



SnO₂ İNCE FİLM GAZ SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Emine BOYALI

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Emine BOYALI

13/08/2021

SnO₂ İNCE FİLM GAZ SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

(Doktora Tezi)

Emine BOYALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2021

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında, RF magnetron püskürtme sistemi kullanılarak Si ve cam alttaşlar üzerine farklı kalınlıklarda (212 nm, 258 nm, 412 nm) katkısız SnO₂ ince filmler kaplandı. Üretilen filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel karakteristiklerini belirlemek amacıyla sırasıyla XRD, AFM, UV-Vis ve Hall etkisi ölçüm sistemleri kullanıldı. Yapısal analizler sonucunda Si alttaşlar üzerinde SnO₂ filmlerin oluştuğu tespit edildi. Filmlerin yüzey morfolojisi analizleri sonucunda yüzey pürüzlülük değerleri belirlendi. Katkısız SnO₂ ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri cam üzerine kaplanan numunelerin optik analizleri aracılığıyla belirlendi. Si alttaş üzerine farklı kalınlıklarda katkısız olarak kaplanan SnO₂ ince filmlerin öz direnç ve Hall etkisi ölçümleri Van der Pauw tekniği kullanılarak 25-350 K sıcaklık aralığında 0,4 T'lik sabit manyetik alan altında gerçekleştirildi. SnO₂ ince filmlerdeki mevcut iletim mekanizmasının metalik iletim olduğu tespit edildi. Gerçekleştirilen karakterizasyonlar neticesinde Numune C olarak adlandırılan katkısız SnO₂ ince filminde gaz sensörü üretimine uygun parametreler olduğu tayin edildi. SnO₂ gaz sensör aygıt üretimi; sırasıyla ısıtıcı fabrikasyonu, elektrot fabrikasyonu ve algılayıcı tabaka fabrikasyonu litografik işlem basamakları uygulanarak gerçekleştirildi. Üretilen gaz sensörünün, belirli çalışma sıcaklığında (25 °C, 100 °C, 200 °C), farklı bütan gazı konantrasyonları (Hava, 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm, 1000 ppm) altında gaz algılama özellikleri incelendi. Bütan gazına karşı duyarlılıkların 25 °C için ~% 0.45, 100 °C ve 200 °C için ise ~% 5 olduğu tespit edildi.

Bilim Kodu : 20227

Anahtar Kelimeler : SnO₂, Hall etkisi, Metalik iletim, Gaz sensörü

Sayfa Adedi : 84

Danışman : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

THE DEVELOPMENT OF SnO₂ THIN FILM GAS SENSORS

(Ph. D. Thesis)

Emine BOYALI

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2021

ABSTRACT

Within the scope of this thesis, undoped SnO₂ thin films with different thicknesses (212 nm, 258 nm, 412 nm) were coated on Si and glass substrates using RF magnetron sputtering system. In order to determine the structural, morphological, optical and electrical characteristics of the films produced, XRD, AFM, UV-Vis and Hall effect measurement systems were used, respectively. As a result of the structural analysis, it was determined that SnO₂ films were formed on Si substrates. Surface roughness values were determined by surface morphology analysis of the films. Energy-band gap values of undoped SnO₂ thin films were determined via optical analyses of samples coated on glass. The resistivity and Hall effect measurements of undoped SnO₂ thin films, which are coated with different thicknesses on Si substrate, were carried out under a constant magnetic field of 0.4 T in the temperature range of 25-350 K using the Van der Pauw technique. It was determined that the conduction mechanism in SnO₂ thin films was metallic conduction. According to the characterization results; the parameters which is appropriate for the production of gas sensor in the undoped SnO₂ thin film called as Sample C was obtained. The production of SnO₂ gas sensor device was carried out by applying the lithographic processes which are heater fabrication, electrode fabrication and sensor layer fabrication, respectively. The characterizations of gas detection of the produced gas sensor were investigated under different butane gas concentrations (Air, 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm, 1000 ppm) at certain operating temperature (25 °C, 100 °C, 200 °C). It was determined that while the sensitivity of the produced sensor against butane gas was to be ~ 0.45 % for the operating temperature of 25 °C, it was to be ~ 5 % for the operating temperature of 100 °C and 200 °C.

Science Code : 20227

Key Words : SnO₂, Hall effect, Metallic conduction, Gas sensor

Page Number : 84

Supervisor : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

TEŞEKKÜR

Doktora sürecimin ürünü olan bu tez çalışmam, sadece benim emeğimle değil arka planda beni destekleyen birçok insanın varlığıyla gerçekleşen bir mucizedir. Bu bağlamda, tez süreci boyunca her anlamda yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK' a, çalışmalarım boyunca sağladığı her türlü maddi ve manevi imkân için saygıdeğer hocam Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK' e, birlikte uzun yıllar çalıştığımız desteğini, bilgisini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Mehmet KASAP' a teşekkürlerimi sunarım. Tez sürecimde her anlamdaki desteklerinden dolayı saygıdeğer iş arkadaşlarım Dr. Veysel BARAN, Gürkan KURTULUŞ, Doç. Dr. Yunus ÖZEN, Doç. Dr. Tarık ASAR ve tüm Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi ailesine teşekkür ederim. En zor günlerimde yanımda olan, Arş. Gör. Dr. Özlem TAŞDELEN, Dr. Öğr. Üyesi Dilek ÇAM, Serap KÜÇÜKER EKSEN, Zehra YILDIZ, Filiz ŞEN, Aslı BÜRHAN ÇIRAK, Nadire YILDIZELİ, Semiha ÖZDEMİR, Buket MENEKŞE ÖZTAŞ, Doç. Dr. Ezgi GÜVEN YILDIRIM, Doç. Dr. Çiğdem Alev ÖZEL, Dr. Öğr. Üyesi Gözdegül ARIK KARAMIK, Öğr. Gör. Mesude BOR' a teşekkürleri bir borç bilirim. Benim için zorlayıcı olan bu süreci daha güzel kıldıkları için başta Hüseyin KUDAL ve Şennur ÖZEN olmak üzere 2019 ve 2020 yılı girişli Ahmet Yesevi Üniversitesi Bilgisayar Mühendisliği Bölümdeki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim. Canım arkadaşlarım Özlem ÜNAL, Özge ÜNAL, Büşra ŞAHİNER ve Orkun SARIARSLAN' a teşekkürlerimi sunarım. Manevi olarak her daim yanımda olan iyikilerim, Tuğçe AKMAN ÖZER, Büşra AKMAN, Buse AKMAN, Esmâ ŞAHİN, Aleyna YAVUZ, Sümeyye Gülsüm ÇİĞDEM ve Uzm. Psikolojik Danışman Bingül KEMİKSİZ UZEL' e teşekkürlerimi sunarım. Biricik dostum, Nurcan KAVALCI ve annesi Mukaddes KAPLANLI' ya en derin teşekkürlerimi bir borç bilirim. Nasıl bir ağaç kökü olmadan büyüyemez ise varlıkları için her daim Allah'a şükrettiğim köklerim, canım ailem olmasa hayallerimi gerçekleştirebilecek bu imkânları bulamazdım. Ailecek geçirdiğimiz zor yıllarda bana bu süreci daha rahat geçirmem için her türlü desteği sağlayan biricik babam Adem BOYALI, canım annem Şerife BOYALI, dünya kıymetlisi kardeşlerim Mehmet BOYALI ve Hatice BOYALI ve ailemizin kıymetli büyüğü babaannem Hatice BOYALI' ya en kalbi şükranlarımı sunup bu tez çalışmamı onlara ithaf ediyorum. Bu tez SANTEZ-0633.STZ.2014 no'lu "SnO₂ Gaz Sensörü Geliştirilmesi ve Prototip Üretimi" isimli SANTEZ ve 2016K121220 no'lu "Fotonik Uygulama ve Araştırma Altyapısının Geliştirilmesi" isimli T.C. Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı projesi ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KRİSTAL YAPI VE MALZEME PARAMETRELERİ.....	5
2.1. Kristal Yapı	5
2.2. Katıların Bant Yapısı.....	8
2.3. Yarıiletkenler.....	10
2.3.1. Saf yarıiletkenler.....	11
2.3.2. Katkılı yarıiletkenler.....	12
2.4. SnO ₂ Kullanım Alanları ve Materyal Parametreleri	14
3. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK	17
3.1. Safsızlık Bandı İletimi ve İletim Modelleri	17
3.1.1. Safsızlık bandı iletimi	17
3.1.2 İletim modelleri	20
3.2. Metalik İletim.....	21
3.2.1. Elektron-elektron etkileşimleri	21
3.2.2. Zayıf lokalizasyon etkileri	23

	Sayfa
4. GAZ SENSÖRLERİ	25
4.1. Gaz Sensörü Karakteristiği	27
4.2. Sıcaklığın Etkisi	29
4.3. Algılayıcı Katmanın Etkisi.....	30
4.4. Gaz Konsantrasyonunun Etkisi	31
4.5. Tanecik Boyutunun Etkisi.....	31
5. ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON SİSTEMLERİ	33
5.1. Kaplama Sistemleri	33
5.1.1. Magnetron püskürtme sistemi	33
5.1.2. Eş püskürtme sistemi	34
5.2. Fabrikasyon Sistemleri.....	35
5.2.1. Dönel kaplama ve maske hizalama sistemi	35
5.3. Karakterizasyon Sistemleri	37
5.3.1. X-Işını kırınımı tekniği.....	37
5.3.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	39
5.3.3. UV-Vis Spektroskopisi.....	40
5.3.4. Özdirenç ve Hall etkisi ölçüm sistemi	41
5.3.5. Gaz sensör test sistemi.....	42
6. SnO₂ İNCE FİLMLERİN GELİŞTİRİLMESİ, ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	45
6.1. İnce Filmlerin Üretimi.....	45
6.2. SnO ₂ İnce Film Karakterizasyonları	46
6.2.1. Yapısal karakterizasyonlar	46
6.2.2. Morfolojik analizler	48
6.2.3. Optik analizler	49
6.2.4. Elektriksel analizler	51

	Sayfa
7. GAZ SENSÖRÜ FABRİKASYONLARI.....	59
7.1. Maske Tasarımı.....	59
7.2. Litografik Süreçler	60
7.2.1. Isıtıcı fabrikasyonu	61
7.2.2. Elektrot fabrikasyonu	62
7.2.3. Algılayıcı tabaka fabrikasyonu.....	63
8. ISITICI VE KATKISIZ SnO ₂ TABANLI GAZ SENSÖRÜ KARAKTERİZASYONLARI	65
8.1. Isıtıcının Gerilime Bağlı Akım, Güç ve Sıcaklık Karakterizasyonu.....	65
8.2. Gaz Sensörü Karakterizasyonu	67
9. SONUÇ VE ÖNERİLER	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	81

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yedi kristal örgü ve parametreler arasındaki ilişki.....	8
Çizelge 2.2. SnO ₂ 'ye ait bazı temel parametreler	15
Çizelge 4.1. Farklı metal oksit bileşiklerin farklı gaz türlerine karşı algılama hassasiyeti	26
Çizelge 6.1. Sabit RF gücünde farklı kalınlıklarda katkısız SnO ₂ ince filmlerin kaplama parametreleri	45
Çizelge 6.2. Numune A, B ve C'nin yapısal parametreleri	48
Çizelge 6.3. Dejenere SnO ₂ ince filmlerin belirli parametre değerleri	53
Çizelge 6.4. DejenereSnO ₂ ince filmleri için deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı iletim parametreleri	56
Çizelge 7.1. Arka ısıtıcı kaplama parametreleri.....	62
Çizelge 7.2. İnterdijital elektrot kaplama parametresi	63
Çizelge 7.3. Algılayıcı katman kaplama parametreleri.....	64

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. (a) Kristal yapıdaki SiO ₂ ve (b) Amorf yapıdaki SiO ₂	5
Şekil 2.2. (a) Örgü, (b) Baz ve (c) Kristal Yapı.....	6
Şekil 2.3. Birim hücre	6
Şekil 2.4. 14 Temel Bravais Örgü Hücresi	7
Şekil 2.5. Si atomları için bant oluşumu temsili	9
Şekil 2.6. (a) Metal, (b) Yarıiletken ve (c) Yalıtkanaya ait enerji bant diyagramları.....	10
Şekil 2.7. Yarıiletkenlerin sınıflandırılması.....	11
Şekil 2.8. Saf yarıiletken için şematik bağ yapısı	11
Şekil 2.9. n-tipi yarıiletken için şematik bağ yapısı.....	12
Şekil 2.10. p-tipi yarıiletken için şematik bağ yapısı.....	13
Şekil 2.11. Dejenere (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenler için enerji bant diyagramı	14
Şekil 2.12. SnO ₂ 'nin kristal yapısı.....	15
Şekil 3.1. GaAs yarıiletken malzemesi için çeşitli katkı seviyelerinde Hall taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi	18
Şekil 4.1. Gaz sensörü tepki modeli.....	28
Şekil.4.2. Elektron transfer modeli, a) Çift Schottky bariyer ve b) Tünelleme	30
Şekil 6.1. Numune A, B ve C'nin XRD desenleri	47
Şekil 6.2. (a) Numune A, (b) Numune B ve (c) Numune C'nin 3 µm × 3 µm 2-boyutlu AFM görüntüsü ve RMS değerleri	49
Şekil 6.3. Numune A, B ve C'nin geçirgenlik spektrumları.....	50
Şekil 6.4. Numune A, B ve C'nin Tauc eğrileri.....	50
Şekil 6.5. SnO ₂ ince filmlerin sıcaklık bağımlı öz direnç grafiği	51
Şekil 6.6. SnO ₂ ince filmlerin sıcaklık bağımlı iletkenlik grafiği.....	52
Şekil 6.7. SnO ₂ ince filmlerin sıcaklık bağımlı taşıyıcı yoğunluğu grafiği	52
Şekil 6.8. SnO ₂ ince filmlerin sıcaklık bağımlı mobilite grafiği.....	53

Şekil	Sayfa
Şekil 6.9. $\ln(T)$ 'ye karşı $\ln(W)$ grafiği	54
Şekil 6.10. SnO_2 ince filmlerin sıcaklık bağımlı iletkenliği verilerinin $p=3$ durumu için $\sigma(T) = \sigma(0) + mT^{1/2} + BT^{p/2}$ denklemine fit grafiği	55
Şekil 7.1. (a) Elektrot, (b) algılama tabakası ve (c) ısıtıcı katman maskeleri şematik gösterimi	59
Şekil 7.2. 5 mm x 5 mm'lik fotomaskelerin ayrıntılı görünüşleri.....	60
Şekil 8.1. Isıtıcının akım-gerilim grafiği.....	66
Şekil 8.2. Isıtıcının güç-gerilim grafiği.....	66
Şekil 8.3. Isıtıcının sıcaklık-gerilim grafiği	66
Şekil 8.4. 25 °C'de Hava ve farklı bütan gazı konsantrasyonlarına bağlı direnç değişimi	68
Şekil 8.5. Sensörün 100 °C'de Hava ve farklı bütan gazı konsantrasyonlarına bağlı direnç değişimi	69
Şekil 8.6. Sensörün 200 °C'de Hava ve farklı bütan gazı konsantrasyonlarına bağlı direnç değişimi	70
Şekil 8.7. Sensörün 25 °C, 100 °C ve 200 °C deki bütan gaz konsantrasyonuna bağlı duyarlılığı	71

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. BesTec-Püskürtme Sistemi.....	34
Resim 5.2. Nanovak NVTS-500 Eş-Püskürtme Sistemi.....	35
Resim 5.3. Dönel kaplama (spin coater) sistemi.....	36
Resim 5.4. SUSS Micro Tech-MJB4 maske hizalama sistemi.....	37
Resim 5.5. APD 2000 Pro XRD cihazı.....	39
Resim 5.6. Nanomagnetics-AFM sistemi	40
Resim 5.7. Perkin Elmer UV-Visible Spektrometre.....	41
Resim 5.8. Lakeshore 7700 serisi Yüksek Empedans Hall etkisi ölçüm sistemi	42
Resim 5.9. Gaz sensör test sistemi.....	43
Resim 5.10. Gaz sensör test sisteminde kullanılan yardımcı ekipmanlar.....	43
Resim 6.1. (a) Numune A (b) Numune B ve (c) Numune C'ye ait görüntüler.....	46
Resim 7.1. Pt kaplı ısıtıcı yüzey.....	62
Resim 7.2. Pt inter dijital elektrot kaplı yüzey.....	63
Resim 7.3. Katkısız SnO ₂ aktif katmanı kaplanmış gaz sensör prototipi	64

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
a	Örgü parametresi
a_B	Bohr yarıçapı
A	Amper
Al	Alüminyum
As	Arsenik
b	Örgü parametresi
B	Bor
B	Pik yarı genişliği
B	Zayıf lokalizasyon etkileşme parametresi
c	Örgü parametresi
C	Nümerik sabit
CH_4	Metan
C_3H_8	Propan
CO	Karbon monoksit
C_2O	Karbon dioksit
CdO	Kadmiyum oksit
Cr_2O_3	Krom oksit
CuO	Bakır (II) oksit
d	Kalınlık
d	Düzlemler arası mesafe
D	Difüzyon katsayısı
D	Tanecik boyutu
e^-	Elektron yükü
eV	Elektron volt
E_c	İletim bandı enerjisi
E_F	Fermi enerjisi
E_g	Yasak enerji aralığı

Simgeler**Açıklamalar**

E_v	Valans Bandı enerjisi
F_σ	Fermi-liquid parametreleri fonksiyonu
g	Düzensizlikten kaynaklanan durum yoğunluğundaki azalma
Ga	Galyum
Ge	Germanyum
Hg	Cıva
In_2O_3	İndiyum (III) oksit
k_B	Boltzman sabiti
k_F	Fermi dalga vektörü
K	Perdeleme dalga vektörü
l	Ortalama serbest yol
m	Elektron-elektron etkileşim katsayısı
m^*	Etkin kütle
mm^2	Milimetrekare
n	Kırılma indisi
n	Elektron taşıyıcı yoğunluğu
n	Taşıyıcı yoğunluğu
n_c	Kritik taşıyıcı yoğunluğu
n_H	Hall taşıyıcı yoğunluğu
N	Azot
N_D	Verici seviyelerin taşıyıcı yoğunluğu
NO	Azot monoksit
p	Hall taşıyıcı yoğunluğu
ppm	Milyon başına parçacık sayısı
Pb	Kurşun
Pt	Platin
r_d	Safsızlık seviyeleri arasındaki ortalama uzaklık
R	Korelasyon katsayısı
R_a	Hava ortamındaki sensör direnci
R_g	Gaz ortamındaki sensör direnci
S	Sensör duyarlılığı

Simgeler**Açıklamalar**

S_0	Etkin kütle tensörünün anizotropisi
Sb	Antimon
Si	Silikon
SnO₂	Kalay dioksit
T	Tesla
T	Sıcaklık
T	Geçirgenlik
TiO₂	Titanyum dioksit
V	Vadi dejeneresi
V	Volt
V₂O₅	Vanadyum pentaoksit
W	Watt
W_P	Nümerik parametre
WO₃	Tungsten trioksit
ZnO	Çinko oksit
α	Soğurma katsayısı
$\text{\AA}$	Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
ϵ	Statik dielektrik sabiti
ϵ	Mikrogerilme
ϵ_0	Boş uzayın dielektrik sabiti
δ	Yansıma yada gelme açısı
γ	Yapıya bağlı anizotropik faktör
γF_{σ}	Coulomb etkileşme parametresi
$\hbar$	Planck sabiti
μ_H	Hall mobilitesi
μ_m	Mikro metre
λ	Dalga boyu
Ω	Ohm
ρ	Özdirenç
ρ_H	Sıcaklık bağımlı özdirenç
σ	İletkenlik

Simgeler **σ_B**

Boltzman iletkenliği

 σ_H

İletkenlik

 $\sigma(0)$

Boltzman iletkenlik terimi

 θ

Yansıma yada gelme açısı

%Vol

Yüzdesel olarak hacmen

Kısaltmalar**Açıklamalar****AFM**

Atomik kuvvet mikroskobu

Ar-Ge

Araştırma Geliştirme

EEI

Elektron-elektron etkileşimleri

ES

Efros-Shklovskii

I-V

Akım-Gerilim

MIT

Metal –Yalıtkan Geçiş

PR

Foto Direnç

RF

Radyo frekans

UV

Ultraviyole

Vis

Görünür

1. GİRİŞ

Bilgi ve teknoloji çağı olarak adlandırılan günümüzde gündelik hayatımızı kolaylaştırıcı birçok cihaz bulunmaktadır. Örneğin; bir tuşla birçok bilgiye erişebildiğimiz bilgisayarlar, dünyanın bir ucundaki kişiyle görüşme imkânı sağlayan telefon gibi birçok cihazı bu kolaylıkların mihenk taşı olarak görebiliriz. Birçok sistemin eski ve günümüz versiyonları kıyaslandığında teknolojik gelişmelerin ne denli hızlı gerçekleştiği görülür. Her geçen gün katlanan şekilde artan bu büyüme hızının büyük bir payı yarıiletken teknolojisine aittir. Bahsi geçen bu teknoloji, yaşam koşullarımızı kolaylaştıran cihazlardan tutunda bilim ve teknolojinin her alanındaki gelişimine önayak olan en temel öğelerden biridir. Yine tarihsel sürece bakacak olursak, maddelerin elektrik akımını iletebileceğini kanıtlayan ve bu durumun neticesinde maddeleri iletken ya da yalıtkan olarak sınıflayan ilk kişi İngiliz Stephan Gray olmuştur. Bir yüzyıl sonra ise Michael Faraday yarıiletken olarak adlandırılan yeni bir malzeme sınıfı tanımlamıştır [1].

Yarıiletken fiziğindeki teknolojik gelişmelerin başlangıcı ise, 1947 yılında John Thomson ve Bradley Shocley tarafından transistörün icat edilmesiyle olmuştur. Bu yıllarda Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) gibi yarıiletken malzemelerden oluşan transistörlerin 1950’li yıllarda elektronik cihazlarda kullanılan elektron tüplerinin yerini alması yeni bir teknolojik gelişim sürecinin de başlangıç noktasıdır [2]. Bu gelişmeden de görüleceği üzere; elektron tüplerinin yerini alan Si ve Ge malzemeleri bu denli büyük bir fark yarattığına göre, cihazların yapımında kullanılacak malzemelerin, devre elamanları niteliği, kalitesi gibi birçok parametrenin ne denli önem arz ettiği anlaşılır. Bu aşamada en belirleyici parametre olarak elektriksel iletkenlik kavramı karşımıza çıkar.

Saf yarıiletken olarak adlandırılan Si ve Ge’un gelişen elektronik teknolojisine cevap verememesi ile birlikte ihtiyaca yönelik farklı malzemeler için arayışa girilmiştir. Bu ihtiyaca cevap vermek adına, yoğun Araştırma-Geliştirme (Ar-Ge) faaliyetleri gerçekleştirilmiş ve birçok yarıiletken malzeme üretim tekniği ile yarıiletken ince film teknolojilerinde birçok çalışma dalı ortaya çıkmıştır. Bu yoğun çalışmalar yeni teknolojilerin oluşmasına öncülük etmiştir.

Günümüze kadarki bu süreçte yaşanan teknolojik gelişmelerin hayatımıza kattığı birçok olumlu yön olsa da endüstriyelleşmenin artması çevre ve hava kirliliği gibi birçok

olumsuzluğu da beraberinde getirmiştir. Sanayi kökenli birçok toksit maddenin hava ve doğaya karışması insan ve diğer canlıların sağlığını oldukça olumsuz etkiler. Özellikle en yaygın maruz kalınan hava kirliliği, sanayilerdeki yanma işlemi sonucunda açığa çıkan birçok zehirli madde ile çok riskli boyutlara ulaşmaktadır. Gerçekleşen yanma işlemi sonucunda, kullanılan yakıtın türüne bağlı olarak Karbondioksit (CO_2), Karbonmonoksit (CO), Azotmonoksit (NO), Azot (N_2), Hidrojen (H_2) gibi birçok zehirli gaz açığa çıkar [3]. Özellikle kış aylarında görülen soba zehirlenmelerinin temel sebebi olan ve sessiz katil olarak bilinen CO , yine aynı oranda zehirli olan NO gazları insan sağlığı açısından oldukça tehlikelidir.

Birçok risk teşkil eden bu tarz durumlardan kaynaklı olarak kirlilik derecesinin belirlenmesi, sürekli güvenli seviyede olduğunun ölçülmesi, sızıntı durumunda önlem alınması gibi ihtiyaçlar açığa çıkmış ve bu ihtiyacı karşılamak adına yeni çalışma alanlarına yönelinmiştir. Bu amaçlar doğrultusunda geliştirilen sensör teknolojisi bu alanın ihtiyaçlarına cevap vermeyi amaçlamıştır.

Sensörler, bulundukları ortamdaki fiziksel (sıcaklık, basınç, uzaklık vb.) ve kimyasal değişimleri tespit eden ve bu değişimleri elektronik sinyale dönüştüren aygıtlardır. Kullanım alanına yönelik birçok farklı sensör çeşidi mevcuttur. Gaz ortamında çalışan ve gazların ortamdaki varlığını ve konsantrasyonunu ölçmeye yönelik kullanılan aygıtlara ise gaz sensörü denir [4].

Gaz sensörlerinin yüksek duyarlılık, hassas seçicilik, hızlı tepkiye sahip olması ve kolay taşınabilir olması gereklilikleri, bu ihtiyaca yönelik malzeme araştırma ve geliştirme faaliyetlerine yönlenmeyi gerektirir. Yarıiletken ince film teknolojilerinden bu ihtiyaca cevap veren malzemeler literatürde genellikle metal oksit tabanlı malzemeler olarak karşımıza çıkar [5].

Son yıllarda gelişmiş özelliklerinden dolayı oksit tabanlı ince filmler teknolojik kullanımı yaygınlaşan, özellikle gaz sensörleri başta olmak üzere, güneş hücreleri, Li-İyon Piller gibi birçok alanda kullanımı tercih edilen malzemelerdir [6]. Metal oksit malzemelerin, gaz sensörü uygulamalarında üstün performans ve düşük üretim maliyetine sahip olması çalışma alanlarına yönelik revaçta bir alternatif olmuş, birçok metal oksit ince filmin gelişmesine de öncülük etmiştir. Bu hususta en çok kullanılan ve verim alınan malzemeler Kalay dioksit

(SnO₂), Titanyum dioksit (TiO₂), İndiyum oksit (InO₃), Çinko oksit (ZnO) gibi malzemeler sayılabilir [7].

Metal oksit malzemelerden SnO₂, katkısız doğal durumda n-tipi yarıiletken özelliği gösteren, hazırlanma metoduna ve çeşitli parametrelere bağlı olarak 3.6 eV (elektronvolt) ve 4.2 eV gibi değişen geniş bant aralığına sahip, görünür bölgede yüksek iletkenlik ve geçirgenlik, kızıl ötesi bölgede ise yüksek yansıtıcılığa sahip metal oksit bir yarıiletkendir. Saymış olduğumuz bu gibi özelliklerinden dolayı da teknoloji de çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Özellikler gaz sensör üretiminde kullanılmak üzere SnO₂ malzemesi literatürde ön plana çıkmaktadır [8,9].

Teknolojik gelişim hızına paralel olarak ilerleyen malzeme üretimine yönelik Ar-Ge çalışmaları, ihtiyaca yönelik malzeme üretimi, üretilen malzemenin cihaz ve ihtiyaç koşullarına uygun niteliklere sahip olup olmamasının tayini ve aygıt performansını geliştirecek yönde parametrelerin araştırılıp belirlenmesi süreçlerini kapsar. Bu amaçlar doğrultusunda, bir Ar-Ge çalışmasının ürünü olan bu tez kapsamında izlenilen süreç ve elde edilen bulgular şu şekilde sunulmuştur.

Tez kapsamında 1. Bölüm’de tez çalışmasına dair genel bilgiler verildi. 2. Bölüm’de katıların kristal yapısı ve bant teoremi anlatılmış olup yarıiletken malzemeler hakkında kısa bilgiler ile SnO₂’e ait bir takım materyal parametreleri tanımlandı. 3. Bölüm’de SnO₂ materyalinin elektriksel iletim özelliklerini belirlemede kullanılan iletim mekanizmaları hakkında bilgiler verildi. 5. Bölüm’de tez kapsamında üretilen ince filmlerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler ve analiz sistemlerinden, 6. Bölüm’de ise farklı kalınlıklarda ince filmlerin RF magnetron püskürtme sistemi ile büyütülmesi ve karakterizasyonlarından bahsedildi. Tezin 7. Bölüm’ünde gaz sensörü fabrikasyonu işlem basamakları ve litografik süreçler verildi. 8. Bölümde gaz sensörü karakterizasyonları ve çıktı parametreleri verilmiş olup 9. Bölüm’de ise tüm sonuçlar sunulularak değerlendirme ve öneriler yapıldı.

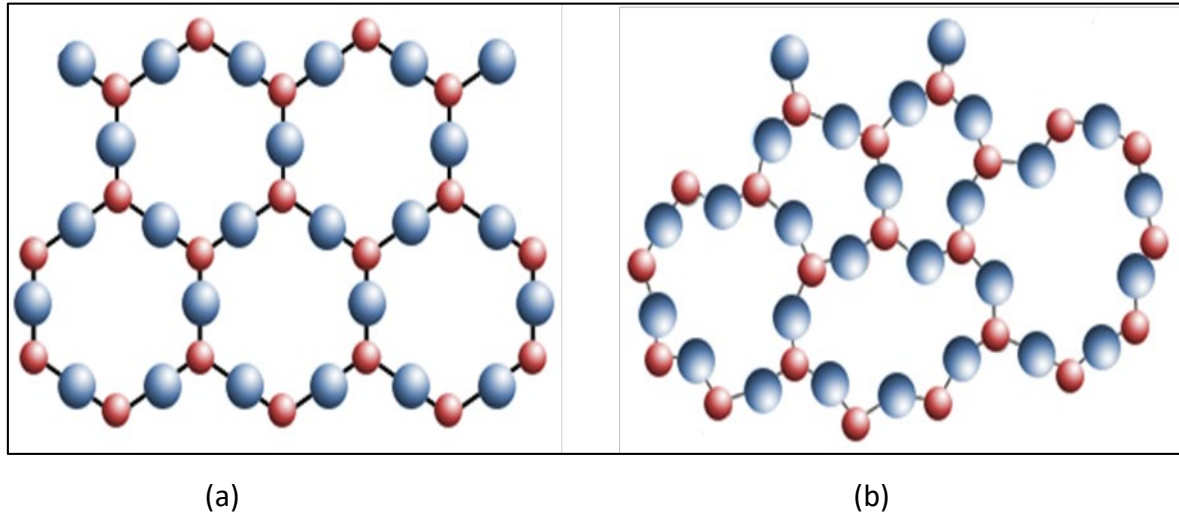


2. KRİSTAL YAPI VE MALZEME PARAMETRELERİ

Bu bölümde teknolojik açıdan oldukça önemli olan yarıiletken malzemelerin kristal ve bant yapısı gibi bazı temel özellikleri tanımlanmış olup, SnO_2 yarıiletken malzemesine ait bazı temel parametreler verildi.

