T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİSYUM NANOYAPI TABANLI GAZ SENSÖRÜ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Nilüfer USLU UZUN

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Aralık 2017

T.C

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Nilüfer USLU UZUN tarafından yapılan "Silisyum Nanoyapı Tabanlı Gaz Sensörü Üretimi ve Karakterizasyonu" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

ÜnvanıAdı Soyadı

Başkan: Doç. Dr . Ömer ÇELİK

Üye : Prof. Dr. Feyyaz DURAP

Üye : Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK

Üye : Doç. Dr. Muharram ZARBALİYEV

Üye :Yrd. Doç. Dr. Arzu EKİNCİ

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 15/12/2017

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

...../...../20....

Doç.Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜR V.

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının şekillenmesinde en büyük katkıyı ve desteği sabırla sunan tez danışmanım değerli Hocam Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Akademik yaşamım boyunca kendisinden her daim ilham ve güç alacağımı belirtmek isterim.

Bu tez çalışması şekillenirken Si nanoyapıların MACE ile elde edilmesi, elde edilen bu nano yapıların ALD ile kaplanması gibi hemen hemen her basamakta yardımını aldığım ve engin akademik birikiminin kapılarını sonuna kadar açan değerli Hocam Yrd. Doç.Dr. M. Fatih Genişel'e tüm yardımları ve desteği için çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımı gerçekleştirirken her türlü fikir ve eleştirilerinden istifade ettiğim tez izleme komitesinde bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Feyyaz DURAP ve
Doç. Dr. Ömer ÇELİK' e teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Dicle Üniversitesi Bilimsel Projeler Koordinatörlüğü tarafından "Silisyum Nanoyapı Tabanlı Gaz Sensörü Üretimi ve Karakterizasyonu" isimli ZGEF.15.008 Nolu proje ile desteklenmiştir. DÜBAP' a desteği için teşekkürlerimi sunarım.

Akademik yaşama adım atmam için beni sürekli destekleyen ve bugünlere gelmemde en büyük payı olan, kendisine teşekkür edebilmeyi her şeyden çok istediğim Babamı şükran ve rahmetle anıyorum. Bir eğitim aşığı olan canım anneme de desteği, teşviği ve bu güne kadar verdiği tüm emekler için, Değerli eşime sabrı ve her türlü desteği için sonsuz teşekkür ediyorum. Ayrıca Lisans öğrenimime bir fizikçi olarak başlamama sebep olan, yüksek lisans ve doktora sürecine kadar maddi, manevi, teknik ve motivasyon gibi her durumda hep yanımda olan Ağabeyim Cemal Azer USLU' ya büyük şükran duyar ve çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR..... I

İÇİNDEKİLER..... II

ÖZET VI

ABSTRACT..... VII

ÇİZELGE LİSTESİ..... VIII

ŞEKİL LİSTESİ..... X

KISALTMA VE SİMGELER..... XIV

1. GİRİŞ..... 1

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... 5

3. MATERYAL VE METOT..... 21

3.1. Gaz Sensörleri..... 21

3.1.1. Algılayıcı ve sinyal üretici bölge..... 28

3.1.2. Sinyalin taşındığı bölge..... 29

3.1.3. Ölçüm sonucunu okuyan bölge..... 29

3.2. Gaz Sensörlerinde algılama teknikleri..... 29

3.2.1. Yüklerden yararlanma..... 30

3.2.2. Yük toplamından yararlanmak..... 30

3.3. Gaz Sensörü Teknolojileri..... 31

3.3.1. Katalitik Sensörler..... 32

3.3.2. Optik Sensörler..... 32

3.3.3. Alan Etkili Transistör (FET) Gaz Sensörleri..... 32

3.3.4. Piezoelektrik Gaz Sensörleri..... 33

3.3.5. Yarıiletken Gaz Sensörleri..... 34

3.3.6. Elektrokimyasal Sensörler..... 34

3.4. Film Biriktirme Yöntemleri..... 35

3.4.1. Fiziksel Buhar Biriktirme..... 35

3.4.2. Kimyasal Buhar Biriktirme.……..…….…….. 35
3.4.3. Katı Kaynak…….…..... 36
3.4.4. Gaz Kaynaklar……..……. 36
3.4.5. Sıvı Kaynaklar……...…….…..... 37
3.5. Atomik Katman Biriktirme (Atomic Layer Deposition)……..……..…… 37
3.5.1. Al_2O_3 ALD Sistemi…….……..…….…..... 41
3.5.2. Plazma veya Radikallerle geliştirilmiş Atomik Katman Biriktirme…….... 43
3.5.3. Termal Atomik Katman Biriktirme…….……..... 44
3.5.4. Termokimya kullanılarak Metal Atomik Katman Biriktirme……... 45
3.5.5. Hidrojen İndirgenme Kimyası…….. 46
3.5.6. Yanma Kimyası……... 46
3.5.7. Florosilan Eliminasyon Kimyası……..…… 47
3.6. ALD Esnasında Büyüme ve Çekirdeklenme……..…….. 48
3.6.1. Oksit Yüzeyler Üzerine Metal Atomik Katman Biriktirme…… 49
3.6.2. Atomik Katman Biriktirmede SiO_2'nin Katalize Edilmesi…….…… 49
3.6.3. Yüksek En Boy Oranına Sahip Yapılarda Atomik Katman Biriktirme…... 50
3.6.4. Atomik Katman Biriktirmede Öncül Madde Kimyası……..…….. 52
3.7. Çinko Oksit ALD (Dietil Çinko)……..……..……..…….. 54
3.7.1. Dietil Çinko Darbe süresi…….……...…… 56
3.7.2. Depolama Sıcaklığı……..……..... 57
3.7.3. Depolama Oranı ve Homojenlik……..… 58
3.7.4. Tetrakis- Dimethyl- Amido Öncül Maddesi Kullanılarak TiO_2 Atomik Katman Biriktirme…… 58
3.8. Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma Yöntemi……..……. 60
3.8.1. Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma Yönteminde Tepkimeler……..... 61
3.8.2. Hol enjeksiyonu ve metalin rolü……....……. 63
3.8.3. Kütle aktarımı……..…….……... 65
3.9. Genel Aşındırma İşlemi……..……... 66

3.9.1. Soymetallerin Aşındırma Üzerine Etkisi…….…….. 67
3.9.2. Metalin türü…….… 67
3.9.3. Metalin Şekli ve Metaller Arasındaki Mesafe……..... 69
3.9.4. Şekilsel Gelişim ve Aşındırma Sürecinde Metal
Parçacıklarının Hareketi…….…….. 71
3.9.5. Soymetal Parçacıkları Arasındaki Etkileşim…….. 72
3.10. Kullanılan Aşındırıcının Aşındırma Üzerine Etkisi……..... 74
3.10.1. Oksitleyicinin Türü……..... 74
3.10.2. Aşındırıcının Konsantrasyonu…….. 75
3.10.3. Aşındırıcının Yayılımı…….. 77
3.10.4. Sıcaklığın ve Aydınlanmanın Aşındırma üzerine etkisi……... 77
3.11. Silisyum Alttaşının Kendine Has Özelliklerinin Aşındırma Üzerine Etkisi.. 78
3.11.1 Yönelim……..…….…….. 78
3.12. Silisyum Nanotel Alan Etkili Gaz Sensörü Mekanizması…….. 84
3.12.1. Elektriksel Özellikler…….…….. 86
3.12.2. Gaz Algılama Ölçümleri……. 87
3.12.3. İletkenlik Değişimi…….. 87
3.13. Deneysel Çalışmalar…… 92
3.13.1. Si Alttaş için Standart Temizlik İşlemi ……..…… 92
3.13.2. Metal yardımlı kimyasal Aşındırma Yöntemi ile Silisyum
Nanotellerin Üretilmesi……...…… 93
3.13.3. Elde edilen Silisyum Nanatellerin ALD Kaplanması……..…… 94
3.13.4 ALD ile kaplanmış Si nanoyapılardan Nokta kontak Üretimi…...…….... 95
3.13.5 Metal Oksit Nanotellerden Sensör Olarak Kulllanılan Aygıtın Üretilmesi.. 97
3.13.6 ZnO Kaplı Si Nanotellerin H_2 Gazını Algılama Mekanizması…… 97
4. BULGULAR VE TARTIŞMA……...……...……..…… 101
4.1. Nanotellerin Yapı Analizi……...…….……...……..…. 101
4.2. Belirli Konsantrasyonla MACE ile Elde Edilen Nano Yapıların Analizi… 102

4.3. ALD ile Biriktirilen ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu ve Kalibrasyonu…… 109
4.4. Gaz Sensörü Ölçümlerinin sonuçları……..... 112
5. SONUÇ VE ÖNERİLER……. 125
5.1. Gaz Sensörü Ölçümlerinin Sonuçları ve Yorumlanması……... 125
6. KAYNAKLAR…….. 127
ÖZGEÇMİŞ…… 133

ÖZET

SİLİSYUM NANOYAPI TABANLI GAZ SENSÖRÜ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Nilüfer USLU UZUN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

2017

Bu tez çalışmasında Silisyum nanoteller Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Aşındırma işleminin ardından termal ALD kullanılarak ZnO ince filmleri Si alttaş yüzeyi üzerine biriktirilmiş ve yapının gaz sensörü özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla Si alttaş 0.02 M $AgNO_3$ çözeltisi içine 5, 10, 30 ve 60 dakika aşındırma süreleriyle daldırılmıştır. SEM görüntüleri kullanılarak aşındırma süresi ile nanotelin uzunluğu arasında lineer bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Farklı aşındırma sürelerinde farklı uzunlukları olan nanoteller elde edilmiştir. Yaklaşık 24 nm kalınlığında ZnO ince filmleri 200 ALD döngüsü kullanılarak biriktirilmiştir. İnce filmler biriktirildikten sonra ALD ve XRD grafikleri tekrardan görüntülenip incelenmiştir. Yapının özellikleri belirlenip değerlendirildikten sonra termal buharlaştırma cihazı kullanılarak maske yardımıyla Si nanotellerden oluşan yapı üzerine Al buharlaştırılarak nokta kontaklar elde edilmiştir. Gaz sensörü ölçümleri için elde edilen bu nokta kontaklar sonucu ölçümler gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak üretilen bu yapının yüksek yüzey alanına sahip olmasından ötürü gaz sensörü özelliği sergilediği bulgusu elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Silisyum nanotel, gaz sensörü, metal oksit, atomik katman biriktirme

ABSTRACT

FORMATION OF SILICON NANOSTRUCTURE BASED METAL OXİDE GAS SENSORS

PhD THESIS

Nilüfer USLU UZUN

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2017

In this work, Silicon nanowires were fabricated using metal assisted chemical etching method. After etching process ZnO thin films were deposited onto Si substrate via ALD and gas sensor properties of this structure were characterized. For this purpose Si substrates were deep into the 0.02 M $AgNO_3$ solution and were kept in this solution for 5, 10, 30 and 60 minutes durations. The linear relation between etching duration and length of nanowire were determined by using SEM images. We determined Si nanowire structures with different length. 24 nm ZnO thin films were deposited onto Si nanowire structures 200 cycle by using ALD. SEM images and XRD graphics were examined after thin film deposited. After we were determined properties of structure, by using thermal evaporating device Al evaporated onto this structure via hole mask. For the measurements of gas sensor properties we were obtained point contact. As a result manufactured structure has a gas sensing properties because of its large surface volume ratio.

Key Words: Silicon nanowire, gas sensor, metal oxide, atomic layer deposition

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 3.1	Dönüştürücünün Çalışma Prensibine göre Kimyasal Sensörlerin Sınıflandırılması	22
Çizelge 3.2	ZnO ALD için Kontrol Parametreleri ve Bu Parametrelerin Değerleri	56
Çizelge 3.3.	ZnO ALD için Darbe Süresinin Etkisi ve Darbe Süresinin Yorumlanması	56
Çizelge 3.4	Farklı Sıcaklık Değerlerine Karşılık Ölçülen Minimum, Maksimum ve Ortalama Kalınlık Değerleri ile Herbir Devir Başına Depolamanın Oranı	57
Çizelge 3.5	Deneysel Yöntemin İlk Basamağı Olan Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma İşleminde Deney ve Kontrol Grubunun Şematize Edilmiş Hali	94
Çizelge 4.1	$AgNO_3$ + HF Çözeltisi İçinde Çeşitli Sürelerde Bekletilen Si için Kesit SEM Görüntüleri Sonucunda Ölçülen Nanotel Uzunlukları	106
Çizelge 4.2	Si Nanotellerin Gaz Algılayıcı Olarak Kullanıldığı Çalışmalar	108
Çizelge 4.3	Aşındırıcı İçinde 5 Dakika Süreyle Bekletilen Si/ZnO Numunesinin Tepki, Tepki Süresi ve Kendine Gelme Süresi Parametreleri	121
Çizelge 4.4	Aşındırıcı İçinde 10 Dakika Süreyle Bekletilen Si/ZnO Numunesinin Tepki, Tepki Süresi ve Kendine Gelme Süresi Parametreleri	122

Çizelge 4.5 Aşındırıcı İçinde 30 Dakika Süreyle Bekletilen Si/ZnO Numunesinin Tepki, Tepki Süresi ve Kendine Gelme Süresi Paremetreleri 122

Çizelge 4.6 Aşındırıcı İçinde 60 Dakika Süreyle Bekletilen Si/ZnO Numunesinin Tepki, Tepki süresi ve Kendine Gelme Süresi Parametreleri 122

Çizelge 4.7 Aşındırıcı içinde 5, 10, 30 ve 60 Dakika Sürelerde Bekletilen Si/ZnO Numunelerinin Tepki, Tepki Süresi ve Kendine Gelme Süresi Parametreleri 123

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 3.1	Seçici Bir Sensör Modeli	25
Şekil 3.2	Gaz Sensörlerinde Sinyal ve Gürültünün Gösterimi	26
Şekil 3.3	FET Tipi Gaz sensörlerinin Kısımları	33
Şekil 3.4	Katı Kaynaklarla Kimyasal Biriktirme Sürecinin Aşamaları	36
Şekil 3.5	Gaz Kaynaklar İçin Ayrışma Sürecinin Adımları	37
Şekil 3.6	Sıvı Kaynaklar İçin Film Biriktirme İşleminin Aşamaları	37
Şekil 3.7	Atomik Katman Biriktirme Yönteminin Şematiği	39
Şekil 3.8	Metal Reaktanlar ve Hidrojen Radikaller Kullanılarak Elde Edilen Hidrojen Radikalle Geliştirilmiş ALD için Şematik Diyagram	43
Şekil 3.9	Tanecik Kütlesine Karşılık Devir Sayısının Grafiği	49
Şekil 3.10	TDMAT ve H_2O Öncül Maddeleri Kullanılarak Gerçekleştirilen TiO_2 ALD Büyümesinin İlk Yarı Tepkimesinin Şematik Gösterimi	59
Şekil 3.11	Silisyum Alttaşın Enerji Seviyeleri ve H_2O_2 'ye Ait Elektrokimyasal Potansiyeli	64
Şekil 3.12	Silisyumun Soymetal ve Alttaş Yüzeyinde Çözünerek Oksitlenmesi ve Reaktiflerin Ara yüzey Boyunca Difüzyonu	65
Şekil 3.13	Ag, Au ve Pt Parçacıklarıyla Aşındırılmış Yapıların Morfolojileri	68

Şekil 3.14 Silisyum Yüzeyinde Biriken Soymetalin Oluşan Si Nanoyapıların Morfolojileri Üzerine Etkisinin Çizim Gösterimi 69

Şekil 3.15 Ag Filminin Silisyum Alttaşı Üzerinde Biriktirilmesi ile Elde Edilen Aşındırmanın Sem Görüntüleri 71

Şekil 3.16 Ag Parçacıklarıyla Aşındırılan (100) Yönelimli Silisyum Alttaşının Morfolojisine Ait SEM Görüntüleri 73

Şekil 3.17 Ag ve Au Parçacıklarıyla Aşındırılan Yapıların Morfolojisi 75

Şekil 3.18 p-tipi Silisyum Nanotel Alan Etkili Gaz Sensörünün Algılama Mekanizmasının Gösterimi 85

Şekil 3.19 Bir Yarıiletkende Tükenim Bölgesinin Şematize Edilmesi 89

Şekil 3.20 Hava Ortamında ve İndirgeyici Gazların Varlığında Potansiyel Engelindeki Düşüş ve Bu Düşüşün İletkenliğe Etkisi 89

Şekil 3.21 Tanecik Sınırı ve Parçacık Boyutu Arasındaki İlişki ile İletkenliğin Kontrol Mekanizması 90

Şekil 3.22 Nanoyapıların Üzerini Kaplamak için Kullanılan Standart ALD Cihazı 96

Şekil 3.23 Termal Buharlaştırma İşleminde Kulanılan Cihaz 96

Şekil 3.24 Si Alttaş Üzerine Biriktirilen ZnO İnce Filminin Yüzeyine Maske Yardımıyla Termal Buharlaştırma ile Oluşturulan Al Nokta Kontaklar 96

Şekil 3.25 YarıiletkenMmetal Oksit Yapıların H_2 Gazını Algılama Mekanizması 98

Şekil 4.1 Sadece Gümüş Nitrat ve Deiyonize Su ile Elde edilen Çözelti ile Silisyum Yüzeylerinde Oluşan Yapılanmaların SEM Görüntüleri 101

Şekil 4.2	$AgNO_3$ + HF çözeltisi içinde 5, 10, 30 ve 60 Dakika Bekletilen Si için Üstten Alınmış SEM görüntüsü	102
Şekil 4.3	$AgNO_3$ + HF çözeltisi içinde 5, 10, 30 ve 60 Dakika Bekletilen Si için Kesitin SEM Görüntüsü	104
Şekil 4.4	$AgNO_3$ + HF Çözeltisi İçinde 5, 10, 30 ve 60 Dakika Sürelerle Bekletilen Si için Nanotel Uzunluğunun Zamana Karşı Değişim Grafiği	106
Şekil 4.5	Çeşitli Sürelerde 0.02 M $AgNO_3$+ 4.6 M HF Çözeltisi içinde Bekletilen Si Kesit Görüntüleri	107
Şekil 4.6	ALD ile 1000 Döngü Biriktirilen ZnO İnce Film Kesitine Ait SEM Görüntüsü	110
Şekil 4.7	ALD ile biriktirilen 1000 döngü ZnO İnce Filmine Ait XRD Grafiği	110
Şekil 4.8	ALD ile 1000 Döngü Biriktirilen ZnO İnce Filmine Ait Soğurma-Dalga boyu Grafiği	111
Şekil 4.9	ALD ile 1000 Döngü Biriktirilen ZnO ince Filmine ait $(Ah\nu)^2$-$h\nu$ Grafiği	111
Şekil 4.10	Deneysel Gaz Sensörü Ölçüm Sistemi	113
Şekil 4.11	Düz Silisyum Üzerine Kaplanmış ZnO Filminin Akım-gerilim Grafiği	114
Şekil 4.12	Düz Silisyum Üzerine Kaplanmış ZnO Filminin Akım-zaman Grafiği	114
Şekil 4.13	Aşındırıcı İçinde 5 Dakika Bekletilen Numunenin Akım-Gerilim Grafiği	116
Şekil 4.14	Aşındırıcı İçinde 5 Dakika Bekletilen Numunenin Akım-Zaman Grafiği	116
Şekil 4.15	Aşındırıcı İçinde 10 Dakika Bekletilen Numunenin Akım-Gerilim Grafiği	118
Şekil 4.16	Aşındırıcı İçinde 10 Dakika Bekletilen Numunenin Akım-Zaman Grafiği	118
Şekil 4.17	Aşındırıcı İçinde 30 Dakika Bekletilen Numunenin Akım-Gerilim Grafiği	119
Şekil 4.18	Aşındırıcı İçinde 30 Dakika Bekletilen Numunenin Akım-Zaman Grafiği	119

Şekil 4.19 Aşındırıcı İçinde 60 Dakika Bekletilen Numunenin Akım-Gerilim Grafiği 120

Şekil 4.20 Aşındırıcı içinde 60 Dakika Bekletilen Numunenin Akım-Zaman Grafiği 120

KISALTMA VE SİMGELER

SNR	:	Sinyal gürültü oranı
VOC	:	Uçucu organik bileşikler
MOS	:	Metal Oksit Yarıiletken
MEMS	:	Mikro Elektro- Mekanik sistemler
MACE	:	Metal yardımlı kimyasal aşındırma
ALD	:	Atomik Katman Biriktirme
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	:	X-ışını kırınımı
PVD	:	Fiziksel Buhar Biriktirme
CVD	:	Kimyasal Buhar Biriktirme
RFID	:	Radyo Frekansı Tanılama
PEM	:	Proton değişim bölmesi
ZnO	:	Çinko Oksit
TiO_2	:	Titanyum dioksit
ΔH	:	Entalpi değişimi
SiO_2	:	Silisyum Dioksit
$AgNO_3$	:	Gümüş Nitrat
HF	:	Hidrojen Florür
D	:	Grain veya kristalit büyüklüğü
G	:	Nanotellerin iletkenliği
ΔG	:	İletkenlikteki değişim
S	:	Sensörlerin Hassasiyeti
σ	:	Yüzey yük yoğunluğu
ΔQ	:	Birim uzunluk başına uyarılan yük miktarı
E_a	:	İletkenliğin aktivasyon enerjisi

σ_0	:	Frekans faktörü
ppm	:	Milyonda bir birimlik miktar
L	:	Tükenim bölgesinin derinliği
MS	:	Metal-Semiconductor contacts (Metal Yarıiletken Kontaklar)
I-V	:	Akım gerilim özellikleri
K	:	Kelvin
p-Si	:	p-tipi Silisyum
n-Si	:	n-Tipi Silisyum
V	:	Gerilim
T	:	Mutlak Sıcaklık
Eg	:	Band aralığı
Q	:	Yük
x	:	Mesafe
R_s	:	Seri Direnç
R	:	Resistance
I	:	Akım
k	:	Boltzman sabiti
α_s	:	Absorpsiyon katsayısı
α_e	:	Emisyon katsayısı
E_i	:	İlk enerji seviyesi
E_s	:	Son enerji seviyesi
h	:	Plank sabiti
υ	:	Frekans
m_e^*	:	Elektronun etkin kütlesi
m_h^*	:	Hollerin etkin kütlesi
T	:	Geçirgenlik

R	:	Yansıma
A	:	Diyodun Alanı

1.GİRİŞ

Gerçek zamanlı olarak çevreyi tüm yönleriyle gözlemek son yıllarda en önemli gerekliliklerden biri olmuştur. Çevreyi gözlemenin en iyi yolu da bir sensörden faydalanmaktır. Sensörler; bir fiziksel parametreyi, kimyasal bir derişimi ya da biyokimyasal türleri sürekli ve tersinir olarak kaydedebilme özelliğine sahip araçlar olarak tanımlanmıştır. Literatürde sensörler hakkında birbirinden farklı tanımlamalar mevcuttur. Ancak en genel tanımıyla bir sensör; gaz, sıvı veya katı bir matris içindeki analit hakkında nitel veya nicel bilgi veren araçlar olarak tanımlanır. En basit ve ilkel şekliyle sensörlere örnek olarak; rengi solmayan pH kâğıt sensörleri optik sensörleri, cıvalı termometreler mekanik sensörleri, pH cam elektrotlar elektrokimyasal sensörleri verilebilir. Sensör teknolojileri ilerledikçe gece görüşü sağlayan termal kameralar, insan tenini algılayan otomatik musluklar, otomatik kapılar, maden aramak için kullanılan cihazlar, zehirli gazlar algılayıp bunları ses veya ışığa dönüştürerek uyarmayı sağlayan cihazlar vb. üretilmiştir. Tüm bunlar sensörlerin genel uygulamaları olarak bilinmektedir.

