

**ZnO İNCE FİLMLEİN GAZ SENSÖR
ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Ömer ÇOBAN

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN
2012
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Y. LİSANS TEZİ

**ZnO İNCE FİLMLEİN GAZ SENSÖR ÖZELLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Ömer ÇOBAN

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM

2012

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

ZnO İNCE FİLMLEİN GAZ SENSÖR ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN danışmanlığında, Ömer ÇOBAN tarafından hazırlanan bu çalışma 25/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. FİZİK Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

İmza :

Üye : Prof.Dr. Rıdvan KARAPINAR

İmza :

Üye : Prof.Dr. Yavuz ONGANER

İmza :

(imza)

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZnO İNCE FİLMİNİN GAZ SENSÖR ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ

Ömer ÇOBAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

Bu çalışmanın ilk adımında, cam üzerine buharlaştırılmış InSe altlık üzerine elektrokimyasal olarak ZnO ince film üretilmiştir. Elektrokimyasal büyütme işlemi sırasında başlangıç sıcaklığı olarak 65°C belirlenmiş ve çözelti doğal olarak soğurken büyütme işlemi bir saat süreyle yapılmıştır. XRD ve AFM analizleri yapılarak üretilen ZnO'nun tane büyüklüğü (Grain size) ve yüzey görüntüsü hakkında bilgi edinilmiştir. Ag/ZnO'nun elektriksel karakterizasyonu I-V ölçümleriyle yapılmıştır. Yapılan Ag kontaklardan alınan I-V ölçümlerden kontakların ohmik karakterde olduğu gözlenmiştir. İkinci adımda gaz sensör test düzeneği kurulmuştur. Numunenin üzerine konduğu ısıtıcının kontrolü ve içerideki gazın dışarı atılması için kullanılan pompanın kontrolü NI USB 6259 Data Acquisition (DAQ) veri toplama kartı aracılığı ile sağlanmıştır. MFC'nin ve direnç ölçümü için kullanılan Keithley 199 dmm'nin kontrolü Labview programı yazılarak sağlanmıştır. Son olarak üretilen ZnO ince filmin O₂ gazına, farklı sıcaklıklarda verdiği tepki incelenmiştir. ZnO'nun sıcaklık arttıkça O₂ gazına verdiği tepkinin arttığı ve tekrar eski haline dönme süresinin giderek kısaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca algılama süresi yüzeydeki kirlilik atomlarına bağlı olarak farklı davranış sergilediği gözlenmiştir.

2012, 71 Sayfa

Anahtar Kelimeler: ZnO, İnce Film, Gaz sensör, Oksijen, Tepki süresi, Yenilenme süresi

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF GAS SENSOR PROPERTY OF ZnO THIN FILMS

Ömer ÇOBAN

Atatürk University
Department of Physics
Institute of Science

Supervisor: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

In the first step of this study, ZnO thin film was electrochemically-deposited onto the InSe which was thermally evaporated on the glass. During the growth, initial temperature was determined as 65°C and growth process lasted for an hour while the solution was naturally-cooled down. The information about the grain size and surface conditions was obtained through XRD and AFM analyses. Electrical characterization of Ag/ZnO was performed by I-V measurement. From the I-V measurement it was observed that the Ag contacts were serviced as non-rectifying behavior. In the second step, experimental test arrangement of gas sensor was designed. The control of heater where the sample was on and the control of pump for gas evacuation were provided by NI USB 6259 Data Acquisition (DAQ) card. The control of MFC and Keitley 199 dmm used for resistivity measurements were supported via Labview software program. Finally, the response of ZnO thin film at various temperatures was investigated. It was noticed that the sensitivity of ZnO to O₂ gas was improved and recovery time was decreased with the increase in temperature. Furthermore the response time has behaved in a different manner depending on impurity atoms on the surface.

2012, 71 Pages

Keywords; ZnO, thin film, gas sensor, oxygen, response time, recovery time

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu alışma Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır. alışmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Sebahattin TÚZEMEN'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Görüş, öneri ve bilgilerini esirgemediği için, Sayın Arş. Gör. Süleyman TEKMEEN ve Sayın Oğuzhan ÖZAKIN'a tezimin hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olduğu için teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesine imkân sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine ve Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün değerli yöneticilerine teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana göstermiş oldukları destek ve teőviklerinden dolayı çok değerli aileme teşekkür ederim.

Ömer ÇOBAN

Ocak 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Asal Yarıiletkenler.....	3
2.2. Katkılı Yarıiletkenler.....	4
2.3. Bileşik Yarıiletkenler.....	5
2.3.1. Bileşik yarıiletkenlerden ZnO.....	6
2.3.1.a. ZnO'nun gaz sensör özelliği.....	7
2.3.1.b. Yüzey tutunması ve algılama.....	9
2.3.1.c. Katkılar ve etkileri.....	10
2.4. Elektrokimya.....	11
2.4.1. Faraday kanunları.....	12
2.4.2. Referans elektrotlar.....	13
2.4.2.a. Standart hidrojen elektrot (SHE).....	14
2.4.2.b. Doymuş kalomel elektrot (SCE).....	16
2.4.2.c. Gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot.....	17
2.4.3. Çalışma ve karşıt elektrotlar.....	18
2.4.4. Destekleyici tuz (Elektrolit).....	18

2.4.5. Hücre potansiyellerinin termodinamiği.....	18
2.4.6.Kütle transferi	20
2.4.6.a. Difüzyon.....	20
2.4.6.b.Konveksiyon	21
2.4.6.c. Migrasyon (İyon göçü).....	22
2.4.7. Kimyasal reaksiyon.....	23
2.4.8. Adsorpsiyon (Tutunma)	24
2.4.9. Elektrokimyasal tekniklerin sınıflandırılması.....	25
2.4.10. Voltametrik metotlar	26
2.4.10.a. Lineer taramalı voltametri (LSV).....	27
2.4.10.b. Dönüşümlü voltametri (CV)	28
2.5. Yarıiletkenlerde Karakterizasyon.....	30
2.5.1. X-ışınları kristalografisi	30
2.5.1.a. Kristal büyüklüğünün ölçülmesi	31
2.5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	32
2.5.2.a. Uç ve denge çubuğu	34
2.5.2.b.Titreşim modu işlemi	34
2.6. Metal/Yarıiletken Kontaklar	35
2.6.1. Doğrultucu (Schottky) kontaklar.....	35
2.6.2. Ohmik kontaklar.....	37
2.6.3. Tünelleme Eklemleri	38
2.6.4. Metal/n-tipi yarıiletken ohmik kontaklar	39
2.7. Schottky Kontakların Karakterizasyonu	41
2.7.1. Akım-Gerilim (I-V) ölçümleri	41
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	43
3.1. Numune Hazırlama	43

3.2. Elektrokimyasal Büyütme İşlemi.....	43
3.3. Ohmik Kontakların Hazırlanması	44
3.4. Akım-Voltaj Ölçümleri	44
3.5. Gaz Sensör Uygulaması İçin Deney Düzeneginin Kurulması.....	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	52
4.1. X-Işını Kırınımı ile Kristalografik Yapının Belirlenmesi (XRD).....	52
4.2. AFM Görüntüsü	54
4.3. Numunenin Gaz Sensör Özelliği.....	56
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	68
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	72

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A^*	Richardson Sabiti
cm	Santimetre
d	Film Kalınlığı
d	Kristal Düzlemler Arası Mesafe
D	Tane Boyutu
E^0	Standart elektrot potansiyeli
E_a	Akseptör Enerji Seviyesi
E_C	İletkenlik Bant Enerjisi
E_d	Donor Enerji Seviyesi
E_F	Fermi Enerjisi
E_g	Yasak Enerji Aralığı
E_V	Valans Bant Enerjisi
eV	Elektron Volt
F	1 Eşdeğer gram maddenin tepkimesini neden olan elektrik yükünün miktarı 96485,4 Coulomb.
h	Planck Sabiti
I_0	Doyum Akımı
I_d	Difüzyon akımı
I_m	Migrasyon akımı
I-V	Akım-Voltaj
i	Akım
J	Akım Yoğunluğu
$J_{ox}(x,t)$	1 saniyede taşınan mol sayısı
k	Boltzmann Sabiti
M	Molarite
m_e^*	Elektronun Etkin Kütlesi
m_h^*	Holün Etkin Kütlesi
m_e	Elektron Kütlesi

m_h	Hol Kütlesi
n	Mol sayısı
N	Eşdeğer Gram Miktarı
n	İdealite Faktörü
N_a	Akseptör Konsantrasyonu
N_C	İletkenlik Bandındaki Elektronların Etkin Durum Yoğunluğu
N_d	Donor Konsantrasyonu
n_i	Asal Elektron Konsantrasyonu
nm	Nanometre
N_{ss}	Yarıiletkenle Denge Olan Arayüzey Hal Yoğunluğu
N_V	Valans Bandındaki Hollerin Etkin Durum Yoğunluğu
O_x	Kimyasal Reaksiyonda Yüseltilen Tür
P	Kimyasal Reaksiyonda Ara Ürün
P_H	H Gazının Basıncı
R_{ed}	Kimyasal Reaksiyonda İndirgenen Tür
t	Zaman (s)
T	Mutlak Sıcaklık
t_j	Taşıyan Yük Sayısı
V	Hacim
V_{dif}	Difüzyon Potansiyeli
w	Deplasyon Bölgesinin Genişliği
ΔG	Serbest Enerji Değişimi
ρ	Özdirenç
τ_r	Elektronların Deplasyon Bölgesini Geçmesi İçin Gerekli Zaman
β	Kristal Düzlemin Yarı Pik Genişliği
δ	Dislokasyon Yoğunluğu
δ	Arayüzey Tabakasının Kalınlığı
Φ_b	Schottky Engel Yüksekliği
Φ_m	Metalin İş Fonksiyonu
Φ_s	Yarıiletkenin İş Fonksiyonu
Φ_e	Etkin Engel Yüksekliği

χ_s	Yarıiletkenin Elektron İlgisi
ϵ_s	Yarıiletkenin Dielektrik Sabiti
ϵ_i	Arayüzey Tabakasının Dielektrik Sabiti

KISALTMALAR

DAQ	Data Acquisition
DMM	Dijital Multi Metre
DMSO	Dimetilsülfoksit
MFC	Mass Flow Controller
SCE	Doymuş Kalomel Elektrot
SHE	Standart Hidrojen Elektrot

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Asal yarıiletkenlerin mutlak sıfırda ve yüksek sıcaklıklarda iletkenlik ve valans bandının durumu.....	3
Şekil 2.2. katkılı yarıiletkenlerde akseptör ve donör seviyeleri.....	5
Şekil 2.3. ZnO'nun kristal yapısı	6
Şekil 2.4. (a)İdeal polarize olan (b) ideal polarize olmayan elektrotlar için akım potansiyel diyagramları	14
Şekil 2.5. Standart hidrojen elektrot (SHE)	15
Şekil 2.6. Doymuş kalomel elektrot (SCE).....	16
Şekil 2.7. Gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot.....	17
Şekil 2.8. Maddenin elektrot yüzeyine taşınması olayı (kütle transferi).....	20
Şekil 2.9. Çözeltinin karıştırıldığı bir büyütme işleminde çözelti-elektrot arayüzeyindeki akış bölgeleri	22
Şekil 2.10. Elektro analitik yöntemler.....	25
Şekil 2.11. Potansiyostatik üç-elektrotlu doğrusal-taramalı voltametri için bir sistem.....	27
Şekil 2.12. Lineer taramalı voltametri için potansiyel–zaman grafiği.....	27
Şekil 2.13. Dönüşümlü voltametrde potansiyel taramasının zamanla değişimi	28
Şekil 2.14. Üçgen dalga uygulandığında elde edilen voltamogram.....	29
Şekil 2.15. Kristal düzleminde Bragg Kırınımı	31
Sekil 2.16. Ucu tutan denge çubuğunun sapmasının tayininde kullanılan en yaygın yöntemin şematik olarak göstermektedir.	33
Sekil 2.17. Atomik kuvvet mikroskopunun genel semasını göstermektedir.....	33
Şekil 2.18. Metal ile Yarıiletkenin kontakta önceki durumu	36
Şekil 2.19. Metal ile Yarıiletkenin kontakta sonraki durumu	36

Şekil 2.20. n-tipi Silisyum’da tünelleme ile ohmik kontak oluşumu.....	39
Şekil 2.21. $\phi_m < \phi_s$ durumu için metal/n-tipi yarıiletken ohmik kontağa ait enerji bant diyagramı	40
Şekil 3.1. Yapılan ohmik kontakların üst görünüşü.....	44
Şekil 3.2. “ö1” Numunesinin I-V grafiği	45
Şekil 3.3. “ö2” Numunesinin I-V grafiği	45
Şekil 3.4. Metal direnç	46
Şekil 3.5. Deney düzeneğinin ilk kısmı	47
Şekil 3.6. ALICAT marka MFC	48
Şekil 3.7. MFC’nin 8 Pin Mini-DIN Port bağlantısının RS232 ye dönüştürülmesi	48
Şekil 3.8. Deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	50
Şekil 3.9. Cihazların bilgisayardan kontrolü için yazılan labview programının kontrol paneli.....	51
Şekil 4.1. Elde ettiğimiz “ö1” ZnO yarı iletkenine ait XRD grafiği.....	53
Şekil 4.2. Elde ettiğimiz “ö2” ZnO yarı iletkenine ait XRD grafiği.....	54
Şekil 4.3. “ö1” ZnO yarıiletkeninin AFM görüntü	55
Şekil 4.4. “ö2” ZnO yarıiletkeninin AFM görüntü	55
Şekil 4.5. 50°C’deki “ö1” Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	56
Şekil 4.6. 75°C’deki “ö1” Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	57
Şekil 4.7. 100°C’deki “ö1” Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	57
Şekil 4.8. 125°C’deki “ö1” Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	58
Şekil 4.9. 150°C’deki “ö1” Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	58

Şekil 4.10. 175°C'deki "ö1" Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	59
Şekil 4.11. 200°C'deki "ö1" Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	59
Şekil 4.12. 225°C'deki "ö1" Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	60
Şekil 4.13. "ö1" Numunesinin sıcaklık artışına bağlı olarak O ₂ gazına verdiği tepki.....	60
Şekil 4.14. "ö1" Numunesinin 500sccm O ₂ gazı altında duyuma ulaşması için gereken süresinin sıcaklığa karşı grafiği.....	61
Şekil 4.15. "ö1" Numunesinin 500sccm O ₂ gazı altında ilk durumuna gelmesi için gereken süresinin (recovery time) sıcaklığa karşı grafiği.	61
Şekil 4.16. 50°C'deki "ö2" Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki.....	62
Şekil 4.17. 75°C'deki "ö2" Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki.....	62
Şekil 4.18. 100°C'deki "ö2" Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	63
Şekil 4.19. 125°C'deki "ö2" Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	63
Şekil 4.20. 150°C'deki "ö2" Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	64
Şekil 4.21. 175°C'deki "ö2" Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	64
Şekil 4.22. 200°C'deki "ö2" Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	65
Şekil 4.23. 225°C'deki "ö2" Numunesinin, 500sccm O ₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki	65

Şekil 4.24. “ö2” Numunesinin sıcaklık artışına bağlı olarak O ₂ gazına verdiği tepki	66
Şekil 4.25. “ö2” Numunesinin 500sccm O ₂ gazı altında duyuma ulaşması için gereken süresinin sıcaklığa karşı grafiği..	66
Şekil 4.26. “ö2” Numunesinin 500sccm O ₂ gazı altında ilk durumuna gelmesi için gereken süresinin (recovery time) sıcaklığa karşı grafiği.....	67
Şekil 5.1. “Zunxian Yang” ve arkadaşlarının ZnO filmlerinin tane boyutuna bağlı olarak algılamasındaki değişimi anlatmak için kullandıkları şekil.	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı metal oksit yarıiletkenler ve algıladıkları gazlar	8
Çizelge 2.2. ZnO yarıiletkeni ve bazı gazlara karşı direncindeki değişim.....	11
Çizelge 4.1. ZnO filmin XRD cihazından alınan verilerde pik değerlerine karşılık gelen açı değerleri	52

1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisinde en büyük payı oluşturan yarıiletkenlerin keşfi, nanoteknolojiye yapılan yatırımların ne kadar önemli olduğunu göstermek için yeterli bir etkidir. Nanoteknoloji vizyonunun ortaya çıkışını, 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılabilecekler üzerine yapmış olduğu ünlü konuşmasına kadar dayandırabiliriz (There is Plenty of Room at the Bottom) (Feynman,2005). Bu konuşmasında Feynman minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nanoyapıların ölçülebileceğinin ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiştir. 1974 yılında Tokyo Üniversitesinde Norio Taniguchi tarafından ortaya atılan nanoteknoloji, mevcut teknolojilerin daha ileri düzeyde duyarlılık ve küçültülmesine dayalı olarak hızla ortaya çıkmış bir teknolojidir. Nanoteknolojiyi bu kadar önemli kılan şey malzemenin nanoboyutta sahip olduğu özelliklerin makro boyuttaki özelliklerinden daha fazla olmasına dayanmaktadır. Bu alanda yapılmış çalışmaların tümü daha fazla fonksiyonu daha küçük bir alana sığdırmaya ve yaşam kalitesini arttırmaya yönelik olmuştur.

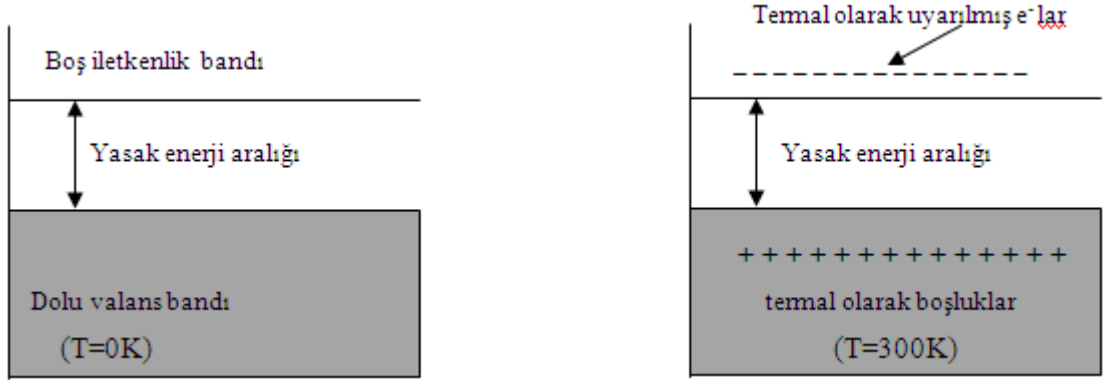
Diğer biyolojik canlılar gibi insan da beslenme ve solunum yoluyla, birçok hastalık yapıcı mikrop ve zehirleyici etkenlerle yüz yüze gelir. Dolayısıyla solunan havanın canlı açısından tehlikeli olup olmadığını anlamak canlı için çok büyük bir önem arz eder. Bunun gibi daha birçok amaçla gaz sensörler kullanılabilir. Bunlara bazı besinlerin bozulup bozulmadığını anlamak ve onların sebep olacağı zehirlenmeleri engellemek için onların çevreye yaydıkları gazları incelenmek örnek olarak verilebilir. Endüstriyel işletmelerde, fabrikalarda kullanılan patlayıcı gaz sızıntısının sebep olacağı can ve mal kaybının önlenmesinde, sağlık alanında ve ilaç sektöründe laboratuarlarda kullanılan kimyasal maddelerin buharlarının kullanılarak kimyasal madde hakkında bilgi sahibi olmada, uzay istasyonları ve hava kontrollerinde havanın içeriği hakkında bilgi edinmede, askeri alanda, kimyasal silah alanında, trafikte solunum yoluyla alkollü sürücü tespitinde kullanımı mevcuttur. Gaz sensörün bu kullanım alanlarının yanı sıra insan hayatında kullanımı oldukça artmış olan parfüm sektöründe de kullanımı

mevcuttur. Bu nedenle gaz sensörler üzerinde geliştirme ve daha da iyileştirmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır (Sze 1981). Gaz sensörün daha hassas çalışması için yarı iletken malzemelerin film yapıları incelenmiş ve ince filmlerin kalın filmlere oranla daha iyi olduğu belirlenmiştir (Yamazoe 1991). Bu çalışmada elektrokimyasal yolla büyütülmüş ZnO ince filmlerin gaz sensör olarak kullanılıp algılama özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Asal Yarıiletkenler

İletkenler ile yarıiletkenleri elektriksel özellik bakımından birbirinden ayıran en önemli fark, yarıiletkenlerde valans bandı ile iletkenlik bandı arasında aşılması gereken bir yasak enerji aralığının olmasıdır. Bir yarıiletken, mutlak sıfırda tamamen dolu bir (valans bandı) bant ile yine mutlak sıfırda yasak bir enerji aralığı ile ayrılmış tamamen boş bir (iletkenlik bandı) banda sahip bir kristal malzemedir. Mutlak sıfırda kısmen dolu bantları olmadığından yalıtkan gibi davranan katkısız yarıiletken daha yüksek sıcaklıklarda bazı elektronların valans bandını aşarak iletkenlik bandına geçmesiyle valans bandında bir boşluk bırakır (Şekil 2.1). Böylece hem boşluk hem de elektron iletkenliğe katkıda bulunur.



Şekil 2.1. Asal yarıiletkenlerin mutlak sıfırda ve yüksek sıcaklıklarda iletkenlik ve valans bandının durumu.

Eğer bir yarı iletkende taşıyıcı olan holler ve elektronlar sadece termal etki sonucunda oluşuyorsa bu yarı iletken asal yarı iletken olarak adlandırılır. Valans bandındaki her boşluk (hol) iletkenlik bandındaki bir elektrona eşlik eder. Dolayısıyla asal bir yarıiletkende valans bandındaki hol sayısı ile iletkenlik bandındaki elektron sayısı tam olarak eşittir.

