



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SILAR Yöntemiyle Üretilmiş CdO Filmlerin Hidrojen Gazı (H₂) Algılama
Özelliklerine Tavlama Sıcaklığının Etkisi**

EYYÜP DÖNMEZ

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
ARALIK-2016**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SILAR Yöntemiyle Üretilmiş CdO Filmlerin Hidrojen Gazı (H₂) Algılama
Özelliklerine Tavlama Sıcaklığının Etkisi**

EYYÜP DÖNMEZ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
ARALIK-2016

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SILAR YÖNTEMİYLE ÜRETİLMİŞ CdO FİMLERİN HİDROJEN GAZI
(H₂) ALGILAMA ÖZELLİKLERİNE TAVLAMA SICAKLIĞININ ETKİSİ**

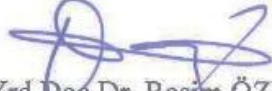
Eyyüp DÖNMEZ

FİZİKANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANSTEZİ

Doç. Dr. Bünyamin ŞAHİN danışmanlığında hazırlanan bu tez **30/12/2016** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Bünyamin ŞAHİN
Başkan


Yrd. Doç. Dr. Raşim ÖZDEMİR

Üye


Yrd. Doç. Dr. Güral AYDIN

Üye

Kod No:

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 11362

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

30.12.2016

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Eyyüp DÖNMEZ

ÖZET

SILAR Yöntemiyle Üretilmiş CdO Filmlerin Hidrojen Gazı (H₂) Algılama Özelliklerine Tavlama Sıcaklığının Etkisi

Bu Yüksek Lisans Tez çalışmasında 300 ve 400 °C sıcaklıklarda 1 saat süreyle tavllanmış katkısız kadmium oksit (CdO) ince filmler SILAR yöntemi kullanılarak cam altlıklar üzerine büyütülmüştür. Elde edilen bu CdO filmler üzerinde tavlama işleminin yüzeysel, yapısal, optik bant aralığı ve hidrojen (H₂) gazı algılamalarına etkileri test edilmiştir. Üretilen filmlerin yapılarında bulunan parçacıkların boyutlarının ve yüzeysel morfolojilerinin belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri, kristallenme kalitesinin tayini için X-ışını difraksiyonu (XRD), optik özellikler içinse Uv.Vis. absorbans ölçümleri yapılmıştır. SEM görüntülerine bakıldığında, üretilen filmlerin nano yapıda olduğu, tavlama sıcaklığı artarken parçacık boyutunda arttığı gözlenmiştir. X-Ray ölçüm sonuçlarından tavlama işlemi sonucunda daha yoğun şiddete sahip piklerin ortaya çıktığı görülmüştür UV-Vis optiksel soğurma spektrumundan hesaplanan bant aralığı(E_g) değerinin artan tavlama ile azaldığı görülmüştür. Numunelerin H₂ gazını algılama yüzdesi üç farklı ortam sıcaklığı değeri için ölçülmeye çalışılmış ve artan ortam sıcaklığı değerleri ile de H₂ algılama yüzdesinin arttığı belirlenmiştir.

2016, 55 Sayfa

Anahtar Kelime: SILAR, CdO, Tavlama Etkisi, H₂ Algılama

ABSTRACT

EFFECTS OF ANNEALING ON THE (H₂) SENSING PROPERTIES OF CdO FILMS GROWN BY THE SILAR METHOD

In this master thesis, cadmium oxide (CdO) films have been deposited on quartz substrates by using SILAR method. Heat treatment procedure under air condition was achieved at the temperatures of 300 and 400 °C, for 1h. The impacts of heat treatment temperature on the morphology, crystallographic structure, optical band gap and hydrogen (H₂) sensing properties of the films were investigated. The produced CdO films were characterized via Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray diffraction (XRD) analyses, and optical absorption spectra. The sizes of the grains were calculated with the SEM images of the deposited films which are composed of nanostructured morphology. The results showed that the size of the grains increase with increasing heat treatment temperature. The X-ray diffraction results showed that the intensities of main peaks increased after the heat treatment. Optical band gap values (E_g) of the films decreased with increasing heat treatment temperature. The H₂ sensing percentages of the films were determined for three different temperature conditions and the results exhibited that H₂ sensing percentage increases with increasing temperature.

2016, 55 Pages

Keywords: SILAR, CdO, Annealing Effects, H₂ Sensing

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında, tezimin tamamlanmasında beni yönlendiren, görüş, düşünce, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen saygı değer hocam sayın Doç. Dr. Bünyamin ŞAHİN'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi düzenleme aşamasında destekleriyle yanımda olan saygı değer çalışma arkadaşlarım Ertan ANİK, Hasan SARIGÜL ve Tuncay DİLSİZOĞLU'na,

Tez yazma aşamasında çalışmalarına izin veren desteklerini esirgemeyen, öğrenim görmekte olduğum Elazığ Zülfü Ağar Polis Meslek Eğitim Merkezi'nde görevli olan saygı değer sınıf komiserlerim Başpolis Ömer KORKMAZ ve Dursun ERKOVAN'a sonsuz teşekkürler.

Hayatımın her aşamasında bana maddi, manevi destek olan sevgili aileme ve düşünceleri, destekleri ile her aşamada yanımda olan sevgili nişanlım Esra ŞİRİN, abim Av. Mehmet Sedat ŞİRİN ve nişanlımın ailesine sonsuz teşekkürler.

Tez çalışmamın gerçekleşmesinde sağladıkları maddi kaynaklarından dolayı Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (Proje No: 11362) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	7
3.1. Materyal.....	7
3.1.1. Kristal Yapılar	7
3.1.2. Miller İndisi	8
3.1.3. Katılarda Kristal Yapılar	9
3.1.4. Yarıiletkenler ve Özellikleri.....	10
3.1.4.1. Saf Yarıiletkenler	12
3.1.4.2. Katkılı Yarıiletkenler	14
3.1.5. Yarıiletkenlerde Band Geçişleri.....	18
3.1.5.1. Doğrudan Band Geçişleri	18
3.1.5.2. Dolaylı Band Geçişleri	18
3.1.6. Kadmiyum Oksit (CdO) ve Özellikleri	19
3.1.7. Yarıiletken İnce Film Büyütme Yöntemleri	20
3.1.8. Aşamalı İyonik Katmanlı Adsorpsiyon ve Reaksiyon (SILAR) Yöntemi..	23
3.1.9. SILAR Yönteminde İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler.....	25
3.1.9.1. Çözelti Konsantrasyonu	25
3.1.9.2. Çözeltinin PH Değeri	25
3.1.9.3. Döngü Sayısı	26
3.1.10. Kristalografik Yapı Analizi.....	26
3.1.10.1. X – Işını Kırınım (XRD) Yöntemleri	26
3.1.10.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	27
3.1.10.3. Ultraviole-Görünür Bölge Spektrometresi (UV-vis)	28
3.1.10.4. Gaz Sensörleri.....	29
3.2. Yöntem	32
3.2.1. Altlık Malzeme Temizliği	32
3.2.2. Çözeltinin Hazırlanması	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	34
4.1. 300 °C’de Tavllanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Analizleri	34

4.1.1. 300 °C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri	34
4.1.2. 300 °C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri	36
4.1.3. 300 °C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri	37
4.1.4. 300 °C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Gaz Algılama Ölçümleri ...	38
4.2. 400 °C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Analizleri	41
4.2.1. 400 °C’deTavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri.	41
4.2.2. 400 °C’deTavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri	42
4.2.3. 400 °C’deTavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri.....	44
4.2.4. 400 °C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filminin Gaz Algılama Ölçümleri	45
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	55



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	(a) basit örgü ve (b) onun birim hücresi.....	8
Şekil 3.2.	Bazı önemli doğrultu ve düzlemlerin miller indisleri.....	9
Şekil 3.3.	Katılarda atomların diziliş biçimleri.(a) kristal (b)amorf (c)polikristal.....	10
Şekil 3.4.	Katı cisimlerin bant teorisine göre elektriksel iletkenliklerinin değerlendirilmesi.....	11
Şekil 3.5.	Asal yarıiletkenin farklı sıcaklıklardaki iletim ve valans bandı a) $T=0$ K b) $T > 0$ K	13
Şekil 3.6.	Elmas tipli kristal örgü.....	14
Şekil 3.7.	Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi: T = 0, b) $T > 0$	14
Şekil 3.8.	Arsenik (As) katkılı n-tipi silikon (Si) kristalinin şematik olarak kovalent bağ örgüsü.....	15
Şekil 3.9	Enerji bant yapısı üzerine donör katkının etkisi.....	16
Şekil 3.10.	Galyum (Ga) katkılı p-tipi silikon (Si) kristalinin şematik olarak kovalent bağ örgüsü.....	16
Şekil 3.11.	Enerji bant yapısı üzerine akseptör katkısının etkisi.....	17
Şekil 3.12.	(a) n-tipi, (b) p-tipi Katkılı yarıiletkenlerde fermi enerji düzeyleri.....	18
Şekil 3.13.	Yarıiletkenlerde a) doğrudan band geçişleri b) dolaylı band geçişleri.....	19
Şekil 3.14.	CdO bileşiği görüntüsü.....	20
Şekil 3.15.	Temel büyütme işlemleri a) adacık tipi b) tabaka tipi ve c) karışık tip...	23
Şekil 3.16.	SILAR yönteminin şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.17.	X-ışını Difraktometresi (PhilipsX'pert Pro, Cu $K\alpha$, $\lambda=1.540056 \text{ \AA}$).....	27
Şekil 3.18.	Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Jeol marka JSM-5500LV model numunelerin yüzey analizinde kullanılan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	28
Şekil 3.19.	UV-Vis Spectrophotometer.....	29
Şekil 3.20.	Sensör algılama şeması.....	29
Şekil 3.21.	Kimyasal sensörlerin bileşenlerinin temsili gösterimi.....	31
Şekil 3.22.	Kimyasal sensörlerde kullanılan bazı dönüştürücü tipleri: (a) kapasitif, (b)kalorimetrik, (c) ve (e) kütle duyar ve (d) rezistif.....	32
Şekil 3.23.	CdO üretimi için kullanılan SILAR deney düzeneği.....	33
Şekil 4.1.	300 OC`de tavllanmış katkısız CdO ince filmin SEM görüntüsü (1000 büyütme).....	35
Şekil 4.2.	300 OC`de tavllanmış katkısız CdO ince filmin SEM görüntüsü (5000 büyütme).....	35
Şekil 4.3.	300 OC tavllanmış katkısız CdO ince filmlerin XRD deseni.....	36
Şekil 4.4.	300 °C`de tavllanmış katkısız CdO ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ grafikleri.....	37
Şekil 4.5.	300 °C`de tavllanmış katkısız CdO ince filminin 100°C ortam sıcaklığındaki algılama-zaman grafiği.....	39
Şekil 4.6.	300 °C`de tavllanmış katkısız CdO ince filminin 150°C ortam sıcaklığındaki algılama-zaman grafiği.....	39
Şekil 4.7.	300 °C`de tavllanmış katkısız CdO ince filminin 200°C ortam sıcaklığındaki algılama-zaman grafiği.....	40
Şekil 4.8.	300 °C`de tavllanmış katkısız CdO ince filminin 200°C ortam sıcaklığındaki algılama-zaman grafiği.....	41
Şekil 4.9.	400 °C`de tavllanmış katkısız CdO ince filmin SEM görüntüsü (1000	42

	büyütme).....	
Şekil 4.10.	400 °C`de tavlanmış katkısız CdO ince filmin SEM görüntüsü (5000 büyütmeye).....	42
Şekil 4.11.	400 °C tavlanmış katkısız CdO ince filmlerin XRD deseni.....	43
Şekil 4.12.	300 ve 400 °C`de tavlanmış katkısız CdO ince filmlerin XRD desenleri..	44
Şekil 4.13.	400 °C`de tavlanmış katkısız CdO ince filminin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği.....	45
Şekil 4.14.	400 °C`de tavlanmış katkısız CdO ince filminin 100°C ortam sıcaklığındaki algılama-zaman grafiği.....	46
Şekil 4.15.	400 °C`de tavlanmış katkısız CdO ince filminin 150°C ortam sıcaklığındaki algılama-zaman grafiği.....	46
Şekil 4.16.	400 °C`de tavlanmış katkısız CdO ince filminin 200°C ortam sıcaklığındaki algılama-zaman grafiği.....	47
Şekil 4.17.	400 °C`de tavlanmış katkısız CdO ince filmin ortam sıcaklığının 200 °C`deki algılama-zaman tekrarlanabilirlik grafiği.....	48
Şekil 4.18.	300 ve 400 °C`de tavlanmış katkısız CdO ince filmlerin ortam sıcaklığına bağlı olarak gaz algılama grafiği.....	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4. 1.	300 ve 400 oC`de tavlanmış katkısız CdO ince filmlerin çizelgesi.....	44
Çizelge 4.2.	300 ve 400 oC`de tavlanmış katkısız CdO ince filmlerin ortam sıcaklığına bağlı olarak gaz algılama çizelgesi.....	49



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

CdO	:Kadmium Oksit
Ge	:Germenyum
Si	:Silisyum

KISALTMALAR

CHEMFET	:Kimyasal Hassas Alan Etkili Transistörler
ICDD	:Uluslararası Difraksiyon Data Merkezi
IDT	:İnter-Dijital Dönüştürücüler
PVD	:Fiziksel Buhar Depolama
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	:Aşamalı İyonik Katmanlı Adsorpsiyon ve Reaksiyon
TCO	:Saydam İletken Oksit
UV-vis	:Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometresi
XRD	:X-ışını Kırınımı

1. GİRİŞ

Katılar günlük hayatımızda önemli yere sahiptirler. Özellikle katılarda metal oksit malzemeler gelişen teknolojiye önemli ölçüde kullanılmaktadırlar. Günümüzde teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici unsurlarından birini hala yarıiletken teknolojisi oluşturmaktadır. Yarıiletkenler gelişen teknoloji ile insanların kullandıkları elektronik cihazlarda, bilgisayar ürünlerinde, haberleşme sistemlerinde, çoğu elektronik aracın yapısında ayrıca güneş pillerinde ve entegre devrelerinde önemli bir kullanım alanına sahiptirler.

Gelişen teknoloji ile hayatımızda ince film içerikli yarıiletken malzemelere daha çok ihtiyaç duyulmaktadır. Buna bağlı olarak kullanım alanları da artmaktadır. Elektronik ve optoelektronik endüstrisinin ana unsurlarını da bu yapılar oluşturmaktadır. İnce film yapılar ayrıca medikal, askeri ve daha birçok amaç için kullanılan sensörlerin de temelini oluşturmaktadırlar.

Yarıiletken ince filmler üç ana yöntemle elde edilmektedir. Bunlar tekkatlı epitaksiyel (homoepitaksiyel) filmler, çok katlı epitaksiyel (heteroepitaksiyel) filmler ve polikristal filmlerdir. Homoepitaksiyel ve heteroepitaksiyel filmler ileri teknolojiye kullanımı ile elde edilen yüksek maliyetli yarıiletken filmlerdir. Bilimsel araştırmalarda daha düşük maliyet ile daha verimli ince filmler üretmek esas alınmaktadır. Bu yüzden bilimsel çalışmalarda daha düşük maliyetle ve pratik olarak elde edilen polikristal filmler tercih edilmektedir. Bu tür ince filmler büyük yüzeyli metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerine büyütülebilen; elektrik ve optik özelliklerinden dolayı güneş pili, yarıiletken foto-detektörler gibi birçok uygulama alanı olan yarıiletken malzemelerdir.

Bu gelişen teknolojiye çok çabuk ayak uyduran ve oldukça verimli olarak kullanılan yarıiletken malzemelerden olan kadmiyum oksit (CdO) ince film oluşturularak ne derecede verimli olabileceği incelenmiştir. Bu tip malzemelere özellikle optoelektronik alanında ihtiyaç duyulmaktadır. Her geçen gün yeni malzemeler üretme ve inceleme çalışmalarına daha fazla ağırlık verilmektedir. Bunun nedeni mevcut malzemelerin artık daha yüksek performans gerektiren cihazlar için yetersiz kalmasıdır. Bu nedenle elde edilen CdO filmlerinin özellikleri tavlama yolu ile iyileştirilmeye çalışılmıştır.

Son yıllarda CdO yarıiletken bileşiği, güneş pillerinde, transparan elektrotlarda, fototransistörlerde, fotodiyotlarda, gaz sensörlerinde, fotovoltaiik ve optoelektronik

devrelerde, sıvı kristal göstergelerde, IR dedektörlerde, yansıma yapmayan kaplamalarda kullanılmaktadır (Jayakrishan ve ark., 2003; Zhao ve ark., 2002; Lokhande ve ark., 2001; Ashrafi ve ark., 2002; Ferro ve ark., 2001).

CdO yarıiletken filmler gelişmiş elektro-optik özellikleri nedeni ile (saydam iletken oksit filmler) TCO'lar da teknoloji alanında kullanımı yaygınlaşan yarıiletken filmler arasına girmektedirler. TCO'ların optoelektronik aygıtların fabrikasyonundaki önemi nedeni ile son yıllardaki kullanımları daha da yaygınlaşmaktadır. CdO yapı 1907' de ilk bulunan TCO'lar arasına girmesine rağmen Cd'nin zehirli olması ve CdO'nun dar bant aralığında olması sebebiyle çok fazla tercih edilmemiştir.

Kadmiyum oksit (CdO) yarıiletken bileşiği periyodik tablonun II. grup elementlerinden olan Cd ve VI. grup elementlerinden olan O'den oluşan II-VI grup bileşiğidir. CdO yarıiletken filmi n-tipi yarıiletken olup 2,2-2,8 eV arasında yasak enerji aralığına sahiptir. Diğer TCO'lar ile karşılaştırıldığında CdO'nun yasak enerji aralığı daha dardır ve beş ila on kat daha yüksek elektron mobilitesine sahiptir. Yüksek elektriksel iletkenliğe ve görünür bölgede yüksek optiksel geçirgenliğe sahiptir. Bu yüksek elektriksel iletkenliğe ve taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olması, doğasında var olan stokiometrik olmama özelliğine bağlıdır. Mobilitesi $64 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, öz direnci $4,87 \times 10^{-4} \text{ ohm-cm}$ 'dir (Li,2001; Ma ve ark., 2003).

CdO ince filmler birçok yöntem ile üretilmektedir. Bunlardan bazılarını püskürtme, kimyasal buhar depolama, iyon ekme, sol-jel, atomik tabaka büyütme ve kimyasal depolama yöntemi olarak sayılabiliriz. Biz yapmış olduğumuz bu çalışmada CdO ince filmlerini SILAR yöntemi ile ürettik. SILAR yöntemi ince film üretme teknikleri arasında daha kolay ve ucuz maliyetli olan bir yöntemdir. SILAR yönteminin, oldukça basit yapıda olması, gerekli tertibat yönünden daha ekonomik olması, üretim işleminde müdahale için elverişli yapıda olması, ince film üretimi için vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması ve üretim işleminin adım adım takip edilebilmesi nedeni ile diğer metotlara göre çok daha avantajlıdır. Ayrıca bu metot n-tipive p-tipi katkılama da izin verir.