Canlılar duyu organlarıyla çevrede meydana gelen ışık, sıcaklık, frekans, pH gibi fiziksel ya da kimyasal değişimleri algılar. Bu özellikten esinlenerek sensörler üretilmiştir. Bu nedenle sensörler, otomatik kontrol sistemlerinin duyu organı olarak tanımlanabilir. Gaz sensörleri, sensör türleri için de önemli bir yere sahiptir. Çünkü insanlık, yüzyıllardır güvenliği sağlamak ve sağlığı korumak için çaba sarf etmekte ve çeşitli çözümler aramaktadır. Gaz sensörü; bir ara yüzey maddesi ile ara yüzey olarak kullanılan algılayıcı maddenin fiziksel veya kimyasal özelliklerindeki değişimi algılayacak yapıdır. Teknoloji ilerledikçe birçok yenilik günlük yaşamımıza girmekte ve bu yeniliklerin bazı olumsuz etkiler de beraberinde gelmektedir. Örneğin, Otomobillerin icadı büyük bir teknolojik yenilik olmakla beraber otomobillerin egzozundan salınan karbon monoksit gazı ciddi bir kirleticidir ve solunum yollarında ciddi rahatsızlıklara yol açmaktadır. Benzer şekilde yeraltından doğalgazın çıkarılması ve doğalgazın evlerde çeşitli amaçlarla kullanılması bir yeniliktir. Ancak bu gazı solumanın insan sağlığına ciddi manada olumsuz etkileri bulunmaktadır. Gerek evsel ortamlarda gerek çalışma ortamlarında sağlığı ve yaşamı korumak her zaman öncelikli olmuştur. Bu nedenle tehlikeli gaz kaçaklarını önleme, endüstriyel süreç kontrollerinde, trafik

güvenliğinde, kimyasal süreç kontrollerinde, şarap kalitesini gözlemede, maden ocaklarında grizu patlaması gibi büyük felaketleri engellemede kısacası her türlü zehirli maddenin bulunduğu yerlerde gaz sensörleri vazgeçilmez bir gerekliliktir. Bu gereklilik gaz sensörlerinin geliştirilmesi için harcanacak çabaların artmasına ve bu gelişim sürecine büyük fonların ayrılmasına yol açmıştır. Sensörleri uygulama alanlarına, boyutlarına veya sinyal dönüştürücü türüne göre farklı şekillerde sınıflandırmak mümkündür. Sinyal dönüştürücü türüne göre; potansiyometrik, amperometrik, piezoelektrik, termal ve optik sensörler olarak sınıflandırılır. Sensörler algılama çeşitlerine göre; Mekanik, termal, optik, elektriksel, manyetik ve kimyasal sensörler olmak üzere farklı guruplarda incelenirler. Gaz sensörleri; üretim teknolojilerine göre ise; Katalitik, optik, alan etkili, Piezoelektrik, yarıiletken, elektrokimyasal ve kimyasal dirençli sensörler olarak sınıflandırılır.

Sınıflandırıldığı tüm kategorilerde bir sensörde olması gereken bazı özellikler vardır. Bunlar; hassasiyet, seçicilik, kararlılık, düşük algılama limiti, tepki süresi, yenilenme süresi ve tekrarlana bilirliktir. Bu özellikler detaylı olarak üçüncü bölümde açıklanmıştır.

Literatürde incelenen gaz sensörlerinin neredeyse tamamı yarıiletken esaslı algılama sistemlerine sahiptir. Çünkü Yarıiletken malzemelerin yüzeylerinde serbest elektron bulunur. Bu nedenle de elektriksel olarak iletkendirler. Hava ile temas halinde bu algılayıcı yarıiletken malzeme oksijen atomlarını tutar ve ardından elektronlar bağlanır. Bunun sonucunda da elektriksel iletkenlikte azalma şeklinde bir değişim meydana gelir. Algılayıcı malzeme herhangi bir indirgeyici gazla (CO, NO_2, O_2 ve H_2 gibi) karşılaştığında oksijen ve elektronlar tekrar serbest hale geçerek iletkenliğin artmasına neden olur. Ortama algılanabilir düzeyde gaz girişi gerçekleştiğinde sensörün iletkenliği havadaki gaz yoğunluğuna bağlı olarak artış gösterir. Bu artış ise basit bir devre yardımıyla çıkışa aktarılır. Yarıiletken gaz sensörlerinde kullanılacak oksidin n-tipi bir yarıiletken olması halinde elektronlar iletim bandından ya gaz indirgenmesi ile ya da gaz oksidasyonu ile eksilmesi olaylarından biri meydana gelmektedir. N-tipi oksidin kullanıldığı yarıiletken gaz sensöründe oksidin O_3 veya NO_2 gibi gazlarla etkileşimi sonucunda direnç artışı gözlenirken CH_4, EtOH veya CO gibi gazlarla

etkileşimi sonucunda ise dirençte bir azalma gözlenir. P-tipi yarıiletkenlerde ise valans bandında elektron boşlukları içeren boşluklarda oksitleyici gazlarla etkileşim sonucunda artış veya indirgeyici gazlarla etkileşim sonucunda azalma gözlenir. Bunun sonucunda ise elektriksel iletkenlikte değişim meydana gelir (Moulson ve Herbert 1990).

Yarıiletkenler üzerindeki yüzey gazla etkileşimin meydana geldiği kısımdır. Bu yüzeyin alanının büyük olması gazla etkileşim miktarını arttırmaktadır. Bu nedenle yarı iletken yüzeyin yüzey alanının arttırılması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Temel olarak nano yapıların elde edilmesinde iki yaklaşım vardır. Bunlar yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlarıdır. Yukarıdan aşağıya nano yapı elde edilmesinde büyük hacimden nano boyutlarda hacimsel büyüklüklere ulaşılır. Aşağıdan yukarı yaklaşım da ise atom veya moleküllerden başlanarak nano yapılar elde edilir. Nano yapıların elde edilmesi kullanılan maddenin başlangıç fazına göre çeşitli şekillerde ve yöntemlerle gerçekleştirilir. Gaz fazında gerçekleşen nano yapı sentezinde; fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, alev sentezi, asal gaz yoğunlaştırma yöntemleri kullanılırken, sıvı fazında gerçekleşen nano yapı sentezinde hızlı katılaştırma, elektro depolama, sol-jel, püskürtmeli dönüşüm süreci yöntemleri kullanılır. Katı fazında ise mekanik aşındırma ve devitrifikasyon yöntemleri kullanılır.

Bu tez çalışmasında nano yapıların elde edilmesinde kullanılan yöntem Metal yardımlı kimyasal aşındırma yöntemdir. Bu yöntemde $AgNO_3$ tuzu, HF ve Deiyonize su ile hazırlanan 0.02 M çözelti içine daldırılan Silisyum 5, 10, 30 ve 60 dakika sürelerde bekletilmiş ve silisyum yüzeyinde çeşitli uzunluk ve kalınlıklarda nano tellerle kaplanmıştır. Yaklaşık 1 cm^2 ' lik silisyumun yüzey alanı yüzeyde biriktirilen nanoteller sayesinde arttırılmıştır. Böylelikle hedef gaz ile daha fazla etkileşim ile gaza karşı hassasiyetin geliştirilmesi sağlanmıştır.

Elde edilen Silisyum nano yapıların üzeri ALD ile ZnO ile kaplanmıştır. ZnO filmi toksik özellik içermemeleri, mekanik ve kimyasal açıdan yüksek kararlı yapıları, geniş bant aralığına sahip oluşları ve dolayısıyla da oksijen boşlukları ve diğer katkı atomları ile katkılandırılabilme özelliğinden dolayı şeffaf oksit tabaka işlevi

görmeleri, düşük maliyetli oluşları ve doğada bol miktarda bulunmaları nedeniyle bu tez çalışmasında kullanılmıştır. Savannah Standart Atomik Katman Biriktirme cihazı ile ZnO ince filmlerin biriktirilmesinde Dietil Çinko ve H_2O öncül maddeleri kullanılmıştır. 200 °C sıcaklıkta 200 döngü kaplanarak yaklaşık 24 nm kalınlığında ince filmler silisyum nano yapıların üzerine kaplanmıştır.

ZnO kaplı silisyum nanotel ince filmlerin gaz sensörü ölçümlerinin yapılması nokta kontak oluşturularak sağlanmıştır. Bu amaçla ALD ile kaplanmış Silisyum nano yapıların üzerine maske ile Alüminyum buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma işleminin ardından elde edilen nokta kontaklı silisyum nano yapıların gaz sensörü özelliklerinin ölçümü ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Üretim açısından ilk gaz sensörleri Taguchi tarafından 1960'lı yıllarda Japonya' da yerleşimin karakteristik dokusunu oluşturan ahşap evler ve bu evlerde yaygın bir şekilde kullanılan gaz ocaklarından sızacak zehirli gaza karşı uyarmak için SnO_2 kalın filmlerinden üretilmiştir. Üretim açısından ilk aygıt kalın filmlerle oluşturulmuştur. İlk kalın filmlerde de ilk olarak pudra (toz) kullanılmıştır.

O zamandan bu zamana; düşük güç tüketen, ucuz, küçük boyutlu ve güvenilirliğe ihtiyaç duyulması katıhal gaz sensörlerinin yıllar sonra büyümesine neden olmuştur. Yakın zamanda ise bilgi teknolojilerindeki gelişim dünya çapında metal oksit sensörlerindeki güçlükleri ortadan kaldırmaya ve 3S (Sensitivity, Selectivity, Stability) yani hassasiyet, seçicilik ve kararlılık olarak bilinen parametrik özelliklerin geliştirilmesinde büyük araştırmaları tetiklemiştir (Comini ve Ark. 2009).

Seiyama ve ark.tarafından 1960'ların başında ZnO ince filmi algılayıcı tabaka olarak kullanılarak basit elektriksel bir aygıtla gaz algılayıcı özelliği gösterilmiştir. Basit kimyasal dirençli aygıt 485 °C çalışma sıcaklığına sahip ZnO ince filmine dayanır. Bu aygıtın Propana karşı algılayıcı sistemin tepkisinin, termal iletken dedektörlere kıyasla 100 kat daha yüksek olduğunu gösterilmiştir (Seiyama ve ark. 1962).

Brattain ve ark.tarafından 1950'li yılların başında Germanyum gibi bazı yarıiletken maddelerin direncindeki değişmenin temas halinde oldukları ortama bağlı olduğu gösterilmiştir (Brattain ve ark. 1952). Sonrasında ZnO gibi bazı metal oksit yarıiletkenlerin özelliklerinin ortamda bulunan Oksijen veya diğer gazların kısmi basıncıyla birlikte değiştiği gözlenmiştir (Heiland 1954).

Seiyama'nın çalışmalarından sonra Shaver 1967 yılında metal oksit yarıiletkenlere soymetaller (Pd, Pt, Ir, Rh gibi) eklenmesinin etkilerini incelemiştir. (Shaver 1967). Bu gelişmeden sonra yarıiletken gaz sensörlerinin algılayıcılık ve seçicilik gibi özelliklerinin gözle görülür bir biçimde geliştirildiği, algılayıcı yeni malzemeler için yeni formüllerin araştırılmasının yoğun bir şekilde arttığı gözlenmiştir.

1970'li yılların başlangıcında Taguchi; algılayıcı malzeme olarak SnO_2 kullanarak pratik uygulamalarda kullanılmak için ilk kimyasal dirençli gaz sensörü üreterek patentini almıştır (Taguchi 1971). Gerçekten de bazı metal oksitlerin araştırmasından sonra SnO_2' nin bazı avantajları gözlenmiştir. Bunlardan bazıları;

düşük çalışma sıcaklığı, yüksek hassasiyet ve termal açıdan kararlı yapıdır. SnO_2 İlk nesil kalın film gaz sensörleridir. Bu sensörler $SnCl_4$ ve stearik asit karışımının alttaş üzerine boyanmasıyla elde edilerek havada 700 °C sıcaklık altında ateşlenmiştir. Organik bileşenlerin ateşlemeyle yanması geride gözenekli SnO_2 tabakası bırakır. Bu aygıtların temel ticari uygulaması Figaro Şirketi tarafından tehlike arz edecek düzeyde patlayıcı gazların varlığının görüntülenerek evsel ortamlardaki yangın ve kazaları önlemede alarm olarak üretilmiştir (Neri 2015). Bu yönde gerçekleştirilen yoğun çalışmalar yarıiletken gaz sensörlerinin geniş çaplı uygulamalarıyla sonuçlanmıştır.

Yarıiletken gaz sensörlerinin bir hayli ilerleme göztermesi ve sensör araştırmacıları arasında en cazip araştırma alanı haline gelmesi 1980'lerin sonlarına doğru olmuştur. Hızlı tepki, yüksek hassasiyet ve seçicilik, düşük güç tüketimi sağlayan yüksek performanslı gaz sensörleri ihtiyacının ortaya çıkması yeni algılayıcı malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çabalara neden olmuştur. Malzeme kimyasındaki bu hızlı büyüme malzeme biliminin daha da gelişmesine ve yeni algılayıcı malzemelerin elde edilebilmesinde ciddi bir artışa yol açmıştır. Sonradan daha geniş bir seçim için temel büyütme ve yüksek performanslı katı hal gaz sensörlerinin geliştirilmesini desteklemiştir.

Yamazoe; bir taslağın yarım yüz yıl sonra kimyasal dirençli gaz sensörleri üzerine yapılan çalışmaların günlük yaşamda önemli bir rolü olacağını çalışmanın sahibi Seiyama'nın öngörmesinin bile mümkün olamayacağını vurgulamıştır. Aslında son Elliyılda; basitliği, düşük maliyeti, küçük boyutu ve elektronik aygıtlara kolayca monte edilebilme yeteneğiyle kimyasal sensörlerin çeşitli alanlardaki uygulamalarında (endüstriyel emisyon kontrolü, ev güvenliği, araç emisyon kontrolü ve çevresel görüntüleme, tarım ve biyomedikal gibi) bir artış görüldüğü de belirtilmiştir (Yamazoe 2005).

Günümüzde yarıiletken algılayıcı malzemelerin geliştirilmesi nano ölçekli yeni teknolojiler tarafından sağlanan fırsatların paralelinde gerçekleşmektedir. Nano bilim, malzemenin moleküler düzeyde kontrollü bir şekilde değiştirilebilmesine olanak sağlamıştır. Malzeme süreçlerindeki yeniliklerde temel üretici haline gelmiştir. Dahası gelişmekte olan nanoteknoloji sensör dizaynı ve kapasitesinde ciddi değişim vaadinde bulunmuştur.

Kolmakov ve ark.tarafından gaz sensörü olarak biçimlendirilmiş SnO_2 nanotel ve nanokemerlerin hassasiyet ölçümleri Pd katalizör parçacıklarıyla donatılmadan once ve donatıldıktan sonra ölçülmüştür. Bir nanotelden diğerine doğru değişen davranışlardan ziyade Pd parçacıklarıyla işlevselleştirilmesinden dolayı davranışta modifikasyon gözlenmiştir. Metal depolamanın erken evrelerinde iletkenlikte gözlenen değişimi Pd nanoparçacıklarının nanotel yüzeyinde Schottky bariyer tipi eklem yarattığı ve bunun da nanotel içinde elektron tükenim bölgesinin şekillenmesi, etkin iletkenlik bandının sıkışması ve iletkenliğin değişmesiylesonuçlandığı gösterilmiştir. Pd ile işlevselleştirilmiş nanoyapıların oksijen ve hidrojen gazlarına karşı hassasiyetlerinin ciddi anlamda arttığı gözlenmiştir (Kolmakov ve ark. 2005).

Gurlo ve ark. metal oksitlerin işlevselliği, kimyasal ve fiziksel özellikleri ve geniş yapısından dolayı en yaygın tür olarak ortaya çıktığını ve kimyasal dirençli aygıtlarda algılayıcı olarak en yaygın kullanılan metal oksitler SnO_2, ZnO, TiO_2 gibi ikili oksitleri kullanmıştır. Buna karşın üçlü veya daha karmaşık yapıların pratik gaz sensörü uygulamalarında kullanıldığını belirtmişlerdir (Gurlo ve ark. 2006).

Ogawa ve ark.en yaygın biçimde kullanılan ve geniş bir şekilde pratik ticari uygulamaları olan metal oksit bileşiği SnO_2 olduğunu ve kalay dioksit değişik elektriksel özellikleri ve geniş bant aralığı (3.6 eV) olan bir bileşik olması buna neden olduğunu göstermiştir (Ogawa ve ark. 1982).

Korotcenkov; Kalay dioksitin farklı gaz türlerine karşı yüksek algılayıcılık sergilemiş olduğunu, düşük konsantrasyon seviyelerinde gazları algıladığından dolayı yoğun ilgi gördüğünü belirtmiştir. Ancak seçicilikten yoksun olmaları bir olumsuzluk olarak görmüştür. Buna rağmen stratejilerinde SnO_2 temelli gaz sensörlerinin performansını geliştirmeye adamıştır. Sentez, işleyiş koşulları, nano veya mikro yapısı, katkı atomlarının eklenmesi gibi çalışmaları geniş bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Korotcenkov 2005).

Mahmood ve ark.tarafından; ZnO' in baskın kusurları O boşluğu olarak tanımlanan ve geniş bant aralığı (3.37 eV) sergileyen bir yarıiletken olduğu için gaz algılayıcı mekanizmalarda kullanılması açısından yoğun ilgi çektiği belirtilmiştir. Çünkü yüksek derecede mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip oluşu, katkılandırmaya elverişli yapısı, zehirsiz ve düşük maliyetli olması bu yarıiletkenleri ilgi odağı haline getirmiştir.

ZnO'in algılayıcı özellikleri tanecikler arası bağlantı ve geometri, tanecik boyutu gibi mikro yapısal özellikleri güçlü bir şekilde etkilediği bilinmektedir (Mahmood ve ark. 2013).

Tricoli ve ark. Titanyum Oksitin, gaz sensörleri uygulamalarında diğer metal oksitlere oranla neme karşı cross- sensitivity (çarpraz algılayıcılık yani benzer kimyasal özellik gösteren farklı yapılara aynı tepkiyi gösterme özelliği) oranının daha düşük olmasından dolayı oldukça cezbedici bir metal oksit bileşiği olduğunu keşfetmişlerdir (Tricoli ve ark. 2009).

Ramamoorthy ve ark. tarafından TiO_2' nin diğer uygulamaları olan; otomotiv sektöründe orta veya yüksek çalışma sıcaklığı olan oksijen sensörlerinde hava/yakıt oranının kontrolünde algılayıcı tabaka olarak özellikleri geniş bir şekilde araştırılmıştır. Orta çalışma sıcaklıklarında (400 - 600 °C) oksijen algılamanın temel sebebi yüzeyde meydana gelen kimyasal reaksiyonlardır. Buna karşın yüksek çalışma sıcaklıklarında (700-1000 °C) ise algılama, oksijen iyonlarının eklem içindeki difüzyonundan ötürü olduğu verisi elde edilmiştir (Ramamoorthy ve ark. 2003).

Üretim süreci boyunca sırasıyla alma ve sinyal iletimi fonksiyonları gibi bir çok faktörün metal oksit kimyasal sensörlerin performansını etkilediği bulunmuştur (Yamazoe ve Ark. 2009). Sentezleme süreci, Kristal boyutu ve şekli, iletkenliği ve algılayıcılığı değiştirmede rolü olan yabancı elementlerin eklenmesi gibi pek çok faktörün de sensörün performansını etkilediği elde edilmiştir (Aleixandre ve ark. 2012).

Kimyasal dirençli gaz sensörlerinin algılama özelliklerini geliştirmek için kullanılan yaygın yöntemlerden biri de uygun bir destekleyici (metal parçacıkları, yabancı metal oksitler, iyonlar) kullanılarak metal oksit tabakanın katkılandırılması olmuştur. Metal katkılandırılmasıyla ilgili detaylı ve kapsamlı araştırmalar ve bulgular elde edilmiştir (Neri 2006). Algılayıcı malzemenin algılama özelliklerinin değiştirilmesi sonradan eklenen katkı malzemesinin doğasına bağlı olduğu keşfedilmiştir. Örneğin; Pt kimyasal hassaslaştırmayı sağlayan gaz algılama reaksiyonunu arttıran yapısıyla bilinmesine karşın Pd ise algılayıcı malzeme ile Pd arasındaki elektronik etkileşimi sağlayarak gaz algılayıcılığını arttırmasıyla yani elektronik hassaslaştırma özelliğiyle tanınmıştır (Cabot ve ark. 2000).

Zhaouhui ve ark. tarafından Ni ile katkılandırılmış TiO_2 nanotüplerden gaz sensörleri üreterek bu nanotüp gaz sensörünün Hidrojen gazına karşı hassasiyetini araştırılmış ve bu sensörün 1000 ppm Hidrojen atmosferine karşı hassasiyet, oda sıcaklığında ve seçilen yüksek sıcaklıklarda da iyi tepki gösterdiği elde edilmiştir. Saf ve Ni katkılı TiO_2 karşılaştırıldığında Ni katkılı olanın band aralığının azaldığı gösterilmiştir. Oksit sensör bazı miktarlarda hidrojen gazı ile band aralığının arttığı ve akseptör safsızlık seviyeleri üretildiği bunun sonucunda da sensör direncinin değiştiği gözlenmiştir (Zhaouhui ve ark. 2013).

Baraton ve ark.tarafından Tanecik büyüklüğünün nanometrik seviyelere kadar düşürülmesinin metal oksitlerin algılayıcı özelliklerinin geliştirilmesinde bir diğer önemli faktör olduğu bulunmuştur (Baraton ve ark.2001). Rothschild ve ark. Aslında bu özelliğin algılayıcı malzemenin boyutlarının nanometre civarına indirgenmesiyle sensörün algılayıcılığını hem tercih edilen özel geniş yüzey açısından hem de yüzey yük yoğunluğunun azaltılması açısından oldukça geliştirdiğini göstermiştir (Rothschild ve ark. 2004).

Son Elli yılda metal oksitlerden başka yeni algılayıcı malzemeler tercih edilmiştir. 1983 yılında iletken polimerlerin gaz algılayıcı özellikleri ilk kez Nylander ve ark. tarafından rapor edilmiştir. Bu sensör polypyrrole (PPy) katkılandırılması ile amonyak algılayıcı olarak çalıştırılmıştır (Nylander ve ark. 1983). Aslında saf iletken polimerlerin iletkenliği nisbeten düşük olduğundan sensör uygulamaları için gerekli yüksek iletkenliğin sağlanması için katkılandırma yapmanın oldukça önemli olduğu daha önceden de Neri tarafından vurgulanmıştır (Neri 2014).

Jiang ve ark. Organik malzemeler seçicilik, çalışma sıcaklığı ve hassasiyet gibi parametreler açısından inorganik malzemelere göre daha kolay değiştirilebildiğini belirtmiştir. Uzun süre çalıştırılan iletken polimerlere dayanan sensörlerde istikrarsızlık temel problemlerin başında gelmiştir. Çünkü iletken polimerler termal olarak kararlı değildir. Bu yüzden onları gaz-katı etkileşiminin aşırı hızlı ve tersinir olduğu sıcaklıklarda çalıştırmak neredeyse imkansız olmuştur. Organik ve inorganik bileşiklerin potansiyel avantajlarından tamamen faydalanmak için dirençli sensörlerin algılayıcı elementi olarak bunların hibrit (karışık) bileşenleri kullanılmıştır. Bu organik/metal oksit bileşimi sadece bileşenlerin toplamı değil fakat yeni özellikleri ve işlevselliği olan oldukça yeni malzemeler olduğu gözlenmiştir (Jiang ve ark.2013).

Kumar ve ark.tarafından oda sıcaklığında Pd nanoparçacıklarıyla donatılmış TiO_2 nanofilminin Hidrojen gazına tepkisi yerinde iletimli-AFM(Atomic Force Mcroscopy) kullanılarak gözlenmiştir. Tepki mekanizmasının nanofilmin kimyasal ve elektronik hassassiyetinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Tipik TiO_2 nanotüp duvarlarının sınırları içinde nanofilmin kalınlığı yaklaşık 5nm olarak ALD (Atomik Layer Deposition) ile hazırlanmıştır. Bu mekanizma Hidrojen gazı için çalışılmış ve bu nanofilmin elektrik iletkenliğinin değişimi havada pikoamper sınırında, 1000 ppm H_2 ortamında ise 0.30 μA olduğu gözlenmiştir (Kumar ve ark.2009).