2.1. Kristal Yapı

Malzemelerin sahip olduğu atom dizilimleri, onların içyapılarını ve temel özelliklerini etkilemektedir. Katılar atom dizilimlerine göre kristal yapı ve amorf yapı olmak üzere iki gruba ayrılır. Bazı katılarda atomlar, belirli bir düzenden ziyade gelişmiş güzel dizilimlere sahiptir. Bu tarz yapılara amorf yapı, oluşan katılara ise amorf katı adı verilir. Örneğin gazlar, sıvılar, cam, plastik gibi maddeler amorf yapıda olup düzenli bir dizilim sergilemezler. Katıyı oluşturan atom, atom grupları ya da moleküller düzenli bir şekilde dizilim gösterdiklerinde ise bu katılara kristal, oluşturdukları yapıya ise kristal yapı denir [10]. Şekil 2.1’de SiO_2 (Silikon dioksit) malzemesinin kristal yapı ve amorf yapıdaki atom dizilimleri gösterilmiştir [11].



Şekil 2.1. (a) Kristal yapıdaki SiO_2 ve (b) Amorf yapıdaki SiO_2

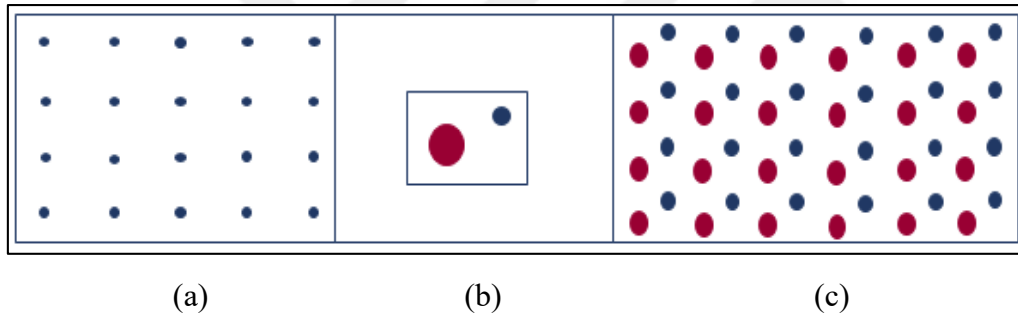
Atomik dizilimlere bağlı olarak katılarda gözlenen bu farklılık malzemelerin çoğu özelliğini etkilediğinden dolayı, katıların kristal yapısını bilmek onlar hakkında bilgi sahibi olmak açısından önemlidir. Bu konudaki ilk çalışmalardan biri 1912 yılında Max Von Laue tarafından yapılan X-ışını çalışmalarıdır. Oluşturulan X-ışınları kristal üzerine

düşürüldüğünde saçılma desenleri elde edilmiştir. İlerleyen yıllarda W.L.Bragg X-ışınları yardımı ile kırınım yasalarını ortaya atmış bu sayede kristal yapılar hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuştur [11,12].

Kristal yapıyı açıklamak için örgü, baz gibi bazı terimler kullanılmıştır. Eğer atomları geometrik birer nokta olarak düşünersek bu durumda oluşan geometrik desene örgü ya da kristal örgü denir. Örgüdeki her noktaya bir atom grubu bağlanırsa bu atom grubuna da baz denir. Oluşan baz yapısının periyodik bir düzen içerisinde uzayda tekrarlaması ile kristal yapı oluşur. Bu açıklamalar altında kristal yapıyı;

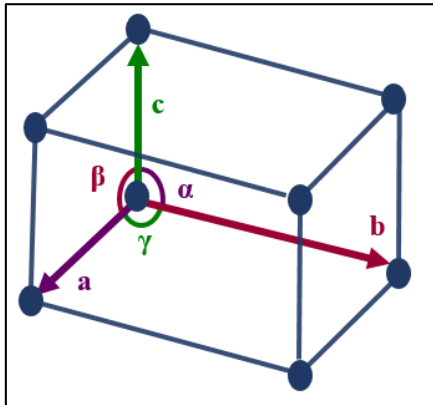
$$\text{Kristal Yapı} \equiv \text{Örgü} + \text{Baz}$$

şeklinde tanımlayabiliriz [13].



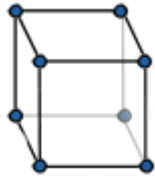
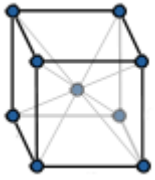
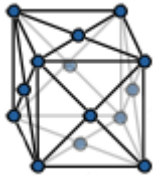
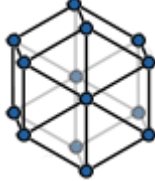
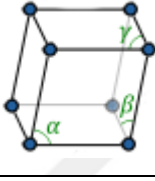
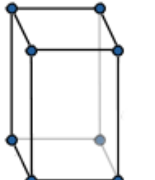
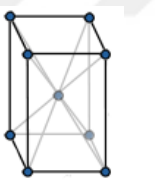
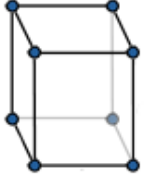
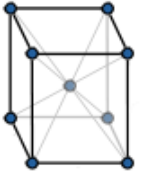
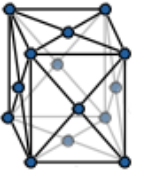
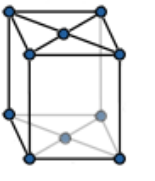
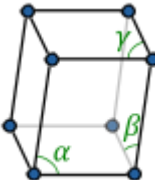
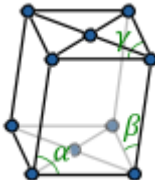
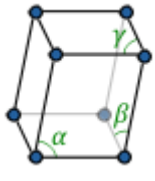
Şekil 2.2. (a) Örgü, (b) Baz ve (c) Kristal Yapı [14]

Örgüdeki bir noktadan üç boyutta alınan vektörlerin (a, b ve c) kristal içerisinde sınırladığı belirli hacme birim hücre denir. Şekil 2.3'te birim hücre gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Birim hücre [14]

Şekil 2.3'ten de görüleceği üzere birim hücreyi karakterize etmek için a, b, c kenar uzunluklarını ve bu kenarlar arasındaki açıyı tanımlamak gerekir. Bu parametrelere göre birim hücreler yedi grupta incelenir. Bu gruplar Şekil 2.4'te görülebilir.

	Temel Yapılar	Hacim Merkezli Yapılar	Yüzey Merkezli Yapılar	Taban Merkezli Yapılar
Kübik				
Hegzagonal				
Rombohedral				
Tetragonal				
Ortorombik				
Monoklinik				
Triklirik				

Şekil 2.4. 14 Temel Bravais Örgü Hücresi [14,15]

Şekil 2.3'tende görüleceği üzere birim hücreyi karakterize etmek için a, b, c kenar uzunluklarını ve bu kenarlar arasındaki açıyı tanımlamak gerekir. Bu parametrelere göre birim hücreler yedi grupta incelenir. Şekil 2.4'te verilen bu yedi grup için a, b, c kenarlarının ve kenarlar arasındaki açıların değerleri Çizelge 2.1'de verildi.

Çizelge 2.1. Yedi kristal örgü ve parametreler arasındaki ilişki [14]

Kristal Birim Hücre	Kenar ve Açılar İlişkileri
Kübik	$a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Rhombohedral (Trigonal, primitif)	$a=b=c$; $90^\circ \neq \alpha=\beta=\gamma < 120^\circ$
Tetragonal	$a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Hehzagonal	$a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
Ortorombik (Rombik)	$a \neq b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoklinik	$a \neq b \neq c$; $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$
Triklinik	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Birim hücrelerdeki atomların sayısına göre ise örgüler basit ve birleşik olmak üzere iki grupta incelenir. Basit örgüde tek bir atom, birleşik örgüde ise birden fazla atom bulunur. Basit örgüde atomlar sadece birim hücrenin köşesine yerleşirken bu yerleşim temel yapı (ilkel yapı) olarak adlandırılır. Birleşik örgüde ise atom, taban merkezli, hacim merkezli ve yüzey merkezli yerleşebilir. Şekil 2.4'ten de görüldüğü üzere bu dizilimlerin kombinasyonu olarak 14 farklı örgü açığa çıkar [13-15].

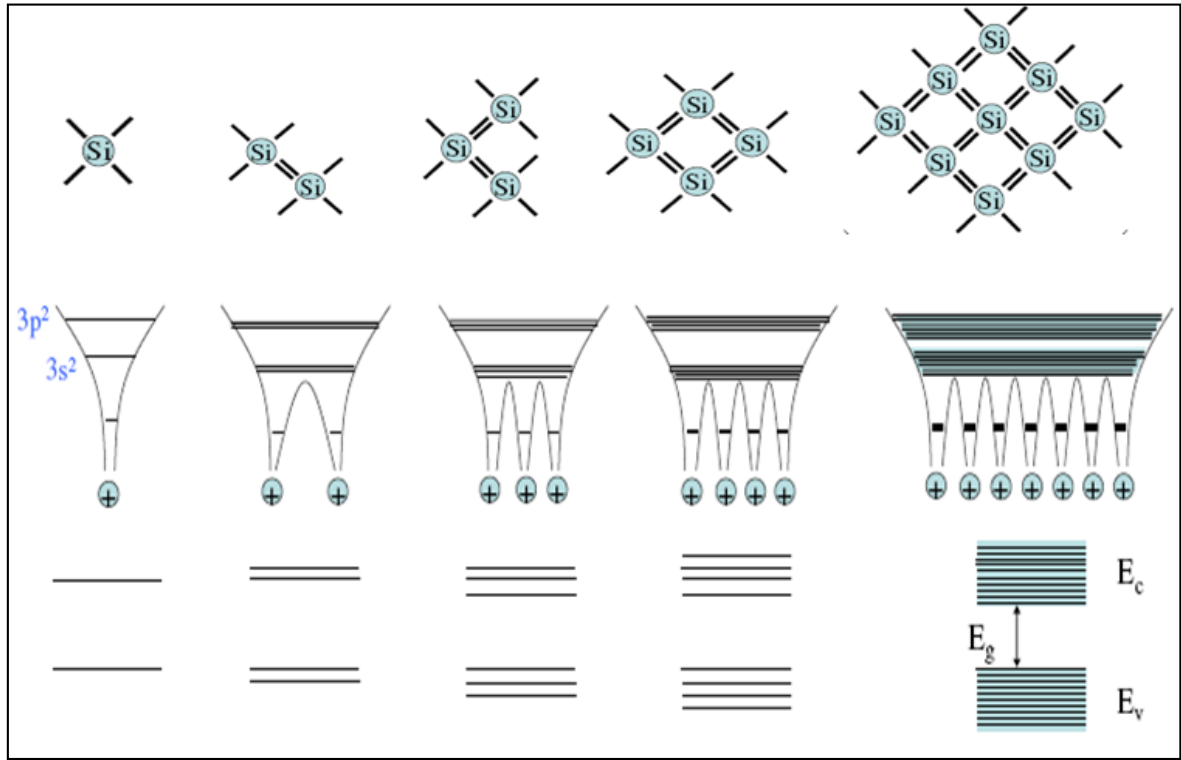
2.2. Katıların Bant Yapısı

Katıların kristal yapılarının yanı sıra bant yapısı da elektriksel özelliklerini oldukça etkilemektedir. Her maddenin kendine has bir bant yapısı vardır. Bu enerji bantları birçok atomun bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Si atomu için elektronik konfigürasyon $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklinde olup en dış yörüngesinde dört tane valans (değerlik) elektronu bulunur.

Şekil 2.5'te gösterildiği üzere serbest haldeki iki atom bir araya geldiğinde aynı enerji seviyesine sahip atomlar bir arada bulunamazlar. Pauli dışarlama ilkesine göre enerji seviyeleri oldukça düşük bir enerji farkı ile ($\sim 10^{-19}$ eV civarında) yarılmalara uğrar. Kristal

yapıdaki atomlar arttıkça enerji seviyelerindeki yarılımlar artar. Bir süre sonra sürekli hale gelen yarılmış enerji seviyelerinden oluşan bu yapılar enerji bandı ya da bant olarak adlandırılır [11,15-17].

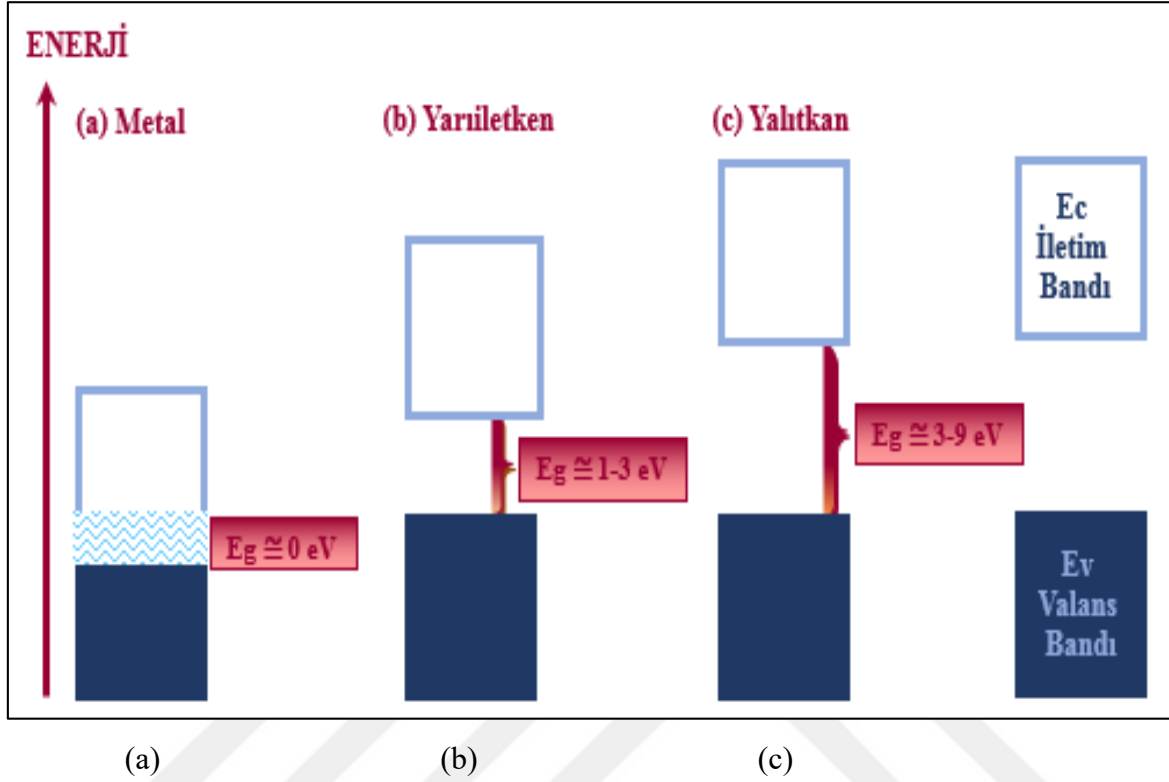
Bant teorisine göre elektronlar en düşük enerji seviyesinden başlayarak yüksek enerji seviyelerine yerleşim gösterirler. Elektronun en son bulunabileceği seviye Fermi seviyesi (E_F), $T=0$ K'deki en dolu banda valans bandı (E_v), valans bandı üstündeki ilk boş seviyeden başlayan banda ise iletim bandı (E_c) denir. İletim bandı ile valans bandı arasında elektronların bulunmadığı yasaklı boşluğa ise yasak enerji aralığı (E_g) denir.



Şekil 2.5. Si atomları için bant oluşumu temsili [11]

Malzemeler elektriksel iletim özelliklerine göre iletken, yalıtkan ve yarıiletken malzemeler olarak sınıflandırılır. Enerji-bant yapıları bu farklılıkları açıklayabilir. Şekil 2.6'da görüldüğü üzere iletkenlerde valans ve iletim bandı çakışık olup yasak enerji aralığı yoktur. Yarıiletken malzemelerde ise normal koşullarda yalıtkan özellik gösterip dışarıdan gelecek bir etkiye bağlı olarak iletken duruma geçebilir. Bu uyarım enerjisi en az yasak enerji aralığını geçecek kadar bir enerji olmalıdır aksi takdirde iletim sağlanmaz. İletimin sağlanması adına gerekli olan en düşük enerji eşik enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Yalıtkan

malzemelerde ise elektron valans bandından iletim bandına geçmeleri oldukça zordur. Dolayısıyla bu tür malzemelerde iletim yok olarak kabul edilir.

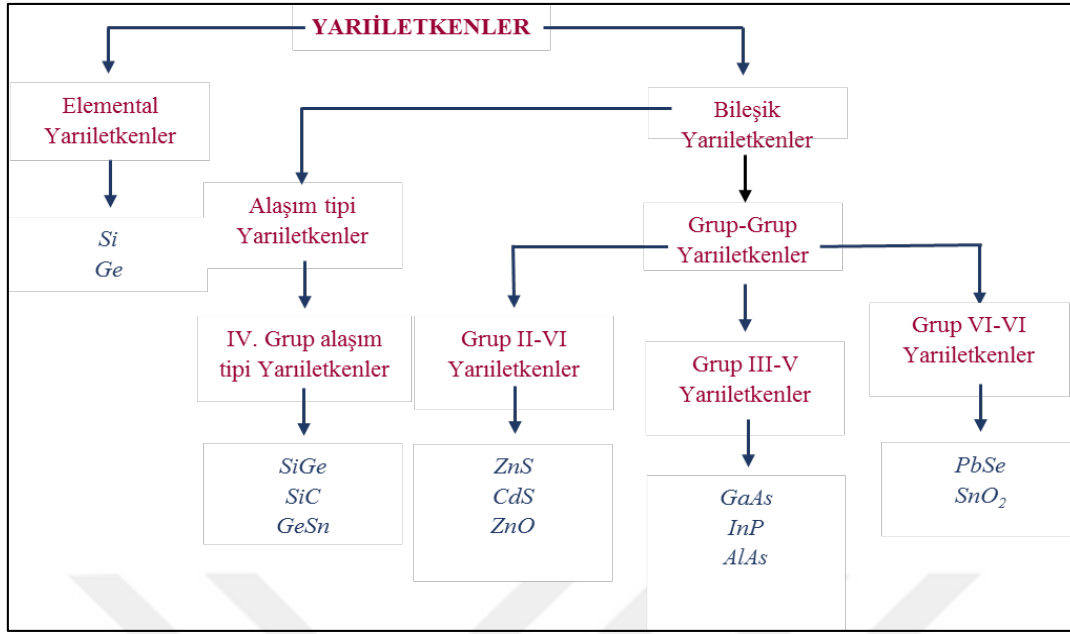


Şekil 2.6. (a) Metal, (b) Yarıiletken ve (c) Yalıtkana ait enerji bant diyagramları [11]

2.3. Yarıiletkenler

Yarıiletken malzemeler normal şartlar altında yalıtkan özellik gösterirler. Ancak ısı, ışık, manyetik alan ya da elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında valans bandındaki elektron iletim bandına geçer. Böylece malzeme iletken özellik kazanır. Dış etkiler kalktığında ise yalıtkan duruma geri dönerler.

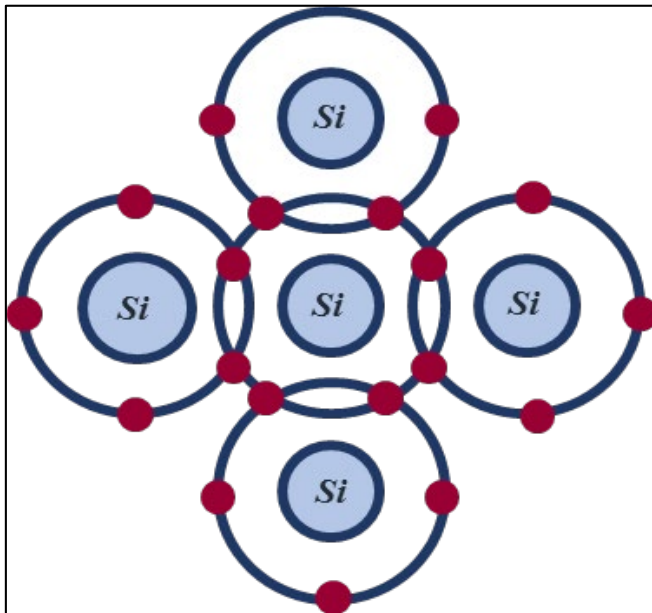
Yarıiletken malzemelerin sınıflandırılması Şekil 2.7’de verildi. Bu gruplamaya göre elemental yarıiletkenler saf yarıiletkenler, bileşik yarıiletkenler ise katkılı yarıiletkenler olarak da ayrıca gruplanabilir.



Şekil 2.7. Yariiletkenlerin sınıflandırılması [14]

2.3.1. Saf yariiletkenler

Katkısız ya da saf yariiletkenler olarak adlandırılan yariiletkenler mutlak sıfır noktasında içerisinde katkı atomları barındırmazlar. Yariiletkenler de hem elektronlar hem de hol adı verilen deşikler bulunur. Saf yariiletkenlerde elektron yoğunluğu (n), hol yoğunluğu (p)'ye eşittir ($n=p$) [18].



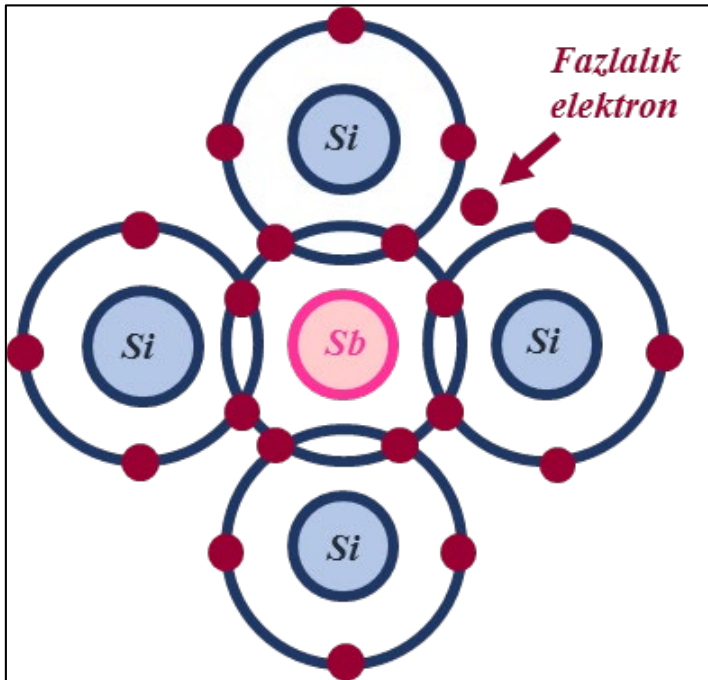
Şekil 2.8. Saf yariiletken için şematik bağ yapısı [11]

2.3.2. Katkılı yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığının ayarlanabilir olması, katkılama ile elektriksel özelliklerinin büyük ölçüde değişim göstermesi aygıt teknolojisinde tercih edilmesinin başlıca sebeplerindendir. Si ve Ge' un gelişen aygıt teknolojisine cevap veremez oluşu ile birlikte kullanılacak malzeme için alternatif arayışlara girilmiştir. Bu amaçla saf yarıiletken malzemelerin içerisine kontrollü bir şekilde farklı atom katkılması yapılarak uygulama alanları arttırılmıştır [19]. Yapılan katkılama işlemleri sonucunda yarıiletkenler elektronların çok olduğu n-tipi yarıiletken ve hollerin (deşiklerin) çok olduğu p-tipi yarıiletken olmak üzere iki gruba ayrılır.

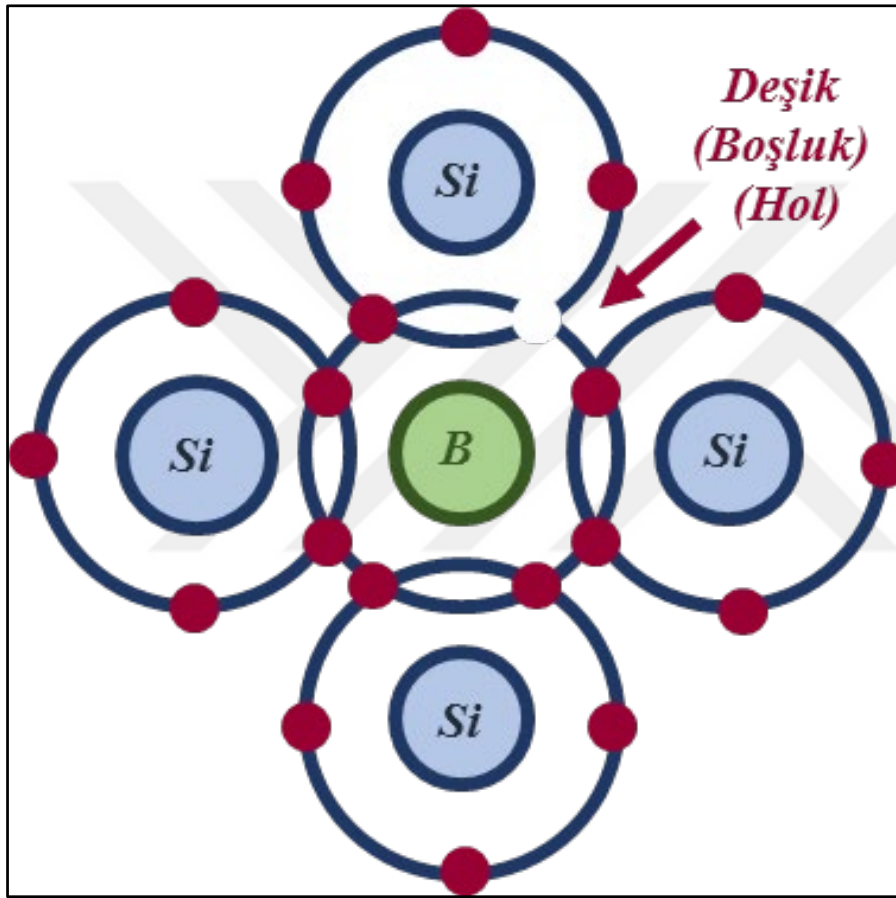
n-tipi ve p-tipi yarıiletken

Si ve Ge atomlarının normal koşullarda dört tane valans elektronu bulunmaktadır. Periyodik tabloda bulunan IV. Grup elementleri olan Arsenik (As), Kurşun (P), Antimon (Sb), Azot (N) gibi değerlik elektronu beş tane olan elementlerle katkıldığında dört elektron bağ yaparken bir elektron boşta kalır. Bu şekilde serbest halde fazladan elektron yoğunluğuna sahip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletkenler denir. Katkı atomlarına elektron verici anlamında donör, katkılanan atomların bulunduğu seviyeye ise donör seviyesi denir.



Şekil 2.9. n-tipi yarıiletken için şematik bağ yapısı [11]

Eğer dört tane valans elektronu bulunan Si ve Ge atomları, periyodik tablonun III. grubunda yer alan ve üç tane değerlik elektronuna sahip olan Alüminyum (Al), Galyum (Ga), Bor (B) gibi elementlerden biri ile katkılanırsa dört elektrondan üç tanesi bağ yapar ve yapıda bir deşik oluşur. Katkı atomları bağı tamamlayabilmek için valans bandından elektron alıp geride bir boşluk bıraktıklarından alıcı anlamında akseptör olarak adlandırılır. Alıcı atomların bulunduğu seviyeye ise alıcı seviyesi denir.