Bu tezin amacı, son yıllarda üzerinde araştırmacıların sıklıkla durduğu, literatürde farklı alanlardaki uygulamalarına yönelik birçok çalışmalara bolca rastlandığı, popüler metal oksitlerden olan CdO ince film yapıları SILAR yöntemi aracılığıyla büyütme. Daha sonra bu yapıların morfolojisi, optik ve yapısal özellikleri ile hidrojen gazı (H_2)

algılama hassasiyetleri üzerine tavlama sıcaklığının etkilerini araştırmaktır. SILAR yöntemiyle büyütölüp farklı sıcaklıklarda tavlanan CdO yapıların hidrojen gazını algılaması üzerine herhangi bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu çalışma ile literatürdeki bu boşluğun doldurulması hedeflenmektedir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bodade ve ark. (2007), polimerize karmaşık metot yardımıyla farklı molaritede CdO katkılı TiO₂ tabanlı ve ZnO ile kontak halinde katmanlı hidrojen sülfid gaz sensör yapıları hazırlayarak, bu yapıların gaz algılama karakteristiğini rapor ettiler. ZnO:TiO₂ sensör yapılı malzemelerin elektriksel direnç tepkisini farklı çalışma sıcaklıklarında ve farklı gaz konsantrasyonlarında araştırdılar. %10 kadmiyum katkılı ZnO:TiO₂ sensör yapısının H₂S gazına karşı en verimli tepki değerini gösterdiğini buldular.

Salunkhe ve ark. (2008), basit, pahalı olmayan kimyasal banyo depolama metodu ile kadmiyum oksit ince filmi sentezlediler ve onların sıvı petrogaz (LPG) sensörü uygulamasını rapor ettiler. CdO filmlerin yapısal ve yüzeysel özelliklerinin LPG algılama hassasiyeti ile ilişkisini araştırdılar. Filmlerin yapısal ve yüzeysel özelliklerini sırasıyla x-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize ettiler. CdO filmlerin yüksek oranda (111) ve (200) kübik kristal yapısında yönelimli olduğunu söylediler. 0.15 M Cd⁺² başlangıç çözeltisi kullanılarak üretilen kadmiyum oksit filmin 698 K de maksimum tepki gösterdiğini belirtmişlerdir.

Gupta ve ark. (2009), darbeli lazer tekniği ile quartz altlıklar üzerine titanyum (Ti) katkılı CdO ince filmlerini ürettir. Altlık sıcaklığının malzemenin optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine etkisini araştırdılar. X-ışını kırınımından CdO ince filmlerinin polikristal formda ve kübik yapıda olduğunu buldular. CdO yapılı filmler düşük sıcaklıkta üretildiğinde (111) ve (200) yönelimlerinin her ikisi de görülürken yüksek sıcaklıkta (200) tercihli yöneliminin ağırlıkta olduğunu tespit ettiler. Altlık sıcaklığı artıkça enerji aralığının arttığını gözlemlemişlerdir. Ortalama tane boyutu 300, 450, 600°C sıcaklıklar için için sırası ile 14, 15.1, 20.1 nm olarak ölçülmüştür.

Khan ve ark. (2010), kimyasal püskürtme yöntemi ile 300 °C altlık sıcaklığında cam yüzeylere katkısız ve Al katkılı CdO nano kristal ince filmleri büyütmişlerdir. Filmlerin 18-32 nm tane boyutlu yüksek kristal özellikte olduğunu söylemişlerdir. Çalışmalarında Al katkısı filmlerin optik geçirgenliğini büyük ölçüde artırmıştır. CdO'nin 2,49 eV'luk enerji aralığı değerinin artan Al katkısı ile azaldığını bulmuşlardır. Tanecik büyüklüklerinin sistematik olmayan bir şekilde değiştiğini, kristalografik eksenlere ve katkı konsantrasyonuna sıkı bir şekilde bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Shaalana ve ark.(2010), silisyum altlık üzerine termal buharlaştırma yöntemiyle kalay depoladıktan sonra bu numuneleri 900°C'ye kadar ısıtılmasına tabi tutmuşlardır. Bu işlem sonucunda elde edilen yapıların kalay oksit (SnO) ve kalay dioksit (SnO₂) mikro/nano tellerden oluştuğunu XRD ve SEM analizlerinden tespit etmişlerdir. Gaz algılama çalışmaları ile elde edilen bu sensör yapılarının NO₂ gaz sensörü olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Kamble ve ark. (2011), kimyasal banyo yöntemi aracılığıyla ürettikleri CdO ince filmlerinin etanol gazını algılama özelliklerini araştırmışlardır. Üretilen 4 farklı numune için kalınlıklar sırasıyla 0.10, 0.40, 0.82 ve 1.01 µm olarak ölçülmüştür. Film kalınlığının yapısal ve morfolojik etkilerini incelemişler ve kalınlığa bağlı etanol algılama özelliğini belirlemeye çalışmışlardır. Elde edilen bulgularda 0.82 µm kalınlıktaki filmin en iyi algılama değerini sergilediğini rapor etmişlerdir.

Dakhel (2011), vakum buharlaştırma tekniği ile Si ve cam altlıklar üzerine Ce katkılı farklı Cd oranlarında CdO ince filmleri üretmişlerdir. Ce katkısının CdO filmlerinin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri üzerine etkileri sistematik bir şekilde çalışılmıştır. X-ışınımı kırınımı ile bazı Ce⁺⁴ iyonlarının Cd⁺² iyonlarının yerine yerleştiklerini ve CdO içinde Ce'nin çözünürlüğünün çok sınırlı olduğunu gözlemlemiştir. Katkı oranının artması ile CdO filmlerinin band aralığının azaldığını ancak bu azalmanın lineer olarak gerçekleşmediğini bulmuştur. Aynı şekilde katkılama bağlı olarak iletkenlik ve mobilitenin de arttığını tespit etmişlerdir.

Kamble ve ark. (2011), kimyasal banyo yöntemi aracılığıyla 1 ve iki boyutta yapılarda olan CdO ince filmler üreterek bunların etanol gazı algılama özelliklerini araştırmışlardır. Yapının büyütülmesi esnasında organik katkı malzemelerinden Triton X-100 ü çözeltiye ekleyerek daha düzenli bir form oluşturmaya çalışmışlardır. Değişen Triton X-100 oranlarına bağlı olarak farklı kalınlıkta filmler oluşmuştur. Elde edilen sonuçlarda 2 boyutlu yapıların algılama özelliklerinin daha yüksek olduğu ve ayrıca Triton X-100 katkısı ile dahada arttığını hesaplamışlardır.

Raj ve ark. (2012), basit kimyasal döndürme yöntemiyle hekzagonal formda CdO yapılar elde ederek bu yapıların karbon monoksit (CO) algılama özelliklerini incelemişlerdir. Bu numunelerin bir kısmını daha sonra 300 °C de tavlایarak kalınlıktaki değişimin algılamaya etkisine bakmışlardır. Tavlanmış numunenin tavlınmamışa göre daha yüksek algılama değerine sahip olduğunu ve aynı zamanda

algılamanın artan ortam sıcaklığı ile de orantılı olarak arttığını bulmuşlardır. Ancak ortam sıcaklığının 300 °C'nin üzerine çıktığı durumlarda algılamada azalmanın başladığını kaydetmişlerdir.

Sahin ve ark. (2013), kimyasal banyo yöntemi ile $(\text{Cd}(\text{OH})_2)$ filmler üreterek sırasıyla 150, 300 ve 450 °C sıcaklıklarda tavlایarak, tavlama sıcaklığının yapısal ve optiksel özelliklere etkisini incelemişlerdir. Elde edilen bulgularda 150 °C de tavllanmış numunenin $(\text{Cd}(\text{OH})_2)$ formda, 300 ve 450 °C de tavlanan numunenin ise CdO yapıda olduğunu tespit etmişlerdir. Artan tavlama sıcaklığı ile tane boyutunun arttığını ve bant aralığının 2.74 ten 2.32 eV ye doğru azaldığını hesaplamışlardır. Bu durumu da tavlamaya bağlı olarak yapıdaki su moleküllerinin uzaklaşarak filmin daha ince hale gelmiş olmasına bağlamışlardır.

Nwanya ve ark.(2015), SILAR yöntemi aracılığı ile nanokompozit formda ZnO-CdO filmlerini elde etmişlerdir. Daha sonra bu yapıların sıvı petro gaz (LPG) değerinin 750 ppm olduğu durumda değişen Zn ve Cd konsantrasyonuna bağlı algılama sonuçlarını hesaplamışlardır. Sonuç olarak Zn ve Cd oranlarının eşit olduğu film için tepki süresinin maksimum değere ulaştığını tespit etmişlerdir. Bu sürenin minimum değerini de 5:1 (Zn:Cd) oranı için gözlemlemişlerdir.

Rajesh ve ark. (2015), kimyasal solüsyon bazlı büyütme yöntemi aracılığı ile kalay katkılı CdO filmler büyütürerek bu filmlerin karbondioksit (CO_2) gazını algılama yeteneğini incelemişlerdir. Kalay katkı oranlarını da %1 ile %5 aralığında belirlemişlerdir. Katkısız CdO için kristal boyutu 51 iken bu değer %5 katkılı numune için 21 olarak hesaplanmıştır. Öte yandan artan katkı oranına bağlı olarak algılamanın da arttığını ve tepki süresinin de kısaldığını belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kristal Yapılar

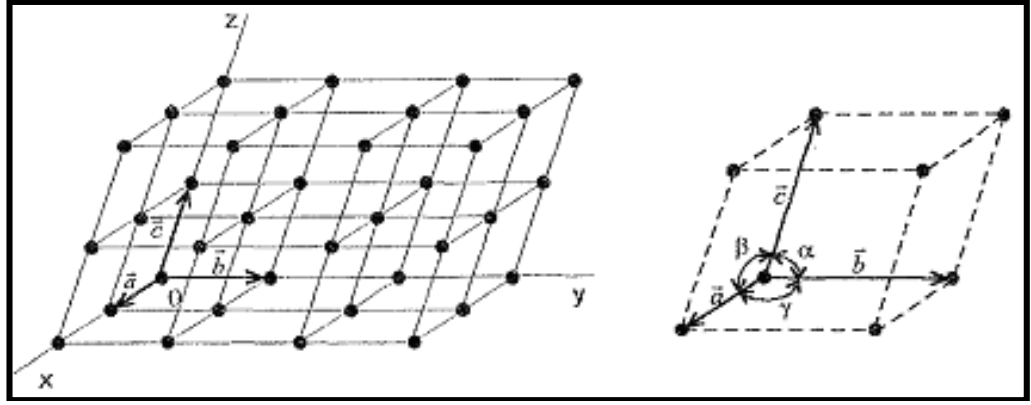
Malzemelerin yapısal özellikleri ve mikro yapıları atomların dizilme şekillerine göre değişiklik göstermektedirler. Diziliş şekillerine göre amorf, moleküler ve kristal yapı olmak üzere üç başlıkta toplanmaktadır.

Amorf yapılar malzemeyi oluşturan atomların düzensiz bir şekilde dizilmeleri ile oluşurlar. Sıvılar, gazlar ve katı maddelerden cam, amorf yapıya sahip maddelerdir. Kuvvetli bağlarla bağlanmış atomlardan oluşan moleküller, birbirleri ile zayıf bağlarla bağlanarak bir arada bulunuyorsa bu tür yapılara da moleküler yapı denir. Kristal yapı yada kristal kafes, maddeyi oluşturan atomların üç boyutlu olarak geometrik bir düzende dizilmeleri sonucu oluşur. Bütün metaller kristal yapılara sahiptirler. Metallerin yanı sıra bazı seramikler ve bazı polimerlerde kristal yapıya sahiptirler.

Atomların ortaya çıkardığı düzeni bir nokta ile gösterecek olursak, üç boyutta oluşan kristal, noktalardan yapılmış bir kafes gibi düşünülebilir. Bu kafese örgüdenir. Örgüde alınan bir noktadan çıkan üç boyutta, $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vektörlerinin kristaliçerisinde belirlediği hacme birim örgü hücresi denir. Kristalin düzenli içyapısı, kristal örgüsü adı ile tanımlanır. Kristal örgüsü uzaysal ağ gibi gösterilir ve bu ağın düğümlerinde atomlar veya iyonlar yerleşmektedirler ve

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad (1.1)$$

vektörleri ile belirlenmektedir. Buradaki $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vektörleri temel yer değiştirme vektörleridir. Aynı zamanda moleküler yer değiştirme periyotlarıdır. M, n, p ise tam sayıları oluşturmaktadır. Düğümlerdeki atomların paralel yer değiştirme yöntemi ile oluşan yapılara yer değiştirme örgüsü veya Bravais örgüsü denir. $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vektörleriyle kurulan en küçük paralelkenar prizma, kristal örgüsünün birim hücresi olarak tanımlanır (Kittel, 1996).



Şekil 3.1. (a) Basit örgü ve (b) onun birim hücresi (Caferov, 1998).

Birim hücreyi karakterize etmek için altı parametre gereklidir: hücrenin üç kenarının uzunluğu a , b , c ve onların arasındaki açılar α, β, γ (Şekil 3.1.b). $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 'nin değerleri örgü parametreleri olarak tanımlanır. Örgüyü oluşturan tüm birim hücrelerin hacmi ve biçimi aynıdır. Biçimlerine göre, birim hücreleri yedi tipe veya simetri sistemine ayrılırlar: Kübik, tetragonal, hekzagonal, trigonal (veya rombohedral), rombik (veya ortorombik), monoklinik ve triklinik.

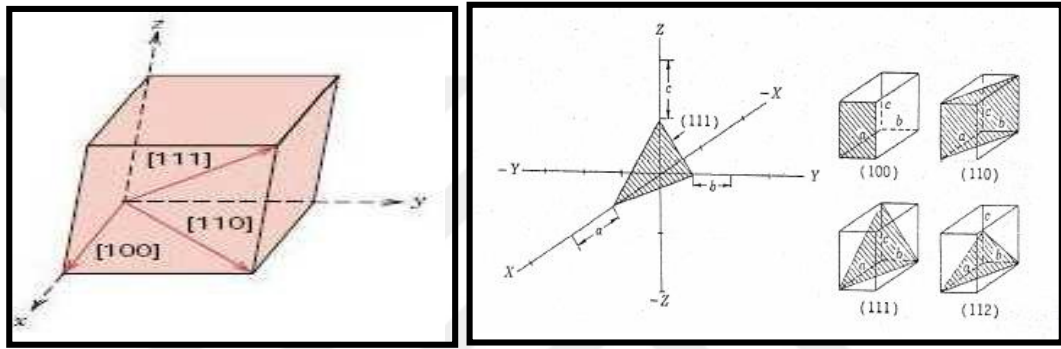
Katıların kristal örgüsünün yapısı örgü parametrelerinin ve açılarının belirlenmesi, X-ışınları, elektron ışınları ve nötron ışınlarının kırınımı yöntemleriyle araştırılmaktadır (Caferov, 1998).

3.1.2. Miller İndisi

Kristal içerisinde atomların oluşturdukları örgülerin yüzeyleri ve düzlemleri belirlenirken herhangi bir başlangıç noktasına ihtiyaç duyulmadan bunları belirlemek mümkündür. Bu gösterim şekli Miller tarafından bulunmuştur ve bu gösterime miller indisi denilmektedir. Bir düzlemin Miller indislerini bulabilmek için, öncelikle düzlemin birim hücre eksenleri ile kesişme noktaları bulunur; sonra bu noktalara ait uzaklığın birim hücrenin koordinatlarına oranı belirlenir ve bu oranın tersi alınır, bulunan tam sayıların hepsi en küçük tam sayılar olacak şekilde indirgenir. Sonuçta bulunan sayılar ortak bir parantez içerisinde toplanır.

Oluşturulan kristaller içerisindeki doğrultuları ve düzlemleri göstermek için bazı özel gösterim şekilleri kullanılmaktadır. Başlangıç noktasından herhangi bir uzaklıktaki

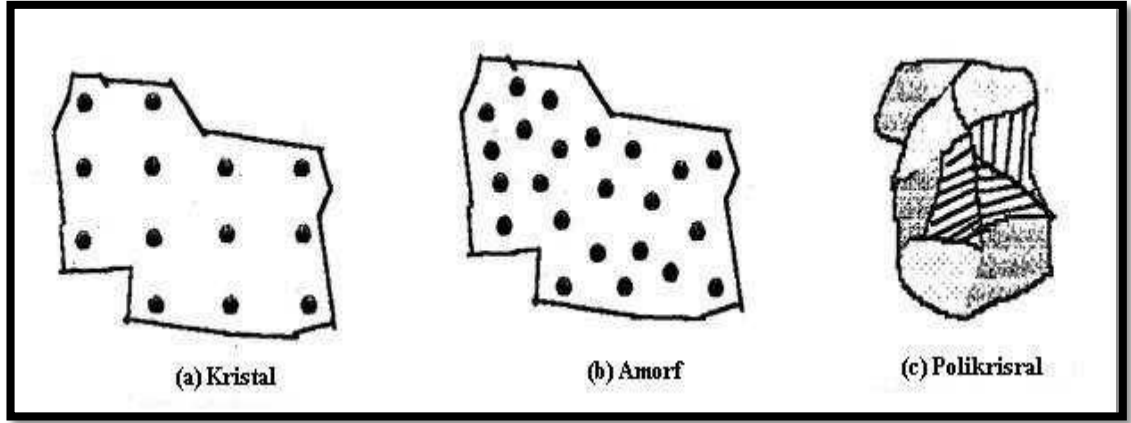
klm noktasını ele alacak olursak, [] köşeli parantez içerisine rakamları yazarsak [klm] bu kristalimizin içerisindeki noktaların doğrultusunu göstermektedir. Bu gösterim şekli kristal içerisindeki noktaların kolay gösterim şekillerindendir. Bu gösterimde en küçük tam sayılar kullanılmalıdır. Örnek olarak gösterecek olursak [200] ve [111] gibi. Kristaldeki simetri dolayısı ile kristal içindeki pek çok doğrultu birbirine özdeştir. Böyle özdeş doğrultuların takımı da $\langle hkl \rangle$ şeklinde bir parantez ile gösterilir. Bir örnek vermemiz gerekirse, kübik birim hücrenin kenarları $\langle 100 \rangle$ şeklinde gösterilebilir (Tosun, 2008).



Şekil 3. 2. Bazı önemli doğrultu ve düzlemlerin miller indisleri.

3.1.3. Katılarda Kristal Yapılar

Katılar atomik düzene, bağlanma enerjilerine, kristal yapısının özelliklerine ve fiziksel kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma kristal yapılar, amorf ve polikristal olmak üzere üç şekildedir. Amorf yapılar bir kristaldeki atomların uzun veya kısa mesafede atomik düzenin olmadığı yapılardır. Bu yapılara aynı zamanda kristal olmayan yapılar da denilmektedir. Amorf katılar, homojen ve izotropiktirler. Bu yapılara örnek verecek olursak cam gibi malzemeler verilebilir. Amorf yapıların belirli bir erime sıcaklıkları yoktur. Bunun nedeni ise atomlar arasında kuvvetli bir çekim kuvveti yoktur. Katı malzemeler ısıtıldıkları zaman öncelikli olarak atomlar arasındaki zayıf bağlar kopar, sonrasında malzeme yavaş yavaş yumuşar. Kristallerin özellikleri doğrultu ile değişmektedirler yani anizotropiktirler. Örneğin bir katıya basınç uygulanırsa atomlar arasındaki mesafe yönlemlerle değişmektedir.



Şekil 3.3. Katılarda atomların diziliş biçimleri. (a) Kristal (b) Amorf (c) Polikristal.

Şekil 3.2.'a da görüldüğü gibi atomlar periyodik bir düzen şeklinde sıralanmıştır. Bu tür yapılara kristal yapılar denilmektedir. Şekil 3.2'b de ise amorf yapılar görülmektedir. Amorf yapılarda atomlar belirli bir düzende yerleşmezler. Şekil 3.2.c'de ise polikristal yapılar görülmektedir. Böyle yapılarda farklı atomik düzenler bulunmaktadır. Bu atomik düzenler birkaç santimetreden birkaç angstrom'a kadar uzanabilmektedir.