Taschuk ve ark.tarafından ALD ile koruyucu kaplama yapılan nem sensörlerinin doğrudan yüzey modifikasyonları; GLAD(Glancing-angle deposition) yöntemiyle üretilen TiO_2 ve Silikon nanokolon filmleri ile gösterilmiştir. Her iki film de ALD yöntemiyle sırasıyla 0.3-4 nm kalınlığında TiO_2 ile kaplanmıştır. Bu kaplama işleminin daha fazla nem hassasiyeti ve rejenerasyona imkan sağladığı keşfedilmiştir (Taschuk ve ark.2011).

Liu ve ark.tarafından Radyo frekansı tanılama (RFID) ve işlevselleştirilmiş karbon nanotüplerin birleşimiyle oda sıcaklığında metan gazının konsantrasyonunu uzaktan dedekte eden sensör dizaynı gerçekleştirilmiştir. Önerilen sensör; polietilen alttaşı üzerine etiketlenen RFID ince filmi olarak şekillendirilmiş ve tepesine paladyum ile donatılmış tek duvarlı karbon nanotüpler yüzeye kademeli olarak monte edilmiştir. Sensörün metan gazını oda sıcaklığında algılama yeteneğinin arttığı ve 0-100 ppm konsantrasyonlarındaki metan gazına karşı tepkinin yükseltildiği gösterilmiştir (Liu ve ark. 2013).

Katoch ve ark.tarafından Altın ile yüklenmiş SnO_2 nanotellerinin sentezi tek kap yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve bu yapı gaz sensörü olarak kullanılmıştır. Hassasiyet ölçümlerine göre Au ile yüklenen bu nanoyapıların CO gazına karşı tepki ve seçicilik özelliklerinin arttığı gösterilmiştir (Katoch ve ark. 2014).

Li ve ark.tarafından CO gazının Pt ile katkılandırılmış SnO_2 yüzeyindeki oksitlenme süreci DFT (Density Functional Theory)' ye dayanan yöntemin ilk ilkeleri kullanılarak çalışılmıştır. Pt katkılamasının altı kat kalay katmanının yerine tercih edildiği ve Fermi enerji seyiyesinin yakınında yeni bir elektronik durumu tetiklediği gözlenmiştir. Bunun da SnO_2' nin elektriksel direncini düşürdüğü gösterilmiştir.

Bu durum elektriksel ve kimyasal faktörlere atfedilmiş; kimyasal faktörler olarak Pt varlığının oksijen boşluklarının şekillenmesine imkan sağlaması ve CO oksitlenmesini arttıran oksijen iyonlarını aktifliğini yükseltmesi gösterilmiştir. Elektriksel açıdan Pt ile katkılandırılmış SnO_2 yüzeylerinin katkılandırılmamış yüzeylere kıyasla yüzeye tutunan CO gazlarından daha fazla miktarda elektron elde ettiği belirtilmiştir (Li ve ark.2014).

Yapısal bakış açısından; organik destekleyiciler kontrollü morfolojiler ve tek tip dağılımlı nano-mikroyapılı iyi metal oksitlerin oluşumuna, büyümesine, çekirdeklenmesine neden olabilmektedir. Dolayısıyla metal oksitlerin toplaşımı (kümelenme) engellenmiştir. Eğer organik bileşimler iyi elektriksel iletkenler (iletken karbon, karbon nanotüp veya grafen) ise, oluşan kompozitler gelişmiş iletkenlik ağı ve kısaltılmış akım taşıma yollarıyla mükemmel elektriksel entegre yapıları oluşturabilmiştir. Böylece saf metal oksidin zayıf elektriksel özellikleri ve yük transferi geliştirilmiştir. CO, H_2, NO_2 gibi düşük konsantrasyonlu gazlara maruz kalındığında oda sıcaklığında algılama yetenekleri gibi belirgin sinerjistik etkiler hibrit bileşimlerde sık sık meydana gelmektedir. Çünkü diğer yüksek çalışma sıcaklığı gerektiren sadece metal oksitlerin aksine Ara yüzey etkileşimleri ve boyut etkisi bunlara neden olmuştur.

Nanometre mertebesinde boyutlara sahip malzemelerin sentezlenmesi gaz algılayıcılığı açısından muazzam avantajlara sahiptir çünkü bu malzemelerin yüzey alanı-hacim oranı aşırı derecede büyük ve bunun da gaz moleküllerinin absorbe edilmesi için ideal olduğu belirtilmiştir. Bu malzemelerin en önemli örneği şu anda da oldukça ilgi çeken karbon nanotüpler (CNTs) olmuştur. İlk olarak Dai ve ark. oldukça hassas gaz sensörü uygulamaları için bunların çeşitli varyasyonlarını göstermiştir (Kong ve ark. 2000).

Peng ve ark. Yüksek yüzey alanı-hacim oranı, yüksek iletkenlik ve mekanik kararlılık Karbon nano tüpleri gaz sensörleri için oldukça cezbedici bir hale getirdiğini, Karbon nanotüplerin CVD (Kimyasal buhar biriktirme) gibi çok sayıda ve yüksek saflıkta sentez sağlayan pek çok farklı yöntemle elde edilebildiğini belirtmiştir. Elde edilen bu nano tüpler B- ve/veya N guruplarıyla katkılandırılabildiğinive bu katkılama işleminin onları daha çok çeşitli geniş bir aralıkta bulunan gaz buharlarına karşı oldukça hassaslaştırdığını göstermiştir (Peng ve ark. 2003).

Sin ve ark.tarafından nanotüplerin yüzeylerinin işlevselliğini arttırmanın benzer bir yolunun da polar COOH yapıları nanotüp yüzeye eklemek olduğu gösterilmiştir. Böylelikle sensörün Uçucu Organik Bileşiklere (VOCs) karşı daha güçlü tepkiler vermesi sağlanmıştır. Çünkü COOH ve polar organic bileşik arasındaki Dipol dipol etkileşiminden dolayı onların adsorbe etme verimliliğindeki artma gösterilmiştir (Sin ve ark. 2007).

Sun ve ark.tarafından Karbon nano tüpler destekli metal oksit parçacıklarının taşıyıcıları olarak da sık sık kullanılmıştır (Sun ve ark. 2002). Lu ve ark.tarafından nano tüplerin yüksek yüzey alanı- hacim oranından dolayı algılayıcı malzemelerin nano tüplerin duvarındaki dağılımına yardım ettiği gösterilmiştir Lu ve ark. 2009). Willinger ve ark.tarafından bu hibrit sensörlerin daha iyi performans göstermesi bir hayli iletken olan karbon nanotüpler ve metal oksit parçacıkları arasındaki etkin elektron transferine atfedilmiştir (Willinger ve Ark. 2008). Marich ve ark.tarafından Karbon nano tüpler metal oksit parçacıklarıyla kontrollü kalınlıklarda kaplanabilmiştir (Marichy ve ark. 2013). Neri Susuz sol-jel rotasının ALD (Atomik Layer Deposition) ile birleştirilerek düşük sıcaklıklarda metal oksitler ilgili metal alkoksit öncül maddelerinden büyütülmesiyle elde edilebildiği, dahası yüzey reaksiyonları kendini sınırlayan M-O-M bağ gösterimine yol açtığından karbon nano tübün iç ve dış yüzeyinde kalınlık kontrolü iyi sağlanmış film biriktirilmiştir (Neri 2015).

Nanoparçacık, nanotel, nanotüp ve diğer nano şekillerin başarılı bir şekilde sentezlenmesi bu nano yapılı malzemelerin gaz sensörlerinde kullanılması için bir çok çalışmanın gerçekleştirilmesine yol açmıştır (Lu ve Ark. 2006). Özellikle düşük boyutlu metal oksit yapıların kendine has özelliklerinin bulunması ve gaz algılama özelliklerinin geliştirilmesine neden olmuştur(Comini ve Ark. 2002). Bir boyutlu nano yapıların gaz algılama özelliklerinin araştırılmasını da 2002'de Sberveglieri ve Yang gurubu başlatmıştır (Law ve ark. 2002).

Sıra düzenli ve oyuk nano yapılar; iyi hizalanmış nano gözenekli yapısı ve daha az yığılma (topaklanma) gösteriminden dolayı gaz algılayıcı olarak oldukça gelecek vaadeden yapılar arasında yer almıştır. Literatürdeki veriler açıkça gösteriyor ki bu özel nano yapılar Gaza tepkiyi ve tepki hızını eş zamanlı olarak ve önemli ölçüde arttırmıştır (Lee ve ark. 2009). Bu da oldukça gözenekli yapı sayesinde tüm algılayıcı yüzey boyunca hızlı ve etkin gaz difüzyonuyla açıklanabilmiştir.

Grafen diye adlandırılan iki boyutlu tek katmanlı karbon atomları eşsiz yapısı, mükemmel elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı 2007 yılında gelecek vaadeden sensör materyali olarak tanımlanmıştır(Schedin ve Ark. 2007). Grefenin düzlemsel nanoyapısı onu standart mikroüretim tekniklerinde kullanma açısından avantajlı kılmıştır ve grafenin bu özelliğinden dolayı aygıtlara entegre edilmesinin Karbon nano tüplerden daha uygun olduğu görülmüştür (Neri 2015).

Gaz sensörlerinin karakteristiği ve aygıt özelliklerinin geliştirilme süreci boyunca algılama mekanizmasının bilgisi ve bununla ilgili süreçlerinin anlaşılmasının geliştirilmesi için oldukça fazla çaba harcanmıştır. Metal oksitlere dayanan kimyasal dirençli gaz sensörlerinin mekanizmasının tanımı köken olarak ilk defa Wolkenstein tarafından yarıiletkenler üzerine kataliz ve kimyasal soğurmanın elektron teorisinin uygulamaları kanalıyla formülize edilmiştir (Wolkenstein 1961).

Daha sonraları özellikle Morrison, Yamazoe ve Gopel; reaktif gaz ve oksijen varlığında metal oksit yarıiletken tabaka boyunca elektrik yüklerinin taşınma koşullarının tanımlanmasına katkıda bulunmuşlardır (Morrison 1982) (Gopel ve ark. 1995). Bu teorileri takiben; metal oksit yarıiletken sensörlerin algılama mekanizması absorbe edilen oksijen türleri ve algılayıcı tabakanın üzerinde bulunan gaz probu (sonda ucu) arasında meydana gelen reaksiyona dayanmaktadır. Bu konu üzerine pek çok kitap, makale gibi çalışmalar yapılmıştır. İlk yaklaşımda; n-tipi metal oksit yarıiletkenin yüzeyinde soğrulan oksijen kilit rol oynar. Yüksek elektron ilgisinden dolayı serbest elektronlar tuzaklanır ve tanecik sınırlarında potansiyel bariyeri şeklini alır. Bu potansiyel engeli elektronların akışını kısıtlar ve elektrik direncinde artışa neden olur. Sensör; CO gibi indirgeyici gazları içeren bir ortama maruz kaldığında yüzeydeki gaz molekülleri soğrulur ve O^- gibi aktif oksijen türleriyle tepkimeye girer bu da eklemdeki serbest elektronları özgürleştirmektedir. Bu; elektronların daha kolay akışına izin veren potansiyel engelini düşürür ve dolayısıyla elektriksel direnç azalır. NO_2 ve ozon gibi oksitleyicilerle birlikte yüzey direnci yerine adsorbsiyon süreci artış gösterdiği belirtilmiştir (Leblanc ve ark. 2000).

P-tipi oksitleri için ise yukarıda n-tipi için verilen durumun tersi doğrudur. Elektron değişiminin hem değerlik bandındaki elektron boşluğundaki artış (oksitleyici gaz) hemde indirgeyici gaz arasındaki etkileşimden dolayı olduğu gösterilmiştir (Li ve ark. 2002). Dahası; Bu sensörlerin gaz algılama mekanizmasının tam tanımını yapmak

için yük transferine neden olan ve yüzeyle hedef gaz arasındaki etkileşimi yöneten tüm temel adımların (soğrulma, reaksiyon, yüzeyden geri salınma gibi) göz önüne alınması zorunlu olduğu keşfedilmiştir (Yamazoe ve ark. 2008).

Kristalin boyutundaki indirgenmenin sensörün performansını bir hayli arttırdığı ilk defa Yamazoe tarafından gösterilmiştir (Yamazoe 1991). Özellikle kristalin boyutu olan "D" nanometre aralığında olduğu zaman sensörün performansının sert bir şekilde artış gösterdiği gösterilmiştir. Sensör özellikleri kısmen; yüzeydeki uzay yük bölgesinin derinliği ile ilişkilidir. Bu derinlik parçacık büyüklüğüne bağlı olup gazın soğrulmasından etkilenmiş olduğu gösterilmiştir. Özel olarak; kristalin boyutu özel olarak yüzeye tutunan oksijenlerin adsorbsiyon derinliğinin iki katı, 2L(L uzay yükü bölgesinin derinliğidir), olursa sensörün tepkisinin gözle görülür şekilde arttığı gözlenmiştir. Bunun anlamı; sensörün performansının sadece D'nin azalmasıyla değil L'nin de artmasıyla artacağıdır. Çünkü tanecik boyutu aşırı küçük olmasa bile hedef gaz ile yüzeye tutunan oksijenler arasındaki reaksiyonu meydana geldiği kısım malzemenin en önemli kısmıdır. Tipik sensör malzemesi SnO_2 için 5 ile 80 nm arasında değişen tanecik boyutlarında iletkenliğin; tuzaklanan yük yoğunluğunun azalmasıyla lineer bir şekilde ve tuzaklanan yük yoğunluğununda indüklenen gaz değişimlerinin algılayıcılığında arttığı gösterilmiştir. Bu sonuç deneysel bulgularla da desteklenmiştir (Rothschild ve ark. 2004).

Yüzlerce nanometre yatay boyutu olan telle incelendiği zaman, gaz adsorbsiyonu yüzey tükenim bölgesi yarattığı ve sonuç olarak iletkenlik kanalının kalınlığı azaltılabildiği gösterilmştir (Comini 2006). Mobilitenin yüzeyin kaplanmasından bağımsız olduğu düşünülebilir çünkü elektron difüzyon uzunluğu onlarca nanometre civarında olan çapından çok daha kısadır. Yatay boyutları Debye uzunluğuna kıyasla düşük olan nanoteldeki gibi kalınlığı küçük olduğu zaman elektrik taşınması değiştiği, uzay yükü bölgesinin tüm ara kesit teli ve yüzey durumlarında tuzaklanan tüm elektronlar boyunca genişlediği saptanmıştır (Neri 2015).

Metal oksit/CNTs gibi hibrid hetero yapıların algı sensör mekanizması modeli denenmiştir. Farklı tükenim bölgelerinin hedef gazın fonksiyonu olarak varolmasının yanı sıra nanotüp ağının kendi çarpraz noktaları arasında bağlantı noktalarının mevcut olduğu gösterilmiştir. Onların sensör mekanizmaları pek çok bilim insanı tarafından kurulmuştur (Wei ve ark. 2004).

Birçok yüksek teknoloji alanındaki gaz sistemlerinin kimyasal durumuna ilişkin hızlı, kapsamlı ve güvenilir bilgiler kaçınılmazdır. Katıhal gaz sensörleri bu yüzden Uzay keşfi, eczacılık, biyokimya, çevresel görüntüleme gibi pek çok endüstriyel alanda yoğun ilgi çekmiştir. Bu pratik gaz sensörü aygıtlarının temel kriterleri genellikle; yüksek hassasiyet ve seçicilik, hızlı tepki ve yenilenme süresi, düşük güç tüketimi, düşük çalışma sıcaklığı ve sıcaklıktan bağımsızlık, yüksek kararlılık olmuştur (Neri 2015).

Pek çok pratik uygulama için ele alınan problem sadece gaz konsantrasyonunu tahmin etmek değil, onu gerçek bir gaz karışımının (iç ve dış atmosfer, yorgun gazlar, soluk alışverişi gibi) içinde tanımlamaktır da. Ne yazık ki kimyasal dirençli gaz sensörleri oldukça hassas ancak seçicilikten yoksundur. Böyle bir görevi tek bir sensöre yüklemek mümkün olmamıştır. Elektronik koku algılayıcıları; birden fazla sensörün toplamından oluşan yapay koklama duyusu sistemi olarak üretilmiştir. Elektronik koku algılayıcı içinde bulunan her sensör sinyalinin örüntü tanıma tarafından tanımlanan hedef gazların tümüne bireysel tepki göstermektedir. İlk defa Cyrano Science tarafından geliştirilen elektronik hesaplamalarla tekli yarı seçici sensörlerin karışımı konseptine dayanan bu sensörleri ilk ortaya atan Gardner ve Bartlett olmuştur (Wilson ve ark. 2009).

Kimyasal dirençli gaz sensörleri pekçok alanda uygulamaya yer bulmuştur. Bu alanlar; otomotiv sektörü, çevre, biyomedikal bunlardan sadece en önemli ikisi olmuştur. Biyomedikalde kullanılan gaz sensörlerinin pek çok patolojileri için işaretleyici olarak kullanılan ve insan vücudundaki biyokimyasal süreçlerden ortaya çıkan çok düşük konsantrasyonlardaki hedef gazlara karşı yüksek hassasiyette algılaması beklenmiştir. Dahası yüksek nem içeren ve diğer karışanların bulunduğu kompleks bir karışımın içinde hedef gazı ayırt ederek ölçebilmiştir (Marczin ve ark. 2002). Bu tip sensörler; özellikle klinik tanı ve görüntülemede nefes analizi ve çeşitlenme için daha karmaşık spektrometrik sistemi için alternative ve tamamlayıcı olarak hizmet vermiştir (Righettoni ve ark. 2014).

Isıya dayanıklı metal oksitlere dayanan kimyasal sensörlerin yüksek sıcaklıklara karşı koyma yeteneği, dayanıklı yapısı, etkili paketlenme süreçleri, küçük boyutundan dolayı otomotiv sektörünün de önemli olmuştur. Aslında yüksek sıcaklıklara egzozda

ulaşılır ve sensörü 600-900 °C aralığındaki çalışma sıcaklıklarında işletmek gerektiğinden ağır ortamlarda ileri paketleme gerektirmiştir. Bir diğer gereklililk ise; ölçüm hızı saniyenin fraksiyonu sırası civarında ve 5 -10 yıl arasında ömrü olmasıdır. Sonuç olarak gelişmekte olan otomotiv sektöründe, yeni tanılayıcı araç sensörlerinin tanıtımında kontrol motorunun işlevselliği, izlediği emisyon gazlarının aralığı (CO, CO_2, NO, NO_2, HC gibi) ve araç kabinindeki yüksek seviyedeki kirleticileri fark etme özellikleri zorunluluk olmuştur (Pijolat ve ark. 1999).

Kimyasal dirençli gaz sensörleri yanmalı motorlardan gelen nitrojen oksitler ve hidrokarbonlar ve CO emisyonunu en aza indirmek için de kullanılabilirler. Motoru düzenli hava/yakıt oranında yanma parametrelerini en uygun hale getirerek çalıştırmak için bu önemlidir. İlk Titanyum gaz sensörleri 1970' lerin sonu 1980' lerin başlangıcına doğru geliştirilmiştir. Onlarda öncelikle sitokiyometrik hava/yakıt oranını dedekte etmiştir (Cederquist 1976). Bu gibi durumlarda; sitokiyometrik A/F oranının etrafında büyüklük sırasına göre sensör direnci artış gösterdiği ve bu artışın da bu tip uygulamalar için cihazı oldukça kullanışlı kıldığı gözlenmiştir.

Kimyasal dirençli sensörlerin gelecekte arabalar için yüksek derecede önem taşıyacağı belirtilmiştir. Hatta CO Sensörleri; yakıt hücresi sistemi proton değişim bölmesi (PEM) için kritik öneme sahip bir aygıt olarak tanımlanmıştır. Bu da sera gazı ve kirleticilerin emisyonunu indirgeyerek fosil yakıtlardan üretilen enerji verimliliğini arttırmak için uygulanabilir bir yaklaşım sunmuştur (Holt ve ark. 2002). Bu gibi sensörlerin başlıca kullanımı PEM yakıt hücresini giren reformat gazın içeriğindeki CO'in ölçümü ve yakıt işlemcisinin çeşitli katalitik aşamalarında reformat gazın içersindeki CO'in ölçümünü içermiştir. Bu sensörler için bir diğer gereksinim de reformat gazın bileşenlerinin veya diğer potansiyel bileşenlere (örneğin hem H_2 hem CO ve CO_2 'ye karşı aynı anda algılayıcı tepkiler vermemek) çarpraz algılayıcılık göstermemesi olmuştur.

Son yıllarda tekli dizilimli metal oksit yarıiletkenler gıda kalitesinin kontrolü, kimysal harp etmeni, koku depolama gibi bir çok teknolojik alanda uygulama bulmuştur (Casalinuovo ve ark. 2006). Bu teknolojiler, kendi kimyasal profillerine sahip maddeleri hızlı bir şekilde algılayıp tanımlamaya olanak sağlamıştır. Bunlar; bazı medikal koşulların gözlenmesinde ve bunun yanı sıra genellikle içerik algılama ve kalite

kontrol ile ilgili endüstriyel uygulamalarda yer bulmuştur. Yeni çok hücreli elektronik burun büyük çapta bir çok uygulamada üstünlük sağlamıştır. Fakat elektronik burun uygulamaları için metal oksit yarıiletkenlerin kullanılmasının bir dezavantajı; her bir Gaza maruz kalışından sonra çok uzun yenilenme süresine sahip olması onları gaz konsantrasyonunun çok hızlı değiştiği bir çok ortamdaki uygulamalarda oldukça kısıtlamıştır (Gonzalez-Jimenez ve ark. 2011).

Kimyasal dirençli gaz sensörleri hala yoğun bir şekilde birleşik(yığın) aygıtlar olarak ticarileştirilmelerine rağmen ileri uygulamalar için güvenilir aygıtlar, yüksek performans, entegre edilebilme ve daha küçük boyutlar gibi önemli yeniliklere şiddetle ihtiyaç duymaktadır. Teknolojik ilerlemeler; nihai cihaza monte edilen bileşenler ve malzemeleri içeren daha etkili üretim metotlarının keşfiyle gaz sensörü aygıtlarının ekonomik ölçeğine yardımcı olacağı belirtilmştir (Neri 2015)

Malzeme düzeyinde teknolojik ilerlemeler disiplinlerarası katkılardan meydana gelecektir. Son bir kaç yılda nano ölçekte sensör malzemesi için yeni sentetik yaklaşımların geliştirilmesine geniş çaba harcanmıştır. Son çalışmalardaki gelişmeleri anlatan makale ve benzeri çalışmalarda; sensör potansiyeli taşıyan malzemelerin sentez, karakterizasyon ve yeni özelliklerinin bulunabilmesine yoğun bir şekilde değinilmiştir (Neri 2011). Bunlar arasındaki en açık zorluk; nano parçacıkların yüzey kimyasında ve dağılımda kontrolünü elde tutmak ve yeniden üretilebilirliğin geliştirilmesi olmuştur (Carbone ve ark. 2010).

Gelecekteki çalışmalar bileşenlerin bir araya getirilmesi ve aygıt üretim stratejilerinde gelişme üretmeye odaklanmaya devam edecektir. Küçük veya orta ölçekli toplu üretimler için; bileşenlerin ayrı ayrı oluşturularak sonra da tüm sisteme monte edilmesi vasıtasıyla oluşturulan hibrit dizayn cezbedici bir seçenek olup bu durum süreçteki uyumluluk ihtiyacı için ortaya çıkan kısıtlamaları ortadan kaldırmıştır. Mikro-portative ısıtıcılı entegre gaz sensörleri geleneksel kalın film aygıtlara göre daha iyi hassasiyet, daha hızlı tepki ve daha düşük güç tüketimi sergilemiştir. Silikon çipin tepesine monte edilmiş olan asılı mikro-portatif ısıtıcı üzerine uygulanan gaz algılayıcı tabaka sayesinde hedef gaz algılanmıştır. Bazı indirgeyici gazlar gaz algılayıcı yüzeyin potansiyelini değişimi algılaanarak ve entegre edilen elektronik system tarafından dijital olarak işlenmiş olduğu gösterilmiştir (Neri 2015).