$p=n=n_i$ şeklindedir. Burada n_i asal taşıyıcı sayısı olmak üzere;

$$n_i = N_c \exp \left[\frac{E_c - E_i}{kT} \right] = N_v \exp \left[\frac{E_c - E_i}{kT} \right], \quad N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\text{cm}^{-3}) \quad (2.1)$$

olarak yazılabilir. Burada N_c ve N_v sırasıyla iletkenlik ve valans bandındaki hal yoğunluklarıdır.

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \equiv E_i \quad (2.2)$$

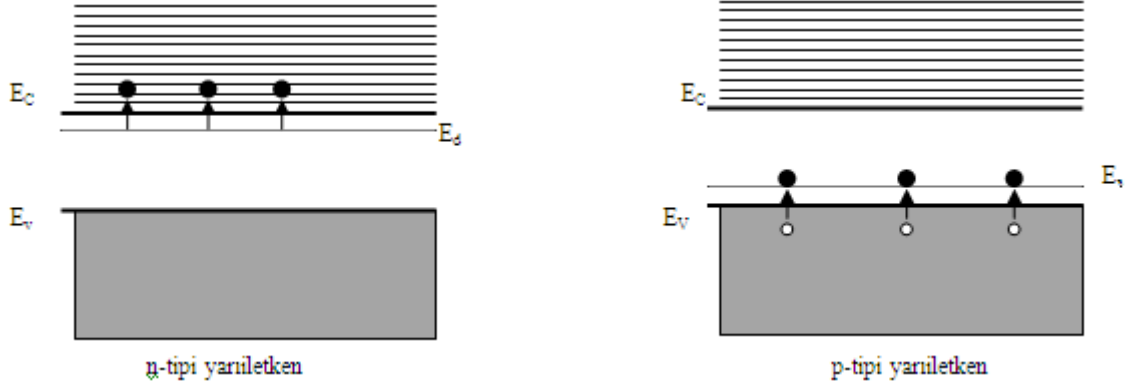
Eğer $m_h^* = m_e^*$ alınırsa

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (2.3)$$

elde edilir.

2.2. Katkılı Yarıiletkenler

Yarıiletken malzemeye yapılan katkılar aracılığıyla oluşan safsızlıklar, malzemenin elektriksel ve optik özelliklerinde değişime sebep olurlar. Safsızlık atomları yarıiletkende elektron veya boşluk oluşmasına sebep olur. Aşırı katkılama ile yarıiletkenler, metaller kadar iletken olabilirken safsızlığın türüne bağlı olarak yarıiletkenin katkılanmış bölgesi daha fazla elektron veya hol içerebilir. Elektronların iletme daha çok katkı sağladığı yarıiletkenlere n-tipi, hollerin iletme daha çok katkı sağladığı yarıiletkenlere ise p-tipi yarıiletken denir. Bu yarıiletkenlerin valans bandı ile iletkenlik bandı arasında yarıiletkenin türüne bağlı olarak n-tipi için iletkenlik bandına daha yakın bir donör (verici) seviyesi oluşurken p-tipi için valans bandına daha yakın akseptör (alıcı) seviyesi oluşur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Katkılı yarıiletkenlerde akseptör ve donör seviyeleri

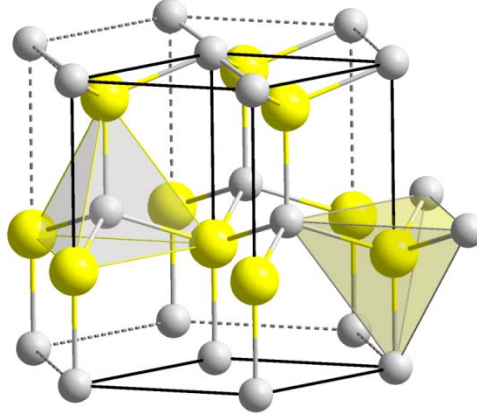
Altın, demir, bakır ve çinko gibi bazı katkı atomları silisyum yarıiletkenine katkılандığında yarı iletkende yasak enerji aralığının orta kısımlarına yakın bölgelerde (fermi seviyesi) bir ya da daha fazla enerji seviyesi oluşturur. Bu seviyeler derin seviyeler olarak adlandırılır (Colinge and Colinge 2006).

2.3. Bileşik Yarıiletkenler

Elementer yarı iletken ve yapılan katkı atomları ile elde edilen katkılı yarıiletkenlerin yanı sıra bileşik yarı iletkenler de mevcuttur. Si elementer bir yarı iletkendir. II-VI ve III-V grubu elementlerin birleştirilmesi ile elde edilen GaAs, GaP, AlAs, InP, InAs, InSb, ZnO, GaN, ZnSe, ZnS, CdS AlN, SiC CdO ZnTe CdTe gibi yarıiletkenler bileşik yarıiletkenlerdir. II-VI bileşik yarıiletkenlerin çoğu (ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdSe, CdS, CdTe, HgTe) wurtzite kristal yapısına sahiptirler ve genellikle geniş yasak enerji aralığına sahip olma eğilimindedirler. Wurtzite kristal yapısının birim hücresi dört atom içerir. Bunların ikisi anyon diğer ikisi de katyondur (Kobayashi *et al.* 1983). Geniş yasak enerji aralığından dolayı elektromanyetik dalga spektrumunun mavi ve morötesi bölgesinde LED yapımı için uygun malzeme olarak kabul edilmektedirler (Kobayashi *et al.* 1983).

2.3.1. Bileşik yarıiletkenlerden ZnO

II-VI grubuna ait bileşik yarıiletkenlerden olan çinko oksit, çoğunlukla ortamın termodinamik değişimlerine karşı dirençli olan wurtzite kristal yapısına sahiptir (Şekil 2.3). Birim hücrede dört atom içerir ve atomların ikisi Zn diğer ikisi de O atomudur.



Şekil 2.3. ZnO'nun kristal yapısı

ZnO direk bant yapısına ve 3,37eV'lik yasak enerji aralığına sahiptir ve sahip olduğu piezoelektrik, pyroelektrik, optik ve elektrik özelliklerinden dolayı elektro-optik uygulamalarında (ışık yayan lazer diyotlar (LD) ile ışık yayan diyotlarda (LED)) kullanımı mevcuttur (Auret 2005). ZnO büyük eksiton bağlanma enerjisine (60meV) sahiptir. Bunun yanında parçacık radyasyonuna bilinen en dayanıklı malzeme olması da önemli bir avantajdır (Look 2001).

ZnO normal oksijen ve çinko basınçları altında çinko fazlalığından dolayı n-tipi iletkenlik gösterir. Bu çinko fazlalığı çinkonun, ara-yer atomu (Zni) ya da oksijen boşluğu (Vo) diye adlandırılan intrinsik (asal) donör kaynağı olan kusurların oluşumundan sorumludur. ZnO'nun n-tipi büyümesinden genellikle doğal olarak oluşan bu iki nokta kusurun sorumlu olduğu gösterilmektedir (Look *et al.* 1999; Tüzemen *et al.* 2001). Bununla birlikte, Van de Walle yapmış olduğu çalışmada hiçbir doğal nokta kusurun yüksek konsantrasyonlu sığ donör özelliği göstermediğini ve Zni'nin yüksek

oluşum enerjisine ve düşük difüzyon engeline sahip olduğunu belirtmiş. Van de Walle'nin Zn-zengin durumundaki hesaplamaları V_o , Zn_i , Zn_o 'nun donör olarak davrandığını göstermiştir. Bunların arasında oksijen boşluğunun en düşük oluşum enerjisine sahip olduğunu yaptıkları yoğunluk fonksiyon teorisi sonuçlarında bildirmiştir. Oksijen boşluklarındaki temel sorunun ise sığ donör değil de derin donör olmaları olarak göstermiştir. Bunların sonucunda doğal kusurların n-tipi iletkenliğin sebebi olmadığını ve sebebin numuneye büyütme sırasında istem dışı dâhil olan katkılar olabileceğini bildirmiştir. Sonuç olarak; büyütme ortamlarından arındırılmayan hidrojen gibi kimyasal atomların n-tipi iletkenlikte etkin olduğunu öne sürmüştür (Van de Walle 2000).

Yarıiletken teknolojisinde geniş uygulama alanı bulan ZnO bileşik yarıiletkeni farklı birçok teknikte büyütülmektedir (Fahoume *et al.* 2006).

Bunlardan birkaçı:

- Molecular Beam Epitaxy (MBE)
- Radyo Frekanslı Magnetron Saçılma (R. F. Magnetron Sputtering)
- Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapour Deposition)
- Püskürtme (Spray Pyrolysis)
- Kimyasal Banyoda Biriktirme (Chemical Bath Deposition)
- Elektrokimyasal Büyütme (Electrodeposition)

2.3.1.a. ZnO'nun gaz sensör özelliği

Kendisiyle etki mesafesindeki uyarıcılara karşı elektriksel bir sinyal üreten malzemelere sensör denir. Piezoelektrik, pyroelektrik ve foto sensörler gibi uyarıcılarına karşı birer elektriksel sinyal üreten sensör fiziksel sensör olarak adlandırılır. Bununla beraber uyarıcı ile kimyasal bir etkileşim gerçekleştirip elektriksel özelliklerinde değişim meydana gelen sensör kimyasal sensör olarak adlandırılır.

Metal-oksit yarıiletkenlerin çevresindeki gazlara karşı hassas olduğu ilk olarak 1962 yılında (SnO ve ZnO) anlaşıldı. Daha sonra SnO üzerinde yapılan çalışmalar sonucu ince filmlerin kalın filmlere oranla daha hassas olduğunu ortaya çıktı (Yamazoe 1991). Çizelge 2.1’de sensör olarak kullanılan bazı yarıiletkenler ve algıladıkları gazlar verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı metal oksit yarıiletkenler ve algıladıkları gazlar

Bazı Metal Oksit yarı iletken Gaz Sensörler		
Yarıiletken	Katkılar	Gaz
SnO ₂	Pd, Pt	CO,NO _x ,H ₂ ,CH ₄
SnO ₂		H ₂ S,NO _x , O ₂
SnO ₂	Ag	H ₂
SnO ₂	Ru	LPG
BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , CaTiO ₃		O ₂
WO ₃	Pt	NH ₃
WO ₃	Au	H ₂ S
WO ₃		NO _x
TiO ₂		O ₂ ,H ₂ ,CO,C ₂ H ₅ OH
In ₂ O ₃	MgO, TiO ₂	NH ₃
In ₂ O ₃		O ₃
Fe ₂ O ₃	Zn	NO ₂
Ga ₂ O ₃		O ₂ ,H ₂ ,CO,CH ₄

NO₂ gazını algılama özelliği incelenen ZnO nanotellerin ince filmlere göre daha iyi olduğunun anlaşılması ile çalışmalar nano yapılara yönlendirildi. Yapılan çalışmalar aslından beklenen bir sonucu ortaya koymuş oldu. Yüzey-hacim oranı arttıkça gazın, malzeme ile etkileşeceği alan artacağından algılama özelliğinin arttığı anlaşılmış oldu. Örnek olarak oda sıcaklığında 0.6 ppm NO₂ gazına maruz bırakılan ZnO nano-teller ile NO₂ gazının algılanmasında iletkenlikte %50’den fazla bir değişim gözlenmiştir (Shishiyanu and Lupan 2005). Buna karşın NO₂’nin daha yüksek konsantrasyonunun

ince film ile algılanmasında iletkenlikte %2'den daha az değişim gözlenmiştir (Fan and Lu 2005).

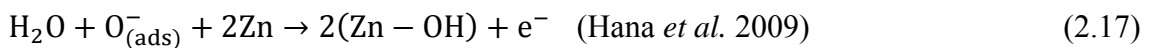
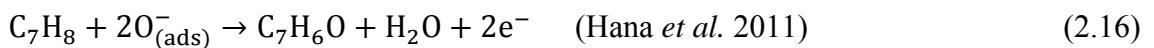
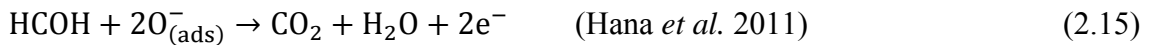
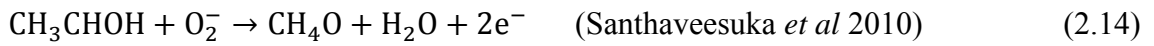
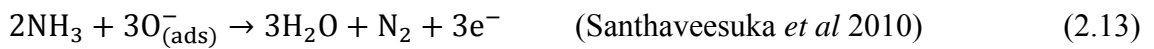
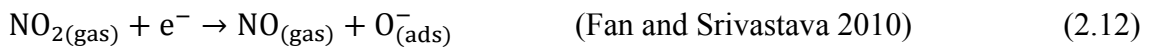
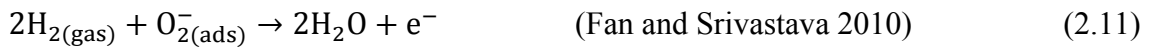
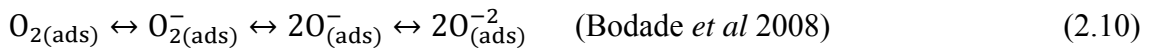
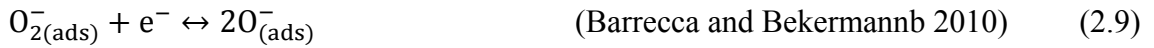
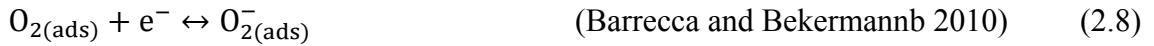
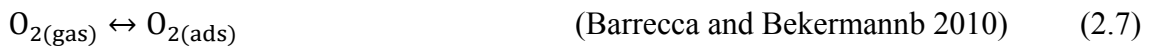
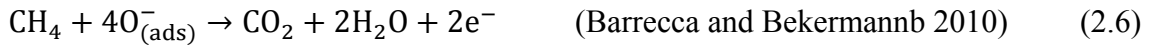
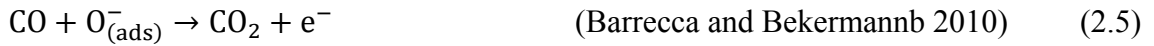
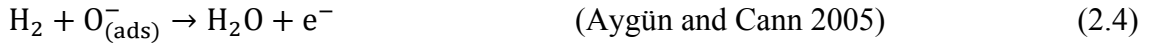
2.3.1.b. Yüzey tutunması ve algılama

Metal-oksit yarıiletkenlerde algılama oksijenin olduğu ya da olmadığı bölgelere gazın bağlanmasıyla mümkün olmaktadır. Algılama işleminde ilk adım gazın sensörün yüzeyine ulaşp yüzeyle fiziksel bir bağ kurmasıdır. Fiziksel bağlama ekzotermik bir olay olduğu için sıcaklığın uygun değerde olması gerekir. Örneğın ZnO nano-teller 6ppm etanol buharını oda sıcaklığında algılayabilirken (Shishiyanu and Lupan 2005; Fan and Lu 2005) 200ppm CO gazını algılayabilmesi için 300 dereceye kadar ısıtılması gereklidir (Krishnakumara *et al* 2009) Fiziksel bağlanma yüzeyle molekül arasında geçici bir bağlanma demektir. Bu bağlanmanın ikinci adımı kimyasal bağlanmadır.

Gaz, sensör yüzeyine ulaştığında uygun koşullar mevcutsa (sıcaklık gibi) sensör yüzeyinde bulunan moleküllerle kimyasal bir bağ oluşturur. Bu bağlanma sonucunda sensör olarak kullanılan malzemenin (ZnO yarı iletkeninin) iletkenliğine katkı sağlayan serbest elektronlarının sayısı azalabileceği gibi gazın niteliğine bağlı olarak serbest elektron sayısında bir artış da meydana gelebilir. Bu her iki durumda da yapının iletkenliğinde bir değişim meydana gelir. Birinci durumda iletkenlik azılırken ikinci durumda iletkenlik artar.

Yüzeye ulaşan molekül NO₂, O₂ gibi moleküllerse yapıdan elektron alarak yapıya bağlanır ve yapıda elektronun azalması sonucu iletkenlik azalır. Yapıya ulaşan molekül CO, H₂ gibi moleküller ise yapıyla bağ yaptığında yarıiletkene elektron vereceği için serbest elektron sayısı artar ve bu yüzden iletkenlik artar (Liu and Gao 2009; Barrecca and Bekermannb 2010).

Literatürde algılanan bazı gazlar ve reaksiyonları şunlardır; CO, CO₂, CH₄, C₂H₅OH, C₃H₈, H₂, H₂S, NH₃, NO, NO₂, O₂, O₃, SO₂, aseton, benzen, toluene, ksilene metanol ve nem (Xu *et al* 2006; Sahaya and Nathb 2008).



2.3.1.c. Katkılar ve etkileri

Pd, Pt, Ag, Au, Mg, Ca, Li, Na, Ni gibi elementler katkı olarak kullanılmış. Bazı katkıların yaptığı etkiler ‘‘Seymen Aygün, David Cann’nın’’ yaptığı çalışmada gözlemlenmek mümkün. Bu çalışmada 4000ppm H₂ gazına maruz bırakılmış olan CuO/ZnO heteroeklemin 400°C deki algılama özelliği ve yapılan katkıların nasıl değiştiği gösterilmiş.

Çalışmada Sr ve Li'un katkı miktarı arttıkça iletkenliğin arttığı görülmektedir. Ama Ni katkılama miktarı arttıkça iletkenlikte bir azalma meydana gelmektedir. Bununla beraber Ca ve Na katkılama oranı arttıkça algılamadaki hassasiyetin önemli derecede değişmediği görülmüştür. ZnO yarıiletkeni ve bazı gazlara karşı direncindeki değişim Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. ZnO yarıiletkeni ve bazı gazlara karşı direncindeki değişim

Gaz adı	Yapı/katkı (ZnO)	Sıcaklık (der.)	Gaz miktarı (ppm)	direnç	Ref.
Etanol, aseton, benzen, toluene, ksilene	Kalın film	350-400	3000	azalış	(Xu <i>et al.</i> 2006)
metanol	İnce film Al(%0~%1,5)	280	500	azalış	(Sahaya and Nathb 2008)
H ₂	CuO/ZnO Li, Na, Sr, Ca, Ni	400	4000	azalış	(Aygün and Cann 2005)
CO,CH ₄ ,H ₂	Nanotel	200 300 400	200 400 1800	azalış	(Barrecaa and Bekermannb 2010)
H ₂ S	ZnO/TiO %10CdO	275	—	azalış	(Bodade 2008)
NO ₂	Tetrapod(dört bacak)	250	5	artış	(Liu and Gao 2009)
NO	İnce film	200	1000	artış	(Lima <i>et al.</i> 2006)

2.4. Elektrokimya

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceleyen bilim dalıdır.

Elektrokimyasal tekniklerde elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki uygulanır ve bu etki sonucu sistemin verdiği cevap incelenir.

Bir elektrokimyasal hücrede indirgenme reaksiyonunun olduğu elektrot: **katot**, ile yükseltgenme reaksiyonunun olduğu elektrot: **anot**, olmak üzere iki elektrot bulunur.

Katot reaksiyonları



Anot reaksiyonları



örnek olarak verilebilir.

2.4.1. Faraday kanunları

Elektrik ile maddenin etkileşmesi sonucu maddenin kimyasal değişmesini ilk olarak 1832'de Michael Faraday tarafından incelenmiş ve bu incelemenin sonuçları Faraday kanunları olarak kabullenilmiştir. Bunlar,

1. Elektroliz olayı esnasında bir kimyasal maddenin elektrotta tepkimeye giren miktarı hücreden geçen akım ile orantılıdır.

$$Q = i \cdot t \quad (2.24)$$

Burada Q: yük miktarı, i: akım, t: zamandır.

2. Aynı miktarda bir elektrik akımı kullanıldığında elektrotta tepkimeye giren çeşitli maddelerin miktarları bu maddelerin eş değer ağırlıklarıyla orantılıdır.

Elektrot tepkimesinde akan yük,

$$Q = nFN \quad (2.25)$$

ile verilir.

Burada Q: yük, n: mol sayısı, F: 1 eşdeğer gram maddenin tepkimesine neden olan elektrik yükünün miktarı 96.485,4 Coulomb, N: eşdeğer gramdır.

2.24 ve 2.25 denklemlerini birleştirirsek

$$Q = i \cdot t = nFN \quad (2.26)$$

denklemini elde ederiz.

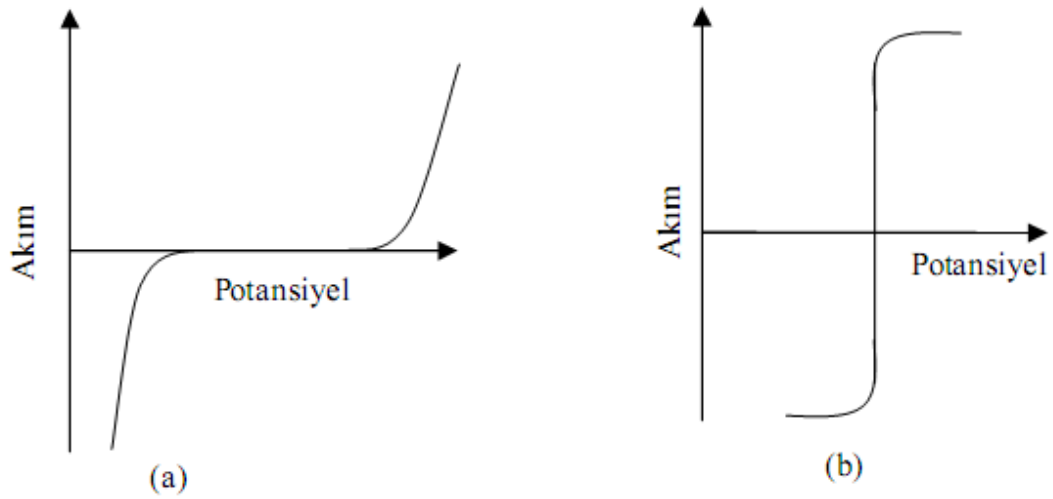
Buradan şunu ifade edebiliriz; eğer oluşan ürünün mol sayısı bilinirse ürünlerin kütlesi ya da oluşan ürünün gaz olması durumunda hacmi rahatlıkla hesaplanabilir (Atkins and Jones 1998).

