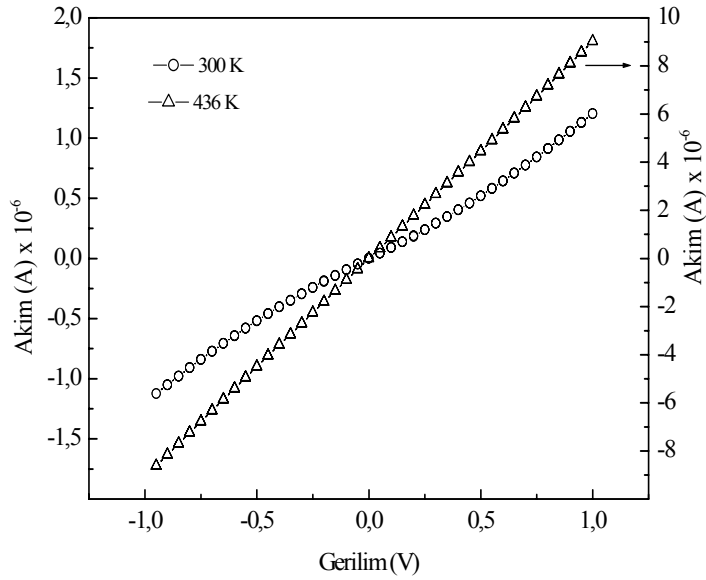
Şekil IV.7 Zn katkılı SnO₂ filmde dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi

Filmin dc iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde dc iletkenliğin ısı olarak uyarılmış taşıyıcılar sayesinde gerçekleştiği ve dolayısıyla, $\ln \sigma_{dc} - 1/T$ grafiğinin negatif eğimli bir doğrudan oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil IV.7). Bu grafiğin

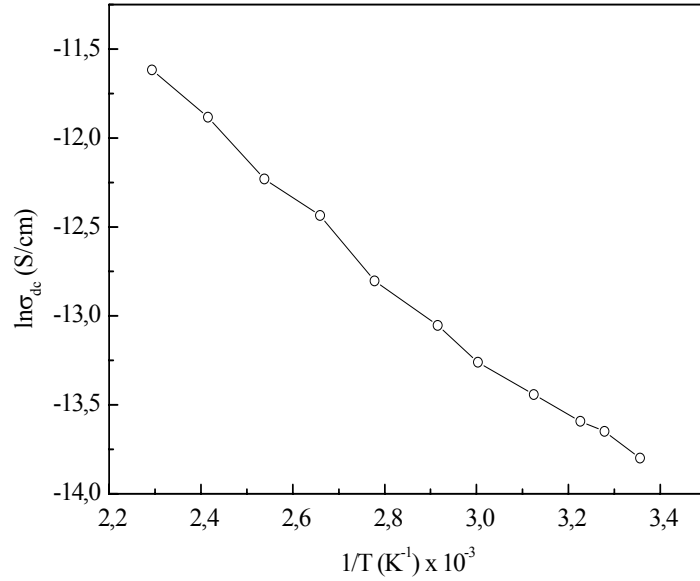
eğiminden faydalanarak ve denklem (IV. 2) kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerji değeri 0.9 eV olarak bulunmuştur.

IV.1.5 Cr Katkılı SnO₂ Filmin dc Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Cr katkılı filmin gerek iletkenlik değerleri gerekse ölçülen I-V grafikleri katkısız SnO₂ filminkine çok benzemektedir (Şekil IV.8). Buda gösteriyorki, Fe ve Cd katkılarının aksine Cr katkısının SnO₂ filmin dc elektriksel özelliklerini fazla etkilememiştir. Cr katkılı filmin 300 K'deki dc iletkenlik değeri 1.13×10^{-6} S/cm 436 K'deki dc iletkenlik değeri de 9.01×10^{-6} S/cm olarak hesaplanmıştır (Hesaplanan bu iletkenlik değerlerinin katkısız SnO₂'nin iletkenliğine yakın değerler olduğu görülecektir.). Cr katkılı filmin düşük sıcaklıklarda ölçülen I-V'lerinde film üzerinden geçen akımın değişim hızının uygulanan gerilimin pozitif ve negatif değerleri için farklı olduğu görülmüştür. Özellikle uygulanan gerilimin negatif değerleri için akımdaki değişimin daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda gözlenen bu davranış artan sıcaklıkla ortadan kalkmış ve gerilimin pozitif ve negatif değerleri için akımın değişim hızı aynı olmuştur.



Şekil IV.8 Cr katkılı SnO₂ filmin 300 K ve 436 K de ölçülen I-V karakteristikleri



Şekil IV.9 Cr katkılı SnO₂ filmde dc iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişimi

Bu filmin dc iletkenliğinin sıcaklıkla denklem (IV.2)'ye uygun olarak değiştiği bulunmuştur. 300 K ile 436 K aralığında ölçülen iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde grafiğin (Şekil IV.9), negatif eğimli bir doğrudan olduğu görülmüştür. Bu grafiğin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerji değeri 0.17 eV olarak bulunmuştur.

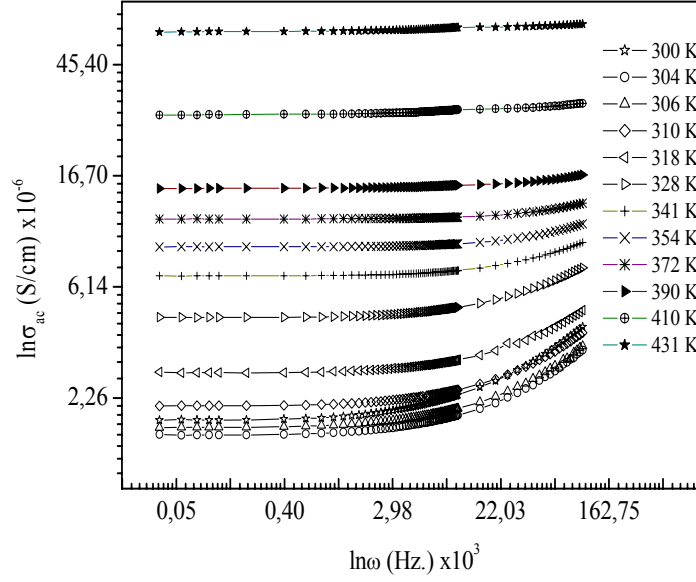
IV.2 FİLMLERİN AC ÖLÇÜMLERİNDEN ELDE EDİLEN BULGULAR

Bu bölüm gerek katkısız gerekse katkılı SnO₂ filmlerde 40 Hz ile 10⁵ Hz. frekans aralığında ve değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilen iletkenlik (σ_{ac}), kapasite (C_s), empedansın sanal ve gerçek kısımlar ile empedans (Z) ölçümlerinden elde edilen bulgularla, ac iletkenlik ölçümlerinden hesaplanan frekansın üssü olan s parametresinin sıcaklıkla değişiminden elde edilen bulgulara ayrılmıştır.

IV.2.1 Katkısız SnO₂ Filmin ac Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Hazırlanan katkısız SnO₂ filmin, 40 -10⁵ Hz frekans, 300K ile 431K aralığında frekansa bağlı ac iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerden elde edilen sonuçlar

Şekil IV.10’da gösterilmiştir. Şekilden açıkça görülebileceği düşük sıcaklıklarda ölçülen iletkenlik, frekansın düşük değerleri için neredeyse frekanstan bağımsız iken belirli bir frekans değerinden sonra hızla artmaktadır.

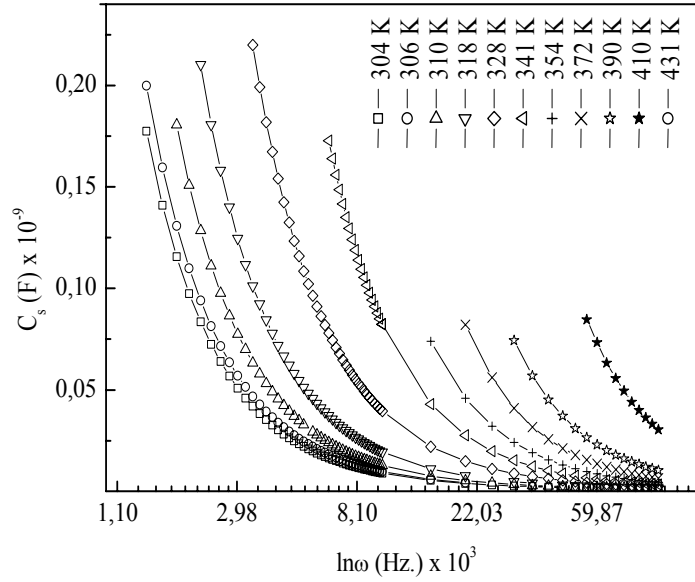


Şekil IV.10 Katkısız SnO₂ filminde frekansa bağlı iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı

Sıcaklık artırıldığında iletkenliğin frekansa bağlılığının azaldığı ve yaklaşık olarak 395 K’den daha yüksek sıcaklıklar için iletkenliğin frekanstan bağımsız hale geldiği gözlemlenmiştir.

Her bir sıcaklık değeri için, ölçülen frekansa bağlı iletkenlik değerlerinden frekansın üssü olan s parametresi hesaplanmış ve katkısız SnO₂ film için s parametresinin artan sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Hesaplamalar s parametresinin değerinin 0.17 ile 0.023 arasında değiştiğini göstermiştir.

Katkısız SnO₂ filmin kapasitesinin frekansa bağlılığı 300 K ile 431 K arasındaki farklı sıcaklık değerlerinde ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil IV.11’de gösterilmiştir. Şekil IV.11’deki ölçüm sonuçlarından görülmektedir ki kapasite değerleri, düşük frekanslarda artan frekansla hızla azalırken yüksek frekanslarda neredeyse frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Bu davranış, ölçüm yapılan tüm sıcaklıklarda gözlemlenmiştir.

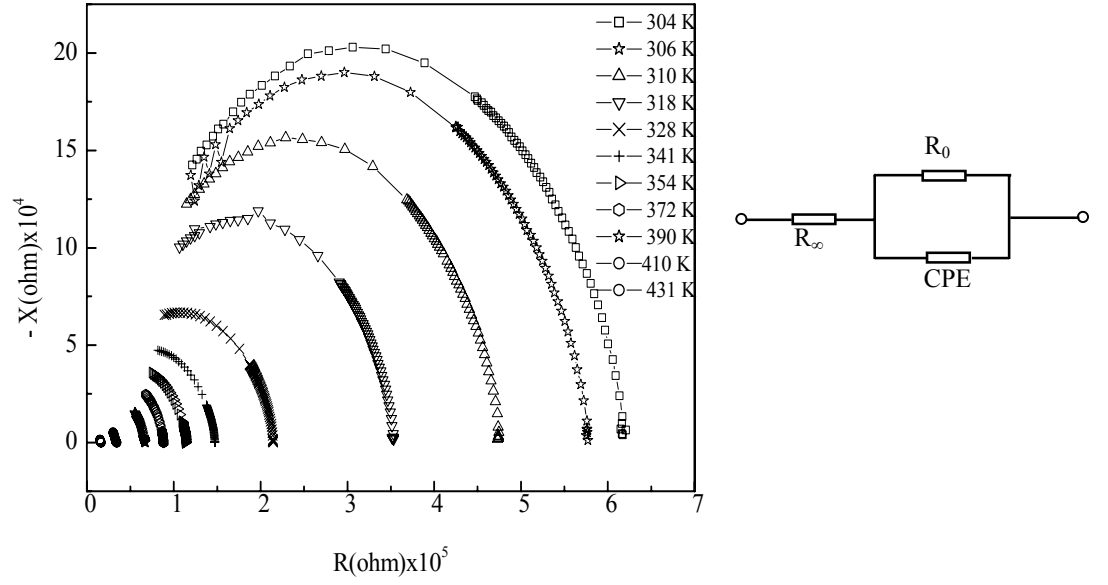


Şekil IV.11 Katkısız SnO₂ filmin Değişik sıcaklıklard ölçülen kapasite değerlerinin frekansla değişimi

Kapasitenin sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde, hemen her frekans değeri için kapasitenin artan sıcaklıkla arttığı bulunmuştur. Kapasitedeki artış miktarının düşük frekanslarda daha büyük olduğu yüksek frekanslarda ise artışın azaldığı görülmüştür. Bu filmin kapasite ölçümlerinde, özellikle yüksek sıcaklıklarda, düşük frekanslardaki kapasite değerleri çok büyük olduğu için kullanılan LCZ metrenin ölçüm aralığı dışında kalmış dolayısıyla, yüksek sıcaklıklarda düşük frekans kapasite değerleri ölçülememiştir.

Katkısız SnO₂ filmin empedansının sanal ve gerçık kısımlarının frekansa bağlılığının incelenmesinde değişimin, düşük frekans bölgesi tamamlanmış yüksek frekans bölgesi ise tamamlanamamış yarım daireler şeklinde olduğu görülmüştür (Şekil IV.12). Tamamlanamamış yarım dairelerin yarıçaplarının da artan sıcaklıkla azaldığı gözlemlenmiştir. Empedansın sanal kısmının gerçık kısmına karşı grafiğindeki (Nyquist çizimi) bu yarım daire şeklindeki spektrum durulma zamanının tek bir değeri değilde bir değeri aralığında dağıldığının göstergesidir. Bu durumda IDT film den oluşan

sistem Şekil IV.12'nin içerisinde gösterildiği gibi bir eşdeğer devreyle temsil edilebilir. Bu durumda, eşdeğer devredeki seri direnç elektrotların yüzey direnci ve bağlantı kablolarından kaynaklanan kayıpları, CPE (sabit faz elemanı) ile paralel konumdaki direnç ise elektrotlar üzerine kaplanmış maddenin yani SnO_2 'nin direncini temsil eder.



Şekil IV.12 Katkısız SnO_2 nin Frekansa bağlı (40 Hz-105 Hz) Kapasite Değerleri

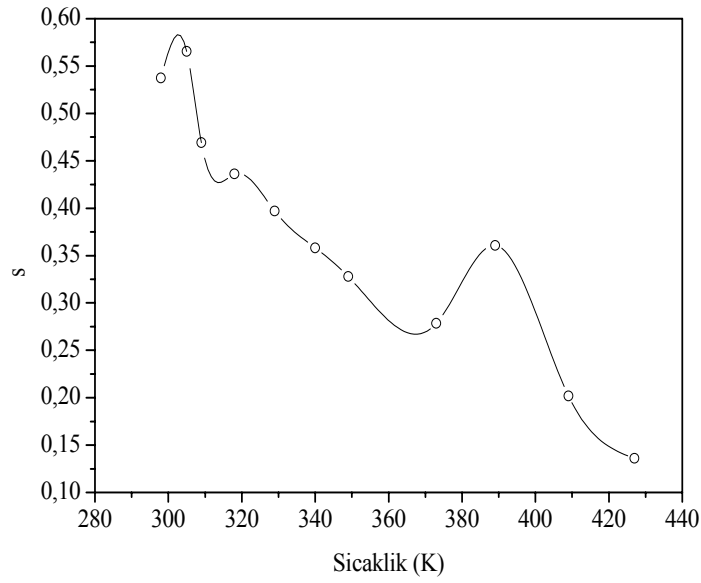
Ayrıca empedans spektrumunun sadece tek bir yarım daireden oluşuyor olması film içerisindeki elektriksel olaylara katkının büyük oranda bulk maddeden geldiğinin göstergesidir.

IV.2.2 Fe Katkılı SnO_2 Filmin ac Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Fe katkılı SnO_2 filmin, değişik sıcaklıklarda 40 Hz ile 10^5 Hz frekans aralığında, iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. İletkenliğin, düşük frekanslarda neredeyse frekansa bağımsız bir iletkenlik gözlenirken yüksek frekanslarda iletkenliğin artan frekansla hızla arttığı görülmüştür. Katkısız SnO_2 filmin aksine yüksek sıcaklıklarda da ac iletkenliğin yine özellikle yüksek frekanslarda kuvvetle frekansa bağlı olduğu bulunmuştur.

Ölçülen ac iletkenlik değerlerinin frekansa bağlılığından hesaplanan s değerinin sıcaklık ile değişimi Şekil IV. 13'de gösterilmiştir. Şekil IV.13'den açıkça

görülebileceği gibi frekansın üssü olan s parametresi genel olarak artan sıcaklıkla azalmaktadır. Sıcaklığa bağlı bir s parametresi film içerisindeki yük iletiminin bağlaşımlı engel hoplama modelinin öngörülerine uygun olarak gerçekleştiği anlamına gelir.

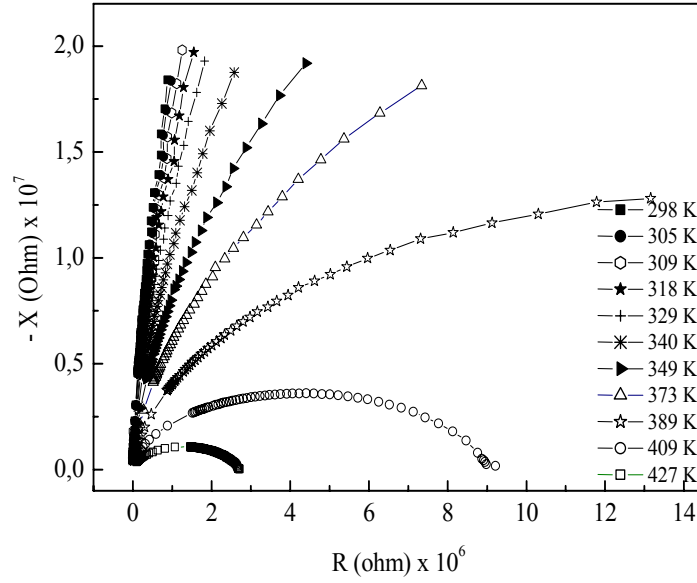


Şekil IV.13 Fe Katkılı SnO_2 filmde frekansın üssü olan s 'nin sıcaklıkla değişim

Bu filmin kapasitesinin düşük sıcaklıklarda frekansla değişiminin incelenmesinden düşük frekanslarda artan frekansla kapasite azalırken, yüksek frekanslarda kapasitenin frekanstan bağımsız olduğu görülmüştür. Filmin kapasite değerlerinin hemen her frekans değeri için artan sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Sıcaklık arttıkça, kapasite değerlerinin büyük oranda artmasından dolayı düşük frekanslardaki kapasite değerleri ölçülememiştir.

Şekil IV.14'de Fe katkılı SnO_2 filmin farklı sıcaklıklarda ve $40 - 10^5$ Hz frekans aralığındaki ölçülen empedansın sanal ve gerçek kısımlarının değişimi gösterilmiştir. Bu grafiğin düşük sıcaklıklarda (300 K ile 389 K arasındaki sıcaklıklarda) aşağı doğru eğilme eğiliminde olan eğrilerden oluştuğu görülmüştür. Bu şekildeki empedans spektrumu, Şekil IV.14'ün içinde gösterildiği gibi paralel bağlı bir direnç ile bir

kondansatöre seri olarak bağlanmış bir dirençten oluşan bir eşdeğer devre ile gösterilebilir.