3.1.4. Yarıiletkenler ve Özellikleri

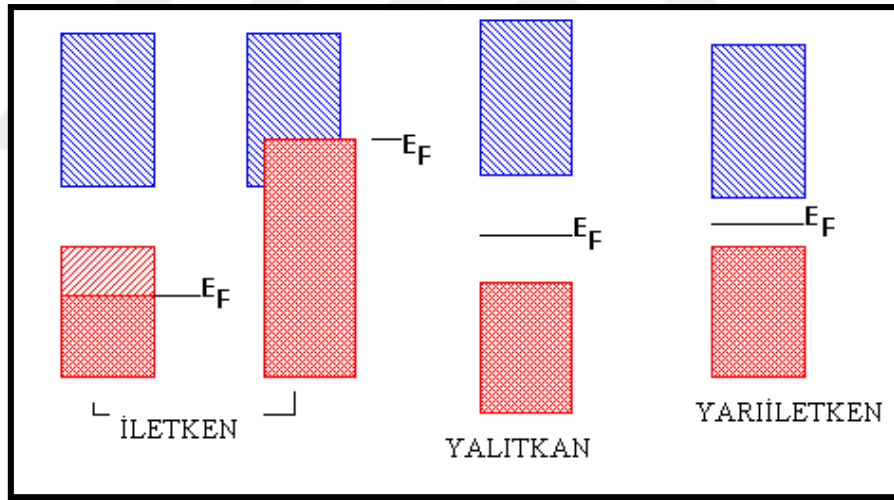
Elektriksel iletkenlikleri metaller ile yalıtkanlar arasında olan malzemelere yarıiletken malzemeler olarak bilinmektedir. Sıfır (0) kelvinde yani mutlak sıcaklıkta yarıiletken malzemeler yalıtkan hale geçer. Yarıiletken malzemelere elektriksel gerilim uygulandığında ise yarıiletken malzemeler iletken hale gelir. Bu gerilim uygulandığında valans elektronları serbest hale geçerek iletken olur. Dışarıdan uygulanan elektriksel gerilim kaldırıldığı zaman ise tekrardan bu malzemeler yalıtkan hale geçer.

Yarıiletkenler küçük bir etki ile fiziksel özellikleri değiştirilebilmektedir. Yarıiletkenlere sıcaklık uygulandığında, valans bandındaki elektronlar yeteri kadar ısı enerjisi kazanarak iletim bandındaki elektronları uyarır. Valans bandında holler ve iletim bandında serbest elektronlar oluşur. Her iki serbest taşıyıcı da akıma katkı getirir ve serbest elektron ve hollerin sayısı sıcaklıkla orantılıdır (Kelvey, 1996).

Yarıiletkenler bileşik yarıiletkenler ve elemental yarıiletkenler olmak üzere iki şekilde incelenmektedir. Periyodik tabloda elemental yarıiletkenler IV.grupta bulunmaktadır. Bunlar ise Si ve Ge gibi yarıiletken malzemelerdir. Elemental

yarıiletkenler saf yarıiletkenler olarak da bilinmektedir. Bileşik yarıiletkenler periyodik tabloda iki farklı grupta bulunan elementlerin birleşmesi ile oluşmaktadır. Bu gruplar II ve VI grup elementleridir. Örnek verecek olursak Cu ve O birleşmesi ile CuO, Cd ve O birleşmesi ile CdO bileşik yarıiletkenlere örnek verilebilir.

Yarıiletkenler saflık derecelerine göre iki sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar ise has yarıiletkenler ve katkılı yarıiletkenlerdir. Has yarıiletkenler kirlilik atomlarını ve kusurları içermeyen yarıiletkenlerdir. Katkılı yarıiletkenler ise kirlilik atomları olarak da bilinen katkı atomlarının birleşmesi ile oluşmaktadır. Katkı elementlerinin cinsine ve miktarına bağlı olarak yarıiletkenlerin fiziksel özellikleri değişmektedir. Katkı elementine göre çoğunluk yük taşıyıcıları iletim bandındaki elektronlarla yada hollerle sağlanır. Katkılı yarıiletkenler kendi aralarında ikiye ayrılmaktadır. Bunlar n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerdir. Has yarıiletken içerisine 5. grup elementi katkılандığında n-tipi, 3. grup elementi katkılандığında ise p-tipi yarıiletken elde edilir.



Şekil 3. 4. Katı cisimlerin bant teorisine göre elektriksel iletkenliklerinin değerlendirilmesi (Atalay, 1994).

Şekil 3.4’de görüldüğü gibi malzemelerin elektriksel iletkenliklerini belirleyen en önemli faktör valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki mesafedir. Valans bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan aralığa yasak enerji aralığı adı verilir. Bu aralıkta elektronların enerji açısından bulunmaları mümkün değildir. Şekilden anlaşılacağı üzere iletken malzemelerde iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki mesafe sıfırdır. Yani

valans bandı ile iletkenlik bandı üst üste binmiştir. Yalıtkanlarda ise yasak enerji aralığı oldukça geniş olup, elektron yeterli enerji kazanarak valans bandından iletkenlik bandına geçiş yapamaz.

Yarıiletkenlerin en önemli özelliği sıcaklık ve yabancı madde yoğunluğu arttıkça elektriksel öz direncinin azalmasıdır. İletkenlerde ise bu durum tam tersidir. Sıcaklığın artması ile iletkenlik yarıiletken malzemelerde artarken iletken malzemelerde sıcaklığın artması ile azalmaktadır. Yarıiletkenlerle iletkenler arasındaki en belirgin fark budur. Yarıiletkenler mutlak sıfır sıcaklığına ulaştıklarında birer yalıtkan gibi davranmaktadır.

Yarıiletken teknolojisi gelecek için önem vaat eden teknolojilerdendir. Günümüzde kullandığımız birçok alanda kolaylık sağlayacak ve kaliteyi artıracaktır. Örneğin otomobil teknolojisinde, panel, telefon ve trafik aydınlatmalarında ayrıca diyot teknolojisinde oldukça önem vaat etmektedir. Bunların dışında yarıiletken algılama sistemlerinde, yangınlarda gaz analizinde, sağlık alanında hızlı ve doğru sıcaklık ölçümünde de kullanılmaktadır. Ayrıca askeri alanda, hedef belirleme ve gece görüş sistemleri gibi pek çok kullanım alanı da bulunmaktadır (Dikiçi, 2013).

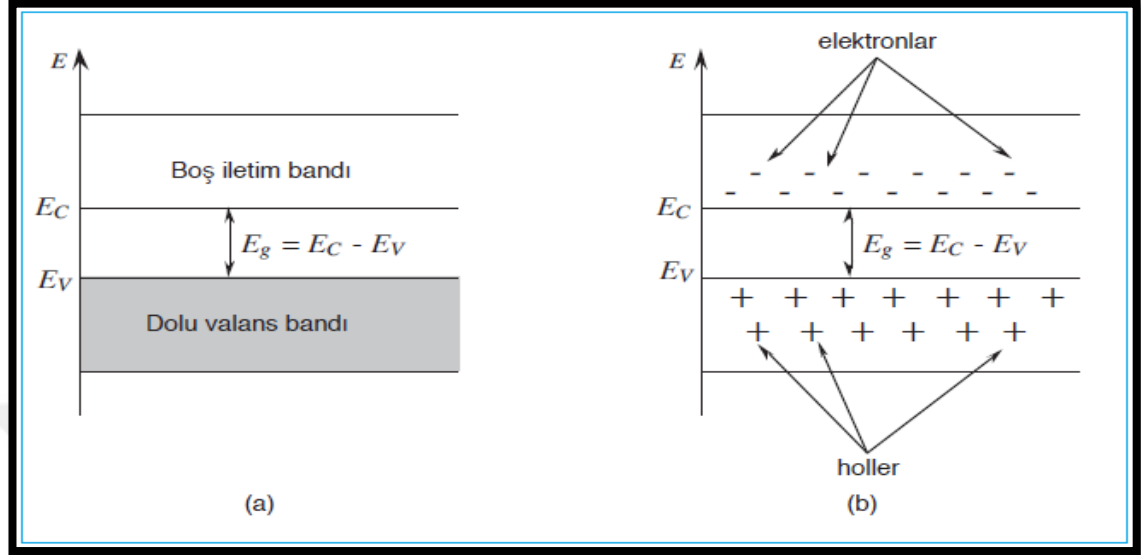
3.1.4.1. Saf Yarıiletkenler

Katkısız yarıiletkenler doğal halde iken içerisinde kimyasal ve kristalografik kusurlar içermeyen yarıiletkenlerdir. Saf yarıiletkenler silisyum (Si) ve germanyum (Ge) örnek verilebilir.

Saf yarıiletkenlerde mutlak sıfır sıcaklığında valans bandları tamamen dolu, iletkenlik bandları ise tamamen boştur. Bu durum bize yarıiletkenlerin mutlak sıfır sıcaklığında elektriksel iletkenlik bakımından yalıtkan olduğunu göstermektedir. Yarıiletkenlerin ısıtılması ile enerji kazanan değerlik elektronları yasak enerji aralığını aşarak iletkenlik bandına geçerler. Buna bağlı olarak yarıiletken malzeme uyarılarak iletken duruma geçer. Yarıiletken malzemeye elektrik alan uygulanması ve ışık düşürülmesi de aynı etkiyi yapar ve iletken hale geçerler.

Saf yarıiletkenlerde valans bandındaki elektronlar herhangi bir uyarılma ile bir elektron iletken bandına geçer ise valans bandında bir boşluk oluşturur. Bu boşluğa hol adı verilir. Böylece valans bandındaki bu holler iletkenlik bandındaki elektronlara eşlik

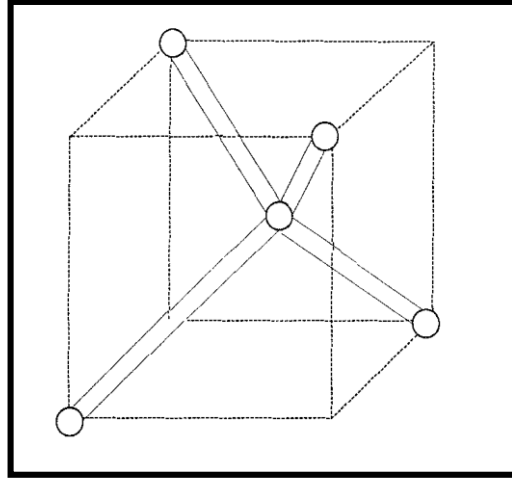
eder. Böylece valans bandında bulunan holler iletkenlik bandındaki elektronlara eşit olur. Bu olay Şekil 3.5`de şemasal olarak gösterilmiştir.



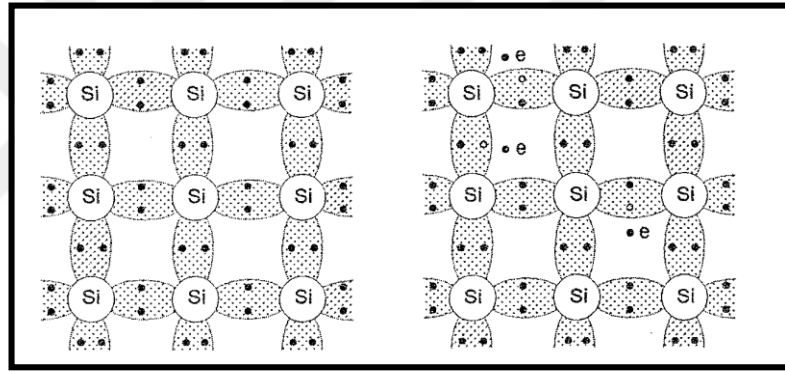
Şekil 3.5. Asıl yarıiletkenin farklı sıcaklıklardaki iletim ve valans bandı a) $T=0$ K b) $T > 0$ K (Zor, 1998)

Saf yarıiletkenler içerisinde fiziksel özelliği iyi bilinen ve bu nedenle de en fazla kullanılan saf yarıiletkenler; germanyum, selenyum, silikon ve tellür kristalleridir. Bunlar içerisinde Si`u ele alacak olursak silisyum atomu periyodik tabloda dördüncü grupta yer almaktadır. Silisyum atomunun dış kabuğunda dört serbest elektronu vardır. Yarıiletken silisyum atomu yapı olarak elmas kristalin yapısına benzemektedir. Silisyum atomunun kristal örgüsü kübik yapıdadır. Bu yarıiletkenin her silisyum atomu dört valans elektronu komşu atomlarla kovalent bağ yapar. Silisyumun her kovalent bağında iki elektron bulunmaktadır (Dikiçi, 2013).

Saf yarıiletken malzemelerde iletkenliğe katkı atomlarının etkisi ihmal edilebilir. Mutlak sıfırda saf yarıiletkenlerin serbest yük taşıyıcıları bulunmamaktadır. Valans bandındaki elektronlar tam doldurulmuştur ve iletim bandında serbest elektronlar yoktur. Sıcaklığın artışı ile yarıiletkenlerde bulunan valans bağların sayısı artar ve buna bağlı olarak serbest elektronların ve deşiklerin konsantrasyonu artar.



Şekil 3.6. Elmas tipli kristal örgü (Caferov, 1998).



Şekil 3.7. Silisyum örgüsünde atomlar arası bağların gösterimi: T = 0, b) T > 0 (Caferov, 1998)

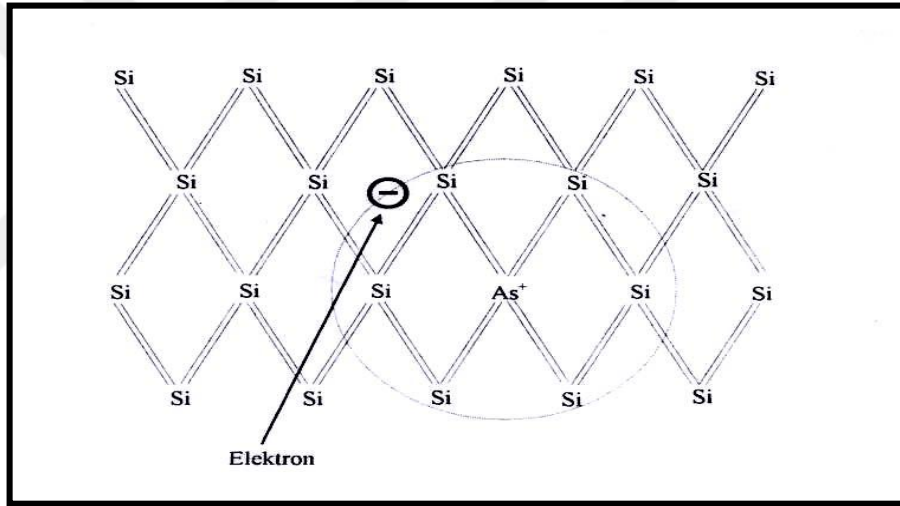
3.1.4.2. Katkılı Yarıiletkenler

Saf yarıiletkenlerin doğadan sağlanması çok güçtür. Bu nedenle yarıiletken devre elemanlarının hazırlanmasında katkı yarıiletkenler çok fazla kullanılmaktadır. Saf yarıiletkenler içerisine katkı malzemeleri katkılanarak elektriksel iletkenlikleri artmaktadır. Malzeme içerisine giren her yabancı atom, malzemenin kendi doğal enerji bant yapısının içinde, kendisine özgü safsızlık enerji düzeylerinin oluşmasına yol açar.

Saf yarıiletkenlere katkı atomları olarak bilinen özel kirlilik atomları belirli miktarda kristal içerisine kontrollü bir şekilde ilave edilmesi ile katkı yarıiletkenler elde edilmektedir. Yapılan bu işlemde sonra yarıiletkenlerin fiziksel özellikleri yapılan

katkı elementinin cinsine ve miktarına bağı olarak değişim gösterebilmektedir. Yarıiletken kristal yapılara katkılanan safsızlık atomları ya verici (donör) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak görev yaparlar. Yarıiletken malzemelere katkılama yapılması sonucunda yarıiletkenler n-tipi yada p-tipi olmak üzere ikiye ayrılır. Saf yarıiletken içerisinde 5. grup elementi katkıldığında n-tipi, 3. grup elementi katkıldığında p-tipi yarıiletken elde edilir.

Yarıiletken kristal malzemeler içerisinde donör atomları katkılanırsa, kristal içerisinde çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olmaktadır. Çoğunluk taşıyıcılarının elektronlarla sağlandığı yarıiletkenlere N-tipi yarıiletkenler denilmektedir. Periyodik tabloda IV. grup elementlerinden olan Si ve Ge içerisinde V. grup elementleri katkılanırsa n-tipi yarıiletkenler elde edilir. Bu durum şekil 3.8’de gösterilmiştir.

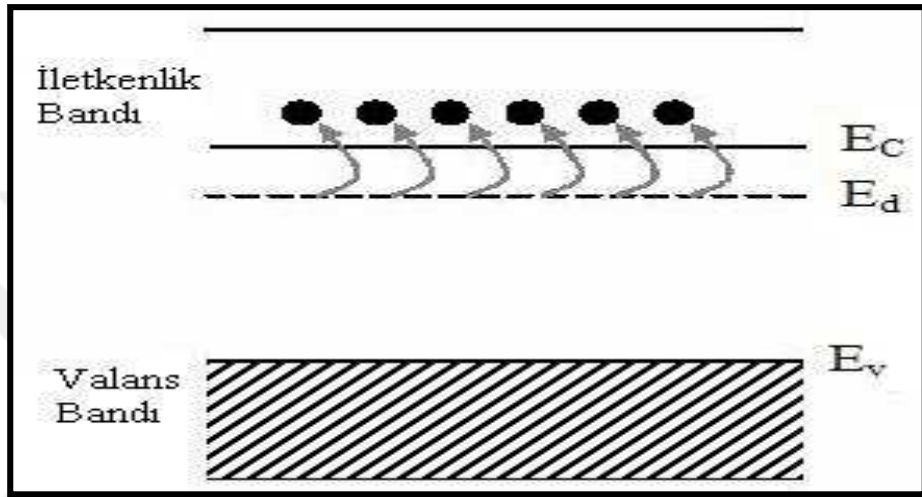


Şekil 3.8. Arsenik (As) katkılı n-tipi silikon (Si) kristalinin şematik olarak kovalent bağ örgüsü (Tosun, 2008).

Saf bir silikon kristalinin içerisinde periyodik tabloda V. grup elementleri katkıldığında, bu V. grup elementlerinin beş elektronundan dördü komşu olduğu silikon atomları ile kovalent bağ yaparlar. Geriye kalan beşinci elektron çok zayıf bir bağ ile bağı olduğundan çok kolaylıkla iletkenlik bandına geçecektir. Böylelikle buradaki beşinci elektron çoğunluk taşıyıcısı olacaktır.

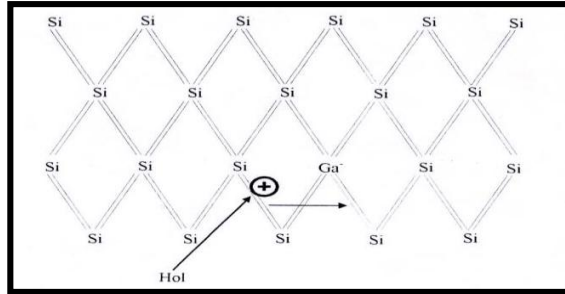
N-tipi yarıiletken malzemelerde bulunan donör atomlarının iyonlaştırılması sonucunda donör enerji seviyesinden iletim bandına geçen elektronlara karşılık valans

bandında holler oluşmaz. Burada donör yoğunluğuna bağlı olarak n-tipi yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu boşluk yoğunluğuna göre daha büyük olacağından dolayı elektronların elektriksel iletkenliğe katkısı daha fazla olacaktır. Bu nedenden dolayı, n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları elektronlar, azınlık taşıyıcıları ise boşluklar olacaktır. Donör enerji seviyeleri yasak enerji aralığında yer almaktadır ve iletim bandının aşağısında bulunmaktadır. Bu durum şekil 3.9`de gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Enerji bant yapısı üzerine Donör katkının etkisi.