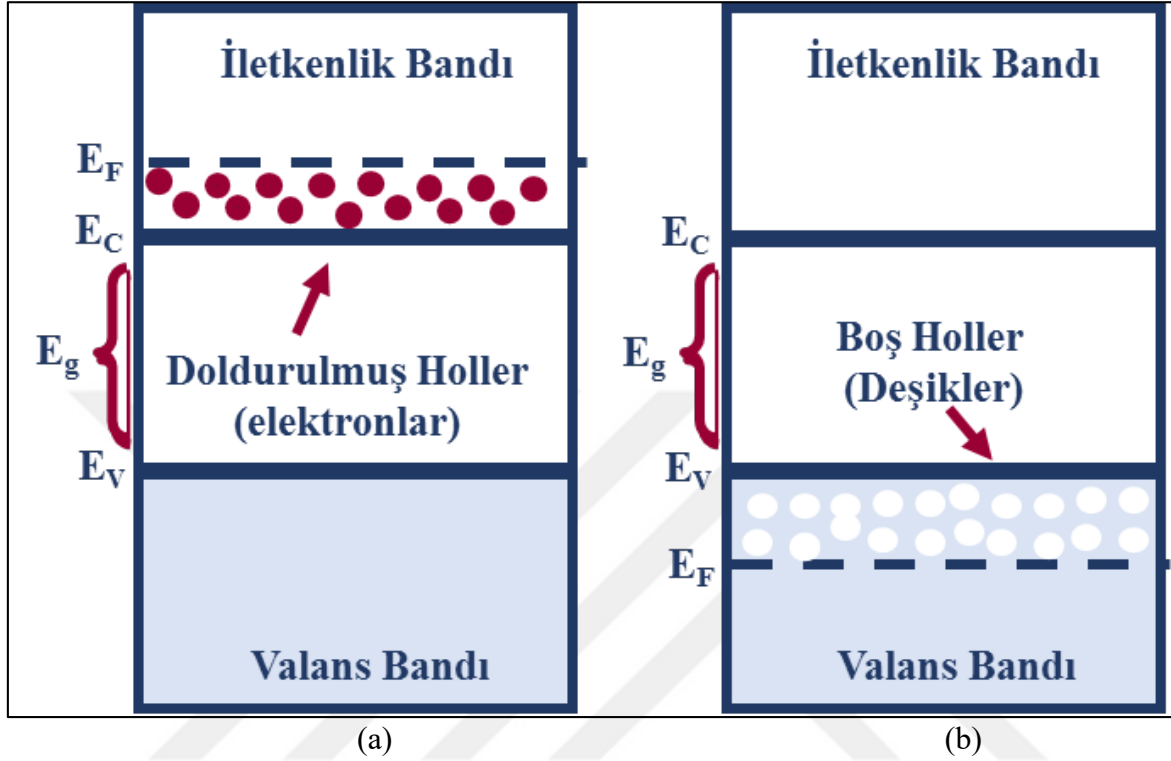


Şekil 2.10. p-tipi yarıiletken için şematik bağ yapısı [11]

Dejenere yarıiletken

Yarıiletken malzemelerde katkılama ile safsızlık atomları ilave ederken eğer safsızlık konsantrasyonu arttırılırsa n-tipi için donör elektronları p-tipi için akseptör elektronları birbiriyle etkileşmeye başlayacaktır. Bu etkileşim sonucunda safsızlık bandı olarak adlandırılan donör bandı ya da akseptör bandı oluşur. n-tipi için Fermi seviyesi iletkenlik bandına, p-tipi için ise valans bandı içine kayabilir. Bu şekilde oluşan yarıiletken malzemelere dejenere yarıiletkenler denir. Dejenere yarıiletkenler genellikle bant aralığı

3eV'tan büyük olan optik geçirgenliği ve elektriksel iletkenliği bir arada bulunan SnO_2 , ZnO , CdO (Kadmiyum oksit) gibi malzemelerde gözlenir.

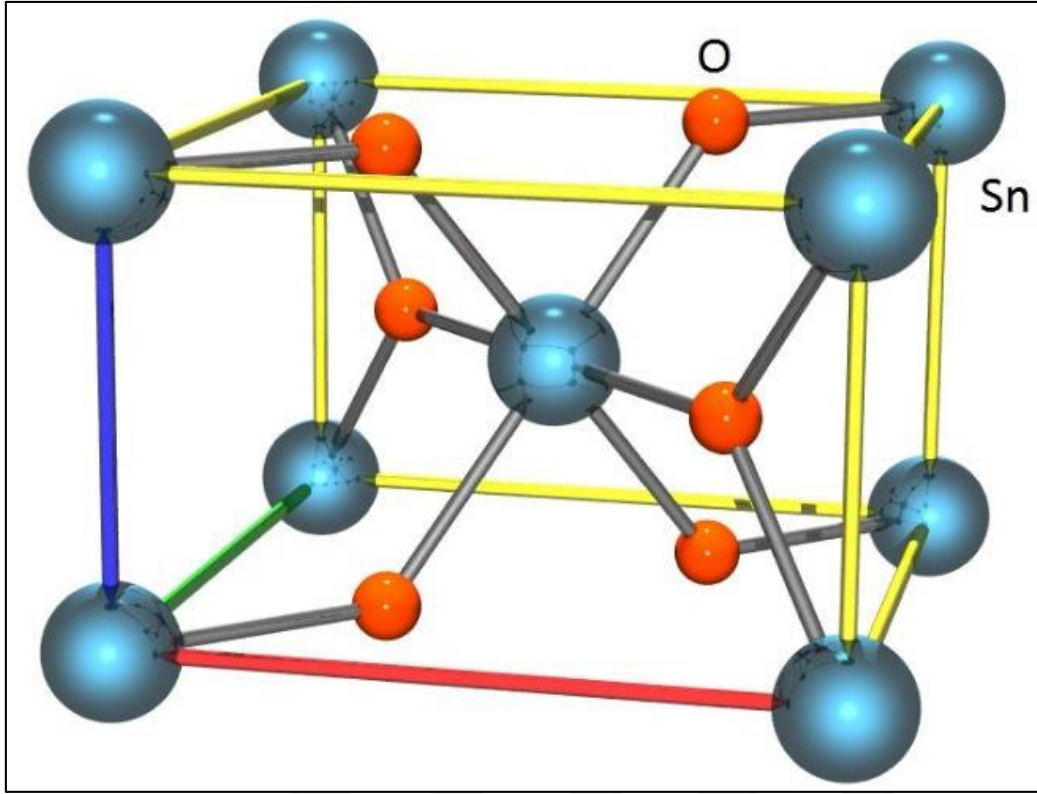


Şekil 2.11. Dejenere (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenler için enerji bant diyagramı [14]

2.4. SnO_2 Kullanım Alanları ve Materyal Parametreleri

Geçirgen ve iletken oksit malzemeler cihaz uygulamaları için oldukça cazip bir alternatiftir. ZnO , In_2O_3 , SnO_2 gibi malzemelerin bulunduğu grupta bulunan SnO_2 ; 3.6 – 4.2 eV aralığında değişen geniş bant aralığına sahip olması, kolay işlenmesi, katkılanabilirliği, görünür bölgede yüksek geçirgenlik, kızıl ötesi alanda yüksek yansıtıcılık gibi çoğu özelliğinden dolayı ön plana çıkar [20,21].

Stannic okside olarak adlandırılan kalay oksit malzemesine ait kristal yapı Şekil 2.12'de verildi [14]. 2 kalay 4 oksijen atomu içeren SnO_2 tetragonal rutil yapıdadır. Sn atomu düzgün oktehedranların köşelerinde bulunan 6 oksijen atomu ile çevrelenmiş olup O-O mesafesi 4,6646 Å (Ångström), O-Sn mesafesi ise 3,7662 Å'dur. Örgü parametreleri $a=b=4,738$ Å, $c=3,187$ Å olarak verilir [22].



Şekil 2.12. SnO₂'nin kristal yapısı [14]

Şekil 2.12'de verilen SnO₂'nin bazı materyal parametreleri Çizelge 2.2'de verilmiştir [14].

Çizelge 2.2. SnO₂'ye ait bazı temel parametreler

Moleküler Formülü	SnO ₂
Moleküler ağırlık	150,71 g/mol
Yoğunluğu	6,95 g/cm ³
Erime noktası	1630 °C
Kaynama noktası	1800 °C - 1900°C
Kristal yapısı	Tetragonal (rutile)
Bant aralığı	3,5 – 4,2 eV
Görünümü	Beyaz ya da gri
Mineral ismi	Cassiterite
Örgü parametreleri	a=b=4,738 Å c=3,187 Å
Kırılma indisi (n)	2,006



3. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

Bu bölümde SnO_2 'ye ait iletim mekanizmasını incelerken temel alınan iletim mekanizmaları hakkında kısaca bilgi verildi.

3.1. Safsızlık Bandı İletimi ve İletim Modelleri

Safsızlık bandı iletimi ve iletim modellerinin hangi koşullarda geçerli olduğu alt başlıklar halinde sunuldu.

3.1.1. Safsızlık bandı iletimi

Yarıiletken malzemelerde iletim daima iletkenlik bandı içinde meydana gelmez. Serbest taşıyıcılar düşük sıcaklıklarda yarıiletken malzemelerdeki katkı oranına bağlı olarak iletkenlik bandına geçemeyebilir. Bu durumda iletim; iletkenlik bandında olmayıp, enerji-bant aralığındaki safsızlık seviyeleri arasında meydana gelir. Bu olay safsızlık bandı iletimi olarak tanımlanır.

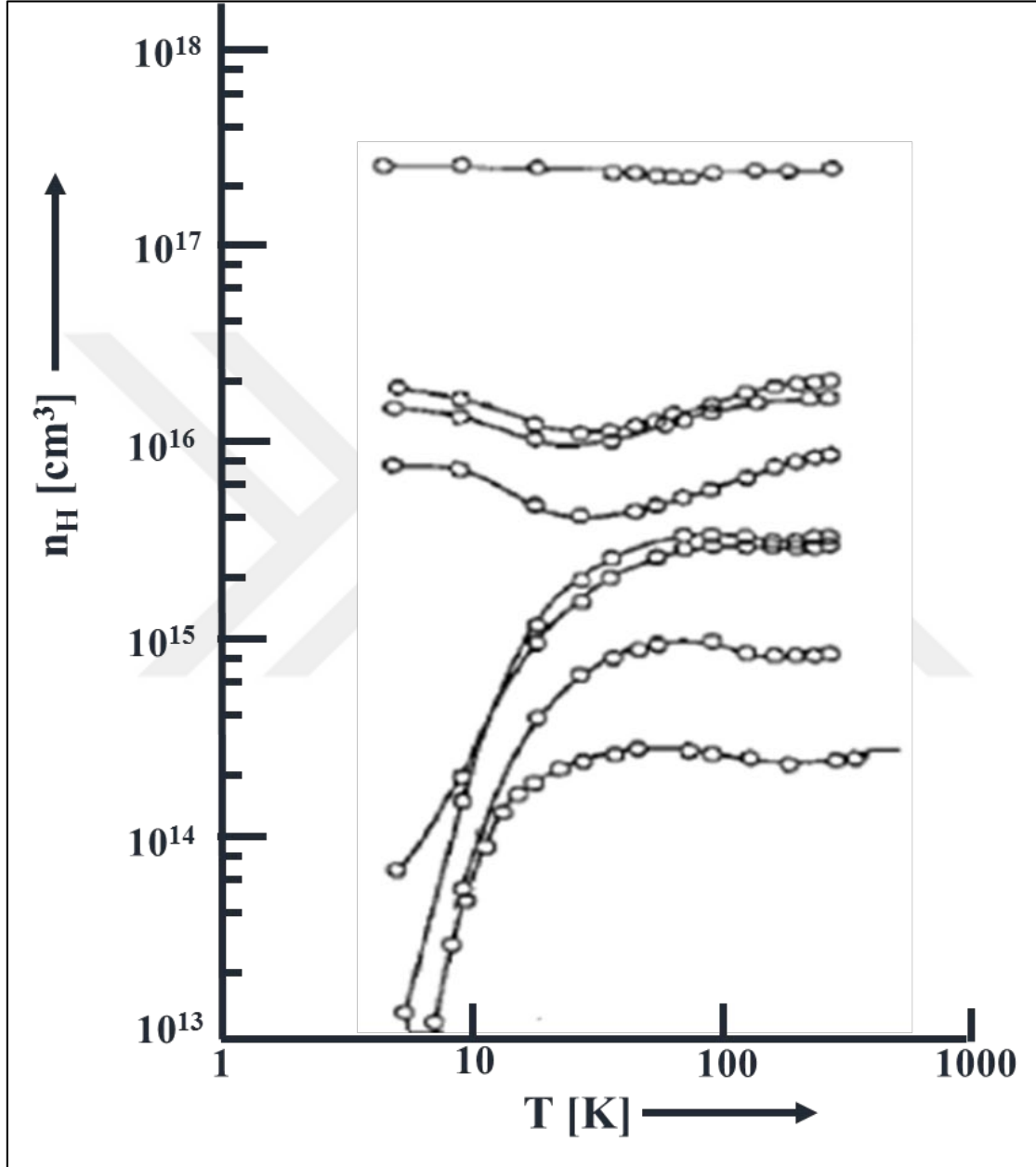
Katkısız durumdan başlayıp, maksimum seviyeye kadar katkılanmış olan GaAs yarıiletken malzemenin taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir. İletim değişen katkılama oranına ve sıcaklığa bağlı olarak ciddi şekilde değişiklik göstermektedir. İletim; katkı oranının düşük, orta ve yüksek olduğu üç temel bölgede incelenir [11].

Bunlardan ilki $10^{13} \leq n \leq 10^{15}$ olarak ifade edilen katkılamanın düşük olduğu duruma karşılık gelir. Bu seviyelerde azalan sıcaklıkla birlikte taşıyıcı konsantrasyonu da azalmaktadır. Bu durum, iletkenlik bandı iletimi olarak adlandırılır.

İkinci durum $10^{15} \leq n \leq 10^{17}$ olarak ifade edilen orta katkılı seviyelerdeki durumdur. Bu bölgede taşıyıcı konsantrasyonu, sıcaklığın azalmasıyla birlikte azalmaktadır. Fakat belli bir sıcaklık değerinin ardından bir minimum gerçekleştirerek tekrar artmaktadır. Bu durum, düşük sıcaklıklarda safsızlık bandı iletimine karşılık gelmektedir.

Üçüncü durum $n \geq 10^{17}$ olarak ifade edilen katkılamanın yüksek olduğu duruma karşılık gelir. Taşıyıcı konsantrasyonu, fazla katkılama nedeniyle sıcaklıktan bağımsız bir davranış

ortaya koyar. Bu esnada elektronların çoğu iletim bandından safsızlık bandına geçer. İletim artık iletkenlik bandında olmayıp tamamen safsızlık bandında meydana gelmektedir. Bu durumda safsızlık bandındaki iletim metalik bir davranış sergilemektedir [11,24,25].



Şekil 3.1. GaAs yarıiletken malzemesi için çeşitli katkı seviyelerinde Hall taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi [23]

Şekil 3.1’de gözlenen durumlar incelendiğinde katkılı yarıiletken malzemelerde katkılama oranı arttıkça iletkenlik hususunda yalıtkan (yarıiletken) durumdan metal olan duruma doğru bir geçiş söz konusudur. Bu geçiş Metal-Yalıtkan Geçiş (Metal-Insulator Transition - MIT) olarak ifade edilir [25].

MIT terimi, malzemenin elektriksel iletkenliğinin, fiziksel bir dış parametrenin fonksiyonu olarak (konsantrasyon, kompozisyon, basınç, gerinme ya da manyetik alan gibi) metal durumdan yalıtkan duruma değişimi olarak ifade edilir. Yarıiletken malzeme bir safsızlık metali haline gelir ve taşıyıcı konsantrasyonu sıcaklığa karşı ciddi şekilde duyarsızlaşır.

Metal durumdan yalıtkan duruma geçiş, r_D olarak ifade edilen safsızlık seviyelerinin arasındaki ortalama uzaklığın, a_B olarak ifade edilen Bohr yarıçapına oranına bağlıdır. Bu oran $r_D/a_B \approx 4$ olduğunda MIT geçişi gerçekleşmektedir [25].

r_D ve a_B^* sırasıyla,

$$r_D = \left(\frac{4}{3} \pi N_D \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.1)$$

ve

$$a_B^* = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{m^*e^2} \quad (3.2)$$

olarak ifade edilir. Eş. (3.1)'deki N_D , verici seviyelerin taşıyıcı konsantrasyonunu simgeler. Eş. (3.2) ile ifade edilen Bohr yarıçapının birimi cm olup; ϵ_0 , ϵ , $\hbar$, m^* ve e terimleri sırasıyla boş uzayın dielektriksel geçirgenliğini, malzemenin statik dielektrik sabitini, Planck sabitini, etkin kütleyi ve elektronun yükünü temsil etmektedir.

MIT geçişinin gerçekleştiği n_c olarak simgelenen kritik taşıyıcı konsantrasyonu değeri ise Mott tarafından,

$$n_c^{1/3} a_B^* = 0.25 - 0.40 \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilmiştir. $n < n_c$ durumu için metalik olmayan, $n > n_c$ durumu için ise metalik bir iletim söz konusudur. Kritik taşıyıcı konsantrasyonu, metalik olmayan bir durumdan metalik olan duruma geçişin ölçütü olan bir parametredir.

3.1.2 İletim modelleri

Katkılama neticesinde malzemede meydana gelen taşıyıcı konsantrasyonu (n) ile kritik taşıyıcı konsantrasyonu birbiriyle kıyaslandığında oluşabilecek mevcut iletim modelleri ve iletim özellikleri aşağıdaki gibi ifade edilir.

1. Taşıyıcı konsantrasyonunun kritik taşıyıcı konsantrasyonundan aşırı küçük olduğu ($n \ll n_c$) durum için iletkenlik bandı iletimi geçerlidir.
2. Taşıyıcı konsantrasyonunun kritik taşıyıcı konsantrasyonundan küçük olduğu ($n < n_c$) durumda; yüksek sıcaklık bölgesinde iletkenlik bandı iletimi geçerliyken, düşük sıcaklıklarda ise safsızlık bandı iletimi olarak bilinen sıçrama iletimi geçerlidir.
3. Taşıyıcı konsantrasyonu kritik taşıyıcı konsantrasyonu değerine neredeyse eşit ($n \approx n_c$) olduğunda iki durum söz konusudur. Bunlardan ilki, taşıyıcı konsantrasyonunun kritik taşıyıcı konsantrasyonu değerine küçük eşit olduğu ($n \leq n_c$) durumu yalıtkan (yarıiletken) tarafından geçiş noktasına yakındır. Bu durumda değişken aralıklı sıçrama (VRH) iletimi etkilidir. İletkenliğin genel ifadesi, $\sigma(T) = \sigma_{0,Mott} \exp((-T_0/T)^{1/4}) + \sigma_{0,ES} \exp((-T_0/T)^{1/2})$ şeklindedir. Yüksek sıcaklıklarda birinci terim ile ifade edilen Mott, düşük sıcaklıklarda ise ikinci terim ile ifade edilen Efros-Shlovskii (ES) iletimi geçerlidir. Taşıyıcı konsantrasyonunun kritik taşıyıcı konsantrasyonu değerine büyük eşit olduğu ($n \geq n_c$) durumda ise iletim metal tarafından geçiş noktasına yakındır. İletkenliğin genel ifadesi, $\sigma(T) = \sigma_0 + mT^{1/2} + BT^{p/2}$ şeklindedir. p parametresi 2 ve 3 değerlerini alabilir. Her iki durumda da taşıyıcı konsantrasyonu sıcaklıktan bağımsız bir davranış sergiler.
4. Taşıyıcı konsantrasyonunun kritik taşıyıcı konsantrasyonu değerinden büyük ($n > n_c$) ya da çok büyük ($n \gg n_c$) olduğu durumda iletim tamamen metalik tarafta meydana gelip tam bir metal gibi davranış sergilemektedir. Taşıyıcı konsantrasyonu sıcaklıktan bağımsızdır. Özdirenç $\rho(T) = \rho_0 + AT + BT^l$ olarak ifade edilir. l parametresi 2 ile 5 arasında değişir [25].

Tanımlanan bu iletim modellerine bakıldığında bu tez çalışmasında incelenen numunelerin metalik iletim sergiledikleri tespit edildi. Aşağıda metalik iletim modeli ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

3.2. Metalik İletim

Metalik durum için genel iletkenlik ifadesi, biri sıcaklığa bağlı diğeri sıcaklıktan bağımsız iki terimin toplamı olarak tanımlanır [26] ve

$$\sigma(T) = \sigma(0) + mT^{1/2} \quad (3.4)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikteki $\sigma(0)$ terimi, sıcaklıktan bağımsız safsızlık saçılmasını, diğeri terim ise sıcaklığa bağlı olan elektron-elektron etkileşmelerini (EEI) ifade etmektedir.

Yüksek oranda safsızlık ihtiva eden bir malzemede çarpışmalar arası ortalama serbest yol azalacağından dolayı, ara yüzey etkileri önem kazanır. $n > n_c$ koşulunu sağlayan safsızlıkların fazla olduğu metalik bir sistem için sıcaklığın fonksiyonu olarak iletkenlik ifadesi,

$$\sigma(T) = \sigma(0) + mT^{1/2} + BT^{p/2} \quad (3.5)$$

ile verilir. Eşitlikteki $\sigma(0)$, $mT^{1/2}$ ve $BT^{p/2}$ ifadeleri sırasıyla Boltzman iletkenlik terimi, EEI terimi ve zayıf lokalizasyon etkilerini içeren terim olarak tanımlanır. $p=2$ olduğu durumda elektron-elektron etkileşimleri baskınken, $p=3$ olduğu durumda ise elektron-fonon etkileşimleri baskındır [25-27].

3.2.1. Elektron-elektron etkileşmeleri

Metalik fazda olan yapı çok yüksek oranda safsızlık ihtiva edeceği için, elektronun hareketi nedeniyle değişen yük dağılımı değişiklikleri belirli bir zaman diliminde perdelenir ve elektronlar arası Coulomb etkileşmeleri önem kazanır [28]. Bu etki neticesinde iletkenliğe elektron-elektron etkileşme terimi olarak ifade edilen $T^{1/2}$ ile orantılı bir terim eklenir [29].

Düşük sıcaklıklarda elektron-elektron etkileşmelerinin ilettime $mT^{1/2}$ terimi kadar bir katkısı olur. Buradaki m katsayısı [30],

$$m = \alpha \left[\frac{4}{3} - \left(\frac{3\gamma F_\sigma}{2} \right) \right] \quad (3.6)$$

şeklinde verilir. Eşitlikteki γF_σ , Coulomb etkileşme parametresi olup; γ , yapıya bağlı anizotropik faktör olarak ifade edilir. α katsayısı ise,

$$\alpha = \left(\frac{e^2}{\hbar}\right) \left(\frac{1,3}{4\pi^2}\right) \left(\frac{k_B}{2\hbar D}\right)^{1/2} \quad (3.7)$$

olarak verilir. Eşitlikteki bütün değerler görüldüğü üzere bilinen sabitler olup; D ile simgelenen difüzyon katsayısı,

$$D = \frac{m^*}{k_F} \left(\frac{\pi\hbar}{e}\right)^2 \sigma(0) \quad (3.8)$$

olarak tanımlanır. Eşitlikteki $\sigma(0)$ genellikle

$$\sigma_B = \frac{ne^2\tau_0}{m^*} = \frac{e^2 k_F^2 l}{3\pi^2 \hbar} \quad (3.9)$$

eşitliğiyle ifade edilen Boltzman iletkenliğine (σ_B) karşılık gelir. Eş. 3.9'da l parametresi ortalama serbest yoldur. Yüksek derecede dejenere olan malzemelerde Boltzman iletkenliği Eş. 3.9 ile ifade edilmesine rağmen elektron iletim mekanizmasını tam olarak açıklayamaz. Bu yüzden dejenere malzemeler için,

$$\sigma(0) = \sigma_B g^2 \left[1 - \frac{C}{(gk_F l)^2}\right] \quad (3.10)$$

olarak verilen düzeltilmiş Boltzman eşitliği kullanılır. Eş. 3.10'da g parametresi düzensizlikten kaynaklanan durum yoğunluğundaki azalma olarak ifade edilir ve 1/3 değerine eşittir. Ayrıca; C parametresi 1-3 aralığında değişen nümerik bir sabittir. Bu çalışmada belirtilen parametre 1 olarak alınmıştır.

Eşitlik 3.6'daki F ile simgelenen likit parametresinin fonksiyonu olarak F_σ parametresi,

$$F_\sigma = \left(-\frac{32}{3}\right) \left[1 - \frac{3F}{4} - \left(1 - \frac{F}{2}\right)^{3/2}\right] F^{-1} \quad (3.11)$$

eşitliği ile ifade edilir [31]. Değeri genellikle 0 ile 1 aralığında değişen F fermi likit parametresi ise [27],

$$F = \frac{1}{x} \ln(1 + x) \quad (3.12)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikteki x parametresi,

$$x = \left(\frac{2k_f}{K} \right) \quad (3.13)$$

olarak tanımlanır. Eşitlikteki k_f , Fermi dalga vektörü ve K ise perdeleme dalga vektörü olarak ifade edilir ve

$$K = \left(\frac{12\pi m^* e^2}{\epsilon \hbar^2 k_f^2} \right)^{1/2} \quad (3.14)$$

ve

$$k_F = (3\pi^2 n_H)^{1/3} \quad (3.15)$$

eşitlikleri ile verilir. k_F terimi aynı zamanda E_F ,

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \quad (3.16)$$

eşitliği ile de ilişkilidir [24,32].

3.2.2. Zayıf lokalizasyon etkileri

Düşük sıcaklıklarda, ortalama serbest yol atomlar arası yerleşme mesafesi ile aynı mertebede olduğu zaman elastik safsızlık saçılma oranı, elastik olmayan (inelastik) saçılma oranından daha büyük olur. Bu durumda bir saçılma merkezinden diğer bir saçılma merkezine doğru ilerleyen dalgalar arasında faz uyumu oluşur ve saçılma doğrultusunda girişim meydana gelir [33]. Bu etki neticesinde transfer edilen momentum azalır, özdirenç artar. İfade edilen olay zayıf lokalizasyon etkisi olarak adlandırılır.

Zayıf lokalizasyon etkilerinin iletkenliğe, $BT^{p/2}$ terimi kadar bir katkısı olur. B katsayısı,

$$B = S_0 \eta \frac{e^2}{2\pi\hbar} \left(\frac{C}{D} \right)^{1/2} \quad (3.17)$$

eşitliği ile ifade edilir. Eşitlikteki S_0 , etkin kütle tensörünün anizotropisini; V , vadi dejeneresini ve D , difüzyon katsayısını simgelemektedir. C parametresi ise, Thomas ve arkadaşları tarafından,

$$C = 4 \left(\frac{\pi}{4} \right) \left(\frac{e^2 k_F \gamma}{\sqrt{3} \hbar^2 \epsilon} \right) \left(\frac{k_B}{E_F} \right)^2 \quad (3.18)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Eşitlikteki γ sabiti,

$$\gamma = \frac{E_F}{\hbar W_p} \quad (3.19)$$

olarak verilir. Burada; E_F , Fermi enerji seviyesi Eş. 3.14 ile verilirken; W_p parametresi ise

$$W_p = \left(\frac{4\pi e^2}{m^* \epsilon} \right)^{1/2} \quad (3.20)$$

ile verilir [24,32,33].

4. GAZ SENSÖRLERİ

Son yıllarda yarıiletken teknolojisi üzerine gerçekleştirilen çalışmaların büyük bir kısmı, yeryüzünde canlılar tarafından maruz kalınan gazların büyük çoğunluğuna karşı yüksek duyarlılık, seçicilik ve tepkiye sahip, kolay taşınabilir gaz algılama cihazları geliştirilmesine yöneliktir. Yarıiletken metal oksit yapıları esas alan gaz sensörleri, üretimlerindeki düşük maliyet ve esneklik, kullanımlarının kolaylığı, fazla sayıda gaz türünü tespit edebilme kabiliyeti ve uygulama alanlarının genişliği nedeniyle üzerinde en fazla araştırma ve geliştirme faaliyeti sürdürülen sensör gruplarındandır. Heiland'ın metal oksit-gaz reaksiyonu etkileri üzerine elde ettiği bulgular, Bielanski ve ark. [34] ile Seiyama ve diğ. [35] tarafından yapılan çalışmalar ve Taguchi tarafından metal oksit yarıiletken sensörlerin [36] endüstriyel bir ürün haline getirilmesi bu alandaki en önemli adımlar olarak gösterilebilir [37]. Günümüze kadar gelen metal oksit temelli gaz sensörleri, birçok zararlı, zehirli ve endüstriyel gazın izlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Metal oksit temelli gaz sensörlerinin uygulama alanı, patlayıcı/parlayıcı ya da zehirli gaz alarmlarından karmaşık kimyasal sensör sistemlerindeki bileşenlere kadar uzanmaktadır [38].

Gaz sensörleri, fiziksel ya da kimyasal niceliği elektriksel sinyale dönüştüren bir aygıt olarak ifade edilebilir. Gaz sensörü tasarımında gaz algılamasının meydana geldiği aktif kısım sensör elemanı olarak adlandırılırken; gaz sensörünün devre elemanları dâhil tamamını içeren kısım ise gaz dedektörü ya da gaz alarmı olarak ifade edilir [39].

Metal oksit gaz sensörleri, tercih edilen bir alttaş yüzeyine geliştirilen elektrotların üzerine metal oksit yarıiletken ince filmlerin kaplanması ile gerçekleştirilir. Kaplanan film, bulunduğu ortamdaki gazların varlığını teşhis etmeye yarar. Gaz sensörü üretimi açısından SnO_2 , TiO_2 , WO_3 (Tungsten Oksit), V_2O_5 (Vandiyum pentaoksit), CuO (Bakır oksit), Cr_2O_3 (Krom Oksit) gibi metal oksit yarıiletken malzemeler düşük maliyetleri ve yüksek duyarlılıkları gibi sahip oldukları avantajlarından dolayı sensör malzemesi olarak kullanılırlar. Belirtilen metal oksit yarıiletken temelli üretilen gaz sensörleri Çizelge 4.1'de gösterildiği üzere birçok gazı algılayabilmektedir. Çizelgede verilen metal oksit yarıiletkenler arasında SnO_2 , sayıca en fazla gaz türünün dedekte edilmesinde kullanılan malzemedir [40-42].