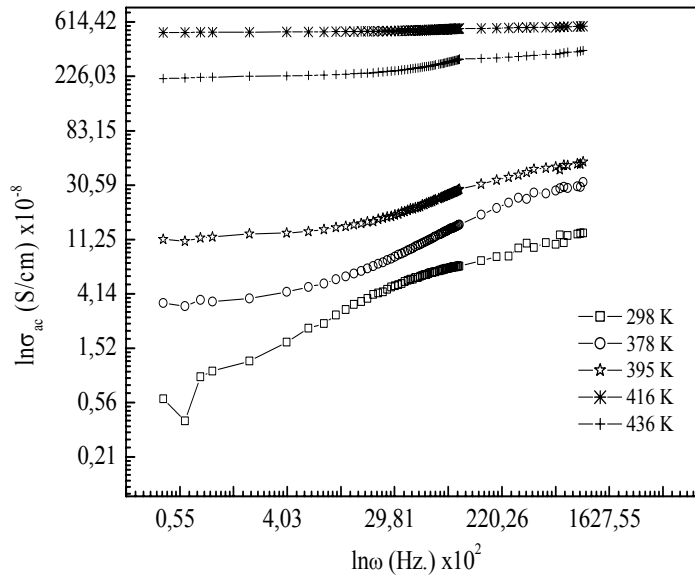
Şekil IV.14 Fe Katkılı SnO₂ filmde empedansın sanal ve gerçek kısımlarının sıcaklıkla değişim

Şekil IV.14’de ayrıca sıcaklığın filmin empedans spektrumu üzerindeki etkisini açık bir şekilde göstermektedir. Yani, sıcaklık arttıkça düşük sıcaklıklardaki eğriler yarımlara dönüşmektedir. Bu yarımların yarıçapında artan sıcaklıkla azalmaktadır. Bu durumda yapıyı temsil eden elektriksel eşdeğer devredeki kondansatör bir sabit faz elemanı ile değiştirilmelidir.

IV.2.3 Cd Katkılı SnO₂ Filmin ac Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Cd katkılı SnO₂ filmin 300 K ile 436 K sıcaklık aralığındaki 5 farklı sıcaklıkta ölçülen iletkenliğinin frekansla değişimi Şekil IV.15’de gösterilmiştir. Bu filmin ac iletkenliğinin frekansa bağlılığının incelenmesinde, genel olarak üç farklı frekans bölgesi gözlemlenmiştir. Bu bölgelerden düşük frekans bölgesinde ac iletkenlik artan frekansla yavaşta olsa bir miktar artarken ara frekans bölgesinde iletkenlik frekansla daha hızlı artmaya başlamakta ve üçüncü bölge olan yüksek frekans bölgesinde

iletkenlikteki artış tekrar yavaşlamaktadır. Ac iletkenliğin frekansa bu şekildeki bağıllığı aynı zamanda s parametresinin de frekansa bağlı olması anlamına gelir. Frekansa bağlı olarak s parametresinin değerleri Tablo IV.1’de gösterilmiştir.



Şekil IV.15 Cd Katkılı SnO₂ filmde değişik sıcaklıklardaki iletkenliğin frekansa bağıllığı

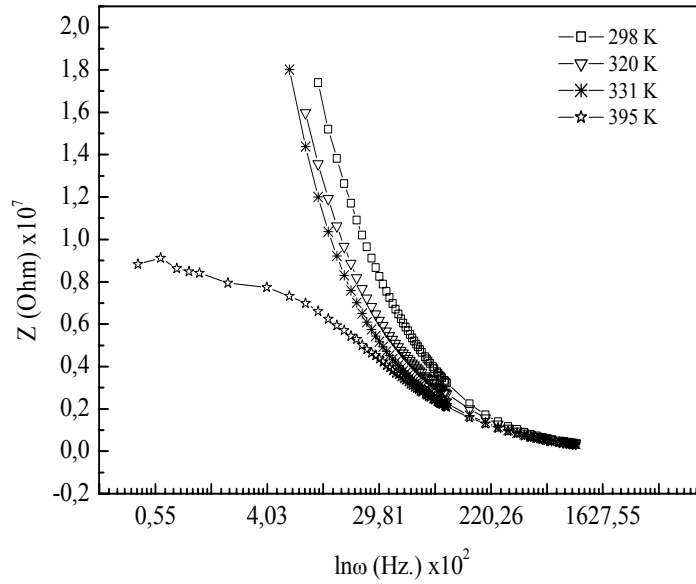
Tablo IV.1 Sıcaklıkla değişen frekansa bağlı s değerleri

Frekans Aralığı	s Değerleri				
	298	378	395	416	436
40-1000	--	0.138	0.075	--	--
40-2600	--	--	--	0.027	0.003
40-4000	0.513	--	--	--	-
1000-10000	--	0.461	--	--	-
1600-10000	--	--	0.356	--	-
2800-10000	--	--	--	0.174	0.036
4200-10000	0.272	--	--	--	-
10000-100000	0.266	0.314	0.206	0.066	0.018

Cd katkılı filmin kapasitesinin 300 K ile 395 K sıcaklık aralıklarında frekansla değişiminin incelenmesinden düşük frekanslarda kapasite azalırken, artan frekansla kapasitenin frekanstan bağımsız olduğu görülmüştür. Filmin kapasite değerlerinin

hemen her frekans değeri için artan sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Bu filmdeki değişik sıcaklıklarda ölçülen kapasite değerlerinin frekansa bağıllığı da katkısız SnO₂ filminkine benzediği görülmüştür.

Cd katkılı SnO₂ filmin empedansının değişik sıcaklıklarda frekansa bağlı olarak yapılan ölçümlerinde hemen her sıcaklık değeri için empedansın düşük frekanslarda artan frekansla hızla azalırken yüksek frekanslarda empedansın daha yavaş bir azalmayla sabitlenme eğiliminde olduğu görülmüştür. Bu filmin 4 farklı sıcaklıkta ölçülen empedans değerlerinin frekansla değişimi Şekil IV.16'da gösterilmiştir. Şekil IV.16'dan görüleceği gibi empedansın düşük frekanslardaki azalma hızı artan sıcaklıkla azalmakta, yüksek sıcaklık ve düşük frekanslarda empedans daha yavaş azalmaktadır.



Şekil IV.16 Cd Katkılı Filmin Farklı Sıcaklıklardaki Empedansının Frekansla Değişim

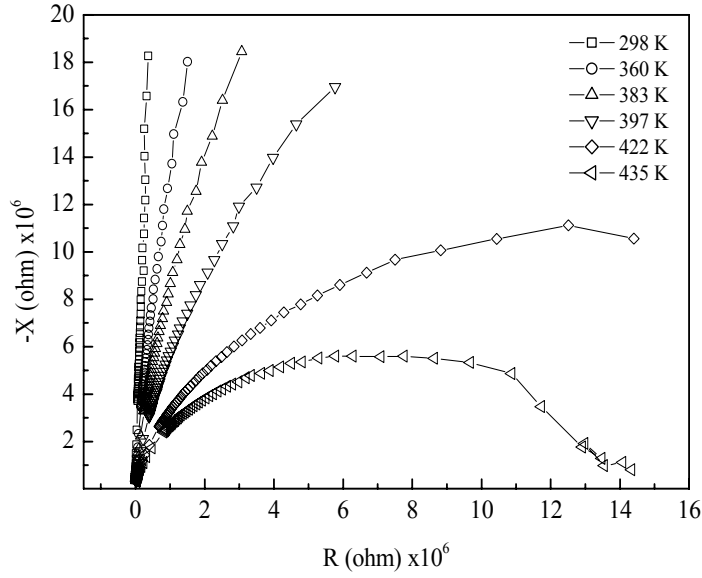
Bu filmin empedansının sanal ve gerçek kısımlarının farklı sıcaklıklardaki davranışları Fe katkılı filmin davranışına benzemektedir. Yani, düşük sıcaklıklarda yarım daire olma eğilimindeki eğrilerden oluşurken yüksek sıcaklıklarda bu eğrilerin yarım dairelere dönüştüğü gözlemlenmiştir.

IV.2.4 Zn Katkılı SnO₂ Filmin ac Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Zn katkılı SnO₂ filmde değişik sıcaklıklarda frekansa bağlı olarak yapılan iletkenlik ölçümlerinde iletkenliğin artan frekansla arttığı görülmüştür. Artan frekansla iletkenlikteki artışın düşük ve yüksek frekans bölgelerinde ayrı hızlarda olduğu görülmüştür. Düşük frekanslarda iletkenlik daha yavaş artarken yüksek frekanslarda daha hızlı artmaktadır. Ac iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde ise iletkenliğin artan sıcaklıkla arttığı iletkenlikteki bu artışın özellikle düşük frekans bölgelerinde daha büyük olduğu görülmüştür. Ölçülen ac iletkenlik değerlerinden hesaplanan frekansın üssü olan s parametresinin de artan sıcaklıkla azaldığı dolayısıyla, Zn katkılı filmde de yük iletim mekanizmasının bağlaşımlı engel hoplama modelinin öngörülleriyle uyduğu görülmüştür.

Bu filmde de değişik sıcaklıklarda frekansın fonksiyonu olarak kapasite ölçümleri yapılmış ve bu ölçümlerde kapasite değerlerinin düşük frekanslarda hızla azalırken yüksek frekanslarda frekanstan bağımsız olma eğiliminde olduğu görülmüştür. Ayrıca diğer filmlerde olduğu gibi bu filmde de kapasite değerlerinin artan sıcaklıkla arttığı bulunmuştur.

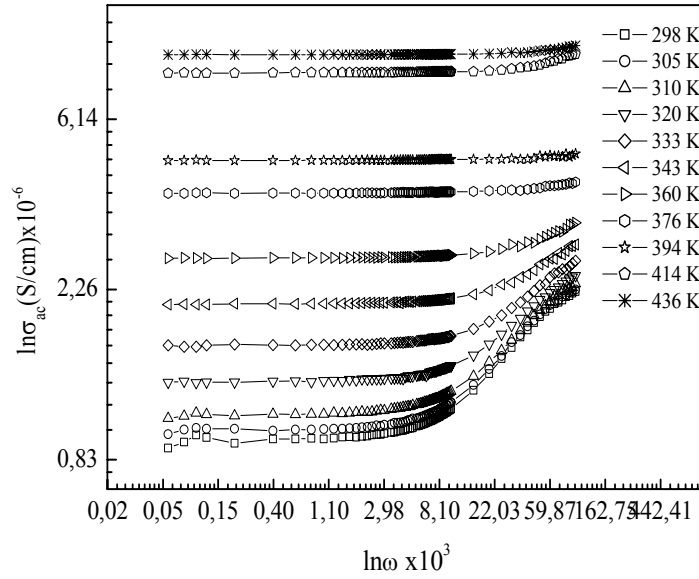
Zn katkılı filmde 6 farklı sıcaklıkta ölçülen empedansın sanal ve gerçek kısımlarının değişimi Şekil IV.17’de gösterilmiştir. Açıkça görülmektedir ki bu filmin empedans spektrumu da Fe katkılı filmin spektrumuna benzemektedir. Yani, düşük sıcaklıklarda düşük frekans bölgesine doğru eğilmiş eğriler gözlemlenirken yüksek sıcaklıklarda bu eğrilerin yarım dairelere dönüştüğü görülmüştür. Dolayısıyla bu filmde de düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıklar için elektriksel eşdeğer devrenin farklı olduğu görülmektedir. Empedansın frekansa bağlılığının incelenmesinde de Cd katkılı filmde gözlenen davranışa benzer davranışlar gözlemlenmiştir. Yani, düşük sıcaklıklarda empedans artan frekansla hızla azalırken yüksek frekanslarda azalma hızı yavaşlamakta ve neredeyse frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki davranış ise biraz farklı olarak, düşük frekanslarda daha yavaş azalmakta, yüksek frekanslarda ise yine sabitlenme eğilimindedir.



Şekil IV.17 Zn katkılı Filmde Empedansın sanal ve gerçek kısımlarının farklı sıcaklıklarda ölçülen değerleri

IV.2.5 Cr Katkılı SnO₂ Filmin ac Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Cr katkılı SnO₂ filmin iletkenliğinin frekansa bağlılığının farklı iki bölgeden oluştuğu gözlemlenmiştir. Düşük frekans bölgesinde iletkenlik frekansla yavaş bir şekilde artarken belirli bir frekans değerinden sonra iletkenliğin kuvvetle frekansa bağlı hale geldiği görülmüştür (Şekil IV.18). İletkenliğin farklı hızlarda arttığı her bir frekans bölgesi için ölçülen $f-\sigma_{ac}$ grafiklerinden frekansın üssü olan s parametresi hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo-IV.2’de gösterilmiştir. Bu ölçümlerde ayrıca, iletkenliğin daha hızlı artmaya başladığı frekans değerinde artan sıcaklıkla yüksek frekanslara doğru kaydığı görülmüştür. ac iletkenliğin sıcaklıkla değişiminin incelenmesinde de iletkenliğin her bir frekans için artan sıcaklıkla arttığı bu artışın düşük frekanslarda daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir.



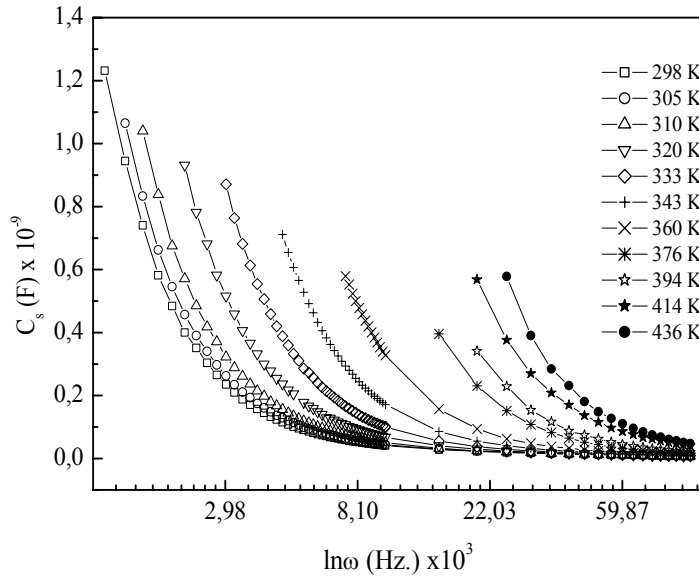
Şekil IV.18 Cr katkılı Filmde Her bir Sıcaklık için ac iletkenliğin Frekansla Değişimi

Tablo IV.2 Sıcaklıkla değişen frekansa bağlı s değerleri

Frekans Aralığı	s Değerleri									
	305	310	320	333	343	360	376	394	414	436
40-8200	0,024	0,021	0,031	0,008	0,005	--	--	--	--	--
8400-10 ⁵	0,304	0,284	0,234	0,187	0,129	--	--	--	--	--
40-10 ⁴	-	-	-	-	-	0,003	0,001	0,001	0,001	0,0005
10 ⁴ -10 ⁵	-	-	-	-	-	0,088	0,026	0,142	0,051	0,023

Filmin kapasitesinin yine değişik sıcaklıklarda frekansla değişiminin incelenmesinde kapasite değerlerinin her sıcaklık için düşük frekanslarda hızla azalırken artan frekansla azalmanın neredeyse durduğu ve sabitlenme eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir (Şekil IV.19). Yine bu ölçümlerden, düşük frekanslardaki kapasite değerlerinin sıcaklığa duyarlılığının yüksek frekanslardaki kapasite değerlerinden daha

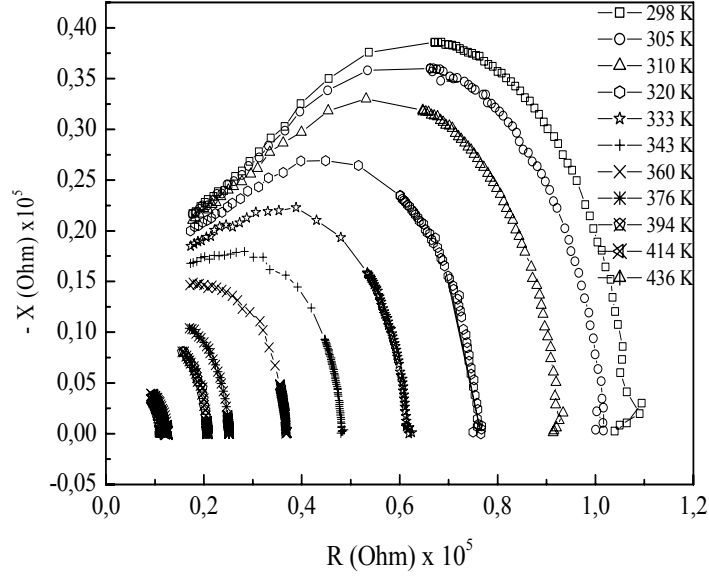
büyük olduğu yani, artan sıcaklıkla kapasitenin de arttığı bu artışın düşük frekanslarda daha belirgin olduğu görülmüştür. ac iletkenliğin frekansa bağlılığında olduğu gibi, kapasite değerlerindeki değişimin yavaşladığı (sabitlenme eğilimine girdiği) frekans değerlerinin artan sıcaklıkla yüksek frekans bölgesine doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Artan sıcaklıkla düşük frekanslardaki kapasite değerleri çok daha hızlı arttığı için yüksek sıcaklıklardaki düşük frekans kapasite değerleri ölçülememiştir.



Şekil IV.19 Cr katkılı Filmde Değişik sıcaklıklardaki kapasite değerlerinin frekansa bağlılığı

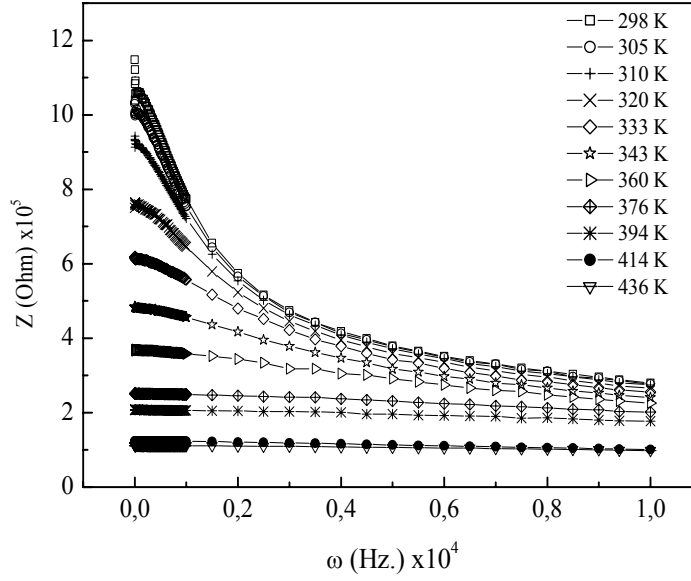
Cr katkılı filmde de empedansın sanal ve gerçık kısımları ayrı ayrı ve değişik sıcaklıklarda ölçülmüştür. Bu ölçümlerden elde edilen sonuçlar Şekil IV.20’de sunulmuştur. Bu şeklin incelenmesinden görüleceği gibi, empedansın sanal kısmı artan frekansla (düşük frekanslarda) artmakta bir maksimuma ulaştıktan sonra tekrar düşmeye başlamaktadır. Yine Şekil IV.20’den görüleceği gibi empedansın sanal kısmının düşük frekanslardaki artış hızı yüksek frekanslardaki azalma hızından daha büyüktür. Ölçüm yapılan tüm sıcaklık değerlerindeki spektrum için benzer bir davranış gözlemlenmiştir. Empedansın gerçık kısmının ise artan frekansla daima azaldığı görülmüştür. Empedans spektrumunun sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde ise, empedansın hem sanal kısmının

hemde gerçek kısmının hemen her frekanstaki değerlerinin artan sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Yine bu ölçümlerden, empedansın sanal kısmının maksimum olduğu frekans değerinin artan sıcaklıkla yüksek frekanslardan alçak frekanslara doğru kaydığı görülmüştür.