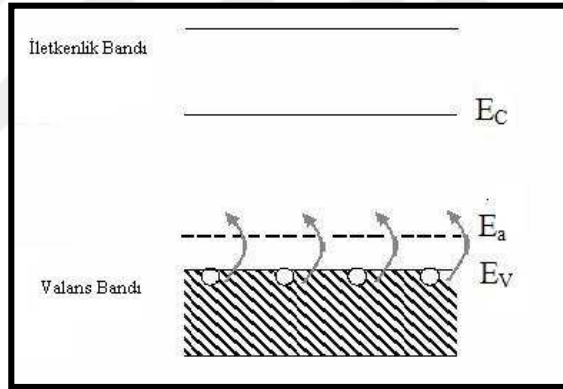
Yarıiletken kristal malzemeler içersine donör atomları katkılanırsa, kristal içersinde çoğunluk taşıyıcıları boşluklar (holler) olmaktadır. Çoğunluk taşıyıcılarının holler tarafından sağlandığı yarıiletkenlere P-tipi yarıiletkenler denilmektedir. Periyodik tabloda IV. grup elementlerinden olan Si ve Ge içersine III. grup elementleri katkılanırsa p-tipi yarıiletkenler elde edilir. Bu durum şekil 3.10`da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Galyum (Ga) katkılı p-tipi silikon (Si) kristalinin şematik olarak kovalent bağ örgüsü (Tosun, 2008).

Saf bir silikon kristalinin içersine periyodik tabloda III. grup elementleri katkılandığında, bu III. grup elementlerinin üç elektrona sahipken saf silikon atomları 4 elektrona sahiptir. III. grup elementlerinin elektronları silisyum atomu elektronları ile üçlü kovalent bağ yaparlar. Böylelikle silisyum kristali içersinde bir boşluk oluşur. Bu oluşan boşluğu başka bir bağdan kopan elektron doldurur. Bu durumda boşluk elektronun yerine geçer. Böylece boşluk kristal içersinde hareket edecektir. Bu oluşan boşluğa karşılık olarak iletkenlik bandında bir elektron çıkmaz.

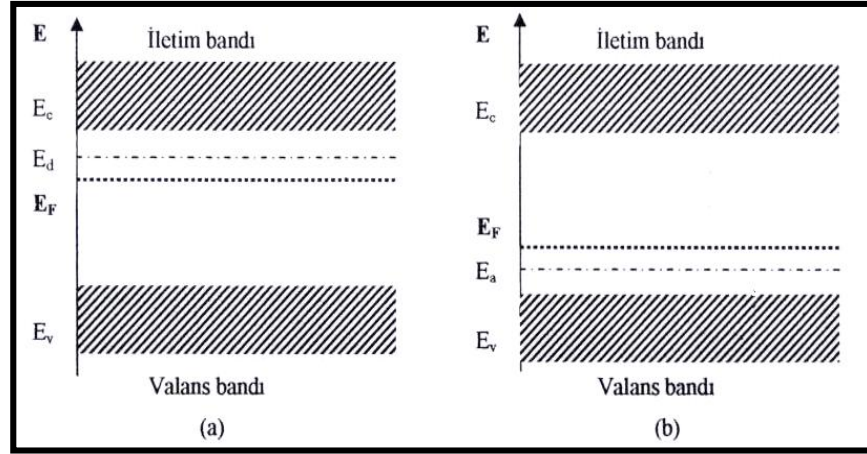
Üçüncü grup elementleri silisyum kristali içersine katkılandığında buradan bir elektron almıştır. Bu durumda üçüncü grup elementleri alıcı (akseptör) atomları olarak tanımlanır. Bu atomların bulundukları enerji seviyesine akseptör enerji seviyeleri denilmektedir. Bu enerji seviyesi yasak enerji aralığında yer almaktadır ve valans bandının üst kısmına yakın bölgede bulunmaktadır. Bu durum şekil 3.11`de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Enerji bant yapısı üzerine akseptör katkısının etkisi.

donör atomları arasındaki en büyük fark; akseptör atomları elektron alarak, donörler ise elektron vererek iyonlaşmaktadır.

Yeteri kadar ısıdır enerjisi verildiğinde valans bandındaki elektronlar iletim bandına geçerek valans bandında boşluklar oluşur. Bu boşlukların sayısı iletkenlik bandındaki elektronların sayısından fazla olur. Katkılı yarıiletkenlerde fermi enerji seviyesi n-tipi yarıiletkenlerde iletkenlik bandına, p-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandına yakındır. Bu durum şekil 3.12`de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. (a) n-tipi, (b) p-tipi katkılı yarıiletkenlerde fermi enerji düzeyleri (Tosun, 2008).

3.1.5. Yarıiletkenlerde Band Geçişleri

Yarıiletkenlerde band geçişleri doğrudan band ve dolaylı band geçişleri olmak üzere iki şekilde görülmektedir. Yarıiletken malzemelerde bu geçişler valans bandından iletkenlik bandına elektronların geçiş durumlarına göre oluşmaktadır.

3.1.5.1. Doğrudan Band Geçişleri

Yarıiletken malzemelerde doğrudan band geçişleri iletkenlik bandının en alt noktası ile valans bandının en yüksek noktasında $\vec{k}$ değerinde oluşur. Yarıiletken kristal içerisinde doğrudan band geçişi olayında bir foton kristal tarafından soğurulur ve böylece kristal içerisinde bir elektron ve bir boşluk oluşur. Doğrudan band geçişi $\vec{k}$ değerinde önemli bir değişikliğe yol açmaz. Bunun nedeni ise kristal içerisindeki soğrulan fotonun dalga boyu küçüktür. Doğrudan band geçişlerinde eşik frekansı ω_g enerji aralığını $E_g = \hbar\omega_g$ ile belirtilmektedir.

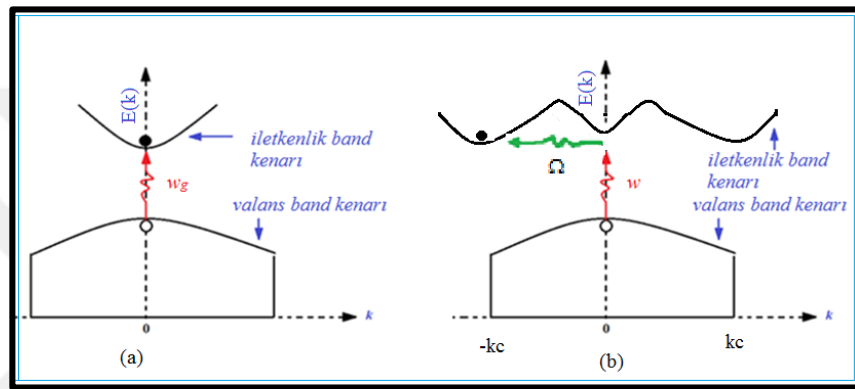
3.1.5.2. Dolaylı Band Geçişleri

Dolaylı band geçişinde minimum enerji aralığı hesabı, aralarında büyük bir $\vec{k}_c$ dalga vektörü farkı olan elektron ve boşluk durumlarını içerir. Burada minimum enerji

aralığında doğrudan bir foton geçişi, dalga vektörü korunumu koşuluyla sağlanamaz, çünkü bu enerji aralığında foton momentumu çok küçüktür. Ancak, bu olayda dalga vektörü $\vec{K}$ ve frekansı Ω olan bir fonon oluşturulmuşsa, korunum yasalarına göre

$$\vec{k}(\text{foton}) = \vec{k}_c + \vec{K} \approx 0 \quad \hbar\omega = E_g + \hbar\Omega \quad (3.1)$$

olmalıdır. Fonon enerjisi $\hbar\Omega$ genellikle E_g band aralığından çok küçük olmalıdır(Kittel, 1986).



Şekil 3.13. Yarıiletkenlerde a) Doğrudan band beçişleri b) Dolaylı band geçişleri

3.1.6. Kadmiyum Oksit (CdO) ve Özellikleri

Kadmiyum oksit (CdO) yarıiletken ince filmler II. grup elementi olan Cd ve IV. grup elementi olan O birleştirilmesi ile oluşmaktadır. Yarıiletken teknolojisinde periyodik tabloda II. ve IV. grup elementlerinin birleştirilmesi ile oluşturulan yarıiletkenler daha çok kullanılmaktadır.

CdO yarıiletken ince filmlerin öz dirençleri yaklaşık olarak $3.4 \times 10^{-3} \text{ W.cm}$ 'dir(Dakhel, 2009). Yasak enerji aralığı ise yaklaşık olarak 2.5eV'tur(Galicia, 2000). Bazı literatür çalışmalarında CdO yarıiletken ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının 2.2-2.7 eV arasında değiştiği gözlenmiştir (Choi, 1996). CdO Yarıiletken ince filmleri dar bant aralıklarından dolayı saydam iletken oksitler (SiO) arasında az ilgi görmüşlerdir. CdO yarıiletken ince filmlerinin mobilitesi yüksektir ($m = 130 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$) (Cruz, 2005). Mobilitelerinin yüksek olması demek yarıiletken malzemenin

iletkenliğinin yüksek olması demektir. CdO yarıiletken ince filmlerinin bu özelliğinden dolayı son zamanlarda sık kullanılmaya başlanmıştır.

CdO bileşiği renksiz amorf toz veya kırmızı renkli kristal formunda olup doğada genellikle kendiliğinden oluşmayan, sentezlenmesi gereken bir katıdır. n-tipi bir yarıiletken olan kadmiyum oksidin kristal formu yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdadır. Doğada kadmiyum cevheri genellikle çinko cevheri ile birlikte bulunduğu için çinko ile ortak üretimi yapılır. Kadmiyum katısı elde edildikten sonra buhar formu oksijenle reaksiyona sokularak oksitlenmesi sağlanır (Bayansal, 2009).



Şekil 3.14. CdO bileşiği görüntüsü.

Elektriksel ve optiksel özellikleri sayesinde CdO yarıiletken ince filmleri teknolojik alanda umut vaat edici olmuştur. Örnek olarak güneş pillerinde, gaz sensörlerin de, foto diyorlar ve uygulamalarında kullanılmaktadır(Saha, 2007; Gupta, 2008). Bunların dışında saydam elektrotlar (Benko, 1986), sıvı kristal göstergeler, IR detektörleri, anti yansıtıcı kaplamalar (Chu, 2003) sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır.

3.1.7. Yarıiletken İnce Film Büyütme Yöntemleri

Günümüzde kullanılan teknolojinin temelini yarıiletken ince filmler oluşturmaktadır. Bu ince filmlerin üretimi için kullanılan teknikler iki ana başlık altında incelenmektedir. Bunlardan birincisi fiziksel teknikler, ikincisi ise kimyasal tekniklerdir.

Altlık olarak katı bir malzeme üzerine malzemenin temel özelliklerinin ölçülmesinde hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da

elektrokimyasal reaksiyonlarla ince film şeklinde katı bir malzeme elde edilebilir. İnce film depolama yöntemleri iki ana başlığa ayrılabilir:

1. Gaz halde katkılama
2. Sıvı / çözelti halde katkılama

İnce film büyötmek için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

1. Kimyasal Banyo
2. Aşamalı İyonik Katmanlı Adsorpsiyon ve Reaksiyon
3. Vakum Buharlaşma
4. Kimyasal Püskürtme
5. Kimyasal Buhar
6. Elektrostatik Sprey Destekli Buhar
7. Daldırma Tekniğı
8. Fiziksel Buhar Büyötmme
9. Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme ve
10. SOL-JEL Yöntemi

İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddenin toz halindeki özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar başlar. Değışik ortam koşullarında; ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri üzerinde durulmaya başlanmıştır.

İnce film katkılama işlemi üç ana aşamadan oluşmaktadır;

- a. Uygun atomik, moleküler ya da iyonik türlerin üretimi
- b. Bunların alt tabakaya geçişini sağlayacak bir ortam,
- c. Alt tabaka üzerine yoğunlaştırma hem doğrudan hem de kimyasal, elektrokimyasal reaksiyonlarla bir katı katkılanması ile yapılabilir.

İnce filmin oluşumu çekirdek büyötmme yöntemlerinin yer almasıyla olur. Genel olarak basamak basamak çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla büyötmme işlemlerinin ortaya çıkarma işlemleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Alt tabaka ile etkileşecek olan bir çeşit madde hız bileşenlerini alt tabakada normale düşürürler (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak alt tabaka yüzeyinde soğurulurlar.

2. Soğurulmuş malzemeler başlangıçta alt tabaka ile ısısal dengede değildirler ve alt tabakanın yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Böylece düzenlenim daha büyük kümeleri oluşturur.
3. Kümeler ya da çekirdek olarak isimlendirilen düzenlenim termodinamik olarak kararlı değildir ve katkılama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet katkılama parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme ile yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yapıyorsa, kümenin büyüklüğü artmaya baslar. Belli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme termodinamik olarak kararlı olmaya baslar ve çekirdek sınırlarına ulaşıldığı söylenir. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş, kritik-büyüklüklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandırılır.
4. Kritik çekirdek, bir çekirdek doyurma yoğunluğuna ulaşınca kadar sayısı kadar büyüklüğü bakımından da büyür. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü; türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısısal difüzyon, sıcaklık ve alt yapının kimyasal doğası gibi parametrelere bağlıdır. Bir çekirdek hem alt tabaka yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi alt tabakaya dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyür. Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme oranı dik olarak büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılır.
5. Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi “topluluk” olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitelerini iyileştirir. Örnek olarak alt tabaka sıcaklığını artırarak bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.
6. Daha büyük adalar kaplanmamış alt tabakaların delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyür. Bu evredeki filmlerin yapısı tümüyle sürekli film deliklerinin ve kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tiplerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişir. Büyütme işlemi çekirdeğin bir istatistiksel üretimine dayandırılarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ağ yapısının oluşturulması ve sürekli bir film vermesi içinbunun en sonunda doldurulması olarak özetlenebilir.

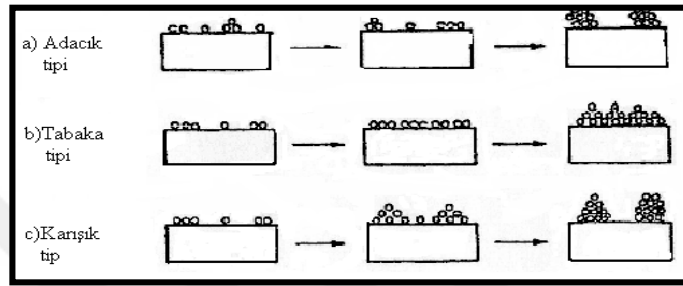
Katkılanmanın ve alt tabakanın yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak;

a. adacık tipi

b. tabaka tipi

c. karışık tip

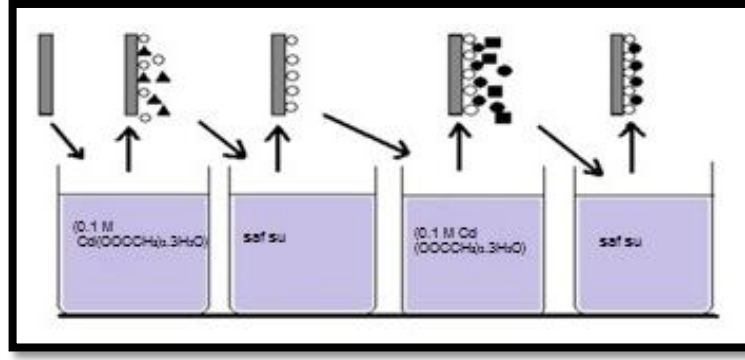
üç kısımda toplanabilir. Bu evreler Şekil 3.15.' de gösterilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada oluşumunu meydana getirerek oluşur.(Akaltun, 2006).



Şekil 3.15. Temel büyütme işlemleri a) adacık tipi, b) tabaka tipi ve c) karışık tip (Akaltun, 2006).

3.1.8. Aşamalı İyonik Katmanlı Adsorpsiyon ve Reaksiyon (SILAR) Yöntemi

Yarıiletken ince film üretme tekniklerinden biriside SILAR yöntemidir.SILAR, taban malzeme-çözelti ara yüzeyindeki ardışık reaksiyonları içeren sulu çözelti tekniğidir. Yarıiletken ince filmlerin, sulu çözelti içerisine altlık malzemenin belirli bir sıra ve süre içerisinde batırılarak altlık üzerine çökmesi ile oluşmasını sağlayan bir yöntemdir. SILAR yöntemi ucuz, basit, ve geniş ölçekte çökeltme yapmak için kullanılmada elverişlidir. Altlık malzeme için üretilecek olan yarıiletken filmler oda sıcaklığında da elde edilebildiği için yalıtkan, metal, yarıiletken ve sıcaklığa duyarlı polyester malzemelerde kullanılabilir. Düşük sıcaklıklarda da üretilebildiği için altlık üzerinde oksidasyon ve korozyonda olmayacaktır. SILAR yöntemi ile iyi bir yarıiletken ince film üretmek için dikkat edilmesi gereken kurallar vardır. Bu kurallar; öncüllerin konsantrasyonu, karışık iyonları, öncül çözeltilerin pH'ı ve yüzeye tutunma, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını iyi bir şekilde ayarlamaktır.



Şekil 3.16. SILAR sisteminin şematik gösterimi.

İyi bir yarıiletken ince film üretme tekniklerinden biri olan SILAR yönteminin birçok avantajı vardır. Bu avantajlardan bazıları;

1. Filmi, herhangi bir elementin herhangi bir oranında katkılanmak için, sadece onu katyonik çözeltinin bazı formlarına katmak yeterlidir ve bu oldukça kolay bir yoldur.
2. Basit ve ucuz bir yöntem olmakla beraber hiçbir şekilde vakum ortamına gerek yoktur. Bu durum tekniğin endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlamaktadır.
3. Çökeltme oranı ve filmin kalınlığı, çökeltme döngüsünü ve sıcaklıkları değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir.
4. Oda sıcaklığında üretilen filmler daha sağlıklı malzemeler üzerine büyütülebilir.
5. Yüksek enerjili tekniklerden farklı olarak çökeltilen malzemelerin materyal için zararlı olabilecek kadar ısınmalara yol açmaz.
6. Altlık malzeme, boyutlar ve yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur. Bundan başka diğerlerine göre ucuz, basit ve geniş alanda çökeltme yapmak için kullanışlıdır.
7. Cam beherler içerisinde üretilabilmektedir. Başlangıç malzemeleri olarak çoğunlukla kolay elde edilebilir ve ucuz malzemelerdir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı değişik birçok altlık malzeme kullanılabilir. Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir, en iyi yönelim ve tanecik yapısı elde edilebilir (Pathan, 2004).

3.1.9. SILAR Yönteminde İnce Film Büyümesine Etki Eden Parametreler

SILAR yöntemi ile üretilen yarıiletken ince filmlere etki eden birçok parametre vardır. Bu parametreler çözeltilerin konsantrasyonları (molarite), pH değerleri, çözelti sıcaklığı, SILAR döngü sayısı ve daldırma, çalkalama süresi şeklinde ifade edilebilir (Özakın, 2010).

3.1.9.1. Çözelti Konsantrasyonu

Çözelti konsantrasyonu SILAR yönteminin en önemli parametrelerinden biridir. Kullanılacak olan anyonik ve katyonik çözeltilerin uygun konsantrasyonda hazırlanması gerekmektedir. Eğer konsantrasyonu uygun hazırlanmaz ise üretilen ince filmler istenilen kalitede olmaz. Bunun sonucu olarak üretilen filmlerin kristal yapıda değil de amorf yapıda olmasına sebep olabilir. Çözeltinin konsantrasyonu arttıkça iyonların da konsantrasyonu artacaktır. Oluşan filmler daha kararlı olacağından dolayı dışarıdan girmeye çalışacak olan yabancı atomlar bu karlı yapıya girmeleri çok da kolay olmayacaktır. Çözeltilerin konsantrasyonları arttıkça tanecikler arasındaki mesafe azalacağından çözeltinin öz direnci de buna bağlı olarak azalacaktır. Bu durumda daha kaliteli ince filmler oluşturulabilir. Konsantrasyonun fazla olması demek oluşan filmlerin tortular halinde altlık üzerinde büyümesi ve kristal yapılar yerine amorf yapılar oluşmasına sebep vermektedir.