Çizelge 4.1. Farklı metal oksit bileşiklerinin farklı gaz türlerine karşı algılama hassasiyeti [40-42]

Gaz	Metal Oksit																				
	Al	Bi	Cd	Ce	Cr	Co	Cu	Ga	In	Fe	Mn	Mo	Ni	Nb	Ta	Sn	Ti	W	Zn	Zr	Mx
Aseton (CH ₃ -CO-CH ₃)			X							X				X		X			X		
Asetaldehid (CH ₃ CHO)																X					
Amonyak (NH ₃)					X	X		X	X			X	X	X		X	X	X	X		X
Arsin (AsH ₃)																X					
Otomobil egzoz gazı								X								X					X
Benzen (C ₆ H ₆)																X					
Bütan (C ₄ H ₁₀)	X							X	X	X						X			X		
Bütanol									X					X		X			X		
Karbondioksit (CO ₂)	X	X	X	X	X	X	X			X			X			X	X		X	X	X
Karbonmonoksit (CO)		X				X	X	X	X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X
Klor (Cl)									X							X					
Dimetil disülfür																X			X		
Dimetilamin (DMA)									X					X		X	X	X	X		
Etan (C ₂ H ₆)																			X		
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	X			X			X	X	X	X		X		X		X	X	X	X	X	X
Nem (H ₂ O)	X									X	X				X	X		X	X	X	X
Hidrokarbon (HC)																X					X
Hidrojen (H ₂)	X	X	X	X	X		X		X	X			X			X	X	X	X		X
Hidrojen sülfür (H ₂ S)				X			X									X		X	X		X
Parlayıcı gazlar																X					
Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG)								X		X						X			X		X
Metan (CH ₄)					X	X		X					X			X	X		X		X
Metanol (CH ₃ OH)	X			X						X						X	X				
Metil merkaptan (CH ₃ SH)																X					
NO, NO ₂ , NO _x					X	X		X	X	X		X	X			X	X	X	X	X	X
Oksijen (O ₂)	X	X	X	X	X	X	X	X		X		X	X			X	X	X	X	X	X
O-xylene (C ₈ H ₁₀)																X					
Ozon (O ₃)									X	X		X				X	X	X	X		X
Petrol/Benzin																X		X	X		
Fosfin (PH ₃)																X					
Propan (C ₃ H ₈)						X		X	X							X			X		
Propanol (C ₃ H ₇ OH)									X	X				X		X	X		X		
Duman		X														X					
Sülfür dioksit (SO ₂)													X			X					X
Trimethylamine (TMA)									X					X		X	X	X	X		

4.1. Gaz Sensörü Karakteristiği

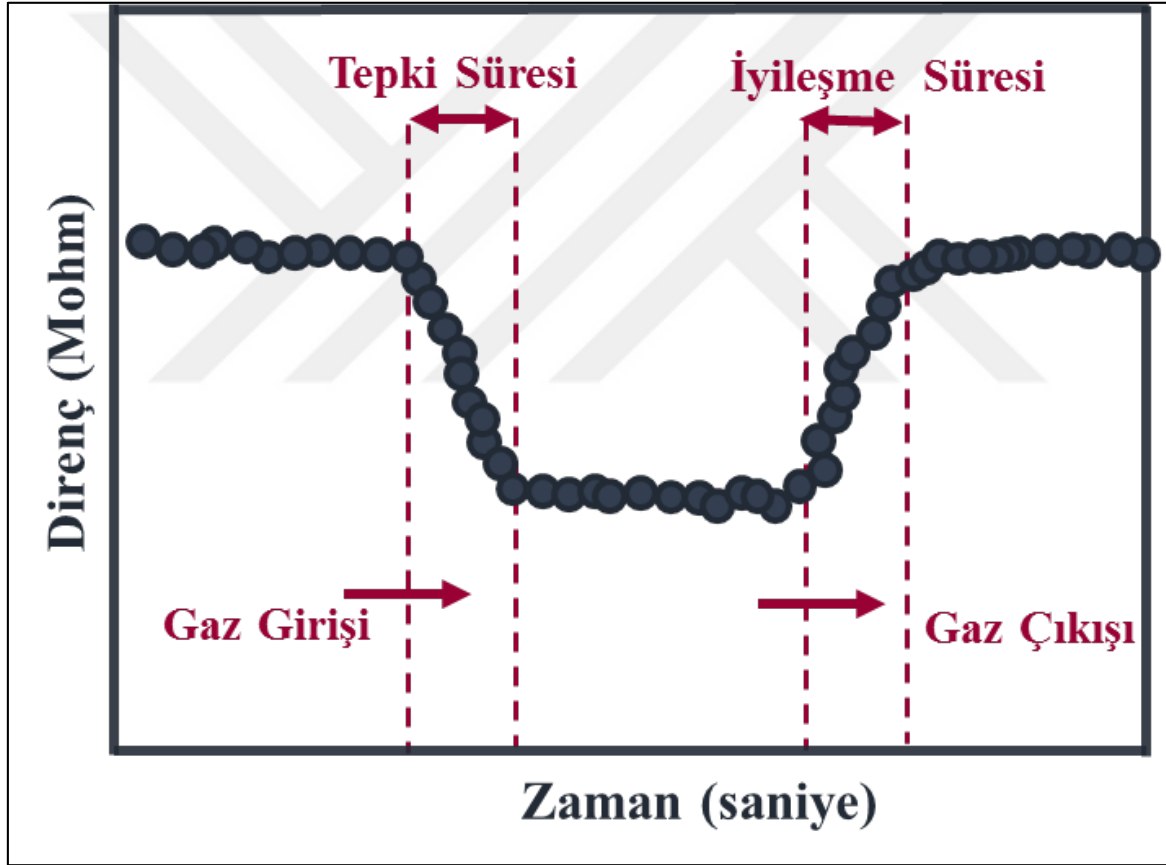
Gaz sensörleri endüstriyel sahadaki faaliyetlerin ve rekabetin artması ile kaçınılmaz uygulamalar arasındadır. Kapsamı ve gaza karşı duyarlılığı nedeniyle yarıiletken temelli gaz sensörlerine gereksinim günden güne artış göstermektedir. Yarıiletken malzemenin değiştirilebilir özelliği vasıtasıyla nano boyutta film biriktirip yüksek gaz hassasiyetli gaz sensörü üretmek mümkündür [37]. Yarıiletken temelli sensör grubunda bulunan katıhal gaz sensörlerinin algılama mekanizması, yüzeye tutunan gaz moleküllerinin elektriksel direncindeki değişimi belirlemektir.

Temelde aynı sıcaklık ve basınç altındaki bir ortamda belirli hacme sahip gazların molekül sayıları eşit olduğundan dolayı gaz miktarları hacimsel olarak ölçülür. Gazın yüksek konsantrasyonlarındaki ölçümünde yüzdesel olarak hacmen (% Vol) değerleri kullanılırken, düşük konsantrasyonlarındaki ölçümün de ise milyon başına parçacık sayısı (ppm) değerleri kullanılır.

Gazların konsantrasyonları farklı olsa bile havaya kıyasla hafif gazlar tavana doğru, havaya kıyasla ağır gazlar yere doğru birikmeye başlarlar. Gazlar çeşidine göre yanıcı, zehirli ve inert (nötr) gaz olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir.

Kararlılık, seçicilik, tekrarlanabilirlik, geniş ölçüm aralığı, kullanım ömrü, doğrusallık, tepki ve iyileşme süresi belirtilen gaz türlerinin tayininde kullanılacak sensör için gerekli ve temel olan özelliklerdir. Fakat kimyasal gaz tayini için uygulanan şekliyle iki özellik çok daha önemli olarak ön plandadır. Kimyasal sensörlerin hem tanımlama hem de miktar tespiti için kullanılmasından dolayı, kimyasal türlerin bir karışımında hedeflenen seçici türlere hem seçici hem de duyarlı olması gerekmektedir. Seçicilik, bir sensörün hedeflenmeyen türlerle çok az ya da hiç etkileşime uğramadan yalnızca istenilen hedef türlere ne derece tepki gösterdiğini izah eder. Bu nedenle; seçiciliğin niteliği kimyasal bir sensörün performansının değerlendirilmesi işleminde en önemli parametrelerden bir tanesidir. Duyarlılık, sensör tarafından başarılı ve yinelenebilir olarak algılanabilen minimum konsantrasyonları ve değişiklikleri izah eder [43]. Sensör uygulamalarında, sensörün gaz konsantrasyonundaki değişikliklere doğru bir şekilde tepki vermesi oldukça önemli bir durum olarak ifade edilebilir. Sensörün algılama gereksinimlerine hızlıca cevap verecek şekilde optimizasyonunu iyi yapmak gerekmektedir. Sensörün belirli bir gaz konsantrasyonuna

maruz bırakılmasının ardından göstereceği tepkiye ulaşması için geçen süre, tepki süresi olarak ifade edilir. Her gaz sensörü maruz kaldığı gaza karşı hızlı bir şekilde tepki vermeyebilir. Ayrıca sensördeki iyileşme süresinde gaz algılama performansında etkisinin büyük olduğu söylenebilir [44]. Tepki süresi, sensör kinetiği yüzey reaksiyonu ile kontrol edildiğinde aktif alandaki algılama malzemesinin parçacık boyutu ile orantılıyken; kinetikler difüzyon tarafından kontrol edildiğinde ise algılama malzemesinin parçacık boyutunun karesi ile orantılıdır. Küçülen parçacık boyutu ile sensörün tepki süresi azaldığından dolayı algılama malzemesinin nano yapıda bir parçacık olması halinde çok daha kısa olan bir tepki süresi beklenir [45].



Şekil 4.1. Gaz sensörü tepki modeli [37]

Egashira ve ark. sensör direnci ve soğrulan oksijen arasındaki ilişkiyi araştırmıştır. İlk başta hızlı bir şekilde sonrasında ise daha yavaş olacak şekilde soğurulmuş oksijen için direncin azaldığını ve bu seviyelerde duyarlılığın ifade edilmesinde O^- ve O^{2-} desorpsiyonunun önemli bir role sahip olduğunu bulmuşlardır [39]. Bu noktada gaz hassasiyeti kavramının anlaşılmasında fayda vardır. Havadaki sensör direncinin (R_a) ilgili gaz karışımına maruz

kalındığındaki dirence (R_g) oranı (R_a/R_g) gaz sensörü hassasiyeti olarak bilinir. Gaz sensörü hassasiyeti, R_g küçüldükçe daha büyük olur. Böylelikle sensörün gaza karşı hassasiyeti tayin edilmiş olur ve genellikle R_g artan gaz konsantrasyonu ile azalır [39].

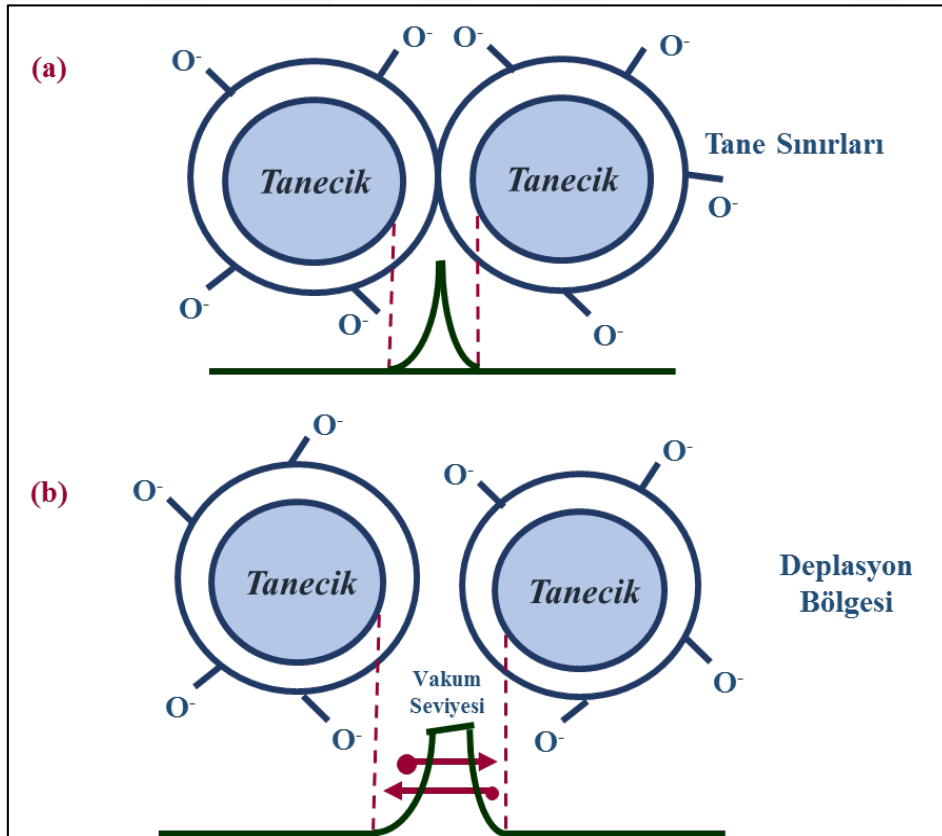
Yarıiletken metal oksitler sensör uygulamalarında sıklıkla kullanılan malzemelerdir. Yüksek yüzey alanı ve düşük tanecikli yapıya sahip olması etkileşim alanını arttırarak algılama katmanı olarak kullanılan yarıiletken metal oksit malzemenin daha hızlı bir şekilde reaksiyona girmesini sağlamaktadır. Yarıiletken metal oksit malzemelerin gazlarla olan etkileşimi esas olarak benzer kimyasal ve fiziksel süreçlere dayansa da etkileşim kinetikleri farklı özellikler sergilemektedir. Bunun neticesinde ise gaz sensör duyarlılıkları farklı çalışma sıcaklığı değerlerinde oluşmaktadır. Ek olarak; metal oksit gaz sensörü aktif katmanında p-tipi ya da n-tipi yarıiletken malzeme olması halinde gazın indirgeyici ya da oksitleyici çeşidine göre birbirlerine benzer fakat dirençte ters özellikte değişim izlenmektedir. Metal oksit yarıiletken gaz sensörlerinde diğer sensörlerden farklı olarak direncin doğrudan ölçülmesi ile gaz konsantrasyonu değişikliği nicel olarak yapılabilir. Dirençteki değişim sonucunda yukarıda da ifade edildiği gibi sensörün gaz hassasiyeti tayin edilebilmektedir [44,46-48].

4.2. Sıcaklığın Etkisi

Algılama katmanına uygulanılacak olan sıcaklık, gaz sensörü karakterizasyonunda duyarlılığı etkileyecek önemli parametrelerden birisidir. Metal oksit yarıiletken gaz sensörlerinin çoğu oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklık değerlerine kadar uzanan herhangi bir sıcaklık aralığında çalışabilir. Gaz sensörüne doğru çalışma sıcaklığını uygulamak yüksek hassasiyet elde etmek için zorunludur. Sıcaklık değerler, malzemeye ve belirlenen gaz türlerine bağlı olarak değişir. Genel olarak gaz hassasiyeti artan sıcaklık ile birlikte kademeli artış gösterir ve yüksek sıcaklıklarda daha az kademeli duruma gelir. Sıcaklık ile gaz sensör hassasiyeti pozitif değerden negatif değere doğru değişime uğrar. Sıcaklık değerindeki fazla artış, hassasiyet değerlerinin azalmasına sebep olur. Pozitif eğim reaksiyonla sınırlı hali ifade ederken; negatif eğim gaz çeşitlerinin bağlanma enerjilerine bağlıdır. Algılama katmanı olarak kullanılacak aktif alan malzemesinin çalışma sıcaklığı aralığını ve bileşimlerini gaz sensörü uygulamalarında kullanmak için uygun tekniği seçerek tasarımını gerçekleştirmek gerekmektedir [44].

4.3. Algılayıcı Katmanın Etkisi

Metal oksit yarıiletken gaz sensörleri, yüzeylerinde oksit tanelerinin bulunduğu bir algılama katmanına sahip sensörlerdir. Sensör hava ortamına maruz bırakıldığı zaman oksijen genellikle O^- gibi anyonik türler olarak taneciklere tutunur. Bahsedilen bu durum yüzey potansiyelini ve çalışma fonksiyonunu arttırmak için elektron tüketen bir katmanın indüklenmesine sebep olur [49]. Meydana gelen tükenmiş bölgelerde yük taşıyıcı bulunmamaktadır. Taneler komşularına parçacık sınırları aracılığıyla bağlandığında her bir parçacık sınırı boyunca çift Schottky bariyeri olarak ifade edilen elektronların geçişi için algılama katmanının direncini tayin etmede önemli rol oynayan potansiyel bir bariyer meydana gelir. İndirgeyici gaz ortamında soğrulan oksijen bitirilir bu durumda potansiyel bariyerde ve dirençte azalmaya sebep olur. Belirtilen bu durumdan dolayı direnç, indirgeyici gazın artan kısmi basıncı ile azalır. Havada oksitleyici gaz ile temas durumunda hedef gaz ve oksijen aynı tanecikler üzerinde anyonik iyonlar şeklinde soğrulamaya uğrar. Hedef gaza maruz kaldığı durumda, oksijene nazaran gazın soğurumu daha güçlüyse yüzey potansiyel bariyeri ve direnci artacaktır [44,50,51].



Şekil. 4.2. Elektron transfer modeli, a) Çift Schottky bariyer ve b) Tünelleme [37]

4.4. Gaz Konsantrasyonunun Etkisi

Hassasiyet, düşük gaz konsantrasyonu değerlerinde konsantrasyonla birlikte artmakta ve daha yüksek gaz konsantrasyonu değerlerinde gaz duyarlılığındaki artış daha kademeli duruma gelmektedir. Her algılama elemanı için sabit bir yüzey alanı ile daha düşük bir gaz konsantrasyonu mevcut gaz sensörü yüzeyinde az bir gaz molekülü kapsayacağı anlamını taşır ve bu durumda daha düşük yüzey reaksiyonlarının meydana gelmesine sebep olur. Sabit yüzey alanındaki moleküllerin kapsamı üzerindeki doyum noktasına ulaşıldığı durumda yüzey reaksiyonlarında daha fazla artış meydana gelecektir. Konsantrasyondaki daha fazla artış, farklı yüzey alanının bulunmaması sebebiyle fazla hassasiyet vermeyebilir ve yüzey reaksiyonlarının meydana gelmesinde başka bir yer olmadığından dolayı sabit bir değerde bile doyuma ulaşabilir. İfade edilen bu durum analiz için mevcut sinyalin sınırlanmasına sebep olur [44,52,53].

4.5. Tanecik Boyutunun Etkisi

Gaz sensörünün hava ve gaz ortamındaki sahip olduğu sensör direnci, tanecik boyutundaki artışla neredeyse aynı derecede değişime uğrar. Tükenme tabakasının varlığı kalınlığı boyunca taşıyıcı konsantrasyonunun azalmasına sebep olur. D tanecik boyutu büyük kristallerde $D > 2L$ şeklinde olur ve iletkenlik tanecik boyutundan bağımsız duruma gelerek tane sınırlarındaki Schottky bariyeri ile kontrol edilir. $D = 2L$ durumunda, boyun yani eklem bölgelerinin daha fazla olmasından dolayı tanecik sınırlarında meydana gelen iletkenlik kontrolü ciddi derecede azalır. $D < 2L$ olduğu durumda ise; tanecikler tükenme bölgesinde bulunur ve yüzey yük değişimi elektron akışını etkiler. Tanecik boyutunun azaltılması ile iletkenlik tane sınırı boyunca ya da tanecikler ile kontrol edilir. Bahsedilen bu koşullar içerisinde, gaz sensörleri için tercih edilen en olası durumlar, taneciklerin tükenme bölgesini tamamiyle kapsadığı yani iletkenliğin tanecikler ile kontrol edildiği durumlardır [50,54,55].



5. ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON SİSTEMLERİ

Gaz sensörü algılayıcı tabakası olarak kullanılan SnO_2 ince filmlerin, özelliklerini ve parametrelerinin belirlenmesi için üretilen filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerinin ayrıntılı olarak incelenmesi önemlidir. Tez kapsamındaki bu bölümde ince film üretiminde ve karakterizasyonlarda kullanılan sistemler hakkında bilgi verildi.

5.1. Kaplama Sistemleri

Algılayıcı tabaka olan SnO_2 'nin RF (Radyo frekans) Magnetron Püskürtme Sistemi kullanılarak, sensör fabrikasyonunda kullanılan ısıtıcı ve elektrot yapılarının ise eş püskürtme sistemi kullanılarak kaplamaları gerçekleştirildi. Kaplama sistemleri alt başlığı altında bu sistemler hakkında kısa bilgiler verildi.

5.1.1. Magnetron püskürtme sistemi

İnce film üretiminde püskürtme yöntemi, yüksek homojenliğe ve saflığa sahip filmler elde edilmesinde iyi bir sonuç sağladığından dolayı oldukça yaygın bir şekilde kullanılan bir tekniktir. Üretime yönelik olarak, düşük basınç, vakum ortamı, kalınlık kontrolü gibi kaplama için önemli olan birçok parametrenin kolaylıkla kontrol edilmesi, oldukça homojen ve geniş alanlı filmler içinde uygun bir yöntem olması diğer fiziksel büyütme tekniklerine göre üstün olduğu özelliklerindendir. Püskürtme tekniği; oluşturulan bir plazma ortamında, hedef malzemeden koparılan atomların alttaşa biriktirilmesi sonucu ince film oluşma sürecini kapsar.

Bu tez kapsamında katkısız SnO_2 ince filmleri Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Bestec marka magnetron püskürtme sistemi kullanılarak üretildi. Resim 5.1'de gösterilen sistem, üç adet doğru akım (DC) kaynağına, iki adet radyo frekans (RF) kaynağına sahiptir. Sistem, iki adet vakum odasına sahip olup; 3 inç'lik alttaşlara kaplama yapabilmektedir.



Resim 5.1. BesTec-Püskürtme Sistemi [(1) Örnek Taşıyıcı Kol, (2) RF Saçtırma Kaynakları, (3) Plazma İzleme Penceresi, (4) Kaplama Odası, (5) Saçtırma İzleme Penceresi, (6) Gaz Balonları (Ar, O₂, N₂), (7) Vakum Pompası, (8) Turbo Pompa, (9) Kontrol Ünitesi, (10) Vakum Gösterme Paneli, (11) Kalınlık Ölçer, (12) DC Besleme Jeneratörü, (13) Kontrol Ünitesi Monitörü]

5.1.2. Eş püskürtme sistemi

Elektrotlar için metal malzeme kaplama işlemleri, Eş Püskürtme Sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Eş püskürtme tekniğinde de püskürtme tekniğinde olduğu gibi yüksek enerjili iyonlar ile hedef malzeme bombardıman edilerek hedef malzemeden kopan atomların plazma ortamında alttaşa tutunup birikmesi sonucu ince film oluşturma sürecini kapsar.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen ısıtıcı ve elektrot katmanlar, Şekil 5.2’de verilen Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan Nanovak NVTs-500 Eş-Püskürtme Sistemi kullanılarak oluşturuldu.



Resim 5.2. Nanovak NVTS-500 Eş-Püskürtme Sistemi [(1) Saçtırma Kaynağı (RF), (2) Saçtırma Kaynağı (DC), (3) Saçtırma Kaynağı (RF2), (4) Isıtıcılı Örnek Tutucu, (5) Isıl Buharlaştırma Kaynağı, (6) Vakum Kontrol Ünitesi, (7) Vakum Kontrol Ünitesi, (8) Kalınlık Kontrol Ünitesi, (9) Sıcaklık Kontrol Ünitesi, (10) Gaz Kontrol Ünitesi, (11) Isıl Buharlaştırma Güç Ünitesi (1), (12) Isıl Buharlaştırma Güç Ünitesi (2), (13) DC Güç Kaynağı Ünitesi, (14) RF1 Güç Kaynağı Ünitesi, (15) RF2 Güç Kaynağı Ünitesi, (16) Örnek Döndürme Motoru, (17) Kontrol Ünitesi Motoru]

5.2. Fabrikasyon Sistemleri

Üretilecek olan gaz sensörlerinin fabrikasyon işlemleri için geliştirilen maske desenlerinin alltaşa aktarılması işlemlerinde dönel kaplama ve maske hizalama sistemleri kullanıldı. Alt başlık olarak kullanılan sistemler hakkında kısa bilgiler verildi.

5.2.1. Dönel kaplama ve maske hizalama sistemi

Bu tez çalışmasında üretimi gerçekleştirilen, katkısız SnO₂ gaz sensörleri için özel üretilmiş ışığa duyarlı maskeler üzerindeki desenlerin Si taban malzemelerin yüzeylerine aktarım işleminde, dönel kaplama sistemi ve maske hizalama sistemi kullanıldı.

Numunelerin üzerine fotorezist malzemenin damlatılmasının ardından istenilen hızda döndürölüp yüzeydeki fotorezisti malzemenin homojen bir şekilde dağılmasını sağlayarak gerçekleştirilen kaplama işlemleri için dönel kaplama sistemi kullanılır. Bir adet mekanik pompa, dönel kaplama sistemi üzerine koyulan numunenin sabit bir şekilde tutulabilmesi işlemini gerçekleştirir.

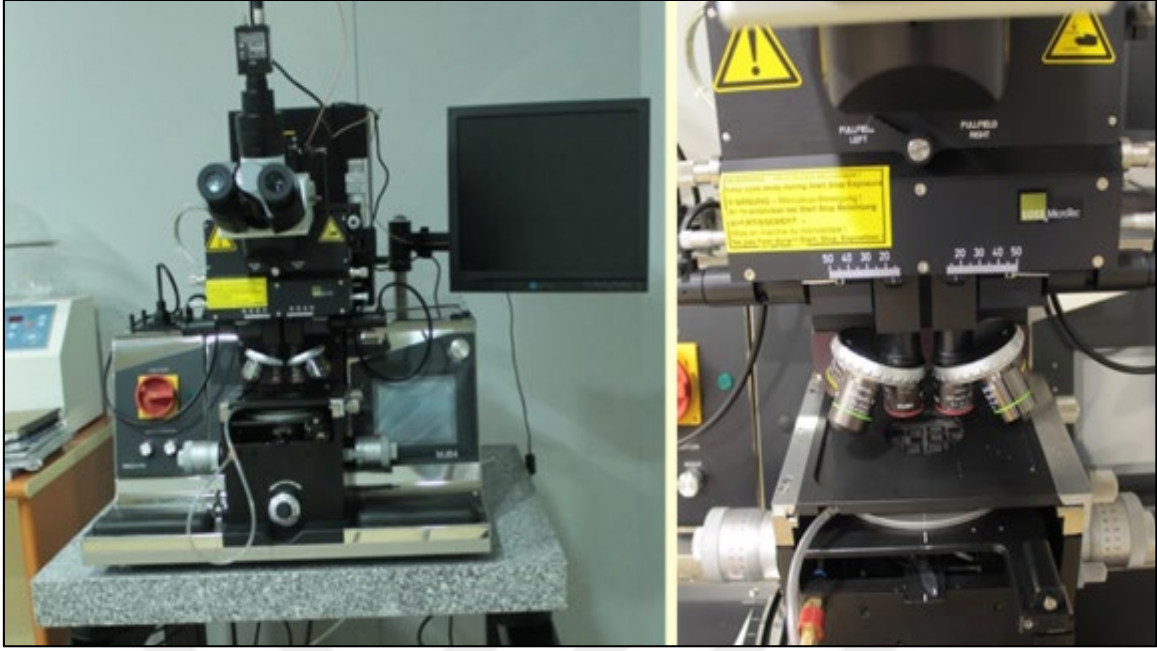
Maske hizalama sistemi, birçok opto-elektronik aygıtın fabrikasyon işleminde kullanılabilen bir fotolitografi sistemidir. Malzeme üzerine kaplanan fotorezistin UV (Ultraviyole) ışık altında kurlenmesi işlemi, fotolitografi tekniği olarak ifade edilir.

Bu çalışmada, katkısız SnO₂ gaz sensörlerinin fabrikasyon işlemlerinin ilk aşaması olarak Si yüzeyleri üzerine homojen olacak şekilde fotorezist kaplanması işlemleri Resim 5.3’de verilen Dönel Kaplama Sistemi kullanılarak yapıldı.



Resim 5.3. Dönel kaplama (spin coater) sistemi

Ayrıca, fotolitografi işlemleri Resim 5.4’de verilen SUSS-MJB4 model Maske Hizalama Sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Belirtilen sistemde 350-400 nm dalgaboylu Hg (Civa) ark lambasına sahip ışık kaynağı bulunmaktadır. Hedeflenen gaz sensörü aygıt yapısına uygun şekilde tasarımı yapılmış foto maskeler kullanılarak, üzeri fotorezist kaplanmış numunenin UV ışık altında pozlanması işlemi sağlanır. Böylece foto maske üzerinde desenler kolaylıkla numune yüzeyine aktarılmış olur.



Resim 5.4. SUSS Micro Tech-MJB4 maske hizalama sistemi

5.3. Karakterizasyon Sistemleri

Tez çalışmasında geliştirilen katkısız SnO_2 ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel karakterizasyonları sırasıyla X-Işını Kırınım tekniği (XRD), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) Spektrometresi, Özdirenç ve Hall Etkisi Ölçüm sistemi kullanılarak gerçekleştirildi.

5.3.1. X-Işını kırınımı tekniği

X-ışınları, 1895 yılında Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları, atomların iç yörüngelerindeki elektron geçiş işlemleri ile doğal ya da yapay bir şekilde kapalı tüp içinde katottan salınan elektronların hızlandırılıp anottaki metalin bombardıman edilmesiyle oluşurlar. Yüksek enerjili elektronlar, hedefte bulunan metal içinde yüksek ivmeyle yavaşlamak zorunda bırakıldıklarından dolayı enerjilerini foton yayımlaması gerçekleştirerek atarlar. Yayımlama olayı zincirleme olarak sürer ve bu yayımlanan fotonlardan X-ışınları meydana gelir. Üretilen X-ışınlarından karakteristik olanları kullanılarak yapılan XRD tekniği aracılığıyla alaşımların analizleri gerçekleştirilir.

İnce film, toz vb. malzemelerin yapısal özelliklerini tayin etmek için kullanılan en yaygın tekniklerden XRD'nin çalışma prensibi, kristalin örgü parametreleri ile aynı dereceli dalga

boyuna sahip X-ışını dalgalarının kırınımına uğraması olayı olarak ifade edilebilir. Bütün kırınım olaylarının temeli, Eş.5.1 ile verilen Bragg yasasına dayanır [56,57].

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (5.1)$$

Eş. 5.1'deki d , θ ve λ parametreleri sırasıyla düzlemler arası mesafe, yansıma ya da gelme açısı ve kullanılan X-ışınının dalga boyu olarak ifade edilir. Analizlerde kullanılan X-ışını dalga boyu $1,54 \text{ \AA}$ 'dur. XRD analizi sayesinde kristal düzlemi yönelimi (hkl), yansıma açısı (2θ), düzlemler arası mesafe (d), örgü parametresi (a , c), pik yarı genişliği (B), tanecik boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu (δ), mikroyerilme (ϵ) gibi yapısal bilgiler tayin edilebilmektedir.

SnO_2 gibi tetragonal yapıya sahip bir malzemenin a ve c örgü sabitleri ile d düzlemler arası mesafesi sırasıyla,

$$a = \left[\frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \right] \times \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (5.2)$$

$$c = \left[\frac{\lambda}{2 \sin \theta} \right] \times l \quad (5.3)$$

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5.4)$$

eşitlikleri ile verilir. Eş. 5.2'deki h,k,l parametreleri miller indislerini ifade eder [56,57].