Şekil IV.20 Cr katkılı Filmde Empedansın Sanal ve Gerçek Kısımlarının Değişimi

Filmin empedansının yine değişik sıcaklıklarda frekansın fonksiyonu olarak ölçülmesinde empedansın özellikle düşük sıcaklıklarda frekans değişimlerine çok daha duyarlı olduğu ve artan frekansla hızla azaldığı görülmüştür (Şekil IV.21). Yüksek frekanslarda ise, empedans neredeyse frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Artan sıcaklıkla empedansın frekans değişimlerine duyarlılığı azalmakta yani düşük frekanslarda bile artan frekansla daha yavaş azalmakta olduğu bulunmuştur. Sıcaklığın artırılmasıyla empedans frekanstan daha az etkilenir olmakta ve belirli bir sıcaklıktan sonra neredeyse frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Ölçüm yapılan 40 Hz ile 10^5 Hz frekans aralığındaki her frekans değerinde empedansın artan sıcaklıkla azaldığı bulunmuştur.



Şekil IV.21 Cr Katkılı Filmin Empedansının Frekansa Bağlılığı

IV.3 FİLMLERİN GAZ ALGILAMA ÖLÇÜMLERİNDEN ELDE EDİLEN BULGULAR

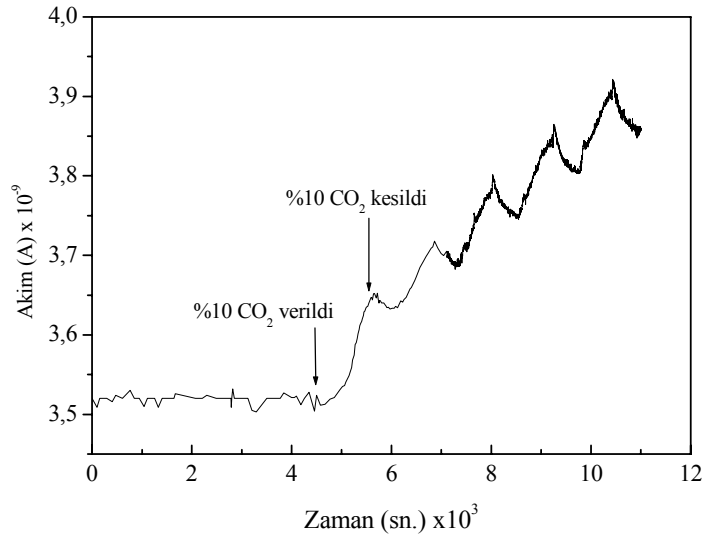
Gerek katkılı gerekse katksız SnO_2 filmlerin CO_2 , CO gibi gazlarla kloroform, toluen, aseton gibi uçucu organik buharlarına duyarlılıkları test edilmiştir. Ayrıca sıcaklığın, filmlerin bu gazları algılama özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla filmlerin duyarlılıkları farklı sıcaklıklarda test edilmiştir. Yine filmlerin bu gazların algılanmasına yönelik sensörlerin yapımında kullanılıp-kullanılamayacağını belirlemek amacıyla ölçümler her bir gazın farklı konsantrasyonları için tekrarlanmıştır. Filmlerin gaz algılama özelliklerinin belirlenmesi esnasında, filmlerin bulunduğu test odacığından sensör akımı kararlı hale gelinceye kadar taşıyıcı gaz (N_2) geçirilmiş sensör akımı N_2 gazı akışı altında kararlı hale geldikten sonra belirli bir süre yine N_2 gazı akışı altında sensör akımı zamana bağlı olarak kaydedilmiştir. Bu sürenin sonunda algılanmak istenen gazın konsantrasyonu bir gaz kütle akış ölçer vasıtasıyla ayarlanarak taşıyıcı gaz ile karışması sağlandı ve test odacığına gönderildi. Bu esnası kararlı daha sonra sensör

akımı kararlı hale geldikten sonra filmlerin adı geçen gazlara duyarlılıklarının test edilmesinde elde edilen sonuçların sunulmasına ayrılmıştır.

IV.3.1 Katkısız SnO₂ Filmin Gaz Algılama Ölçümlerinden Elde Edilen

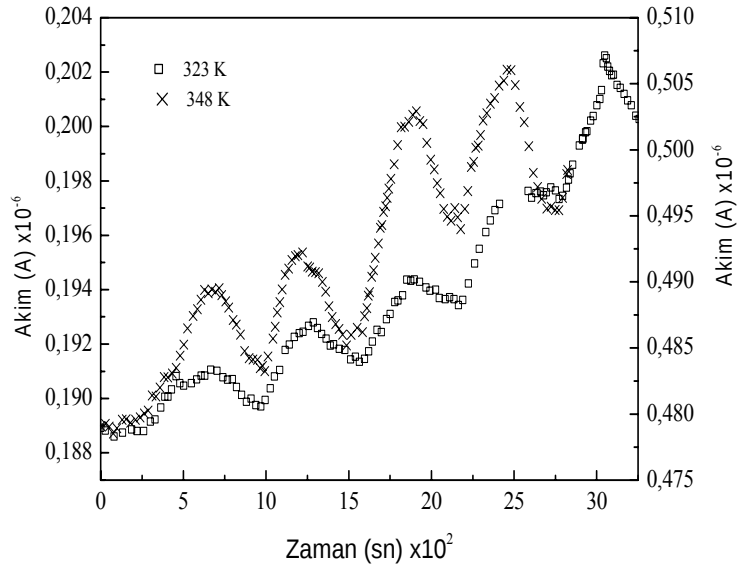
Bulgular

Katkısız SnO₂ filmin oda sıcaklığındaki %10, %15, %20, %25, ve %30 olmak üzere 5 farklı CO₂ gazının varlığında iletkenliğindeki değişimler zamana bağlı olarak ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil IV.22’de gösterilmiştir. Şekil IV.22’den görüleceği gibi filmin bulunduğu test odacığına CO₂ gazı gönderildiği andan itibaren akım hızla artmaya başlamaktadır. Akımdaki artış gazın test odacığına gönderildiği 10 dakika boyunca artmaya devam etmekte ve 10 dakika sonra CO₂ gazı kesilip sadece taşıyıcı gaz (N₂) gönderilmeye başlandığında akım bu kez düşmeye başlamaktadır. CO₂ gazının kesilip sadece N₂ gazının verildiği bu 10 dakikalık zaman diliminde akım tekrar başlangıç değerine geri dönememekte yani, sensör cevabı 10 dakikalık süre için geri dönüşebilir değildir. Ancak, yeterince zaman geçtikten sonra sensör akımının başlangıç değerine geri döndüğü gözlemlenmiştir.



Şekil IV.22 Katkısız SnO₂ filmin Oda sıcaklığında CO₂ gazına cevap karakteristiği

Katkısız SnO_2 filmin CO_2 gazının farklı konsantrasyonlarına maruz bırakılması durumunda iletkenliğindeki değişimler her ne kadar ideal bir sensör karakteristiğine uygun olmasada sonuçlar göstermektedir ki katkısız SnO_2 filmler oda sıcaklığında CO_2 gazının varlığının belirlenmesinde kullanılabilir. Katkısız SnO_2 filmin CO_2 gazına duyarlılığının sıcaklığa bağlılığını belirlemek amacıyla aynı filmin CO_2 gazının aynı konsantrasyonları için farklı sıcaklıklardaki cevap karakteristikleri ölçülmüştür. Katkısız SnO_2 filmin 323 K ve 348 K sıcaklıklarında CO_2 gazının aynı konsantrasyonlarına cevap karakteristikleri Şekil IV.23’de gösterilmiştir.

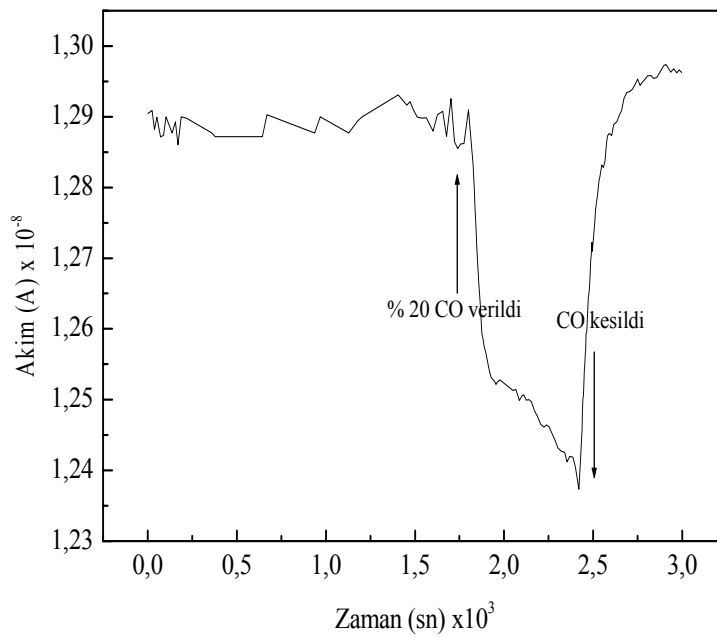


Şekil IV.23 Katkısız SnO_2 filmin 323 K ve 348 K sıcaklıklarındaki CO_2 gazına cevap karakteristiği

Katkısız SnO_2 filmin CO_2 gazına duyarlılığının sıcaklığa bağlılığını dikkatlice incelenmesinden, sıcaklığın filmin CO_2 gazına duyarlılığını çok azda olsa azalttığı bunun yanında sensörün geri dönüşüm özelliğini ise iyileştirdiği görülecektir.

Bu filmin CO gazına duyarlılığının test edilmesinde CO gazının CO_2 'nin aksine filmin iletkenliğinde artışa değil bir azalmaya neden olduğu görülmüştür. Şekil IV. 24’de Katkısız SnO_2 filmin 323 K sıcaklığında %20 oranındaki CO gazına verdiği cevap karakteristiği gösterilmiştir. Şekil’den görüleceği gibi filmin %20 CO gazına cevabı 10 dakikalık sürenin sonunda geri dönüşebilir bir cevaptır. Filmin CO gazı için

elde edilen cevap karakteristiği ortamda CO gazının varlığını göstermesi için yeterli bir cevap olarak yorumlanmıştır. Filmin iletkenliğinin CO₂ gazının varlığında artarken CO gazının varlığında azalması, film yüzeyi ile bu gazlar arasındaki etkileşmenin farklı şekilde gerçekleştirdiğini göstermektedir. Ayrıca, gerek CO₂ gerekse CO gazı için sensör cevaplarının geri dönüşebilir olması bu gazlarla film yüzeyi arasındaki etkileşmenin kimyasal bir etkileşme değil fiziksel bir etkileşme olduğunu göstermektedir.

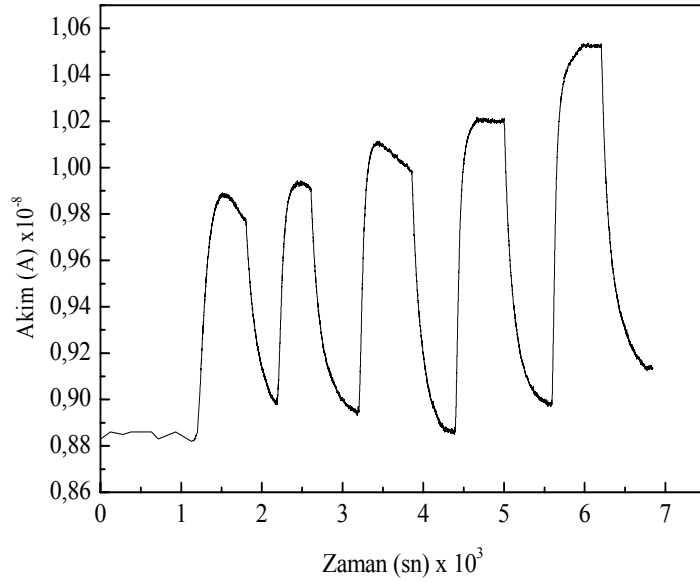


Şekil IV.24 Katkısız SnO₂ filmin 323 K sıcaklığında CO gazına cevap karakteristiği

Katkısız SnO₂ filmin kloroform ve toulene gibi uçucu organik buharlarına duyarlıklarının test edilmesinden elde edilen sonuçlar Şekil IV.25'de gösterilmiştir. Toluene buharının %10, %15, %20, %25 ve %30 olmak üzere 5 farklı konsntrasyonu için yapılan testlerde, toluene buharı verildiği andan itibaren filmin iletkenliğinin hızla arttığı daha sonra ortama toluene buharı verilmeye devam edildiği halde iletkenlikte az da olsa bir düşüş olduğu görülmüştür. Toluene buharı kesilir-kesilmez iletkenliğin hızla azalarak başlangıç değerine tam olarak döndüğü gözlemlenmiştir. Bu da gösteriyorki sensörün toulene buharına cevabı geri dönüşebilir. Yine Şekil IV.25'den açıkça

görülebileceği gibi sensör iletkenliğindeki artış miktarı toluene buharı konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Toluen buharı konsantrasyonu arttıkça iletkenlikteki artış miktarı da artmaktadır. Aynı filmin kloroform gibi diğer uçucu organik buharlarına duyarlılıklarının test edilmesinde benzer davranışlar gözlemlenmiştir. Bu ölçümlerde, kloroform ve toluen buharının aynı konsantrasyonları için filmin iletkenliğindeki artış miktarlarının farklı olduğu görülmüştür. Bu ölçümlerde filmin toluen buharına daha duyarlı olduğu görülmüştür.

Filmin CO ve CO₂ gazlarına duyarlılığı ile uçucu organik buharlarına duyarlılığının karşılaştırılmasında uçucu organik buharları için hem duyarlılığın daha büyük olduğu hemde sensörün geri dönüşüm özelliğinin daha iyi olduğu görülmüştür.

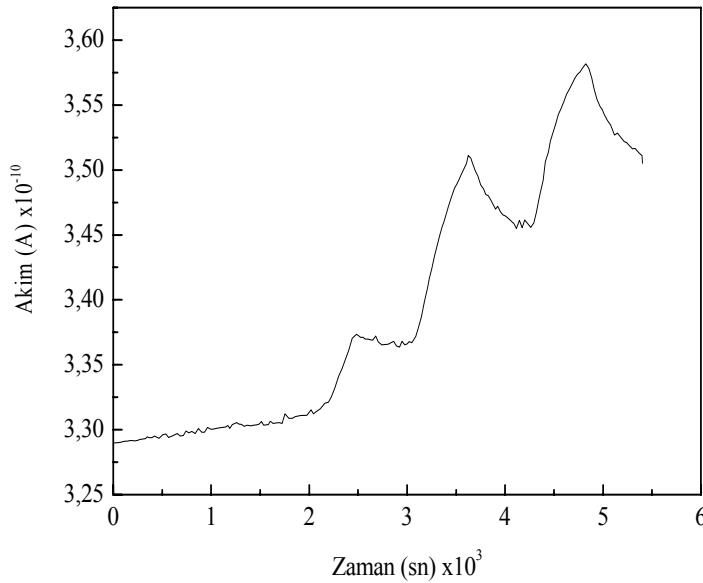


Şekil IV.25 Katkısız SnO₂ filmin 323 K Sıcaklığında Toluen buharlarına cevap karakteristiği

IV.3.2 Fe Katkılı SnO₂ Filmin Gaz Algılama Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Fe katkılı filmin algılanmak istenen gazlara duyarlılıklarının test edilmesi esnasında sensör akımının kararlı hale gelmesi uzun sürmüş dolayısıyla, başlangıçta sensör yaklaşık 40 dakika boyunca N₂ gazı ile yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda test odacığına

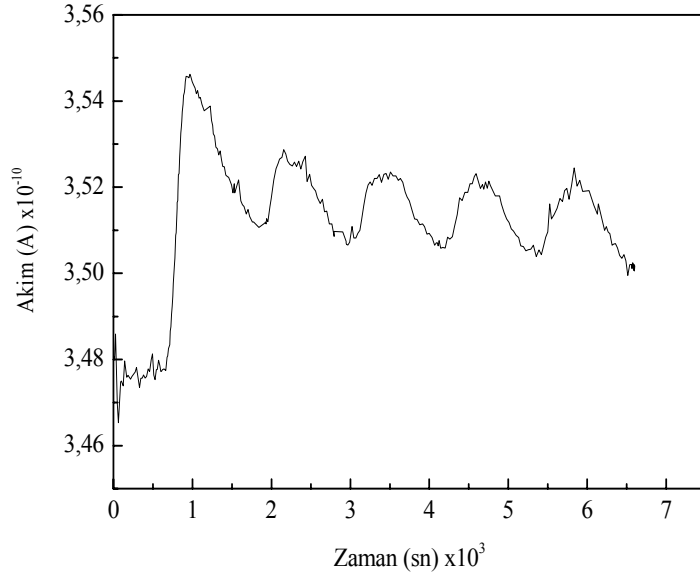
hedef gaz gönderilmiş ve sensör cevabı kaydedilmiştir. Fe katkılanmış SnO_2 filmin farklı sıcaklıklarda CO , CO_2 ve H_2 gibi gazlarla kloroform, tolüen gibi uçucu organik buharlarına duyarlılıkları test edilmiştir. Bu filmin oda sıcaklığında H_2 gazının %5, %10 ve %15 olmak üzere 3 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı Şekil IV.26'da gösterilmiştir. Şekilden görüleceği gibi H_2 gazı sensörün iletkenliğinde bir artışa neden olmaktadır. Ayrıca, farklı konsantrasyonlardaki H_2 gazının neden olduğu iletkenlik artış miktarları da farklı farklıdır. Sensör cevabı, N_2 gazı ile yıkamanın yapıldığı 10 dakikalık sürenin sonunda başlangıç değerine geri dönmese de ortamda H_2 gazının varlığını göstermesi bakımından yeterli bir cevap karakteristiğidir.