3.1.9.2. Çözeltinin PH Değeri

Çözeltilerde pH değeri çözeltinin asitlik bazlık değerini ifade etmektedir. Çözelti içerisindeki hidrojen atomunun eksi logaritması olarak da bilinir. Çözeltinin pH değerliğinin iyi ayarlanması sonucunda üretilen ince filmlerin kalitesinin arttığını yapmış olduğumuz deneyler neticesinde gözlemledik. Çözeltinin pH değeri uygun değerde olmadığında oluşan filmlerin kalitesi daha düşük ve çökelmelerin altlık üzerinde değil kullanılan beherler tabanında toplandığını gözlemledik.

3.1.9.3. Döngü Sayısı

SILAR tekniğinde kontrol edilebilen parametrelerden birisi de SILAR döngü sayısıdır. Döngü sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir. Her döngü sayısı başına film kalınlığı daha da artmaktadır. Eğer döngü sayısı az olursa film kalınlıkları oldukça ince olacağından dolayı amorf yapıda filmler elde edilecektir. Döngü sayısı arttıkça, film kalınlığı arttığı için daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmelerine izin verilmez. Film kalınlığı arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır. Böylece daha kaliteli ince filmler elde edilebilir. Yüksek SILAR döngü sayısı da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaşınca bu defa iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacaklar ve böylece filmlerin kalitesi kötüleşecektir (Özakın, 2010).

3.1.10. Kristalografik Yapı Analizi

3.1.10.1. X – Işını Kırınım (XRD) Yöntemleri

XRD kristal malzemelerin karakterizasyonu için güçlü bir tekniktir. Bu cihazlar malzemenin kristal yapıda olup olmadığı, kristal yönelimleri, ortalama tanecik boyutları, kristal kusurları gibi malzeme hakkında bilgi verir. Bu bilgi yapı üzerine gönderilen ışın demetlerinin malzemenin örgü düzlemlerinden karakteristik açılarla saçılması yardımı ile oluşan spektrumdan elde edilir. Elde edilen piklerle örgü içindeki atomik yerleşmeler saptanır. XRD ile analizde kullanılacak malzeme tahrir olmaz ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. XRD ile elde edilen desenler malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve her malzeme için farklı bir kırınım deseni elde edilir. Bu özellik aynen insanda parmak izinin belirleyici bir özellik olmasına benzer. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri baz alınarak filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi edinilebilir.

Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetlerinin büyük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin küçük olması kristalleşmenin iyi olduğu anlamına gelir. Pik şiddetlerinin küçük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin geniş olması ise materyalin amorf yapıya

daha yakın olması anlamına gelir. Literatürde yapılan araştırmalar neticesinde elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenlerinde piklerin üzerinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri verilmiştir.



Şekil 3.17.X-ışını Difraktometresi (PhilipsX'pert Pro, Cu K α , $\lambda=1.540056 \text{ \AA}$)

3.1.10.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskobu genel olarak cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi üzerine kuruludur. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu bu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına olanak sağlar. Bu tip mikroskoplar, elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre, geçirimli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, düşük enerjili elektron mikroskobu gibi farklı sınıflara ayrılır. Numune üzerine gönderilen yüksek enerjili elektron demetinin numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Yörünge elektronları ile olan diğer girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederler. İkincil elektron olarak adlandırılan bu elektronlar yüzeyin altında 10 nm veya daha düşük derinliklerden geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasındaki elastik girişimler sonucunda numunede karakteristik x-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelir. Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde

demet elektronları numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılır. Bu elektronlar geri saçılmış (backscattered) elektronlar olarak adlandırılır. Objektif merceğin altında yer alan üç adet silikon dedektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Geri saçılmış elektronlar ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü daha düşük olmakta, en fazla 2000 büyötmeye kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır (Kahraman, 2010).



Şekil 3.18. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Jeol marka JSM-5500LV model numunelerin yüzey analizinde kullanılan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

3.1.10.3. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometresi (UV-vis)

Bir UV-vis (morötesi ve görünür bölge) spektrometresi, ışık kaynağı, monokromatör, örnek kabı ve detektörden oluşur. Malzemenin ışığı soğurmasını incelemek amacı ile kullanılmaktadır. Malzemeden gelen optik sinyal, detektörde elektrik sinyaline çevrilir ve bir kaydedicide ölçölür. Işık kaynağı olarak, UV ve görünür bölgede sürekli ışık kaynakları kullanılır. UV ölçümleri için UV lambası (döteryum) ve görünür ışık ölçümleri için vis lambası (tungsten halojen) kullanılır. Monokromatör (dalga boyu seçicisi), ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan (birden fazla dalga boyundaki ışık), monokromatik ışık (tek bir dalga boyunda olan ışık) elde etmek için kullanılan düzeneğdir. UV ve görünür bölgede prizmalar veya optik ağ adını alan parçalar kullanılır. Eğer 200 nm ile 320 nm arasındaki dalga boyunda çalışılacaksa, örnek kabının kuartzdan yapılmış olması gereklidir. Çünkü bu dalga boyu aralığında kuartz, ultraviyole ışığı geçirebilir. 320 – 700 nm arasında bir bölgede

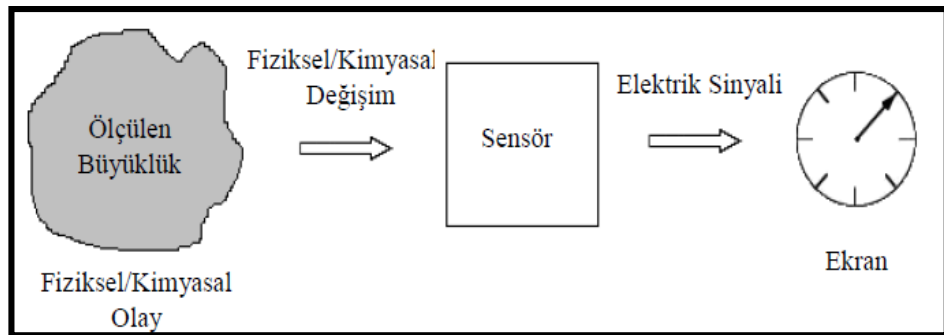
çalışılacaksa, örnek kabının camdan yapılmış olması yeterlidir. Örneğin ışığı soğurup soğurmadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddeti detektör ile ölçülür. UV ve görünür bölgede fotovoltaiik veya fotoiletken detektörler, foto tüpler ve foto çoğaltıcı tüpler detektör olarak kullanılmaktadırlar. Bu ana bileşenlerden başka, ışığı toplamak, yansıtmak, bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüler de kullanılır (Uluadaoğlu, 2008).



Şekil 3.19 .UV-Vis Spectrophotometer

3.1.10.4. Gaz Sensörleri

Sensörler Şekil 3.20`da görsel olarak tanımlanmıştır. Sensörler dış ortamdaki fiziksel ve kimyasal değişimleri algılayabilen ve bu değişimleri elektriksel sinyallere dönüştürebilen cihazlardır.



Şekil 3.20.Sensör Algılama Şeması

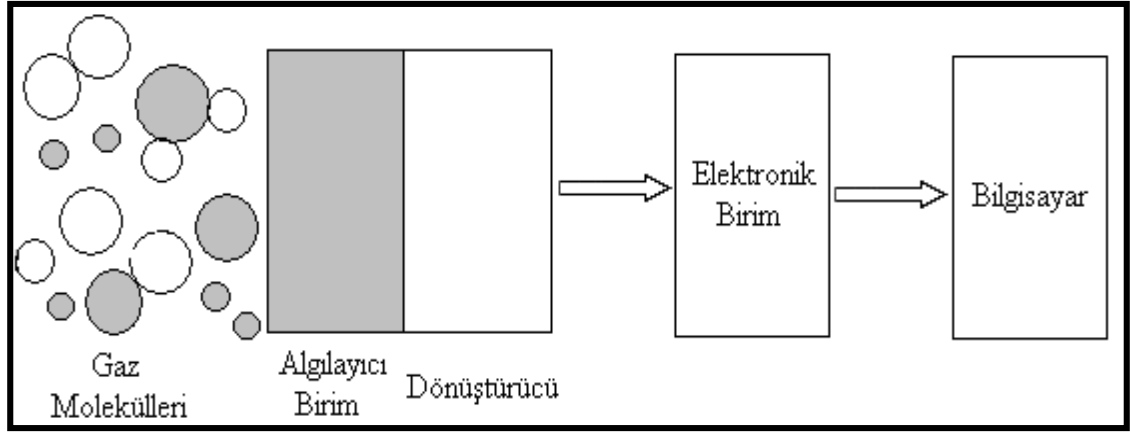
Sensörler sinyal dönüştürme şekline göre birçok sınıfa ayrılmaktadır. Bu sınıflandırma;

1. Optik Sensör: Bu tip sensörler sinyallerin soğurma, yansıma, luminesans, ışıma, kırılma, opto-termal etki, ışık saçılması prensiplerine göre çalışmaktadır.
2. Elektrokimyasal Sensör: Elektrokimyasal sensörler; voltametrik ve potansiyometrik aletler, kimyasal hassas alan etkili transistörler (CHEMFET) ve potansiyometrik katı elektrolit gaz sensörleri olarak bilinirler.
3. Elektriksel Sensörler: Bu sensörleri şu şekilde sınıflandırabiliriz; metal oksit sensörler, organik yarıiletken sensörler ve elektrolitik iletkenlik sensörleri
4. Kütle Hassas Sensörler: Bu tür sensörler üzerine bir baskı oluşması sonucu algılamaktadır. Örnek olarak piezoelektrik sensörleri verilebilir.
5. Manyetik Sensörler: Bu tip sensörler genellikle oksijen için kullanılır ve algılama için paramanyetik gaz özelliklerinden faydalanılmaktadır.
6. Termal Sensörler: Kimyasal malzemelerin reaksiyonu sonucu açığa çıkan ısı etkisi ile çalışmaktadır.
7. Diğer Sensörler: Bu sensörler genel olarak soğurma, yayma ve radyasyon etkisi ile çalışmaktadır.

Bu yapmış olduğumuz sınıflandırma sinyal dönüştürme şekillerine göre düzenlenmiştir. Bunun yanı sıra sensörlerin uygulama alanlarına göre veya algılayıcı birimin özelliklerine göre de sınıflandırma yapılabilir.

Bizim yapmış olduğumuz çalışmalar elektriksel sensörlerin içerisinde bulunan kimyasal sensörler sınıfına girmektedir. Bu tür sensörler bulundukları ortamdaki kimyasal bilgileri elektriksel bilgilere dönüştüre bilen aygıtlar olarak tanımlanabilir.

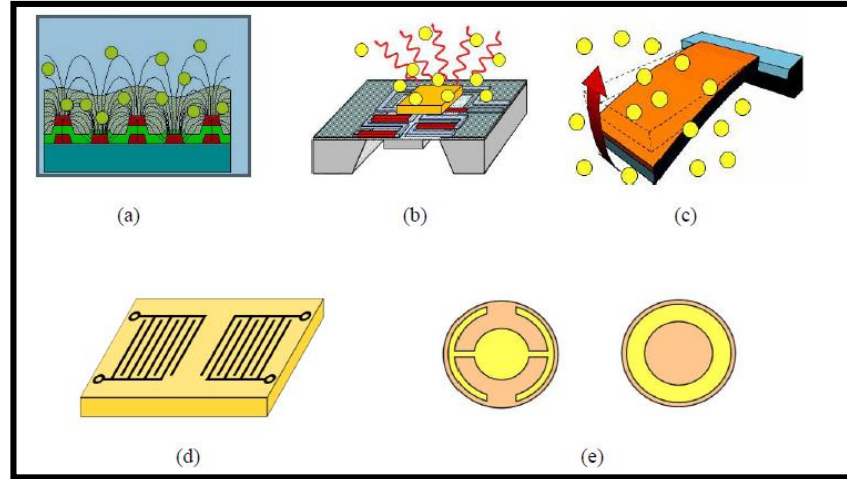
Kimyasal sensörlerin alt birimi olan gaz sensörleri bulundukları ortamdaki gazların cinsini ve miktarını algılayabilen ve bu algılama sonucunda bunları analitik bir sinyale dönüştürebilen aygıtlardır. Kimyasal sensörler küçük boyutlu aletler olup, Şekil 3.20’de görüldüğü gibi bir algılayıcı birim, bir dönüştürücü birim ve kimyasal konsantrasyonu sürekli ve geri dönüşümlü bildiren bir sinyal işlemcisinden oluşmaktadır (Gründler, 2007).



Şekil 3.21.Kimyasal Sensörlerin Bileşenlerinin Temsili Gösterimi

Gaz sensörleri ortamda bulunan ve algılanmak istenen malzeme ile etkileşen ve malzemenin fiziksel kimyasal özelliklerinde bazı değişimler meydana getiren cihazlardır. Algılanmak istenen atom veya moleküllerle etkileşim sonucu algılayıcı malzemede görülen değişimler elektron alış-verişine dayalı olmakla beraber, kütsel veya termal bir değişimde olabilir. Bir kimyasal sensör sisteminde en önemli birim algılama birimidir. Algılama birimi fiziksel ve kimyasal olarak kararlı, ortamlarla etkileşimi seçici ve hızlı, etkileşim sonucu ortaya çıkan etki büyük, ortam sıcaklığında çalışabilir, uzun ömürlü, ortamdaki değişim eski haline geldikten sonra kendisi de eski halini alabilen ve maliyeti ucuz olmalıdır.

Gaz sensörlerinde bulunan dönüştürücü birimler algılayıcı birimlerde meydana gelen değişimler sonucu ortaya çıkan enerjileri başka bir enerjiye çevirebilen birimlerdir. Kimyasal sensörlerde kullanılan birçok dönüştürücü şekiller bulunmaktadır. Bu şekiller şekil 3.22`de gösterilmiştir.



Şekil 3.22. Kimyasal Sensörlerde Kullanılan Bazı Dönüştürücü Tipleri: (a) Kapasitif, (b) Kalorimetrik, (c) Ve (e) Kütle Duyar ve (d) Rezistif

Bu dönüştürücülerin seçiminde algılayıcı birimdeki değişimler etkili olacaktır. Algılayıcı birimde oluşan değişimlere uygun olmayan dönüştürücü kullanılması halinde üretilen algılayıcı malzemenin çalışmasını engelleyecektir. Bizim yapmış olduğumuz tez çalışmasında gaz molekülleri ile elektriksel etkileşime giren bir algılayıcı madde üretildiği için bu algılayıcı maddedeki iletkenlik değişimini hissedebilen İnter-Dijital Dönüştürücüler (IDT) tasarlanmış ve kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Yapmış olduğumuz bu tez çalışmasında SILAR yöntemi ile cam altlıklar üzerine farklı çözelti sıcaklıklarında ve farklı döngü sayılarına bağlı olarak katkısız CdO ince filmleri üretilmiştir. Cd iyon kaynağı olarak %99 saflıkta $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği kullanılmıştır. Çözeltinin asitlik bazlık değerini ayarlamak için 16-18cc amonyum hidroksit (NH_4OH) ve 18 M Ω cm öz dirençli çift distile su (saf su) kullanılmıştır.

3.2.1. Altlık Malzeme Temizliği

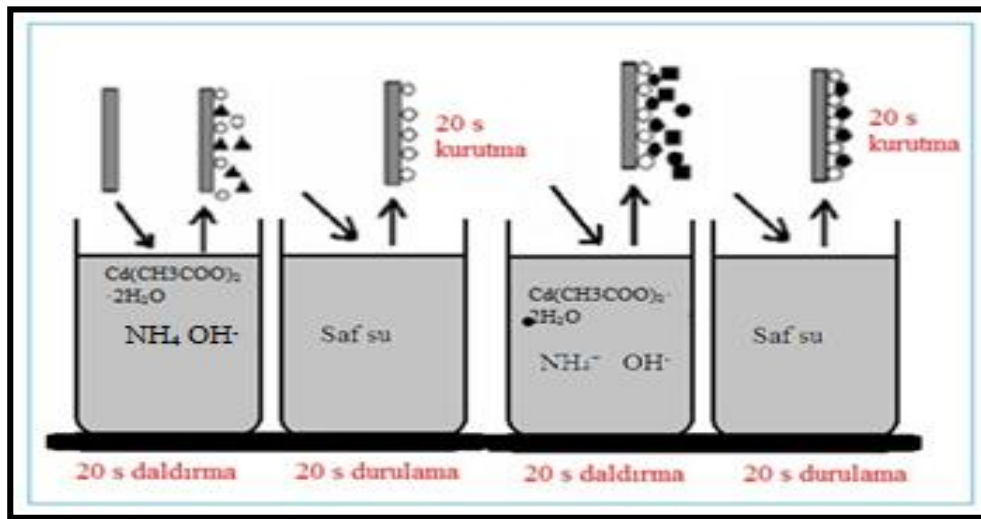
Deneylerimizde altlık malzeme olarak mikroskop camı (lam) kullanılmıştır. Yarıiletken filmlerimizi bu altlık malzeme üzerine büyütmeden önce, altlık malzememizin üzerinde herhangi bir yabancı madde ve organik kalıntının olmaması için

belirli bir temizlik aşaması takip edilmiştir. Bu temizlik aşamalarını şu şekilde sıralayabiliriz;

- ✓ H_2SO_4 asit (1/5 oranında seyreltilmiş) ile ultrasonik olarak 10 dakika yıkama
- ✓ Saf su ile durulama
- ✓ Aseton ile ultrasonik olarak 10 dakika yıkama
- ✓ Saf su ile durulama
- ✓ Saf su ile ultrasonik olarak 10 dakika yıkama
- ✓ Saf su ile durulama

3.2.2. Çözeltinin Hazırlanması

Deneylerimizde kullanmış olduğumuz çözeltiler 100ml saf su içerisine yaklaşık 2.7 gr kadmiyum asetatdihidrat ($Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) katkılanarak manyetik karıştırıcıda çözelti homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Bu karıştırılma işlemi yaklaşık olarak 5 dk sürmüştür. Çözelti homojen hali aldıktan sonra çözeltinin ph değerini dengelemek amacıyla çözelti içerisine 16-18 cc amonyum hidroksit eklendikten sonra çözelti manyetik karıştırıcıda 5 dk karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Bu işlemlerin sonucunda manyetik karıştırıcının ısısı açılarak çözeltinin sıcaklığı yaklaşık 85 °C olacak şekilde ayarlanmış ve sonrasında deneye başlanmıştır.