Sensör platformunun standart bir birleştirme için yeterince dayanıklı; endüstriyel dokuma süreçleri önerilmiştir (Carbon ve ark. 2010). Bu tip sensörler; ortamdaki gazı algılayabilen akıllı kumaş oluşturmak için standart dokuma makineleri kullanılarak pamuk kumaş ve esnek plastik şerit dokunarak ince film üzerine üretilmiştir. Üretim süreci gerçekten oldukça basit ve geniş ölçekli rulodan ruloya üretim ile uyumlu gerçekleştirilmiştir. Mürekkep püskürtmeli yazıcı etkin ve alternatif olarak düşük maliyetli ve uzun sensör şeritleri üretmek için de uygun olmuştur.Bükülme testi; zarar vermeden standart dokuma makineleri kullanılarak pamuk kumaşın içine başarılı bir şekilde dokuma yapıldığını göstermiştir (Neri 2015).

İşleme bakış açısından; modern mikroelektronik teknolojiyi kullanarak tekli silikon çip üzerine hem algılayıcı eleman hemde sinyal işleme devresini üretmek şu an için düşük güç ve düşük maliyetli akıllı gaz sensörlerini yüksek hacimde üretmeye imkan sağlamıştır ve bu da minyatür gaz sensörlerinin üretilmesiyle sonuçlanmıştır (Gardner ve ark. 2010). Mikro-elektronik ve mikro-mekanik bileşenlerin tekli silikon plaka üzerine tam entegrasyonununticari olarak gerçekleştirilmesi; silikon üretim teknolojileri kullanılmasıyla olmuştur. Ticari mikro elektro mekanik sistemler (MEMS) iç ortamdaki havanın kalitesini görüntülemek için üretilmiştir (MEMS technical data 2014).

Algılayıcı eleman MEMS teknolojisi kullanılarak silikon alttaş üzerine algılayıcı çip, entegre ısıtıcı ve algılayıcı çipin üzerindeki Metal oksit yarıiletken kullanılarak üretilmiştir. Algılayıcı çipin küçültilmesinden dolayı sensör ısıtıcısının güç tüketimi sadece 15 mW olmuştur. Bu da onları düşük güç ekipmanları ve bataryalı aletler için uygun kılmıştır. Bu minyatür sensörlerin; robotiklerin tüm türlerinde, insan sağlığı ve tıbbigörüntülemede, ev, ofis, fabrika gibi tesislerde, binalarda, taşımacılıkta(kara, deniz, hava ve uzay) pek çok alanlarda fayda sağlayacağı beklendiği öngörüsü belirtilmiştir (Neri 2015). Teknolojik ilerlemeler, gaz sensörlerinin mimarisini hızlı bir şekilde değiştirmiştir. Aygıtların boyutları küçüldükçe şu anda kullanılan ekipmanlardan daha az altyapı desteği ve bağımsız çalışabilmelerini gerektirmiştir. Bunların akıllı telefonlara entegre edilebilmeleri gaz sensörlerinde yeni fırsatlar yaratmıştır (Oletic ve ark. 2013).

Akıllı telefonlar, kablosuz ve giydirilebilir aygıtlara entegre edilen kimyasal sensörler insanları çevrelerinin hava kalitesinde bilgilendirme, güvenlik ve tanılayıcı

sağlık koşullarında nefes analizinde muazzam bir işlevsellik sergilediği gözlenmiştir.Örneğin; akıllı telefonların arka plan uygulaması olarak CO ve CO_2 seviyelerini gözlemesi kullanıcıları çevrelerindeki olası tehlikeli değişimlere karşı uyarmaya imkan verdiği gözlenmiştir.

Altın ile işlevselleştirilmiş WO_3 nanoiğnelerinden üretilmiş kapalı devre dizaynı ile çalıştırılan gaz sensörlerinin tepki süresinin azaltıldığı gösterilmiştir.Ortalama sıcaklık uygulanan sensör, algılayıcı nanoyapının yüzey potansiyelini sabit tutmak için ayarlanmıştır. Bu da referans sıcaklığında algılayıcı tabakanın direnci sabit olarak uygulanan koşullarda dalga formunda üretilen sıcaklıkta algılayıcı tabakanın direncini periyodik olarak görüntülenmesiyle yapılmıştır. Hedef gazlar tarafından uyarılan değişiklikler algılayıcı tabakaya uygulanan ortalama sıcaklık değişimleriyle telafi edilmiştir. Sensöre uygulanan ortalama sıcaklıktaki bu sinyal yeni bir sensör çıktısı olarak nitelendirilmiştir (Dominguez ve ark. 2016).

Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda nanoyapı tabanlı gaz sensörü üretimi mevcuttur. Bu sensörler yarıiletkenler ve diğer malzemerle üretilmiştir. Yarıiletkenlerin üzeri çeşitli metallerle kaplanmış elde edilen yapının gaz sensörü özellikleri incelenebilmiştir. Kullanılan malzemeler benzer olsa da uygulanan yöntemler değişkenlik göstermiştir. Bu tez çalışmasında yöntem olarak MACE (Metal yardımlı kimyasal aşındırma) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle Si nanoyapılar sentezlenmiştir. Elde edilen Si nanoyapıların üzeri ALD ile ZnO kaplanmıştır. Ardından elde edilen ZnO kaplı nanotellerin üzerine termal buharlaştırma yöntemiyle nokta kontak elde etmek amacıyla Alüminyum kaplanmıştır. Böylelikle elde edilen yapı bir gaz sensörüne dönüştürülmüş olup gaz hassasiyet özellikleri incelenmiştir. Literatürde buna benzer bir çalışma bulunmamaktadır. Bu açıdan bu tez çalışması daha önceki çalışmalardan çeşitli özellikler bakımından ayrılmaktadır. Bunlardan bazıları; ALD ile gerçekleştirilen atomik ölçekte kaplama ile naotellerin üzeri nanoboyutta ZnO ile kaplanmıştır. Ayrıca çeşitli sürelerde çözelti içinde bekletilen Si ile elde edilen sensörlerin hedef Gaza hassasiyetlerindeki farklılıklar incelenmiştir.

Bu çalışmada Si alttaş üzerine nanoyapılar elde edilmek üzere Metal yardımlı kimyasal aşındırma yöntemi kullanılarak Si nanoteller elde edilmiştir. Kullanılan kimyasal 0.02 M $AgNO_3$ + 4.6 M HF çözeltisinde çeşitli sürelerde bekletilen Si alttaş ile Si nanoteller elde edilmiştir. Elde edilen nanotellerin üzerine Atomik katman

biriktirme yöntemi ile yaklaşık 24 nm kalınlığında ZnO kaplı nanoteller elde edilmiştir. Bu yapıların üzerine termal buharlaştırma ile nokta kontak elde edilmek üzere Al buharlaştırılmıştır. Al nokta kontakları oluşturulmasının ardından gaz sensörü özellikleri ölçülmeye hazır bir yapı elde edilmiştir. Bu yapıya ilişkin I-V, soğurma-dalga boyu, XRD gibi çeşitli parametreler incelenerek H_2 gazına karşı hassasiyet incelenmiştir. Bu yapının parametreleri düz Si yüzey ile karşılaştırılıp mimarinin gaz sensörü üzerine etkisi araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Gaz Sensörleri

Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği (ing: IUPAC) tarafıdan yapılan tanımlamaya göre; bir bileşiğin düşük konsantrasyonlu miktarlarından yüksek konsantrasyonlu örneklerine kadar çeşitli konsantrasyonlarının kimyasal bilgilerini analitik olarak kullanışlı bir sinyale çeviren sensörlere gaz sensörü denir. Bahsedilen kimyasal bilgi örneğin fiziksel özelliğinden elde edilebileceği gibi analitin kimyasal bir tepkimesinden de kaynaklanabilir (Hulanicki ve ark. 1991).

Tipik bir sensör reseptör ve transduser olmak üzere iki temel kısımdan meydana gelmektedir. Reseptör kimyasal bilgiyi transduserin algılayabileceği ve enerjinin bir formuna dönüştüren kısımdır. Transduser ise enerjinin formuna dönüştürülmüş bu bilgiyi analitik bir sinyale yada elektriksel bir sinyale dönüştüren kısımdır (Bochenkov ve ark. 2010).

Gaz sensörleri çeşitli açılardan sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırmalardan biri reseptörün çalışma ilkesine göre yapılan sınıflandırmadır. Bu açıdan fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal sensörler olarak üç kısımda incelenirler. Fiziksel sensörlerde reseptörde kimyasal bir reaksiyon gözlenmez. Elde edilen sinyal iletkenlik değişimi, sıcaklık, kırıcılık indisi, kütle, absorbans gibi değerlerin değişiminin yani fiziksel bir sürecin sonucudur. Kimyasal sensörlerde ise reseptör ile hedef molekülleri arasında bir etkileşim sonucunda kimyasal tepkimeler dizisi meydana gelir. Kimyasal sensörlerin diğer çeşidi de reseptörle analit molekül arasında meydana gelen tepkime biyokimyasal bir tepkime olduğu Biyokimyasal sensörlerdir. Biyokimyasal sensörleri kimyasal sensörlerin bir alt sınıfı olarak tanımlanır. Biyokimyasal sensörleri örnek olarak mikrobiyal potansiyometrik sensörleri veya immünosensörler örnek verilebilir. Kimyasal sensörler transduserin çalışma ilkesine göre de sınıflandırılabilir. Bunlar: Optik, elektrokimyasal, manyetik, kalorimetrik ve kütle olarak sınıflandırılır (Hulanicki ve ark. 1991).

Kimyasal sensörleri dönüştürücünün çalışma prensibine göre sınıflandırılabilmektedir. Bu sınıflandırmaya göre optik, elektrokimyasal, kütle ve manyetik kalorimetrik prensiplerle çalışabilir. Bu sınıflandırma çizelge 3.1 ile verilmiştir. Çizelgede çalışma prensibi, ölçülen özellik ve sinyal kaynağı beliritlmiştir.

Çizelge 3.1 Dönüştürücünün çalışma prensibine göre kimyasal sensörlerin sınıflandırılması (Bochenkov ve ark. 2010).

Dönüştürücünün çalışma prensibi	Ölçülen özellik	Sinyal Kaynağı
Optik	Absorbance	Analitin kendisinden veya diğer indikatörler
	Floresans	Floresanın özelliği
	Işıldama	Kimyasal reaksiyon kaynaklı emisyon
	Kırıcılık İndisi	Çözücü bileşiklerden
	Saçılma	Gelen boyutu belli parçacık
Elektrokimyasal	Voltametrik	Akım değişimin ölçülmesi
Kütle	Piezolektrik	Kuartz osilatör düzlemin rezonans frekansı değişimi
Manyetik kalorimetrik	Akustik Dalga	Akustik dalganın yayılma hızının değişimi
	Paramanyetik	Oksijen monitörleri
	Isıtıcı Etki	Sıcaklıktaki değişim

Gaz sensörlerinde diğer sınıflandırmalar algılayıcı malzemenin cinsine göre (organik, polimer veya metal oksitler), üretim tekniklerine göre (ekran yazımı veya buhar biriktirme) yada kullanım alanlarına göre (ilaç, çevre güvenliği veya otomotiv sekötrü) yaplabilmektedir. Modern sonuçlar ve naoteknolojinin kullanıldığı algılayıcı tabakanın yapısının tam kontrolünün yapılabildiği gelecekteki olasılıklar sensörün performansını etkileyeceği açıkça görülmektedir (Bochenkov ve ark. 2010).

İletkenlik değişimi ve ölçümüne bağlı olarak sinyal elde edilen sensörler içinde en kapsamlı olarak incelen sensörler metal oksit yarıiletken gaz sensörleridir. Bu sensörler; geniş gaz algılama yelpazesine sahip olmaları, üretim kolaylığı, düşük maliyet, kullanımın basitliği gibi parametrelere sahip olmasından dolayı oldukça yoğun

ilgi çekmiştir. Bir gazın algılanma süreci yüzeyde meydana gelen tepkimelere kuvvetlice bağlıdır. Yüzey tepkimelerini ise yüzeydeki mikro ve nano yapıların mevcudiyeti, sıcaklık, nem, yüzey modifikasyonları kimyasal yapılar etkileyen en önemli parametrelerdir.

Yarıiletken metal oksitlerin çeşitli gazlara karşı duyarlı olduğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklarda atmosferik etki ile sitokiyometride 900 ° C civarında bir değişim gerçekleşmektedir. Bu tip sensörler yığın oksit yapı içindeki örgü kusurları ile gaz fazındaki oksijen arasında meydana gelen tepkimenin sonucunda sensör özelliği kazanır ve ortamdaki gazı algılar. ZnO ve SnO_2 gibi yarıiletken sensörlerde nisbeten daha düşük sıcaklıklarda (350 - 400 °C) tutunma/salınım olayı sonucunda iletkenliklerindeki meydana gelen değişim sonucunda sinyal elde edilir ve gaz algılanır. N-tipi yarıiletkenlerin yüzey tepkimeleri O^- veya negatif yüklenmiş olan O_2^- ile ilgilidir. Son yıllarda bu tip gaz sensörlerinin pek çok gaza karşı duyarlı olduğu gösterilmiştir. Bunun sonucu olarak sensör teknolojisinde ilgi yığın seramik sensörlerden ince film sensörlere doğru kaymıştır. Ayrıca yarıiletken sensörlerin Silisyum teknolojisine entegre edilerek boyutlarının giderek küçülmesine olanak tanıması onları avantajlı hale getirmiştir (Min 2003).

Metal oksit yüzey üzerindeki gaz absorbsiyonu veya desorpsiyonunun yani yarıiletken yüzeyde veya hacminde safsızlıkların varlığının elektriksel direncini değiştirebildiği uzun yıllardan beri bilinmektedir. Bu durum ilk olarak Ge için gösterilmiştir (Brattain ve ark. 1953). Sonrasında 300˚C sıcaklıkta ısıtılan Çinko Oksit (ZnO) ince film tabakasının havadaki hedef gazların varlığında hassasiyet davranışı gösterdiği belirlenmiştir (Seiyama ve ark. 1962). ZnO için göslenen özelliklere benzer özellikler SnO_2 ince filmi için bu defa daha yüksek kararlılık özelliği ile birlikte gözlenmiştir (Yamazoe ve ark. 1992). Metal oksitlerle yapılan ilk çalışmalarda tam olarak açıklanamayan çarpraz hassasiyet, neme karşı duyarlılık, uzun surely sinyal kaymaları ve düşük sensör tepkisi gibi güçlükler bulunmaktaydı. Sensör performansını geliştirmek için çeşitli metal oksit yarıiletkenlerle denemeler yapılmıştır ve ilk denemelerde sensör tepki mekanizmasının zayıf anlaşılmasının uygun materyalin seçilmesinde yanlış stratejilerin uygulanmasından kaynaklandığı belirlenmiştir (Meixner ve ark. 1996).

Metal oksitlerin bazıları yanıcı, indirgeyici veya oksitleyici gazların iletkenlik ölçümleri için uygun yapıdadır. Pek çok metal oksitler gaz sensörlerinde hassas tabaka olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Örneğin; ZnO, In_2O_3, WO_3, TiO_2, MgO, Mn_2O_3gibi (Stanbery 2002). Bugüne kadar metal oksit gaz sensörleri alanında yapılan çalışmalar hep n-tipi yarıiletkenlere yönelik olurken p-tipi metal oksit yarıiletkenlerin algılayıcı özellikleri de güçlükle araştırılmıştır. Bunlar arasında da Bakır (II) Oksit (CuO) geniş bir şekilde incelenmiştir. Bakır oksit ince filmi kolay tutuşan zehirli ve kirletici olan NO_2, CO_2, NH_3ve H_2S gibi gazların algılanmasında kullanılmıştır. İlaveten Aseton, metanol ve etanol buharını içeren organik buharların test edilmesinde de kullanılmıştır.

İdeal bir gaz sensörünün performansını karakterize etmek için bazı parametreler kullanılmıştur. Bu parametrelerden en önemli olanları şunlardır: (Gründler 2007).

I) Hassasiyet (ing. Sensitivity)

II) Seçicilik (ing. Selectivity)

III) Kararlılık (ing. Stability)

IV) Düşük algılama limiti (ing. Low detection limit)

V) Tepki süresi (ing. Response time)

VI) Yenilenme süresi (ing. Recovery time)

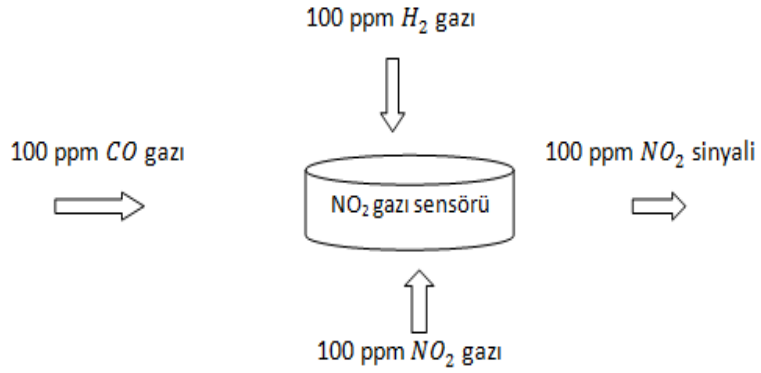
VII) Tekrarlanabilirlik (ing. Repeatibility)

Bu özelliklerin bir gaz sensörü için ne tür bir anlam ifade ettiğini tek tek incelersek:

I) Hassasiyet (Sensitivity): Her birim analit konsantrasyonuna karşı ölçülen sinyal değişimi grafiğinin eğimidir. Diğer bir ifadeyle bir gaz sensörünün gaz ölçümünde ürettiği sinyal değerinin ölçülen numunenin değişim miktarına oranına hassasiyet denilmektedir. Bu parameter bazen algılama limiti ile karıştırılmaktadır. Örneğin bir NH_3 gazı sensörünun konulduğu ortamdaki NH_3 konsantrasyonu 1000 ppm değerine ulaştığında sensörün çıkış voltajı 1V artıyorsa bu gaz sensörünün hassasiyeti yada duyarlılığı 1 mV / ppm ' dir.

II) Seçicilik (Selectivity): Bir gaz sensörünün farklı kimyasal bileşenerden oluşan bir atmosferde sadece beliri bir analit veya analit grubuna tepki vermesine seçicilik denir. Örneğin bir NO_2 sensörünün, bulunduğu ortamdaki CO, NO_2, H_2

bileşiminden oluşan ortamda sadece NO_2 gazını algılayıp sinyal üretmesi bu sensörün seçici olduğu anlamına gelir.

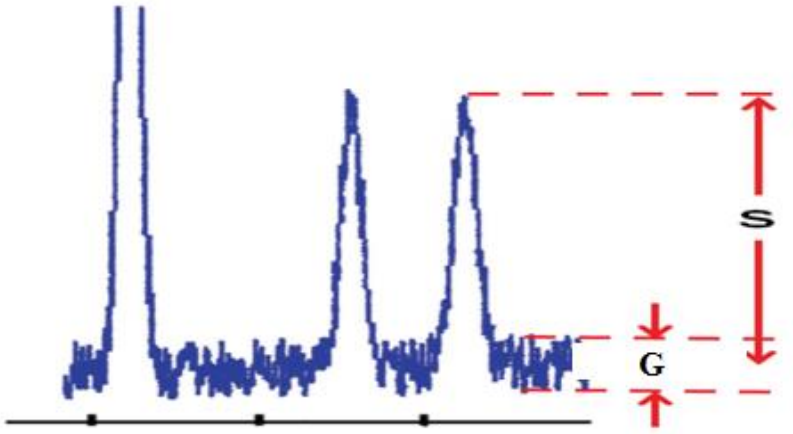


Şekil 3.1 Eşit konsantrasyonlarda farklı gazlarla temas edip sadece NO_2 gazı için sinyal üreten yani NO_2 gazına karşı seçici bir sensör modeli

III) Kararlılık (Stability): Bir gaz sensörünün ortama giren gaz türünün belirli bir miktardaki bileşenine verdiği sinyal değerinin, her bir ölçüm için defalarca tekrarlanması sonucu hep aynı olmasına kararlılık denmektedir. Birinci ölçüm için ölçülen sinyal değeri ile n. ölçümde alınan sinyalin şiddetinin aynı olması üretilen bu gaz sensörünün kararlı bir yapıda olduğunun göstergesidir.

IV) Düşük Algılama Limiti (İng: Limit of Detection): Verilen koşullar altında sensörün sinyal oluşturması için gerekli minimum analit konsantrasyonuna düşük algılama limiti denir. İdeal bir gaz sensöründe gaz miktarı ile sinyal arasında başlangıçta lineer bir ilişki olsa da gazın miktarı arttıkça lineerlik bozulmaya başlar. Konsantrasyon yada yüzeye tutunan gaz taneciklerinin miktarı arttıkça çıkış sinyalindeki doğrusallık kaybolmaya başlar. Özellikle yüksek konsantrasyonlarda sensöre ait reseptör mekanizmalarının yetersizliği sonucu doğrusallıktan uzak veriler elde edilmeye başlanması durumuna da doygunluk (satürasyon) meydana gelir.

Düşük algılama limiti sinyal/gürültü oranıyla da yakından ilişkilidir. Elektronik dünyasında gürültü; iletilmek istenen sinyale karışan ve istenmeyen sinyaller sonucu oluşan dalgalanmalara genel olarak verilen addır. Elektronik iletişimde gönderilmek istenen sinyaller bir iletken veya elektromanyetik dalgalar yoluyla alıcıya ulaştırılır.Ne var ki, iletilen sinyal üzerinde daima istenmeyen bazı bileşenler de bulunur. Gürültü bu bileşenlerin toplamıdır.



Şekil 3.2. Gaz sensörlerinde sinyal ve gürültünün gösterimi (S: Sinyal, G: Gürültü)

Tüm gerçek ölçümler gürültü tarafından rahatsız edilebilir. Bunlar elektronik gürültüyü içerir fakat aynı zamanda ölçülen olguyu etkileyen rüzgar, titreşim, ayın çekim kuvveti, sıcaklık değişimi, nem değişimi gibi ölçümü ve aygıtın hassasiyetini etkileyen dış olayları da içerir. Çevreyi kontrol altında tutarak sık sık gürültünün indirgenmesi mümkündür. Başka türlü özelliği bilindiğinde ve sinyallerden farklı olduğu zaman onları filtrelemek ve sinyali işlemek mümkündür. Örneğin, bazen kilitlemeli yükseltici içinde sinyali dar bir bant genişliğinde sınırlandırmak ve değiştirmek için kullanımı mümkündür. Daha sonra gözlenen sinyali bulunduğu yerdeki dar bant aralığında filtreler. Böylece pekçok geniş band gürültülerinin çoğunu elimine eder. Sinyalin sabit veya periyodik, gürültünün ise rastgele olduğu durumlarda ortalama ölçümlere bakarak sinyal gürültü oranını arttırmak mümkündür. Bu durumda gürültü ortalama örneklerin sayısının karekökü kadar azalır.

Bir ölçüm dijital olduğunda ölçüm temsil etmek için kullanılan bit sayısı mümkün olan en yüksek sinyal-gürültü oranı (SNR) belirler. Bazen nicemleme (ölçüm) gürültüsü olarak da adlandırılan sinyalin ölçümünden kaynaklanan minimum muhtemel gürültü olduğundan dolayı "hata" ismi verilir. Bu gürültü seviyesi lineer değildir ve sinyale bağlıdır. Farklı sinyal modelleri için farklı hesaplamalar mevcuttur. Nicemleme gürültüsü sinyalin öncesi (katkı gürültüsü) ölçümle benzer hata sinyallerinin toplamı olarak modellenmiştir. Bu teorik maksimum SNR (Sinyal Gürültü Oranı) mükemmel bir giriş sinyali varsayar. Giriş sinyali zaten gürültü ise (genellikle olduğu gibi) sinyalin gürültü nicemleme gürültüsü daha büyük olabilir. Gerçek analog-dijital dönüştürücüler,

ideal gürültü ölçümlemelerden elde edilen teorik maksimum Sinyal Gürültü Oranı (SNR) daha fazla azaltılan diğer gürültü kaynakalarına sahiptir. Bunlar ilave kasıtlı taklitleri de içerir.