Şekil IV.26 Fe Katkılı SnO_2 filmin oda sıcaklığında H_2 gazına cevap karakteristiği

Filmin CO_2 gazının 5 farklı konsantrasyonuna (%10, %15, %20, %25 ve %30) duyarlılığının test edilmesinde elde edilen sonuçlar Şekil IV.27'deki grafikte gösterilmiştir. 10 dakika N_2 gazı ile yıkamadan sonra test odacığına CO_2 gazının ilk konsantrasyonu (%10) gönderildiğinde sensör akımı hızla artarak maksimum değerine ulaşmış ve daha sonra ortama CO_2 gazı verilmeye devam edildiği halde akım kendiliğinden bir miktar düşmüştür. Ortamda CO_2 gazının varlığı halinde akımdaki kendiliğinden düşüş hedef gazın (CO_2) diğer konsantrasyonlarında da gözlemlenmiştir.

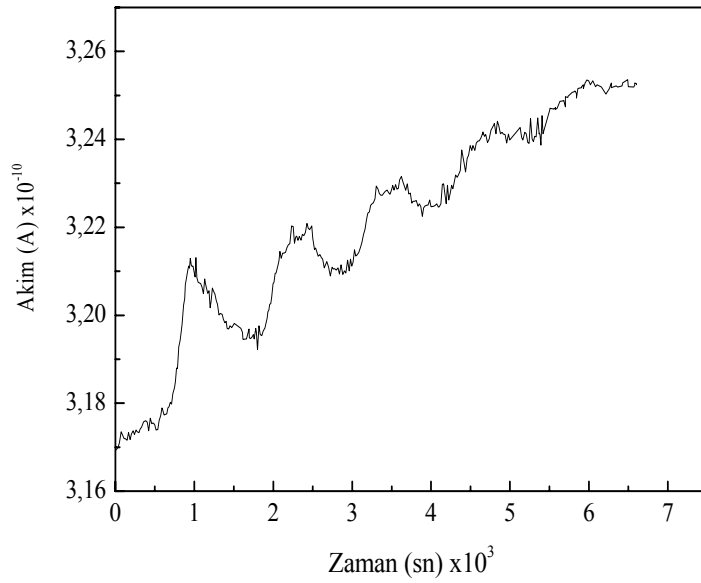
Bu ölçümlerde gözlemlenen diğer bir ilgi çekici durumda, sensör akımındaki değişim miktarının CO₂'nin en küçük konsantrasyonu için en büyük olmasıdır. CO₂ gazının daha yüksek konsantrasyonlarındaki akım artışı %10 konsantrasyondaki CO₂ nin neden olduğu akım artış seviyesine ulaşamamış ve ayrıca sensör, CO₂ nin %15, %20, %25 ve %30 konsantrasyonlarının hepsine aynı cevabı verdiği (akımdaki değişimlerin ilk konsantrasyon hariç tüm diğer konsantrasyonlar için aynı olduğu) görülmüştür. Ortamdan CO₂ gazının uzaklaştırılması esnasında yani yıkama aşamasında, ilk konsantrasyondan sonra sensör akımı başlangıç değerine geri dönememiştir. Ancak, CO₂ nin yüksek konsantrasyonları için yıkama aşamasındaki akım değerinin ilk konsantrasyon sonundaki akım değerine geri dönüşebilir olduğu görülmüştür.



Şekil IV.27 Fe Katkılı SnO₂ filmin oda sıcaklığında CO₂ gazına duyarlılığı

Filmin CO₂ gazına duyarlık ölçümlerinden elde edilen bulgulara benzer bir davranış CO gazına duyarlık ölçümlerinde de gözlemlenmiştir. Yani, Fe katkılı SnO₂ film en büyük duyarlılığı CO gazının en küçük konsantrasyonunda göstermiştir. Filmin CO gazının %10, %15, %20, %25 ve %30 konsantrasyonları için oda sıcaklığındaki duyarlılığı Şekil IV.28’de gösterilmiştir. Gerek CO₂ gerekse CO gazına duyarlılıkların test edilmesi esnasında gözlenen bu davranış sensörde, tamamen olmasa bile bir “zehirlenme”

etkisinin başladığının göstergesidir. Bu durum CO gazına duyarlık ölçümlerinde daha açık olarak görülmüştür (Şekil IV.28). Şekil'den görüleceği gibi sensör cevabı artan CO konsantrasyonu ile azalmakta ve belirli bir konsantrasyon değerinden sonra artık sensör CO gazına cevap vermemektedir. Yine bu ölçümlerde, sensör cevabının gerek düşük konsantrasyonlar gerekse yüksek konsantrasyonlar için geri dönüşebilir olmadığı görülmüştür. Sensörün geri dönüşebilme özelliğide tıpkı duyarlığı gibi artan CO konsantrasyonu ile kötüleşmektedir. Bu ölçümlerden elde edilen bulguların ışığında Fe katkılı filmin hem CO₂ gazının hemde CO gazının küçük konsantrasyonlarının algılanmasında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

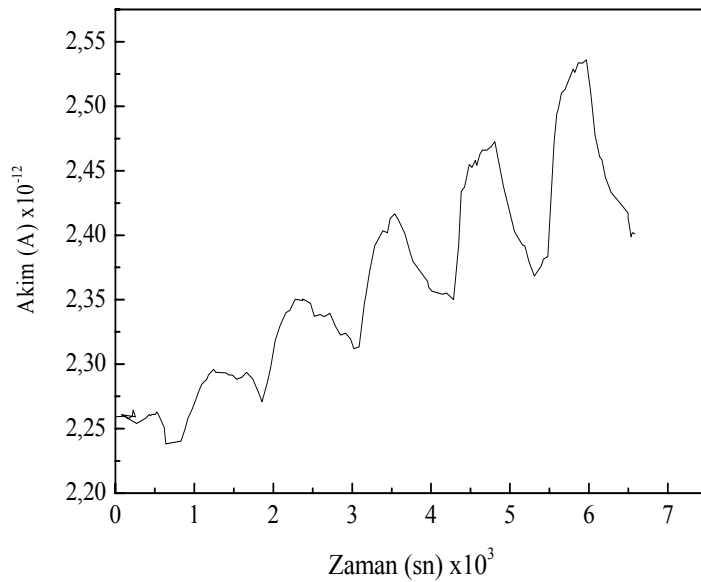


Şekil IV.28 Fe Katkılı SnO₂ filmin oda sıcaklığında CO gazına duyarlığı

Fe katkılı SnO₂ filmin uçucu organik buharlarına duyarlılıkları da sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Filmin oda sıcaklığında kloroform buharına karşı duyarlığı Şekil IV.29'da gösterilmiştir. Özellikle kloroform buharının yüksek konsantrasyonları için sensörün bulunduğu ortama kloroform buharı verilmeye başladıktan sonraki akımdaki artışın iki aşamadan oluştuğu görülmüştür. Sensör akımı önce hızlı bir şekilde artmakta daha sonra, akımın artış hızı nispeten yavaşlayarak bir doyum durumuna gitme eğilimi göstermektedir.

Yine kloroform buharının yüksek konsantrasyonları için, yıkama aşamasındaki akımdaki azalmanın da iki basamaktan oluştuğu görülmüştür. Yıkama aşamasında sensör akımı tam olarak başlangıç değerine dönememekte fakat, sensör cevabı ortamda kloroform buharının varlığını göstermesi bakımından yeterli bir cevaptır. Filmin toluen buharına duyarlılığının test edilmesinde de benzer davranışlar gözlemlenmiştir. Fe katkılı filmin gerek toluen gerekse kloroform duyarlılıklarının sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde sensör duyarlılığının, artan sıcaklıkla kötüleştiği görülmüştür.

Fe katkılı filmin hemen her sıcaklıkta uçucu organik buharlarına duyarlılığının CO ve CO₂ gazlarının duyarlılığından daha yüksek olduğu görülmüştür.

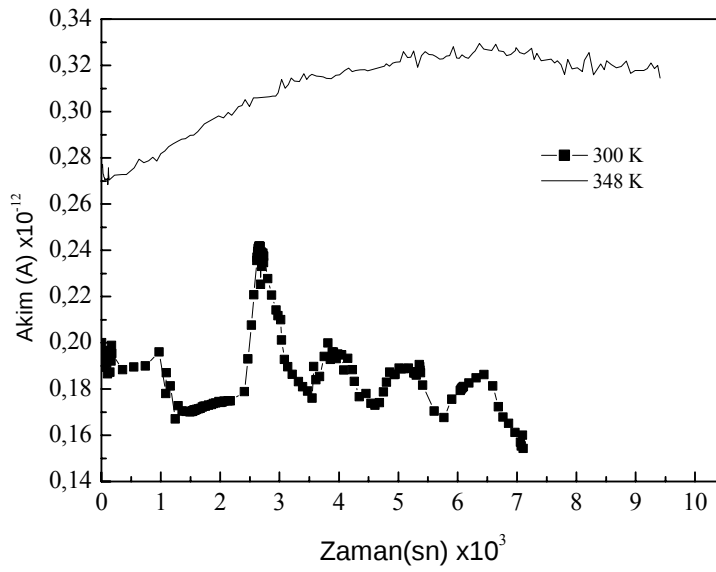


Şekil IV.29 Fe Katkılı SnO₂ Filmin oda sıcaklığında Kloroform buharına duyarlılığı

IV.3.3 Zn Katkılı SnO₂ Filmin Gaz Algılama Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Şekil IV.30 sıcaklığın, Zn katkılı filmin CO₂ gazına duyarlılığına etkisini göstermektedir. Oda sıcaklığında film CO₂ gazını çok hassas olmasa bile duyarken artan sıcaklıkla film aynı gaza duyarsız hale gelmiştir. Bu şekil sıcaklığın, filmin gaz algılama özellikleri üzerinde oldukça önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir. Zn katkılı filmin oda sıcaklığında CO₂ gazına cevap karakteristiği, Fe katkılı filmin CO₂

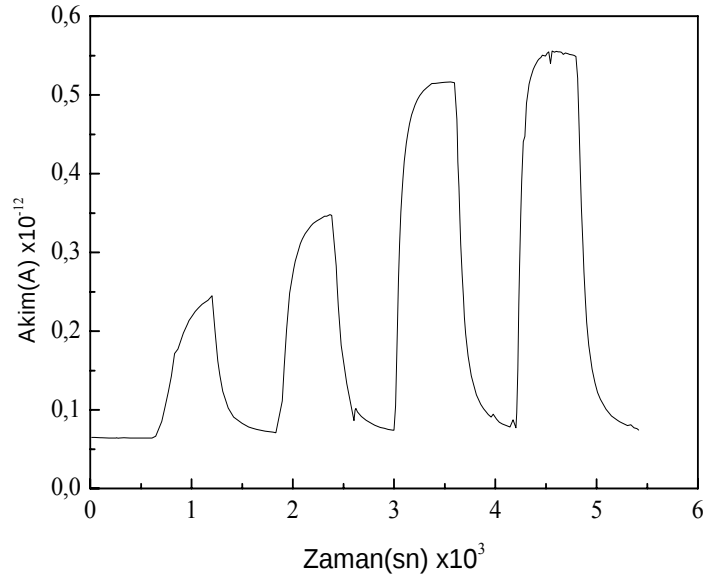
gazına duyarlılığına benzer şekilde, CO₂ nin düşük konsantrasyonu için artan konsantrasyonla azalmaktadır. Yine Fe katkılı filmin davranışına benzer olarak filmin CO₂ gazının yüksek konsantrasyonlarına hep aynı cevabı verdiği görülmüştür. Fe katkılı filminden farklı olarak, Zn katkılı filmin CO₂ nin en düşük konsantrasyonuna cevabı geri dönüşebilir bir cevaptır. Zn katkılı film oda sıcaklığında CO gazını duyarken artan sıcaklıklarda (323 K ve 348 K) CO gazının hiçbir konsantrasyonuna cevap vermediği görülmüştür.



Şekil IV.30 Zn Katkılı SnO₂ filmin farklı iki sıcaklıktaki (300 K ve 348 K) CO₂ gazının 5 farklı (%10, %15, %20, %25 ve %30) konsantrasyonuna duyarlılığı

Zn katkılı filmin farklı sıcaklıklarda kloroform ve tolüen buharlarına duyarlılıkları da test edilmiş ve oda sıcaklığında tolüen buharının 4 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı Şekil IV.31'de gösterilmiştir. Şekil IV.31'den görüleceği gibi Zn katkılı film oda sıcaklığında tolüen buharına oldukça duyarlıdır ve cevap karakteristiği ideal sensör cevabına yakın bir cevaptır. Sensör akımının N₂ ortamındaki değeri 7.1x10⁻¹³ A iken ortama %10 oranında tolüen buharı gönderildiğinde sensör akımı hızla 3.5x10⁻¹² A değerine çıkmıştır. Ortama tekrar N₂ gazı verildiğinde akım değeri hızla azalarak 10 dakikalık sürenin sonunda 7.4x10⁻¹³ değerine inmiştir. Buda göstermektedir ki sensör

oda sıcaklığında toluen buharına geri dönüşülebilir ve oldukça büyük oranda bir cevap vermektedir.



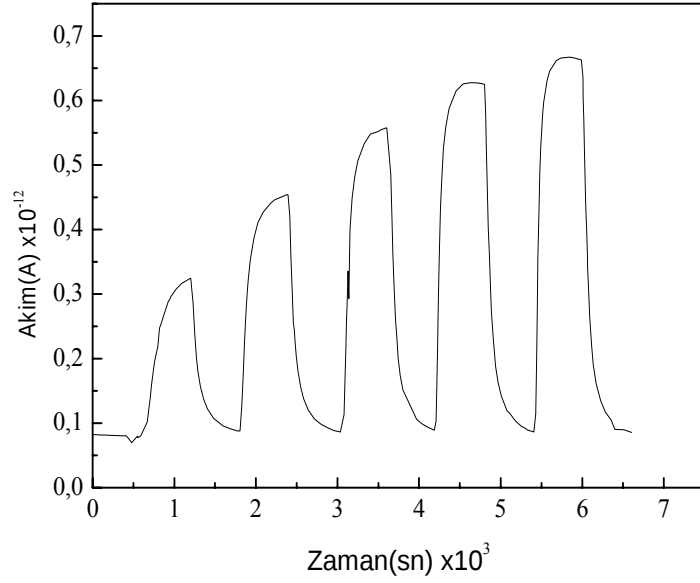
Şekil IV.31 Zn Katkılı SnO₂ filmin Oda sıcaklığında toluen buharının 4 farklı (%10, %15, %20, %30) konsantrasyonuna duyarlılığı

Zn katkılı filmin kloroform buharına duyarlılığının test edilmesinde de filmin, kloroform buharına da oldukça duyarlı olduğu görülmüştür. Sensörün oda sıcaklığında kloroform buharının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı Şekil IV.32’de gösterilmiştir. Şekil IV.32’de gösterildiği gibi sensörün kloroform buharına duyarlılığıda ideal sensör cevabına yakındır. Ayrıca sensörün, toluen ve kloroform buharlarının aynı konsantrasyonlarına verdiği cevabın farklı olduğu Şekil IV.31 ile Şekil IV.32’nin karşılaştırılmasından kolayca görülecektir.

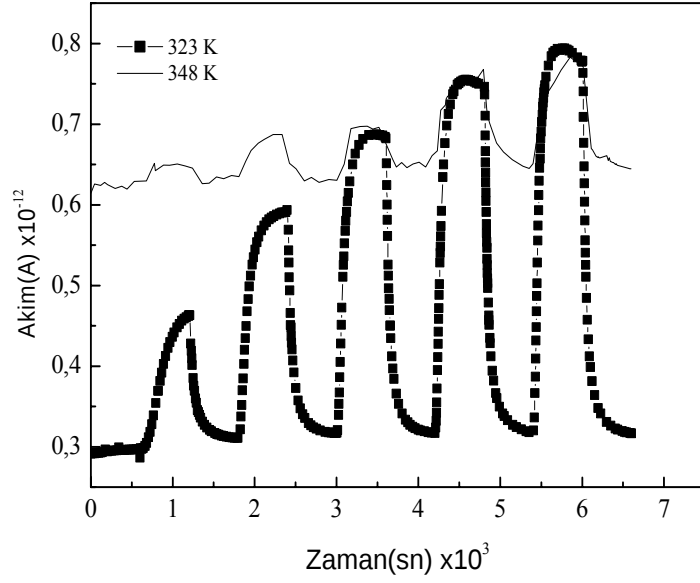
Şekil IV.33 yine aynı filmin 323 K ve 348 K sıcaklıklarında toluen buharının 5 farklı konsantrasyonu için cevap karakteristiğini göstermektedir. Şekil IV.33’den açıkça görülmektedir ki filmin toluen buharına duyarlılığı artan sıcaklıkla azalmaktadır. Sıcaklık sensörün geri dönüşüm özelliği üzerinde ciddi bir etki yapmazken duyarlılığını azaltmaktadır. Benzer davranışlar filmin, kloroform buharına duyarlılığının sıcaklığa

bağlı olarak incelenmesi durumunda da gözlemlenmiştir. Filmin kloroform buharına duyarlılığıda artan sıcaklıkla azalmaktadır.

Filmin CO ve CO₂ gazlarına duyarlılıkları ile uçucu organik buharlarına duyarlılıklarının karşılaştırılmasında ise filmin hemen her sıcaklıkta uçucu organik buharlarına duyarlılığının daha büyük olduğu görülmüştür.



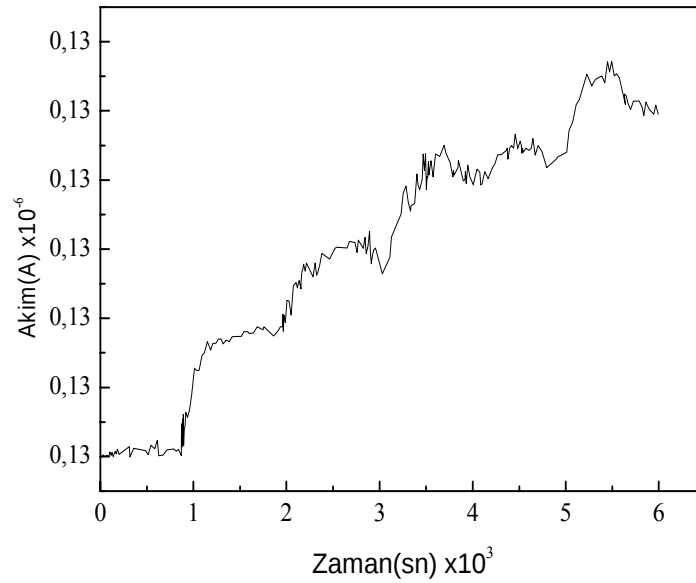
Şekil IV.32 Zn Katkılı SnO₂ filmin oda sıcaklığında kloroform buharının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı



Şekil IV.33 Zn Katkılı SnO₂ filmin 323 K ve 348 K sıcaklıklarında toluen buharının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı

IV.3.4 Cr Katkılı SnO₂ Filmin Gaz Algılama Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Cr katkısının SnO₂ filmin oda sıcaklığındaki CO₂ gazına duyarlılığına etkisi Şekil IV.34’de gösterilmiştir. Şekilden anlaşılabileceği gibi sensörün bulunduğu ortama CO₂ gazının verilmesiyle sensör akımında bir artış olmaktadır. Ancak gerek akımdaki artışın çok küçük olması gerekse CO₂ gazı kesildikten sonra sensör akımının başlangıç değerine dönememesi sensör cevabının bir sensörden ziyade bir gösterge olabileceğini andırmaktadır.