2.4.2. Referans elektrotlar

İki elektrotlu ve üç elektrotlu hücre olmak üzere iki tür hücre vardır. Üç elektrotlu hücrede; referans elektrot, çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olmak üzere üç elektrot mevcuttur.

Referans elektrotlar, yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma

elektrotunun potansiyelini belirlemede kullanılır, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Referans elektrotun potansiyeli çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede potansiyostat tarafından referans potansiyel olarak alınır. İdeal bir referans elektrot; tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar. Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır, ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner ve sıcaklık değişimi ile ufak bir gerilim-sıcaklık değişme katsayısına sahiptir. Şekil 2.4’de ideal polarize olan ve polarize olmayan elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları verilmektedir. Genellikle referans elektrotlar polarize olmayan elektrotlardan seçilir.



Şekil 2.4. (a) İdeal polarize olan (b) ideal polarize olmayan elektrotlar için akım potansiyel diyagramları

2.4.3.a. Standart hidrojen elektrot (SHE)

Standart Hidrojen Elektrot alışılmış analitik çalışmalarda nadiren kullanılır, fakat yarı reaksiyonlar için standart durum potansiyellerini tayin etmek için referans elektrot kullanılması önemlidir. SHE H_2 gazının 1atm basınçta ve hidrojen iyon aktivitesinin 1,00 olduğu çözeltiye daldırılan Pt elektrottan oluşur (Şekil 2.5). Standart hidrojen elektrot (Şekil 2.5)’de gösterilmiştir (Harvey 2000).



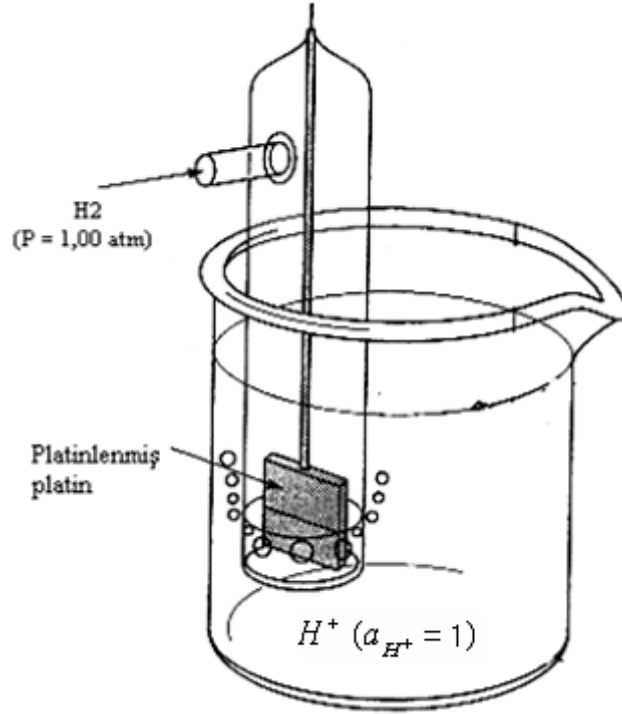
Reaksiyon



Şeklinde olur.

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \quad (2.29)$$

E^0 standart elektrot potansiyelidir.



Şekil 2.5. Standart hidrojen elektrot

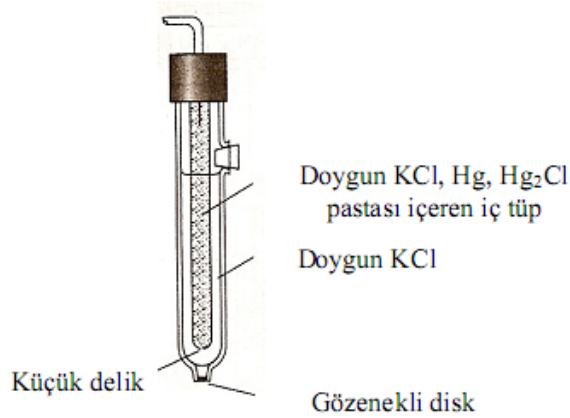
2.4.3.b. Doymuş kalomel elektrot (SCE)

Yaygın olarak kullanılan referans elektrottur. Doymuş kalomel elektrot cıva (I) klorür (kalomel) ile temasta olan cıvadan oluşur. Diğer iletkenle elektriksel temas sağlamak üzere platin tel cıvaya batırılmıştır ve ikinci elektrolite uzanan tuz köprüsü devreyi tamamlar. Bu referans elektrotun potansiyeli 25°C'de 0,244V'dur. Böyle bir elektrotta aşağıdaki tersinir reaksiyon meydana gelir. Doymuş kalomel elektrot, kolay hazırlanması nedeniyle yaygın olarak kullanılır. Ancak diğer referans elektrotlarla kıyaslandığında, sıcaklık sabitinin önemli ölçüde büyük olduğu görülür. Diğer bir dezavantajı ise, sıcaklık değiştiğinde potansiyelin yeni bir değere çok yavaş ulaşmasıdır.



$$E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log[Cl^-]^2 \quad (2.31)$$

SCE'nin potansiyeli SHE'ye göre 0,242 V dur.



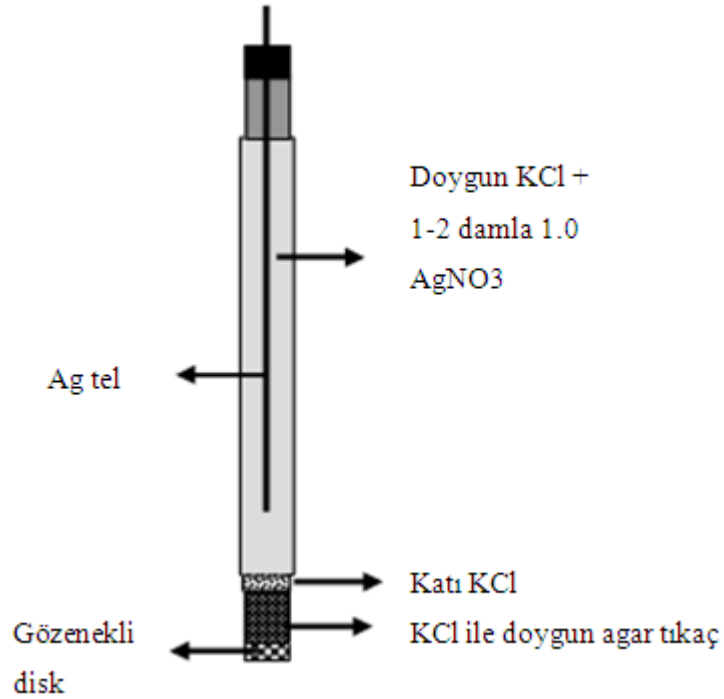
Şekil 2.6. Doymuş kalomel elektrot (SCE)

2.4.3.c. Gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot

Diğer bir referans elektrot gümüş-gümüş klorür elektrottur ve potansiyeli SHE'ye göre 0,197V'dur. Literatürde 'Ag/AgCl' referans elektrodu potansiyel belirlemede yaygın olarak kullanılır (Bard and Faulkner 2001). Şekil 2.7'de 'Ag/AgCl' referans elektrodu gösterilmiştir. 60°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilmeleri gümüş-gümüş klorür referans elektrotların, standart kalomel elektrotlara göre bir avantajıdır.



$$E = E^0 - \frac{0.0592}{1} \log[\text{Cl}^-] \quad (2.33)$$



Şekil 2.7. Ag/AgCl referans elektrodu

2.4.3. Çalışma ve karşıt elektrotlar

Elektrokimyasal reaksiyon, çalışma elektrotunda gerçekleşir. Referans elektrotuna bağlı olarak çalışan ve çözelti derişimine bağlı olarak cevap veren elektrot çalışma elektrotudur. Genellikle sert, asal, saf ve parlak olmaları tercih edilir. Karşı elektrot genelde çalışma elektroduyla aynıdır. Karşıt elektrottaki prosesle ilgilenilmez ve çoğu deneyde karşıt elektrotta elektrolit türlerinden kaynaklanan küçük bir akım gözlenir. Ancak bu akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilemez. İdeal bir çalışma elektrotu analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Çalışma elektrotu çalışılan sisteme göre anot veya katot olarak görev alır. Anot olarak platin, grafit, altın, karbon veya çeşitli metal oksitler tercih edilirken, katot olarak cıva, karbon, gümüş, platin, altın ve bazı metaller kullanılır. Katot olarak kullanılan metaller, elektrolitik yükseltgenme esnasında kolayca oksitlendiğinden dolayı anot olarak kullanılamazlar.

2.4.4. Destekleyici Tuz (Elektrolit)

Voltametricde destek elektrolit, analit çözeltisine fazla miktarda ilave edilen tuzdur. En yaygın tuzlar, analit tayininde kullanılan potansiyelde mikroelektrotta reaksiyona girmeyen alkali metal tuzlarıdır (Skoog *et al.* 1996). Elektrokimyasal hücrede destekleyici elektrolit adını alan iyonların görevi çözeltinin elektriksel iletkenliğini artırmak, çift tabakayı minimuma indirmek ve migrasyon akım etkilerini azaltmaktır. Elektrolitin diğer bir avantajı ise iyonlardan birinin tercihen karşıt elektrotta reaksiyona girmesini önlemektir.

2.4.5. Hücre potansiyellerinin termodinamiği

Bir kimyasal tepkimenin kendiliğinden yürümesinin ölçüsü ΔG serbest enerji değişimiyle verilir. Kendiliğinden gerçekleşen bir tepkimede serbest enerji azalır

($\Delta G < 0$). ΔG 'nin negatif yazılması tepkimenin yazıldığı yönde kendiliğinden yürümesi anlamına gelir. ΔG 'nin negatif olması için E değerinin pozitif olması gerekir

$$W = -\Delta G \quad (2.34)$$

W: iş fonksiyonu, ΔG : Serbest enerji değişimi

$$\Delta G = -nFE_{\text{hücre}} \quad (2.35)$$

n: transfer edilen elektron sayısı, F: Faraday sabiti (96.485 Coulomb), $E_{\text{hücre}}$: Hücre potansiyeli.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2.36)$$

E^0 : Standart elektrot potansiyeli

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (2.37)$$

ΔG ve ΔG^0 yerlerine yazılırsa

$$-nFE_{\text{hücre}} = -nFE^0_{\text{hücre}} + RT \ln K \quad (2.38)$$

$$E_{\text{hücre}} = E^0_{\text{hücre}} - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (2.39)$$

Sabitler yerlerine konup, "ln" ile "log" dönüşümü yapılırsa

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log K \quad (2.40)$$

halini alır ve Nerst denklemi olarak bilinir.

$$aA + bB + \dots \leftrightarrow cC + dD + \dots \quad (2.41)$$

şeklinde gerçekleşen bir denklem için nerst denklemi

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.42)$$

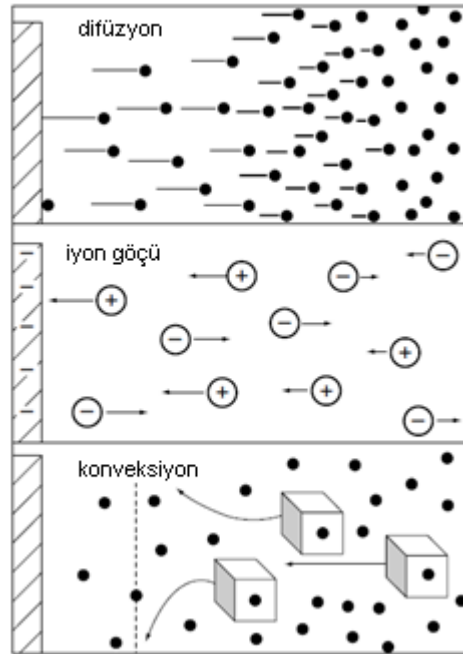
elde edilir.

2.4.6. Kütle transferi

Elektroaktif türlerin elektrokimyasal indirgenmesi veya yükseltgenmesi, elektrot-çözelti arayüzeyinde çok ince bir çözelti tabakasında gerçekleştiğinden dolayı ana çözültiden elektrot yüzeyine doğru reaksiyona giren türlerin devamlı aktarımını gerektirir.

Kütle transferi denilen maddenin elektrot yüzeyine taşınması olayı üç farklı şekilde meydana gelebilir;

1. Difüzyon
2. Konveksiyon (Karıştırma)
3. Migrasyon (Göç)



Şekil 2.8. Maddenin elektrot yüzeyine taşınması olayı (kütle transferi)

2.4.6.a. Difüzyon

Bir elektroaktif maddenin difüzyonla taşınması matematiksel olarak Fick Kanunuyla ifade edilir.



Reaksiyonu için O_x maddesinin x pozisyonundan t zamanında taşınma hızı, hareket doğrultusuna dik olan 1 cm^2 'lik yüzeye 1 saniyede taşınan mol sayısıdır ($J_{ox}(x,t)$)

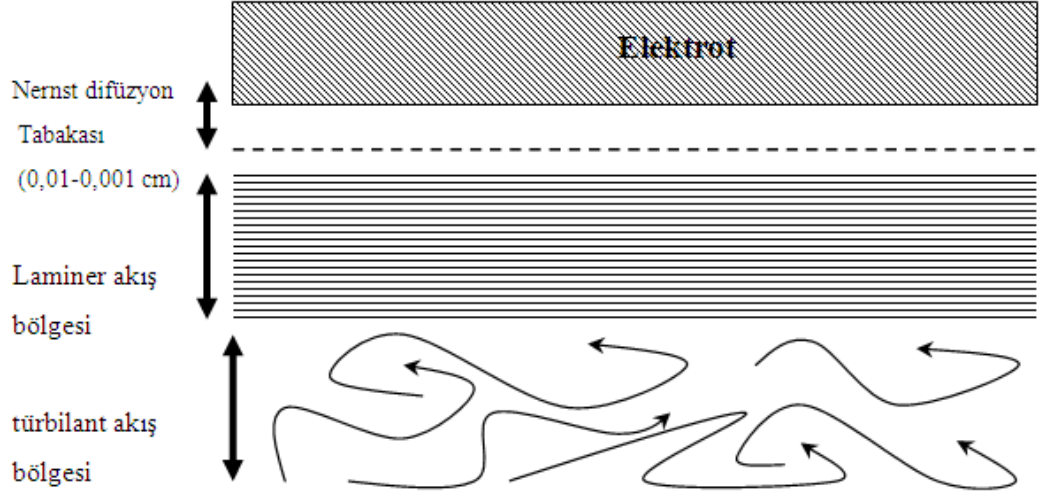
$$J_{ox}(x, t) = -D_{ox} \frac{\partial c_{ox}(x,t)}{\partial x} \quad (2.44)$$

D_{ox} , difüzyon katsayısıdır. Her maddenin difüzyon hızını belirten ve birimi $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ olan bir difüzyon katsayısı vardır. Negatif işaret taşınma hızı ile konsantrasyon değişiminin zıt yönlü vektörler olmasından ileri gelir.

Difüzyonla kütle aktarım hızı; derişim farkı, elektroaktif maddenin türü ve çözücünün türüne bağlıdır.

2.4.6.b. Konveksiyon

Çözeltinin karıştırıldığı, elektrotun hareket ettiği veya çözeltinin akışının sağlandığı olaylarla meydana gelen hidrodinamik kütle transferi elektrot yüzeyindeki difüzyon tabakasının azalmasına sebep olur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Çözeltinin karıştırıldığı bir büyütme işleminde çözelti-elektrot arayüzeyindeki akış bölgeleri.

Maddelerin elektrot yüzeyine tek boyutlu ve doğrusal olarak taşınması Nernst-Planck eşitliği ile verilir.

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i - \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (2.45)$$

$J_i(x)$, elektrot yüzeyinden x uzaklıktaki bir i türünün elektrot yüzeyinin 1 cm^2 'sine taşınan mol sayısıdır ve taşıma hızı olarak adlandırılır.

D_i : difüzyon katsayısı, z_i : yük miktarı, C_i : konsantrasyon, $v(x)$: çözeltinin x yönündeki akış hızı, $\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$: x uzaklığındaki konsantrasyon değişimi, $\frac{\partial \Phi(x)}{\partial x}$: potansiyel değişimidir.

2.4.6.c. Migrasyon (İyon göçü)

Karıştırılmayan çözeltilerde maddelerin elektrot yüzeyine taşınma hızı iyon göçü ve difüzyonla sağlanır

$$I = I_d + I_m \quad (2.46)$$

Çözeltideki bütün iyonların akıma katkısı vardır ve katkı oranları iyonun taşıma sayısına bağlıdır. Taşıma sayısı (t), bir iyon tarafından taşınan akımın toplam akıma oranıdır.

$$t_j = \frac{I_j}{I_T} \quad (2.47)$$

İyonlar tarafından taşınan yük sayısı; iyonların derişimi (C_j), iyonların hızı (u_j) ve iyonların yüküne (z_j) bağlıdır. Buna göre taşınan yük sayısı;

$$t_j = \frac{z_j u_j C_j}{\sum z_k u_k C_k} \quad (2.48)$$

olur.

2.4.7. Kimyasal reaksiyon

Bir elektrot reaksiyonu sonucu oluşan ürün kararlı olmayabilir. Bu durumda, elektroaktif maddenin elektron transferiyle oluşturduğu kararsız ara ürün kimyasal reaksiyonla sonuç ürüne dönüşür.



İndirgenen türün P'ye dönüşümü 3 farklı yolla olabilir;

1. İndirgenen ara ürün elektrottan uzaklaştıktan sonra çözelti içerisinde homojen reaksiyon ile P'ye dönüşür.
2. Elektrot yüzeyinde tutunmuş indirgenmiş tür heterojen reaksiyon ile P'ye dönüşür.
3. Ortamda bulunan bir reaktif (çözücü, elektrolit) ile etkileşerek P'ye dönüşür.

2.4.8. Adsorpsiyon (Tutunma)

Çözelti içindeki iyonlar veya moleküller elektrot yüzeyine çeşitli şekillerde tutunabilir. Tutunan tür ile elektrot yüzeyi arasında bir çeşit bağ oluşur.

1. Anyonlar ve katyonlar arasında elektrostatik
2. Yüklü elektrot yüzeyi ile dipol özellikteki moleküller arasında yük-dipol etkileşimi
3. Kovalent bağ

Elektrot yüzeyine tutunan madde; elektriksel olarak aktif olan madde, ara ürün, sonuç ürün, elektrot reaksiyonunda yer almayan iyon veya moleküller, elektriksel olarak aktif olmayan türler, ortamda bulunması muhtemel safsızlıklar olabilir.

Elektriksel olarak aktif olan madde bağlanırsa elektron aktarımı zorlaşır. Sebebi, bağlanmış iyon veya molekülün enerjisinin düşük olması yani kararlı olmasıdır. Ürünün bağlanması ise elektron aktarımını kolaylaştırır. Elektriksel olarak aktif olmayan türlerin bağlanması da aktif elektrot yüzeyinin azaltarak elektron aktarımını zorlaştırır.

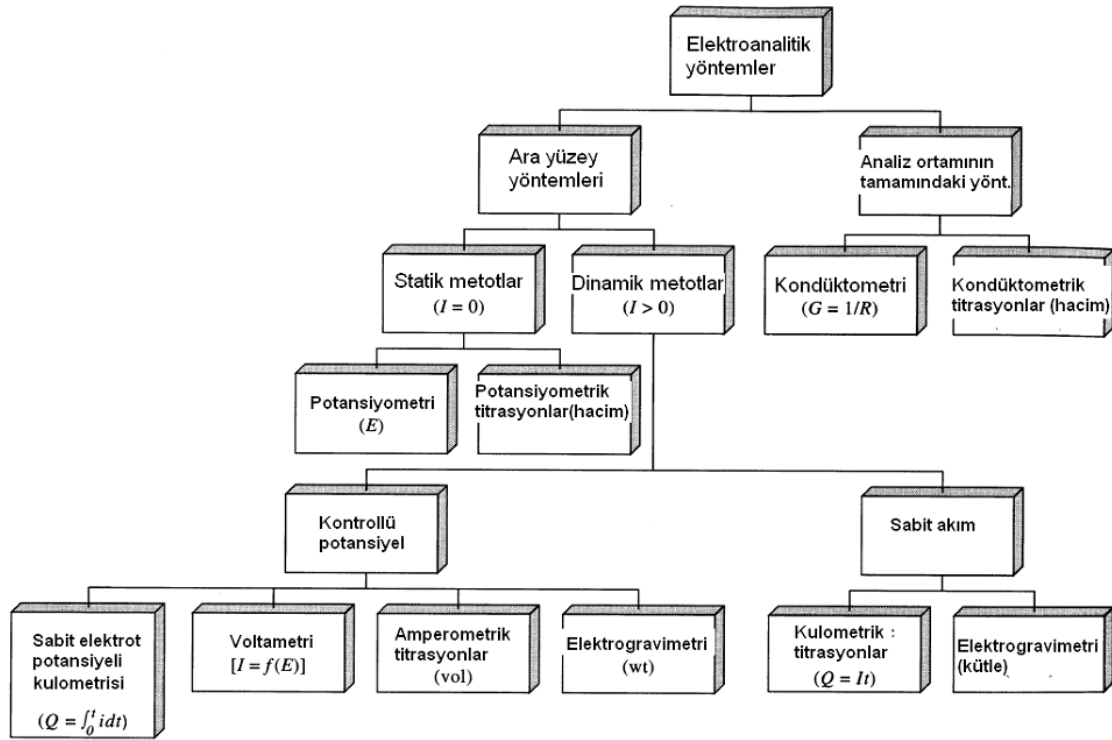
Elektrot yüzeyine bağlanan kimyasal türler;

1. İnorganik anyonlar: ClO_4^- , NO_3^- , H_2PO_4^- zayıf bağlanırlar. Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , SCN^- kuvvetli bağlanırlar.
2. Nötral organik moleküller: bağ yapmamış elektron çiftleri içeren moleküllerin bağlanması daha kolaydır.