XRD analizi gerçekleştirilen herhangi bir malzemeye ait pik yarı genişliği kullanılarak malzemenin parçacık boyutu,

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \sin \theta} \quad (5.5)$$

Scherrer formülü ile ifade edilir [58].

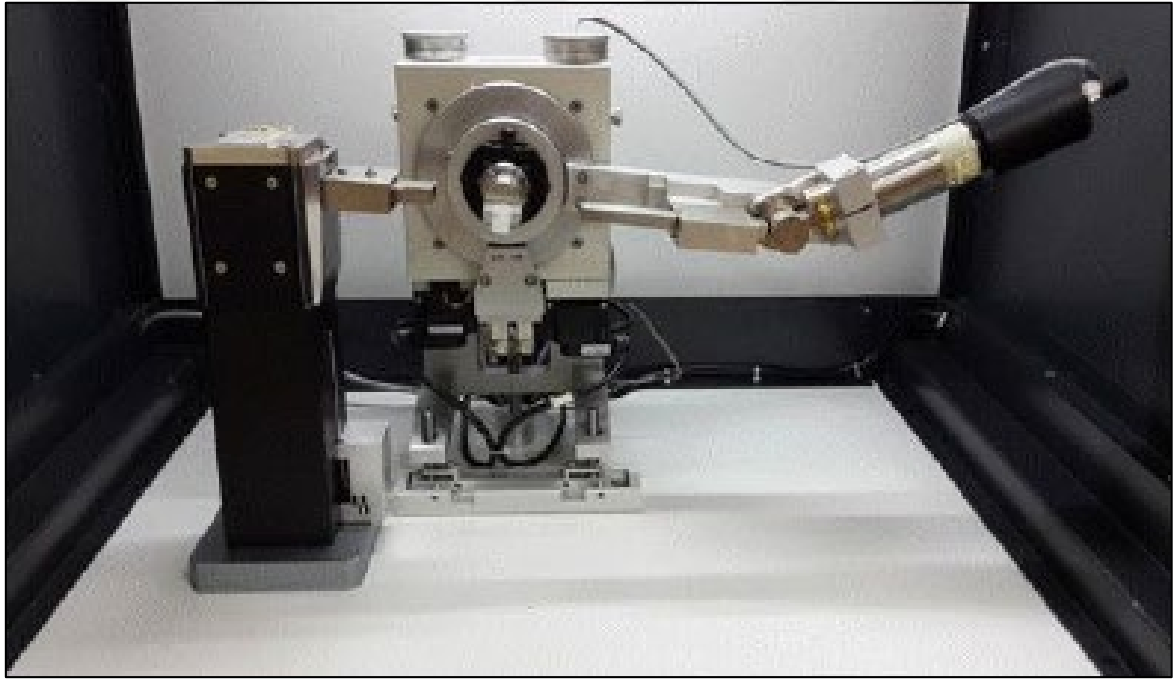
XRD analizi sonucu elde edilen verilerden bir malzemedeki mevcut olan dislokasyon yoğunluğu ve gerilme gibi yapısal parametreler sırasıyla,

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5.6)$$

$$\varepsilon = \left[\left(\frac{\lambda}{D \cos \theta} \right) - B \right] \times \left[\frac{1}{\tan \theta} \right] \quad (5.7)$$

eşitlikleri kullanılarak hesaplanabilir.

Kaplaması gerçekleştirilen bütün numunelerin yapısal analizleri için XRD ölçümleri, Resim 5.5’de verilen Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan APD2000 PROXRD cihazı ile gerçekleştirildi.



Resim 5.5. APD 2000 Pro XRD cihazı

5.3.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), angstrom (10^{-10} m) mertebesinde yaklaşık olarak $150 \mu\text{m}$ ’ ye kadar ölçüm gerçekleştirebilen bir tekniktir. AFM tekniği için vakuma gereksinim yoktur. Numune yüzeyinin taranması işlemi, sistem üzerinde bir denge çubuğu üzerine tutturulmuş bir iğne aracılığıyla gerçekleştirilir. Tarama işlemi esnasında, atomlar arası kuvvetler bu iğnenin sapmasına neden olur. Bu sapma ölçülerek numunenin yüzey analizi gerçekleştirilmiş olur. Malzemeyi meydana getiren parçacıkların büyüklük ve şekilleri,

birbirleriyle olan etkileşimleri, yüzey görünümü ve moleküler yapı arasındaki ilişkiler gibi bilgiler, AFM tekniği sayesinde tayin edilir.

Elde edilen numunelerin yüzey analizleri, Resim 5.6’da verilen Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Nanomagnetics-AFM sistemi kullanılarak yapılmıştır.



Resim 5.6. Nanomagnetics-AFM sistemi

5.3.3. UV-Vis Spektroskopisi

Resim 5.7’de gösterilen Perkin Elmer UV-Vis Spektrometre Sistemi aracılığıyla optik geçirgenlik, optik soğurma ve enerji-bant aralığı değerleri, 200-1100 nm aralığında belirlenebilmektedir. Soğurma katsayısı α , d’nin film kalınlığı, T’nin optik geçirgenlik olduğu,

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T) \quad (5.8)$$

eşitliği ile belirlenebilir. Enerji bant aralığı ise,

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5.9)$$

ifadesi ile hesaplanır. Eş.5.9'daki A bir sabit olup, $h\nu$ foton enerjisi, n direk ya da indirek geçiş sürecini karakterize eder. n, direk bant aralığı ve indirek bant aralığı için sırasıyla 2 ve 1/2 değerine sahiptir. Malzemenin bant aralığı değeri, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin, $h\nu$ 'ye karşılık grafiğinin çizilerek elde edilen lineer bölgenin fit edilmesiyle belirlenir. Fit işlemi uygulanan lineer bölgede $(\alpha h\nu)^2$ 'nin sıfıra eşit olduğu nokta (doğrunun $h\nu$ enerji eksenini kestiği nokta) malzemenin bant aralığı enerjisine karşılık gelir [56].

Bu tez çalışmasında kaplanan katkısız SnO₂ ince filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik eğrileri, Resim 5.7'de verilen UV-Vis spektrometresi kullanılarak belirlendi.

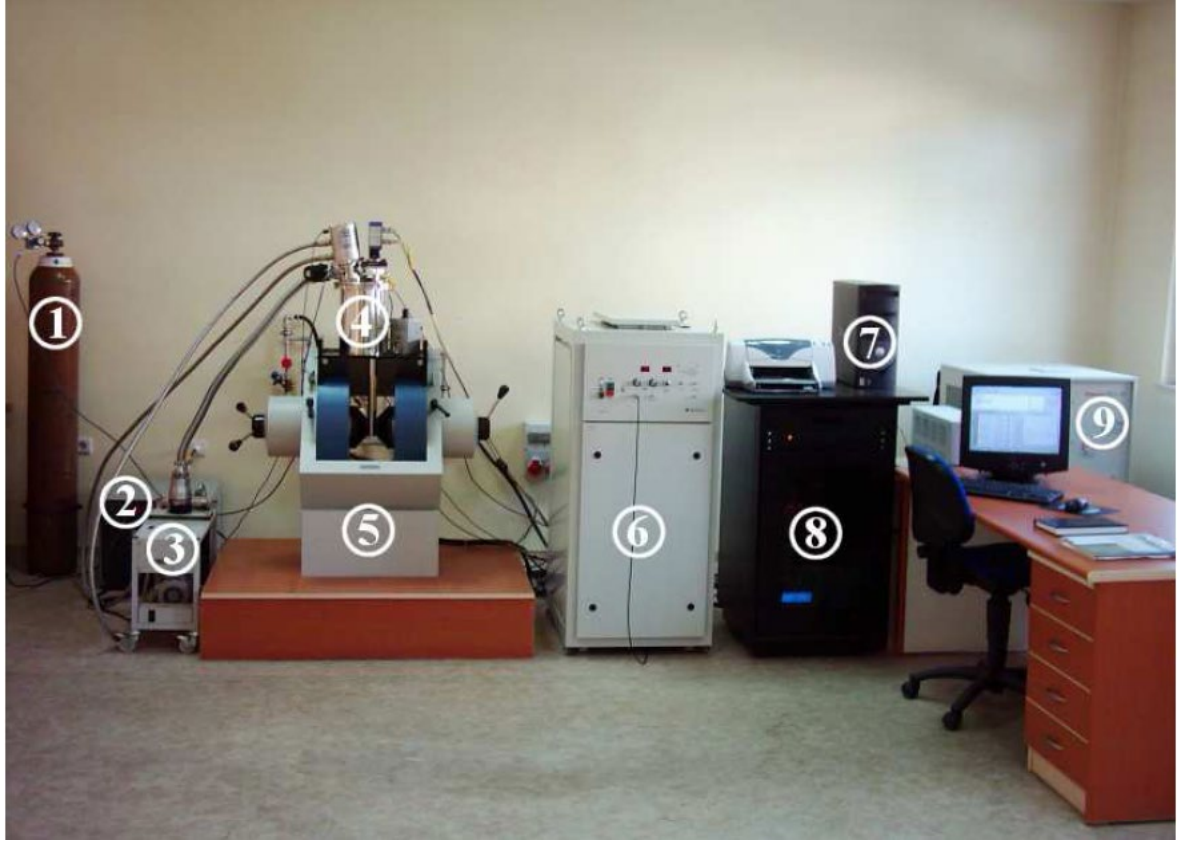


Resim 5.7. Perkin Elmer UV-Visible Spektrometre

5.3.4. Öz direnç ve Hall etkisi ölçüm sistemi

Bu çalışmadaki SnO₂ ince filmlerin sıcaklık bağımlı Hall etkisi ölçümleri Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan bilgisayar kontrollü Lake Shore yüksek empedans Hall etkisi Ölçüm Sistemi (Lake Shore-7700 HMS) kullanılarak gerçekleştirildi. Deney sistemi Resim 5.8'de verildi.

HMS sistemi ile yarıiletken malzemelerin Hall katsayısı, direnç, öz direnç, manyeto öz direnç, akım voltaj eğrileri, taşıyıcı yoğunluğu, mobilite gibi parametrelerini çok iyi bir şekilde tayin etmektedir.



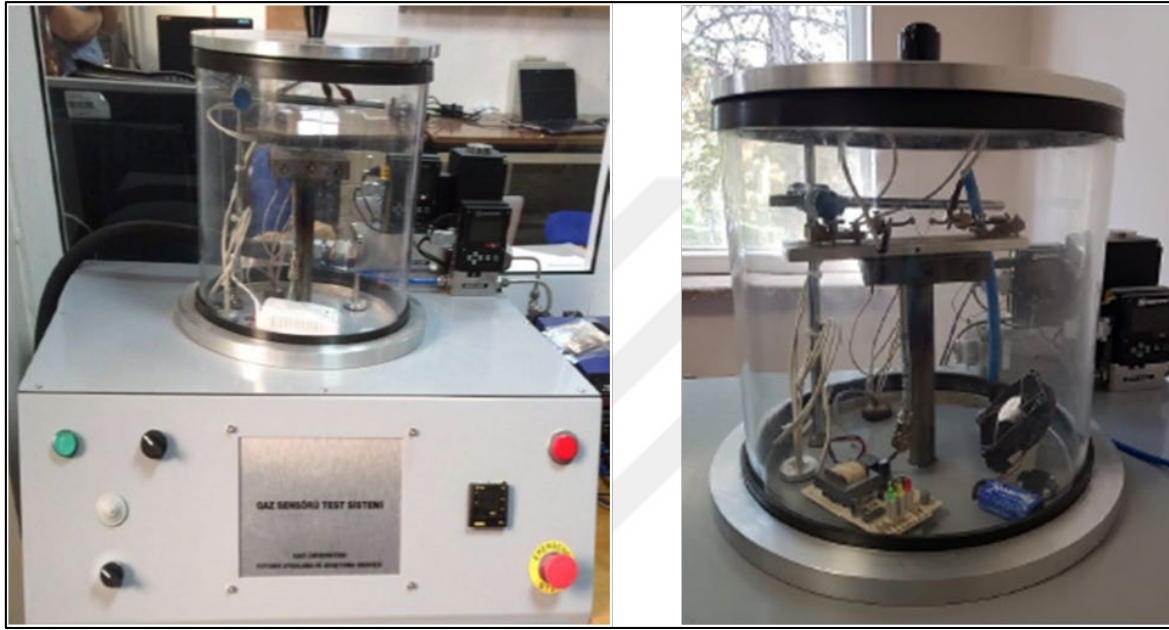
Resim 5.8. Lakeshore 7700 serisi Yüksek Empedans Hall etkisi ölçüm sistemi [(1) He tüpü, (2) Kapalı devre He soğutma ünitesi, (3) Mekanik pompa destekli turbo moleküler vakum pompası, (4) Kryostat, (5) Elektromıknatis, (6) Elektromıknatis güç kaynağı, (7) Bilgisayar, (8) Sıcaklık kontrol ünitesi, anahtarlama sistemi, ölçüm cihazları, manyetik alan ölçüm sistemi vb. içeren sistem, (9) Su soğutma sistemi]

5.3.5. Gaz sensör test sistemi

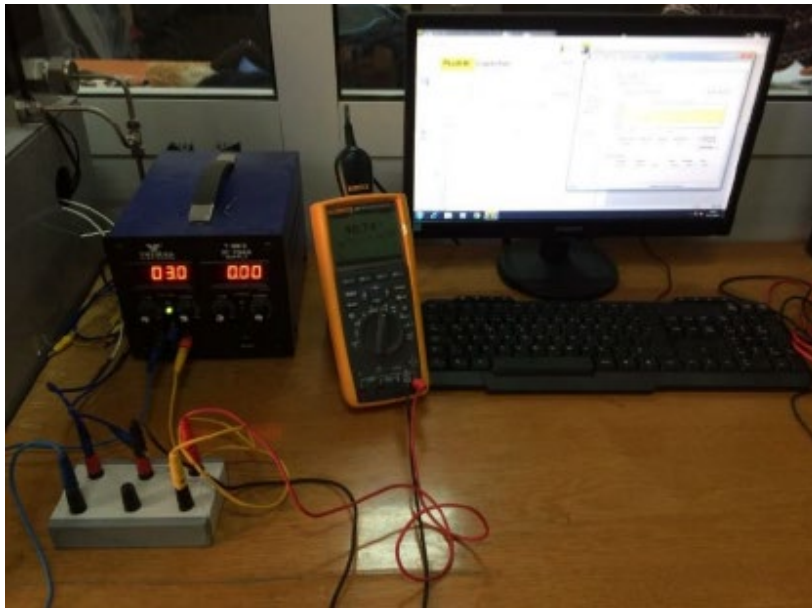
Bu tez çalışması kapsamında, fabrikasyon işlemleri neticesinde elde edilen katkısız SnO_2 gaz sensörlerinin gaz hassasiyetleri Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde üretimi yapılan Gaz Sensör Test Sistemi (Resim 5.9) kullanılarak gerçekleştirildi.

Gaz sensör test sistemi, bir adet mekanik pompa aracılığıyla yaklaşık olarak 10^{-2} mbar basınca kadar vakumlanabilen yaklaşık $0,1 \text{ m}^3$ hacimlik bir vakum odasına sahiptir. Sistem içerisindeki ölçümü gerçekleştirilecek gaz sensörünü tutturmak için kullanılan numune

tutucu mekanizması 400 °C sıcaklık değerine kadar çıkabilmektedir. Sistem üzerinde iki adet Sierra marka gaz akış kontrol mekanizması mevcuttur. Bunlardan bir tanesi bütan gazına, diğeri ise taşıyıcı gaz olarak kullanılan azot gazına bağlı durumdadır. Resim 5.10’da gösterildiği üzere, sisteme ekstra olarak bir bilgisayar bağlantısı, bir adet doğru akım güç kaynağı ve bilgisayar tarafından desteklenebilen akım, gerilim, direnç ve sıcaklık ölçümleri yapabilen bir adet multimetre bulunmaktadır.



Resim 5.9. Gaz sensör test sistemi



Resim 5.10. Gaz sensör test sisteminde kullanılan yardımcı ekipmanlar



6. SnO₂ İNCE FİLMLERİN GELİŞTİRİLMESİ, ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

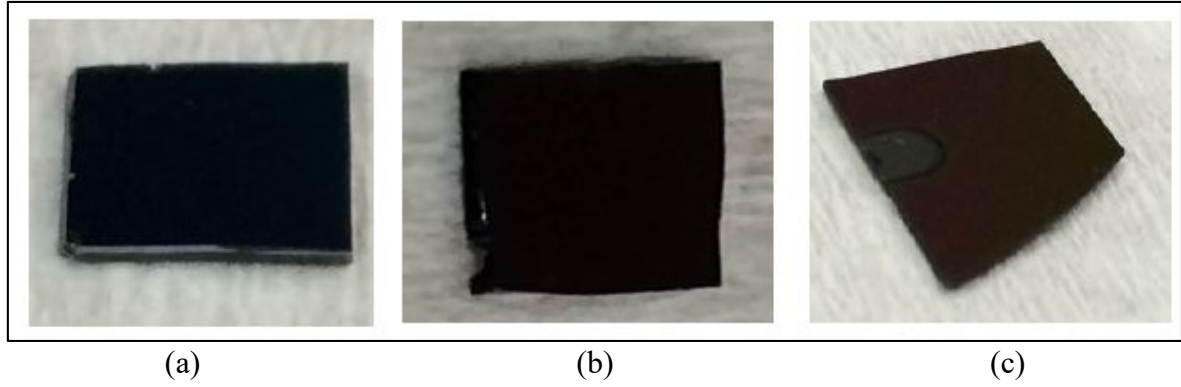
Gaz sensörünün algılayıcı tabakası olan SnO₂ ince filmleri aşağıda detayları ve parametreleri verilen şekliyle kaplandı. SnO₂ ince filmlerinin oluşturulmasının ardından; filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel analizleri gerçekleştirildi. Bu bölümde RF magnetron püskürtme sistemi kullanılarak n-Si ve cam alttaşlar üzerine geliştirilen farklı kalınlıklarda katkısız SnO₂ ince filmlerin üretim aşamaları ve karakterizasyonları başlıklar halinde sunuldu.

6.1. İnce Filmlerin Üretimi

n-Si ve Cam alttaşlar sırasıyla aseton ve izopropanol temizlendikten sonra saf su ile durulandı. Temizlenen numuneler yüksek saflığa sahip Azot gazı ile kurutuldu. Kurutma işlemlerinin ardından numuneler püskürtme sistemi içerisindeki alttaş tutucu mekanizmaya yerleştirildi ve kaplama yapılacak yüzeyler SnO₂ hedef malzemelere yönelecek şekilde RF Magnetron püskürtme sistemine yüklendi. Katkısız SnO₂ ince filmleri n-Si ve cam alttaşlar üzerine RF gücü ve büyütme hızı sabit tutularak farklı kaplama sürelerine bağlı olarak farklı kalınlıklı katkısız SnO₂ ince filmleri üretildi. 218 nm, 258 nm ve 412 nm kalınlıklı numunelere sırasıyla Numune A, B ve C olarak isimlendirildi. Filmlere ait kaplama parametreleri Çizelge 6.1’de ve filmlere ait görüntüler ise Resim 6.1’de verildi.

Çizelge 6.1. Sabit RF gücünde farklı kalınlıklarda katkısız SnO₂ ince filmlerin kaplama parametreleri

Numune Adı	Alttaş	Katkı Durumu	Kaplama Sıcaklığı	Kaplama Gücü (W)	Film Kalınlığı (nm)
Numune A	Si ve Cam	-	Oda Sıcaklığı	75	218
Numune B	Si ve Cam	-	Oda Sıcaklığı	75	258
Numune C	Si ve Cam	-	Oda Sıcaklığı	75	412



Resim 6.1. (a) Numune A (b) Numune B ve (c) Numune C'ye ait görüntüler

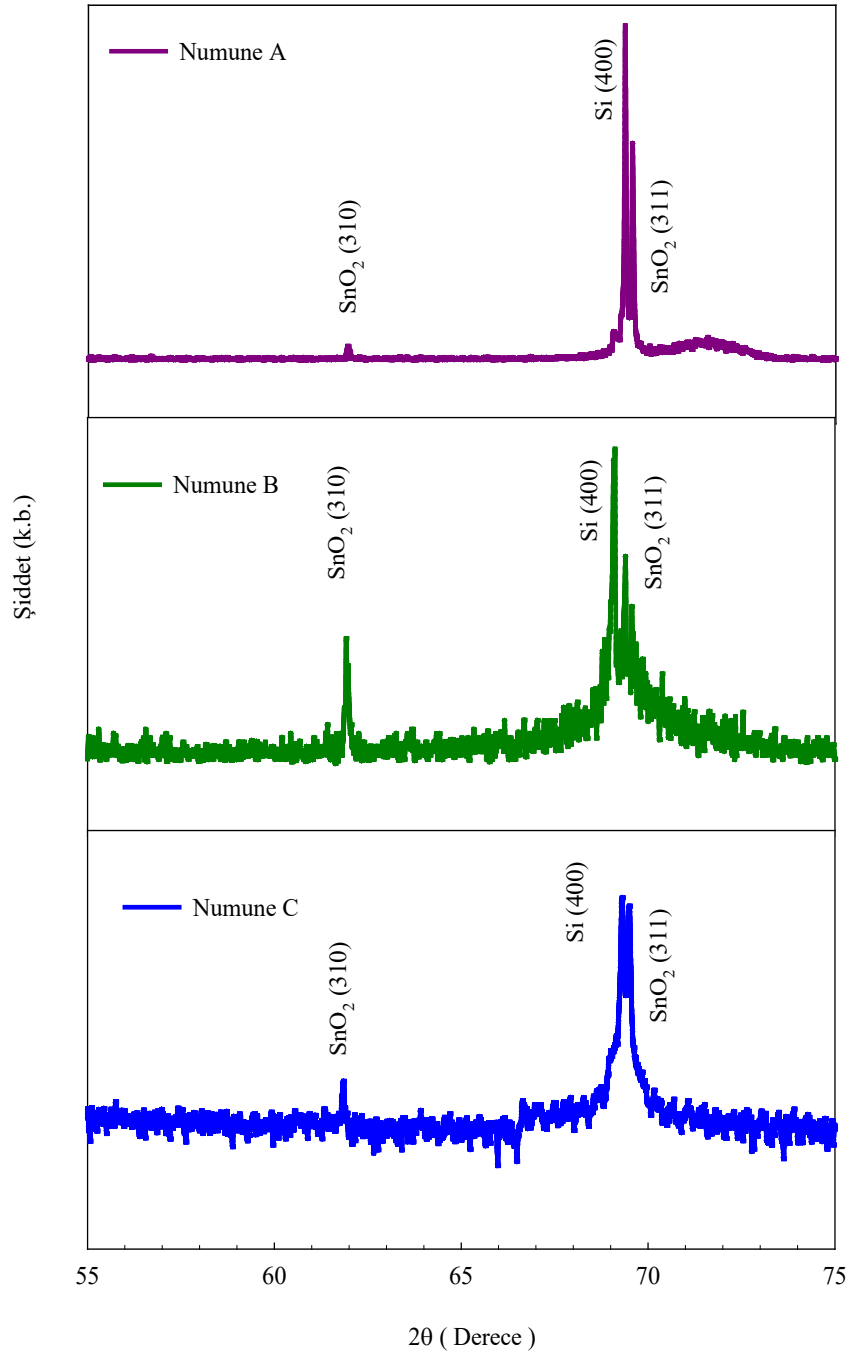
6.2. SnO₂ İnce Film Karakterizasyonları

Bölüm 6.1'de kaplama parametreleri verilen farklı kalınlıklarda katkısız SnO₂ ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel karakterizasyonları sırasıyla XRD, AFM, UV-Vis ve Hall Etkisi Ölçüm sistemleri kullanılarak belirlendi.

6.2.1. Yapısal karakterizasyonlar

RF Magnetron Püskürtme Sistemi kullanılarak (100) yönelimli Si alttaşlar üzerine katkısız SnO₂ ince filmleri kaplanan ve Numune A, B ve C olarak adlandırılan numunelerin XRD kırınım desenleri Şekil 6.1'de verildi. Numunelere ait XRD kırınım desenleri incelendiğinde her bir numune için $2\theta = 69,1^\circ$ 'de gözlenen en şiddetli pikin JCPDS Card No. 00-027-1402 referansına göre Si (400)'a ait olduğu tespit edildi. Ayrıca her bir numune için $2\theta = 69,1^\circ$ ve $2\theta = 69,5^\circ$ 'de gözlenen piklerin ise JCPDS Card No. 00-41-1445 referansına göre sırasıyla SnO₂ (310) ve (311) düzlemlerinden kaynaklanan pikler olduğu tespit edildi. SnO₂ (311) düzleminde kaynaklanan pikin SnO₂ (310) düzlemine kıyasla daha şiddetli olması nedeniyle ana pik olarak kabul edildi. XRD desenlerinde iki ayrı SnO₂ pikinin elde edilmesi malzemelerin polikristal olduğunu göstermektedir.

Bölüm 5.3.1'de verilen formüller kullanılarak numunelere ait hesaplanan düzlemler arası mesafe (d), a ve c örgü sabiti, tanecik boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu (δ) ve zorlanma (ϵ) değerleri Çizelge 6.2'de verildi.



Şekil 6.1. Numune A, B ve C'nin XRD desenleri

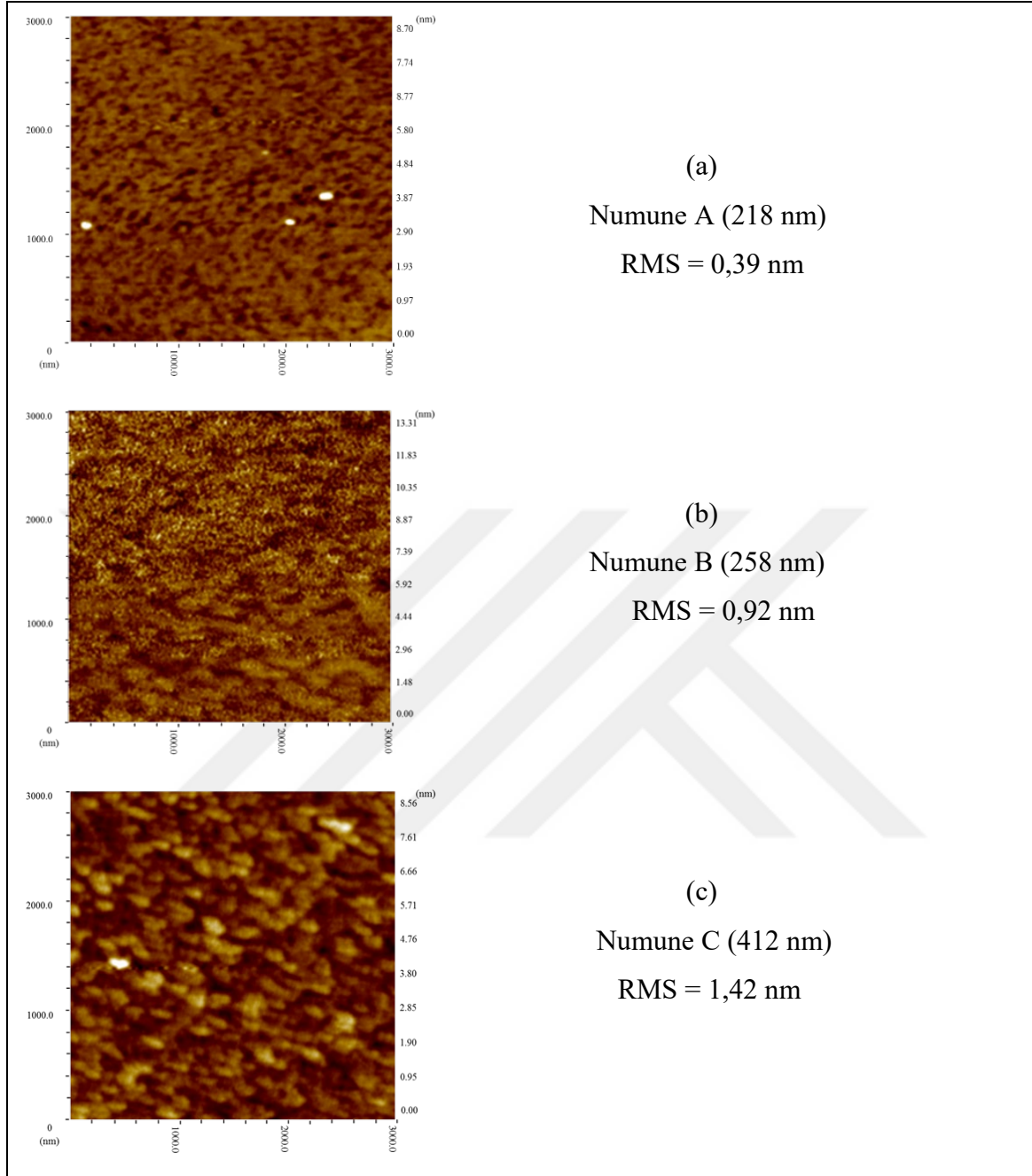
Çizelge 6.2. Numune A, B ve C'nin yapısal parametreleri

	Numune A	Numune B	Numune C
Kalınlık (nm)	218	258	412
hkl	311	311	311
2 θ (Derece)	69,51	69,50	69,49
B (Derece)	0,072	0,176	0,189
d (Å)	1,3512	1,3514	1,3516
a=b (Å)	5,6257	5,6264	5,6271
c (Å)	1,3512	1,3514	1,3516
D (nm)	134,296	54,9359	51,1542
δ ($\times 10^9 \text{ cm}^{-2}$)	5,54	33,13	38,22
ϵ ($\times 10^{-4}$)	2,012	4,920	5,284

Çizelge 6.2 incelendiğinde en küçük tanecik boyutuna sahip ince filmin Numune C olduğu görülmektedir. Tanecik boyutu, pik yarı genişliği ile ilgili bir parametre olup; pik yarı genişliği ile ters orantılı olarak değişmektedir. Çizelge 6.2'den de görüldüğü üzere Numune C diğer numunelere nazaran daha yüksek pik yarı genişliği değerine sahiptir. Buna bağlı olarak da daha yüksek dislokasyon yoğunluğuna ve gerilmeye sahiptir. Gaz sensörü fabrikasyon işleminde aktif katman olarak kullanılacak ince filmin küçük tanecik boyutuna sahip olması istenilmektedir. Bu sebepten Numune C gaz sensörü uygulaması için potansiyel aday olarak öne çıkmaktadır.