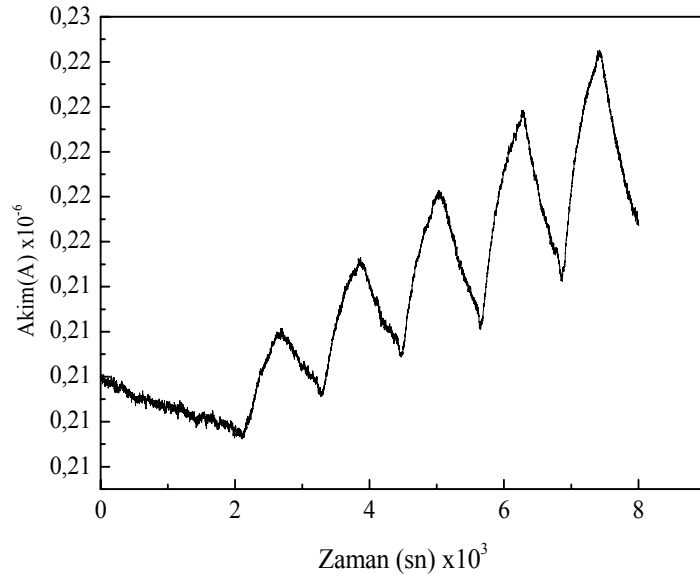


Şekil IV.34 Cr Katkılı SnO₂ filmin oda sıcaklığında CO₂ gazının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı

Ayrıca, sensörün duyarlılığında artan CO₂ gazı konsantrasyonu ile azaldığı görülmektedir. Bu CO₂ gazının Cr katkılı SnO₂ filmde zehirlenme oluşturduğunun göstergesidir.

Filmin CO₂ duyarlılığının sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde duyarlılığın, artan sıcaklıkla kötüleştiği görülmüştür. Filmin CO gazına duyarlılığının incelenmesinde de benzer sensör karakteristikleri elde edilmiştir.

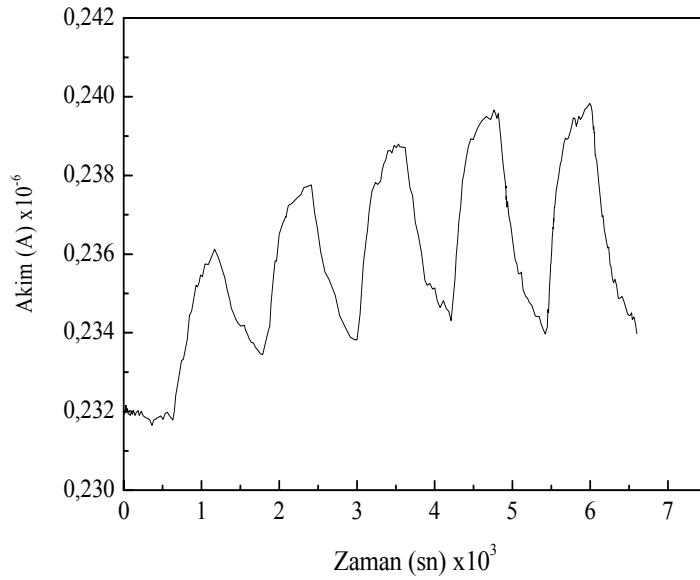
Cr katkılı SnO₂ filmin uçucu organik buharlarına duyarlılığının test edilmesinde ise aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur. Cr katkılı filmin oda sıcaklığında toluene buharının 5 farklı konsntrasyonuna duyarlılığı Şekil IV.34’de gösterilmiştir.



Şekil IV.35 Cr Katkılı SnO₂ filmin oda sıcaklığında toluen buharının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı

Cr katkılı film, CO ve CO₂ gazlarına yok denilecek kadar küçük cevaplar verirken Şekil IV.34'den de görüleceği gibi toluen buharına karşı oldukça duyarlıdır. Sensör toluen buharına maruz bırakılmadan önce oldukça uzun bir süre N₂ gazı ile yıkanmasına rağmen sensör akımının, bir denge değerine ulaşmadığı ve sürekli olarak azalmaya devam ettiği gözlemlenmiştir. Ortama toluen buharı verilmeye başlandığında sensör akımındaki azalma artışa dönüşmüş ve akım hızla artmaya başlamıştır. Sensör 10 dakika boyunca toluen buharına tutulup toluen akışı kesildiğinde ise akım tekrar azalmaya başlamış fakat 10 dakikalık bu yıkama periyodunda sensör akımı başlangıç değerine dönememiştir. Toluen gazının bir başka konsantrasyonuna tutulan sensörde, akım bu kez tekrar artışa geçmiş ve ilk konsantrasyon sonundaki değerden daha büyük değerlere ulaşmıştır. Buda göstermektedirki sensör, ortamdaki toluen buharının varlığını takip edebilmektedir. Sıcaklığın filmin toluen duyarlılığına etkisinin test edilmesinde sıcaklığın duyarlık üzerinde fazlaca bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Şöyleki; oda sıcaklığında %15 toluen filmin iletkenliğinde 1.02 kat artışa neden olurken aynı konsantrasyondaki toluen 348 K sıcaklığında 1.03 kat artışa neden olmuştur. Aynı

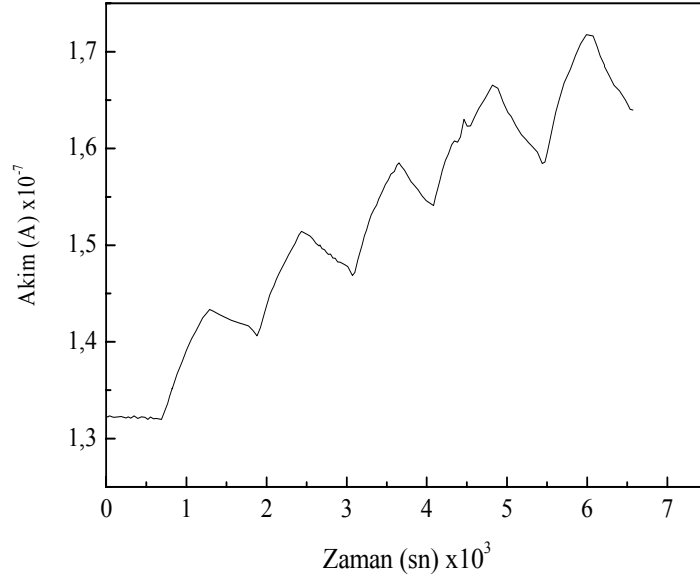
filmin 348 K sıcaklığında aynı konsantrasyonlardaki toluen buharına maruz bırakılması durumundaki sensör karakteristiği Şekil IV.35’de gösterilmiştir.



Şekil IV.36 Cr Katkılı SnO₂ filmin 348 K sıcaklığında toluen buharının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı

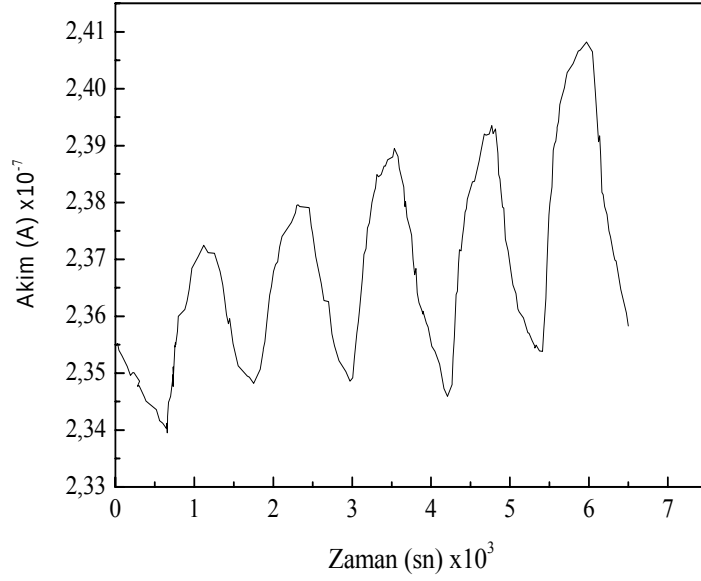
Yukarıda bahsedildiği gibi sıcaklık filmin toluen duyarlılığını fazla etkilememesine rağmen sensörün geri dönüşüm özelliğini bir miktar iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

Cr katkılı filmin kloroform buharına duyarlılığının test edilmesinde filmin kloroform duyarlılığının toluen duyarlılığından daha iyi olduğu görülmüştür. Örneğin, oda sıcaklığında %15 toluen sensör iletkenliğinde 1.02 kat artış oluştururken aynı konsantrasyondaki kloroform 1.07 kat artışa neden olmuştur. Şekil IV.36 filmin oda sıcaklığında kloroform buharının farklı konsantrasyonları için duyarlılığını göstermektedir. Filmin kloroform duyarlılığı toluene göre çok az da olsa iyi olmasına karşın kloroform durumunda sensörün geri dönüşümünün oldukça kötüleştiği görülmüştür.



Şekil IV.37 Cr Katkılı SnO₂ filmin oda sıcaklığında kloroform buharının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı

Cr katkılı filmde sıcaklığın, kloroform algılama özelliğine etkisinin incelenmesinde ise artan sıcaklıkla filmin kloroform duyarlılığının değişmediği görülmüştür. Şekil IV.37 Cr katkılı filmin 348 K sıcaklığındaki kloroform duyarlılığını göstermektedir. Şekil IV.36 ile Şekil IV.37 nin karşılaştırılmasından hemen görüleceği gibi artan sıcaklıkla sensörün geri dönüşebilme özelliği oldukça iyileşmiştir.



Şekil IV.38 Cr Katkılı SnO₂ filmin 348 K sıcaklığında kloroform buharının 5 farklı konsantrasyonuna duyarlılığı

Cr katkılı filmin CO ve CO₂ gazlarını algılama özellikleri ile kloroform ve toluen gibi uçucu organik buharlarını algılama özelliklerinin karşılaştırılmasında; filmin her sıcaklık değerindeki uçucu organiklere duyarlılığının daha iyi olduğu görülmüştür.

Cd katkılı filmin gerek CO ve CO₂ gibi gazlarla uçucu organik buharlarına duyarlılıklarının sıcaklığa bağlı olarak test edilmesinde; Cd katkılı filmin hiçbir sıcaklık değerinde hiçbir gaza duyarlık göstermediği gözlemlenmiştir.

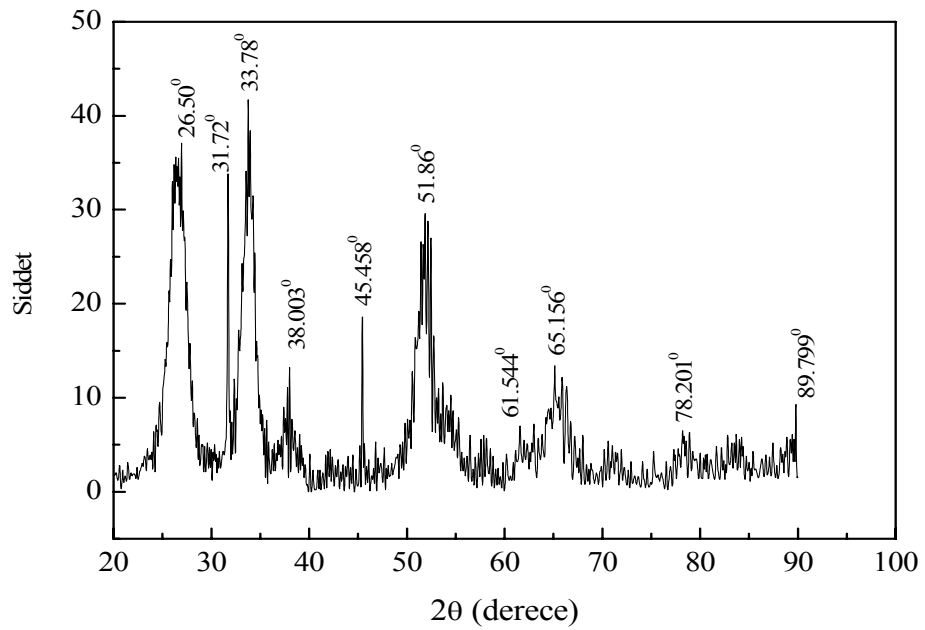
IV.4 KATKILI VE KATKISIZ NANO APÇACIKLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNDEN ELDE EDİLEN BULGULAR

Gerek katkılı gerekse katksız SnO₂ nano parçacıkların kristal yapılarıyla örgü parametrelerinin ve nano boyutlarının belirlenmesi son derece önemlidir.

IV.4.1 Katkısız SnO₂ Nano Parçacıklarının XRD SEM ve Edax

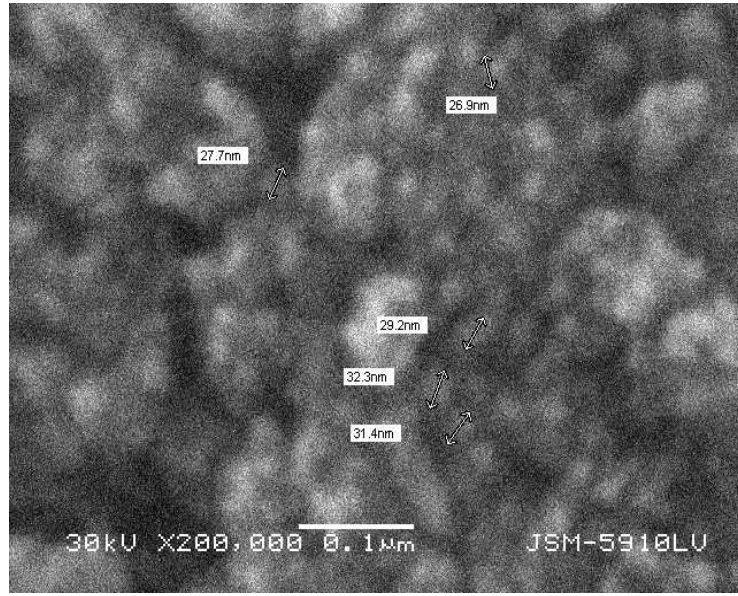
Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Hazırlanan katkısız SnO₂ nano parçacıkların 20° ile 90° arasında taranarak elde edilen XRD spektrumları Şekil IV.38 de gösterilmiştir. Şekildende görülebileceği gibi örneğe ait on tane pik olduğu görülmektedir. Bu piklerin literatürdeki SnO₂ teorik spektrumlarıyla karşılaştırılmasında elde edilen nano parçacıkların, cassiterite SnO₂ olduğu görülmüştür.

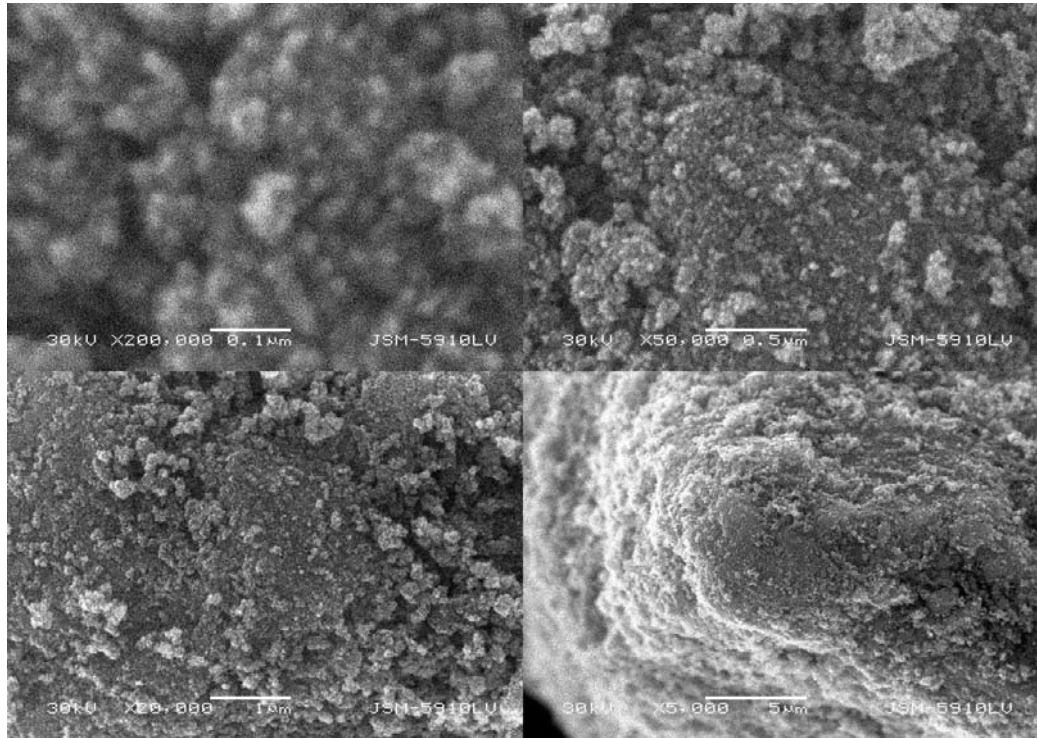


Şekil IV.39 Katkısız SnO₂ nano parçacıklarının XRD spektrumu

Katkısız SnO₂ nano parçacıkların farklı oranlardaki büyütmelelerde alınan SEM görüntüleri Şekil IV.39 da gösterilmiştir. Şekil IV.39.(a) da 200,000 büyütmedeki görüntüsünde görüldüğü gibi küre şeklinde görünen parçacıkların çaplarının 25-30 nm arasında olduğu görülmektedir. Şekil IV.39.(b) de ise 4 farklı büyütmedeki görüntüleri gösterilmektedir.



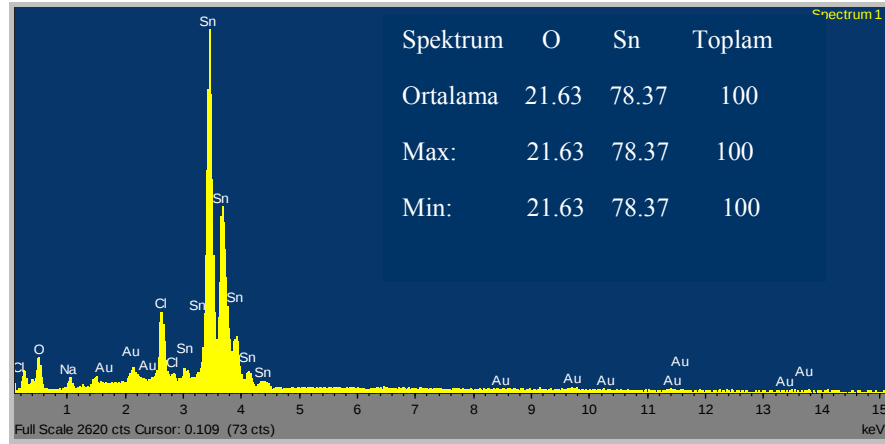
a.)



b.)