2.4.9. Elektrokimyasal tekniklerin sınıflandırılması

Elektroanalitik yöntemlerin birinci derecede ayrıcalığı, hızlı oluşları ve tekrar edilebilirliklerinin yüksekliğidir. Bütün elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Elektroanalitik

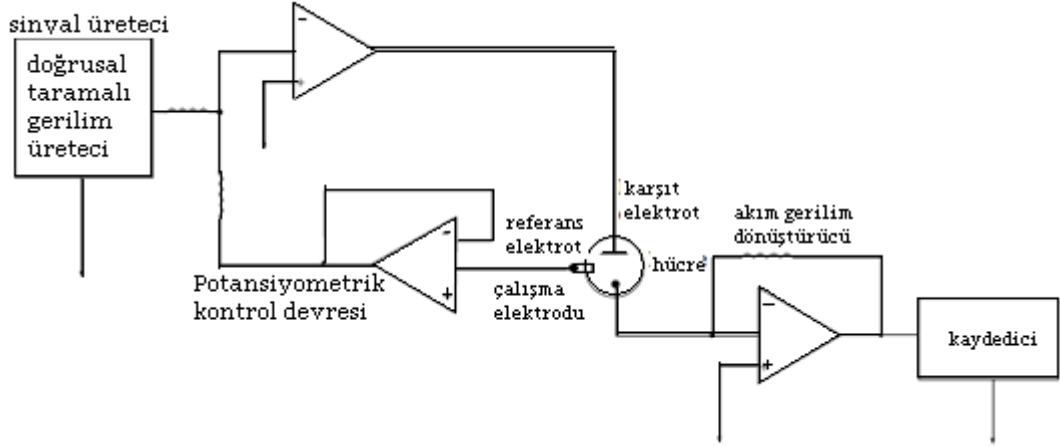
teknikler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler. Elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabilirliği sistemler hakkında ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren, çok fazla sayıda sistemi karakterize eden bilgiler verir. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılmalarında izlenen çeşitli yollar vardır. En yaygın kullanılan sınıflandırma metodu Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Bu gösterime göre, elektroanalitik teknikler “ara yüzeyde gerçekleşen teknikler” ve “tüm analiz ortamında gerçekleşen teknikler” olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar. Arayüzey yöntemleri, elektrot yüzeyleri ile bu yüzeylere hemen bitişik olan ince çözelti tabakası arasındaki arayüzeyde olan olaylara dayanmaktadır (Skoog *et al.* 1998). Tüm analiz ortamı yöntemleri, aksine çözeltinin tamamında oluşan olaylara dayalıdır ve ara yüzey etkilerinden kaçınmak için her yola başvurur.



Şekil 2.10. Elektro analitik yöntemler

2.4.10. Voltametrik metotlar

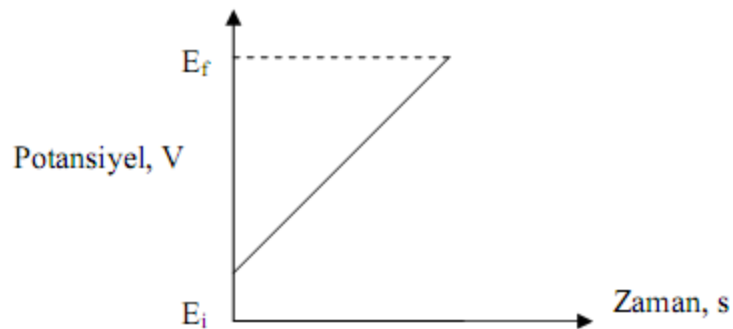
Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir yöntem haline gelmiştir. Voltametrde, bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye değişken bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı doğrusal bir taramadır. Şekil 2.11’de doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan bir cihazın bileşenleri şematik olarak görülmektedir (Skoog *et al.* 1997). Bu hücre, analiti ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını da içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelektrot veya çalışma elektrodudur. Voltametrde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım adı verilir. Geleneksel olarak, katodik akımlar daima pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretlerle gösterilir.



Şekil 2.11. Potansiyostatik üç-elektrotlu doğrusal-taramalı voltametri için bir sistem

2.4.10.a. Lineer taramalı voltametri (LSV)

Genellikle akım sabit tutulurken potansiyel zamana göre lineer olarak değiştirilir. Potansiyel, tarama hızı 10 mV/s'den 1000 V/s arasında seçilmek suretiyle zamana göre kontrol edilebilir. Akım potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilmekte ve grafiklere voltamogram adı verilmektedir. Potansiyelde zamanın bir fonksiyonu olduğuna göre yapılan iş, akımı zamana göre kaydetmekle eşdeğerdir.

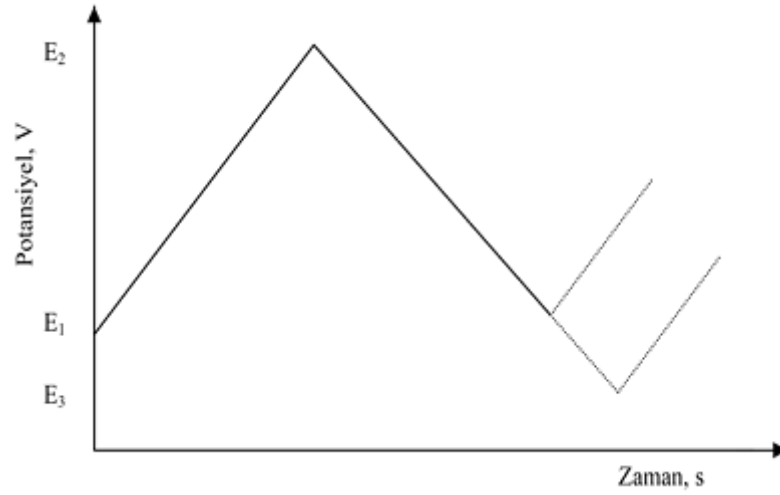


Şekil 2.12. Lineer taramalı voltametri için potansiyel–zaman grafiği

Elektrot potansiyeli başlangıç değerinden (E_i) itibaren indirgenme başlar ve final değerine (E_f), sabit tarama hızında doğrusal olarak taranır. Potansiyel daha negatife gittikçe indirgenen maddenin yüzey konsantrasyonu düşer, akım artar.

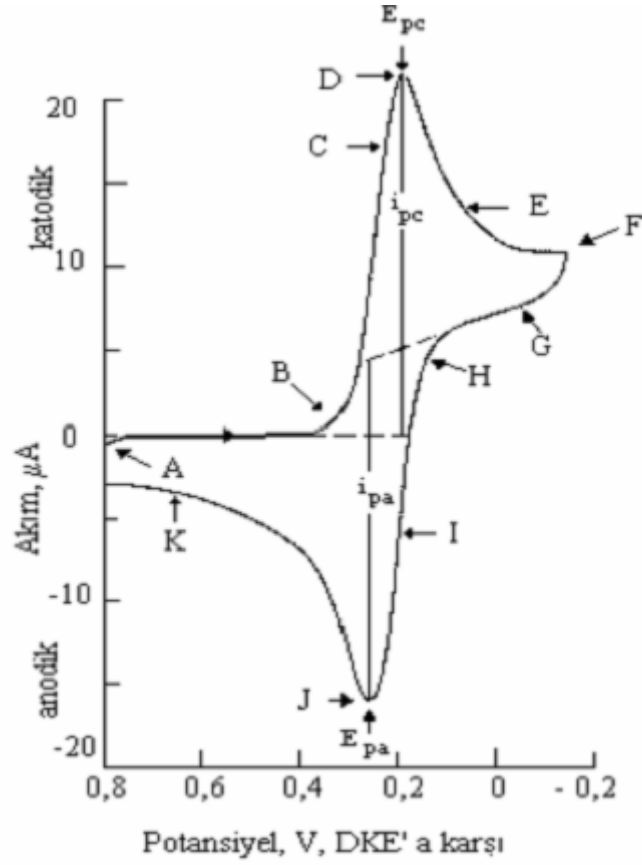
2.4.10.b. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV), karıştırılmayan bir çözeltideki, küçük bir durgun elektrodun akım cevabının, Şekil 2.13'te gösterildiği gibi üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılması ile ölçülmesi esasına dayanır. Potansiyelin zamanla değişme hızına tarama hızı adı verilir.



Şekil 2.13. Dönüşümlü voltametri potansiyel taramasının zamanla değişimi

Dönüşümlü voltametri belli bir potansiyel aralığında doğrusal olarak tarama yapılır. Sonra tarama yönü ters çevrilir ve potansiyel orijinal değerine getirilir. Her iki yöndeki tarama hızı aynıdır. Bu uyarma çevrimi birkaç kez tekrarlanır. Ters yöndeki potansiyellere döndürme potansiyelleri denir. Döndürme potansiyellerin aralığı, bir veya daha fazla analitin difüzyon kontrollü bir yükseltgenme veya indirgenmenin meydana geldiği potansiyeldir. Başlangıç taramasının yönü negatif veya pozitif olabilir. Bu da numunenin bileşimine bağlıdır. Daha negatif potansiyeller yönünde bir tarama ileri tarama, zıt yöndeki tarama da ters tarama olarak adlandırılır. Üçgen dalga uygulandığında Şekil 2.14'teki gibi bir voltamogram elde edilir (Skoog *et al.* 1997).



Şekil 2.14. Üçgen dalga uygulandığında elde edilen voltamogram

+0,8 V luk başlangıç potansiyelinde zayıf bir anodik akım gözlenmiş ve tarama devam ettikçe hemen sifıra düşmüştür. +0,7 ve +0,4 V potansiyelleri arasında hiç akım gözlenmez çünkü bu potansiyel aralığında indirgenebilir veya yükseltgenebilir türler yoktur. Negatif yöne doğru taramaya devam edildiğinde elektronların enerjisi elektrolit içindeki türlerin boş moleküler enerji seviyesine ulaştığından, elektronlar elektrottan çözeltiliye doğru akarak, yaklaşık 0,2 V da akım maksimumuna ulaşarak bir redüksiyon akımı oluşacaktır. Anodik taramada ise elektrottaki elektronların enerjisi azalarak ve elektronlar elektrota doğru akacak ve yükseltgenme akımına karşılık yeni bir pik gözlenecektir. Dönüşümlü voltametri tekniğinde, tarama hızı önemli parametrelerden biridir ve tarama hızı/pik akımı değişiminden faydalanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve heterojen elektrot reaksiyonunu takip eden kimyasal reaksiyonların özellikleri incelenebilir. Ayrıca bu teknikte, tarama yönünün değiştirilmesi ile reaksiyon

mekanizması ve kinetik veriler hakkında fikir edinilebilir. Potansiyel taraması boyunca, redoks sisteminde tersinir veya tersinmez reaksiyonlar meydana gelebilir.

2.5. Yarıiletkenlerde Karakterizasyon

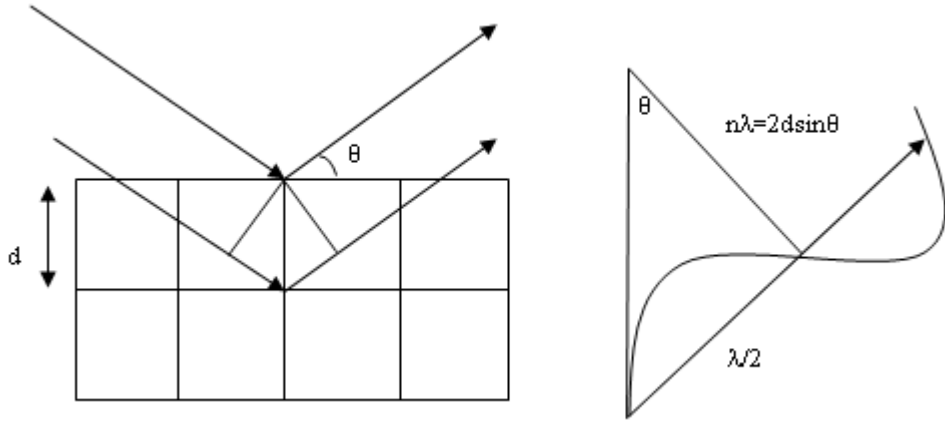
2.5.1. X-ışınları kristalografisi

Kristallerin ve moleküllerin yapılarının tayini için kullanılan en etkili tekniklerden biri de x-ışını kristalografisidir. Bu teknik, hem kristaldeki atom düzlemleri arasındaki mesafeyi ölçmede hem de binlerce atom içeren karmaşık bir moleküldeki atomların konumlarını belirlemede kullanılır (Atkins and Jones 1998).

Işınlardan yolu üzerine konan bir maddenin girişime yol açması olayına difraksiyon denir. Difraksiyona uğramış ışınlar, bir fotoğraf plakası üzerinde, koyu bir zemin ve parlak lekelerden meydana gelen difraksiyon desenleri oluşturur. Katı kristaller, x-ışınlarının yolu üzerine, ışınla belli bir açı yapacak şekilde yerleştirilirse, yapıcı girişim ve bunun sonucu, parlak lekeler elde edilir. Böylece bir difraksiyon deseni ortaya çıkar (Atkins and Jones 1998).

Difraktokramdaki ilk parlak leke için, atom düzlemleri arasındaki mesafe (d) ile x-ışınlarının dalga boyu (λ) ve kristale geliş açısı (θ) arasında, Bragg Kanunu denilen bağıntı geçerlidir (Atkins and Jones 1998).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1,2,3 \dots) \quad (2.51)$$



Şekil 2.15. Kristal düzleminde Bragg Kırınımı

Bragg bağıntısı, atom düzlemleri arasındaki mesafeyi hesaplamada kullanılır. $\sin\theta$ değeri 1'den büyük olamayacağı için, bu yolla ölçülebilecek en küçük d mesafesi $\lambda/2$ olacaktır. Kristalleri incelerken x-ışını kullanılmasının sebebi de budur; x-ışınlarının dalga boyları, d mesafeleri ile aynı mertebededir (Atkins and Jones 1998).

2.5.1.a. Kristal büyüklüğünün ölçülmesi

Malzemenin kristal büyüklüğü x-ışını kırınımı vasıtasıyla ölçülebilir. Bu ölçüm x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin maksimum şiddetinin gözleendiği açıdaki yarı yükseklikteki genişlik ile ilişkilidir. Bu değişim Scherrer denklemi ile verilir;

$$\beta = \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad (2.52)$$

Yukarıda verilen formülde β x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği, t kristal büyüklüğü, λ kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ düzlemin gözleendiği Bragg açısıdır. Scherrer denklemi normal olarak polikristal malzemelere uygulanır ve K (1'den çok farklı değil) gibi bir düzeltme faktörü içerir. Sonuç olarak Scherrer formülü;

$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cos \theta} \quad (2.53)$$

Şeklini alır. ZnO yarıiletkeni için bu sabit 0,9 gibi bir katsayıdır. Görüldüğü gibi kristal büyüklüğü ve yarı yükseklikteki pik genişliği birbiri ile ters orantılıdır. Geniş pikler oldukça düşük kristal büyüklüğüne sahip olur ki; bu istenmeyen bir duruma karşılık gelmektedir. Dar pikler polikristal bir malzemede tek kristal bölgelerinin büyük olması ile sonuçlanır. Bu aynı zamanda kristalin kalitesi hakkında da bilgi vermektedir (Hammond, 2001).

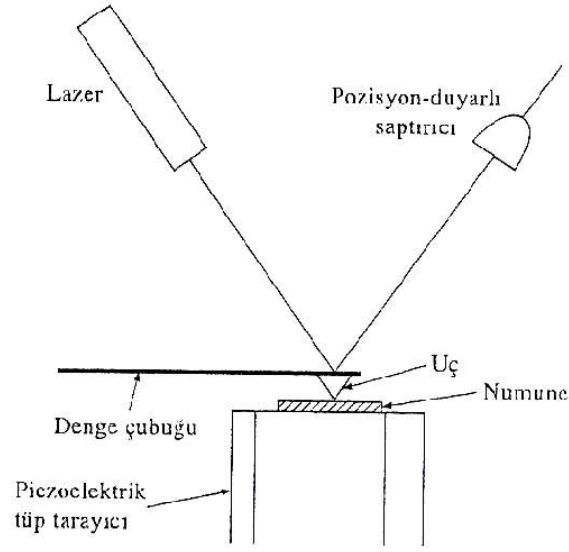
2.5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Taramalı Tünelleme Mikroskobundan (STM) sonra geliştirilen atomik kuvvet mikroskobu, hem iletken hem yalıtkan yüzeye sahip malzemeler için kullanılabilir. Ancak çözünürlüğü çok zayıftır. AFM Tünelleme akımından ziyade numune ile uç arasındaki kuvveti ölçer.

$$F = C\Delta z \quad (2.54)$$

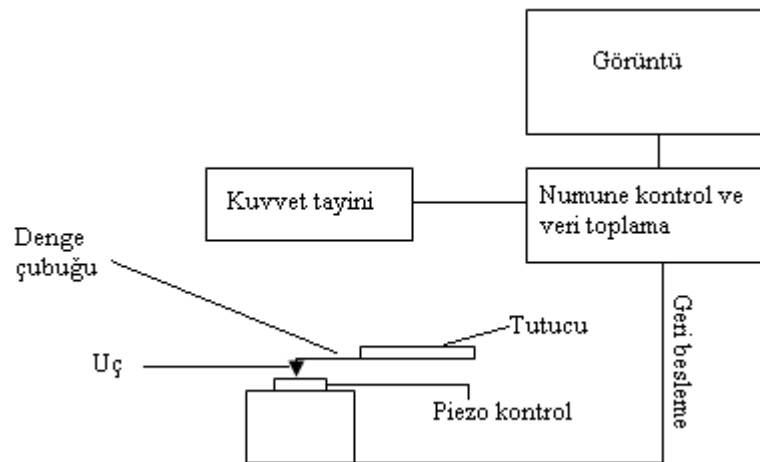
Numune tarafından uca uygulanan F kuvveti desteği, Δz kadar eğer. Burada C desteğin kuvvet sabitidir. Taramalı tünelleme mikroskopta olduğu gibi, ucun veya bazen numunenin hareketi bir piezoelektrik tüple sağlanır. Tarama sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketiyle sabit tutulur ve bu topografik bilgi sağlar.

En basit çalışma modu, ucun yüzeye kontak boyunca sürüklendiği kontak modudur. Bu basit bir topografi ölçüsü verir. Ancak numuneye zarar verebilir. Kontaklı ve aralıklı kontak görüntü modları çok daha az deformasyona neden olur.



Sekil 2.16. Ucu tutan denge çubuğunun sapmasının tayininde kullanılan en yaygın yöntemin şematik olarak göstermektedir

Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak, hareketi tayin eden parçalara ayrılmış bir fotodiyoda ulaşır. Daha sonra foto diyot çıkışı, uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar. Başka bir deyişle optik kontrol sistemi, taramalı tünelleme mikroskopunda tünel akımını kontrol eden sisteme benzerdir.



Sekil 2.17. Atomik kuvvet mikroskopunun genel semasını göstermektedir.

Hareket ettirici tüplü piezoelektrik sistem, ucun altındaki numunenin x, y ve z yönlerinde hareket etmesini sağlar. Lazer demet dedektöründen alınan sinyal, daha sonra numune kontrolünü sağlayacak piezoelektrik transdusere geri besleme şeklinde ulaşarak numune ile uç arasında sabit bir kuvveti korumak için numunenin aşağı yukarı hareket etmesine neden olur.

2.5.2.a. Uç ve denge çubuğu

Bir atomik kuvvet mikroskopunda performans, denge çubuğunun ve ucun fiziksel nitelikleri ile ilişkilidir. İlk AFM'lerde denge çubukları metal folyodan kesilmekteydi. Uçlar kırılmış elmas parçalarından yapılmaktaydı. Uçlar çok zahmetli bir şekilde elle denge çubuklarına yapıştırılırdı. Günümüzde bu ilkel yöntem yerine yarı iletken üretim yöntemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemde denge çubuğu/uç sistemi silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitrür tek çiplerinin aşındırılmasıyla bir bütün olarak elde edilmektedir. Denge çubukları ve uçlar hayli küçük ve hassastır. Denge çubukları ortalama olarak 10, 20 mikrometre uzunluğunda, 10 mikrometreden daha az genişlikte ve yaklaşık 1 mikrometre kalınlığındadır. Piramit ve koni şeklindeki uçların yüksekliği ve taban genişliği birkaç mikrometredir.

2.5.2.b. Titreşim modu işlemi

Tarama işleminin dezavantajlarından biri, ucun numune yüzeyi ile sabit temas halinde olması nedeniyle uca aşağı doğru uygulanan kuvvetin yeteri kadar zayıf olmaması durumunda yüzeyin hasar görmesi ve bunun sonucunda görüntünün bozulmasıdır. Bu problem özellikle biyolojik numuneler ve polimerler gibi yumuşak malzemelerde önemlidir.

Yüzeyin hasar görmesini önlemek için uygulanan bir süreçte, uç yüzeye sadece çok kısa sürelerle periyodik olarak temas edip sonra tekrar yüzeyden uzaklaşmaktadır. Titreşimli (tapping) mod adı verilen bu teknikte denge çubuğu birkaç yüz kilohertz'lik bir

frekansla salınım yaparak yüzeye çarpar. Bu salınım hareketi sabit bir sürücü kuvvetle sağlanır ve genlik sürekli olarak izlenir. Denge çubuğu, her salınım döngüsünde yüzeye degecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu teknik sabit temas modunda görüntüsü alınamayan veya çok zor alınan çeşitli malzemenin görüntüsünü başarılı bir şekilde elde etmek için kullanılır.