Şekil 3.19.CdO üretimi için kullanılan SILAR deney düzeneği

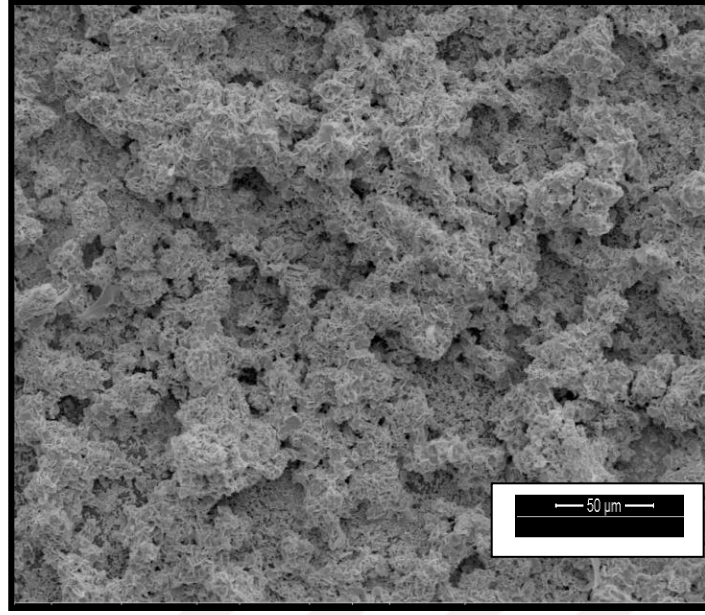
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında SILAR yöntemi ile üretilen katkısız CdO yarıiletken filmleri 300 ve 400 °C’de tavlanarak morfolojik, yapısal, optiksel ve gaz algılama özellikleri incelenmiştir. Katkısız CdO ince filmlerin morfolojik yapısı için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Yapısal özellikleri için X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. Optiksel özellikleri UV-vis soğurma ölçümleri yardımıyla çizilen $(\alpha h\nu^2) - h\nu$ grafikleri yardımıyla belirlenmiştir. Son olarak iki farklı sıcaklık değerinde tavlanmış CdO ince filmlerinin Hidrojen gazına tepkisi gaz algılama sistemi yoluyla hesaplanmıştır.

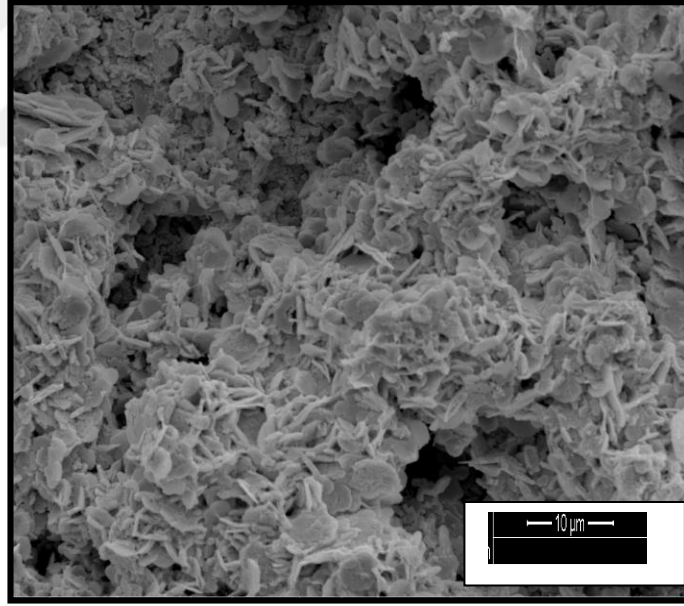
4.1. 300 °C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Analizleri

4.1.1. 300 °C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri

SILAR yöntemi ile üretilen katkısız CdO ince filmlerinin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. 300 °C’de tavlanmış filmlerin SEM görüntüleri sırası ile 1000 ve 5000 büyütme değerleri için şekil 4.1 ve şekil 4.2’de gösterilmiştir. Piksel analiz programı yardımıyla yapılan hesaplamalarda parçacık boyutlarının yaklaşık olarak 260nm civarında olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4. 1.300 °C`de Tavlanmış katkısız CdO ince filmin SEM görüntüsü (1000 büyütme)



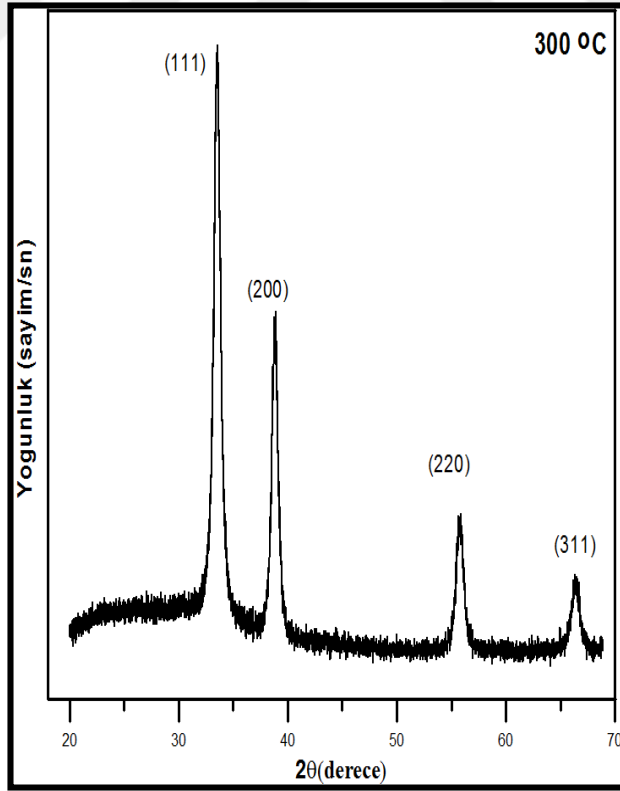
Şekil 4. 2.300 °C`de Tavlanmış katkısız CdO ince filmin SEM görüntüsü (5000 büyütme)

Şekil 4.1 ve 4.2`den anlaşılacağı üzere üretilen CdO ince filmlerin altlık malzeme üzerine sürekli ve homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Bu dağılım oluşurken filmin bazı bölgelerinde çukurlarında meydana geldiği gözlemlenmektedir.

4.1.2. 300°C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

SILAR yöntemiyle cam altlıklar üzerine elde edilen katkısız CdO ince filmlerinin yapısal özellikler X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. Katkısız CdO ince filmlerin XRD desenleri şekil 4.3’de gösterilmiştir.

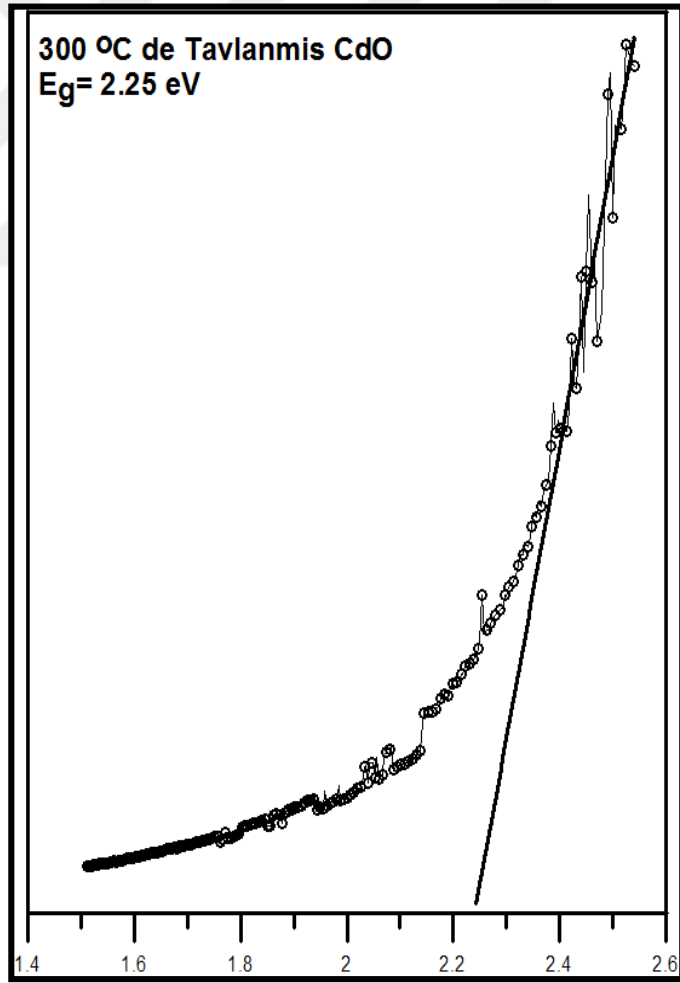
Elde edilen katkısız CdO filmlerin gözlemlenen pik düzlemleri (111), (200), (220), (311)’dir. Bu değerler Uluslararası Toz Numune Difraksiyon Komitesi tarafından (JCPDS)’ 05-0640 kart numarası ile tanımlanan CdO kübik yapı pikleriyle uyum içerisindedir .XRD desenleri incelendiğinde filmlerin, birçok yansıma piki verdiği için polikristal formda oldukları anlaşılmaktadır. X-ışını kırınım deseninde oluşan pikler malzemenin kristalleşmesini iyi ya da kötü olduğu hakkında bilgi verir. Oluşan piklerin şiddetleri büyük ve genişlikleri dar ise, yani oluşan pikler keskinse filmin kristalleşmesi iyi olduğunu, oluşan piklerin genişlikleri büyük ve şiddetleri küçük ise kristalleşmenin kötü olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi pikler keskin ve genişlikleri yeterince dar olduğundan oluşan film iyi bir şekilde kristalleşmiştir.



Şekil 4. 3. 300 °C tavlanmış katkısız CdO ince filmlerin XRD deseni

4.1.3. 300 °C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri

SILAR yöntemiyle cam altlıklar üzerine elde edilen 300 °C’de tavlanmış katkısız CdO filmlerindeki optiksel özellikler ultraviole-görünür bölge spektroskopisi (UV-vis) ile karakterize edilmiştir. Üretilen ince filmler 190-1100 nm arasında soğurma durumu incelenmiş ve elde edilen değerler yardımıyla oluşturulan $(\alpha h\nu^2) - h\nu$ grafiği şekil 4.4’e gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere katkısız CdO ince filmlerin enerji bandının 2.25 eV olduğunu anlaşılmaktadır. Yapmış olduğumuz literatür araştırmaları sonucunda katkısız CdO ince filmlerinin enerji bandaralığı’nın 2.2- 2.7 eV arasında değişmekte olduğunu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla bulduğumuz bu değer literatür ile uyum içerisinde.



Şekil 4. 4. 300 °C’de tavlanmış katkısız CdO ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafikleri

4.1.4. 300 °C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Gaz Algılama Ölçümleri

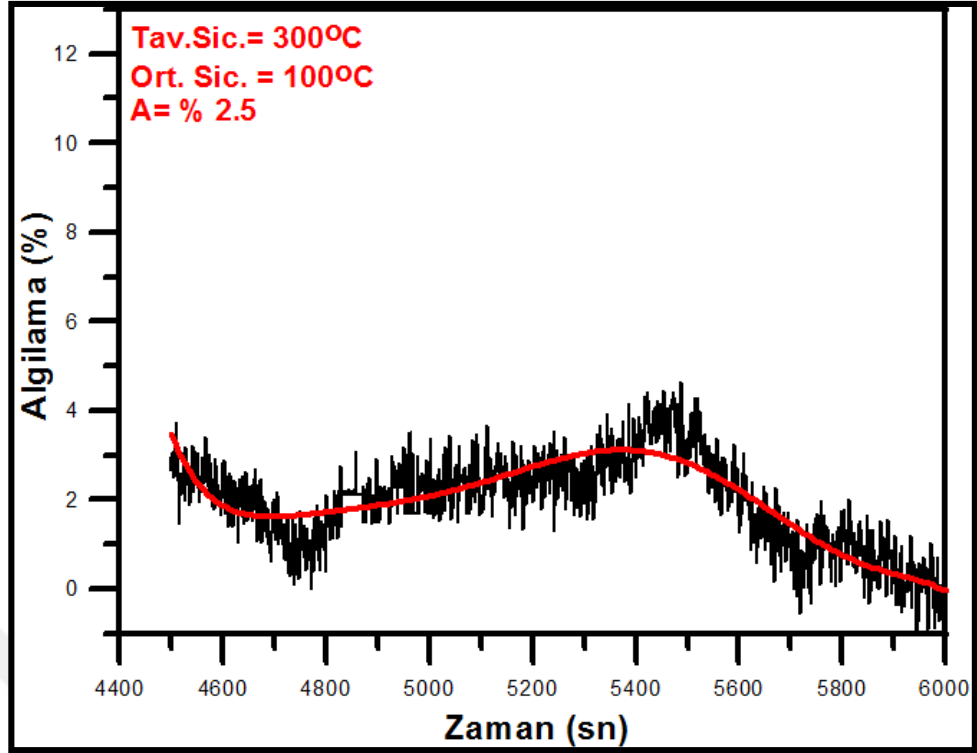
Üretilen katkısız CdO ince filmlerin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi için algılama-zaman grafikleri çizilmiştir. Filmlerin gaz algılama hesaplamaları;

$$A = \frac{I_{son} - I_{ilk}}{I_{son}} \times 100 \quad (4.1)$$

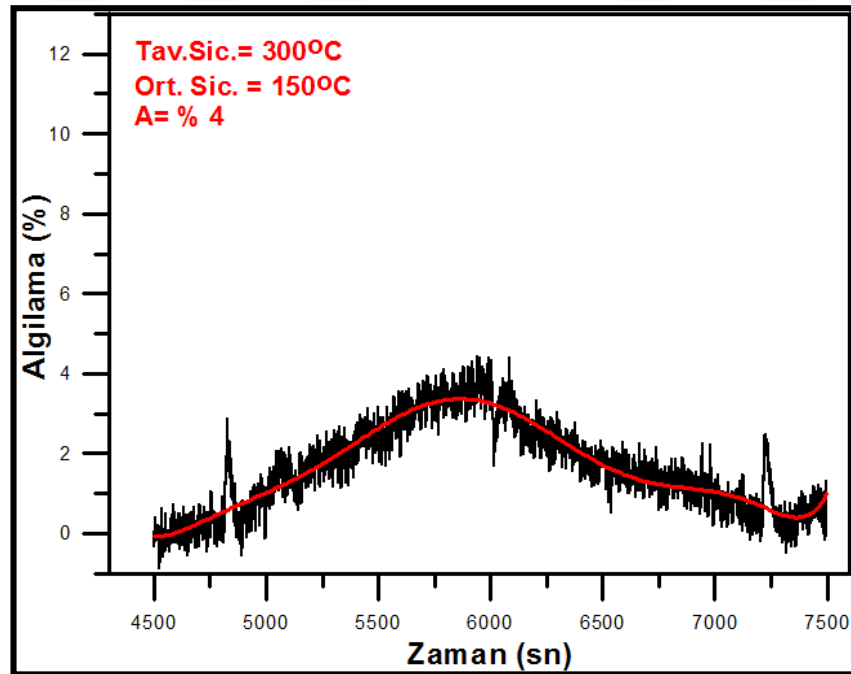
denklemini ile hesaplanmıştır. Burada A algılama, I_{son} son akım değerini ve I_{ilk} ise başlangıçtaki akım değerini ifade etmektedir. Üretilen katkısız CdO ince filmleri gaz algılama cihazına yerleştirilerek belirli bir süre Azot (N_2) gazı ile yıkandıktan sonra hidrojen (H_2) gazı verilmiştir. Bu süreç;

- 0-2500 sn arası 100 sccm Azot (N_2) gazı
- 2500-3500 sn arası 100 sccm hidrojen (H_2) gazı
- 3500-4500 sn arası 100 sccm Azot (N_2) gazı
- 4500-5500 sn arası 100 sccm hidrojen (H_2) gazı
- 5500-6500 sn arası 100 sccm Azot (N_2) gazı
- 6500-7500 sn arası 100 sccm hidrojen (H_2) gazı
- 7500-8500 sn arası 100 sccm Azot (N_2) gazı

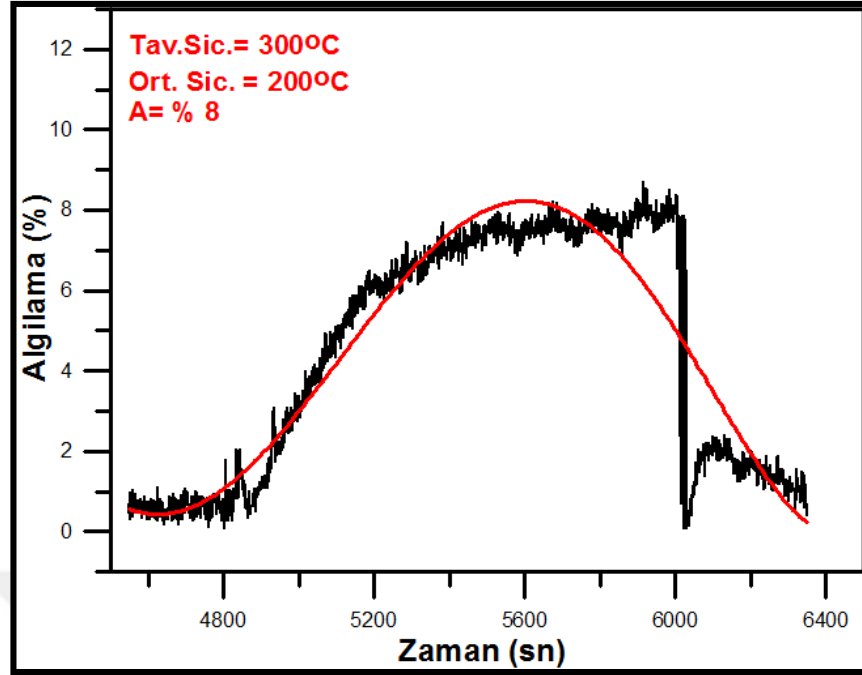
Şeklinde belirli zaman aralıklarında ardışık olarak gaz akışı sağlanmıştır. Üretilen katkısız CdO ince filmlerin (100,150,200) üç farklı ortam sıcaklık değerinde hidrojen gazına verdikleri tepkiler incelenmiştir.



Şekil 4. 5. 300 °C`de Tavlanmış katkısız CdO ince filminin 100 °C ortam sıcaklığındaki algılama-zaman grafiği



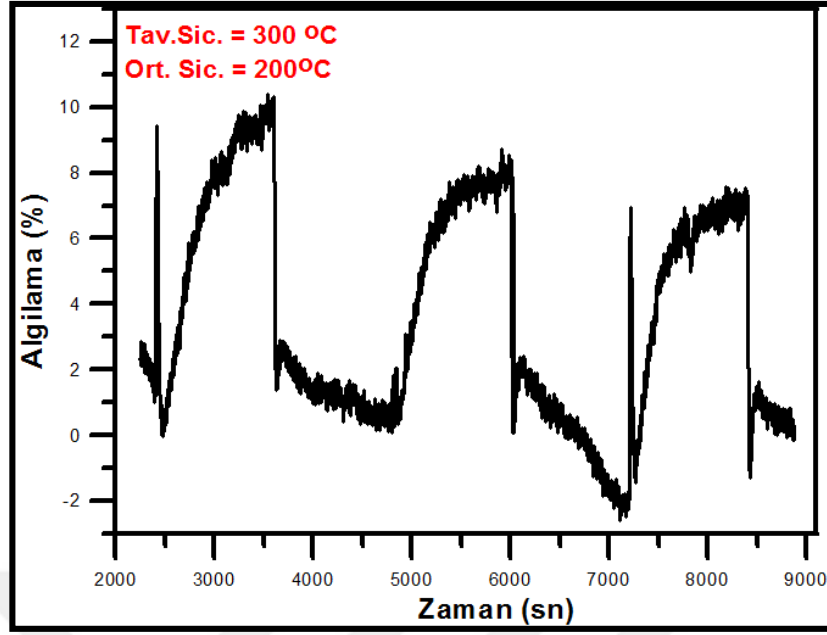
Şekil 4. 6. 300 °C`de Tavlanmış katkısız CdO ince filminin 150 °C ortam sıcaklığındaki algılama-zaman grafiği



Şekil 4. 7. 300 °C`de Tavlanmış katkısız CdO ince filminin 200 °C ortam sıcaklığındaki algılama-zaman grafiği

300 °C`de tavlanmış katkısız CdO ince filmlerin Hidrojen ( $H_2$ ) gazına farklı ortam sıcaklıklarında vermiş olduğu tepkiler Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7`de gösterilmiştir. Şekillerden anlaşılacağı gibi ortam sıcaklığının artışı ile katkısız CdO ince filmin hidrojen gazını algılaması yaklaşık % 2.5 ten %8 e kadar artmaktadır. Bunun nedeni ise yarıiletken ince filmlerde sıcaklığın artması ile iletkenlikte artacaktır ve bu durum algılamayı da etkileyecektir. Buna bağlı olarak görülen bu sonuç beklenen bir durumdur. Bu verilerden yola çıkarak en iyi algılamanın ortam sıcaklığının 200 °C`de olduğu durumda elde edildiği anlaşılmaktadır.