Şekil IV.40 Katkısız SnO₂ nano parçacıkların **a.)** 200 000 **b)** 200 000, 50 000, 20 000, 5000 farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri

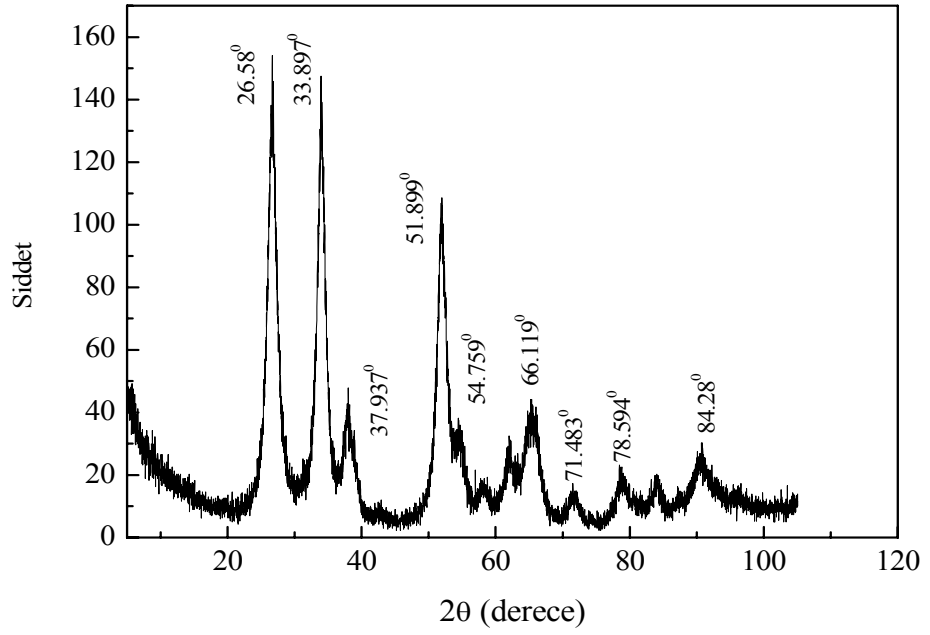
Katkısız SnO₂ nano parçacıklarına ait EDAX sonucu Şekil IV.40 da verilmiştir. Şekildende görüldüğü gibi hazırlanan nano parçacıkların Sn ve O elementlerinden oluştuğu görülmüştür. EDAX spektrumunda görülen Au pikleri, hazırlanan nano parçacıkların elektrik yüklenmesi etkisini kaldırmak için kaplanan kaplama malzemesine aittir.



Şekil IV.41 Katkısız SnO₂ nano parçacıkların EDAX sonucu

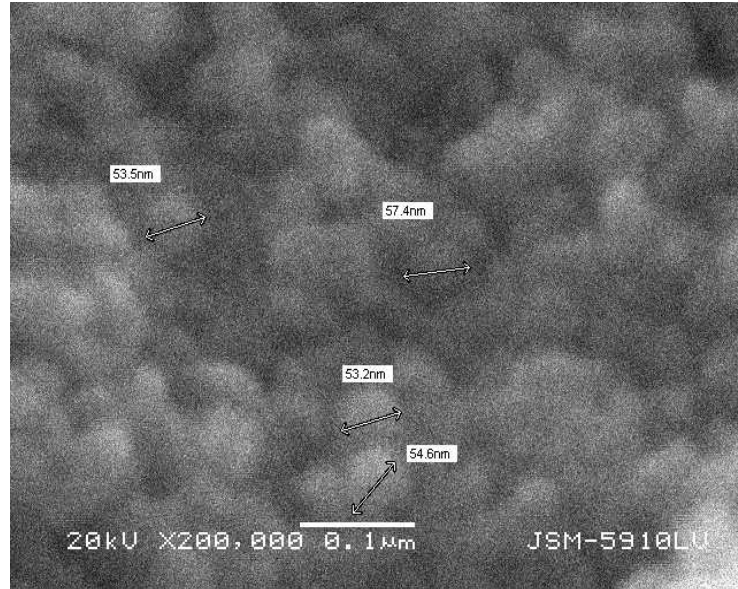
IV.4.2 Fe Katkılı SnO₂ Nano Parçacıklarının XRD SEM ve Edax Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Hazırlanan Fe katkılı SnO₂ nano parçacıkların 5° ile 105° arasında taranan XRD spektrumları Şekil IV.41 de gösterilmiştir. Şekildende görülebileceği gibi katkı maddesi örneğin kristal yapısında farklılıkların oluşmasına neden olduğu görülmüştür. Fe katkılanmasıyla, katkısız SnO₂'de 31.72° ve 45.458° deki piklerin kaybolduğu ayrıca Fe katkılanmasıyla bazı piklerin yüksek derecelere doğru kaydığı görülmüştür.



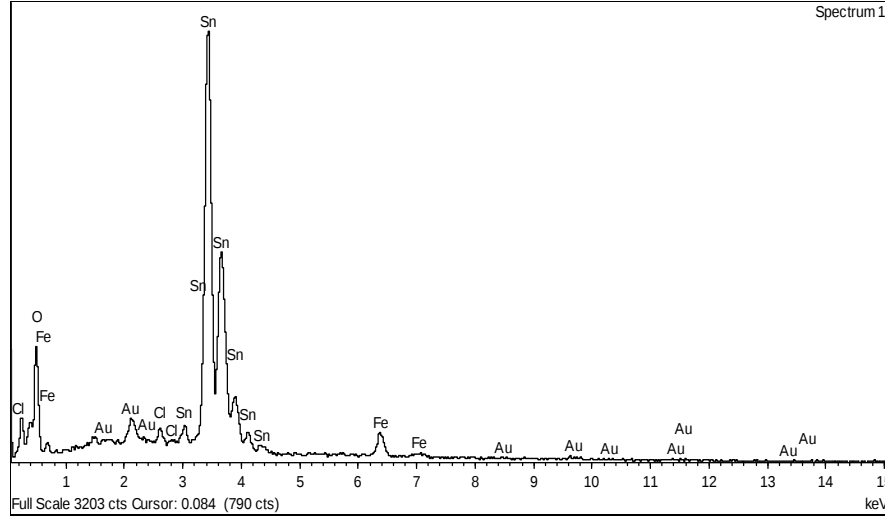
Şekil IV.42 Fe katkılı SnO₂ nano parçacıklarının XRD spektrumu.

Fe katkılı SnO₂ nano parçacıkların farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri Şekil IV.42 da gösterilmiştir.



Şekil IV.43 Fe katkılı SnO₂ nano parçacıkların SEM Görüntüleri

Katkısız ve Fe katkılı nano parçacıkların boyutlarının karşılaştırılmasından görülmüştür ki; Fe katkısı nanoparçacıkların boyutlarında bir büyümeye neden olmuştur. Fe katkılı SnO₂ nano parçacıkların boyutlarının 50 nm civarında olduğu görülmüştür.



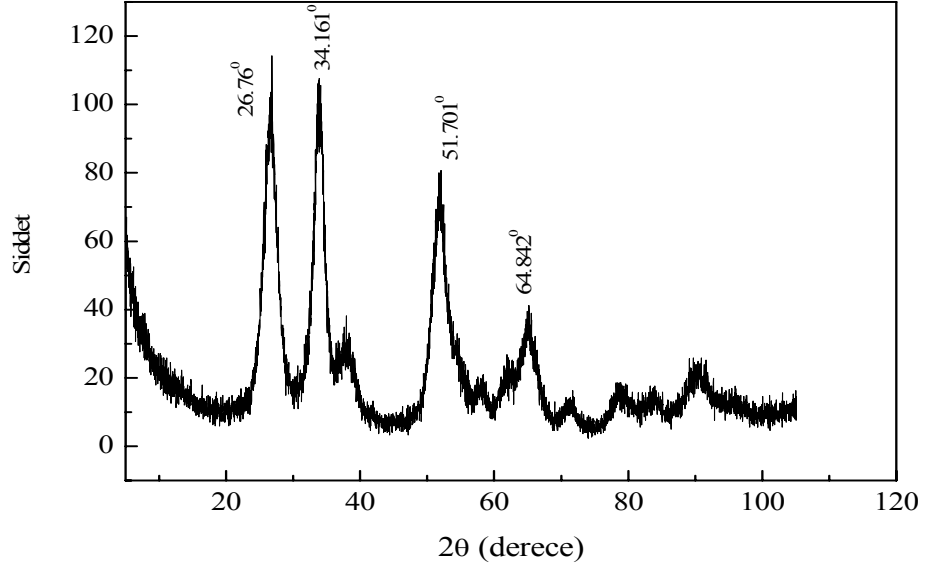
Şekil IV.44 Fe katkılı nano parçacıkların EDAX sonuçları

Fe katkılı SnO₂ nano parçacıkların EDAX sonucu Şekil IV.43 da verilmiştir. Şekil IV. 43’den görüleceği gibi Fe katkılı nano parçacıkların Sn, Fe ve O elementlerinden oluştuğu görülmüştür. EDAX spektrumunda görülen Au pikleri, hazırlanan nano parçacıkların elektrik yüklenmesi etkisini kaldırmak için kaplanan kaplama malzemesine aittir. Yine EDAX sonuçlarında görülen Cl elementine ait piklerde nanoparçacıkların hazırlanması esnasında kullanılan çözücülerden kaynaklanmaktadır.

IV.4.3 Cd Katkılı SnO₂ Nano Parçacıklarının XRD SEM ve Edax Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Hazırlanan diğer bir malzeme olan Cd katkılı nano parçacıklarda da kristalografik ve morfolojik analizler yapılmıştır. Cd katkılı SnO₂ nano parçacıkların 5° ile 105° arasında elde edilen XRD spektrumu Şekil IV.44’de gösterilmiştir. Bu numunede de Cd katkısı ile kristalografide bazı değişikliklerin oluştuğu görülmüştür. Katkısız SnO₂’de 31.72° , 45.458°, ve 78.596° larde gözlenen piklerin kaybolduğu görülmüştür. Elde edilen XRD spektrumlarının analizinden 26.7° deki pikin (110) cassiterite SnO₂’nin, 34.161°deki pikin (101) cassiterite SnO₂’nin ve 51.7° deki pikin (211) cassiterite

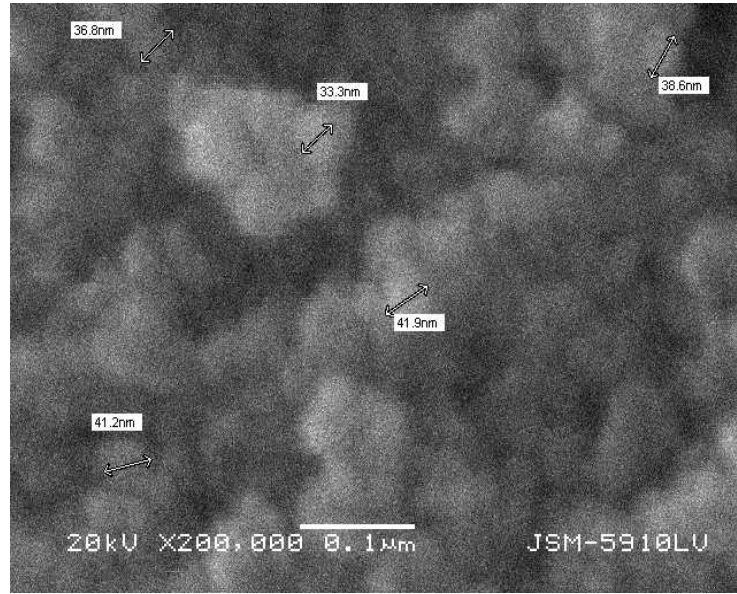
SnO₂'nin, 64.842° deki pikinde (211) cassiterite SnO₂'nin varlığını gösterdiği anlaşılmıştır.



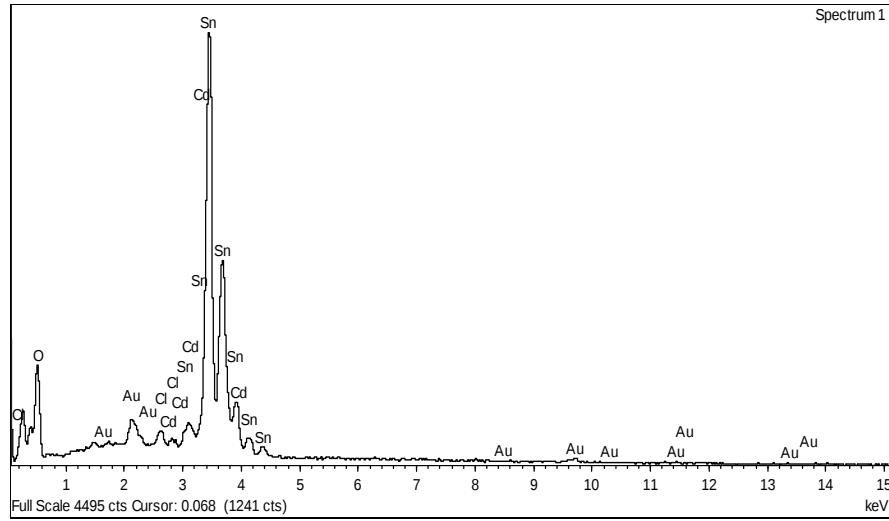
Şekil IV.45 Cd katkılı SnO₂'nin XRD spektrumu

Cd katkılı SnO₂ parçacıklarda alınan SEM görüntüleri Şekil IV.45'de gösterilmiştir. SEM görüntüleri, Cd katkılamanında Fe katkılama kadar olmasada parçacık boyutlarında bir büyümeye neden olduğunu göstermiştir. Cd katkılama durumunda parçacıkların boyutlarının 33 nm ile 42 nm arasında değiştiği görülmüştür.

Cd katkılı SnO₂ nano parçacıkların EDAX sonucu Şekil IV.46 da verilmiştir. Şekil IV. 46'dan görüleceği gibi Cd katkılı nano parçacıkların Sn, Cd ve O elementlerinden oluştuğu görülmüştür. EDAX spektrumunda görülen Au pikleri, hazırlanan nano parçacıkların elektrik yüklenmesi etkisini kaldırmak için kaplanan kaplama malzemesine aittir. Yine EDAX sonuçlarında görülen Cl elementine ait piklerde nanoparçacıkların hazırlanması esnasında kullanılan çözücülerden kaynaklanmaktadır



Şekil IV.46 Cd katkılı SnO_2 nin 200 000 büyütmedeki SEM görüntüsü

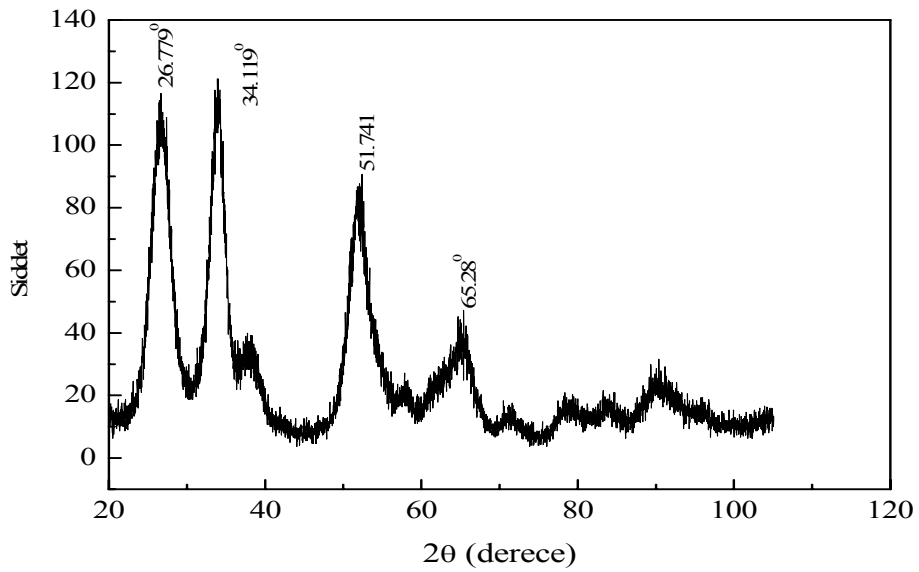


Şekil IV.47 Cd katkılı SnO_2 nin EDAX sonuçları

IV.4.4 Zn Katkılı SnO_2 Nano Parçacıklarının XRD SEM ve EDAX Ölçümlerinden Elde Edilen Bulgular

Zn katkılı SnO_2 nano parçacıkların XRD incelemelerinden elde edilen spektrum Şekil IV.47’de gösterilmiştir. Zn katkılı SnO_2 ’nin XRD sonuçları ile katkısız SnO_2 ’nin

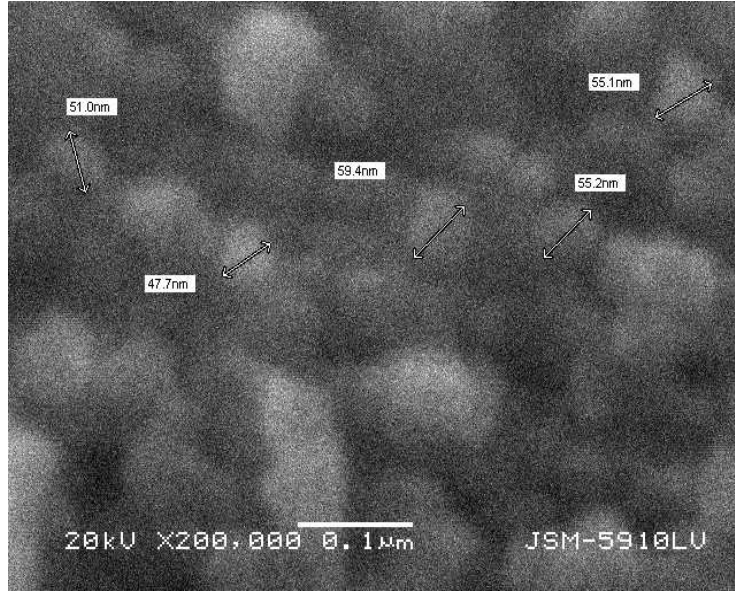
XRD sonuçlarının karşılaştırılmasında; Zn katkılama ile katkısız malzemede gözlemlenen bazı piklerin yok olduğu görülmüştür (katkısız SnO_2 'de 31.72° , 45.458° , ve 78.596° larde gözlenen piklerin kaybolduğu görülmüştür). Elde edilen XRD spektrumlarının analizinden 26.779° deki pikin (110) cassiterite SnO_2 'nin, 34.119° deki pikin (101) cassiterite SnO_2 'nin ve 51.741° deki pikin de (211) cassiterite SnO_2 'nin varlığından kaynaklandığı anlaşılmıştır.