2.6. Metal/Yarıiletken Kontaklar

2.6.1. Doğrultucu (Schottky) kontaklar

İki iletken, kontak haline getirildiğinde aralarındaki yük alışverişinden sonra, yeni denge durumu meydana gelir ve her iki maddenin Fermi enerji seviyeleri eşitlenir. Bu kural sadece iki iletken arasındaki kontak durumunda değil, bir iletken ve bir yarıiletken (n-tipi ya da p-tipi) arasındaki kontak durumunda da meydana gelir. Oluşan yeni yük dağılımı nedeniyle kontak bölgesinde bir dipol tabakası meydana gelir. İki metal arasında yapılan kontak durumunda, bu dipol tabakası kontaktağın her iki tarafındaki yüzey yükleri nedeniyle meydana gelir. Oluşan bu kontak, elektronların her iki yönde serbestçe hareket edebilmeleri nedeniyle ohmik kontak olarak adlandırılır. Şayet, kontaktağı oluşturan maddelerden biri metal diğeri yarıiletken ise oluşacak kontak ohmik ya da doğrultucu olabilir. Doğrultucu kontak durumunda elektronlar bir yönde kolayca hareket ederken ters yöndeki geçişleri, kontak bölgesinde oluşan potansiyel engeli nedeniyle zorlaşır.

Bu olayı açıklamak için bir metal ve bir n -tipi yarıiletken göz önüne alalım. Oda sıcaklığında yarıiletken içindeki bütün donörler iyonize olmuş olsunlar. Metalin iş fonksiyonu Φ_m , yarıiletkenin iş fonksiyonu Φ_s , yarıiletkenin elektron ilgisi χ_s ve $\Phi_m > \Phi_s$ olsun. Kontakta önceki durumda, Şekil 2.18'de görüldüğü gibi yarıiletkenin Fermi seviyesi metalin Fermi seviyesinden $\Phi_m - \Phi_s$ kadar yukarıdadır. Kontakta sonra yarıiletken yüzeyden metale elektronlar geçerken, geride iyonize olmuş donörler bırakırlar. Yük geçişi tamamlandıktan sonra her iki tarafın Fermi seviyeleri aynı

iletkenlik bandındaki elektronlar metale geçerken bu engelle karşılaşır. Kontakın yarıiletken tarafındaki pozitif yüklere, sayısı metal tarafındaki iyonize olmuş yük yoğunluğundan çok daha az olan iyonize olmuş donörlerin neden olduğu ve bunların yarıiletken içinde hareketsiz olmalarından dolayı bunlara yüzey yükü olarak değil, bir uzay yükü olarak bakmak gerekir. Kontaktaki potansiyel engelden dolayı, yüzey tabakası engel tabakası olarak bilinir. Bu tabakanın kalınlığı iyonize olmuş donörlerin konsantrasyonuna ve difüzyon potansiyelinin değerine bağlıdır. Metal ve yarıiletken içindeki bazı elektronların termal yolla kazandıkları enerji, elektronun potansiyel engelini aşmasına yetebilecek büyüklükte olduğu zaman, kontakta eşit ve zıt yönde bir I_0 sızıntı akımı geçer. Şayet yarıiletkene bir $-V$ gerilimi uygulanırsa metalden yarıiletkene geçecek elektronlar için engel yüksekliği değişmez ve bu nedenle bu elektronların oluşturacakları akım da değişmez. Fakat yarıiletken tarafında, iletkenlik bandı eV kadar yükseleceği için yarıiletkenden metale geçecek elektronlar için engel yüksekliği eV kadar azalacaktır. Dolayısıyla metalden yarıiletkene doğru akan akım $\exp(eV/kT)$ faktörü kadar artacaktır. Bu durumda oluşan net akım,

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.54)$$

ile verilir. Burada I net akım, I_0 sızıntı akımıdır ve I net akımı pozitifdir. Bu besleme durumuna ($V \gg kT/e$) düz beslem durumu denir. Yarıiletken tarafına $+V$ gerilimi uygulandığında iletkenlik bandı eV kadar alçalır ve yarıiletken tarafındaki engel yüksekliği eV kadar artar. Oluşan net akım $-I_0$ değerine yaklaşır. Bu besleme durumuna ($V \ll -kT/e$) ters beslem durumu denir.

2.6.2. Ohmik kontaklar

Ohmik kontak, uygulanan gerilimin polaritesinden bağımsız olarak her iki yönde de akım akışına minimum direnç gösteren bir metal-yarıiletken eklemdir (Neamen 1992; Brillson 1993.). Akım-gerilim ilişkisi Ohm Kanunu ile verilen kontaklar ohmik bir davranış sergilerler. Kontak direncinin değeri ise ohmik kontakın kalitesini belirler. Ohmik kontak elde etmenin iki genel şekli vardır. Bunlardan ilki, Schottky engel

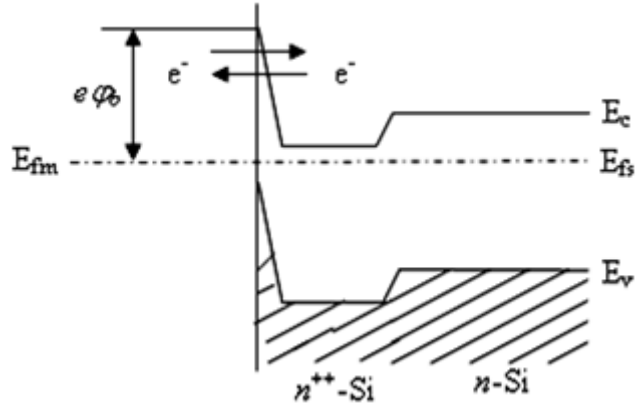
yüksekliği düşük bir eklem oluşturmak suretiyle elektronların her iki yönde de geçiş yapabileceği bir kontak oluşturmak, ikincisi ise Schottky engel yüksekliği büyük olsa dahi elektronların tünelleme yapabileceği dar bir potansiyel engeli oluşturmaktır (tunnelling barrier). Bu tünelleme engeli, yarıiletken yüzeyini aşırı tiplilik (n++ veya p++) gösterecek şekilde katkılanmak suretiyle elde edilir.

2.6.3. Tünelleme Eklemi

Ohmik kontak teorisine göre, iyi bir ohmik kontak oluşturmak için düşük bir engel yüksekliğine ihtiyaç duyulmaktadır. Bununla birlikte devre elemanı fabrikasyonunda, güvenilir ohmik kontak yapmak teoride olduğu kadar kolay değildir. Özellikle geniş yasak enerji aralığına sahip olan yarıiletken numuneler üzerinde ohmik kontak yapmak çok zordur. Çünkü bu malzemeler üzerinde düşük engel yüksekliği oluşturmak suretiyle taşıyıcıların her iki yönde de geçiş yapabilmeleri pratik açıdan büyük güçlükler doğurur. Bu tür malzemeler için, yarıiletken yüzeyini aşırı tiplilik gösterecek biçimde (n++ ya da p++) katkılanmak suretiyle, yüksek engel yüksekliğine sahip, ancak taşıyıcıların her iki yönde de tünelleme yapabilmesine izin verecek kadar dar potansiyel engeli oluşturmak mümkündür. Katkılama işlemi termal difüzyon, iyon ekme (ion implantation), ya da epitaksiyel büyütme tekniklerinden biri kullanılarak başarılabılır (Neamen, 1992). Bir doğrultucu kontağın uzay yükü bölgesinin genişliği (deplasyon bölgesi), yarıiletkene katkılanan kirlilik atomlarına ait konsantrasyonun karekökünün tersiyle orantılıdır (Neamen, 1992).

$$w = \sqrt{\left(\frac{\epsilon_s}{qN_d}\right) \left(\phi_b - (E_c - E_f) - V - \frac{kT}{q}\right)} \quad (2.55)$$

Bundan dolayı uzay yükü bölgesinin genişliği, katkı atomlarının konsantrasyonunun artmasıyla azalır.



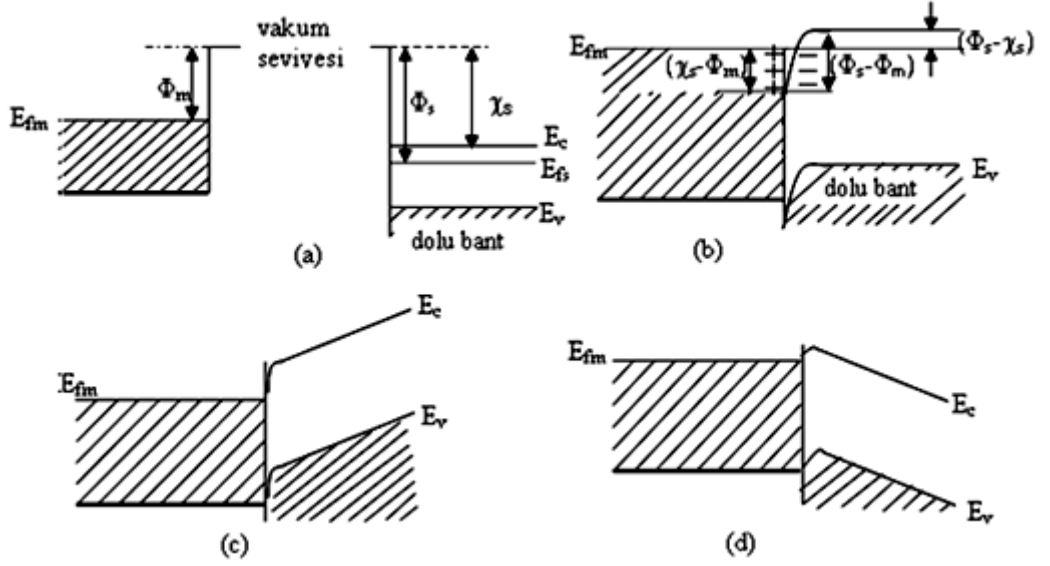
Şekil 2.20. n-tipi Silisyum'da tünelleme ile ohmik kontak oluşumu.

Bu durumda katkı konsantrasyonu arttıkça, potansiyel engel genişliği azalacak ve taşıyıcıların her iki yönde de tünelleme yapma ihtimaliyeti artacaktır. Bu yüzden tünelleme ile ohmik kontak oluşturmada yarıiletken yüzeyin aşırı tiplilik gösterecek seviyede katkılanması gerekmektedir. Tünelleme ile ohmik kontak oluşumuna iyi bir örnek olarak n-tipi silisyumu verebiliriz. n-Si ohmik kontak oluşturmak için Au-Sb alaşımı kullanılır. Burada termal yolla difüze edilen Sb atomları, kristal yüzeyinde n++ bölge oluşturarak tünellemeye imkân vermektedir (Şekil 2.20). Tünelleme her iki yönde de olacağından yapı ohmik özellik göstermektedir (Brillson 1993).

2.6.4. Metal/n-tipi yarıiletken ohmik kontaklar

$\Phi_m < \Phi_s$ durumu göz önüne alınacak olursa ve bu şarta uygun bir metalle bir n-tipi yarıiletkenin kontak haline getirildiğini düşünelim. Kontakta önceki durumda yarıiletkenin Fermi seviyesi metalin Fermi seviyesinden ($\Phi_s - \Phi_m$) kadar aşağıdadır. Metal ve yarıiletkenin kontakta önceki enerji-bant diyagramları Şekil 2.21.a'da görülmektedir. Kontakta sonra termal denge durumunda, elektronlar metalden yarıiletkene doğru geride pozitif yüzey yükü (boşluklar) bırakarak geçerler. Ayrıca kontakta yarıiletken tarafında negatif yüzey yüküne sebep olurlar ve bu durumda yarıiletken yüzeyin n-tipliliği artar. Yarıiletken yüzeydeki bu fazla elektronlar bir negatif yüzey yükü tabakası meydana getirirler. Yine metalden ayrılan elektronlar

geride bir yüzey yükü tabakası (pozitif yük dağılımı) meydana getirirler ve böylece kontak bölgesinde bir dipol tabakası oluşur. Bu durum Şekil 2.21.b'de görülmektedir. Şayet metal tarafına pozitif bir +V gerilimi uygulanırsa bu durumda yarıiletkenden metale doğru akan elektronlar için bir engel yoktur ve elektronlar bu yönde kolayca hareket edebilirler (Şekil 2.21.c). Şayet yarıiletken tarafına pozitif bir +V gerilimi uygulanırsa, elektronların karşılaşacakları engel yüksekliği yine çok küçük olacaktır ve elektronlar kolayca metalden yarıiletkene doğru akacaklardır (Şekil 2.21.d).



Şekil 2.21. $\phi_m < \phi_s$ durumu için metal/n-tipi yarıiletken ohmik kontakta ait enerji bant diyagramı

Sonuç olarak böyle bir kontakta, elektronlar her iki yönde de kolayca hareket edebilirler. Bu özellikte oluşan kontaklara ohmik kontak denir. Ohmik kontakta bir +V gerilimi uygulandığında, potansiyel bütün yarıiletken gövde boyunca dağılacaktır. Metale negatif bir (-V) gerilim uygulandığında, metalden yarıiletkenin iletkenlik bandına elektron geçişi olmasından dolayı bu kontaklara enjeksiyon kontakları da denir.

2.7. Schottky Kontakların Karakterizasyonu

2.7.1. Akım-Gerilim (I-V) ölçümleri

I-V ölçümleri yardımıyla elde edilen diyotun düz beslem karakteristiğinden idealite faktörü, engel yüksekliği ve seri direnç değerlerine ulaşılabilir. İdealite faktörünü hesaplamak için,

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.56)$$

eşitliği kullanılır. Bu ifade de $eV \gg nkT$ olması durumunda 1 terimi, üstel terim yanında ihmal edilebilir. Bu durumda ifadenin yeni hali,

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \right] \quad (2.57)$$

olur. (2.57) ifadesinin her iki tarafının tabii logaritması alınıp, sonrada V'ye göre türevi alınacak olursa idealite faktörü için,

$$n = \frac{e}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (2.58)$$

ifadesi elde edilir. Burada e : elektronun yükü (1.6×10^{-19} C), k Boltzmann sabiti (8.625×10^{-5} eV/K) ve T sıcaklıktır. $\ln(I-V)$ grafiği çizildiğinde, grafiğin düz belsem tarafındaki lineer kısmına doğrusal fit uygulanarak, bu doğrunun eğiminden $dV/d(\ln I)$ değeri elde edilir. Bu değerle birlikte yukarıda verilen sabitler de denklem yerine yazılarak idealite faktörü elde edilir. Fit edilen doğrunun $V=0$ 'da düşey eksenini kestiği nokta I_0 doyma akım değerini verir. Bu değer,

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_b}{kT}\right) \quad (2.59)$$

ile verilmektedir. (2.59) eşitliğinin her iki tarafının tabii logaritması alınarak Φ_b 'ye göre düzenlenecek olursa engel yüksekliği,

$$e\phi_b = kT \ln \left(\frac{AA^*T^2}{I_0} \right) \quad (2.60)$$

ifadesiyle elde edilir. Burada A: diyodun etkin alanı, A*: Richardson sabiti, T: Kelvin cinsinden ortam sıcaklığı ve k: Boltzman sabitidir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Numune Hazırlama

İndiyum Selen (InSe) kaplı cam yüzeyine ZnO büyütmesi yapılmadan önce InSe tavlama fırınında 300°C tavlama tabi tutuldu. Tavlama sonrası InSe ve karşıt elektrot olarak kullanılacak olan Zn temizleme işlemine tabi tutuldu. Bu işlem

Temizleme işlemi:

- 3 dk, trikloretilen
- Deiyonize su
- 3 dk, aseton
- Deiyonize su
- 3 dk, metanol
- Deiyonize su
- Azot gazı ile kurulum

Yapıldıktan sonra hem çalışma hem de karşıt elektrot elektrokimyasal büyütme için hazırlanmış oldu.

3.2. Elektrokimyasal Büyütme İşlemi

Elektrokimyasal olarak ZnO elde etmek için çözücü olarak DMSO (dimetilsülfoksit) kullanıldı. 0,05M ZnClO₄ ve 0,1M LiClO₄ kullanılmıştır.

M, molarite olmak üzere,

$$M = \frac{n}{V} \quad (3.1)$$

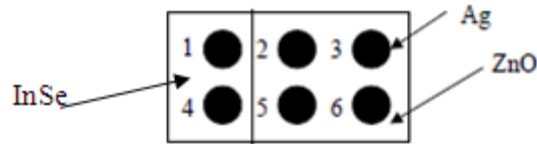
$$n = \frac{m}{M_A} \quad (3.2)$$

$$m = M \times M_A \times V \quad (3.3)$$

100 ml bir çözelti için kullanılacak miktar hesaplanıp büyütme işlemi için hazırlandı. 65°C'den başlayarak çözelti doğal olarak soğurken -1,35 voltluk bir gerilim uygulanarak bir saatlik bir süre ile InSe altlık üzerine ZnO büyütmesi yapıldı.

3.3. Ohmik Kontakların Hazırlanması

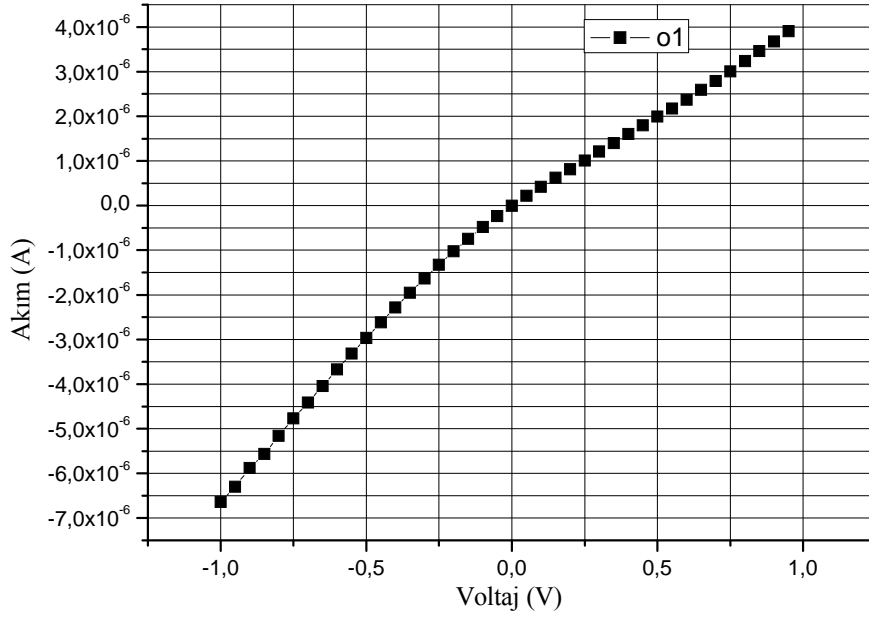
Kontak yapılmadan önce numuneler “numune hazırlama” adımıdaki temizleme işlemine tabi tutuldu. Numune temizleme işlemi bittikten sonra Ohmik kontak için kullandığımız Molibden ısıtıcı %10 HCl ile yıkanıp, deiyonize su ile iyice yıkandıktan sonra kurutularak vakum cihazındaki yerine yerleştirildi ve kirliliklerden arındırmak için üzerinden yüksek akım geçmesi sağlanarak yakıldı ve temizlendi. Kontak yapmak için kullanacağımız gümüş temizleme işleminden sonra molibden ısıtıcıya konarak ZnO üzerine buharlaştırıldı (Şekil 3.1).



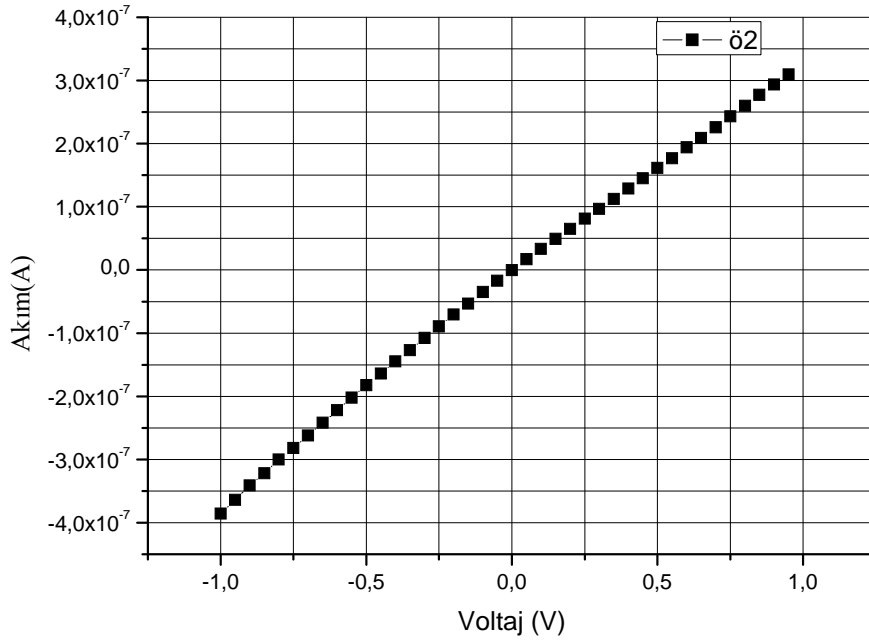
Şekil 3.1. Yapılan ohmik kontakların üst görünüşü

3.4. Akım-Voltaj Ölçümleri

Elde edilen ZnO Akım-Voltaj (I-V) karakteristikleri akım ölçme ve gerilim uygulama işlemi 0,000001 μ A hassasiyetine sahip Keithley 487 piko ampermetre kullanılarak gerçekleştirildi. Akım-Voltaj ölçümleri otomatik olarak bilgisayar ile ölçüm aygıtının IEEE kartı aracılığı ile haberleşmesiyle gerçekleştirildi. Ohmik kontak malzemesi olarak Ag seçilmiştir. Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de Ag metalizasyonunun ZnO'da I-V karakteristiğinin lineer özellik göstermesinden dolayı ohmik olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.2. “ö1” Numunesinin I-V grafiği



Şekil 3.3. “ö2” Numunesinin I-V grafiği

3.5. Gaz Sensör Uygulaması İçin Deney Düzenekinin Kurulması

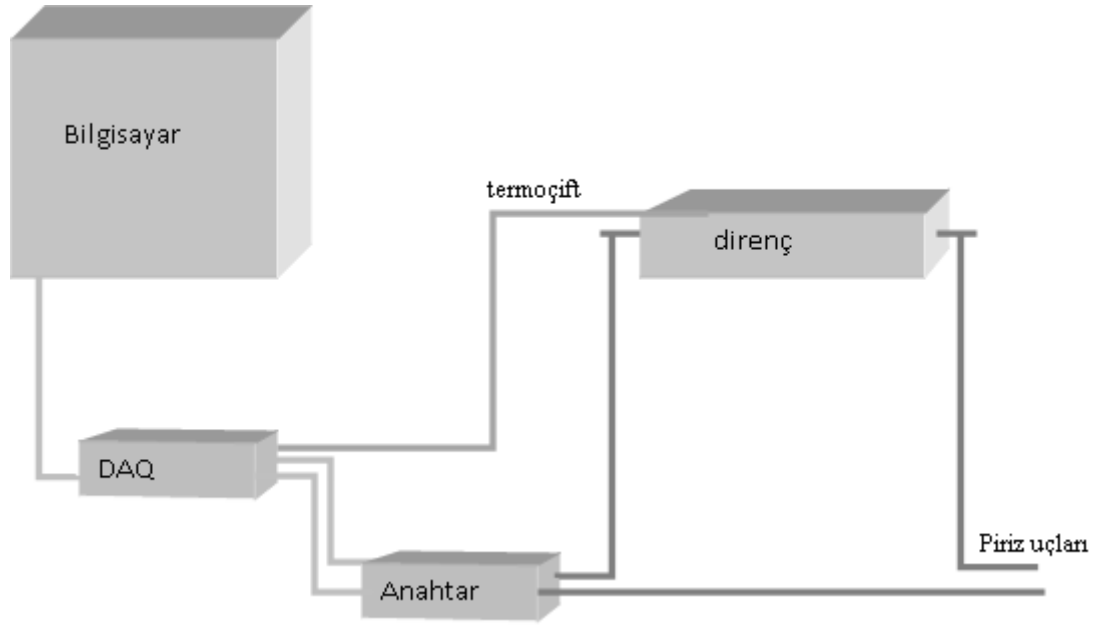
Deney düzenekleri 3 ana kısımdan oluşmaktadır.