Sinyal / gürültü oranını (SNR) büyütmek sinyalin gürültüye baskın gelmesi anlamına gelmektedir. Yayınlanan sinyalin gürültü sinyallerine oranının desibel (dB) cinsinden oranına SNR (Sinyal Gürültü Oranı) denir. Bu oran doğrudan sensörün kararlılık ve düşük algılama limitini etkiler. Bu oranı büyütmek yani sensörü iyileştirmek için yapılması gerekenlerden bir çok işlem vardır. Elektronik bir devrede gürültünün kaynağı hiçbir zaman net olarak bilinememektedir. Kaynağı bilinmediği için gürültü üzerinde herhangi bir net iyileştirme çoğu zaman yapılamamaktadır. Bu nedenle değiştirilebilen parametre yani üretilen sinyal değerini arttırmak daha makuldür. Üretilen sinyali arttırmak için çeşitli yollar izlenebilir. Gazın sensörde temas ettiği yüzeyin alanını büyütmek bunlardan biridir. Gaz moleküllerinin düz bir silikon yüzeyine tutunma miktarı ile girintili-çıkıntılı bir yüzeye tutunma miktarı oldukça farklıdır. Girintili çıkıntılı bir yüzeyde her zaman daha fazla gaz molekülü yüzeye tutunur. Daha fazla gaz yüzeye tutununca daha fazla yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Bu da üretilen elektrik sinyalinin artışıyla sonuçlanır. Bu tez çalışmasında yüzey alanını büyütmek için nanoyapılardan faydalanılmıştır. Silikon üzerine biriktirilen nanoçubuklar yüzey alanı/hacim oranını muazzam derecede büyütmüştür.

Bu nanoyapıları elde etmek için metal yardımlı kimyasal aşındırma yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle hem kolay hemde düşük maliyetli olarak yüksek yüzey alanlı nanoyapılar elde edilmiştir.

V) Tepki Süresi (Response Time): Gaz sensörünün hedef gazla teması ile ilk sinyalin oluşması arasında geçen süredir. İdeal bir gaz sensöründe tepki süresinin kısa olması gereklidir.

VI) Yenilenme Süresi (Recovery Time): Gazın ortamdan uzaklaşması ile çıkış sinyalinin eski surumuna geri dönmesi için geçen süredir.

VII) Tekrarlanabilirlik (Repeatibility): Sensör ölçüm yaparken ölçümü belirleyen bütün parametreler aynı kalmak koşuluyla tekrar tekrar ölçümün yapılması durumunda aynı sonuçları vermesi tekrarlanabilirlik özelliğinin olduğu anlamına gelir.

Diğer bir deyişle belli miktarda gaz ortama girdiğinde sinyalin belli bir değere ulaşması ve gaz ortamdan tamamen tahliye edildiğinde yani ortam başlangıç koşullarına geri döndüğünde sensörün eski durumuna dönmesidir.

Türü ve üretim teknolojisinden bağımsız olarak tüm gaz sensörlerinde temel mekanizma neredeyse aynıdır.Çalışma mekanizması, fiziksel veya kimyasal değişimi algılayıp bu değişimi bir sinyale (genelde elektrik sinyali) dönüştürmek üzerine kuruludur.Bu açıdan sensörleri birer sinyal üreticisi olarak tanımlamak mümkündür.Çünkü algılanan maddeden algılayıcılara doğru bir sinyal iletimi söz konusudur.

Gaz sensöründe, sinyal iletimi sürecinin gerçekleşmesi için sensörün üç temel bölgeden oluşması gereklidir. Bu bölgeler şöyledir:

3.1.1 Algılayıcı ve Sinyal Üretici Bölge:

Algılanması hedeflenen gaz ile sensörün ilk temas ettiği bölgedir. Gaz teması ile sensör yüzeyinin elektriksel, optik, manyetik veya kimyasal herhangi bir özelliğinde değişim meydana gelir. Bu değişim sonucunda enerjide sapmalar veya değişimler gözlenir. Enerjideki sapma miktarını belirleyen değişkenler (direnç, iş fonksiyonu, akım gibi) oldukça önemlidir. Bu tez çalışmasında sinyal üretiminde sensör üzerindeki direnç değişiminden faydalanılan kimyasal dirençli gaz sensörleri çalışılmıştır. Yüzeye tutunan gaz molekülleri kimyasal reaksiyonlar sonucu elektriksel olarak yüklerde değişime sebep olur.Bu değişimler de üretilen sinyalin şiddetinin artmasına neden olur. Burada sinyal üretiminin gerçekleştiği tepkime kadar bu tepkimenin tersinirliği de büyük önem arz etmektedir. Çünkü sensör yüzeyinde bir değişiklik meydana geldikten sonra gaz algılanır.Bu algılama esnasında yüzeyde kimyasal değişim meydana gelir.Sonrasında sensörün algılayıcı yüzeyinin eski haline dönmesi gerekir.Bu durum sensörün tekrar tekrar kullanılması ve sağlıklı bir algılama yapabilmesi için hayati bir olgudur.

Bir gaz sensöründe gazın algılandığı ve önemli olan kısım bu bölgedir.Çünkü bu bölge dışındaki diğer iki bölge bir bilgisayar ve elektronik bir cihazdan ibarettir. Yani diğer iki bölüm sadece sinyal değerini otomatik bir biçimde okur veya dönüştürür. Esas önemli ve parametreleri değiştirilebilen kısım hedef gazın sensörle ilk temasının gerçekleştiği ve buna bağlı olarak yüzeyin kimyasının değiştiği yerdir. Ne kadar fazla sayıda gaz molekülü sensörün algılayıcı bölgesine tutunursa üretilecek sinyal için o

derece elektron akışı gerçekleşir. Çünkü yükseltgenme-indirgenme tepkimesi gerçekleştikçe yüzeyde akış halinde olan elektron sayısı da artacaktır. Bu amacı gerçekleştirmek için hedef gaz ile yüzey arasındaki etkileşimin maksimum düzeyde olmasına yönelik çalışmalar araştırılmıştır. Bu amaca yönelik maksimum etkileşim için maksimum yüzey alanına ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek yüzey alanı/hacim oranı elde etmek ideal bir sensör üretmek için en önemli parametrelerden biridir. Bu yüksek oranı elde etmek için de literatürde çeşitli ve çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında yüzey alanı/hacim oranı elde etmek için sensörün algılayıcı bölgesinde silikon üzerine nanoyapılar elde edilerek kullanılmıştır. Nanoyapılardan da nanoçubuklar tercih edilmiştir. Çünkü nanoçubuklar yüzey alanında yüksek derecede artış sağlamakla beraber gaz moleküllerinin fazla miktarda yüzeye tutunmasına neden olmaktadır.

Üretilen gaz sensöründe temas tepkimesinin hem fazla hemde kısa sureli gerçekleşmesi, tepki süresinin kısa olması buna ek olarak algılama limitinin düşük olması istenen ve ihtiyaç duyulan özelliklerdir. Bütün bunları sağlamanın yolu da yüzey alanının büyümesiyle doğrudan ilişkili olduğundan tüm hedefleri aynı anda gerçekleştirmek için bu tez çalışmasında nanoyapıların kontrollü bir şekilde silikon yüzeyinde oluşturulması odak noktası olmuştur. Nitekim kontrollü bir biçimde bu yapıların üretim ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.1.2 Sinyalin Taşındığı Bölge

Sensör gazı algıladıktan sonra algılayıcıdan gelen sinyaller elektriksel, optik, manyetik veya kimyasal olarak üretilebilir. Bu sinyaller oluşturulan entegre elektronik bir devre vasıtasıyla bir yerden başka bir yere taşınarak iletim sağlanır.

3.1.3 Ölçüm Sonucunu Okuyan Bölge

Gaz ile sensör yüzeyi etkileşip yüzeyde meydana gelen indirgenme reaksiyonu sonucu enerji değişim miktarı sinyale dönüştürülür. Sinyal taşındıktan sonra işlenip (sonuç yorumlanıp okunur) analog yada dijital bir gösterge ekranında sesli veya ışıklı uyarılar şeklinde gözlendiği bölgedir.

3.2 Gaz Sensörlerinde Algılama Teknikleri

İki tür algılama tekniği vardır. Bunlar: Yüklerden yararlanılan teknikler ve yük toplamından yararlanılan tekniklerdir.

3.2.1 Yüklerden Yararlanmak

-Fotoğraf Tekniği

-Sintilasyon Tekniği

- Yarıiletken Tekniği

3.2.2 Yük Toplamından Yararlanmak:

-İyonizasyon Odaları

- Orantılı Sayaçlar

-Geiger – Müller

Dedekte etme tekniklerinin hepsi iyonizasyon prensibine dayanır.Algılama, ortamdaki maddenin etkisinin ve şiddetinin sayısal nicelik veya görüntü olarak değerlendirilmesidir.

Algılama = İyonizasyon + Eksitasyon

Gaz sensörleri arasında en çok tercih edilen ve gün geçtikçe popüler hale gelen gurup Katıhal sensörleri (Yarıiletken sensörler) ' dir. Bu sensör türünün diğer türlere göre bazı üstün özellikleri vardır. Bunlar:

- Maliyeti düşüktür.

- Ekstra yüksek hassasiyete sahiptir.

- Tüm dedektör ve sensörler arasında en hızlı olandır.

- Yoğun iyonizasyon ortamı vardır.

- Hızlı zamanlama karakteristiğine sahiptir.

- Etkin kalınlıklara sahiptir.

- Hacimce küçüktürler.

- Gelen enerjiyle orantılı büyüklükte sinyal üretirler.

- Yüksek enerji çözünürlükleri vardır.

- Manyetik alanlara karşı duyarsızdırlar.

- Taşıyıcı verimleri yüksektir.

Tanecikler arası direnç boyunca sızıntı akımının sensör performansı üzerine etki eder. Sızıntı akımı; küçük bant aralığına sahip kristallerde fazladır. Eklem bölgesi kenarlarındaki yüksek voltaj değişimlerinin oluşması, ortamın nemi, vakum seviyesi

gibi durumlar da sensör yüzeyinin neden olduğu sızıntı akımları meydana getirir. Ayrıca Yarıiletken içindeki safsızlık artınca bu akım da artar.Bu küçük detaylar da her sensörü diğerlerinden karakteristik olarak ayırır.

Bu tez çalışmasında kimyasal dirençli (chemoresistive) gaz sensörlerinde kullanılacak olan nanoyapılar ve üretim teknolojileri olarak ALD ile elde edilecek yeni mimarinin gaz sensör parametrelerinden yukarıda numaralandırılmış olan I, IV, V, VI üzerine etkisi incelenmiştir. Sensörler üretim teknolojilerine göre detaylı incelenecek olursa:

3.3 Gaz Sensörü Teknolojileri

Gaz sensörleri, üretim teknolojilerine yani bulundukları ortamdaki gazı algılama mekanizmalarına göre sınıflandırılırlar. Algılama mekanizması ise genellikle sensörde bulunan bir niceliğin değişmesi sonucu bu değişimin anlamlandırılmasına dayanır.Burada anlamlandırmadan kasıt değişimin bir sinyale dönüştürülmesidir. Değişen nicelikler: İletkenlik, kapasitans, iş fonksiyonu, kütle, optik (yansıma, emilim, floüresan kırılma vb) gibi parametrelerdir.

3.3.1 Katalitik Sensörler

3.3.2 Optik Sensörler

3.3.3 Alan Etkili Sensörler (FET)

3.3.4 Piezoelektrik sensörler

3.3.5 Yarıiletken Sensörler

3.3.6 Elektrokimyasal Sensörler

3.3.7 Kimyasal dirençli Sensörler

Türü ve üretim teknolojisinden bağımsız olarak tüm gaz sensörlerinde temel mekanizma neredeyse aynıdır.Çalışma mekanizması, fiziksel veya kimyasal değişimi algılayıp bu değişimi bir sinyale (genelde elektrik sinyali) dönüştürmek üzerine kuruludur. Bu açıdan sensörleri birer sinyal üreticisi olarak tanımlamak mümkündür.Çünkü algılanan maddeden algılayıcılara doğru bir sinyal iletimi söz konusudur.

3.3.1 Katalitik Sensörler

Literatürde üretildiği bilinen ilk gaz sensörleri katalitik sensörlerdir.Hidrokarbon kökenli yanıcı gazlara karşı oldukça hassastır. Ticari olarak ucuz, uzun ömürlü (2-4 yıl) ve geniş sıcaklık aralığında çalışabilir olması bu sensörü avantajlı kılar.Çalışması için enerji ihtiyacının fazla olması, özel olarak seçici olmaması ve çalıştığı ortamda % 5- 10 oranında oksijene ihtiyaç duyması ise bu tip sensörlerin dezavantajlarıdır.Katalitik sensörler, iki adet eşleştirilmiş, etrafı tellerle çevrili ve sadece biri katalizör tabaka içeren iki adet pelistörden oluşur. Pelistörü çevreleyen tellerin bir ucundan gerilim uygulanır.Gerilimin yol açtığı akım teller üzerinden geçtikçe elektriksel dirençten ötürü telde ısı açığa çıkar. Bu sayede ortam sıcaklığı, katalizörün başarılı bir şekilde yüzeyine ulaşan gaz moleküllerini yakalayabileceği bir sıcaklık seviyesinde tutulur. Genellikle bu sıcaklık 450 °C civarındadır. Ortam yeterince ısınınca, katalizör ihtiva eden (Aktif pelistör) gazla tepkimeye girer. Yanma türevi bir oksidasyon tepkimesi meydana gelir. Tepkime sonucu da ısı açışa çıkar. Tepkime hızı ve yayılan ısı, ortamdaki gaz konsantrasyonuyla doğru orantılıdır. Aktif pelistörde sıcaklık artışı daha fazla olur. Dirençte oluşan değişim sonucunda da kurulan devrede akım gözlenir.Bu akım da sinyal üretir.

3.3.2 Optik Sensörler

Optik yada diğer adıyla fiber optik gaz sensörleri; ışık şiddeti, frekans, kutuplanma, faz farkı gibi niceliklerden herhangi birinde meydana gelen değişiklikten yararlanarak konuldukları ortamdaki kimyasal değişimleri ölçerler. Optik sensörlerin çalışması analit moleküllerin kırıcılık indisi ve absorbans gibi özellikleri ölçülmesine dayanır. Yüksek duyarlılık, küçük boyut ve elektromanyetik değişimlerden etkilenmeyen yapısı sayesinde son yıllarda oldukça ilgi görmüştür.

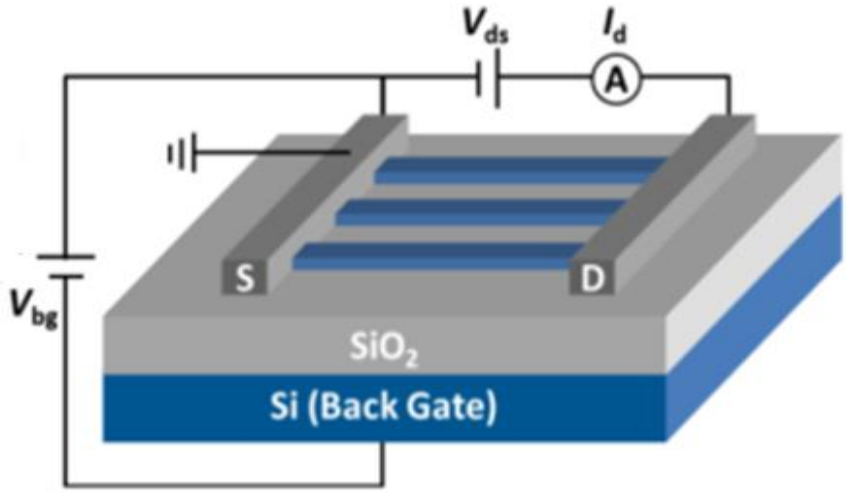
3.3.3 Alan Etkili Transistör (FET) Gaz Sensörleri

Bu tip sensörler Elektrik alan prensiplerine uygun şekilde çalıştığı için bu isimle adlandırılırlar. İki elektrot arasında meydana gelen elektrik akımının Üçüncü bir elektrot üzerinden uygulanan voltaj değişimiyle kontrol edildiği transistor yapısı, çalışma prensibinin temelini oluşturur. Bu tip transistörlerde giriş empedansı çok yüksek olmakla beraber elektrotlar arasındaki iç kapasitans ise oldukça düşüktür.

Alan etkili Transistör (FET) gaz sensörlerinde, ortamda bulunan gaz konsantrasyonuna bağlı olarak iki elektrot arasındaki kapasitif yapının değişmesi yük taşıyıcılarının yoğunluğunun değişmesine yol açar. Bu değişim sonucunda da oluşan elektrik akımı sinyal üretir.

FET türü cihazların bir çok türü bulunmaktadır. Gaz sensörlerinde bu türler arasından Metal Oksit Yarıiletken FET (MOSFET) cihazların kullanımı yaygındır. Çünkü MOSFET türü cihazlar, diğerlerine göre daha yüksek frekanslarda çalışabilirler ve gürültü (noise) den etkilenmezler. Gürültü etkisinin cihazda hissedilmemesi daha hassas ölçüm yapılması anlamına gelmektedir. Ayrıca bu cihazların üretimi kolay, maliyeti ve güç tüketimi düşük olduğundan kullanımı da yaygındır.

FET türü cihazlar üç koldan meydana gelir. Bunlar; Drain-Source-Gate olarak adlandırılırlar.



Şekil 3.3 FET türü gaz sensörünün kısımları.

3.3.4 Piezoelektrik Gaz Sensörleri

Bir malzemenin üzerine uygulanan mekanik basınç sonucunda elektrik alanı veya potansiyel üretmesine ve bu potansiyelin de elektriksel sinyale yol açmasına piezoelektrik etki denir.Piezoelektrik malzemeler Kristal ve seramik olmak üzere ikiye ayrılır. Kristal dış müdahale olmadan doğal yapıları gereği piezoelektrik özellik gösterirler. Kuartz Kristal (SiO_2) ve bazı tuzlar bunlara örnek verilebilir. Seramik türünde ise bazı bileşiklerin bir takım işlemlerden geçirilip piezoelektrik özellik kazandırılması ile elde edilir. Lityum Tantalat, Baryum Titanat ($BaTiO_2$) ve Lityum Nitrat piezoseramik maddelere örnek verilir.

Piezoelektrik gaz sensörlerinde, sensörün konulduğu ortamın malzemeye uyguladığı basınç (stress) sonucu malzemede bir voltaj oluşur ve bu voltaj oluşturulan devre ile sinyale dönüştürülür.

3.3.5 Yarıileten Gaz Sensörleri

Yarıiletken gaz sensörleri, ortamı çevreleyen bazı gazların içeriğinin görüntülenmesi için dizayn edilen aygıtlardır. Çalışma prensibi absorbe edilen miktarın direct olarak sinyale dönüştürülmesine dayanır. Sinyalin şiddeti; ortamı çevreleyen gaz moleküllerinden yüzeye tutunan değere bağlıdır. Yarıiletken sensörler genellikle metal oksit bir tabaka ihtiva eder.Bu tabaka ortamdaki hedef gazı absorbe eder. Böylece oksit tabaka ile hedef gaz molekülleri arasında katalitik bir indirgenme reaksiyonu meydana gelir. Bu reaksiyon sonucu elektriksel dirençte bir değişim gözlenir. Sonra bu değişim devre yardımıyla sinyale dönüştürülür.

Bu tip sensörleri çeşitli açılardan sınıflandırmak mümkündür. Örneğin; görüntülenmek istenen gazın elektrofiziksel özellikleri (elektriksel iletkenliği, termal electromotor kuvveti, elektronun iş fonksiyonu gibi) veya çalıştırma elemanı olarak kullanılan yarıiletken absorbandın (soğurucu) yapısal özellikleri açısından sınıflandırma yapılabiilir. Bu sınıflandırmalar keyfidir. Yani üretilen yeni tür yarıiletken sensörde elde edilen farklı bir bulguya göre yeni bir sınıflandırma yapılabilir.

3.3.6 Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal gaz sensörleri, elektrolit ile hedef gaz molekülleriyle kimyasal bir tepkimeye girmesi ile elektrotlar arasında oluşan sinyalin büyüklüğünü ölçerek ortamı çevreleyen gazı algılayan cihazlardır.Sinyalin değeri gaz konsantrasyonuyla otrantılıdır.Bu sinyal kapasitans, potansiyel fark, direnç, akım şeklinde ortaya çıkar. Elektrokimyasal sensörler çalışma biçimlerine göre; amperometrik, potansiyometrik, iletkenlik ve kondüktometrik olarak sınıflandırılır.

Elektrokimyasal sensörlerde aktif ve yardımcı olmak üzere iki adet elektrot bulunur. Oluşan iyonlar bu elektrolitik ortam sayesinde taşınır. Aktif elektrotla gaz molekülleri kimyasal bir tepkimeye girer. Bu tepkime yükseltgenme-indirgenme tepkimesidir. Elektrotlar soymetal, platinyum veya karbon malzemeden üretilir. Yüzey alanının oldukça geniş olması tercih edilir. Bunda amaç daha fazla hedef gaz

moleküllerinin elektrotla tepkimeye girmesini sağlamak ve daha iyi elektriksel ölçüm sinyalleri elde etmektir.

Gaz sensörlerinde hedef gazın sensörle temas ettiği yüzeyin alanının büyük olması oldukça önemlidir. Yüzey alanının büyüklüğü; hedef gaz ile temasa geçen daha fazla yüzey molekülü anlamına gelir. Temasın artması da gerçekleşecek yükseltgenme - indirgenme reaksiyonunun artmasıyla sonuçlanır. Böylece daha fazla sinyal üretilip doğru ölçümler yapılır.

3.4 Film Biriktirme Yöntemleri

İnce film biriktirme, biriktirme işleminin doğasına dayanarak sınıflandırılır.Ince film biriktirme işlemi çeşitli teknikler kullanılarak iki grupta incelenmektedir.Bunlar fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleridir.

3.4.1 Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapor Deposition: İng):

Bu yöntemde alttaş yüzeyine gelen türlerin yoğunlaşması ile film şekillenir.Kaynağın katı olduğu durumları içermektedir.Buharlaşma, püskürtme, iyon kaplama, lazer aşındırma yöntemleri bu kategoridedir.

Termal buharlaştırma, saçtırma (sputter), Buharlaşma, püskürtme, iyon kaplama, lazer aşındırma yöntemleri bu kategoridedir.

3.4.2 Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition: İng):

Bu yöntem de gelen türler ile alttaş yüzeyi arasında gerçekleşen kimyasal tepkimelere dayanır. Gaz veya sıvı kaynağın kullanılabildiği bu yöntem PECVD, PACVD, MOCVD, LPCVD yöntemlerini içeren genel CVD yöntemi, sprey,kimyasal banyo, daldırmalı kaplama ve sol-jel yöntemleri kimyasal buhar biriktirme olarak sınıflandırılır.

Bu tez çalışmasında daldırmalı kaplama yöntemi olan Metal yardımlı kimyasal aşındırma ile Silisyum alttaş yüzeyi Gümüş Nitrat ile kaplanmıştır. MACE yöntemi ile Silisyum alttaş Gümüş Nitrat çözeltisine daldırılmıştır.