Şekil 4.8`de görüldüğü gibi malzememizin tekrar kullanımının mümkün olup olmadığını anlamak adına üç defa H_2 gazı kesilip numune N_2 gazı ile ara yıkama yapıldıktan sonra tekrardan ortama ardışık olarak H_2 gazı verilmiştir. Bu işlem tekrarlanması ile numunenin her defasında tekrardan hemen hemen aynı algılama değerinde tepki verdiği görülmektedir. Bu da bize CdO ince filmlerinin H_2 gazı algılanması bağlamında tekrar kullanımının mümkün olduğunu ortaya koymaktadır.



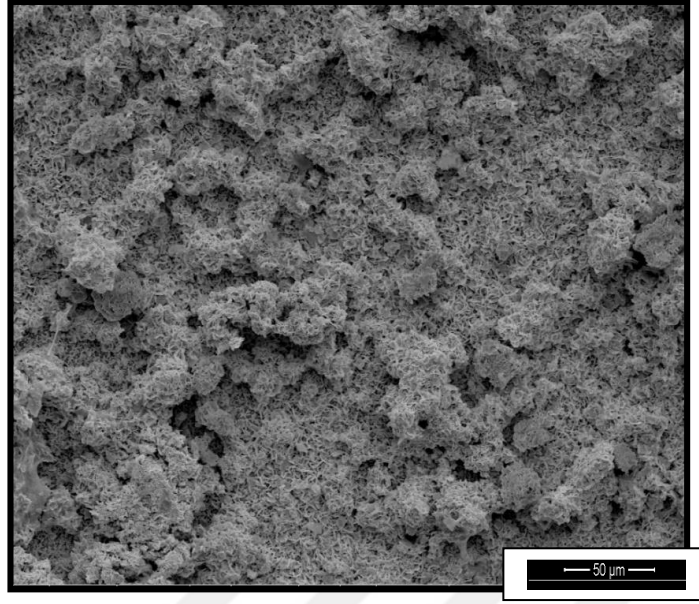
Şekil 4. 8. 300 °C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filminin 200°C Ortam Sıcaklığındaki Algılama-Zaman Grafiği

4.2. 400 °C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Analizleri

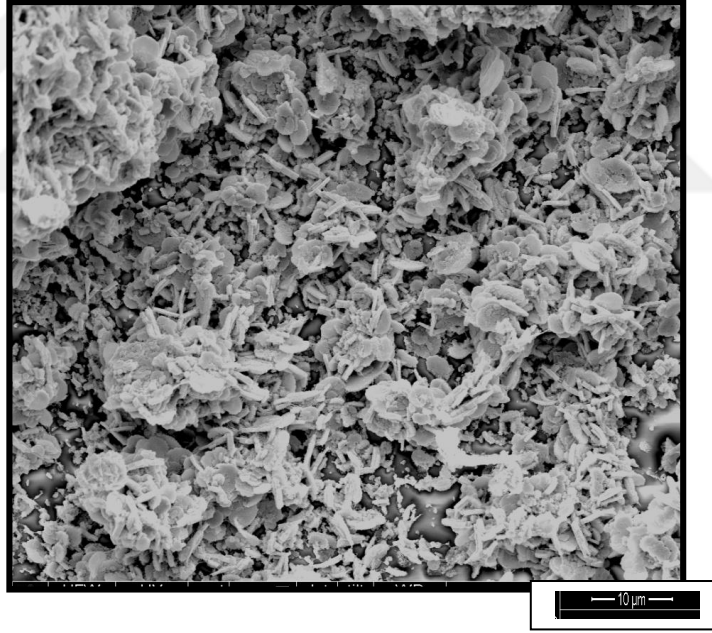
4.2.1. 400 °C’de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Morfolojik Özellikleri

400 °C’de tavlanmış filmlerin SEM görüntüleri sırası ile 1000 ve 5000 büyütme değerleri için Şekil 4.9 ve şekil 4.10’da gösterilmiştir. Piksel analiz programı yardımıyla yapılan hesaplamalarda parçacık boyutlarının yaklaşık olarak 350 nm civarında olduğu hesaplanmıştır.

400 °C tavlanmış katkısız CdO ince filmlerin SEM görüntülerine bakıldığında tanecik boyutlarında bir artışın varlığı dikkat çekmekte olup öte yandan oşluk miktarında bir artışın varlığı gözlemlenmektedir. Zira artan sıcaklık aynı türden yapıların bir araya gelmesini sağlayacağı için görülen bu durum beklenen bir sonuçtur (Sahin ve ark., 2013).



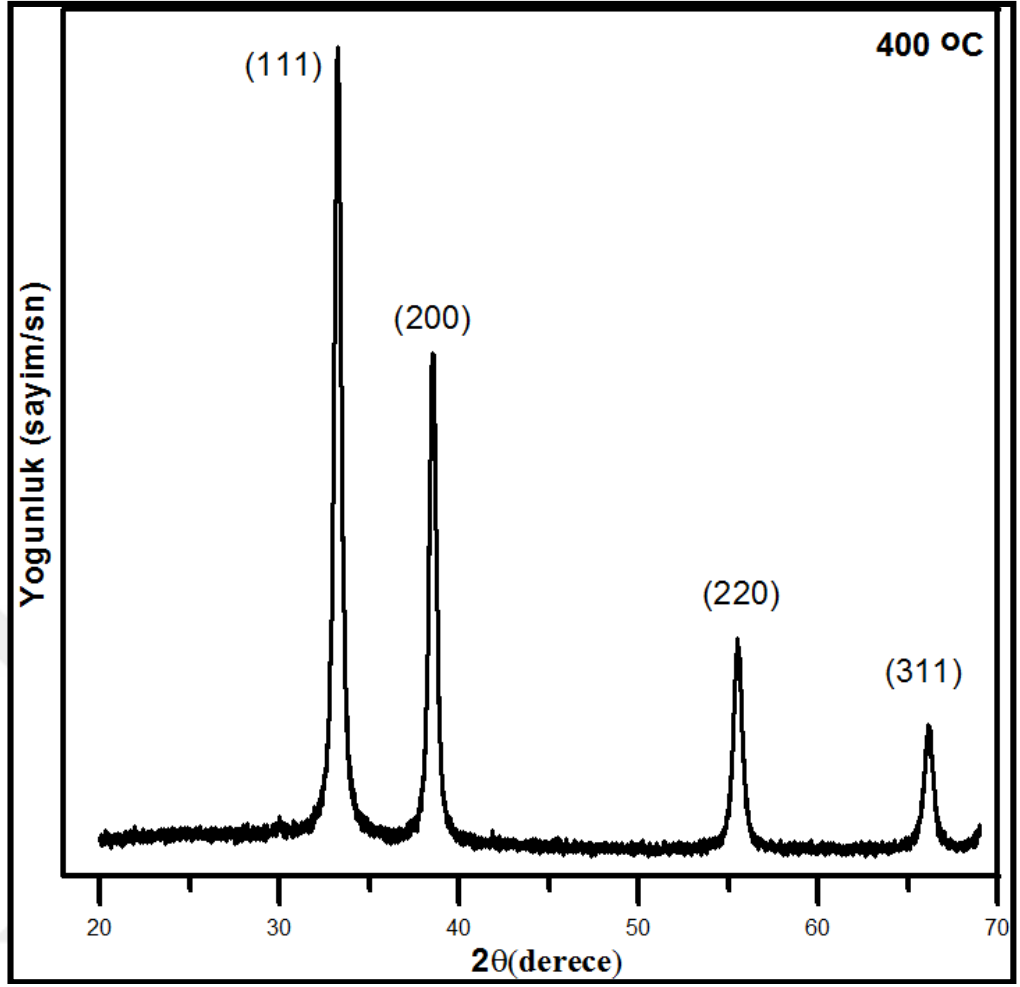
Şekil 4. 9. 400 °C’de tavlanmış katkısız CdO ince filmin SEM görüntüsü (1000 büyütme)



Şekil 4. 10. 400 °C’de tavlanmış katkısız CdO ince filmin SEM görüntüsü (5000 büyütme)

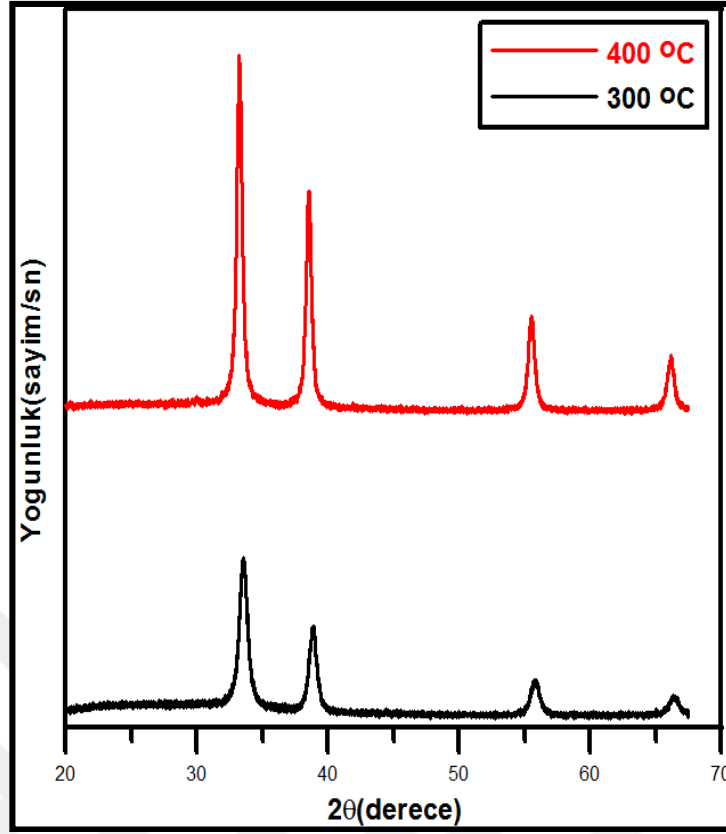
4.2.2. 400 °C’deTavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

400 °C tavlanmış katkısız CdO filmlerin XRD desenleri şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 11. 400 °C tavlanmış katkısız CdO ince filmlerin XRD deseni

Şekil 4.11'de görüldüğü 400 °C'de tavlanmış numunelerin pikleri 300 °C'de tavlanmış numunelere göre daha keskin ve genişlikleri daha dar olduğundan oluşan filmin daha kaliteli bir şekilde kristallendiğini söylemek mümkündür. 300 ve 400 °C'de tavlanmış olan katkısız CdO ince filmlerin XRD desenleri şekil 4.12'de karşılaştırılmıştır. Şekil göz önüne alındığında 400 °C'de tavlanmış olan numunenin pikleri daha keskin ve dardır. Bu sonuç bize 400 °C'de tavlanmış olan katkısız CdO ince filmlerinin daha iyi kristallendiğini göstermektedir. Sonuç olarak tavlama sıcaklığının artışı oluşan ince filmlerin daha düzenli bir yapıya sahip olmalarına yardımcı olmaktadır.



Şekil 4. 12. 300 ve 400 °C`de Tavlanmış katkısız CdO ince filmlerin XRD desenleri

Çizelge 4. 1. 300 ve 400 °C`de Tavlanmış katkısız CdO ince filmlerin çizelgesi

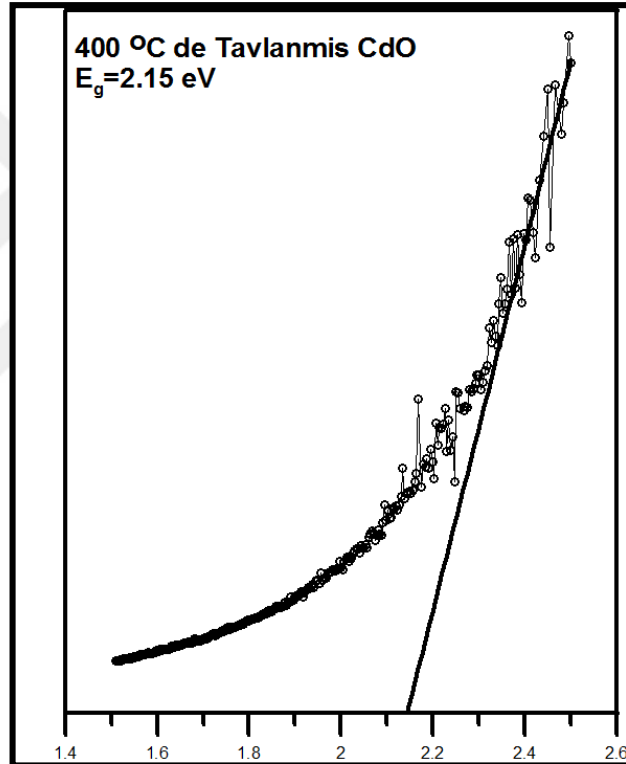
CdO Filimler	Parçacık kalınlığı (nm)	Kristallite Boyutu (nm)	Optik bant aralığı (eV)
300 °C	260	17	2.25
400 °C	350	20	2.15

Çizelge 4.1 300 ve 400 °C`de tavlanmış CdO ince filmlerinin parçacık kalınlığı,kristal boyutu ve optik band aralığını vermektedir. Görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı artıkcça parçacık kalınlığı ve kristal boyutu da artmaktadır. Optik band aralığı parçacık kalınlığına zıt olarak azalmaktadır. Bu sonuç literatürde karşılaşılan bir durumdur.

4.2.3. 400 °C`deTavlanmış Katkısız CdO İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri

Üretilen ince filmler 190-1100 nm arasında soğurma durumu incelenmiş ve elde edilen değerler yardımıyla oluşturulan $(\alpha h\nu^2) - h\nu$ grafiği şekil 4.13`de gösterilmiştir.

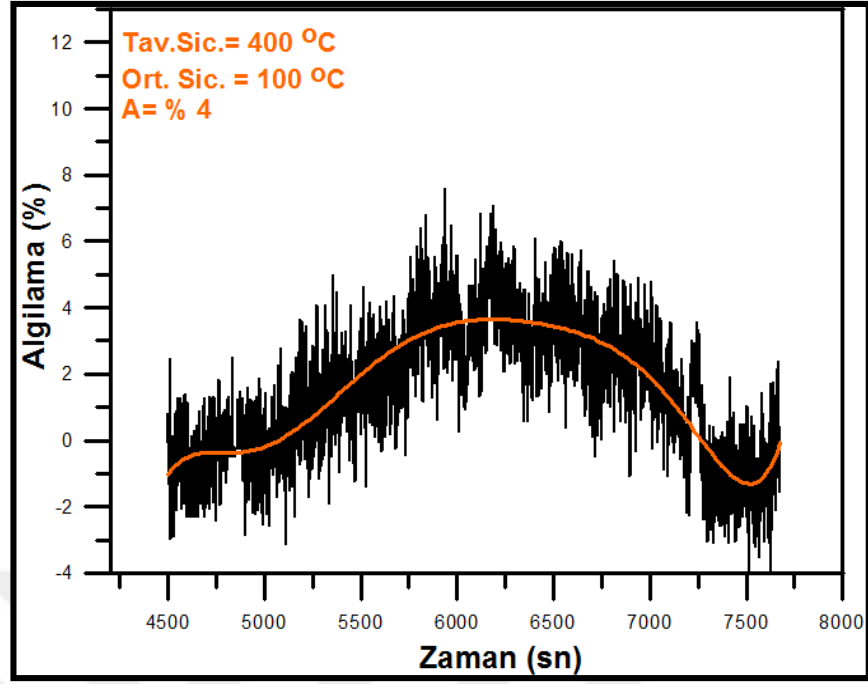
Şekilden de görüldüğü üzere katkısız CdO ince filmlerin enerji bandının 2.15 eV olduğunu anlaşılmaktadır. Artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak üretilen CdO ince filmin enerji bandında bir düşüş gözlemlenmiştir. Dolayısıyla artan tavlama sıcaklığı bant aralığının ayarlanabilmesi imkanı vermektedir. Literatürde ise ince filmlerin enerji bandının küçük olması yarıiletken teknolojisinde bir avantaj olarak bilinmektedir. Bu nedenle elde edilen yarıiletken ince filmlerin enerji bandlarının ayarlanabilmesi imkanı uygulanabilirlik kalitesinde artıracaktır. Burada artan tavlamaya bağlı bant yapısındaki küçülmede literatürde karşılaşılan bir durum olup literatürle uyum içerisinde bir sonuçtur (Sahin ve ark., 2013).



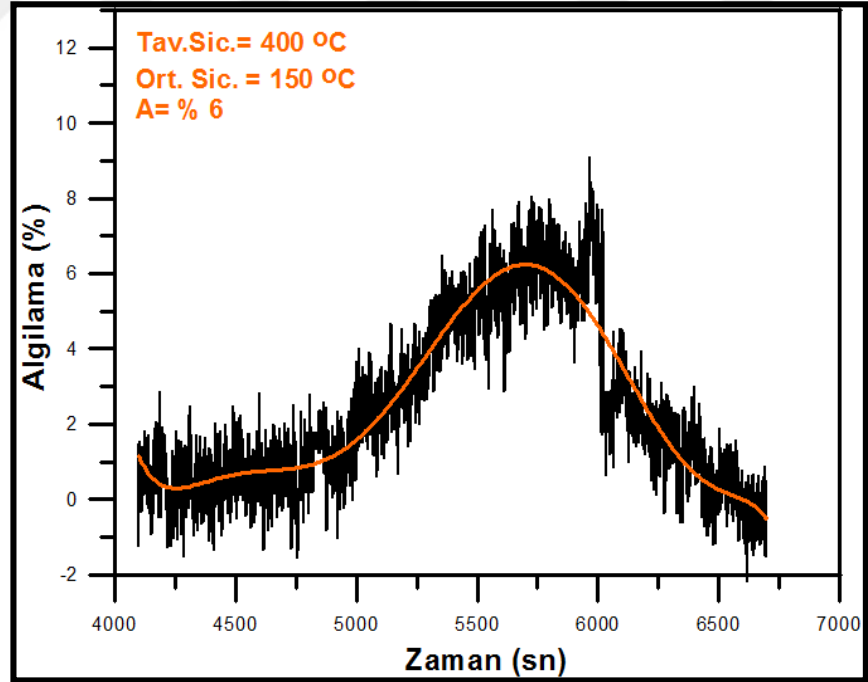
Şekil 4. 13. 400 °C`de tavllanmış katkısız CdO ince filminin $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği

4.2.4. 400 °C`de Tavlanmış Katkısız CdO İnce Filminin Gaz Algılama Ölçümleri

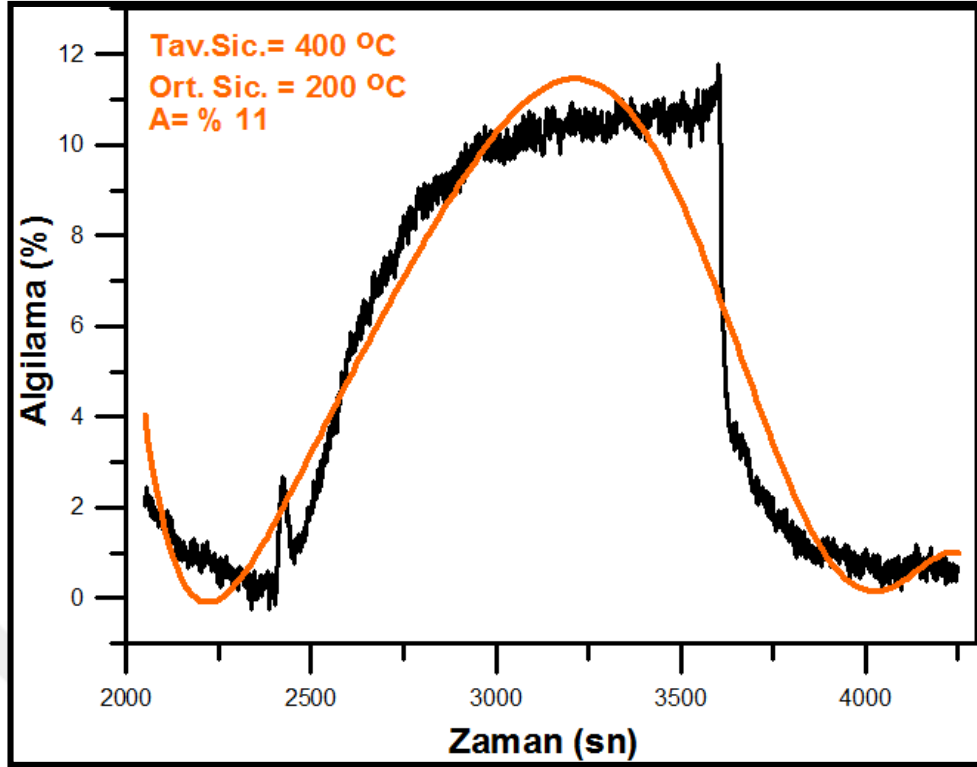
Aynı şekilde 400 °C`de tavllanmış CdO ince filmlerinin üç farklı 100,150, 200 °C ortam sıcaklıklarında H₂ gazını algılama ölçümleri yapılarak aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır.