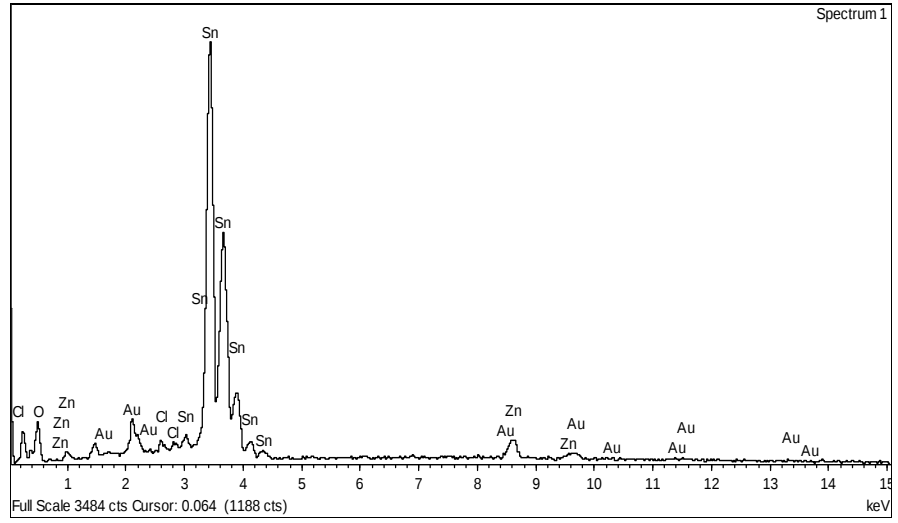
Şekil IV.48 Zn katkılı SnO_2 nin XRD Spektrumu

Zn katkılı SnO_2 parçacıklarda alınan SEM görüntüleri Şekil IV.48' de gösterilmiştir. SEM görüntüleri, Zn katkılamanında parçacık boyutlarında bir büyümeye neden olduğunu göstermiştir. Zn katkılama durumunda parçacıkların boyutlarının 47 nm ile 60 nm arasında değiştiği görülmüştür.

Cd katkılı SnO_2 nano parçacıkların EDAX sonucu Şekil IV.49 da verilmiştir. Şekil IV. 49'dan görüleceği gibi Zn katkılı nano parçacıkların Sn, Zn ve O elementlerinden oluştuğu görülmüştür. EDAX spektrumunda görülen Au pikleri, hazırlanan nano parçacıkların elektrik yüklenmesi etkisini kaldırmak için kaplanan kaplama malzemesine aittir. Yine EDAX sonuçlarında görülen Cl elementine ait piklerde nanoparçacıkların hazırlanması esnasında kullanılan çözücülerden kaynaklanmaktadır.



Şekil IV.49 Zn katkılı SnO₂'nin 200 000 büyütme durumunda SEM görüntüsü

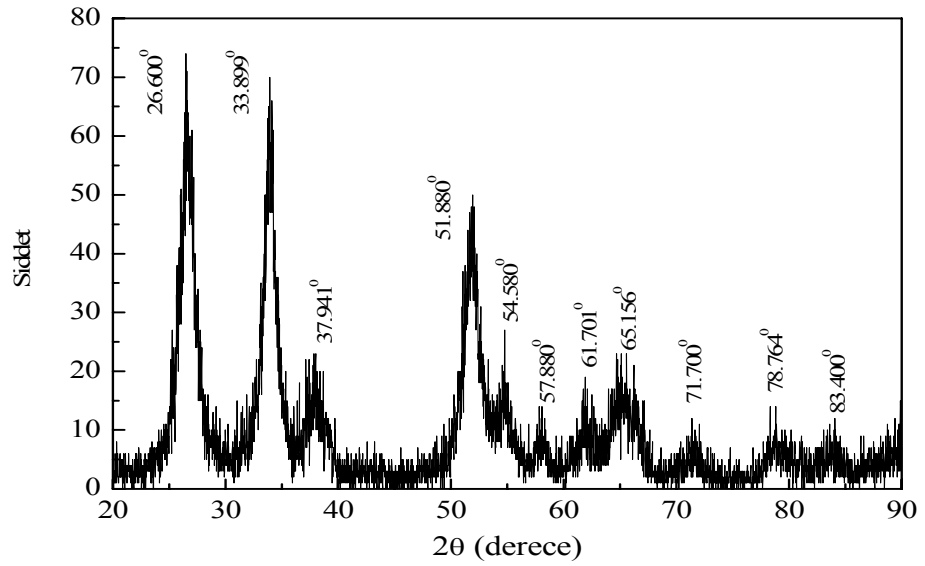


Şekil IV. 50 Zn katkılı SnO₂'de EDAX sonuçları.

IV.4.5 Cr Katkılı SnO₂ Nano Parçacıklarının XRD SEM ve Edax

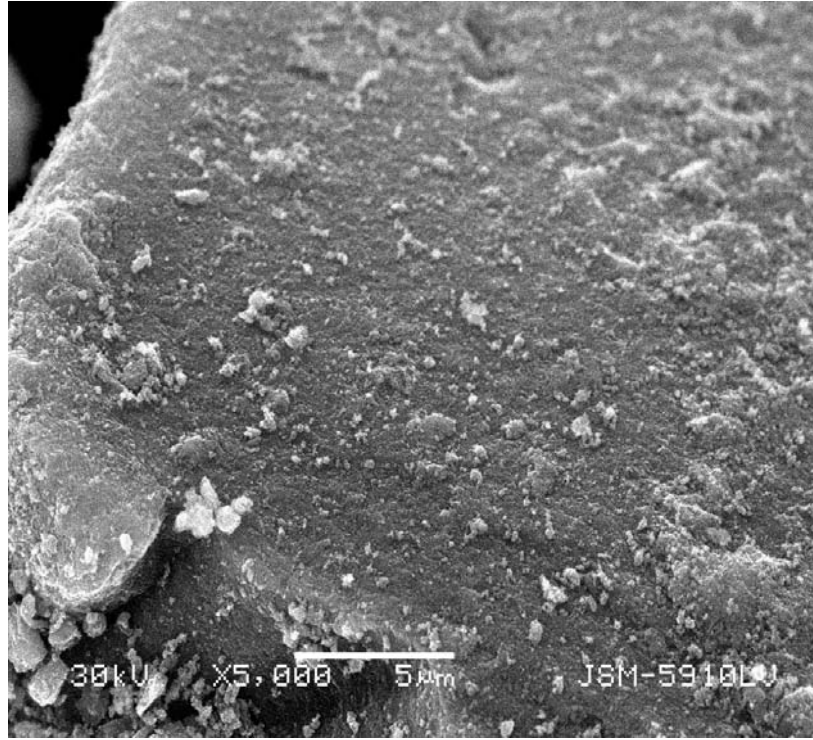
Ölümlelerinden Elde Edilen Bulgular

Hazırlanan Cr katkılı SnO₂ nano parçacıkların 5° ile 105° arasında taranan XRD incelemelerinden elde edilen spektrum Şekil IV.50’de gösterilmiştir. Cr katkılı SnO₂’nin XRD sonuçlarında, yine diğerkatkılı malzemelerde görüldüğü gibi katkısız SnO₂’de görülen bazı piklerin kaybolmasına neden olduğı görülmüştür.

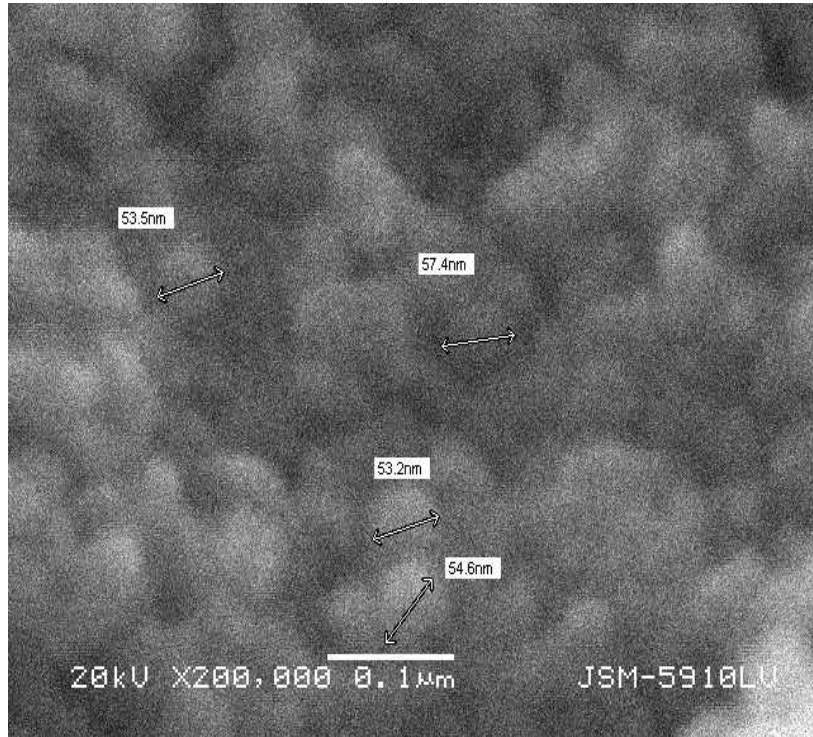


Şekil IV.51 Cr katkılı SnO₂ nin XRD Spektrumu

Cr katkılı SnO₂ parçacıklarda 5 000 ve 200 000 büyütme altında alınan SEM görüntüleri Şekil IV.51 a ve b’de gösterilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinin incelenmesinden açıkca görüleceğı gibi, Cr katkılı malzemede de parçacık boyutlarında bir büyüme olmuştur. Cr katkılı SnO₂’de parçacık boyutlarının 48 nm ile 55 nm arasında değıştiğı görülmüştür.



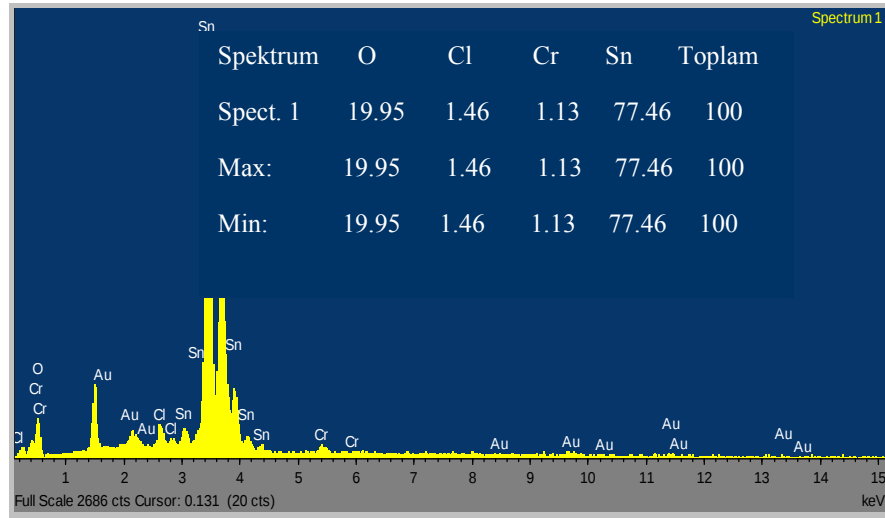
a.)



b.)

Şekil IV.52 Cr katkılı SnO₂'nin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri

Cr katkılı SnO₂ nano parçacıkların EDAX sonucu Şekil IV.52deki gibidir. Gerek Şekil IV. 52'nin gerekse ilgili Tablo'nun incelenmesinden görüleceği Cr katkılı nano parçacıkların, Sn, Cr ve O elementlerinden oluştuğu görülmüştür. EDAX spektrumunda görülen Au pikleri, hazırlanan nano parçacıkların elektrik yüklenmesi etkisini kaldırmak için kaplanan kaplama malzemesine aittir. Yine EDAX sonuçlarında görülen Cl elementine ait piklerde nanoparçacıkların hazırlanması esnasında kullanılan çözücülerden kaynaklanmaktadır.



Şekil IV.53 Cr katkılı SnO₂'nin EDAX sonuçları

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında, katkısız ve dört farklı malzeme (Fe, Cd, Zn ve Cr) ile katkılanmış SnO_2 ince filmler ve nano metre boyutlarındaki parçacıklar elde edilmiştir. Katkılı ve katkısız SnO_2 filmler elektriksel karakterizasyon ve gaz algılama özelliklerinin belirlenebilmesi için inter dijital elektrot yapıları üzerine spin kaplama yöntemiyle oluşturulmuştur. Nano parçacıklar ise çöktürme yöntemiyle oluşturulmuştur. Elde edilen nano parçacıkların yapısal (XRD ile) ve boyut analizleri (SEM görüntüleri alınmak suretiyle) yapılmıştır. Daha sonra, elde edilen ince filmlerin dc ve ac elektriksel özellikleri sıcaklığa bağlı olarak belirlenmiş ve yine bu filmlerin CO, CO_2 , H_2 gibi gazlarla kloroform ve toluen gibi uçucu organik bileşiklerine duyarlılıkları sıcaklığa ve gaz konsantrasyona bağlı olarak belirlenmiştir. Yapılan bu analiz ve ölçümler sonucunda aşağıdaki neticelere varılmıştır:

1. Elde edilen nano parçacıkların 20° ile 90° arasında taranarak elde edilen XRD spektrumlarının literatürdeki spektrumlarla karşılaştırılmasında elde edilen nano parçacıkların, cassiterite SnO_2 olduğu görülmüştür.

2. Hazırlanan nano parçacıkların SEM görüntülerinden, katkılamanın SnO_2 nano parçacıkların boyutlarında bir büyümeye neden olduğu bulunmuştur. Parçacık boyutlarındaki büyümenin en çok Zn katkılı SnO_2 'de olduğu bulunmuştur.

3. Hazırlanan katkılı ve katkısız SnO_2 filmlerin değişik sıcaklıklarda ölçülen I-V karakteristiklerinde katkı türünün ve sıcaklığın etkisi çok açık bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Özellikle Cd ve Zn katkılamanın I-V karakteristiklerinde daha etkili olduğu görülmüştür. Zn katkılama, filmin özellikle düşük sıcaklık I-V karakteristiklerinde oldukça geniş histeresiz etkisine neden olurken Cd katkılama I-V karakteristiklerinin bir doğrultucu karakterine dönüşmesine neden olmuştur. Zn katkılama durumunda I-V karakteristiklerinde gözlenen histeresiz etkisi Zn atomlarının SnO_2 'nin band aralığında derin tuzak seviyeleri oluşturması ile açıklanmıştır. Cd katkılama durumunda gözlenen doğrultucu karakteri ise, CdO ile SnO_2 arasında bir Schottky engelinin oluşmasından kaynaklanıyor olabilir.

4. Katkılı ve katkısız SnO₂ ince filmlerin dc iletkenliklerinin katkı türüne bağlılığının incelenmesinde; SnO₂ ince filmlerin dc elektriksel iletkenliklerinin katkılama ile büyük oranda azaldığı bulunmuştur. Literatürde, Jain K. et all. [47], Al ve Ni katkılamanın SnO₂'nin direncini artırdığını rapor eden çalışmalar vardır. Katkılama ile SnO₂ filmlerin dc iletkenliklerindeki azalma, katkılanan malzemelerin Sn⁺⁴ sitelerinin yerine geçmesi dolayısıyla taşıyıcı konsantrasyonunda bir azalma buda, grain sınırlarındaki potansiyelde bir artış ve dolayısıyla iletkenlikte bir azalma demektir. Katkılı ve katkısız SnO₂ ince filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılıklarının incelenmesinde, ln dc iletkenlik-1/T grafiklerinin katkı türüne oldukça bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Katkısız SnO₂ film için bu grafik her birinin eğimleri farklı 3 doğrusal bölgeden oluşurken, Fe katkılı filmde bu bölgelerin sayısının 2 ye indiği, Zn ve Cr katkılı filmlerde ise tek bölgeye indiği görülmüştür. Cd katkılı filmin davranışının ise tamamen farklı olduğu görülmüştür. Cd katkılı filmde I-V karakteristiklerinin doğrusal olmayıp bir doğrultucu karakterinde olduğu görülmüştür. Katkısız SnO₂ filmin ln dc iletkenlik-1/T grafiğinde gözlenen bu farklı doğrusal bölgelerin varlığı şöyle açıklanabilir: İletkenliğin sıcaklıkla daha hızlı arttığı düşük sıcaklık bölgesindeki doğrusal kısmın (I. Bölge), film yüzeyinde adsorplanmış olan gaz molekülerinin özellikle O₂ moleküllerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Yüzeyde adsorplanmış olan O₂ molekülleri filmin iletkenliğinde bir artış oluşturmakta dolayısıyla iletkenlik sıcaklıkla daha hızlı artmaktadır. İletkenliğin sıcaklıkla nispeten daha yavaş arttığı II. Bölge de ise, yüzeyde adsorplanmış gaz molekülleri artan sıcaklıkla yüzeyden atılmaya başlamakta dolayısıyla iletkenlikte artan sıcaklıkla daha yavaş bir artış olmaktadır. İletkenlikteki artışın tekrar hızlandığı III. Bölge ise, adsorplanmış O₂ moleküllerinin tamamen atıldığı (desorption) dolayısıyla malzemenin gerçek saf iletkenliğinin görüldüğü bölgedir. Katkılamayla bu bölgelerin sayısındaki azalma ve tek bölgeye dönüşme ise, katkı malzemelerinin film yüzeyindeki O₂ adsorpsiyon merkezlerine yerleşmeleri dolayısıyla yüzeyde daha az sayıda (Fe katkılama durumunda) veya hiç (Cr ve Zn katkılama durumunda) O₂ molekülünün adsorplanmamasına bağlanabilir.

5. Filmlerin ac elektriksel iletkenliklerinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde filmlerin, ac elektriksel özelliklerinin frekansla katkı türüne bağlı olarak farklı davranışlar gösterdiği bulunmuştur. Örneğin katkısız SnO₂ filmde düşük sıcaklıklarda ve frekanslarda ac iletkenlik nerdeyse frekanstan bağımsız iken yüksek frekanslarda kuvvetle frekansa bağımlı hale gelmektedir. Yüksek

sıcaklıklarda ise tüm frekans aralığı için iletkenlik nerdeyse tamamen frekanstan bağımsızdır. Fe katkılılamayla özellikle yüksek sıcaklıklardaki ac iletkenlik davranışının büyük oranda değiştiği (SnO_2 'nin aksine) ve kuvvetle frekansa bağlı hale geldiği görülmüştür. Diğer yandan, Cd katkılı filmin ac iletkenliğinin frekansa bağlılığının incelenmesinde genel olarak üç farklı frekans bölgesi gözlemlenmiştir. Bu bölgelerden düşük frekans bölgesinde ac iletkenlik artan frekansla yavaşta olsa bir miktar artarken ara frekans bölgesinde iletkenlik frekansla daha hızlı artmaya başlamakta ve üçüncü bölge olan yüksek frekans bölgesinde iletkenlikteki artış tekrar yavaşlamaktadır.