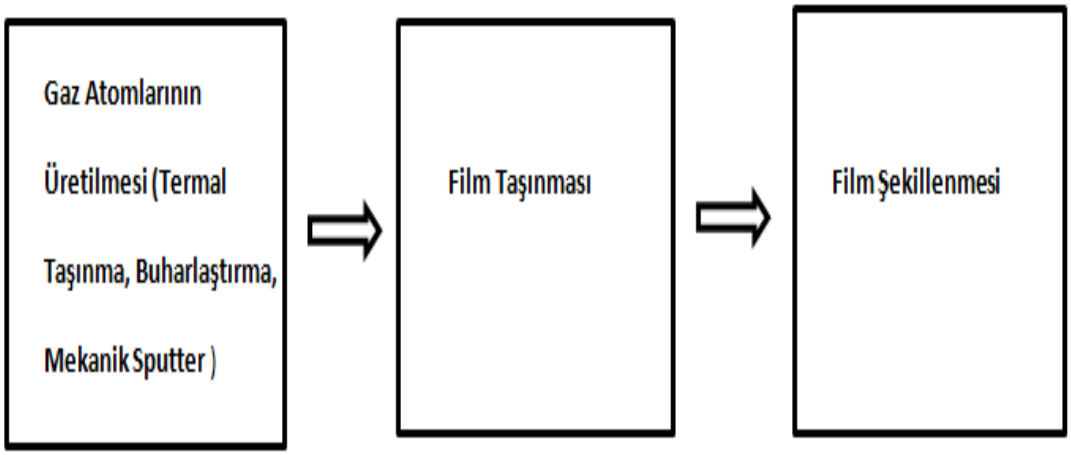
Farklı durumlarda uygulanan standart bir biriktirme tekniği yoktur. Her uygulama özel durumlar içerir. Artan endüstriyel ihtiyaçlara cevap olarak biriktirme teknikleri çeşitlilik göstermiştir. İnce film Biriktirme tekniklerini birbirinden ayıran ve sınıflandıran çeşitli parametreler vardır. Bunlar:

1. Kaynak: Katı, sıvı veya gaz olabilir.
2. Büyütme Ortamı: Hava, gaz, sıvı veya vakum ortamı olabilir
3. Kaplanan türün giriş yöntemi: Önceden karıştırma, püskürtme veya buharlaştırma.
4. Kaplanan parçacıkların yapısı: İyon, molekül veya atom olabilir.
5. Yüzeydeki tepkimenin yapısı: Kimyasal tepkime veya yoğunlaşma olabilir.

Film biriktirme metodunun doğası ve biriktirilen kaynak malzemeye göre ince film biriktirme iki veya üç sıralı olarak gerçekleştirilebilmektedir. Bu sıralar: katı, sıvı ve gaz kaynaklar olmak üzere sınıflandırılır.

3.4.2.1 Katı kaynak

Termal buharlaştırma veya sputter yöntemleri kullanılarak Aktif türlerden gaz çeşitlerinin üretilir. Ardından kaynaktan gelen atomlar alttaşın yüzeyine taşınır. Bu taşıma aşamasında film kirliliğini azaltmak ve yüksek kalitede film üretmek için yüksek vakum ortamına ihtiyaç duyulur. Nitrit karbir filmler veya oksit filmler gibi birleşik filmler üretmek için reaktif gazlar bu ortama eklenebilir.

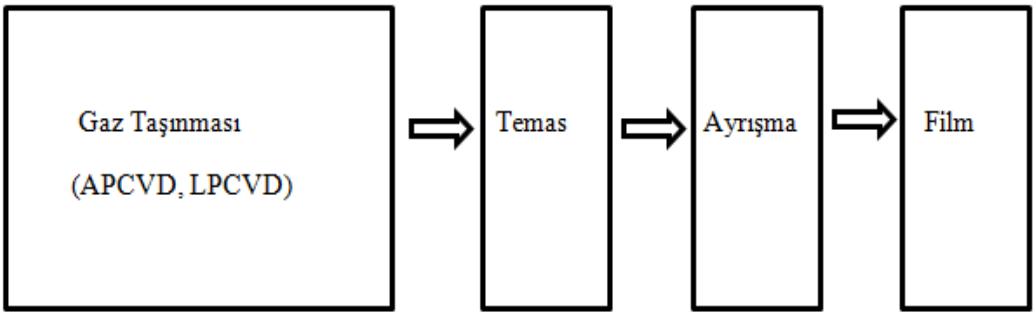


Şekil 3.4 Katı kaynaklarla film sürecinin aşamaları

3.4.2.2 Gaz Kaynaklar

Kaynak gaz olduğunda kaynak ile alttaşın teması ile gaz biriktime hücresine doğru taşınır. Gazın iyon veya moleküllerine ayrılması elektrik akımı boşalması veya termal ayrışma ile gerçekleşir. Reaktif gazlar birleşik alaşımları üretmek için eklenir.Katı kaynaklar durumunda olduğu gibi gaz kaynaklarda da kirliliği önlemek için vakum ortamına ihtiyaç duyulur. Film üretimi için alttaş yüzeyinde çeşitli türlerin

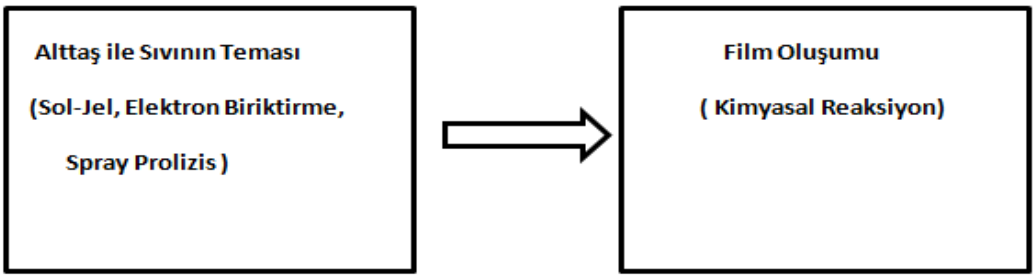
kimyasal reaksiyonu gerçekleşir. Genellikle bu reaksiyonlar kontrollü sıcaklıklarla başlatılır.



Şekil 3.5. Gaz kaynaklar için ayrışma sürecinin adımları

3.4.2.3 Sıvı Kaynaklar

Sıvı kaynaklar kullanılarak gerçekleştirilen film biriktirmeleri temel olarak iki adıma dayanır.Sıvı ile kontaklı alttaşın direkt olarak çözeltinin içine daldırılması veya çözeltinin alttaş üzerine püskürtülmesinin ardından sıvı içinde farklı türler arasındaki kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi ile film oluşur. Bu adımda alttaşın sıcaklığı kilit rol oynar.



Şekil 3.6. Sıvı kaynaklar için film biriktirme işleminin aşamaları

3.5 Atomik Katman Biriktirme (Atomic Layer Deposition)

ALD yani Atomik Katman Biriktirme; öncül maddelerin ayrı ayrı ortama üflenmesi sürecinin tek tek ve ardışık olarak gerçekleştiği yüzey kimyasına dayanan kendinden limitli büyüme sürecidir. Tipik bir büyüme süreci şu aşamalardan meydana gelmektedir:

1) İlk öncül maddenin buharının büyüme odasına girişi,
2) Adsorblanmayan öncül maddeleri koparmak için nötr gazlardan oluşan reaktörün üflenmesi,

3) Büyüyen filmin yüzeyinden adsorblananların birincisi ile tepkime veren ikinci öncül madddenin büyüme odasına girişi,
4) Reaksiyon ürünlerini ve adsorblanmayan ikinci öncül maddeyi koparmak için nötr gazlardan oluşan reaktörün üflenmesi.

Böyle bir ALD döngüsü yada devri; çok reaktif öncül maddelerin kullanılabileceği anlamına gelmektedir çünkü bu öncül maddeler sadece biriktirilen filmin yüzeyinde karşılaşırlar. Bu da alışılmışın dışında çok düşük sıcaklıklarda büyümenin mümkün olduğunu gösterir ki bu da ALD'nin cezbedici yanının bu olmasına yol açar (Huby ve ark. 2007), (Guziewicz ve ark. 2008).

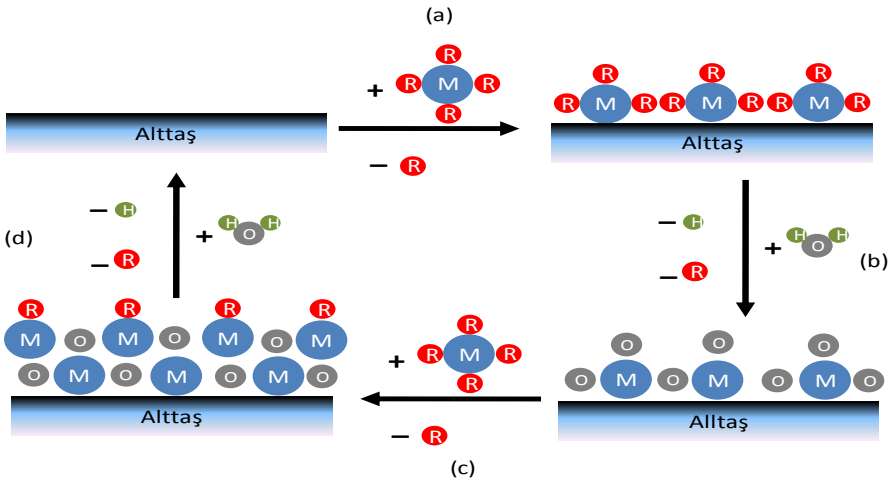
ALD köken olarak; elektroışıldama düzlem panel gösterimleri için üretilen Al_2O_3 yalıtkan filmleri ve ZnS:Mn çok kristalli ışımaın üretimi için geliştirilmiştir. Bu yöntemin kendisi Atomik Katman Üstbırakıntı (ing:ALE) olarak adlandırılmıştı (Suntola 1977). Erken dönemlerdeki ALE yapıları; çok kristalli II-VI bileşenleri ve amorf oksit ince filmlerle ilgilenmiştir (Leskela ve ark. 1990). III-V ve II-VI grubu bileşiklerin üstbırakıntı büyümeleri 1985 yılından beri oldukça yoğun olarak bu alanda çalışanların ilgisini çekmeyi başarmış ancak yüzeyin karmaşık kimyasından dolayı bu alanda önemli bir ilerleme sağlanamamıştır (Nishizawa ve ark. 1985), (Bedaair ve ark. 1985), (Yao ve ark. 1990).

Entegre devrelerin en boy oranındaki artış ve aygıt boyutlarının giderek küçülmesinden ötürü Silikon tabanlı mikroelektronik yapılara dayanan ALD 1990'lı yılların ortalarında hızlı bir şekilde ilgi çekmiştir. Öte yandan filmin kalınlığının birkaç nanometre olması gereken durumlar ALD'nin karşılaştığı güçlükler arasındadır.Düşük oranlarda film biriktirme durumunda bu güçlük çok daha önemsiz bir hal almaktadır.Film biriktirme esnasında ALD'nin sıcaklığının (tercihen 400° C' nin altında) düşük tutması gerekmektedir.Bu gereklilik de entegre devrelerde ALD yöntemine ilginin daha fazla açmasını sağlamıştır (Demmin 2001).

Son yıllarda; optoelektronik malzemeler, elektronik, nanoteknoloji ve katalizörler gibi pek çok Alana odaklanan çalışmalarda ALD çok fazla yer bulmuştur.Leskela ve ark.yaptıkları çalışmada öncül maddelerin ve yüzey kimyasının ALD yapısı üzerindeki önemine değinmişlerdir (Leskela ve ark. 2002).

Atomik katman biriktirme; çeşitli alanlarda ve çeşitli uygulamalarda ince film biriktirmek için oldukça gerekli ve önemli bir teknik olarak ortaya çıkmıştır. Yarıiletkenlerin işlenerek kullanılması ALD teknolojisinin gelişiminde için güdüleyici rol oynamıştır. Yarıiletken endüstrisinde boyutların giderek küçülmesi atomik seviyede kontrollü bir şekilde ince film biriktirmenin gereklilik haline gelmesine yol açtı.

Bu küçülme yüksek en-boya sahip ve uyumlu bir şekilde kaplanmaya gerek duyan yapılar üretti. ALD kadar yüksek en boya sahip yapıları uyumlulukla üretebilen başka bir ince film kaplama tekniği yoktur. Yarıiletken teknolojideki aygıtlarda gözenek içermeyen sürekli filmlere ihtiyacın ortaya çıkması Atomik katman biriktirme tekniğindeki ilerlemelere hızlandırıcı ve güdüleyici etki yapmıştır. Yarıiletkenler dışında benzer gerekliliklere ihtiyaç duyan ve manyetik okuma/yazma kafası için düşük yalıtkan kaçaklarına sahip başka endüstrilerde difüzyon engeli düşük gaz geçirgenlikleriyle kaplanır. Atomik katman biriktirme yöntemi; kendinden limitli ardışık biriktirmeyi kullanarak atomik düzeyde katmanın kontrolünün sağlanması için ihtiyaç duyulanları karşılar.



Şekil 3.7. Atomik katman biriktirme (ALD) yönteminin şematiği a)metalin kaynağı olan gaz ortama gönderiliyor ve yüzeyle etkileşiyor, b) oksijen kaynağı olan su buharı ortama veriliyor ve önceden yüzeyde bulunan metaller birleşip metal oksit oluşturuyor c) tekrar metalin kaynağı olan gaz yüzeye gönderiliyor ve yüzeyle etkileşiyor, d) tekrar oksijen kaynağı olan su buharı ortama verilerek metal ve metal oksidi oluşturuyor. Bu işlem tekrarlanarak devam ediyor.

Pek çok atomik katman biriktirme süreci ikili reaksiyonların sırasıyla oluşup iki bileşenli yapıda olan bir filmin elde edilmesine dayanır. Sonlu sayıda yüzey bölgesi olduğundan tepkimeler sadece sonlu sayıda yüzey türünde film depolayabilir. Eğer iki

yüzey reaksiyonunun her biri kendinden limitli ise iki tepkime sıralı davranış göstererek atomik seviyede kontrollü ince film biriktirerek ilerleyebilir.

Atomik katman biriktirmenin avantajı; monolayer (tek katmanlı) ve Angstrom düzeyinde kalınlığı tam olarak kontrol edebilmesidir. Kendinden limitli olma özelliğinden ötürü mükemmel bir şekilde adım adım kaplamayı sağlar ve bu kaplama da yüksek en boy oranına sahip yapılarla uyumludur.

Farklı gaz öncül maddelerinin akışından dolayı bazı yüzey alanları önce diğer yüzey bölgeleriyle tepkime verecektir. Buna karşın öncül madde yüzey alanlarına sırasıyla önce tutunur sonra kopar. Sonrasında bu bölgede tepkime tamamlanır. Daha sonrasında öncül madde tepkimeye girmeyen diğer bölgelerle de tepkimeye girer ve çok uyumlu bir biriktirme meydana gelir. Yüzey tepkimelerinin kendinden limitli doğası statik olmayan biriktirme meydana getirir çünkü öncül maddenin akışındaki rasgelelik önemli bir faktör olarak ortadan kaldırılır. Sonuç olarak ALD filmler aşırı düz ve uygun olarak orijinal alttaş ile uyumludur. Çünkü reaksiyonlar her tepkime döngüsü esnasında tamamlanarak gerçekleşir. Ayrıca film büyümesi esnasında geride hiç yüzey bırakılmaz. Film gözeneksiz ve oldukça sürekli olma eğilimindedir. Bu etken mükemmel yapıda dielektrik filmler üretmek için aşırı derecede önemlidir (Fabreguette ve ark. 2006).

Atomik Katman Biriktirme; çoklu alttaş yüzeylerinin paralel olarak işlenmesinde ve çok geniş alttaş yüzeylerine genişletilebilen bir işlemdir. ALD' nin öncül maddeleri tüm uzayı dolduran gaz fazında moleküllerden oluşur ve bu öncül maddeler alttaşın şeklinden bağımsızdır. Onu sınırlandıran tek şey tepkimenin gerçekleşeceği hücrenin (chamber) büyüklüğüdür. ALD sürecindeki belirleyici ve baskın olan olay yüzey tepkimeleridir. Çünkü bu tepkimeler sıralı bir şekilde gerçekleşen davranış sergiler. Tepkimeye giren iki gaz molekülü gaz fazındayken birbirleriyle temas etmezler. Bu iki tepkimenin dağılımı gaz durumundaki muhtemel tepkimeleri sınırlandırır. Bu da tanecikli film yapısının yüzeyde üretilip biriktirilmesine yol açar.

Atamik Katman Biriktirme 2000'li yıllara dayanır. Bu tarihten önce Atomik Katman Üstbırakıntı (Atomik Layer Epitaxy (ALE): ing) olarak tanımlanmış ve kullanılmıştır (Suntola 1985), (Goodman ve ark.1986). İkili ardışık kimyasal tepkimeler ve moleküler katman üstbırakıntı terimleri ALD'yi tanımlamak için çok yaygın kullanılan terimlerdendir (Nishizawa ve ark. 1985). ALE'den ALD'ye dönüşüm;

çoğunlukla sıralı, kendinden limitli ve kendi alttaşının altında meydana gelmeyen yüzey reaksiyonlarıyla film büyümelerine dayanır. Dahası amorf filmler dielektrik ve difüzyon engel uygulamaları için çoğunlukla tercih edilmektedir. Sonuç olarak ALD'nin kullanımı tercihli olarak gelişmiştir ve şu anda da bu alanda pratik uygulamaları yaygın hale gelmiştir.

ALD ve ALE 'nin köken olarak tarihi 1970'li yıllara dayanır. Kökende ALE'nin öncüsü Tuomo Suntola'dır ve kendisi ALE'nin ilk işlem sürecini göstermiştir (Suntola 2004). Geliştirilen ilk ALE sistemi ZnS olup patentliilk ALE sistemi de 1977 de oluşturulmuştur (Suntola ve ark. 1977). Literatürde ALE' ye ilişkin oluşturulmuş ilk makale 1980 yılında İnce Katı Filmler olarak yayınlanmıştır (Ahonen ve ark.1980). 1983-1998 yılları arasında Helsinki Havalimanında çalıştırılan Elektroışıldama gösterimi ALE'nin çalıştırılan ilk uygulaması olmuştur.

3.5.1 Al_2O_3 ALD Sistemi

ALD sistemi olarak geliştirilip ve genellikle Trimethyl Alüminyum (TMA) ve H_2O kullanılarak çalıştırılmaktadır. Bu sisteme ilişkin ilk pratik uygulamalar 1980'li yılların sonu ve 90' ların başlarında raporlaştırılmıştır (Hiyashi ve ark. 1989), (Soto ve ark. 1991).

Al_2O_3 ALD ile bir yüzey herhangi bir kimyasal molekül ile donatıldığı zaman malzeme yüzeyinde gerçekleşen tepkimeler şöyledir:

$$AlOH^* + Al\,(CH_3)_3 \rightarrow AlOAl\,(CH_3)_2^* + CH_4 \qquad 3.1$$

$$AlCH_3^* + H_2O \rightarrow AlOH^* + CH_4 \qquad 3.2$$

Burada yıldız işareti yüzey türlerini belirtir. Trimetilalüminyum ve H_2O ya maruz kalan maddede Al_2O_3 ALD büyümeleri oluşur. Bu bir model sistemdir çünkü yüzey reaksiyonları çok etkin ve kendinden limitlidir. Etkin reaksiyonlar için ana unsur Al-O bağıdır. Al_2O_3 ALD için gerçekleşen tüm tepkime:

$$2Al(CH_3)_3 + 3\,H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3CH_4 \qquad 3.3$$

Bu tepkimede ΔH = -376 kcal'dir. Bu da gerçekleşen kimyasal tepkimenin egzotermik olduğu anlamına gelmektedir. Oldukça yüksek bir entalpi değerine sahip olan bu tepkime ALD reaksiyonları arasında karşılaşılabilecek en yüksek entalpilerden biridir (HSC Chemistry 5.11 baskı).

Al_2O_3 ALD esnasında yüzeylerin potansiyel enerjisi DFT (İng: Densitiy Functional Theory) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamaile $Al(CH_3)_3$' ün içteki öncül maddede çok karışık bir şekilde $AlOH^*$ olarak bulunduğunu, bu türün kendi yüzey tepkimelerinin öncüsü olduğunu ve aynı şekilde H_2O' da çok karışık bir şekilde $Al(CH_3)_3{}^*$ molekülüne dönüştüğünü göstermiştir. Bu karmaşık sonuçlar Lewis güçlü asit-baz etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu teorik sonuçlara rağmen bu öncül maddeler deneysel olarak gözlenememiştir (Widjaja ve ark.2002).

ALD tepkimeleri ile gerçekleşen yüzey tepkimelerinde tekrar eden AB devir sayıları ile Al_2O_3büyümeleri doğrusal bir ilişki içindedirler. Kuartz kristal mikrobalans ölçümleri, elipsometrik ve spektroskopik gibi tekniklerde büyümeleri ALD'nin her bir devri belirler. ALD'nin her bir devrinde gerçekleşen büyüme Al_2O_3'ün tek katmanından çok daha küçüktür. Bu tek katman kalınlığı yaklaşık 177 °C sıcaklığında Al_2O_3 ' ün ALD büyümeleri için yoğunluğu 3 g/cm^3 olarak tahmin edilmiştir. Bu yoğunluğa dayanan Al_2O_3 yoğunluğu $\rho=1.77*10^{23}$ Al_2O_3birim/cm^3tür. Her bir birim santimetrekare başına düşen Al_2O_3yoğunluğu $\rho^{2/s}=6.8*10^{14}cm^{-2}$ dir. Benzer şekilde tek katmanın kalınlığı $\rho^{-1/s}$ =3.8 Å ' a eşittir.

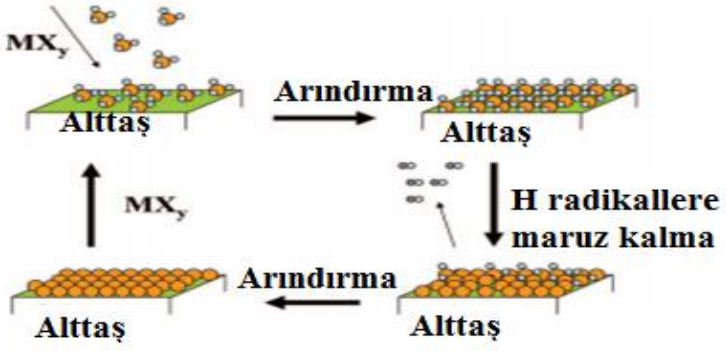
Standart bir ALD 'nin her bir devrinde gerçekeleşen büyümeler yaklaşık olarak 1,1-1,2 Å civarındadır (Elam ve ark. 2002). Elde edilen filmler de alttaş ile fazlasıyla uyumlu ve oldukça düz bir yapıya sahiptir. Nanoparçacık çalışmaları Al_2O_3 ALD filmleriyle mükemmel uyumluluk sergilediği gösterilmiştir (Ferguson ve ark. 2000), (Hakim ve ark. 2005), (McCormick ve ark.2007).

ALD'nin bir özelliği de kendinden yüzeydeki kimyasal tepkimelerin limitli olmasıdır. Bu tepkimelerin kendinden limitli özelliği Kuartz kristal mikrobalans ölçümleri, elipsometrik ve spektroskopik yöntemlerle tespit edilir. Al_2O_3 ALD filmlerinin sürekli ve gözeneksiz yapısı elektriksel olarak onları üstün kılar. n-Si (100) yüzeyi üzerine çeşitli kalınlıklarda Al_2O_3 ALD filmleri için akım-voltaj eğrisi termal SiO_2 ile çok benzerdir. Bu filmlerin dielektrik sabiti yaklaşık olarak 7' dir ve çok düşük elektrik sızıntısına sahiptir (Groner ve ark. 2002). Akım yoğunluğundaki artışa karşılık Fowler-Nordheim tünellemesinn sonucu olarak uygulanan potansiyel oluşur. Bu özellik Al_2O_3 ALD filmlerindeki bazı kusurlar veya gözeneklerin varlığında bile istikrarlı bir şekilde devam etmektedir. Bu mükemmel özellik Al_2O_3 ALD filmleri ile yarıiletkenin

yüzeyini pasifleştirmek ve oksit tüneller gibi davranmak için elde edilmiştir (Ye ve ark. 2003), (Huang ve ark. 2006).