6.2.2. Morfolojik analizler

Gaz sensörlerinde maruz kalınan gaz moleküllerinin sensör yüzeyine tutunmasının bir ölçüsü olarak yüzey pürüzlülüklerinin belirlenmesi önemlidir. RMS (Root Mean Square) değerinin birkaç nm'den yüksek olması sensörün algılama yüzeyinin genişlemesine ve hassasiyetinin artmasına sebep olabilmektedir. Şekil 6.2'de verilen AFM ölçümlerinden yüzey pürüzlülük değerleri Numune A, B ve C için sırasıyla 0,39 nm, 0,92 nm ve 1,42 nm olarak belirlendi. Bu değerler göz önünden alındığında en yüksek RMS değerine Numune C'nin sahip olduğu görüldü.

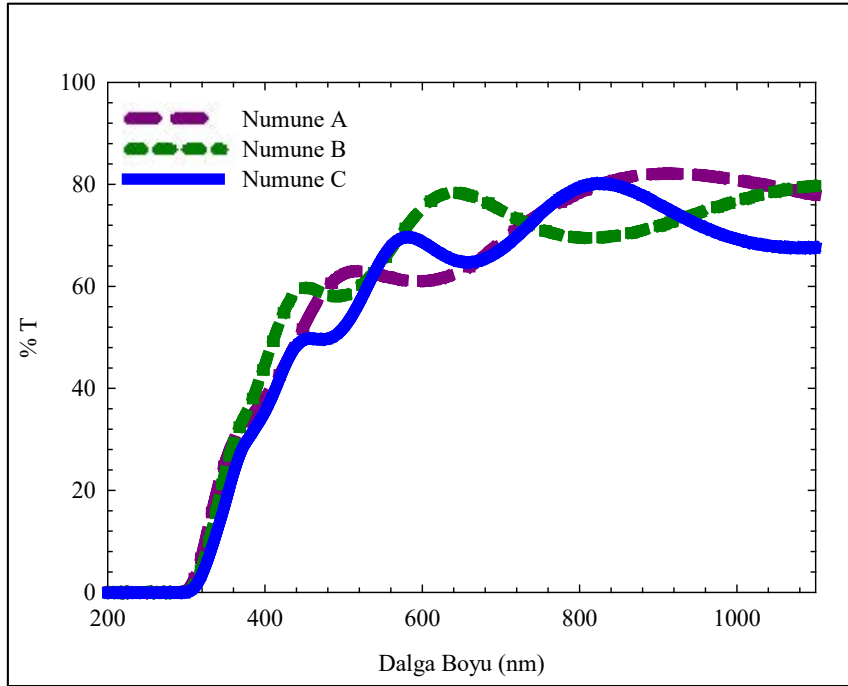


Şekil 6.2. (a) Numune A, (b) Numune B ve (c) Numune C'nin $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 2-boyutlu AFM görüntüsü ve RMS değerleri

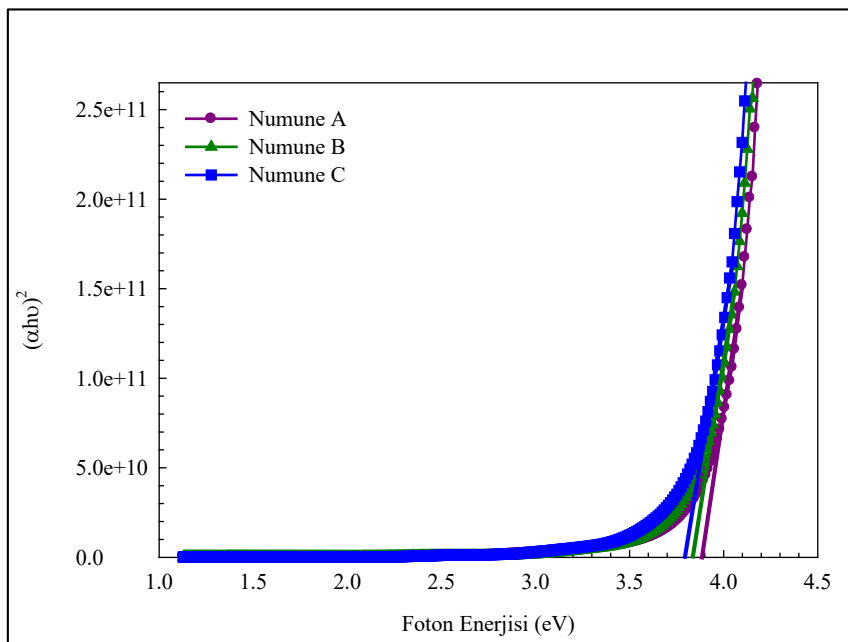
6.2.3. Optik analizler

Cam alttaşlar üzerine kaplanan farklı kalınlıklı katkısız SnO_2 ince filmlerin optik özellikleri geçirgenlik spektrumlarının analizleri ile belirlendi. Katkısız SnO_2 ince filmlerin dalga boyuna karşılık optik geçirgenlik (%) ölçümleri Şekil 6.3'te sunuldu. Geçirgenlik spektrumunda görülen salınımlar girişimden meydana gelmektedir. Kaplamaları

gerçekleştirilen filmlerin yasak enerji aralığı değerleri geçirgenlik spektrumlarından hesaplanan Tauc eğrisine göre elde edildi. Numune A, B ve C için yasak enerji aralığı değerleri sırasıyla 3,90 eV, 3,85 eV ve 3,80 eV olduğu belirlendi. Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görüldü [59].



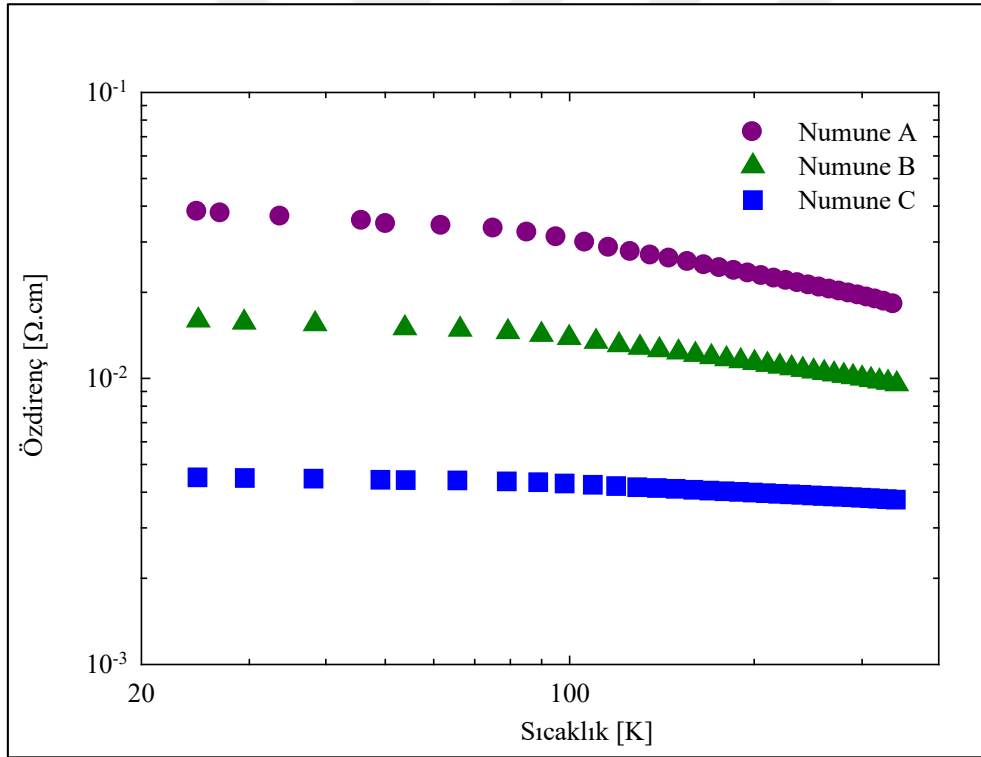
Şekil 6.3. Numune A, B ve C'nin geçirgenlik spektrumları



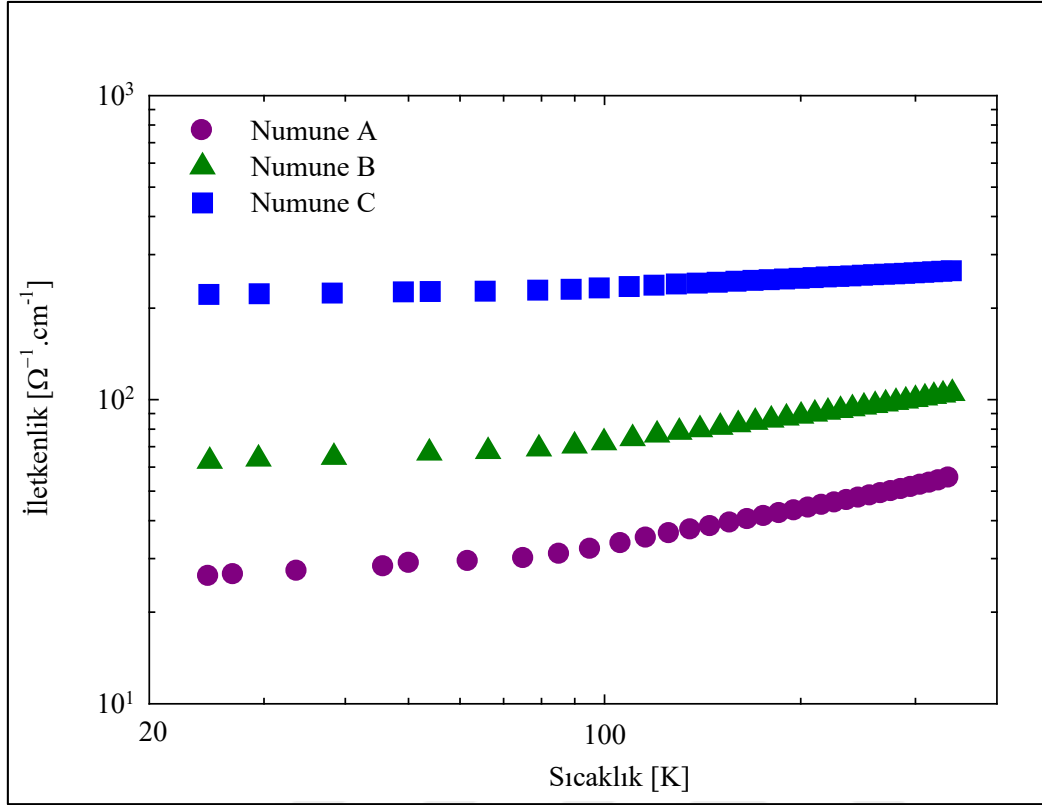
Şekil 6.4. Numune A, B ve C'nin Tauc eğrileri

6.2.4. Elektriksel analizler

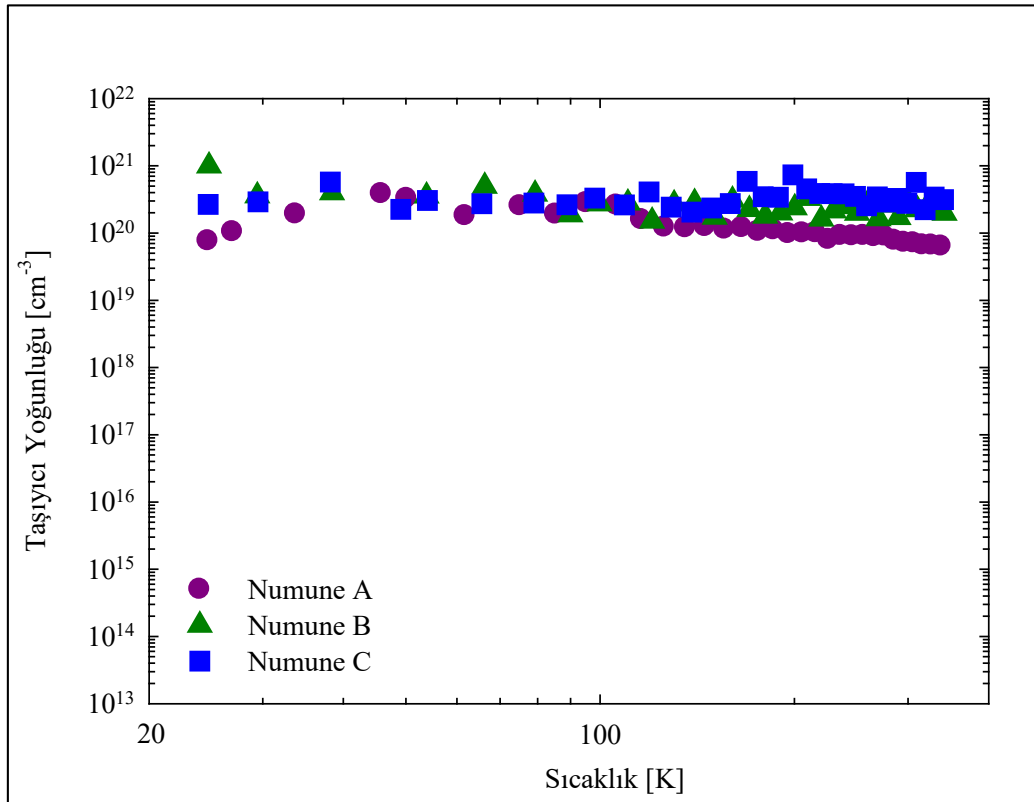
Üç adet farklı kalınlıklı (Numune A-218 nm, Numune B-258 nm, Numune C-412 nm) katkısız SnO₂ ince filmler, (100) yönelimli ve 1-10 Ωcm öz dirence sahip n-tipi Si alttaşlar üzerine kaplandı. Van der Pauw methoduyla iletkenlik ve Hall etkisi ölçümleri için kare şekilli (5x5 mm²) numuneler köşelerde Pt/Au ohmik kontaklı olarak hazırlandı. İndiyum (In) eritme kullanarak elektriksel kontaklar gerçekleştirildi ve ohmik davranışları akım-gerilim karakteristikleriyle doğrulandı. SnO₂ numunelerin iletkenlik ve Hall etkisi ölçümleri, Resim 5.8’de verilen Lakeshore Hall etkisi ölçüm sistemi kullanılarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak 25-350 K sıcaklık aralığında, 0,4 T (Tesla) manyetik alan altında yapıldı. Ölçülen sıcaklık bağımlı öz direnç (ρ_H), iletkenlik (σ_H), Hall taşıyıcı yoğunluğu (n_H) ve mobilite (μ_H) değerleri sırasıyla Şekil 6.5, Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’ de verildi.



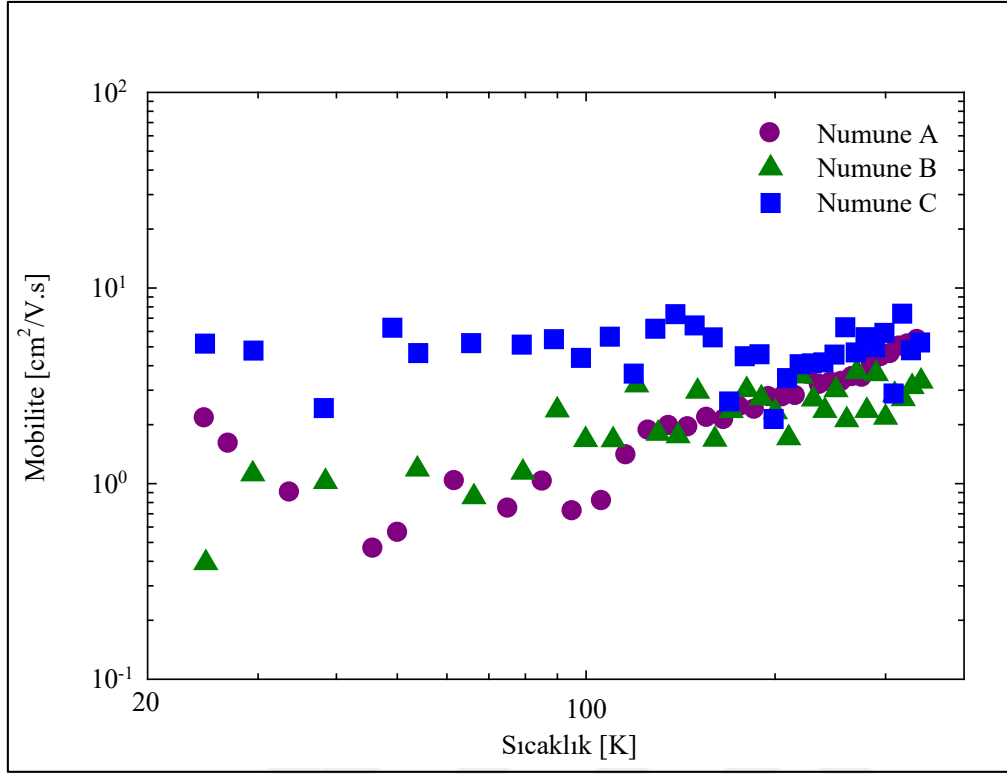
Şekil 6.5. SnO₂ ince filmlerin sıcaklık bağımlı öz direnç grafiği



Şekil 6.6. SnO₂ ince filmlerin sıcaklık bağımlı iletkenlik grafiği



Şekil 6.7. SnO₂ ince filmlerin sıcaklık bağımlı taşıyıcı yoğunluğu grafiği



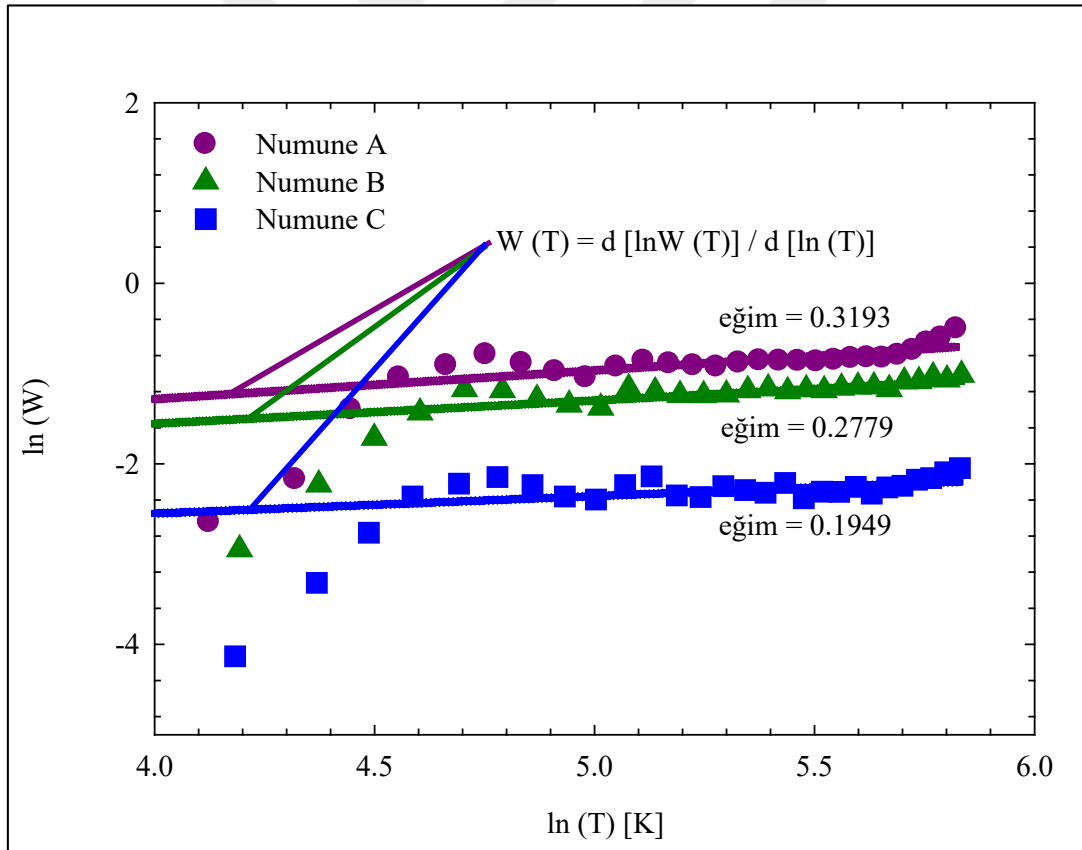
Şekil 6.8. SnO₂ ince filmlerin sıcaklık bağımlı mobilite grafiği

İnce filmlerin kalınlıkları (d), oda sıcaklığı iletkenlik (σ_H), Hall taşıyıcı yoğunluğu (n_H) ve Hall taşıyıcı mobilitesi (μ_H) değerleri ile Fermi seviyeleri (E_F) ve n_H/n_c oranı Çizelge 6.3'te verildi. Mott kriteri, $n_c^{1/3} a_B > 0,25$ ise iletkenliğin metalik doğada olduğunu ifade eder [25]. Bu değer altında, iletim safsızlık bandında işgal edilmiş verici durumlarından işgal edilmemiş verici durumlarına elektronların sıçraması ile meydana gelirken; belirtilen değer üzerinde sıçrama iletiminin yerine metalik tipi iletim meydana gelir. SnO₂ için Bohr yarıçap değeri 2,54 nm [60] kullanılarak, Mott kritik taşıyıcı konsantrasyonu $9,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olarak elde edildi. Çizelge 6.3'te verilen n_H/n_c oranının oda sıcaklığı değerleri 1'den çok büyüktür. Bu yüzden; $n_H > n_c$ 'li bütün numuneler tüm sıcaklık aralığı üzerinde metal-yalıtkan geçişinin metalik tarafındadır.

Çizelge 6.3. Dejenere SnO₂ ince filmlerin belirli parametre değerleri

Numune Adı	d (nm)	σ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	n_H (cm ⁻³)	μ_H (cm ² /Vs)	n_H/n_c	E_F (eV)
Numune A	212	51,35	$6,35 \times 10^{19}$	4,4262	44,8	0,23
Numune B	258	100,18	$6,35 \times 10^{19}$	2,1760	303,2	0,52
Numune C	412	261,33	$6,35 \times 10^{19}$	5,8890	291,6	0,95

Bütün SnO₂ numuneleri, kritik taşıyıcı konsantrasyonundan daha büyük olan bir taşıyıcı konsantrasyonuna sahip n-tipi bir davranış gösterir. Bu durum oldukça fazla miktardaki oksijen boşlukları nedeniyle. Şekil 6.6’da iletkenlik sıcaklık arttıkça artarken (yarıiletken davranışı ortaya koyuluyor); sırasıyla Şekil 6.7 ve 6.8’de Hall mobilitesi ve taşıyıcı konsantrasyonunun deneysel hata içinde sıcaklıktan neredeyse bağımsız bir davranış sergilediği görülebilir. Bir yarıiletken malzemede taşıyıcı konsantrasyonu artan sıcaklıkla artarken; metallerde ise taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklıktan bağımsız olduğu iyi bilinen bir durumdur. Bu yüzden; çalışılan numunelerin metalik olduğu farz edilir. Diğer taraftan; ölçülen iletkenlik, metallerin aksine azalan sıcaklıkla azalmaktadır. P. Dai ve ark. [61] MIT yakınındaki konsantrasyonlar için sıcaklık azalırken iletkenliğin azaldığına dikkat çekmiştir. Bu durum, artan Coulomb etkileşimleri ve Thomas-Fermi perdelemesinin bozulması nedeniyle olabilir.

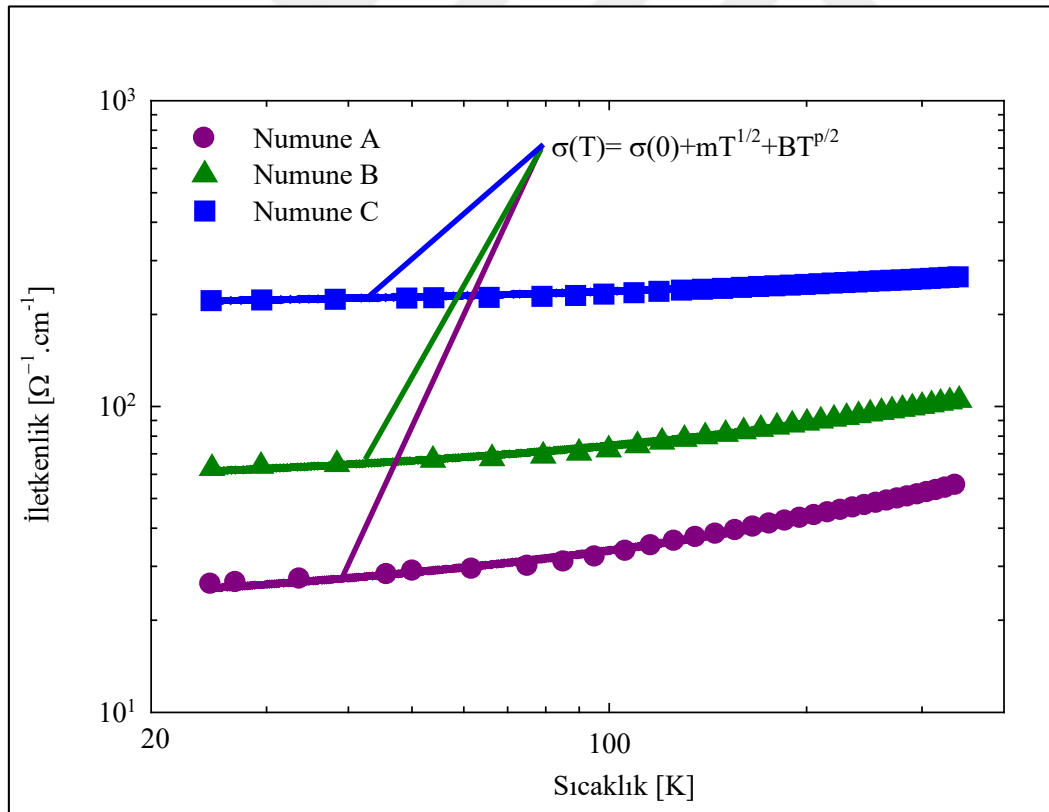


Şekil 6.9. ln(T)'ye karşı ln(W) grafiği

İletkenlik tipi ayrıca Zabradoski ve Zinoveva tarafından önerilen azalmış aktivasyon enerjisi yöntemi $[W(T) = d [\ln \sigma(T)] / d [\ln(T)]]$ kullanılarak da açıklanabilir [62]. Burada; ln(T)'ye

karşı $\ln(W)$ 'nin grafiğinin eğimi, iletkenlik tipini tanımlamak için Mott kriterine ek olarak kullanılabilen bir yöntemdir. Negatif eğim, iletkenliğin MIT'ın yalıtkan tarafında olduğunu belirtirken; pozitif eğim ise iletkenliğin MIT'ın metalik tarafında olduğunu belirtir. Şekil 6.9, SnO_2 numuneleri için $\ln(T)$ 'ye karşı $\ln(W)$ grafiğini gösterir. Bütün numunelerin pozitif bir eğim sergilediği şekilden görülebilir. Bu yüzden; çalışılan SnO_2 numunelerinin MIT'ın metalik tarafında olduğu tekrardan söylenebilir. Yukarıda tartışılan konuların ışığında; ölçülen iletkenlik azalan sıcaklıkla azalsa yani yarıiletken davranışı ortaya koysa bile, çalışılan SnO_2 numunelerinin Mott geçişinin metalik tarafında olduğu dikkate alınmalıdır.

$n_H \geq n_C$ olduğu zaman, üç boyutlu sistemler için sıcaklık bağımlı iletkenlik ifadesinin Eş. 3.5 ile verildiği daha önceden ifade edildi [63]. Eşitlikte; elektron-fonon saçılması için p 'nin 3'e eşit olduğu varsayılır. Elastik olmayan elektron-elektron çarpışmaları durumunda; p parametresi 2 veya $3/2$ 'ye eşit olabilir [64].



Şekil 6.10. SnO_2 ince filmlerin sıcaklık bağımlı iletkenliği verilerinin $p=3$ durumu için $\sigma(T)=\sigma(0)+mT^{1/2}+BT^{p/2}$ denkleminde fit grafiği

Eş. 3.5, her numune için ölçülen sıcaklık bağımlı iletkenliğe fit edildi. Bütün numuneler için, R^2 (R = korelasyon katsayısı) 0,992'den daha büyüktür. Bu durum fit uygunluğunun bir

ölçütü olarak yapılan fitlerin oldukça yüksek uygunlukta olduğunu belirtir. $p = 3$ için fit sonuçları Şekil 6.10 ve Çizelge 6.4'te verildi. $p = 2$ değeri için de kabul edilebilir fitler elde edilirken; en iyi fit sonuçları $p = 3$ için elde edildi. Fakat; Eş. 3.5'teki lokalizasyon terimi (B parametrelili terim) göz ardı edildiğinde bütün numuneler için kötü fit sonuçları elde edildi. Bu yüzden; bu durum elektron-fonon saçılması vasıtasıyla zayıf lokalizasyon etkilerinin dejenere SnO₂ numunelerinin iletkenliği üzerinde ciddi bir etkiye sahip olduğunu ifade eder. $p = 3$ değeri kullanılarak elde edilen en iyi fit durumu, yüksek sıcaklıklarda elektron-fonon saçılmasının baskın saçılma mekanizması olduğunu belirtir. Fit işlemi sonucunda, $\sigma(0)$, m ve B gibi elde edilen fit parametrelerinin önceden yayınlanan çeşitli çalışmalarla uyum içinde olduğu görüldü [60-62,65,66].

Ölçülen verilere $p=3$ durumu uygun bir fit olmasına rağmen yine de Eş. 3.5 ile verilen iletim modelinin uygulanabilirliğine yeterli kriter değildir. Bu sebepten ötürü; m ve B parametreleri teorik olarak da belirlenmeli ve deneysel olanlarla karşılaştırılmalıdır. m ve B parametrelerinin belirlenen deneysel ve teorik değerleri ile birlikte, hesaplamalarda kullanılan bazı parametrelerin (k_F , l , c , γF_σ) teorik olarak elde edilen sonuçları Çizelge 6.4'te verildi.