Özetle, SnO_2 filmlerde ac yük iletim mekanizmasının sıcaklık ve katkılama ile değiştiği sonucuna varılmıştır. Katkısız SnO_2 filmde, düşük sıcaklık ve düşük frekans bölgesinde ac iletim kuvantum mekaniksel tünelleme yoluyla gerçekleşirken yüksek frekanslarda bağlaşımlı engel hoplama yoluyla gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise iletim kuvantum mekaniksel tünelleme yoluyla gerçekleşmektedir. Ac iletim mekanizması katkı türüne bağlı olarak değişebilmektedir. Örneğin Cd katkılı SnO_2 filmde ac iletim bağlaşımlı engel hoplama yoluyla gerçekleşmektedir. ac iletkenliğinin frekansa bağlı olduğu durumlarda frekansın üssünün sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu ve artan sıcaklıkla azaldığı bulunmuştur. s 'nin bu davranışının bağlaşımlı engel hoplama modelinin öngörülerıyla uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda iletkenliğinin frekanstan bağımsız hale gelmesi durumu, filmin düzenlenişindeki bazı değişikliklerden kaynaklandığına yorumlanmıştır. Katkı türüne bağlı olarak filmin düzenlenişindeki değişimlerde farklı olmakta dolayısıyla iletim mekanizması da farklılıklar göstermektedir.

6. Filmlerin değişik sıcaklıklarda kapasitelerinin frekansla değişimlerinin ölçülmesinde tüm filmler için kapasite değerlerinin, artan frekansla azaldığı ve sabit bir frekans değeri için artan sıcaklıkla kapasitenin arttığı görülmüştür. Artan frekansla kapasitedeki azalmanın yük taşıyıcıların hareketliliğinin yüksek frekanslarda frekans değişimlerini takip edememesinden kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. Kapasite değerlerinin sıcaklıkla artması ise, filmin dielektrik özelliklerinin artan sıcaklıkla değişmesine yorumlanmıştır.

7. Filmlerin yine farklı sıcaklıklarda ölçülen empedans değerlerinin katkı türüne ve sıcaklığa oldukça bağlı olduğu görülmüştür. Katkısız ve Cr katkılı SnO_2 filmlerde hemen her sıcaklık değeri için elde edilen R-X grafiklerinin yarım dairelerden oluştuğu ve bu yarım dairelerin yarıçapının artan sıcaklıkla küçüldüğü

gözlemlenirken, Fe, Cd ve Zn katkılanmış filmlerin empedans spektrumlarının düşük sıcaklıklarda bir dairenin $\frac{1}{4}$ 'ü şeklindeki eğrilerden oluştuğu, artan sıcaklıkla bu eğrilerin yarım dairelere dönüştüğü görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda gözlemlenen empedans spektrumu filmin davranışının daha ziyade kapasitif olmasıyla, yüksek sıcaklıklardaki yarım daireler şeklindeki spektrumlarda filmdeki yük iletiminin yüzeyden daha ziyade hacimsel özellikleri ile açıklanabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

8. Filmlerin CO, CO₂, H₂ gibi gazların yanı sıra kloroform ve toluen gibi uçucu organik buharlarına duyarlılıklarının test edilmesinde ise, filmlerin adı geçen gazlara duyarlılıklarının katkı türüne ve sıcaklığa oldukça bağlı olduğu bulunmuştur. CO gazı dışındaki gazların gerek katkılı gerekse katkısız filmlerin dc iletkenliklerinde bir artışa neden olurken CO gazının katkısız SnO₂ filmin iletkenliğinde bir azalmaya neden olduğu görülmüştür. SnO₂ filmin adı geçen gazlara duyarlılıklarının katkı türüne oldukça bağlı olduğu görülmüştür. Örneğin, katkısız SnO₂ film oda sıcaklığında H₂ gazına hiçbir duyarlılık göstermezken Fe katkılanmasıyla filmin H₂ gazını duyarlı hale geldiği gözlemlenmiştir. Yine gaz algılama ölçümlerinde gerek katkılı gerekse katkısız filmlerin uçucu organik buharlarına duyarlılıklarının CO, CO₂, H₂ gazlarına olan duyarlılıklarından daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Filmlerin gazlara duyarlılıklarının sıcaklığa da oldukça bağlı olduğu görülmüştür.

Filmlerin değişik gazlara duyarlılıklarının test edilmesinde elde edilen sonuçlar şöyle açıklanabilir; gaz molekülleri ile film yüzeyinin etkileşmesi sonucunda filmlerin dc iletkenliklerindeki değişim bu etkileşmenin yük alışı-verişine dayalı bir etkileşme olduğunu göstermektedir. Sensörlerin bulunduğu ortamda gaz molekülleri yok iken film yüzeyinde adsorplanmış olan O₂ molekülleri bir elektron tüketim bölgesi oluşturur. Bunun sonucunda, grain bölgeleri arasındaki yük geçişleri için bir potansiyel engeli oluşur. Sensör malzemesi gaz moleküllerine maruz bırakıldığında, yüzeyde adsorplanmış olan O₂ molekülleri ile gaz molekülleri etkileşir ve O₂ molekülleri yüzeyden atılmaya başlar. O₂ moleküllerinin yüzeyden atılıp bunların yerine hedef moleküllerin yerleşmesiyle SnO₂'nin iletim bandına bir elektron salınır. Böylece, elektron tüketim bölgesinin kalınlığı dolayısıyla da potansiyel engelinin yüksekliği azalır. Buda filmlerin iletkenliklerinde bir artış demektir.

CO gazının varlığı durumunda filmin dc iletkenliğinin azalması, CO-film etkileşmesinde, filmde film yüzeyinde adsorplanan CO moleküllerine bir elektron geçişi ile açıklanabilir. Bu durumda adsorplanan her CO molekülü filmde bir

elektron almakta dolayısıyla filmdeki serbest elektron konsantrasyonu azalmakta buda, iletkenlikte bir azalmaya neden olmaktadır.

9. Filmlerin gaz algılama özelliklerinin sıcaklığa bağıllığının incelenmesinde ise artan sıcaklıkla filmin gerek uçucu organik buharlarına gerekse diğer gazlara olan duyarlılığının azaldığı görülmüştür. Bu durum, sıcaklıkla ya film yüzeyindeki aktif adsorpsiyon sitelerinin sayının azalmasına yada gaz moleküllerinin mevcut adsorpsiyon sitelerinde adsorplanmasının zorlaşmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. Cevap süresi ve geri dönüşüm süresi gibi önemli sensör parametrelerinin konsantrasyona ve sıcaklığa bağıllıklarının incelenmesinde, sensörlerin hem cevap sürelerinin hem de geri dönüşüm sürelerinin artan sıcaklıkla kısaldığı görülmüştür. Artan sıcaklıkla cevap süresinin kısılması, bu sıcaklıklarda gaz molekülleri ile film yüzeyi arasındaki fiziksel etkileşmenin daha hızlı olmasıyla geri dönüşüm süresinin kısılması ise, yüksek sıcaklıklarda film yüzeyindeki aktif adsorpsiyon merkezlerinde adsorplanan gaz moleküllerinin daha yüksek bir enerjiye sahip olmalarından dolayı, merkezlerde daha kısa süre kalması dolayısıyla da sensörün geri dönüşüm süresinin kısılması şeklinde açıklanabilir.

REFERANSLAR

- [1] Adamyana A.Z.; Adamyana Z.N.; Aroutiouniana V.M.; Arakelyana A.H.; Touryanb K.J.; Turnerb J.A.; “Sol–gel Derived Thin-Film Semiconductor Hydrogen Gas Sensor” *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4101 – 4108
- [2] Sahma T.; Rong W.; Barsan N.; Madler L.; Weimar U.; “Sensing of CH₄, CO and Ethanol with in Situ Nanoparticle Aerosol-Fabricated Multilayer Sensors” *Sensors and Actuators B* 127 (2007) 63–68
- [3] Lee Y.C.; Huang H.; Tan O.K.; Tse M.S.; “Semiconductor Gas Sensor Based on Pd-doped SnO₂ Nanorod Thin Films” *Sensors and Actuators B* 132 (2008) 239-242
- [4] Xi L.; Qian D.; Tang X.; Chena C.; “High Surface area SnO₂ Nanoparticles: Synthesis and Gas Sensing Properties” *Materials Chemistry and Physics* 108 (2007) 232–236
- [5] Chacko S.; Philip N. S.; Gopchandran K.G.; Koshy P.; Vaidyan V.K.; “Nanostructural and Surface Morphological Evolution of Chemically Sprayed SnO₂ Thin Films” *Applied Surface Science* 254 (2008) 2179–2186
- [6] Dima A.; Dima O.; Moldovan C.; Cobianu C.; Savaniu C.; Zaharescu M.; “Substrate influence on the response of sol–gel derived SnO₂ gas-sensors” *Thin Solid Films* 427 (2003) 427-431
- [7] Granqvist C.G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1995 (reprinted 2002).
- [8] Richardson T.J.; “New electrochromic mirror systems” *Solid State Ion.* 165 (2003) 305.
- [9] Baker P.G.L.; Sanderson R.D.; Crouch A.M.; “Sol–gel Preparation and Characterisation of Mixed Metal Tin Oxide Thin Films” *Thin Solid Films* 515 (2007) 6691–6697
- [10] Ueda A.; Nakao T.; Azuma M.; Kobayashi T.; “Two Conversion Maxima at 373 and 573 K in the Reduction of Nitrogen Monoxide with Hydrogen over Pd/TiO₂

- Catalyst, *Catalysis Today*, **45**, 135-138 (1998).
- [11] Turkovia A.; Ivanda M.; Popovia S.; Tonejc A.; Gotia M.; Dubek P.; Musia S.; “Comparative Raman, XRD, HREM and SAXS Studies of Grain Sizes in Nanophase TiO_2 ” *Journal of Molecular Structure*, **410-411**, 271-273 (1997).
- [12] Maekawa T.; Suzuki K.; Takada T.; Kobayashi T.; Egashira M.; “Odor Identification Using a SnO_2 -Based Sensor Array” *Sens. Actuators B* **80** (2001) 51–58.
- [13] Ray S.C.; Karanjai M.K.; DasGupta D.; “Tin Dioxide Based Transparent Semiconducting Films Deposited by the Dip-Coating Technique” *Surf. Coat. Tech.* **102** (1998) 73–80
- [14] Sakai G.; Baik N.S.; Miura N.; Yamazoe N.; “Gas Sensing Properties of Tin Oxide Thin Films Fabricated from Hydrothermally Treated Nanoparticles Dependence of CO and H_2 Response on Film Thickness” *Sens. Actuators B* **77** (2001) 116–121.
- [15] Choi Y. H.; Hong S. H.; “ H_2 Sensing Properties in Highly Oriented SnO_2 Thin Films” *Sensors and Actuators B* **125** (2007) 504–509
- [16] Jaswinder Kaur, Rajesh Kumar, Bhatnagar M.C.; “Effect of Indium-Doped SnO_2 Nanoparticles on NO_2 Gas Sensing Properties” *Sensors and Actuators B* **126** (2007) 478–484
- [17] Ghimbeu C. M.; Lumbreras M.; Siadat M.; Robert C. van Landschoot, Joop Schoonman “Electrostatic Sprayed SnO_2 and Cu-Doped SnO_2 Films for H_2S Detection” *Sensors and Actuators B* (Baskida)
- [18] Jin C.; Yamazaki T.; Ito K.; Kikuta T.; Nakatani N.; “ H_2S Sensing Property of Porous SnO_2 Sputtered Films Coated with Various Doping Films” *Vacuum* **80** (2006) 723–725
- [19] Zhang W.-M.; Hu J.-S.; Song W.-G.; Wan Li.-J.; “Detection of VOCs and Their Concentrations by a Single SnO_2 Sensor Using Kinetic Information” *Sensors and Actuators B* **123** (2007) 454–460
- [20] Hernandez-Ramirez F.; Tarancon A.; Casals O.; Arbiol J.; Romano-Rodriguez A.; Morante J.R.; “High Response and Stability in CO and Humidity Measures Using a Single SnO_2 Nanowire” *Sensors and Actuators B* **121** (2007) 3–17
- [21] Niranjana R.S.; Mulla I.S.; “Spin coated tin oxide: a Highly Sensitive Hydrocarbon

- Sensor, Mater. Eng. B 103 (2003) 103–107.
- [22] Carotta M.C.; Guidi V.; Martinelli G.; Nagliati M.; Puzzovio D.; Vecchi D.; “Sensing of Volatile Alkanes by Metal-Oxide Semiconductors” Sensors and Actuators B 130 (2008) 497–501
- [23] Moona C. S.; Kima Hae-R.; Auchterlonie G.; Drennan J.; Lee J-H.; “Highly Sensitive and Fast Responding CO Sensor Using SnO₂ Nanosheets Sensors and Actuators” B 131 (2008) 556–564
- [24] Adamowicz B.; Izydorczyka W.; Izydorczyka J.; Klimasekb A.; Jakubikb W.; Janusz Z.; ywickic “Response to Oxygen and Chemical Properties of SnO₂ Thin-Film Gas Sensors Vacuum” 82 (2008) 966–970
- [25] Hafaiedh I.; Helali S.; Cherif K.; Abdelghani A.; Tournier G.; “Characterization of Tin Dioxide Film for Chemical Vapors Sensor” Materials Science and Engineering C 28 (2008) 584–587
- [26] Baik N.S.; Sakai G.; Miura N.; Yamazo N.; “Hydrothermally Treated Sol Solution of Tin Oxide for Thin-Film Gas Sensor”, Sens. Actuators B 63 (2000) 74–79.
- [27] Dolbec R.; El Khakani M.A.; Serventi A.M.; Saint-Jacques R.G.; “Influence of the Nanostructural Characterization on the Gas Sensing Properties of Pulsed Laser Deposited Tin Oxide Thin Films”, Sens. Actuators B 93 (2003) 566–571.
- [28] Yan H.; Chen G.H.; Man W.K.; Wong S.P.; Kwok R.W.M.; “Characterization of SnO₂ Thin Films Deposited on Si Substrates”, Thin Solid Films 326 (1998) 88–91.
- [29] Comini E.; Faglia G.; Sberveglieri G.; “UV Light Activation of Tin Oxide Thin Films for NO₂ Sensing at Low Temperatures”, Sens. Actuators B 78 (2001) 73–77.
- [30] Shek C. H.; Lai J. K.; “Grain Growth in Nanocrystalline SnO₂ Prepared by sol-gel Route” Nanostruct Mater 1999;11:887–893.
- [31] Tarey R. D.; Raju T. A.; “A Method for the Deposition of Transparent Conducting Thin Films of Tin Oxide” Thin Solid Films 1985;128:181–189.
- [32] Bittencourt C, Llobet E.; “Influence of the Doping Method on the Sensitivity of Pt-Doped Screen-Printed SnO₂ Sensors” Sens Actuators B 97 2004;:67–73.
- [33] Schosser V.; Wind G.; “In: Proceedings of the Eighth EC Photovoltaic Solar Energy” conference, Florence, Italy, 1998. p. 998.

- [34] Schweizer-Berberich M.; Zheng J.G.; Weimar U.; Gopel W.; Barsan N.; Pentia E.; Tomescu A.; “The Effect of Pt and Pd Surface Doping on the Response of Nanocrystalline Tin Dioxide Gas Sensors to CO”, *Sens. Actuators B* 31 (1996) 71–75.
- [35] de la M.; Olvera L.; Asomoza R.; “SnO₂ and SnO₂: Pt Thin Films Used as Gas Sensors”, *Sens. Actuators B* 45 (1997) 49–53.
- [36] Renault O.; Tadeev A.V.; Delabouglise G.; Labeau M.; “Integrated Solidstate Gas Sensors Based on SnO₂ (Pd) for CO Detection”, *Sens. Actuators B* 59 (1999) 260–264.
- [37] Hahn S.H.; Barsan N.; Weimar U.; “Investigation of CO/CH₄ Mixture Measured with Differently Doped SnO₂ sensors”, *Sens. Actuators B* 78 (2001) 64–68
- [38] Gaggiotti G.; Galdicas A.; Kaciulis S.; Mattogno G.; Setkus A.; “Temperature Dependencies of Sensitivity and Surface Chemical Composition of SnO_x Gas Sensors”, *Sens. Actuators B* 24–25 (1995) 516–519.
- [39] Sharma R.K.; Chan P.C.H.; Tang Z.; Yan G.; Hsing I.-M.; Sin J.K.O.; “Sensitivity, Selective and Stable Tin Dioxide Thin-Films for Carbon Monoxide and Hydrogen Sensing in Integrated Gas Sensor Array Applications”, *Sens. Actuators B* 72 (2001) 160–166.
- [40] Steiner K.; Hoefer U.; Kuhner G.; Sulz G.; Wagner E.; “Ca- and Pt-Catalysed Thin-Film SnO₂ Gas Sensors for CO and CO₂ Detection”, *Sens. Actuators B* 24–25 (1995) 529–531
- [41] Vaishampayan M.V.; Deshmukh R. G.; Walke P.; Mulla I.S.; “Fe-Doped SnO₂ Nanomaterial: A Low Temperature Hydrogen Sulfide Gas Sensor” *Materials Chemistry and Physics* 109 (2008) 230–234
- [42] Dasa S.; Chakraborty S.; Parkash O.; Kumarb D.; Bandyopadhyay S.; Samudrala S.K.; Sena A.; Maiti H.S.; “Vanadium Doped Tin Dioxide as a Novel Sulfur Dioxide Sensor” *Talanta* 75 (2008) 385–389
- [43] Fukui K.; Nakane M.; “CO Gas Sensor Based on Au–La₂O₃ Loaded SnO₂ Ceramic, Sens.” *Actuators B* 24–25 (1995) 486–490.
- [44] Sorita R.; Kawano T.; “A Highly Selective CO Sensor: Screening of Electrode Materials”, *Sens. Actuators B* 35–36 (1996) 274–277.

- [45] Tsai P.P.; Chen I.-C.; Tzeng M.H.; “Tin Oxide (SnO_x) Carbon Monoxide Sensor Fabricated by Thick-Film Methods”, *Sens. Actuators B* 24–25 (1995) 537–539.
- [46] Jossse F.; Lucas R.; Zhou R.; Schnieder S.; Everhart D.; “Ac Impedance Based Chemical Sensors for Organic Solvent Vapors” *Sensors and Actuators B* 35-36 (1996) 363-369
- [47] Jain, K.; Pant R. P.; Lakshmikumar S. T.; “ Effect of Ni Doping on Thick Film SnO₂ Gas Sensors” *Sensors and Actuators B* 113 (2006) 823-829

ÖZGEÇMİŞ

1982’de Adanada doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Adanada tamamladım. Yüksek öğrenimime 2001 senesinde Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne başladım ve 2005 yılında mezun oldum. Aynı yıl Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladım.

Ocak 2007’den 2008’in Mart ayına kadar Yrd.Doç.Mustafa Özdemir’in yürüttüğü Tübitak destekli 105T458 numaralı “ **Magnetik Yarı İletken Filmlerin CBD Metoduyla Hazırlanması ve Karakterizasyonu**” başlıklı projede araştırmacı olarak çalıştım.