3.5.2 Plazma veya Radikallerle Geliştirilmiş Atomik Katman Biriktirme

Tek elemanlı Atomik Katman Biriktirme malzemeleri için metaller veya yarıiletkenler gibi sırasıyla gerçekleşen ikili tepkimelerle biriktirilebilen malzemelere ihtiyaç vardır. Metallerin bu tek elemanlı filmlerinin ve yarıiletkenlerin Termal ALD süreci ile biriktirilmesi oldukça zordur. Bu tekli elemanlar plazma veya radikallerle zenginleştirilmiş Atomik Katman Biriktirme yöntemi kullanılarak depolanabilir (Kim ve ark.2003). Radikaller veya diğer enerjik türler plazma içinde termal enerjinin kullanımının mümkün olmadığı durumda tepkimeyi uyararak başlatmaya yardım eder. Plazma kaynakları metal veya yarıiletken öncül maddeleri indirgeyen hidrojen radikalleri üretmek için kullanılır. Hidrojen radikalleri sadece sıcak tungsten teller (filaman) kullanılarak üretilebilir. Bunun şematik gösterimi aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Metal reaktanlar ve hidrojen radikaller kullanılarak elde edilen hidrojen radikalle geliştirilmiş ALD için şematik diyagram.

Hidrojen radikalle geliştirilmiş ALD ilk defa H_2 plazma kullanılarak TiALD için gösterilmiştir (Rossnagel 2000). Plazma H_2 den elde edilen hidrojen radikaller kullanılarak geniş bir şekilde üzerinde çalışılan bir diğer ALD sistemi ise Ta ALD'dir. Ta ALD için tepkimeye giren maddeler hidrojen radikaller ve $TaCl_5$'tir (Kim ve ark. 2002). Yüzeyde gerçekleşen kimyasal tepkimeler ise şöyledir:

$$Ta^* + TaCl_5 \rightarrow TaTaCl_5 \qquad 3.4$$

$$TaCl_5^* + 5H \rightarrow Ta^* + 5HCl \qquad 3.5$$

$TaCl_5$ ilk olarak yüzeye maruz kalır. Ardından Hidrojen radikaller Ta atomlarını indirger ve yüzeyden Klorları söker. Her bir AB devri ile Ta ALD ile gerçekleşen büyüme yalnızca 0.08 Å olmasına rağmen Ta ALD filmleri mükemmel film özdirencine sahip olmakla beraber iyi Cu engel yüksekliği özelliklerine sahiptirler(Kim ve ark. 2002).

Ge ve Si gibi tek elemanlı yarıiletkenlerin Atomik katman biriktirmesinde de hidrojen radikalle geliştirilmiş ALD kullanılabilir. Si ALD'nin yüzey kimyası silikon yüzeyinden gelen $SiCl_2$, HCl ve H_2 için kinetik salınmaya dayanır. Bu bileşikler sırayla 725, 575 ve 535 °C sıcaklıklarda yüzeyden salınmaktadır (Koehler ve ark. 1988), (Gupta ve ark. 1991), (Coon ve ark. 1992).

Hidrojen radikaller ve SiH_2Cl_2 kullanılarak Silikonun Atomik Katman Biriktirmesi için yüzey kimyası şöyledir:

$$Si^* + SiH_2Cl_2 \rightarrow SiSiCl_2^* + H_2 \quad 3.6$$

$$SiCl_2^* + 2H \rightarrow Si^* + 2HCl \quad 3.7$$

Uygun sıcaklıklarda H_2 ve HCl, SiH_2Cl_2adsorpsiyonu esnasında salınımı gerçekleşir fakat silikon yüzeyinden $SiCl_2$ salınmaz. Silikon yüzeyi üzerine Klor inşası SiH_2Cl_2'nin kendinden limitli olan emilimi ile sonuçlanır. Daha sonra yüzey hidrojen radikallere maruz bırakılarak yüzeydeki klor çıkarılabilir. Hidrojen radikaller hidrojen atomlarına ve silikon yüzeyine eklenir. Yüzeydeki Klorla bu yeniden birleşme HCl gibi ayrışır veya diğer yüzeydeki hidrojen atomları H_2 gibi ayrışır. Hidrojen radikallerin akışı nihayetinde tüm yüzeydeki Klor türlerini kaldırır.

Hidrojen radikaller ve SiH_2Cl_2 türlerinin ikisine de maruz kalan ALD büyümelerine karşın SiH_2Cl_2 ve H radikalleri kullanılarak elde edilen büyümelerin kendinden limitli doğaya sahip olduğu çeşitli araştırmalarla gösterilmiştir(Imai ve ark.1993), (Hasunuma ve ark. 1998).

3.5.3 Termal Atomik Katman Biriktirme

Atomik katman biriktirme yöntemi; X+Y→ÜRÜN gibi ikili tepkimelere dayanan kimyasal buhar biriktirme (ing:CVD) ile yakından alakalı bir yöntemdir. CVD için ikili tepkimeler kullanılarak, aynı zamanda tepkimeye giren X ve Y maddeleri alttaşın yüzeyi üzerine sürekli bir filmin şekillenmesine neden olmaktadır. Alttaş

yüzeyi ALD reaksiyonlarıyla X ve Y maddelerine ayrı ayrı maruz kalır. Bu sistem oldukça dijital bir sistem sayesinde aşama aşama gerçekleşir. Genel olarak bir Atomik katman biriltirme işleminin prosedürü ikili tepkimelere dayanan bir CVD sürecini bulmak ve X ile Y tepkimeye giren maddelerini XYXYXYXY…Şeklinde bir sıraya koyma işlemlerinden oluşmaktadır.

CVD sürecinin ikili tepkimelerinden elde edilen birkaç örnek tepkime vardır. Bunlar arasında TiO_2 ve ZnO örnekleri için ikili CVD tepkimeleri ve onlara karşılık gelen tepkime entalpileri şöyle gerçekleşir:

$$TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4HCl \qquad 3.8$$

$$\Delta H = -16\ kcal$$

$$Zn(CH_2CH_3)_2 + H_2O \rightarrow ZnO + 2C_2H_6 \qquad 3.9$$

$$\Delta H = -70\ kcal$$

Denklem 3.8 TiO_2 ALD sistemi için150-600 °C'ye kadar sıcaklık aralığında her bir AB devri başına 0,4 Å kadar bütümenin elde edildiği denklemdir (Ritala ve ark. 1993). Benzer şekilde denklem 3.9 ise ZnO ALD sistemi için 100-600 °C sıcaklık aralığında her bir AB devri başına 2,2-2,5 Å kadar büyümenin elde edildiği denklemdir (Yamada ve ark. 1997).

Atomik Katman Biriktirme sisteminin kimyası oldukça dayanıklı ALD tepkimelerine ve negatif tepkime ısısına sahip tepkimelere dayanır. Çeşitli sıcaklık aralıklarında bu tepkimeler kendiliğinden gerçekleşme özelliğine sahiptir. Bu tepkimelerin termal tepkimeler olarak anılmasının nedeni de bir plazma veya radikal yardımcının yardımına ihtiyaç duymadan gerçekleşmesidir. Gelişmiş ALD süreçlerinin araştırılması; pek çok termal ALD sisteminin CVD tepkimelerine giren ikili bileşenlerden oluştuğunu ortaya çıkarmıltır (Ritala ve ark.2001).

3.5.4 Termokimya Kullanılarak Metal Atomik Katman Biriktirme

Plazma veya radikallerin yardımcıların yardımı olmaksızın termokimya kullanılarak Metal Atomik Katman Biriktirme gerçekleştirilebilir. Termokimya Atomik Katman Biriktirme için oldukça önemlidir. Çünkü termokimya radikallerle geliştirilmiş Atomik Katman Biriktirmede yüksek en boy oranınının kısıtlanmasından kaynaklanan yüzeydeki yeniden birleşme olayına sahip değildir. Termokimya kullanılarak çeşitli

metallerin Atomik katman Biriktirmesi gerçekleştirilebilir. Üç ana türde termal ALD başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bunlar hidrojen indirgenmesi, yanma kimyası ve florosilan eliminasyondur.

3.5.4.1 Hidrojen İndirgenme Kimyası

Metal Atomik katman biriktirmeyi geliştirmek için çeşitli organometalik öncül maddelere ve H_2'nin indirgenmesine dayanan girişimlerde bulunulmuştur. İlk başlarda H_2 ve CuCl'nin reaktif olarak kullanılmasıyla Cu ALD üzerine odaklanılmıştır ve bu bakır filmlerin tantal alttaş üzerine büyütülmüş olduğu raporlaştırılmıştır (Martensson ve ark. 1997). CuCl bileşiği bakır kaynağı olarak sorunsaldır(Lampeonnerud ve ark. 1992). Yapılan çalışmalarla Cu(II)- 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate ($Cu(thd)_2$)ve H_2reaktifleri kullanılarak Cu ALD keşfedilmiştir ve alasın seçimli ALD 'nin ise alttaş üzerine platin belsemi ile gerçekleştirilmiştir (Martennson ve ark. 1998).

Metal ALD için Metal oksitlerin biriktirilmesi ve sonrasında bu metal oksitlerin H_2 veya diğer indirgeyici maddelerle indirgenmesine odaklanılarak alternatif olarak görülen çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bahsedilen bu yöntemde aşırı reaktif metal yüzeyi H_2 indirgenmesinin ardından engeller. Metal Oksit ALD esnasında yüzeyde bulunan M-OH oksit türlerinin organometalik öncül maddelerle tepkime verir. Bu yaklaşım O_3 ve Ni Acetylacetonate $Ni(acac)_2$ kullanılarak NiO film büyümeleri için gösterilmiştir ve sonrasında Ni filmi H_2 kullanılarak indirgenir (Utriainen ve ark. 2000).

3.5.4.2 Yanma Kimyası

Yanma kimyası kullanılarak bazı katalizör görevi gören metaller biriktirilebilir. Bu süreçte yanma ürünleri olan CO_2ve H_2O üretmek için organometallerin organik ligandları oksijen ile tepkime verir. Ru ve Pt yanma kimyası kullanılarak depolanan ilk metal ALD sistemidir (Aaltonen ve ark. 2003). Bu sistemlerde Oksijen öncül maddesi O_2, Pt öncül maddesi $(CH_3C_5H_4)Pt(CH_3)_3$, Ru öncül maddesi ise $Ru(C_5H_5)_2$ idi. sırasıyla Pt ALD 300 °C sıcaklıkta her bir devirde 0.4-0.5 Å, Ru ALD 275-400 ° C aralığında her bir devirde 0.4-0.5 Å büyüme gerçekleştirir (Aaltonen ve Ark. 2003). Kuadropol kütle spektroskopisi ve Kuartz kristal mikrobalans kullanılarakRu ve Rt ALD mekanizmalarının keşfi gerçekleştirilmiştir. Ru ALD için tüm tepkime boyunca klasik yanma ürünleri olan CO_2 ve H_2O'nun açığa çıktığı tepkime şöyledir:

$$Ru(Cp)_2 + \frac{25}{2}O_2 \rightarrow Ru + 10CO_2 + 5H_2O \quad 3.10$$

Ru ALD için yüzeydeki tek bir kimyasal tepkime şu şekilde gerçekleşmektedir:

$$Ru\ O_x{}^* + Ru\ (Cp)_2 \rightarrow RuRu\ (Cp)^* + 5CO_2 + \frac{5}{2}H_2O \quad 3.11$$

$$RuCp^* + yO_2 \rightarrow RuO_X^* + 5CO_2 + \frac{5}{2}H_2O \quad 3.12$$

Yüzeyin oksitlenmesi ile başlangıçta organik türler kütle azalması oluşturur ancak sonrasında alt yüzey bölgesinde ve Ru yüzeyinde O_2 türleri oksijen depoladığında kütle kazanımı gerçekleşir.

3.5.4.3. Florosilan Eliminasyon Kimyası

Florosilan eliminasyon tepkimeleri, metal floridler ve SiH_4ve Si_2H_6 gibi Silikon öncül maddeleri arasında meydana gelen tepkimelere dayanır. Bu tepkimeler ilk olarak W ALD ile gösterilmiştir (Klaus ve ark. 2000). Bu tepkimenin temeli aşırı ekzotermik reaksiyona yol açan çok kararlı Si-F bağının oluşmasıdır.Si_2H_6 ve WF_6 kullanılarak W ALD için tüm kimyasal tepkime şöyledir :

$$WF_6 + Si_2H_6 \rightarrow W + SiF_3H + 2H_2 \quad 3.13$$

$$\Delta H = -181\ kcal$$

Bu türde bir tepkimeye benzer olarak Florosilan eliminasyon tepkimesi kullanılarak elde edilen ALD için kullanılan diğer metal çeşidi Mo' dir. Bunun için gerçekleşen tepkime de şöyledir:

$$MoF_6 + Si_2H_6 \rightarrow Mo + SiF_3H + 2H_2 \quad 3.14$$

$$\Delta H = -220\ kcal$$

W ALD esnasında Si_2H_6 ve WF_6 reaktif maddeleri kullanıldığında gerçekleşen yüzey tepkimeleri ise şöyledir:

$$WSiF_2H^* + WF_6 \rightarrow WWF_5^* + SiF_3H \quad 3.15$$

$$WF_5^* + Si_2H_6 \rightarrow WSiF_2H^* + SiF_3H + 2H_2 \quad 3.16$$

Yüzey türleri Si_2H_6 ve WF_6'ya maruz kaldığında W-F ve Si-H gerilme titreşimlerinden gelen soğurganlığın FTIR çalışmaları bu yüzey reaksiyonlarını desteklemiştir. WF_6'ya maruz kalındığında eş zamanlı olarak Si-H gerilme titreşimlerinden kaynaklaran soğurganlık azalırken, W-F gerilme titreşimlerinden

kaynaklanan soğurganlık ise azalma gösterir. Tam tersi olan durum ise yüzey türleri Si_2H_6 ' ya maruz kalındığında gerçekleşir (Klaus ve ark. 2000).

W ALD için gerçekleşen yüzey tepkimelerinde AB devir sayısına karşılık lineer olarak film depolar. QCM ölçümleri ile devir başına ALD büyümeleri hesaplanmıştır. Bu büyümeler ise 177-325 °C aralığındaki yüzey sıcaklıklarına karşılık 4-7 Å aralığında değişmektedir.



Şekil 3.9. Tanecik kütlesine karşılık devir sayısının grafiği. Grafikte y ekseni tanecik kütlesine, x ekseni ise devir sayısına aittir. 30 devirlik Si_2H_6 ve WF_6reaktifleri kullanılarak W ALD esnasında QCM ile taneciğin kütlesi görüntülenmiştir. Tungsten kalınlığı ise yoğunluk 19.3 g/cm^3 kabul edilerek hesaplanmıştır (Fabreguette ve ark. 2005).

Yüzey sıcaklığı ile Si_2H_6' ye maruz kalma arasındaki bağlantının Si_2H_6 içine giren Si-H bağlarından kaynaklandığına inanılmaktadır. Bu bağların içine girme mekanizması W ALD büyümelerine katkı sağlayan Silikon CVD (Kimyasal Buhar Briktirme) 'ye neden olmaktadır. Daha fazla Si_2H_6 'ya maruz bırakılma ve daha yüksek sıcaklıklar durumunda Si CVD daha belirgin bir hal almaktadır (Elam ve ark. 2001).

3.6 ALD Esnasında Büyüme ve Çekirdeklenme

Ultra ince, gözeneksiz ve sürekli bir film elde etmek için ALD çekirdeklenmesi aşırı derecede önemlidir. Eğer ALD'nin öncül maddesi başlangıç yüzeyiyle etkin bir şekilde tepkime vermezse sonrasında ALD filminin tamamında yani bütün yüzeyde çekirdeklenme gözlenmez veya başlangıç yüzeyinin sadece kısmen kusurlu bölgelerinde

çekirdeklenebilir. Tek tip büyümedeki bu aksaklık Volmer-Weber büyüme mekanizması ile tanımlanan büyüme modelinde tanımlanan büyümeler gibi ada şeklinde büyümelere neden olur (Argile ve ark. 1989). Çoklu ALD devirlerinden sonra bu ada şeklindeki büyümeler birleşerek birlikte büyüyebilir ve sürekli bir film şekillenmesini oluşturur. Buna karşın ultra ince film üretiminde ALD filmeri kaba olmakla beraber alttaşın başlangıç yüzeyiyle de uyumlu değildir.

3.6.1 Oksit Yüzeyler Üzerine Metal Atomik Katman Biriktirme

Çekirdeklenme eksikliği yüksek dielektrik sabiti kapı oksitle MOSFET yüksek dielektrik sabiti kapı oksitler gibi ultra ince film üretmek için ALD sistemlerinin karşılaştığı çok ciddi bir problemdir. Bu kapı oksitlerin ultraince olması gerekiyor ve tüm kapı oksit in boydan boya tek tip elektriksel perforansı sağlamak için ile aşırı derecede uyumlu olmalıdır. Hidrojen pasifleştirilmiş Si (1 0 0) ilk yüzeyi üzerindeki yüksek dielektrik sabitine sahip oksitlerin çekirdeklenmesi ALD'nin en zorlu problemlerinden biridir. Çalışmaların çoğu bu teknik problemi yenmek üzerine olmuştur.

Metal Atomik Katman Biriktirme Sistemleri çekirdeklenme esnasında gerçekleşen zorlukları sergiler. Bu çekirdeklenme problemi pek de şaşırtıcı değildir çünkü genellikle metallerde ıslak oksit yüzey yoktur. Heterojen katalizörlerle yapılan çalışmalarda bu metallerin oksit yüzey üzerinde kümeler oluşturmayı tercih ettiği gösterilmiştir. SiO_2 ve Al_2O_3 alttaşları üzerine çekirdeklenme mekanizmasının tam olarak anlaşılması için reaktif olarak Si_2H_6 ve WF_6 kullanıldığı W ALD çalışılmıştır.

SiO_2 yüzeyi üzerine çekirdeklenme oluşması için yaklaşık olarak ALD'nin yaklaşık 8-9 devir, Al_2O_3 için ise yaklaşık 3-4 devir yapması gerekmekte olduğu Auger Elektron Spektroskopisi ile gösterilmiştir (Elam ve ark. 2001).

3.6.2 Atomik Katman Biriktirmede SiO_2' nin Katalize Edilmesi

Genelde Kimyasal buhar biriktirme (ing; CVD), özelde ise Atomik Katman Biriktirme süreçleri esnasında gaz fazında biriktirme için katalizörlerin kullanılması oldukça sıra dışıdır. Reaktif olarak $SiCl_4$ ve H_2O katalizör olarak SiO_2 kullanılan bir ALD sistemi elde edilmiştir. Bu sistem ikili tepkimelere dayanır. Bu tepkimeler şöyledir:

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl \quad 3.17$$

$$\Delta H = -32\ kcal$$

Bu tepkime makul bir negatif tepkime entalpi değerine sahip olmasına rağmen ALD yüzey tepkimeleri oldukça yavaştır. Yalnızca çok büyük miktarda $SiCl_4$ ve H_2O'ya maruz kaldıktan sonra çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir (Klaus ve ark. 1997). SiO_2 ALD için gerçekleşen yüzey tepkimeleri şöyledir:

$$SiOH^* + SiCl_4 + SiOSiCl_3^* + HCl \quad 3.18$$

$$SiCl^* + H_2O \rightarrow SiOH^* + HCl \quad 3.19$$

SiO_2 ALD diğer moleküller kullanılarak katalize edilebilir. SiO_2 ALD yüzey tepkiemeleri için katalizörler Amonyak NH_3veya pridin gibi Lewis bazlarıdır (Klaus ve ark. 1997), (Klaus 2000). Katalize etme mekanizmasının hem H_2O reaktiflerinin H_2O tepkimeleri hemde $SiCl_4$ tepkimeleri esnasındaki SiOH* yüzey türleri ile Lewis bazları arasındaki Hidrojen bağları olduğuna inanılıyor (Du ve ark. 2007), (Okamoto 1999). Lewis bazlarının katalizör etkisi oldukça önemlidir. Lewis baz katalizörü olarak Pridin olmaksızın reaktif olarak $SiCl_4$ ve H_2O kullanıldığı SiO_2 ALD için Lewis bazı katalizörü olarak Pridin kullanıldığında SiO_2 ALD sadece 10^7 Langmuirs civarında bile oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta gerçekleşir. Buna karşın Lewis bazı katalizörü Pridin olmaksızın tepkime sıcaklığının 325 ° C olması gerekir (Klaus 1997).

Lewis baz katalizörleri olan Pridin veya NH_3 ve HCl arasında gerçekleşen ikincil tepkimeler sonrasında ürün olarak tuzun meydana gelmesi SiO_2ALD için karşılaşılan güçlüklerden biridir (Du ve ark 2005). Bu pridin ve amonyak ölçülebilir miktarda buhar basıncına sahiptir ve bunlar büyüyen SiO_2 ALD filmlerinden desorbe edilecektir. Buna karşın tuzlar SiO_2 ALD yüzeyinde toplanabilir ve desorbe için yeteri kadar süre yoksa SiO_2 ALD büyümelerini zehirler. Katalizör olarak Amonyak kullanıldığında bu SiO_2 ALD süreci başarıyla sonuçlanır (Ferguson ve ark. 2004).

3.6.3 Yüksek En Boy Oranına Sahip Yapılarda Atomik Katman Biriktirme

Atomik Katman Biriktirmenin en çok tercih edilen yöntemlerden biri olmasının nedenleri arasında yüksek en boy oranına sahip yapılar üzerine biriktirme yapabilme yeteneğine sahip olmasıdır. Yarıiletken aygıtların boyutlarındaki küçülme ALD'nin yükseken boy oranında yapıları kaplamasına olan ihtiyaçta artışa yol açtı. Hafıza

depolaması yapmak üzere Dinamik Rasgele Erişimli Bellek (İng: DRAM: Dynamic Random Access Memory) kapaasitörlerini üretmek için dielektrik tabakanın depolanmasında ve arka uç bağlantılarını birleştirmek amacıyla Cu difüzyonengellerinin biriktirilmesi buna verilebilecek en önemli örneklerdendir (Sneh ve ark. 2002), (Kim ve ark. 2002).

Yüksek en boy oranında yapıların üzerine ALD, ancak iyi tanımlanmış yapılar üzerinde Atomik katman biriktirme çalışması modeli kullanılarak anlaşılabilir. İyi tanımlanmış yapılara verilebilecek en iyi örnek Anodik Alüminyum Oksittir (AAO). AAO, her biri birbirine paralel hizalanmış lineer gözeneklerle tanımlanır. İlaveten bu gözenekler hegzagonal simetride düzenlenirler. AAO' nun hizalanması, Alüminyum filmlerin elektrokimyasal anodizasyonu ile gerçekleştirilebilmiştir. Bu filmlerin tipik kalınlığı yaklaşık olarak 50 μm, gözenek çapı 50 nm en boy oranı ise 1000'dir (Jessensky ve ark. 1998).

AAO üzerine ZnO ALD çalışmaları elektron mikroskobu analizi ile enerji dağılım spektroskobuyla (ing: EDS) gerçekleştirilmiştir (Elam ve ark. 2003). Bu EDS çalışmaları AAO filminin içindeki ZnO gözeneklerinin uzaklığına karşın AAO gözenekleri üzerindeki ZnO kaplamaların uzaklığını ölçebilmiştir. AAO filminin içindeki uzaklıktakine karşın üzerindeki ZnO kaplamada azalma gözlenmiştir. Nitekim bu azalma ALD'ye daha kısa sürelerde maruz kalındığında daha keskindir (Elam ve ark. 2003).