Çizelge 6.4. Dejenere SnO₂ ince filmleri için deneysel ve teorik olarak elde edilen bazı iletim parametreleri

Parametreler	Numune A	Numune B	Numune C
$\sigma(0) (\Omega\text{cm})^{-1}$	18,84±0,69	50,61±0,82	205,01±0,96
$m_{\text{deneysel}} (\Omega\text{cmK}^{1/2})^{-1}$	1,28±0,09	2,07±0,16	2,93±0,21
$m_{\text{teorik}} (\Omega\text{cmK}^{1/2})^{-1}$	3,64	2,94	1,78
$B_{\text{deneysel}} (x10^{-3}) (\Omega\text{cmK}^{1/2})^{-1}$	2,15±0,23	2,72±0,32	1,25±0,41
$B_{\text{teorik}} (x10^{-3}) (\Omega\text{cmK}^{1/2})^{-1}$	7,21	4,03	2,47
$k_F (1/\text{nm})$	1,23	1,83	2,47
$l (\text{nm})$	4,16	5,74	15,60
$c (x10^6) (\text{K}^2\text{s})^{-1}$	2,85	2,17	1,69
γF_σ	0,24	0,19	0,15

Çizelge 6.4'te verilen parametreler içerisinde öncelikle; Fermi dalga vektörü (k_F) ve elastik-saçılma ortalama serbest yol (l) parametrelerinin çarpımı olarak tanımlanan değerler, yapının dejenereliğinin bir ölçütü olarak değerlendirilir.

Fermi vektörü (E_F), ölçülmüş taşıyıcı konsantrasyonu kullanılarak Eş. 3.16'dan belirlenir. Elastik-saçılma ortalama serbest yol (l) ya Eş. 3.9 ile verilen basit Boltzmann iletkenliği ya da Eş. 3.10 ile verilen düzeltilmiş Boltzmann iletkenliği kullanılarak belirlenebilir. Fitlerden elde edilen $\sigma(0)$ değerlerini Eş. 3.9'da kullanarak; numuneler için ortalama serbest yollar elde edildi. $k_F l$ değerleri, Numune A, Numune B ve Numune C için sırasıyla 0.19, 0.33 ve 1.01 olarak elde edildi. Elde edilen bu değerler Boltzmann teorisinin geçerlilik şartını sağlamamaktadır. Bu yüzden; l parametresinin hesabı için Eş. 3.10 ile verilen düzeltilmiş Boltzmann iletkenlik ifadesi kullanıldı. Eş. 3.10 kullanılarak hesaplanan ortalama serbest yol değerleri, Çizelge 6.4'te verildi. $k_F l$ değeri, Numune A, Numune B ve Numune C için sırasıyla 5.12, 10.50 ve 38.53 olarak elde edildi. Numuneler için elde edilen $k_F l \gg 1$ durumları malzemelerin dejenere olduğunu gösterir.

Son olarak; elektron-elektron etkileşme katsayısı m ve zayıf lokalizasyon katsayısı B sırasıyla Eş. 3.6 ve Eş. 3.17'den hesaplandı. $p = 3$ alınarak fitlerden elde edilen parametrelerle birlikte m ve B 'nin teorik olarak hesaplanmış değerleri Çizelge 6.4'te verildi. Fitlerden elde edilen m parametrelerinin pozitif olduğu tespit edildi. Bu durum, Eş. 3.6'daki Coulomb etkileşim parametresinin (γF_σ) 8/9'dan daha küçük olduğunu belirtir. Numuneler için hesaplanmış γF_σ değerlerinin 8/9'dan çok daha küçük olduğu Çizelge 6.4'ten görülebilir. Ayrıca; m ve B parametrelerinin deneysel (fit) değerlerinin teorik olan değerlerle uyumlu olduğu da Çizelge 6.4'ten görülebilir. Ek olarak; dejenere SnO_2 sistemleri için elde edilen m ve B değerleri literatüre dejenere olduğu belirtilen çeşitli yapılarla da uyum içindedir [61,65-68]. Bu yüzden; bu çalışmadaki $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 'lük taşıyıcı konsantrasyonuna sahip dejenere SnO_2 numunelerinin geçerli iletim mekanizması, düzeltilmiş Boltzmann iletkenliği, elektron-elektron saçılması ve zayıf lokalizasyon etkilerini içeren Eş. 3.5 'te verilen iletkenlik modeli kullanılarak açıklandı.

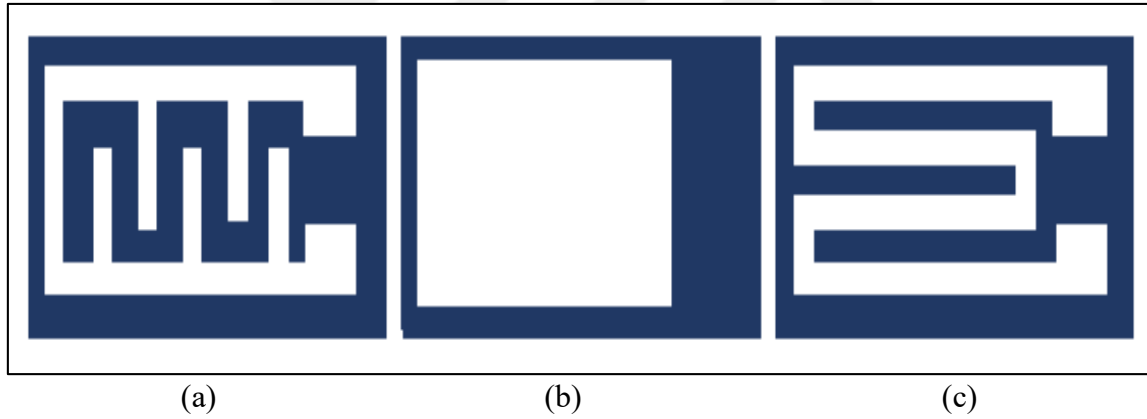


7. GAZ SENSÖRÜ FABRİKASYONLARI

Bu bölümde; yapı kriterleri belirlenen gaz sensörünün üretilmesinde izlenen maske tasarımları ve fabrikasyon süreçleri alt başlıklar halinde sunuldu.

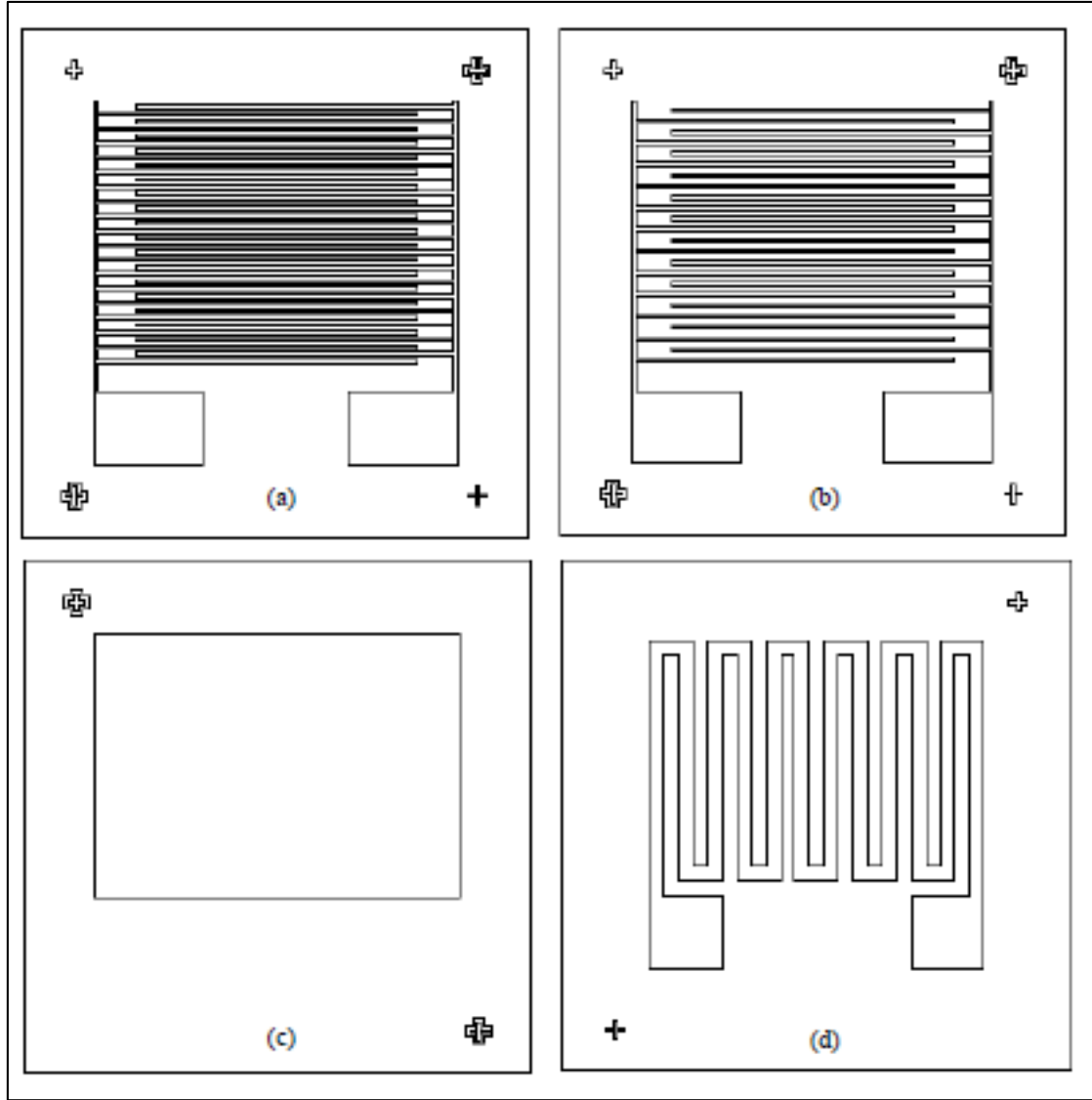
7.1. Maske Tasarımı

Metal oksit gaz sensörü yapısı; algılayıcı tabaka, alttaş, elektrotlar ve ısıtıcı bileşenlerinden oluşmaktadır. SnO_2 gaz sensörü geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalar maske tasarımı, parametreleri tayin edilen numunelerin sensör yapısı olarak kaplanması ve sensör karakterizasyon aşamalarını içermektedir. Bu amaç doğrultusunda, sensör yapılarının oluşturulması için metal maske tasarımı yapıldı. Bu maskelerin şekilleri Şekil 7.1’de verildi. Maskeler elektrot, algılayıcı tabaka ve ısıtıcı için oluşturuldu.



Şekil 7.1. (a) Elektrot, (b) algılama tabakası ve (c) ısıtıcı katman maskeleri şematik gösterimi

Çizgi genişliği 50-200 μm değerlerinde olan bu maske tasarımları krom kaplı camlar üzerine ile işlendi. Bu maskelerde oluşturulan desenler fotolitografik süreçler yardımıyla geliştirilecek olan küçük boyutlu gaz sensörlerinin elektrot ve aktif alanların oluşturulmasında kullanıldı. Ayrıca sensörlerin algılama hassasiyetini artıracak beklenen sensör aktif malzeme üzerinde oluşturulması amaçlı maske tasarımları gerçekleştirildi ve Şekil 7.2’de verildi.



Şekil 7.2. 5 mm x 5 mm'lik fotomaskelerin ayrıntılı görünüşleri

7.2. Litografik Süreçler

Si alttaş üzerine SnO_2 sensör çalışması için fabrikasyon işlemlerine başlamadan önce hücre yapılarının kesim ve temizlik gibi işlemleri yapıldı. Kesilen parçalar önce aseton hemen sonrasında alkol ile temizlendi ve yüksek saflıkta azot gazı ile kurutuldu.

Maske tasarımları tayin edilen SnO_2 gaz sensörlerinin fabrikasyon işlemlerinden önce alttaştan filme difüze olabilecek taşıyıcıları engellemek ve yüzey pasivasyonunu sağlamak amacıyla, Si alttaş üzerine yaklaşık 100 nm'lik bir SiO_2 ince film pasivasyon tabakası kaplandı. Bu sayede film iletkenliğini etkileyebilecek taşıyıcıların difüzyonu engellenmiş oldu.

Bahsi geçen pasivasyon tabakasının kaplanması işleminden sonra alttaş'ın arka yüzeyine ısıtıcı ön yüzeyine interdijital elektrotlar ve algılayıcı katman olan SnO₂ ince film kaplanması için aşağıdaki süreçler takip edildi.

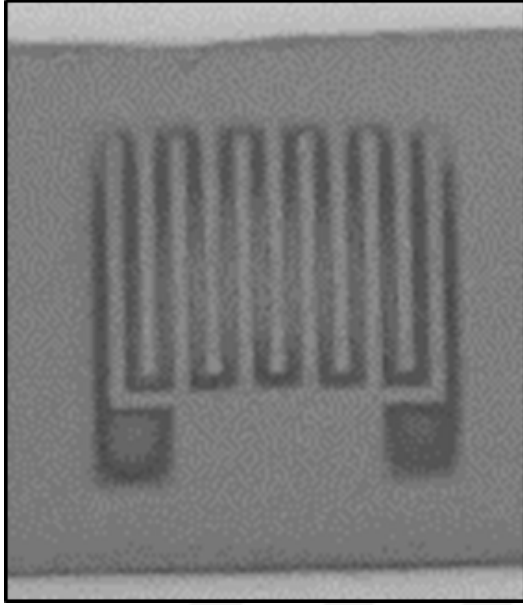
7.2.1. Isıtıcı fabrikasyonu

Sensörün ısıtıcı kısmına ait fabrikasyon basamakları şu şekildedir.

- Si alttaşın arka yüzeyine dönel kaplama (Spin Coater) cihazı ile AZ5214E Fotodirenci (PR) 4000 rpm hızıyla 40 s döndürülerek homojen bir şekilde kaplandı.
- PR kaplama işleminin ardından numunelere ısıtıcı tablada (hot plate) 110 °C'de 50 s tavlansarak PR çözücülerin buharlaşması sağlandı.
- Numunelerin PR kalınlığının belirlenmesi için yüzey profilometresi (Veeco Dektak 150) cihazı kullanıldı. Alttaşın arka yüzeyindeki PR kalınlığı yaklaşık olarak 1500 nm olarak ölçüldü.
- PR kaplanmış Si numunesine, UV pozlama işlemi Karl-Suss marka maske hizalama sistemi kullanılarak foto maske ile 20s boyunca UV ışığa maruz bırakıldı.
- Pozlama işlemi bittiğinde UV ışığa maruz bırakılan bölgeler çözücü (developer) çözeltisi içerisinde çözülebilir hale geldi. Bu işlem için AZ400K çözücü kullanıldı. Bu işlem için AZ400K ile de-iyonize su (DI-H₂O) 1:4 oranında (1AZ400K:4DI H₂O) karıştırılarak uygun çözelti hazırlandı. Numune bu çözelti içinde 60sn bekletilerek UV ışığa bırakılmış olan PR alanların çözülüp gitmesi sağlandı.
- Bu işlem sonrasında numune hemen DI-H₂O'da durulandı ve kuru azot ile kurutuldu.
- Tüm bu işlemler sonrasında pozlanan bölgelerin aşındırılması ile maskede yer alan 2 boyutlu desen Si alttaş yüzeyine aktararak 3 boyutlu hale getirildi.
- Numune yüzeyine uygulanan pozlama işleminin başarı ile sonuçlandığı optik mikroskopta görüldü.
- Fotolitografi işlemi neticesinde desenlenen ısıtıcı yüzeylerinin ısıtıcı metalizasyonu yapıldı. Eş-Püskürtme Sistemi kullanılarak 1000nm kalınlığa sahip Platin (Pt) ısıtıcı kaplaması gerçekleştirildi. Kaplama parametre Çizelge 7.1'de verildi.
- Gerçekleştirilen metalizasyon işlemi sonrasında, numune asetonda 4 saat bekletilerek yüzeydeki PR'ın ve ısıtıcı yapısının dışında kalan metallerin temizlenmesi sağlandı.
- PR kaldırma işleminde tamamlanmasının ardından, Resim 7.1'de gösterilen ısıtıcı metalizasyonu tamamlanmış oldu.

Çizelge 7.1. Arka ısıtıcı kaplama parametreleri

RF Gücü (W)	Hedef	Kaplama Basıncı (mtorr)	Alttaş Sıcaklığı (°C)	Kalınlık (nm)
50	Pt	30	Oda Sıcaklığı	1000



Resim 7.1. Pt kaplı ısıtıcı yüzey

7.2.2. Elektrot fabrikasyonu

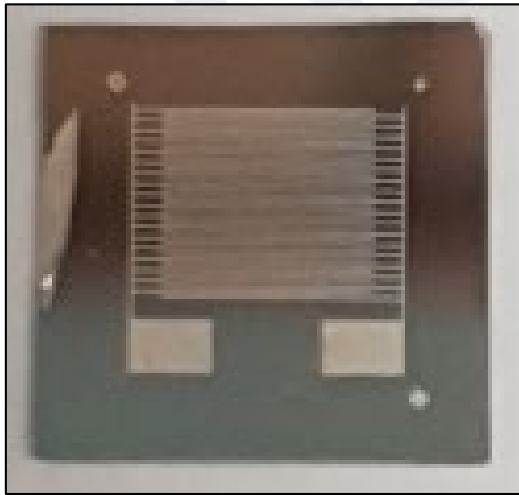
Numune ısıtıcı katmanını için litografik süreçler tamamlandıktan sonra Resim 7.2’de şematize edilen sensör yapısının oluşturulması amacıyla ikinci basamak olan elektrot fabrikasyonu aşamasına geçildi. Sensörün elektrot fabrikasyonuna ait işlem basamakları şu şekildedir.

- Si numunelerin yüzeyine daha önceki işlem basamaklarından tecrübe edilen şekilde dönel kaplama cihazı ile AZ5214E PR homojen bir şekilde kaplandı ve ısıtıcı tabla ile tavlandı.
- PR kaplanmış numuneye hazırlanan elektrot maskesi üzerindeki desenlere sahip foto maske ile UV pozlama işlemi uygulandı.
- Pozlama işlemi bittiğinde UV ışığa maruz bırakılan bölgeler (1AZ400K:4DI-H₂O) developer çözeltisi içerisinde çözüldü.
- Çözülme işleminin ardından numuneler hemen DI:H₂O durulandı ve kuru azot ile kurutuldu.
- Metalizasyon işleminin ardından sensör yapısı aseton içerisinde bekletilerek yüzeyindeki PR ve sensör yapısı dışında kalan metallerin temizlenmesi sağlandı.

- Bu işlem adımlarının tamamlanması ile birlikte Resim 7.2’de verilen elektrot tabakası metalizasyonu tamamlanmış oldu.
- Böylelikle sensör yapısının arka kısmındaki ısıtıcı ve ön yüzeyindeki elektrot metalizasyonu tamamlanmış oldu ve Si numunesinin aktif algılayıcı katman tabaka fabrikasyonuna geçilmiş oldu.

Çizelge 7.2. İnterdijital elektrot kaplama parametresi

RF Gücü (W)	Hedef	Kaplama Basıncı (mtorr)	Altta Sıcaklığı (°C)	Kalınlık (nm)
50	Pt	30	Oda Sıcaklığı	1000



Resim 7.2. Pt interdijital elektrot kaplı yüzey

7.2.3. Algılayıcı tabaka fabrikasyonu

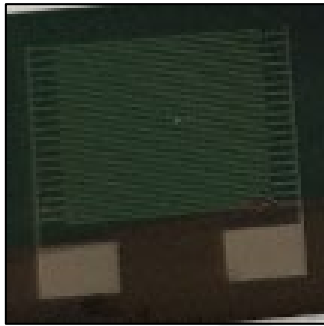
Isıtıcı ve interdijital elektrot fabrikasyon işlemleri tamamlanan sensör yapısının algılayıcı tabaka fabrikasyonu aşağıda verilen işlem basamakları takip edilerek gerçekleştirildi.

- Isıtıcı ve interdijital elektrot işlemleri tamamlanmış olan sensör yapısı kontak pedleri kapatıldı.
- 6. Bölümde yapılan karakterizasyon işlemleri neticesinde sensör üretimi için tayin edilen Numune C’nin kaplama parametreleri kullanılarak aktif katman oluşturulmak üzere sensör yapısı RF magnetron püskürtme sistemine yüklendi.

- Çizelge 7.3'te verilen kaplama parametreleri kullanılarak aktif katman kaplanması neticesinde katkısız SnO₂ gaz sensör fabrikasyon işlemi tamamlanmış oldu. İşlem sonrası elde edilen sensör yapısı Resim 7.3'de verildi.

Çizelge 7.3. Algılayıcı katman kaplama parametreleri

RF Gücü (W)	Hedef	Kaplama Basıncı (mtorr)	Alttaş Sıcaklığı (°C)	Kalınlık (nm)
75	SnO ₂	30	Oda Sıcaklığı	410



Resim 7.3. Katkısız SnO₂ aktif katmanı kaplanmış gaz sensör prototipi

8. ISITICI VE KATKISIZ SnO₂ TABANLI GAZ SENSÖRÜ KARAKTERİZASYONLARI

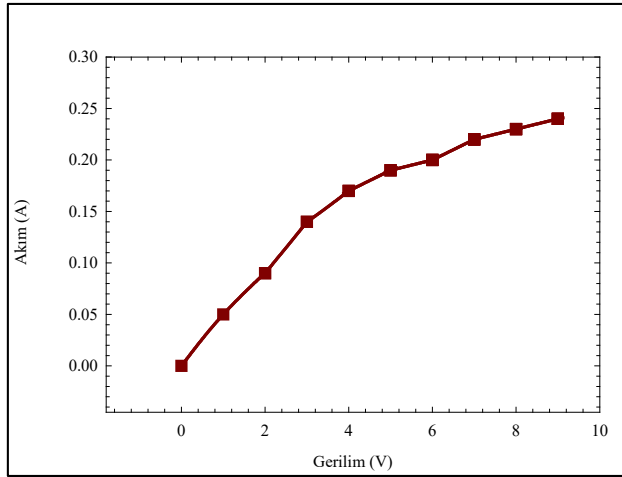
Gaz sensörü uygulamalarında yüzey pürüzlülüğü ve iletkenlik değerlerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Bu açıdan, elde edilen yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel bulgular göz önüne alındığında, Numune A, Numune B ve Numune C olarak isimlendirilen katkısız SnO₂ ince film yapıları içerisinde en yüksek yüzey pürüzlülüğü ve en yüksek iletkenlik değerlerine sahip olması nedeniyle Numune C olarak isimlendirilen katkısız, 75 W RF gücünde ve 412 nm film kalınlığına sahip SnO₂ ince filmin fabrikasyon işlemleri tamamlanarak, Katkısız SnO₂ Gaz Sensörü üretildi.

Bu bölümde, ısıtıcı katman ve 412 nm kalınlıklı katkısız SnO₂ ince filmin aktif katman olarak kullanıldığı fabrikasyon işlemi sonucunda elde edilen gaz sensörünün karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi.

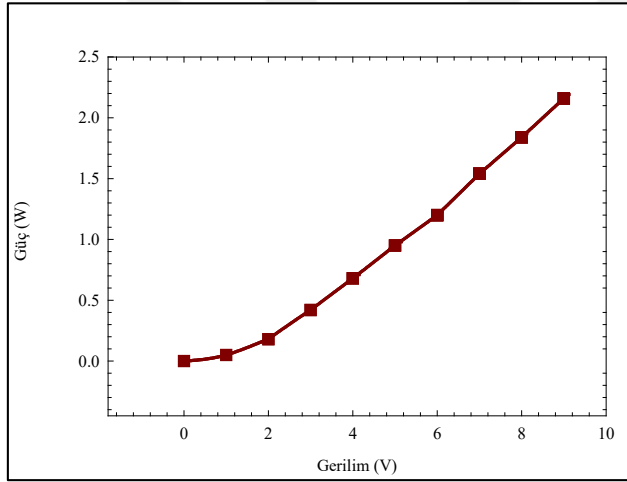
8.1. Isıtıcının Gerilime Bağlı Akım, Güç ve Sıcaklık Karakterizasyonu

Isıtıcı üretimi ile ilgili 7. Bölümde belirtilen fabrikasyon işlem basamaklarına bağlı olarak Si alttaşlar üzerine fabrikasyonu gerçekleştirilen katkısız SnO₂ gaz sensörü için 5×5 mm² boyutunda ısıtıcı katman yapıldı. Sensörün ısıtıcı katmanının oda sıcaklığındaki direnç değeri 26,3 Ω olarak ölçüldü. Yapılan ısıtıcı katmanın uygulanan gerilime bağlı olarak çektiği akım, harcadığı güç ve meydana gelen sıcaklık artışı tespit edildi ve sırasıyla Şekil 8.1, Şekil 8.2 ve Şekil 8.3'te verildi.

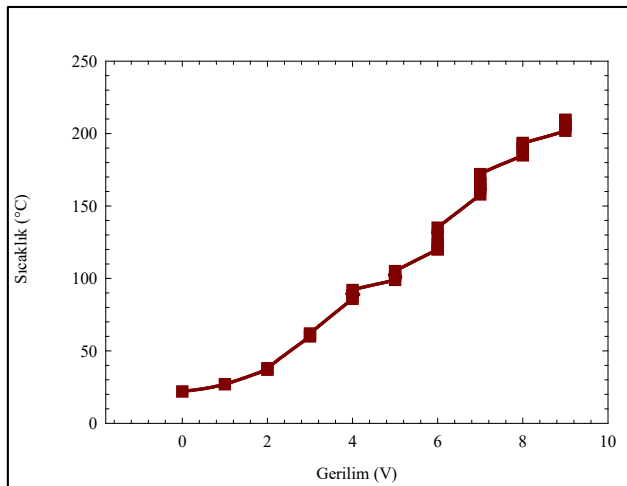
Şekil 8.1, Şekil 8.2 ve Şekil 8.3'ten görüleceği üzere gerilim arttıkça akım, güç ve sıcaklık değerleri artmaktadır. İfade edilen bu durum ısıtıcı katmanı için beklenen bir sonuçtur. Ticari olarak kullanılan sensörler ile kıyaslanabilmesi için 5 V'lık uygulama gerilimi altındaki güç değeri dikkate alındı. Sensörün ısıtıcı katmanına 5 V'lık bir gerilim uygulandığında 0,19 A (Amper)'lık bir akım çektiği tespit edildi. Sensör için 5 V'lık gerilim altındaki güç değeri, 0,19 A'lık çekilen akım değerine bağlı olarak 0,95 W (Watt) olarak hesaplandı. 1 W dolayında elde edilen güç değerinin ticari uygulamalar açısından önemli olduğu değerlendirildi. Sensör aktif yüzeyinin ısıtıcı ile 5 V'lık uygulama gerilimi altında 105 °C'ye kadar ısınabildiği tespit edildi.



Şekil 8.1. Isıtıcının akım-gerilim grafiği



Şekil 8.2. Isıtıcının güç-gerilim grafiği

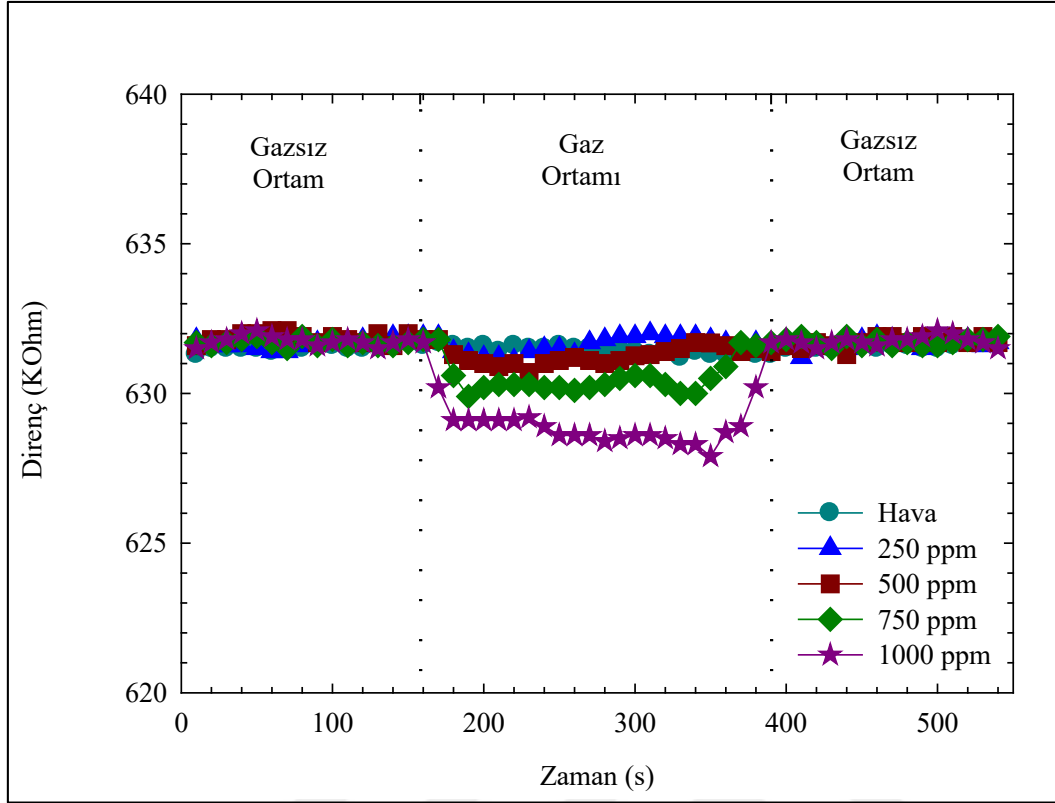


Şekil 8.3. Isıtıcının sıcaklık-gerilim grafiği

8.2. Gaz Sensörü Karakterizasyonu

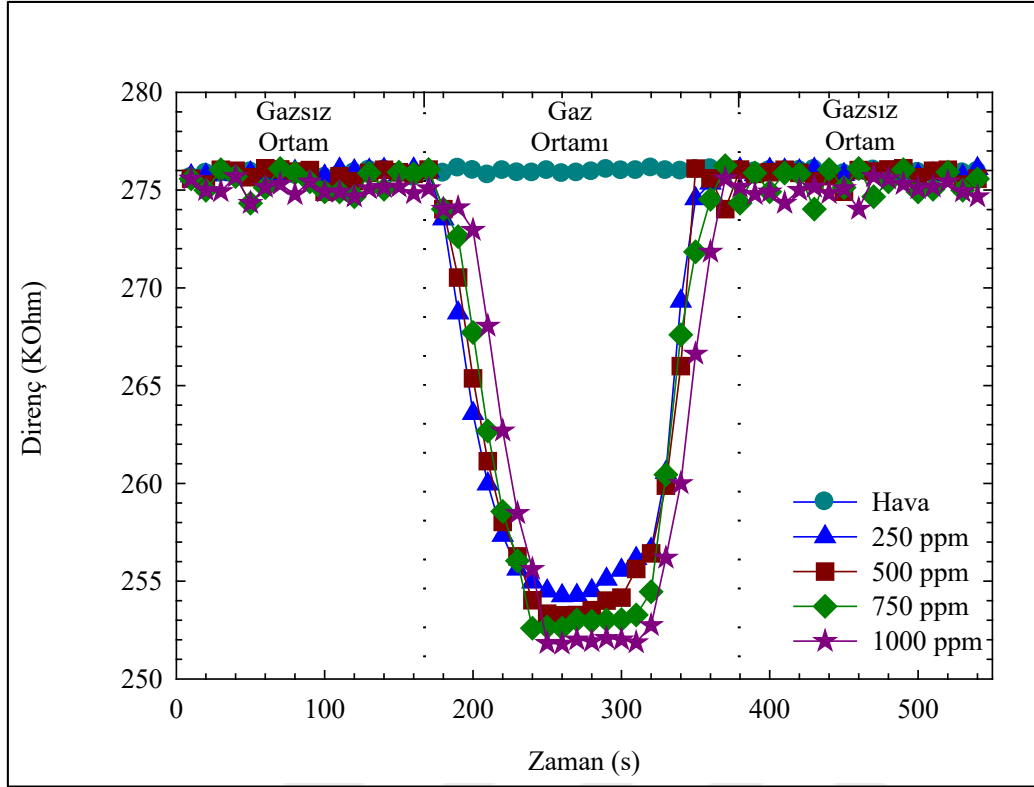
Üretilen SnO_2 gaz sensörünün bütan gazına karşı duyarlılığı, Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde tasarlanan Resim 5.9 ve Resim 5.10'da verilen gaz sensörü test ölçüm cihazı ve yardımcı ekipmanlar kullanılarak 5 V uygulama gerilimi altında 25 °C, 100 °C ve 200 °C uygulama sıcaklıkları altında belirlendi. Ölçümlerde her bir sıcaklıkta hava ortamı, 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm ve 1000 ppm bütan gaz konsantrasyonu altındaki sensör karakteristiği incelendi. Her bir sıcaklık altında ilk olarak 360 s boyunca gazsız ortam altında sensör direnci kaydedildi. Sensör'deki gaz konsantrasyonuna bağlı direnç değişimlerinin incelenmesi işlemleri için ise sırasıyla 180 s boyunca gazsız ortamda, 180 s boyunca bütan gazı altında ve tekrardan 180 s boyunca gazsız ortam altındaki sensör direnç değerleri kaydedildi.