1. kısım

Belirli sıcaklıklarda ölçüm yapılabilmesi için numunenin konulduğu yüzeyin ısıtılarak numunenin sıcaklığının istenilen sıcaklıkta sabit kalması sağlanmalıdır. Bunun için 400°C kadar ısınabilen metal direnç (Şekil 3.4) ve ısı kontrolü için NI USB 6259 Data Acquisition (DAQ) veri toplama kartı kullanıldı. Termoçiftten alınan veri NI USB 6259 aracılığı ile bilgisayar ortamına aktarıldı ve Labview programında PID değerleri girilerek anahtarlama yaptırılıp dirence enerji verilerek istenilen sıcaklık değerlerinde (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250°C) sabit tutulması sağlandı.



Şekil 3.4. Metal direnç



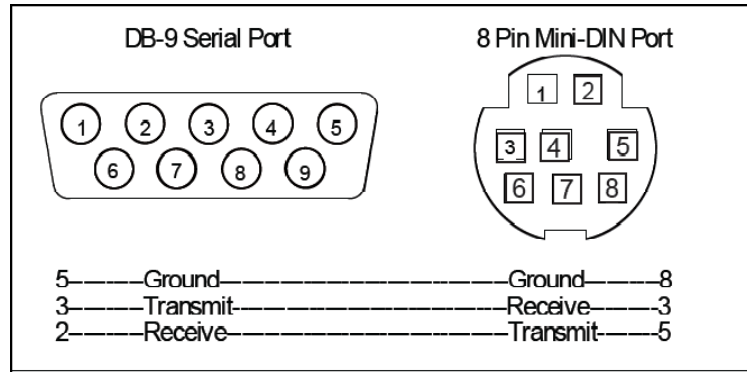
Şekil 3.5. Deney düzeneğinin ilk kısmı

2. Kısım

Belirlenen gazın istenen miktarda kontrollü bir şekilde sisteme gönderilmesi için ALICAT marka MFC (mass flow controller) (Şekil 3.6) kullanıldı. MFC'nin 8 Pin Mini-DIN Port bağlantısı RS232 ye dönüştürülerek (Şekil 3.7) bilgisayar bağlantısı sağlandı.



Şekil 3.6. ALICAT marka MFC



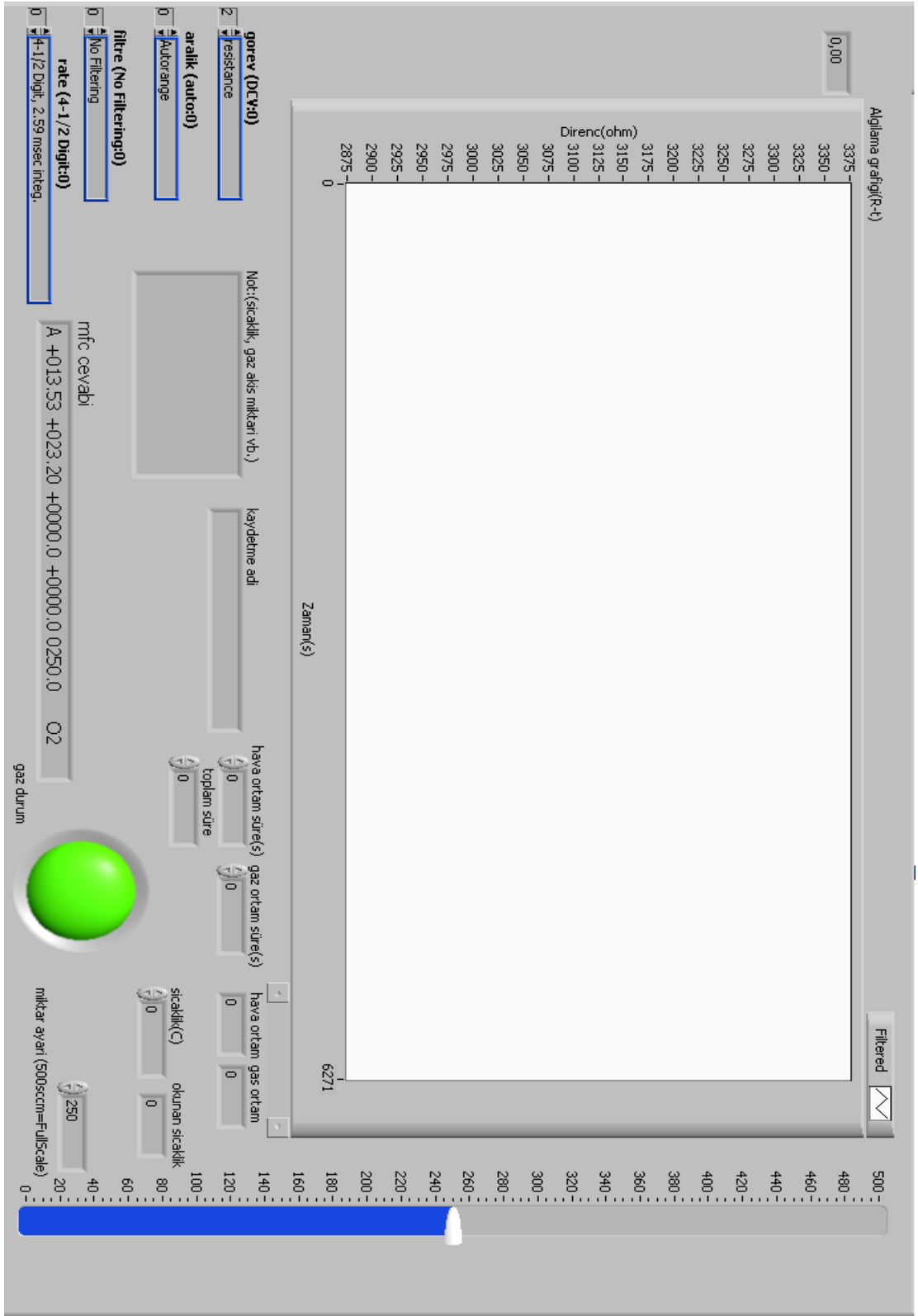
Şekil 3.7. MFC'nin 8 Pin Mini-DIN Port bağlantısının RS232 ye dönüştürülmesi

Sisteme istenilen anda istenen miktarda gaz gönderme işlemi RS232 bağlantısı üzerinden LABVIEW programı kullanılarak gerçekleştirildi. Ayrıca gazın sistemden çekilmesi istendiğinde sistem açılmadan vakum pompasını çalıştırması için pompa DAQ'a bağlandı ve belirlenen anda çalışması yine Labview'le sağlandı.

3. kısım

Bu kısımda numuneden alınan direnç değerlerinin zamana bağlı olarak grafik edilmesi ve verilerin bilgisayar ortamına aktarılması işlemidir. Bu işlem için Keithley 199 DMM lm aleti GPIB kablosu ile bilgisayara bağlanıp labview programı ile veriler bilgisayar ortamına aktarıldı.

Deney düzeneğinin şematik gösterimi (şekil 3.7) ve labview programının kontrol paneli (şekil 3.8)



Şekil 3.9. Cihazların bilgisayardan kontrolü için yazılan labview programının kontrol paneli

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

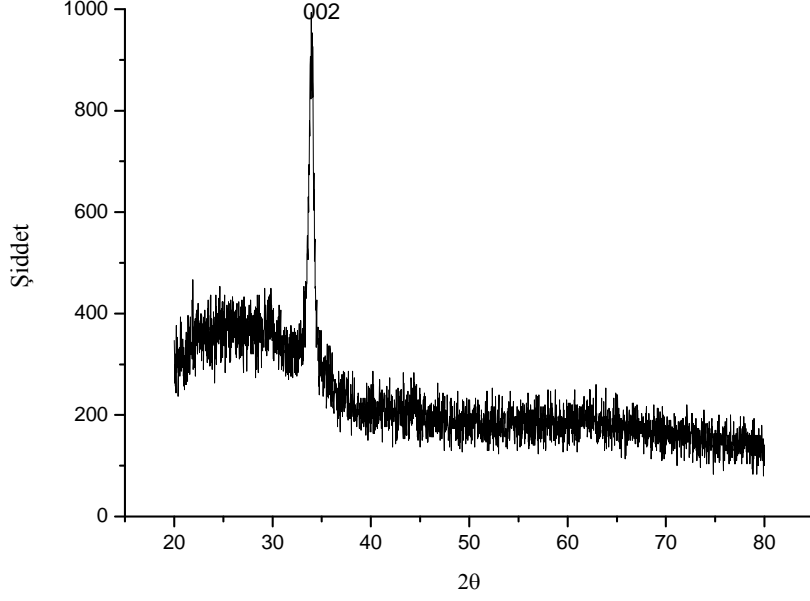
4.1. X-Işını Kırınımı İle Kristalografik Yapının Belirlenmesi (XRD)

Numunelerin X- Işını Kırınımı ölçümleri, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip Cu-K α kullanılarak Rigaku-2200D/Max XRD cihazı ile gözlemlenmiştir. ZnO filmin XRD cihazından alınan verilerde pik değerlerine karşılık gelen açı değerleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. ZnO filmin XRD cihazından alınan verilerde pik değerlerine karşılık gelen açı değerleri

ZnO için	
2 θ	Pik Yönelimleri
31.75	(1 0 0)
34.42	(0 0 2)
36.23	(1 0 1)
47.51	(1 0 2)
56.54	(1 1 0)
62.82	(1 0 3)
66.30	(2 0 0)
67.88	(1 1 2)
69.01	(2 0 1)
72.53	(0 0 4)
76.88	(2 0 2)
81.33	(1 0 4)
89.52	(2 0 3)

Elektro kimyasal olarak büyüttüğümüz ZnO ya ait XRD grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. XRD grafiğinden de görüldüğü gibi elde ettiğimiz ZnO (002) yönelimine sahiptir. Yarıiletken bu yönelime sahip düzlemlerden oluşmuştur.



Şekil 4.1. Elde ettiğimiz “ö1” ZnO yarı iletkenine ait XRD grafiği

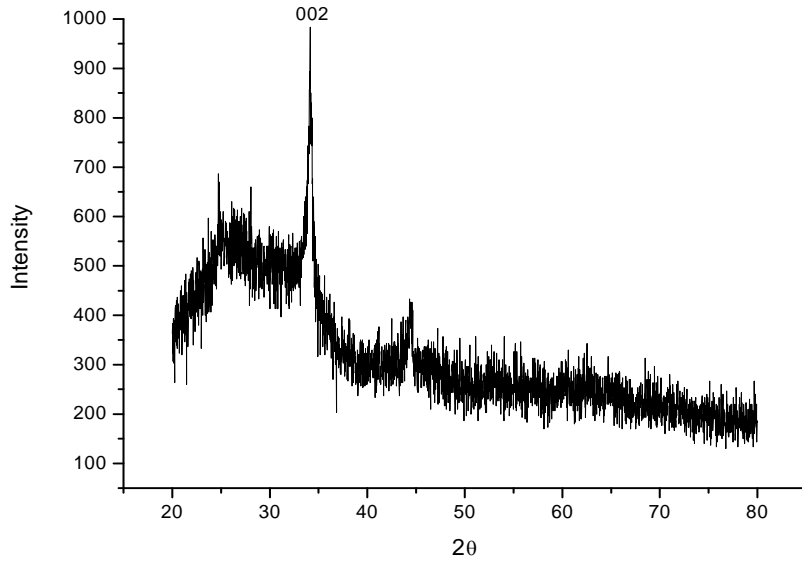
$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cos \theta} \quad (4.1)$$

β : pikin yarı yükseklik genişliği, K: 0,94, λ : kullanılan x-ışınının dalga boyu(1,5409 Å),
 θ : (002) yönelimli pike karşılık gelen açıdır.

Grain size(t)= **12,052nm.**

d(002)= **2,603nm.**

düzlemler arası mesafe olarak hesaplanır.



Şekil 4.2. Elde ettiğimiz “ö2” ZnO yarı iletkenine ait XRD grafiği

Denklem (4.1)de değerler yerlerine yazıldığında.

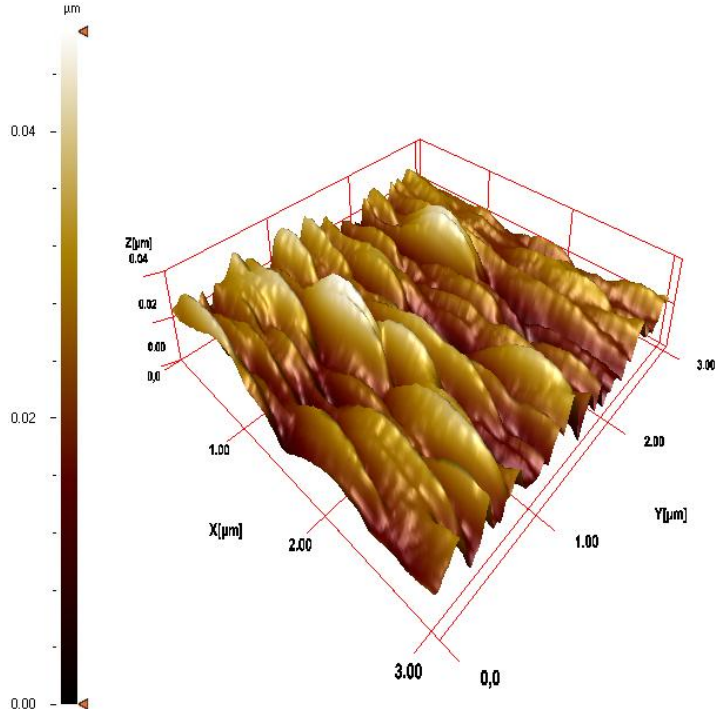
Grain size(t)= **15,753nm.**

d(002)= **2,603nm.**

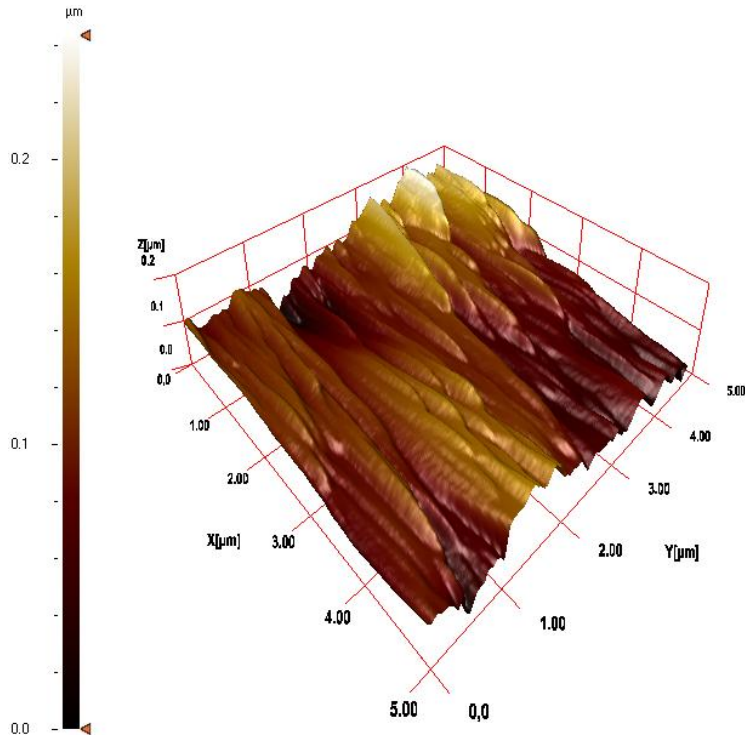
Tane büyüklüğü ve düzlemler arası mesafe olarak hesaplanır.

4.2. AFM Görüntüsü

Büyütülen ince filmlerin yüzey görüntüleri Nanomagnetics-Inst. cihazı yardımı ile alındı. Elektrokimyasal olarak elde ettiğimiz ZnO'nun AFM görüntüsü Şekil 4.3.ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü, yüzeydeki tepe ve çukurlar arasındaki mesafe Şekil 4.3.ve Şekil 4.4'de görülmektedir.



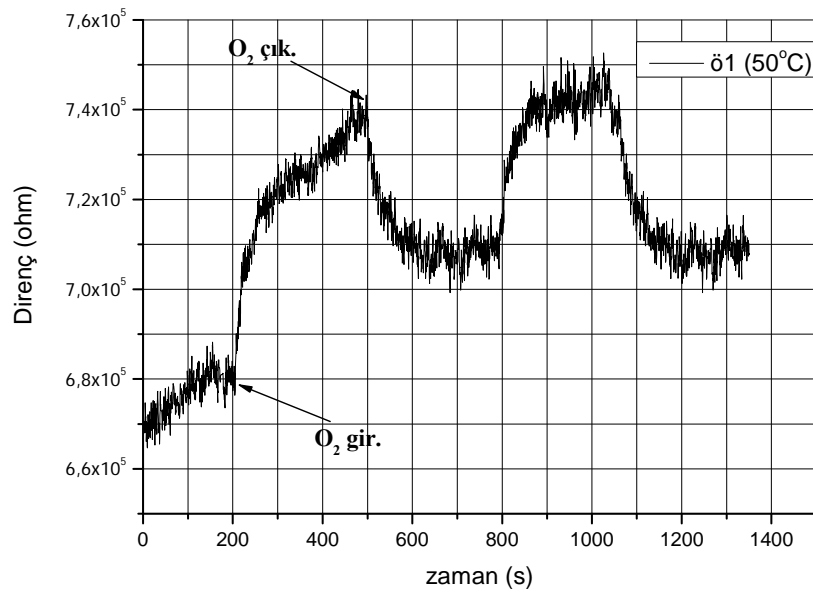
Şekil 4.3. “ö1” ZnO yarıiletkeninin AFM görüntüsü



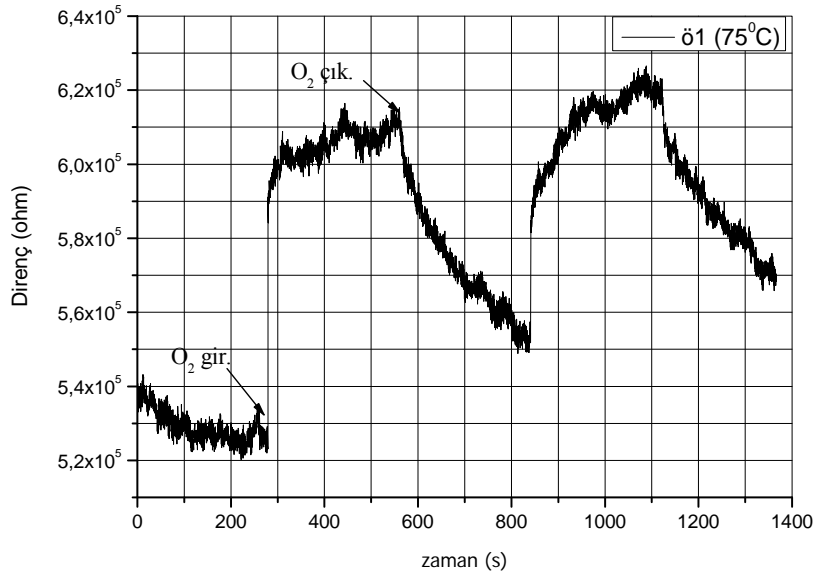
Şekil 4.4. “ö2” ZnO yarıiletkeninin AFM görüntü

4.3. Numunenin Gaz Sensör Özelliği

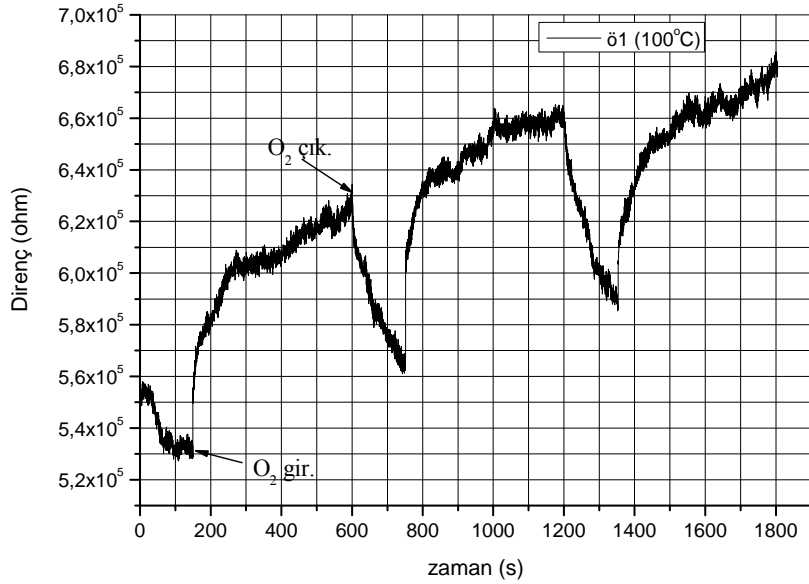
Elektrokimyasal olarak InSe üzerine büyütölmüş olan ZnO numuneler üzerinden alınan ohmik kontaklardan farklı sıcaklık değeriinde 500sccm O₂ gazına maruz bırakılarak tepkisi incelendi.