Şekil 4. 14. 400 °C`de tavllanmış katkısız CdO ince filminin 100 °C ortam sıcaklığındaki algılama-zaman grafiği



Şekil 4. 15. 400 °C`de tavllanmış katkısız CdO ince filminin 150 °C ortam sıcaklığındaki algılama-zaman grafiği



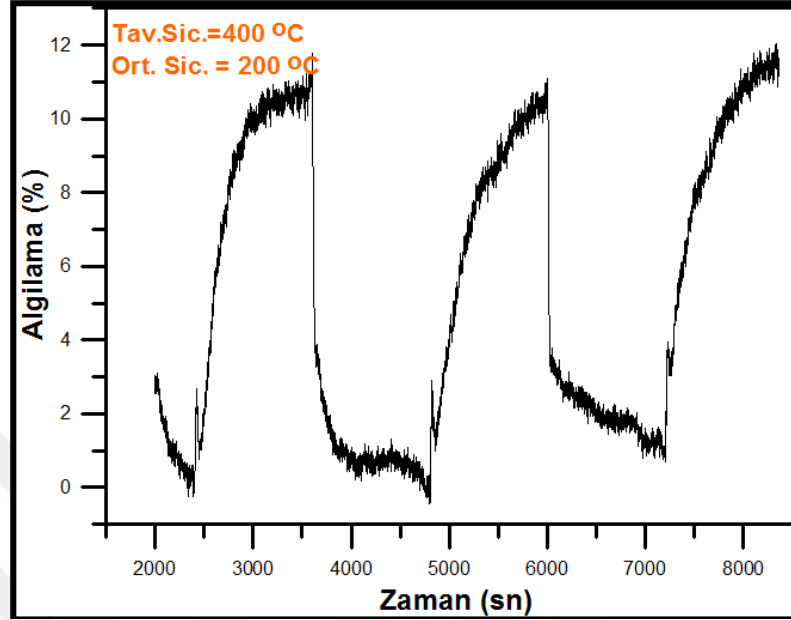
Şekil 4. 16. 400 °C’de tavllanmış katkısız CdO ince filminin 200 °C ortam sıcaklığındaki algılama-zaman grafiği

400 °C’de tavllanmış katkısız CdO ince filmlerinin üç farklı ortam sıcaklığı değerlerinde H₂ gazına vermiş oldukları algılama değerleri Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16’da gösterilmiştir. Şekillerden anlaşılacağı gibi ortam sıcaklığının artışı ile hidrojen gazının algılanması yaklaşık yaklaşık % 4 ten %11 e kadar artmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar 200 °C’deki sonuçlara benzer olup algılama olarak daha yüksek yüzdelerdedir. Artan tavlma sıcaklığı ile algılama oranı da artmıştır. Bu durum kristallenme kalitesinin bir sonucudur.

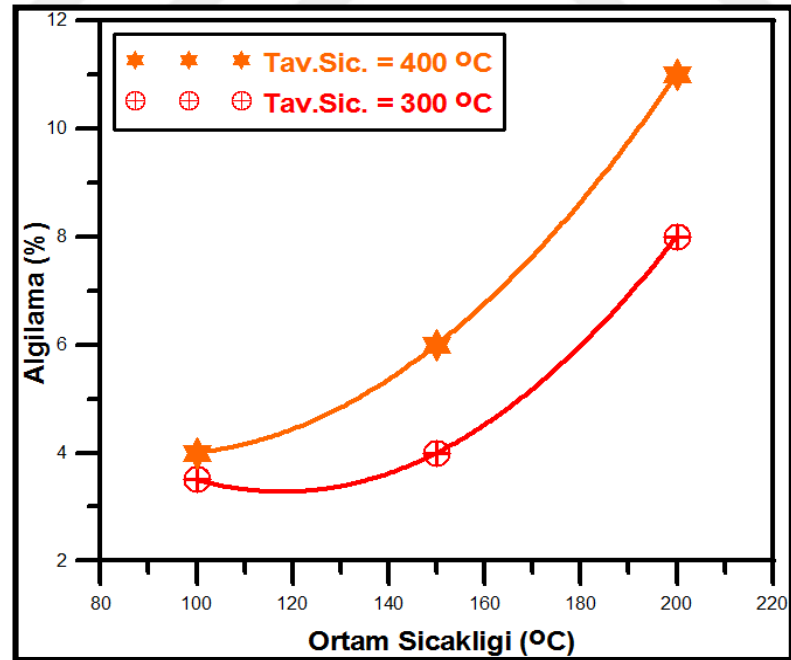
Şekil 4.17’de görüldüğü gibi malzememizin tekrar kullanımının mümkün olup olmadığını anlamak adına üç defa H₂ gazı kesilip numune N₂ gazı ile ara yıkama yapıldıktan sonra tekrardan ortama ardışık olarak H₂ gazı verilmiştir. Bu işlem tekrarlanması ile numunenin her defasında tekrardan hemen hemen aynı algılama değerinde tepki verdiği ve bu değerlerin 300 °C’de tavllanmış numunelerden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Yapılan literatür çalışmalarında metal oksit ince filmlerin ortam ve tavlama sıcaklığının artışı ile çeşitli gazları algılanmasının da artmakta olduğu bilim adamları

tarafından söylenmiştir. Bizim yapmış olduğumuz deneylerin sonucu da bu söylemleri desteklemektedir.



Şekil 4. 17. 400 °C`de tavllanmış katkısız CdO ince filmin ortam sıcaklığının 200 °C`deki algılama-zaman tekrarlanabilirlik grafiği



Şekil 4. 18. 300 ve 400 °C`de tavllanmış katkısız CdO ince filmlerin ortam sıcaklığına bağlı olarak gaz algılama grafiği

Şekil 4.18`de üretilen katkısız CdO ince filmlerinin gaz algılama özelliklerinin ortam sıcaklığına ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişmekte olduğu görülmektedir. Bütün ortam sıcaklıklarında 400 °C`de tavllanmış olan katkısız CdO ince filmlerinin gaz algılamasının 300 °C`ye göre daha iyi sonuçlar verdiği şekilden anlaşılmaktadır.

Çizelge 4. 2. 300 ve 400 °C`de tavllanmış katkısız CdO ince filmlerin ortam sıcaklığına bağlı olarak gaz algılama çizelgesi

CdO Filmler	Algılama (%)		
	100 °C	150 °C	200 °C
Tav. Sıc. 300 °C	3.5	4	8
Tav. Sıc. 400 °C	4	6	11

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında cam altlıklar üzerine ucuz ve uygulaması karmaşık olmayan SILAR yöntemi aracılığı ile CdO filmler oluşturulmuş ve bu filmler iki farklı sıcaklıkta (300 ve 400 °C) tavlansmıştır.. Bu şekilde herhangi bir katkılama işlemi olmaksızın saf CdO yapıların oluşturulması sağlanmış, üretilen filmler üzerinde tavlama sıcaklığının morfoloji, optik özellikler, kristal yapı ve gaz sensörü özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Üretilen CdO ince filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde tavlama sıcaklığının artışı ile numunelerin tanecik büyüklüğünün de artmakta olduğu görülmüştür. 300 °C'de tavllanmış olan numunelerin tanecik boyutu 260nm iken 400 °C'de tavllanmış olan numunelerin tanecik boyutu 350 nm olarak ölçülmüştür. Gözlenen bu ölçümlerin literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

XRD desenlerinin analizi yapıldığında üretilen katkısız CdO ince filmlerin polikristal formda (111) ve (200) düzlemlerinin baskın olduğu belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığının değişmesi ile oluşan piklerinde şiddet ve genişliklerinde değişimin meydana geldiği gözlemlenmiştir.

UV-vis soğurma ölçümleri yapıldığında farklı sıcaklıklarda tavllanmış CdO ince filmlerin, tavlama sıcaklığına bağlı olarak bir değişimin meydana geldiği görülmüştür. Tavlama sıcaklığının artışı ile üretilen filmlerin enerji bant aralığında düşüş olduğu ortaya çıkmıştır. 300 °C'de tavllanmış CdO ince filmlerin optik bant aralığı 2.25 eV iken 400 °C'de tavllanmış katkısız CdO ince filmlerin optik bant aralığı 2.15 eV olarak ölçülmüştür. Tavlamaya bağlı bant aralığındaki bu azalma olayının literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Tezimizin esas amacını oluşturan gaz sensörü olarak CdO'nun kullanımı ve farklı tavlama sıcaklıklarında algılamadaki değişim ise yapılan ölçümlerde çok bariz bir şekilde gözlemlenmiştir. Ayrıca ölçüm sırasında numunelerin yerleştirildiği ortam sıcaklıkları 3 farklı değer için ayarlanmış ve CdO ince filmlerin her ikisinde de artan ortam sıcaklığı ile algılama yüzdesinin doğru orantılı olarak arttığı açığa çıkmıştır. Bu artışın sebebi olarak üretilen filmler yarıiletken yapıda olduklarından sıcaklığın artması ile iletkenlik değişmiş buda algılama hassasiyetini doğrudan etkilemiştir. Tavlama sıcaklığının artması ile de bu algılamanın artış gösterdiği tesbit edilmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda CdO'nun algılama özelliklerinin artırılabilmesi adına farklı metaller yapı içerisine katkılanarak aynı şartlarda gaz algılama özellikleri üzerindeki değişimler araştırılabilir. Yine aynı şekilde kolay uygulanabilir düşük maliyetli olan SILAR yöntemi ile üretilen katkılı ya da katkısız CdO ince filmlerinin günümüzde yaygın kullanıma sahip farklı gazlara verdiği tepkilerde projelendirilerek incelenmesi gereken konulardandır.



KAYNAKLAR

- Akaltun, Y., 2006. CdSe, ZnSe ve $Cd_x Zn_{1-x} Se$ yarıiletken ince filmlerinin SILAR tekniği ile büyütülmesi; yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi. Atatürk Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü** Doktora Tezi. Erzurum.
- Assumpta, C., Nwanya, P.R., Deshmukh, Rose, U.O., Malik, M., Lokhande, C.D., Fabian, I.E., 2015. Synthesis, characterization and gas-sensing properties of SILAR deposited ZnO-CdO nano-composite thin film. **Sensors and Actuators B.**, 206: 671–678.
- Bayansal, F., 2009. Katkılı-katkısız bakır oksit ince filmlerin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi **Fen bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalı Yüksek Lisans Tezi**. Eskişehir.
- Benko, F.A., Koffyberg, F.D., 1986. Quantum efficiency and optical transitions of CdO photoanodes, **Solid State Communications**, 57: 901.
- Bodade, A.B., Bende, A.M., Chaudhari, G.N., 2007. Synthesis and characterization of CdO-doped nanocrystalline ZnO:TiO₂-based H₂S gas sensor. **Vacuum**, 82: 588–593.
- Caferov, T., 1998. Yarıiletken Fiziği-1. **Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi**, 200, İstanbul.
- Carballeda, G.D.M., Castanedo, P.R., Jimenez, S.O., Jimenez, S.S., Torres, D.G., Zuniga, R.C.I., 2000. High transmittance CdO thin film sobtained by the sol-gel method. **Thin Solid Films**, 371: 105.
- Chu, Xiangfeng, 2003. High sensitivity chlorie gas sensors using CdIn₂O₄ thick film prepared by co-precipitation method. **Materials Research Bulletin**, 38: 1705.
- Choi, Y.S., Lee, C.G., Cho, S.M., 1996. Transparent conducting ZnxCd_{1-x}O thin films prepared by the sol-gel process. **Thin Solid Films**, 289: 153-158.
- Dakhel, A.A., 2011. Effect of cerium doping on the structural and optoelectrical properties of CdO nanocrystallite thin films. **Material Chemistry and Physics**, 130: 398-402.
- Dakhel, A.A., Ali-Mohamed, A.Y., 2009. Structural, electrical and optical absorption properties of LaxCd_{1-x}O solid solution films obtained by sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**, 113: 356-360.
- Dikici, M., 2013. Katıhal Fiziği. **Seçkin Yayıncılık**, 100-150.
- Dinek, T., 2006. CdO yarıiletken bileşiğinin spray pyrolysis yöntemi ile elde edilmesi. Anadolu Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü** Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir.
- Gupta, R.K., Ghosh, K., Patel, R., Mishra, S.R., Kahol, P.K., 2008. Structural, optical and electrical properties of In doped CdO thin films for optoelectronic applications. **Materyal Letters**, 62: 3373.
- Gupta, R.K., Ghosh, K., Patel, R., Kahol. P.K., 2009. Highly conducting and transparent Ti-doped CdO films by pulsed laserd eposition. **Applied Surface Science**, 255: 6252-6255.
- Gründler, P., 2007. Chemical sensors: An introduction for scientists and engineers. Springer-verlag, Inc., LE-TEX Jelonek, **Schmidt&Vöckler GbR, Leipzig**, 273, Germany.

- Hook, J.R., Hall, H.E., 1999. Katıhal Fiziği, (Çevirenler: Köksal.F., Altunbaş, M., Dinçer, M., Başaran, E.). **Literatür Yayıncılık**, 19-21, İstanbul.
- Jayakrishnan, R., Hodes, G., 2003. Non-aqueous electro deposition of ZnO and CdO films. **Thin Solids Films**, 440: 19-25.
- Kahraman, S., 2010. ZnO yarıiletken yapılarının üretilmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü**, Antakya.
- Kamble, A.S., Pawar, R.C., Tarwal, N.L., More, L.D., Patil, P.S., 2011. Ethanol sensing properties of chemo synthesized CdO nanowires and nanowalls. **Materials Letters**, 65: 1488–1491.
- Kamble, A.S., Pawar, R.C., Patil, J.Y., Suryavanshi, S.S., Patil, P.S., 2011. From nanowires to cubes of CdO: Ethanol gas response, **Journal of Alloys and Compounds**, 509: 1035–1039.
- Khan, M.K.R., Azizar Rahman, M., Shahjahan, M., Mozibur Rahman, M., Hakim, M.A., Saha, D.K., Khan, J.U., 2010. Effect of Al-doping on optical and electrical properties of spray pyrolytic nano-crystalline CdO thin films, **Current Applied Physics** 10: 790-796.
- Kırmızıgül, F., 2008. CdO ince filmlerin püskürtme yöntemi ile hazırlanması. Çukurova Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü** Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Kittel, C., 1986. Introduction to Solid State Physics. **John Wiley & Sons, Inc.**, USA.
- Kittel, C., 1996. Katıhal fiziğine giriş, (Çeviren: Karaoğlu B.). **Bilgi Tek Yayınları**, 434, İstanbul.
- Ma, D., Ye, Z. ve Wang, L., 2003. Deposition and characteristics of CdO films with absolutely (200)-preferred orientation. **Materials Letters**, 58: 128-131.
- Marin, J.M., Angel, O.Z., 2005. Dependence of electrical and optical properties of sol-gel prepared doped cadmium oxide thin films on annealing temperature. **Thin Solid Films**, 493: 83.
- Mckelvey, J.P., 1996. Solid state and semiconductor physics. **Harper & Row Ltd.**, 512, London.
- Rajesh, N., Kannan, J.C., Krishnakumar, T., Bonavita, A., Leonardi, S.G., Neri, G., 2015. Microwave irradiated Sn-substituted CdO nano structures for enhanced CO₂ sensing. **Ceramics International**, 41: 14766–14772.
- Özakın, O., 2010. ZnS ince filminin SILAR yöntemiyle büyütülmesi, karakterizasyonu ve sandviç yapılarda kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum.
- Pathan, H. M., Lokhande, C.D., 2004. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. **Bull. Mater. Sci.**, 27: 85-111.
- Raj, D.S., Krishnakumar, T., Jayaprakash, R., Prakash, T., Leonardi, G., Neri, G., 2012. CO sensing characteristics of hexagonal-shaped CdO nanostructures prepared by microwave irradiation, **Sensors and Actuators B**, 171–172.
- Şahin, B., Bayansal, F., Çakmak, H.M., Kahraman, S., Çetinkara, H.A., 2013. Effect of heat treatment on the properties of Cd(OH)₂ and CdO films grown by chemical bath deposition. **Philosophical Magazine Letters**, 93: 101-108.
- Salunkhe, R.R., V.R. Shinde, C.D. Lokhande., 2008. Liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of nanocrystalline CdO thin films prepared by

- chemicalroute: Effect of molarities of precursor solution. **Sensors and Actuators B**, 133: 296–301.
- Shaalana, N.M., Yamazakia, T. and Kikuta, T., 2011. Influence of morphology and structure geometry on NO₂ gas-sensing characteristics of SnO₂ nanostructures synthesized via a thermal evaporation method, **Sens. Actuators B**, 153: 11–16.
- Tosun, H., 2008. Ultrasonik spraypyrolysis yöntemiyle elde edilen CdO yarıiletken materyalinin flor katkısına bağlı olarak yapısal özelliklerinin incelenmesi, Anadolu Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek lisans tezi, Eskişehir.
- Uluadaoğlu, E., 2008. Co, Mn, Nd katkılı SiO₂ ve SiO₂ – TiO₂ ince filmlerin elde edilmesi ve optik özellikleri. Kocaeli Üniversitesi **Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek lisans tezi, Kocaeli.
- Kumar, V., Sharma, D.K., Kapil K.S., Agrawal, S., Bansal, M.K., Dwivedi, D.K., 2016. Structural, optical and electrical characterization of nanocrystalline CdO films for device applications, **Optik**, 127: 4254–4257
- Wenli, G., Yang, S., Yang, S., Liya, L., Youwei, D., 2010. Synthesis and magnetic properties of Mn doped CuO nanowires. **Physics Letters A**, 375: 180-182.
- Zor. M., 1998. Maddenin elektriksel iletkenlik özellikleri. **Anadolu Üniversitesi Yayınları**, 1060, Eskişehir.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Osmaniye'nin Bahçe ilçesinde doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Osmaniye'nin Bahçe ilçesinde tamamladı. 2008 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde başladığı lisans öğreniminden 2012 yılında mezun oldu. Aynı yıl Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başlayıp, halen bu bölümde öğrenimime devam etmektedir.