Sensörün 25 °C uygulama sıcaklığı altında sergilediği karakteristik Şekil 8.4'te verildi. Şekilden görüldüğü üzere, 360 s boyunca hava ortamında yapılan ölçüm sonucunda sensör direncinin hemen hemen sabit olduğu tespit edildi. 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm ve 1000 ppm'lik farklı bütan gaz konsantrasyonları altında yapılan ölçümlerde ise 180 s hava ortamının ardından gaz uygulandığı zaman sensör direncinde çok az miktarda da olsa bir azalma olduğu ve sabite yakın bir plato izlendiği belirlendi. Gazın kesilmesinin ardından ise direncin gazsız ortamdaki değerine benzer bir davranış sergilediği gözlemlendi. Konsantrasyona bağlı direnç değişimleri incelendiğinde artan gaz konsantrasyonu ile direnç değişiminin arttığı tayin edildi. Sensör'ün gaza maruz bırakılması ya da uygulanan gazın kesilmesi durumlarında yaklaşık olarak 10 s kadarlık bir geri kazanım/tepki süresine sahip olduğu tespit edildi.



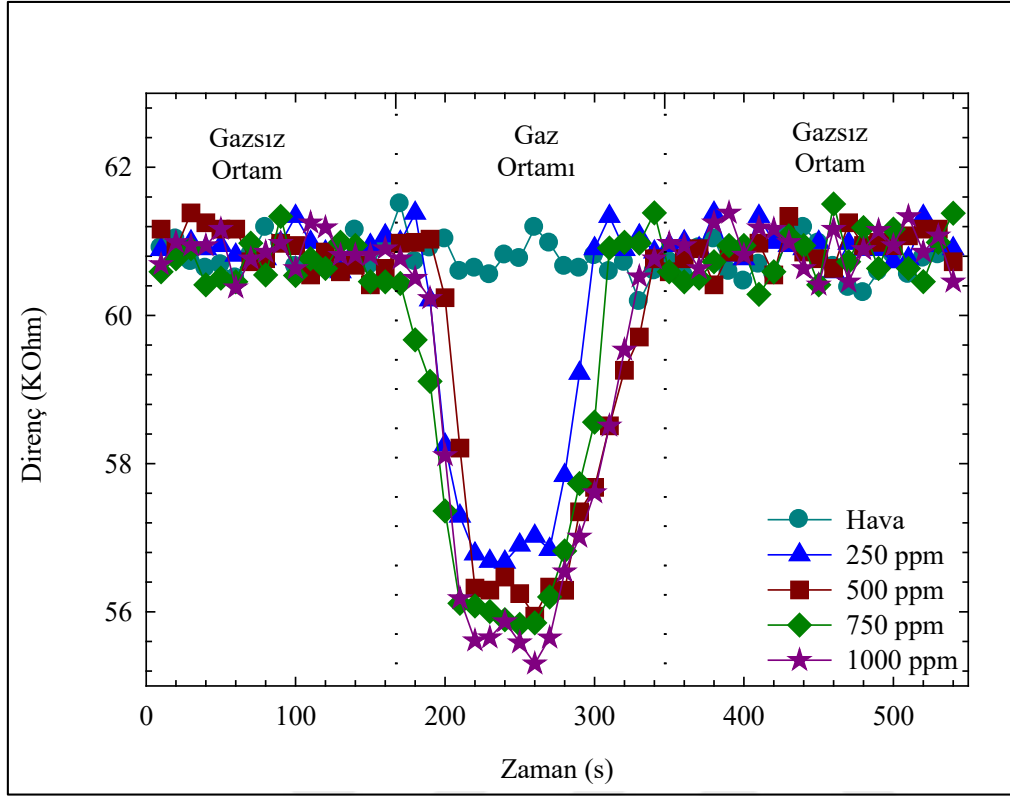
Şekil 8.4. 25 °C'de Hava ve farklı bütan gazı konsantrasyonlarına bağlı direnç değişimi

Sensörün 100 °C de uygulama sıcaklığı altında sergilediği karakteristik Şekil 8.5'te verildi. Hava ortamında 360 s boyunca yapılan ölçümde sensör direncinin hemen hemen sabit olduğu gözlemlendi. 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm ve 1000 ppm'lik farklı bütan gaz konsantrasyonlarının sensör direnci üzerindeki etkisinin belirlenmesi işlemlerinde ise 180 s boyunca gazsız ortamda bırakılan sensör ardından gaza maruz bırakıldığı zaman, direncinde 25 °C sıcaklıktakine nazaran daha yüksek bir azalmanın meydana geldiği ve sabite yakın bir platonun izlendiği belirlendi. Gazın kesilmesinin ardından ise sensör direncinin hemen hemen başlangıçtaki durum ile aynı davranışı sergilediği görüldü. Sensör direncinin farklı bütan gazı konsantrasyonuna bağlı değişimi incelendiğinde gaz konsantrasyonu arttıkça direncin daha fazla azaldığı gözlemlendi. Sensörün geri kazanım/tepki süresinin yaklaşık olarak 10 s olduğu tespit edildi.



Şekil 8.5. Sensörün 100 °C'de Hava ve farklı bütan gazı konsantrasyonlarına bağlı direnç değişimi

Sensörün 200 °C uygulama sıcaklığında sergilediği karakteristik Şekil 8.6'da verildi. Gazsız ortamda 360 s boyunca sensör direncinin hemen hemen sabit olduğu tespit edildi. Farklı gaz konsantrasyonları altında yapılan ölçümlerde 180 s boyunca gazsız ortamda bırakılan sensöre bu sürenin ardından bütan gazı uygulandığında direncinde 100 °C uygulama sıcaklığındaki davranışa benzer şekilde bir azalmanın meydana geldiği ve sabite yakın bir platonun izlendiği belirlendi. Gazın ortamdan çekilmesinin ardından ise sensör direncinin başlangıç durumuna benzer bir davranış sergilediği görüldü. Farklı bütan gazı konsantrasyonuna bağlı sensör direnci değişimleri incelendiğinde sensör direncinin artan gaz konsantrasyonuyla daha da azaldığı tespit edildi. 200 °C uygulama sıcaklığı altında yapılan ölçümler sonucunda sensörün bütan gazına karşı yaklaşık olarak 10 s kadarlık bir geri kazanım/tepki süresi gösterdiği gözlemlendi.



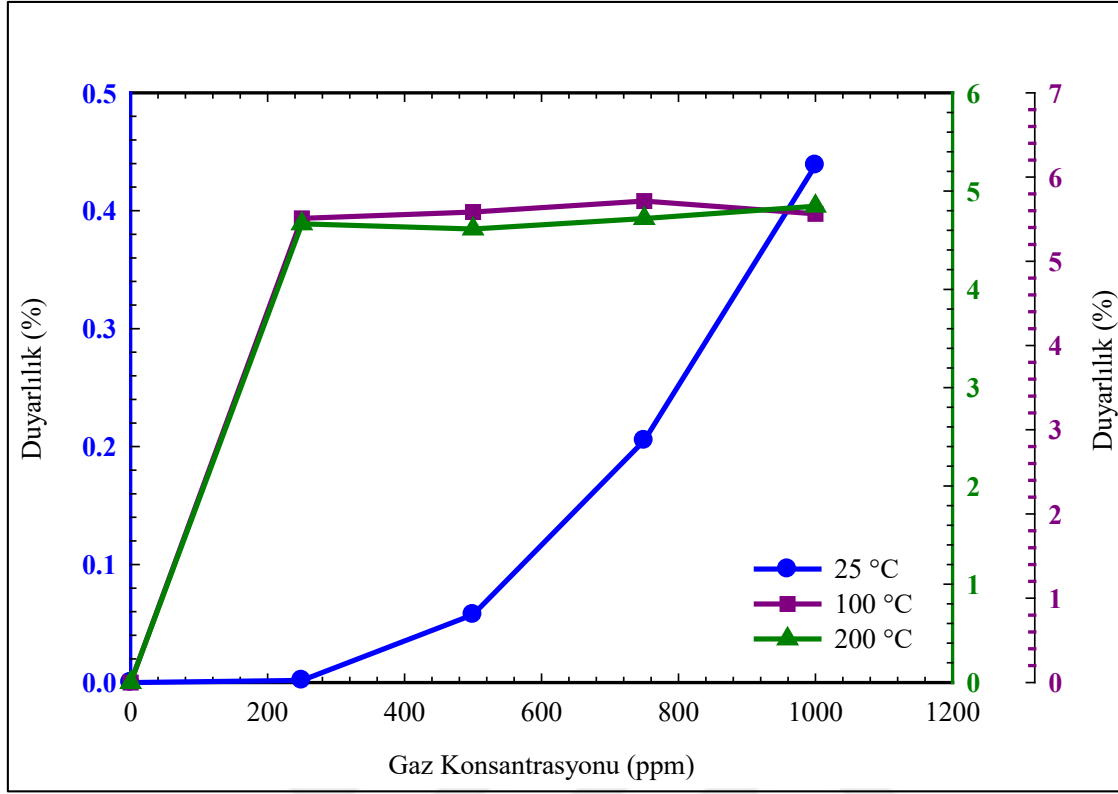
Şekil 8.6. Sensörün 200 °C'de Hava ve farklı bütan gazı konsantrasyonlarına bağlı direnç değişimi

Bir gaz sensörünün duyarlılığı,

$$S = \frac{R_{Hava} - R_{Gaz}}{R_{Hava}} \times 100 \% \quad (8.1)$$

ile hesaplanmaktadır [37]. Eşitlikte R_{Hava} ve R_{Gaz} parametreleri sırasıyla gazsız ve gaz ortamında ölçülen sensör dirençleridir.

Üretilen katkısız SnO_2 gaz sensörünün 5 V gerilim altında, 25 °C, 100 °C ve 200 °C uygulama sıcaklıklarında elde edilen direnç değerlerinden faydalanılarak Eş.8.1 yardımıyla belirlenen bütan gaz konsantrasyonuna bağlı sensör duyarlılıkları Şekil 8.7 de verildi. 25 °C sıcaklık altındaki duyarlılığın çok az miktarda olduğu tayin edildi. 0-1000 ppm gaz konsantrasyonu aralığında sensör duyarlılığının % 0-0.45 aralığında olduğu belirlendi. 100 °C ve 200 °C uygulama sıcaklıkları altında ise katkısız SnO_2 gaz sensörünün yaklaşık olarak % 5 kadarlık bir duyarlılığa sahip olduğu tespit edildi.



Şekil 8.7. Sensörün 25 °C, 100 °C ve 200 °C deki bütan gaz konsantrasyonuna bağlı duyarlılığı



9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada metal oksit yarıiletken ailesinin bir üyesi olan SnO₂ malzemesi kullanılarak SnO₂ ince filmlerin üretilmesi, özellikleri ve sensör algılama performansı üzerindeki etkisi incelendi. Aktif katman olarak kullanılacak SnO₂ metal oksit ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonları gerçekleştirildi. Numune A, Numune B ve Numune C olarak adlandırılan farklı kalınlıklara sahip katkısız SnO₂ ince filmlerin n-Si ve cam alttaşlar üzerine kaplama işlemleri RF magnetron püskürtme sistemleri kullanılarak gerçekleştirildi. SnO₂ ince filmler, yüksek saflıklı (%99,995) SnO₂ hedef malzemesi kullanılarak kaplandı. Numune A, B ve C olarak adlandırılan filmlerin kalınlıklarının sırasıyla 212 nm, 258 nm ve 412 nm olduğu tespit edildi. Filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel karakterizasyon işlemleri sırasıyla XRD, AFM, UV-Vis ve Hall Etkisi ölçüm sistemleri kullanılarak gerçekleştirildi.

XRD analizleri neticesinde SnO₂ (310) pikleri görüldü. Bunun sonucu olarak katkısız SnO₂ yapılarının RF magnetron püskürtme yöntemi ile elde edilebildiği sonucuna ulaşıldı. XRD kırınım desenlerinden numunelerin tanecik boyutu, dislokasyon yoğunluğu, zorlanma gibi parametreleri tayin edildi. AFM ölçümleri ile yapıların morfolojik özellikleri incelendi ve gaz algılamada aktif katman olarak kullanılan SnO₂ malzemesi için önemli bir değer olan RMS değeri belirlendi. Cam üzerine kaplanan katkısız SnO₂ ince filmlerin optik geçirgenlik ve yasak enerji aralığı UV-Vis spektrometresi kullanılarak tespit edildi. Kaplanan katkısız SnO₂ ince filmlerin sıcaklık bağımlı iletkenlik ve Hall etkisi ölçümleri, Hall etkisi ölçüm sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçümler neticesinde numunelerin sıcaklık bağımlı öz direnç, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerleri elde edildi. Öz direnç değerlerine bağlı olarak hesaplanan sıcaklık bağımlı iletkenlik, yarıiletken davranış sergilese bile SnO₂ filmlerin MIT' in metalik iletim tarafında olduğu tespit edildi. Yapılan analizler neticesinde Numune C'nin yüksek RMS değeri ve yüksek iletkenliğe sahip olması nedeniyle katkısız SnO₂ gaz sensörü geliştirmede uygun olduğu düşünüldü. Bu sebepten fabrikasyon işleminin aktif tabaka üretimi Numune C'nin üretim parametreleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Tez çalışmasında Ar-Ge çalışmalarına dayalı katkısız SnO₂ tabanlı gaz sensör üretim yeteneği kazanmak ve sensör teknolojisine katkıda bulunmak hedeflendi. Bu çalışmada geliştirilen gaz sensörü; fotolitografik teknik kullanılarak Si alttaş üzerine desenlenerek elektrotlar oluşturulup, yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel analizleri yapılarak

belirlenen nitelikte aktif katman olarak tayin edilen Numune C'nin parametreleri kullanılarak katkısız SnO₂ ince filmi oluşturulan elektrotlar üzerine kaplandı. Bu hedef doğrultusunda, bütan gazının varlığını algılayabilen özgün gaz sensörünün geliştirilmesi amaçlandı. Sensör fabrikasyonu yapılarak üretilen gaz sensörünün gaza duyarlılığı test edildi. Katkısız SnO₂ gaz sensör prototipin bütan gazına (250, 500, 750, 1000 ppm) duyarlı olduğu gözlemlendi. Enerji tüketimi düşük olacak şekilde üretilmesi hedeflenen SnO₂ gaz sensöründe güç tüketiminin yaklaşık 1 W olmasıyla hedeflenen başarıya ulaşıldı.

Sonuç olarak, tez kapsamında katkısız SnO₂ tabanlı gaz sensörü geliştirilmesi ve prototip üretimi için yapılan Ar-Ge çalışmaları neticesinde çıkan sonuçlar, farkındalığı her geçen gün artan sensör uygulamalarında kullanılabilir önemli parametreler olması açısından değerlidir. Gelecek çalışmalara ışık tutan bu tez çıktıları kapalı alanlardaki gaz yoğunluğunun denetlenmesi, gaz türbinleri, maden ve tünellerde patlayıcı/parlayıcı ve zehirli gazların tayini, yer altı gaz depolarında uyarı sistemleri, fabrika ve rafinerilerde endüstriyel gaz algılanması için kullanılabilir.

Tez çalışmasında aktif katman olarak geliştirilen katkısız SnO₂ ince filmleri bütan gaz sensörü üretmek için potansiyel bir adaydır ve dolayısıyla bu tezin ince film teknolojisine dayalı gaz sensörü geliştirilmesinde ülkemiz adına yarar sağlayacak çıktılara sahip bir tez olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Selver, R., Katı, E. ve Çırak, Ç. (2007). Silindirik Sabit Sıcaklık Konfigürasyonunda Farklı Soğuk Duvar Sıcaklık Etkisi Altında Kararlı Yüzey Gerilimli Akıştan Osilasyonlu Yüzey Gerilimli Akışa Geçişin Araştırılması. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(3), 1-12.
2. Kara, İ. (2006). *Lec Tekniği ile Büyütülen Zn Katkılı InAs Yarıiletkeninde Sıcaklık Bağımlı Manyetik ve Elektron İletim Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-3.
3. Karaduman, I. (2013). *Grafen Yapıların Karbon Oksit Ortamında Elektriksel Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-10.
4. Özyağlı, G. (2009). *Gaz Sensörü Uygulamaları için Spin Kaplama Tekniğiyle Üretilmiş SnO₂ esaslı Filmlerin Mekanik ve Yarı İletkenlik Özelliklerinin Optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 24-34.
5. Cengiz, F. (2020). *İnce Film Gaz Sensörlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 1-20.
6. Ansari, Z. A., Ansari, S. G., Ko, T. and Oh, J - H. (2002). Effect of MoO₃ doping and grain size on SnO₂-enhancement of sensitivity and selectivity for CO and H₂ gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 87, 105-114.
7. Asar, T., Korkmaz, B. and Özçelik, S. (2016). Effect of platinum doping on the structural and electrical properties of SnO₂ thin films. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(16), 1285-1306.
8. Gui, T., Hao, L., Wang, J., Wei, J., Long, H., Lipeng, Y. and Xaoli, D. (2010). Structure and features of SnO₂ thin films prepared by RF reactive sputtering. *Chinese Optics Letter*, 8(S1), 134-136.
9. Kamble, V.B., Bhat, S.V. and Umarji, A.M. (2013). Investigating thermal stability of structural defects and its effect on d⁰ ferromagnetism in undoped SnO₂. *Journal of Applied Physics*, 113, 244-307.
10. Özen, Y. (2010). *Püskürtme Tekniği İle Elde Edilen TiO₂ Filminin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-17.
11. Boyalı, E. (2013). *In_xGa_{1-x}P/GaAs Yarıiletkeninin Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletim Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-35.
12. Yoğurtçu, Y.H. (2005). *Katıhal Fiziği*. (İkinci Baskı). Erzurum : Aktif Yayın Evi, 118-131.

13. Kittel, C. (1996). *Katıhal Fiziğine Giriş*. (Altıncı Baskı). İstanbul : İstanbul Bilgi Tek Yayıncılık, 22-434.
14. Turgut, G. (2014). *Spray Pyrolysis Yöntemi İle Elde Edilen Farklı Antimon Katkılı SnO₂ ve SnO₂:Sb (Ato) İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 1-35.
15. Callister, Jr., W.D. and Retwish, D.G. (2010). *Material Science and Engineering: An Introduction*. (8th Edition). ABD : John Wiley & Sons, Inc., 44-200.
16. Aydın, C. (2010). *Metal Oksit Katkılı Yarıiletken Malzemelerin Üretilmesi ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 8-14.
17. Kırmızıgül, F. (2008). *CdO İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemi ile Hazırlanması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 3-20.
18. Barsan, N. and Weimar, U. (2001). Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *Journal of Electroceramics*, 7(3), 143–167.
19. Erol, A. ve Balkan, N. (2015). *Yarıiletkenler ve Optoelektronik Uygulamaları*. (İkinci Baskı). Türkiye : Seçkin Yayınevi, 5-92.
20. Ginley, D.S. and Bright, C. (2000). Transparent conducting oxides. *Material Research Society Bull*, 25(8), 15-18.
21. Chopra, K.L., Major, S. and Pandya, D.K. (1983). Transparent conductors - a status review. *Thin Solid Films*, 102(1), 1-46.
22. Shackelford, J. F. (2005). *Introduction to Materials Science for Engineers*. (Sixth Edition). USA / New Jersey : Pearson Education, 623-665.
23. Look, D.C., Fang, Z.Q., Look, J.W. and Sizelove, J.R. (1994). Hopping Conduction in Molecular Beam Epitaxial GaAs Grown at very Low Temperatures. *Journal of Electrochemical Society*, 141(4), 120-160.
24. Yazbahar, E. (2012). *Yüksek Katkılı In_xGa_{1-x}As Alaşım Yarıiletkenlerin Sıcaklığa Bağımlı Elektriksel Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 19-27.
25. Mott, N. F. (1990). *Metal-Insulator Transitions*. (Second Edition). London : Taylor & Francis, 5-58.
26. Stokes, H. (1987). *Solid State Physcis*. (First Edition). Massachusetts : Allyn and Bacon, 180.
27. Yıldız, A., Lişesivdin, S.B., Acar, S., Kasap, M. and Bosi, M. (2007). Electron Transport in Ga-Rich In_xGa_{1-x}N Alloys. *Chin. Phys. Lett.*, 24(10), 2930-2935.

28. Bergman, G. (1987). Electron Scattering by Electron Holograms. *Phy. Rev. B*, 35(9), 4205-4215.
29. Lee, P.A. and Ramakrishnan, T.V. (1935). Disordered Electronic Systems. *Rev. Mod. Phys.*, 57(2), 287-237.
30. Dai, P., Zhang, Y. and Srachip, M.P. (1992). Low Temperature Transport in the Hopping Regime Evidence for Correlations Due to Exchange. *Physc. Rev. Lett.*, 69(12), 1804-1806.
31. Leighton, C., Terry, I., and Becla, P. (1998). Metallic Conductivity Near the Metal-Insulator Transition in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. *Phys. Rev. B*, 58(15), 9773-9782.
32. Yıldız, A. (2008). *$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Yarıiletkeninin Elektron İletim Özellikleri*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 16-58.
33. Altshuler, B.L. and Aronov, A.G. (1983). Fermi Liquid Theory in The Electron-Electron Interaction Effects in Disordered Metals. *Solid State Commun*, 46(6), 429-435.
34. Bielanski, A., Deren, J. and Haber, J. (1957). Electric conductivity and catalytic activity of semiconducting oxide catalysts. *Nature*, 179(4561), 668-669.
35. Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K. and Nagatani, M. (1962). A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*, 34(11), 1502-1503.
36. Taguchi, N. (1971). U.S. Patent No. 3631436. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
37. Cömert Sertel, B. (2020). *Metal Katkılı TiO_2 İnce Filmlerin Geliştirilmesi ve Sensör Uygulamaları*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-70.
38. Barsan, N., Koziej, D. and Weimar, U. (2007). Metal oxide-based gas sensor research: How to?. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121(1), 18-35.
39. Ihokura, K. and Watson, J. (1994). *The Stannic Oxide Gas Sensor*. Florida : CRC Press, 1-32.
40. Korkmaz, B. (2019). *Pt Katkılı SnO_2 Nanoyapılarının Büyütülmesi ve Gaz Sensörü Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-15.
41. Sinner, M., (2000). *SnO_2 (110) and Nano- SnO_2 : characterization by surface analytical techniques*, PhD Thesis, Universität Tübingen, Tübingen, 5-35.
42. Eranna, G., Joshi, B.C., Runthala, D.P. and Gupta, R.P. (2004). Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors-A Comprehensive Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29(3), 111-188.
43. Fraden, J. (2010). *Handbook of Modern Sensors*. (Third Edition). New York : Springer, 570-581.

44. Eranna, G. (2011). *Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices*. (First Edition). Florida : CRC Press, 13-26.
45. Manorama, S.V., Izu, N., Shin, W., Matsubara, I. and Murayama, N. (2003). On the platinum sensitization of nanosized cerium dioxide oxygen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 89(3), 299-304.
46. Sayın, A. (2014). *Katkılandırılmış TiO₂ İnce Filmlerin Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Sensör Olarak Uygulamalarının Araştırılması*, Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 1-5.
47. Rzaiz, J. M. and Abass, A.M. (2020). Review on: TiO₂ Thin Film as a Metal Oxide Gas Sensor. *Journal of Chemical Reviews*, 2(2), 114-121.
48. Hu, J., Gao, F., Zhao, Z., Sang, S., Li, P., Zhang, W. and Chen, Y. (2016). Synthesis and characterization of Cobalt-doped ZnO microstructures for methane gas sensing. *Applied Surface Science*, 363, 181-188.
49. Yamazoe, N. and Shimanoe, K. (2008). Theory of power laws for semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128(2), 566-573.
50. Yüce, G. (2009). *Karbon Nanotüplerin Üretilmesi ve Gaz Algılama Özelliklerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 20-22.
51. Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D. and Gao, R. (2010). Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors*, 10(3), 2088-2106.
52. Günkaya, G. (2008). *Nanokristalin SnO₂ Sentezlenmesi ve Elektroforez Kaplama Yöntemiyle Sensör Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 33-34.
53. Korotcenkov, G. (2008). The Role of Morphology and Crystallographic Structure of Metal Oxides in Response of Conductometric-type Gas Sensors. *Materials Science and Engineering*, 61(1), 1-39.
54. Çakır, M.C. (2014). *Metal Oksit İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamalarının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-19.
55. Yamazoe, N. (1991). New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 5(1), 7-19.
56. Akçay, N. (2017). *Cu₂ZnSnS₄ İnce Film Güneş Hücrelerinin Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 70-85.
57. Suryanarayana, C. and Grant, M. (1998). *X-Ray Diffraction A Practical Approach*. (First Edition). New York : Norton Springer Science&Business Media, 3-19.

58. Klug, H.P. and Alexander, L.E. (1974). *X-ray Diffraction Procedures*. (Second Edition). New York : Wiley, 1-5.
59. Manificier, J.C., De Murcia, M., Fillard, J.P. and Vicario, E. (1977). Optical and electrical properties of SnO₂ thin films in relation to their stoichiometric deviation and their crystalline structure. *Thin Solid Films*, 41(2), 127-144.
60. Serin, T., Yıldız, A., Serin, N., Yıldırım, N., Ozyurt, F. and Kasap, M. (2010). Electron-electron interactions in Sb-Doped SnO₂ thin films. *J. Electron. Mater.*, 39(8), 1152-1158.
61. Dai, P., Zhang, Y. and Sarachik, M.P. (1992). Electrical conductivity of metallic Si:B near the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B*, 45(8), 3984-3994.
62. Zabrodskii, A.G. and Zinoveva, K.N. (1984). Low-temperature conductivity and metal insulator transition in compensate n-Ge. *Sov. Phys. JETP*, 59(1984), 425-433.
63. Lee, P.A. and Ramakrishnan, T.V. (1985). Disordered electronic systems. *Rev. Mod. Phys.*, 57(2), 287-337.
64. Schmid, A. (1974). On the dynamics of electrons in an impure metal. *Z. Phys.*, 271(3), 251-256.
65. Yildiz, A., Lisesivdin, S.B., Acar, S., Kasap, M. and Bosi, M. (2007). Electron transport in Ga-Rich In_xGa_{1-x}N alloys. *Chin. Phys. Lett.*, 24(10), 2930-2933.
66. Leighton, C., Terry, I. and Becla, P. (1998). Metallic conductivity near the metal-insulator transition in Cd_{1-x}Mn_xTe. *Phys. Rev. B*, 58(15), 9773-9782.
67. Kaveh, M. and Mott, N.F. (1981). Electron correlations and logarithmic singularities in density of states and conductivity of disordered two-dimensional systems. *J. Phys. C Solid State Phys.*, 14(8), L183-L190.
68. Thomas, G.A., Kawabata, A., Ootuka, Y., Katsumoto, S., Kobayashi, S. and Sasaki, W. (1982). Temperature-dependent conductivity of metallic doped semiconductors. *Phys. Rev. B*, 26(4), 2113-2119.





GAZİ GELECEKTİR...