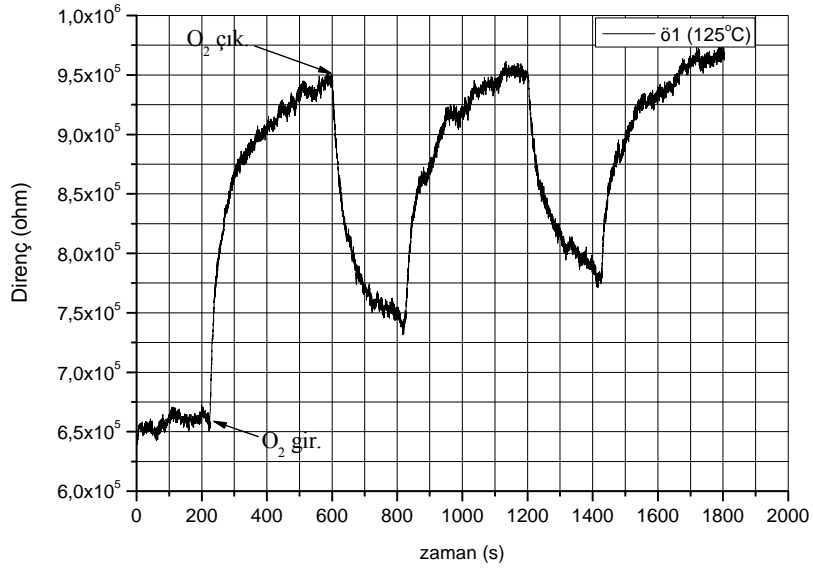
Şekil 4.5. 50°C’deki “ö1” Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



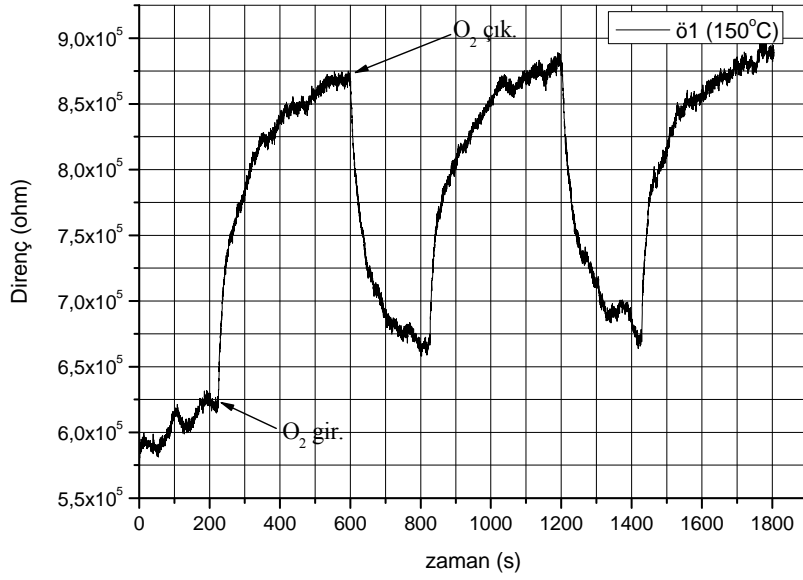
Şekil 4.6. 75°C'deki "ö1" Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



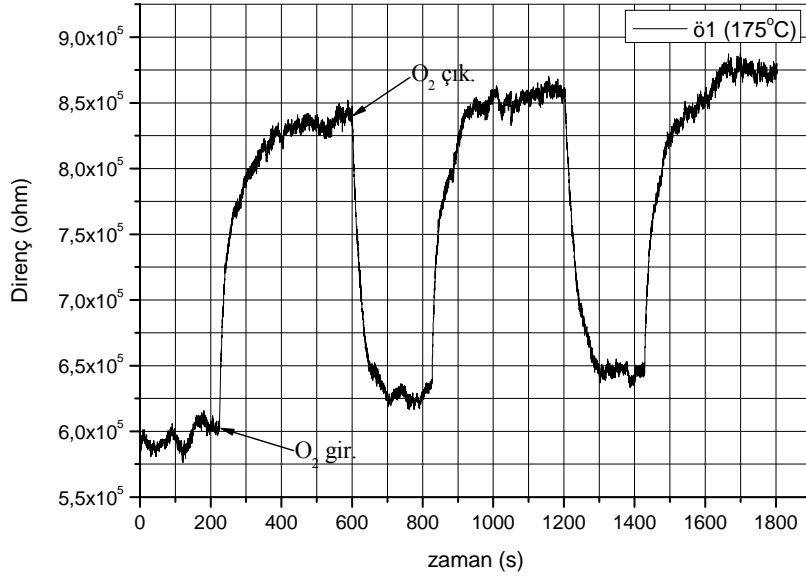
Şekil 4.7. 100°C'deki "ö1" Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



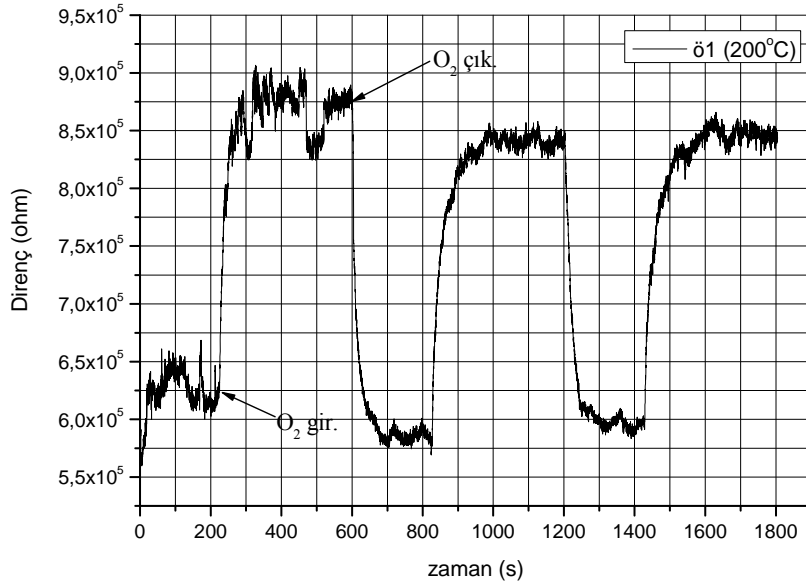
Şekil 4.8. 125°C'deki "ö1" Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



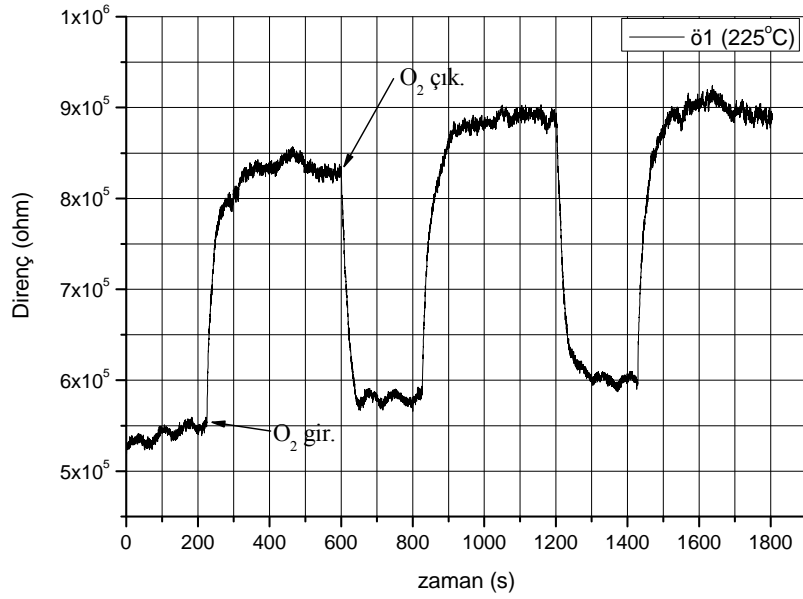
Şekil 4.9. 150°C'deki "ö1" Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



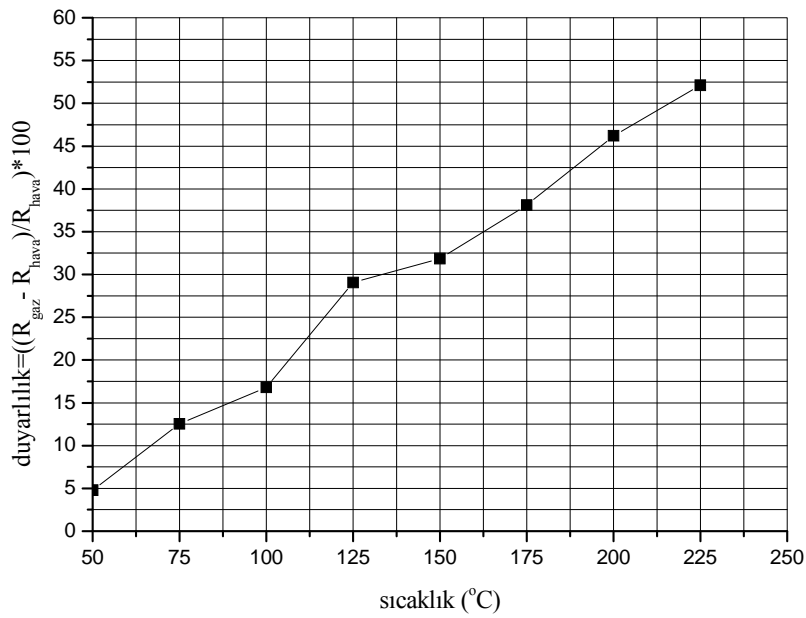
Şekil 4.10. 175°C'deki "ö1" Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



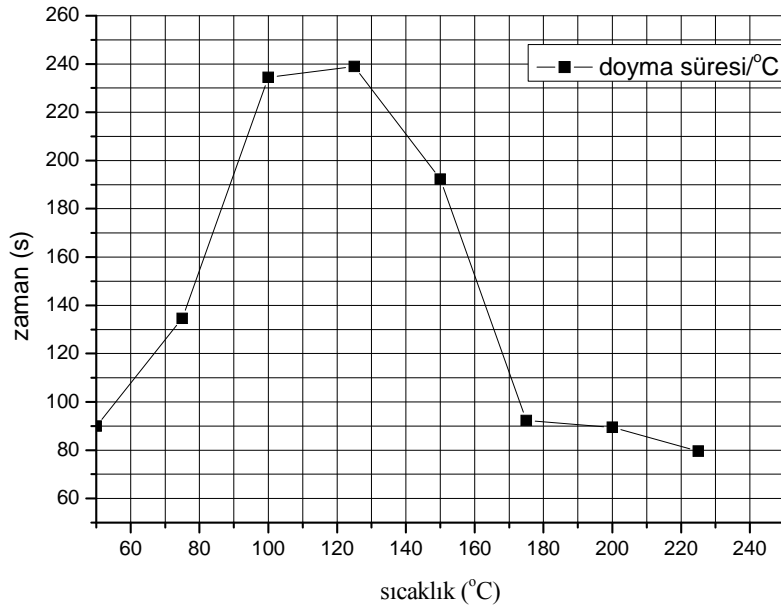
Şekil 4.11. 200°C'deki "ö1" Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



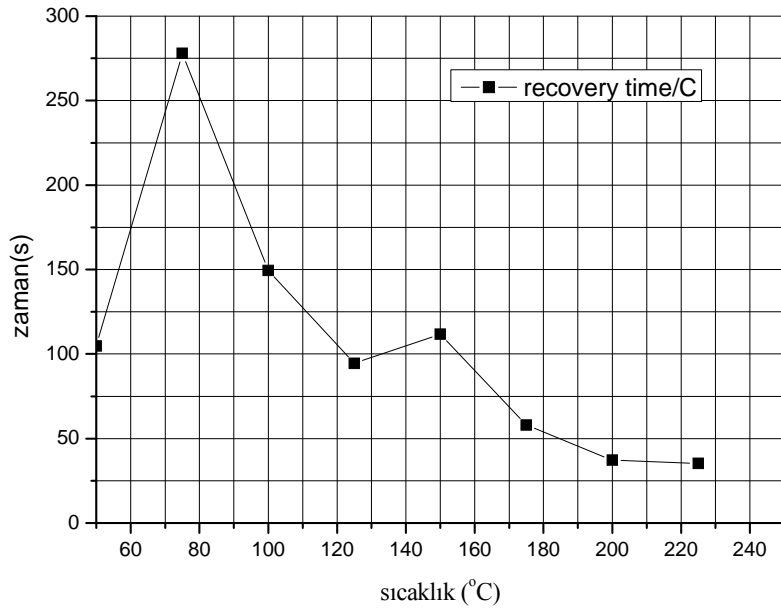
Şekil 4.12. 225°C'deki "ö1" Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



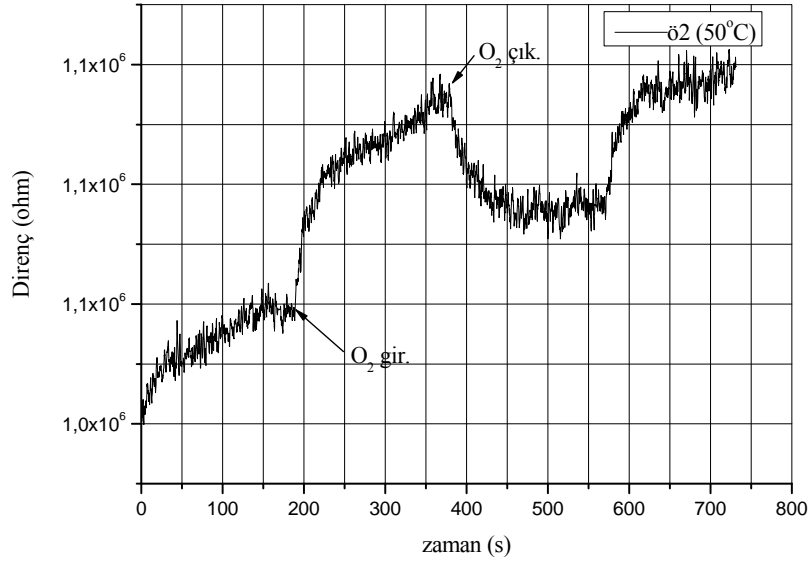
Şekil 4.13. "ö1" Numunesinin sıcaklık artışına bağlı olarak O₂ gazına verdiği tepki



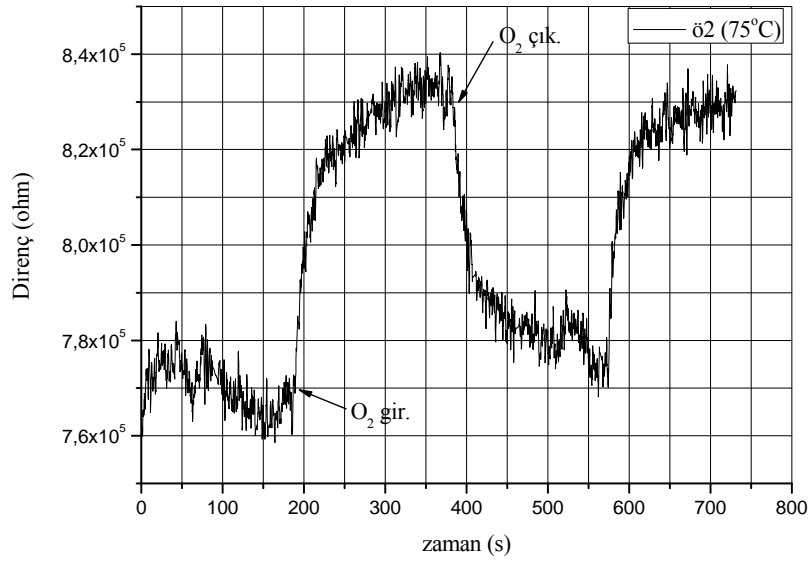
Şekil 4.14. “ö1” Numunesinin 500sccm O₂ gazı altında duyuma ulaşması için gereken süresinin sıcaklığa karşı grafiği.



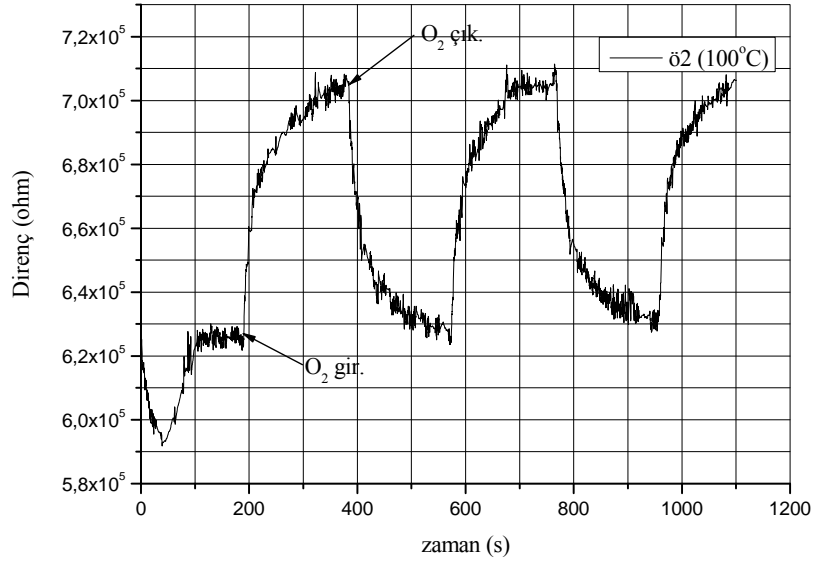
Şekil 4.15. “ö1” Numunesinin 500sccm O₂ gazı altında ilk durumuna gelmesi için gereken süresinin (recovery time) sıcaklığa karşı grafiği.



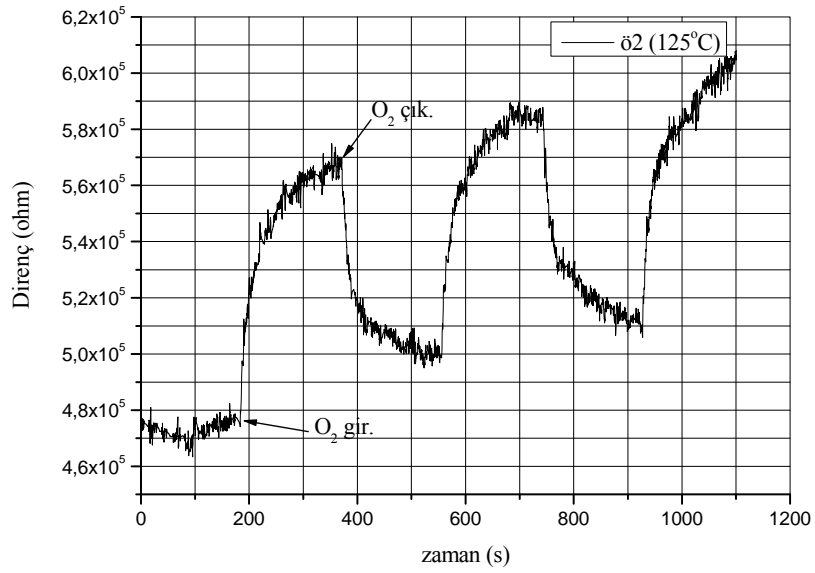
Şekil 4.16. 50°C’deki “ö2” Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



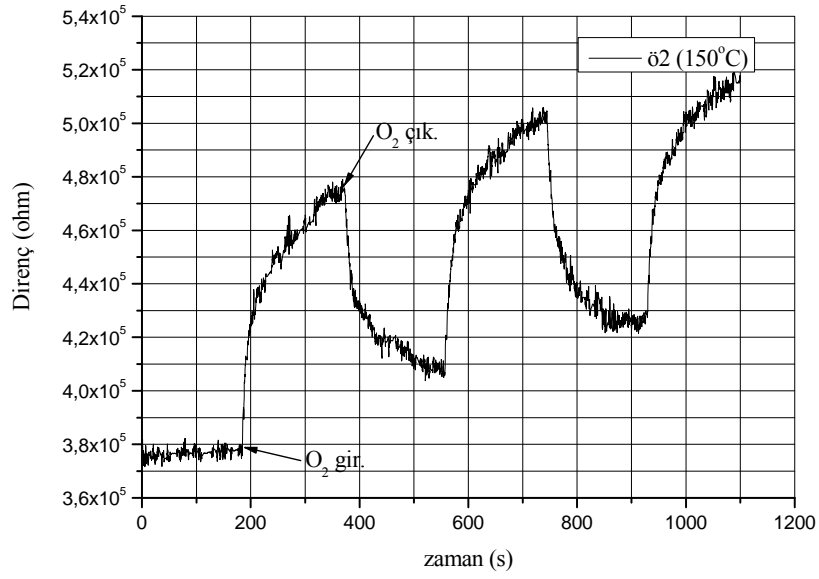
Şekil 4.17. 75°C’deki “ö2” Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



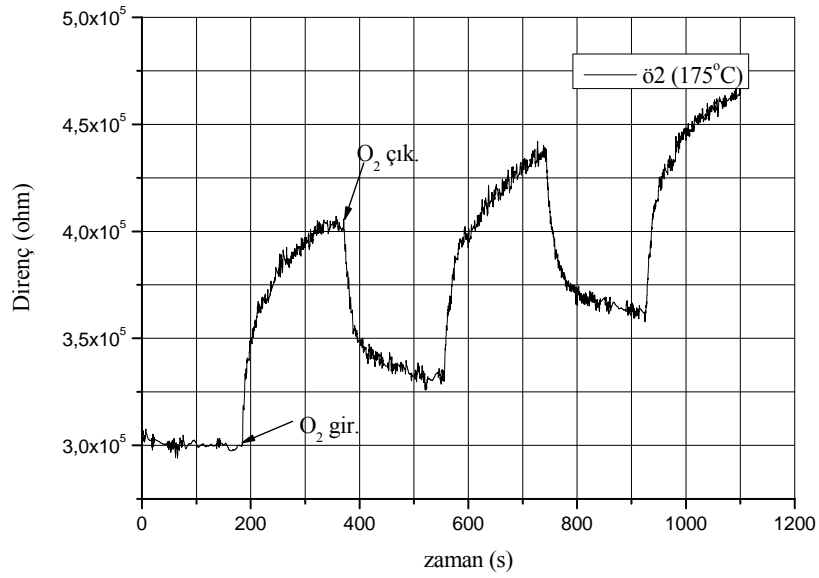
Şekil 4.18. 100°C'deki "ö2" Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



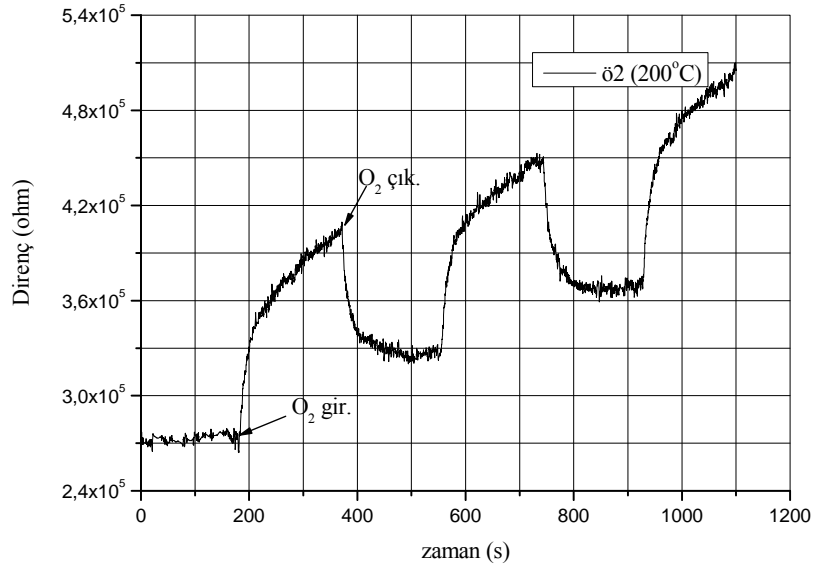
Şekil 4.19. 125°C'deki "ö2" Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



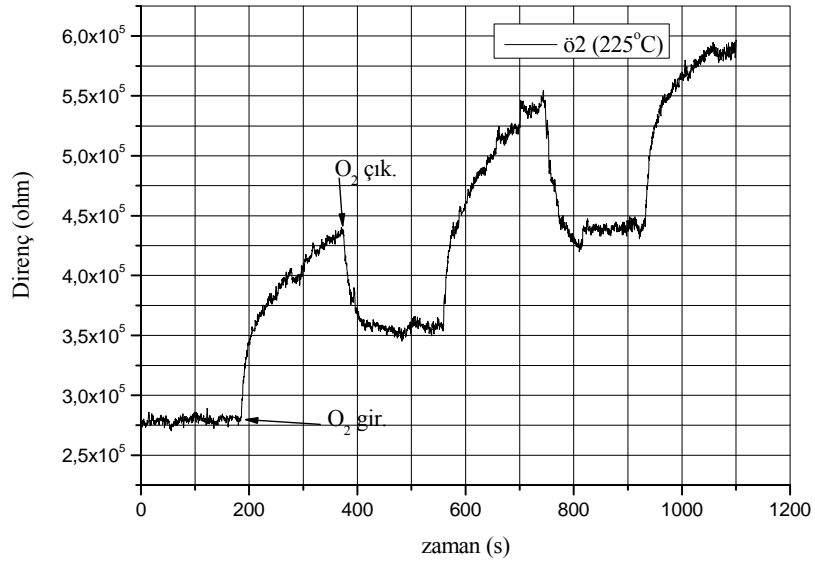
Şekil 4.20. 150°C'deki "ö2" Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



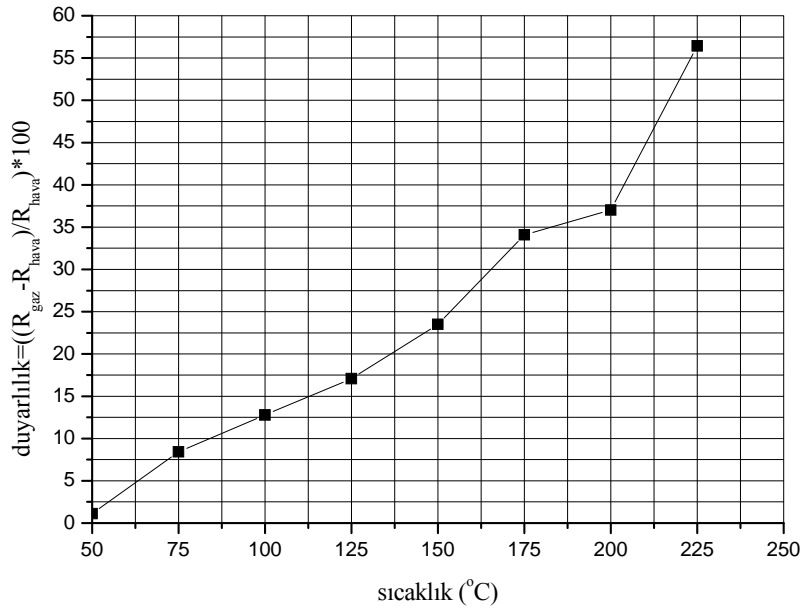
Şekil 4.21. 175°C'deki "ö2" Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



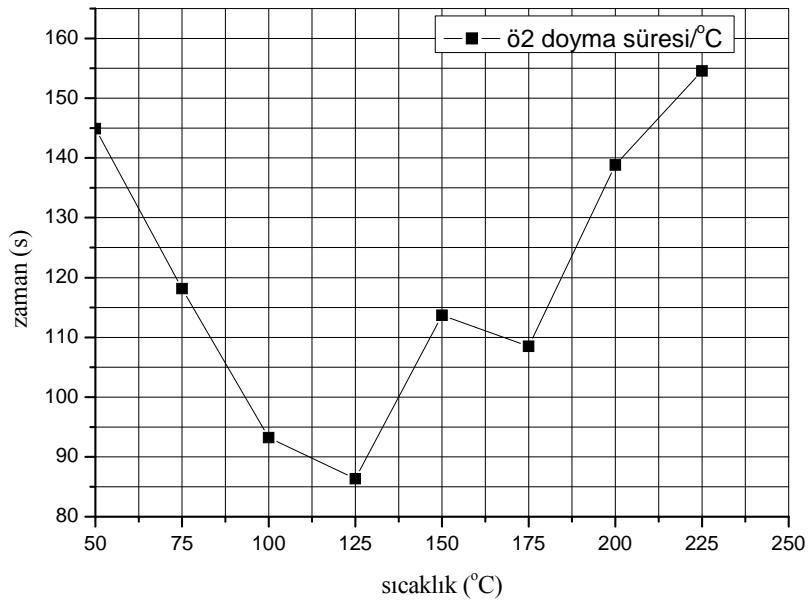
Şekil 4.22. 200°C'deki “ö2” Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



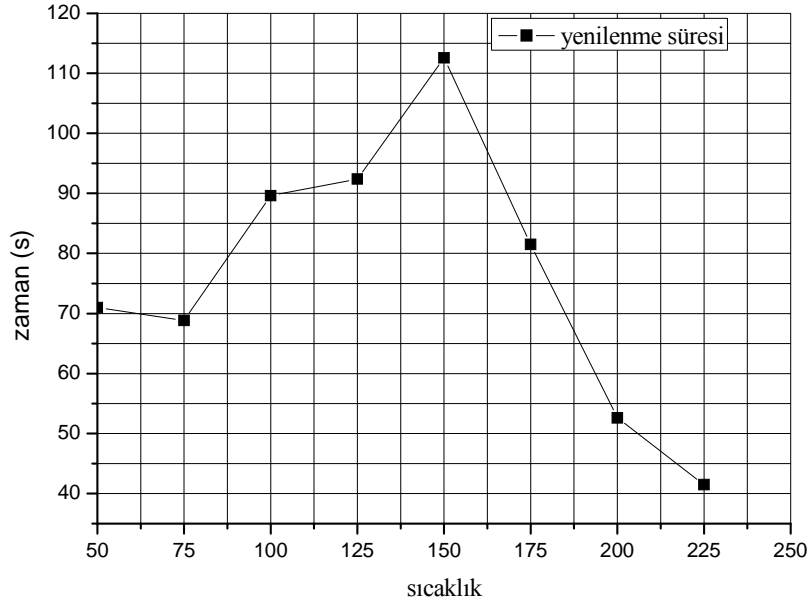
Şekil 4.23. 225°C'deki “ö2” Numunesinin, 500sccm O₂ gazına bağlı olarak verdiği tepki



Şekil 4.24. “ö2” Numunesinin sıcaklık artışına bağlı olarak verdiği tepki



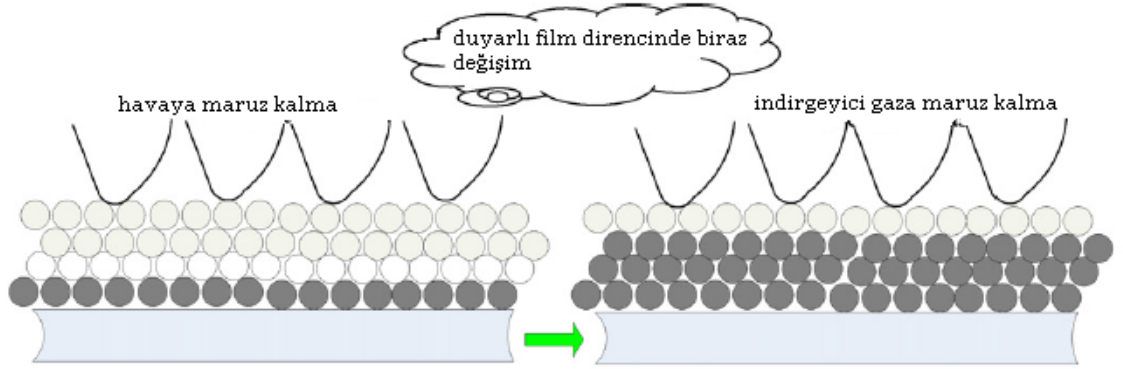
Şekil 4.25. “ö2” Numunesinin 500scm O₂ gazı altında doyuma ulaşması için gereken süresinin sıcaklığa karşı grafiği



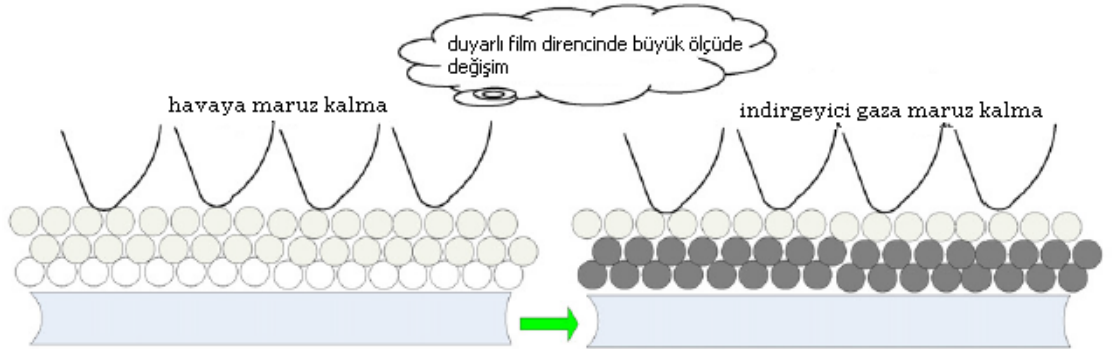
Şekil 4.26. “ö2” Numunesinin 500sccm O₂ gazı altında ilk durumuna gelmesi için gereken süresinin (recovery time) sıcaklığa karşı grafiği.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

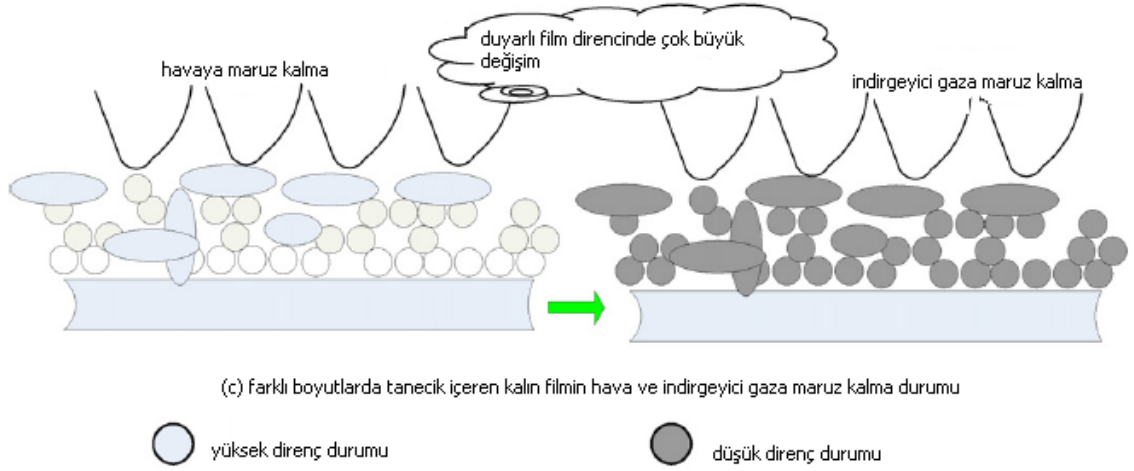
Grafiklerden de görüldüğü üzere 50°C den 225°C ye kadar değişen sıcaklık aralığında sıcaklığın artması ile InSe üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnO ince filminin O₂ gazına olan tepkisi, duyarlılığı ($((R_{gaz}-R_{hava})/R_{hava}) * 100$) her iki numunede de artmaktadır. Doymaya ulaşması için gereken süre “ö1” numunesinde 125°C’ye kadar artıp daha sonra azalmaktadır. Bununla beraber “ö2” numunesinde 125°C kadar doymaya ulaşması için gereken süre azalmakta ve 125°C’den sonra artmaktadır. Numuneler kıyaslandığında bu sürelerin benzerlik göstermemesi büyütme esnasında yapıya dâhil olan kirlilik atomlarına bağlanabilir. Gaz algılama işleminde sensörün gaza tepki vermesi için gazın sensörle kimyasal etkileşime girmesi gerekir. Yarıiletken kirlilik atomları birer katalizör görevi görerek gazın kimyasal olarak bağlanmasını hızlandırıp doymaya ulaşma süresini azaltıp arttırabilir.



(a) nano tanecik içeren kalın filmin hava ve indirgeyici gaza maruz kalma durumu



(b) nano tanecik içeren ince filmin hava ve indirgeyici gaza maruz kalma durumu



Şekil 5.1. “Zunxian Yang” ve arkadaşlarının ZnO filmlerinin tane boyutuna bağlı olarak algılamasındaki değişimi anlatmak için kullandıkları şekil

Numunelerin doyuma ulaşma süresi açısından benzerlik göstermemesi yüzey yapısına (morfolojisine) bağlanamaz çünkü yüzey yapıları, O_2 gazına olan tepki miktarını artırır veya azaltır. “Zunxian Yang” ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ZnO filmlerinin etanol gazını algılama özelliklerini incelediler (Şekil 5.1). Tane boyutunun değişimine göre ince ve kalın filmlerin algılamasının nasıl değiştiğine değinmişlerdir. İnce filmlerde tane boyutunun küçük olması sensörün gaza verdiği tepkiyi arttırırken kalın filmlerde tane boyutunun büyük olması sensörün gaza verdiği tepkiyi arttırdığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada da “ö1” numunesinin tane boyutunun “ö2” numunesinden daha küçük olduğu hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı O_2 gazına verdikleri tepkiler incelendiğinde de görüleceği gibi bütün sıcaklık değerlerinde “ö1” numunesinin O_2 gazına verdiği tepki “ö2” numunesinin verdiği tepkiden fazla olduğu açıkça görülmektedir. Bununla beraber sensörün eski haline dönmesi için gereken süre her iki numunede de benzer bir karakter göstermiştir.

KAYNAKLAR

- A.B. Bodade, A.M. Bende, G.N. Chaudhari, *Vacuum* 82 (2008) 588–593
- Atkins and Jones P.L., 1998 *Temel Kimya 1*, Oxford University, University of Northern Colorado, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Atkins and Jones P.L., 1998 *Temel Kimya 2*, Oxford University, University of Northern Colorado, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Auret, F.D., Nel, J.M., Hayes, M., Wu, L., Wesch, W., Wendler, E., 2005. Electrical characterizasyon of growth-induced defects in bulk grown ZnO. *Phys. Status Solidi. C* 1 , p.674.
- Brillson, L. J. 1993. *Contacts To Semiconductors*, Noyes Publications, New Jersey.
- Davide Barrecaa, Daniela Bekermannb, *Sensors and Actuators B* 149 (2010) 1–7
- Fahoume, M., Maghfoul, O., Aggour, M., Hartiti, B., Chraibi, F., Ennaoui, A., 2005. Growth and Characterization of ZnO thin films Preparedby Electrodeposition Technique. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90(2006), 1437- 1444.
- Fan Z.Y., Lu J.G., *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1-3.
- Fang-Tso Liu, Shiang-Fu Gao, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 40 (2009) 528–532
- Feynman R. P., *The Feynman Lectures on Physics*, Pearson Education, The Definitive Ed. Vol. 3 (2005) 1- 14.
- Hammond, C., 2001. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press, Second edition, 213 p, New York, USA.
- Kobayashi, A., Sankey, O.F., Voltz, S.M. and Dow, J.D. 1983b. Semiempirical Tightbinding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS and ZnO. *Physical Review B*, 28(2), 935-945.
- Krishnakumara T., Jayaprakashb R., Pinnac N., Donatod N., Bonavitae A., Micalie G., Nerie G.,* *Sensors and Actuators B* 143 (2009) 198–204
- Look, D.C., 2001. Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering*, B80, 383-387.
- Look, D.C., Reynolds, D.C., Hemskey, J.W., Jones, R.L. and Szelove, J.R., 1999. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 75(6), 811-813.
- Neamen, D. A., 1992, *Semiconductors Physics and Devices*, R. R. Donnelley & Sons Company, Sydney.
- Shan-Wei Fan, Arvind K. Srivastava, *Sensors and Actuators B* 144 (2010) 159–163
- Shishiyanu S. T., Lupan O. I., *Sens. Act. B Chem.* 107 (2005) 379- 386.
- Simon M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons (WIE), (1981) 560-572
- Skoog D. A., F, 1992. James Holler, Timoty A. Niemen. *Principles Of Instrumental Analysis*. 557–561
- Skoog W. H., 1991. *Analitik Kimya*.
- Theerapong Santhaveesuka, Duangmanee Wongratanaphisana, Supab Choopuna, *Sensors and Actuators B* 147 (2010) 502–507
- Tüzemen, S. Gür E. 2007. Principal issues in producin new ultraviolet light emitters based on transparent semiconductor zinc oxide. *Optical Materials*, 1-2.
- Tüzemen, S., Gür E., Yıldırım T., Xiong G., Williams R.T. 2006. An

- investigation of control mechanisms of the excitonic behavior in reactively sputtered ZnO on (0001) Al₂O₃. *Journal of Applied Physics*, 1.
- Tüzemen, S., Xiong, G., Wilkinson, J., Mischuck, B., Ucer, K. B., Williams, R. T., 2001. Production and Properties of p-n Junction in reactively Sputtered ZnO. *Physica B* 308-310 (2001) 1197-1200.
- Van de Walle, C. G., 2001. Defects analysis and engineering in ZnO. *Physica B*, 308-310, 899-903
- Yamazoe, N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sens. Actuat. B* 1991, 5, 7-19.
- Zunxian Yanga, Yun Huangb, Guonan Chena,, Zaiping Guoc, Shuying Chengb, Shizhen Huangc Ethanol gas sensor based on Al-doped ZnO nanomaterial with many gas diffusing channels. *Sensors and Actuators B* 140 (2009) 549–556

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Malatya’da doğdu. İlk ve orta öğretimini Malatya’da tamamlayan Ömer Çoban 2005 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesinin Fen Fakültesi Fizik bölümünü kazandı. 2006 yılında çiftanadal programı ile Atatürk Üniversitesinin Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Müh. Bölümünden ders almaya başladı. 2009 yılında fizik bölümünden mezun oldu ve aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bilim dalı Katıhal Fiziği Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. 15 Haziran 2011’de E.-E. Mühendisliğinden mezun oldu.