Maruz kalma süresine karşın AAO filmindeki toplam ZnO ALD miktarını elde etmek için ZnO ALD kaplamaları tanımlanabilir. ZnO ALD kaplamaları $t^{1/2}$ ile orantılı olarak artış göstermektedir. Burada 't' maruz kalma süresini gösterir. Bu sonuç AAO'nun gözeneklerinin içine reaktiflerin akışını sınırlandıran gaz akışı ile birbirini tutar. Gazların kinetik teorisi kullanılarak ZnO ALD kaplamanın $t^{1/2}$ 'ye bağlılığı; maruz kalma süresine karşın ZnO ALD'nin anlaşılmasını önerir. Sonuç olarak Dietil Çinko yayılımıyla ZnO ALD'nin sınırlı olduğu Monte Carlo Modeli ile gösterilmiştir. Bu model $t^{1/2}$'ye bağlı olarak uygun olmayan değişkenleri içeren sistem için bilinen parametreler kullanılarak ZnO ALD'nin tamamlanmasının elde edilen niceliklerle uyumlu olduğunu doğrulamıştır. Bu uyum yüksek en boy oranına sahip yapıların Atomik Katman Biriktirilmesinde ALD reaktiflerinin moleküler düzeyde akışıyla Gazların kinetik Teorisi açısından anlaşılabileceğini önerir.

Monte Carlo Modeli'nden gelen sonuçlar kullanılarak yüksek en boy oranında yapılarla uyumlu ALD elde etmek için maruz kalma süresi gereklidir. Bu sonuç; $T=1/k^2$ilişkisi elde edilebilen yüksek en boy oranında silindirlerde ZnO ALD için benzetilmesinden kaynaklanır. Burada T kaplamanın tamamlanmasını normalize etmek (Θ^*) için gerekli maruz kalma süresidir (Θ^*=1 sonucuna ulaşmak için). k parametresi şu denklemle verilir:

$$k\left(s^{\frac{1}{2}}\right) = 2.1 * 10^3 P^{\frac{1}{2}} m^{\frac{-1}{4}} N^{\frac{-1}{2}} \left(\frac{d}{L}\right) \qquad 3.20$$

Bu denklemde P, Torr cinsinden basıncı, m ise ZnO ALD için Dietil çinko kütlesini gösterir. N ise cm^{-2} yüzey bölgelerinin sayısı; L silindirin boyu, d ise silindirin yarıçapı olmak üzereL/d en boy oranını göstermektedir. Yüksek yüzey alanları için maruz kalma süresinin uzatılması gerekli olmasına rağmen yüksek yüzey alanları için maruz kalma süresi engelleyici değildir. $T= 1/k^2$eşitliği en boy oranının karesi kadar uyumlu ALD ölçekleri için gerekli maruz kalma süresini gösterir ve T α $(L/d)^2$ ile orantılıdır (Elam ve ark. 2003).

Uyumlu bir ALD süreci için gazların iletkenliği eşitliği de kullanılarak maruz kalma süresi elde edilebilir. Bu eşitlik en boy oranının karesi kadar ölçekler için yüksek en boy oranlarını snırlamak için gerekli maruz kalma süresini belirtir. Reaktif yapışma katsayısının "1 " olduğu varsayıldığında toplamda gerekli maruz kalma süresi üretilen P basıncına eşittir. Bu eşitlik şu denklemle gösterilmektedir:

$$(Pt)_{total} = S(2\pi mkT)^{1/2}[1 + \left(\frac{19}{4}\right)\left(L/d\right) + (\frac{3}{2})(L/d)^2] \qquad 3.21$$

Bu eşitlikte S doymuş yüzey yoğunluğu ve L/d silindir için en boy oranıdır. $S(2\pi mkT)^{1/2}$ terimi; reaktif yapışma katsayısı 1 olarak kabul edilen düz yüzeyle tam tepkime vermek için gerekli maruz kalma süresidir. Reaktif yapışma katsayısı 1'den küçüktür ve $S(2\pi mkT)^{1/2}/\Gamma$ ile artacaktır. Büyük en boy oranı limitinde $(L/d)^2$ terimi [1+(19/4)(L/d)+(3/2)$((L/d)^2$] terimine baskın gelir ve gerekli maruz kalma süresi en boy oranının karesi ile orantılıdır. Bu eşitlikten elde edilen maruz kalma süresi $T=1/k^2$ denklemi ile uyuşmaktadır.

3.6.4 Atomik Katman Biriktirmede Öncül Madde Kimyası

Atomik Katman Biriktirme için öncül maddeler kilit rol oynamaktadır. İdeal bir öncül maddede olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir:

a) Gaz, katı veya sıvı olabilen öncül maddeler termal açıdan kararlı olmalı,

b) Uçucu yapıda olmalı,

c) Yüzeyde kimyasal olarak adsorbe olmalı veya yüzeydeki guruplarla hızla tepkime verebilmeli,

d) Yüzeydeki diğer guruplarla kaba bir şekilde tepkimeye girmelidir. (Kaba bir şekilde tepkimeye girmesi geleneksel Kimyasal Buhar Biriktirme İşlemlerinin aksine gerçekleşen bir olaydır. Bu şekilde kısa sürede doymuş bir duruma geçebilir. Böylece makul bir oranda biriktirme sağlar.)

Atomik Katman Biriktirmede kullanılan öncül maddelerin sayısı oldukça fazladır. Ancak genel anlamda iki durum söz konusudur. Bunlar: metal olmayan ve metal olan öncül maddelerden oluşan öncül maddelerin kullanıldığı durumlardır. Metal ve metal olmayan öncül maddeler oldukça farklıdır ve farklı özellikler sergiler. Metal olmayan öncül maddeler genellikle Hidritlerden oluşur. Bunlar NH_3 H_2S H_2O gibi buharlaşma ve termal açıdan kararlılık sorunu olmayan Hidritlerdir.

Oksit, Sülfit ve Nitrit filmleri biriktirmek için Metal halojen tuzları (metal buharı) özellikle klorürler ALD'de geniş bir şekilde uygulanmıştır (Ritala ve ark.2001). Bu halojen tuzları çoğunlukla katı haldedir. Ancak ALD için katı olması problem teşkil etmemektedir çünkü sadece yüzeyin doymuş olması için büyük dozlarda öncül maddeler kullanıldığında önemlidir. Ancak akışın sabit veya homojen olması zorunlu değildir. Diğer bir önemli grup ise metal alkil bileşikleridir. Zn ve Al gibi elemetlerin oluşturduğu alkil bileşikler oksit ve sülfit filmlerin oluşumunda ideal davranış sergiler. Ancak In ve Ga gibi bileşiklerin olduğu durumlarda yüzeydeki karmaşık kimyasal durumlardan ve olumsuzluklardan ötürü sonuç pek de iç açıcı değildir. Üçüncü önemli öncül madde gurubu ise metal alkoksit formunda filmlerdir ve bunlar birçok oksit süreçlerde başarılı bir şekilde gerçekleşirilmiştir. Nadir toprak metaller ve Toprak alkali metaller gibi pozitif yük taşıyan metaller; kimyasal ince filmler üretmede güçlüklerle karşılaşmıştır çünkü bunlar uçucu bileşenlere sahip değillerdir (Leskela ve ark. 1993).

Son yıllarda birçok yeni öncül maddeler eski ALD sistemlerinin tepkime mekanizmasının mekanik olarak çalışmasını açıklamak için kullanılmıştır. Halojen tuzları uzun zaman zarfında en iyi ALD öncül maddesi olarak bilinmesine rağmen önceden verilen bromür, iyodür ve florürler ilgi çekmemiştir. Son zamanlarda Florür ve

iyodürler oldukça dikkat çekmiştir ancak yalnızca yeni klorür öncül maddeler kullanıma alınmıştır. İlk klorür eklenti öncül maddesini 2001 yılında Shimogaki ve ark. kendi akış modüllü Kimyasal Buhar Biriktirme süreçlerinde kullanmıştır (Shimogaki ve ark.2001). TaN film depolanmasında eklenti madde olarak Tantal Klorür Tiyoeter ve Amonyak kullanmışlardır. $TaCl_5$'in aksine bu eklenti maddenin sıvı olması önemli bir avantajıdır.

3.6.5 Dietil Çinko ALD

Çinko Oksit (ZnO); geniş direkt bant genişliğine 3.37 eV ve yarıiletken süreçlerde yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir. Bu nedenle alan yayıcıları, alan etkili transistörler, boyaya duyarlı güneş pilleri, fotodedektörler, gaz sensörleri ve diğer optoelektronik cihazlarda kullanımı uygun ve yaygındır. Mikroelektronik ve fotovoltaik uygulamalarda da kullanım için gelecek vadeden bir malzemedir. Yarıiletken band aralığının geniş olmasına ilaveten Alüminyum veya oksijen boşluklarıyla katkılandırılabilme özelliğine sahiptir. Bu katkılandırılabilme özelliği onu fotovoltaikler için saydam iletken oksit tabaka olarak kullanışlı kılar (Agrawal ve ark. 2013).

Çinko Oksit (ZnO) filmler; avantajlı optik, elektrik ve piezoelektrik özelliklerinden ötürü pek çok uygulamalı alanda cezbedici bir materyaldir. Ayrıca a-Si ve güneş pilleri uygulamalarında saydam iletken oksit olarak oldukça sıkça tercih edilen bir malzeme olmuştur. Çünkü Hidrojen plazma içindeki mükemmel performansına sahiptir ve düşük sıcaklıklarda büyüyebilen bir yapıdadır (Mayer ve ark. 1998). Örneğin, kısa dalgaboyu yayıcılar için ZnO üst bırakıntı ince filmler oda sıcaklığında band aralığı 3.37 eV olduğundan ve yüksek eksiton bağlama enerjisine (60 meV) sahip olduğundan dolayı optoelektronik özellikleri araştırılmıştır (Pearton ve ark.2003), (Klingshirn 2007). Yarıiletken bir malzeme olan Galyum Nitrat ile karşılaştırıldığında büyümüş malzemenin kalitesinin geliştirilmesi gerektiği ve elektriksel özelliklerinin daha iyi kontrol edilebilmesinin gerekliliği fark edilmiştir. Bir diğer sorun ise ZnO istenmeden yüksek n-tipi katkılandırılma problemidir. ALD ile elde edilen Çinko Oksit filmlerin kalitesi çözülmesi gereken bir sorundur (Wachnicki ve ark. 2010).

ZnO'in cezbediciliği; basitliği ve ALD gibi yöntemleri içeren çeşitli metotlar kullanılarak ince film şeklinde sentezinin kolay olmasından gelir. Yüksek kalitede ZnO filmleri ALD yöntemi kullanılarak büyütülmüştür (Wajcik ve ark. 2008). ZnO filmler

üreten bazı araştırmacılar, 100-200 °C arasında değişen ALD'nin büyütme sıcaklığı üzerine odaklanmıştır. Bir diğer gurup ise 50-200 °C aralığındaki düşük sıcaklıklarda ZnO üretmek üzerine odaklanmışlardır. ZnO filmlerinin mekanik özellikleri; üretilen cihazın başarısı üzerinde oldukça etkilidir. Çünkü film depolanma esnasındaki temas üretilen bu aygıtın performansını bir hayli azaltır. Öte yandan malzemenin karakterinin araştırılması da ayrı bir zorunluluktur.

1997 yılında Yamada ve ark.; Diethylzinc (Dietil Çinko) ve H_2O kullanılarak Atomik Katman Biriktirme yöntemiyle ZnO ince film büyütmeleri gerçekleştirmiştir. Alttaşın sıcaklığı 105-165 °C arasında deşikenlik göstermiş ve istikrarlı film büyümeleri H_2O akış hızı ve bazı DEZn bölgelerinde gözlenmiştir. Atomik Katman Biriktirmenin kendinden limitli özelliğinden dolayı filmin kalınlık açısından da iyi düzeyde istikrara sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca filmin büyüme yöneliminin güçlü bir şekilde doymuş tek katmanlı büyümelerin sıcaklık aralığında alttaş sıcaklığına bağlı olduğu da bulunmuştur. Elektriksel özellikleri geliştirmek için de ALD büyümeleri esnasında Ultraviole ışınları ışınlama etkisi denenmiştir. Bu ışınlamanın elektriksel özellikleri oldukça iyileştirdiği de gözlenmiştir (Yamada ve ark. 1997).

Yuan ve ark. 2012 yılında Diethylzinc ve H_2O öncül maddelerini kullanarak 50-200 °C aralığındaki farklı çalışma sıcaklık değerlerinde ZnO ince filmini depolamıştır. Elde edilen nanokristal ZnO filminin optik ve mekanik özellikleri incelenerek büyüme oranlarını karşılaştırılmıştır. Kritik sıcaklık 100 °C olarak ölçülmüştür. ZnO filmlerinin tanecik boyutu 20 nm'den düşük olmasına rağmen 100 °C'nin altında ve üstündeki farklı sıcaklıkta biriktirilen filmlerde iki farklı sertlik değerine sahip tanecik boyutları ölçülmüştür. Buna karşın sıcaklıktaki artış ile birlikte ZnO ince filmlerinin optik bant genişliğinin azaldığı, kırılma indisinin de tersine eğilimde olduğu gözlenmiştir (Yuan ve ark. 2012).

ZnO filmlerinin büyümeleri esnasında tanecik büyüklüğünü ve film kalınlığının istikrarını sağlaması Atomik Katman Biriktirme tekniğinin temel avantajları arasındadır. Bu nedenle ALD' ye özel bir Kimyasal Buhar Biriktirme tekniği gözüyle bakılır (Suntola 1989).

ALD; alttaş üzerine gaz öncül maddelerinin dönüşümlü dozlama ile sıralı doymuş yüzey tepkimelerine dayanır. Bu kendinden limitli büyütme mekanizması ALD

tekniğini yüksek kalitede ince filmlerin geniş alttaş yüzeyi üzerine tek tip istikrarlı büyütmeleri gerçekleştirme yeteneği sağlamıştır. ZnO ince filmlerinin biriktirilmesi için pek çok çalışma gerçekleştirilmiş olmasına rağmen 1997 yılına kadar istikrarlı ve kendinden limitli ZnO ALD ince film büyütmeleri ile ilgili bir çalışma gerçekleştirilmemiştir (Tammenmaa ve ark. 1985), (Lujala ve ark. 1994).

Zn öncül maddesi çeşitli ALD sistemlerinde Diethylzinc ve H_2O_2 öncül maddesi kullanılarak film depolamalarında gerçekleşen kimyasal tepkime şöyledir:

$$Zn(C_2H_5)_2^* + H_2O_{(g)} \rightarrow ZnO^* + 2C_2H_{6(g)} \qquad 3.22$$

Dietil Çinko ALD sürecinde film kalınlığı, film morfolojisi, homojenlik gibi özellikleri etkileyen parametreler vardır. Bunları şöyle sıralayabiliriz:

3.6.5.1 Dietil Çinko Darbe Süresi

0,03s ile 0,3s arasında değişen darbe sürelerinin ZnO kalınlığını ve homojenliğini etkilediği Pranav ve ark. Tarafından 2014 yılında yapılan çalışma ile gösterilmiştir. Diğer değişkenler sabit tutularak 0,03 s-0,3s arasında değişen darbe sürelerinin etkileri incelenmiştir (Pranav ve ark. 2014).

Çizelge 3.2. ZnO ALD için kontrol parametreleri ve bu parametrelerin değerleri

Parametreler	**Değerler**
Azot taşıyıcı gaz konsantrasyonu	200 sscm
Dietil Çinko sıcaklığı	Isıtılmamış
Dietil Çinko darbe süresi	20 s
H_2O darbe süresi	0.015 s
H_2O üfleme süresi	20 s
Devir sayısı	200

Çizelge 3. 3. ZnO ALD için darbe süresinin etkisi ve darbe süresinin yorumlanması

DietİL Çinko atım süresi	**Dietil Çinko atım yüksekliği**	**Yorum**
0.03 s	0.1-0.15 torr	yetersiz
0.06 s	0.2 torr	uygun
0.3 s	1.3- 1.4 torr	Aşırı doz

Burada değişen darbe süreleri darbe yüksekliklerinde farklılık oluşturmakta ve en uygun darbe süresinin 0,06 s olarak homojen ve düzgün bir depolamaya neden olduğu belirlenmiştir.

3.6.5.2 Depolama Sıcaklığı

ZnO ALD sistemlerinde üzerinde en çok çalışılan ve en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Sıcaklık ZnO ALD'de birçok parametreyi etkilemektedir. Özellikle büyütme oranı, homojenlik, film sitokiyometrisi, taşıyıcı yoğunluğu ve elektriksel direnç bunlardan başlıcalarıdır. Gerçekleştirilen tüm depolamalarda darbe süresi 0.06 s alındığında sıcaklıktaki değişim sonucunda darbe yüksekliğinde gözle görünür bir değişim gözlenmemesine rağmen uygun ve iyi bir homojenliğe sahip depolamanın gerçekleştirildiği gözlenmiştir. Pranav ve ark. Tarafından 2014 yılında yapılan ağırlıklı ALD çalışmalarında; çemberin sıcaklığı 100-250 °C arasında olup 25°C yarılanma sıcaklığı ile yapılan toplam yedi farklı sıcaklıkta depolama gerçekleşmiştirilmiştir. Her yedi ölçüm için kalınlığın istatistiksel ölçümleri belirlenmiştir. Bu ölçümlere ilişkin sonuçlar ise şöyledir:

Çizelge 3.4. Farklı sıcaklık değerlerine karşılık ölçüle minimum, maksimum ve ortalama kalınlık değerleri ile her bir devir başına depolamanın oranı.

Sıcaklık	Minimum (Å)	Maksimum (Å)	Ortalama (Å)	Standart Sapma (Å)	Depolama Oranı (Å/devir)
100° C	377.82	391.18	384.93	3.66	1.92
125° C	396.48	413.09	407.88	4.12	2.04
150° C	297.20	305.54	301.48	2.02	1.51
175° C	289.17	295.48	292.81	2.00	1.46
200° C	218.27	278.62	246.18	18.56	1.22
225° C	184.12	222.91	204.06	17.13	1.02
250° C	53.96	116.35	74.57	18.11	0.37

Atomik Katman Biriktirme tepkimelerinde değişen sıcaklıklar sonucunda büyütme oranında farklılıklar gözlenmiştir. Değişen sıcaklığa bağlı 100-125 °C arasındaki sıcaklıklarda büyütme oranlarının biraz arttığı ancak daha yüksek sıcaklıklarda sonucunda da düşüş gözlenmiştir. Buradan elde edilen en işe yarar bilgi; 200 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen büyütmelerde ise istikrarlı bir

şekilde azalmanın meydana gelmesidir. 200 °C'nin altında gerçekleştirilen tüm film depoalamalarda haznedeki toplam değişim 1 nm'den daha azdır ve bu da atomik katman biriktirmenin bir hayli homojen şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Buna karşın 200 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda ise haznedeki değişim 3nm'nin üzerindedir.

3.6.5.3 Depolama Oranı ve Homojenlik

Atomik Katman Biriktirme sonrasında ne oranda depolamanın (biriktirme) yapıldığı kalınlık ölçümlerine bakılarak anlaşılabilir. Silikon ve ZnO benzer optik özellikler gösterdiğinden kalınlık ölçümü yapılırken güçlüklerle karşılaşılabilmektedir. Bu nedenle elipsometre SiO_2 ve ZnO için uygun bir yöntem değildir. Öncelikle biriktirme gerçekleştirilmeden yani ALD çalıştırılmadan önce SiO_2 kalınlığı ölçülür. Ardından Wollam M2000 isimli cihaz kullanılıarak depolamadan önce ölçülen bu kalınlığın cihaza uygunluğu belirlenir. Kalınlık ve homojenlik birbiriyle bağlantılı kavramlar olmakla beraber ikisi de nihayetinde depolama oranına dayanmaktadır. Depolama oranına ilişkin Pranav ve ark. Tarafından 2014 yılında gerçekleştirilen çalışmadan elde edilen deneysel veriler yine Çizelge 3.3 ile gösterilmiştir (Pranav ve ark. 2014). Depolamanın gerçekleştiği süreçte gönderilen gazın ne kadar sürede hangi miktarda gönderildiğiyle de önemli ölçüde alakalıdır. Gönderilen gazın çok hızlı, çok yavaş, çok az, çok fazla gibi uç değerlerde gönderilmemesi önemli bir parametredir. Bütün bunların filmin kalınlığı, depolama oranı ve homojenliği üzerinde oldukça önemli olduğu yapılan denemeler sonucunda belirlenmiştir.

3.6.5.4 Tetrakis- Dimethyl-Amido Öncül Maddesi Kullanılarak TiO_2 Atomik Katman Biriktirme

Titanyum dioksit, üstün ve cezbedici fizikokimyasal özelliklerinden dolayı birçok uygulamaya sahiptir. TiO_2 ince filmleri yakın zamanda; dinamik rasgele erişim hafızasında yüksek dielektrik sabiti tabakası olarak veya mikronaltı metal-oksit-yarıiletken alan etkili transistörlerde geniş bir şekilde incelenmiştir (Wabg ve ark. 2002).

TiO_2 filmleri ilginç katalitik özellikler sergiler. Bu filmler ALD'yi de içeren bazı tekniklerle elde edilmektedir. ALD ile TiO_2 filmi depolarken öncül madde olarak $TiCl_4$ ve H_2O yaygın bir şekilde kullanılmıştır.Ancak tepkimenin sonunda aşındırıcı bir madde olan HCl açığa çıkması bu öncül maddenin kullanılmasında kısıtlayıcı bir güçlük

olmuştur. Buna alternatif olarak diğer metal-organik öncül maddeleri TiO_2 ALD için kullanılmıştır. Bunlardan başlıcaları; Tetrakis (Dimethylamido) Titanyum (Ti(N) $(CH_3)_2)_4$) ve Ti isopropoxide Ti $(OCH\ (CH_3)_2\ )_4$ yaygın olarak kullanılmıştır (Ritala ve ark. 1993), (Aarik ve ark. 2000).

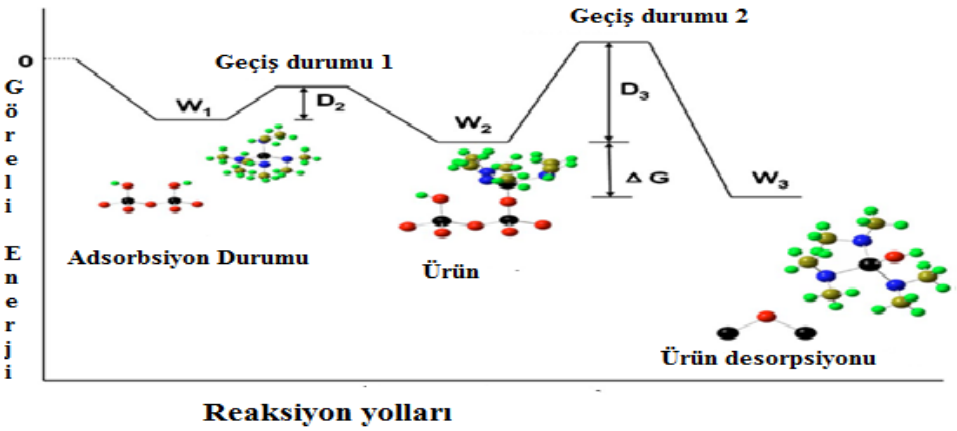
TiO_2 ALD gerçekleştirilirken yalnızca TDMAT ve H_2O öncül maddeleri film depolamada kullanır. Çünkü TDMAT içersinde Ti-O bağı yoktur. Oksitleyici olarak Su kullanılır. 50-150 °C arasında değişen depolama sıcaklığında iyi bir doygunluk meydana gelir. Maeng ve ark.2006 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada herbir devirde 0.2 nm civarında yüksek büyüme oranına sahip TiO_2 filmleri elde etmişlerdir (Maeng ve ark. 2006). Öte yandan Gyeong ve ark.Tarafından 50 ° C sıcaklıkta devir sayısının fonksiyonu olarak film kalınlığının lineer bir eğri şeklinde değiştiğini 2006 yılında göstermiştir (Gyeong ve ark. 2006).

TiO_2' nin TDMAT ve H_2O kullanılarak depolanmasındaki tepkimeler iki yarı tepkime şeklinde ayrılabilir. Bu tepkimeler şöyle gerçekleşir:

$$Ti(N(\ CH_3)_2\ )_4 + \ TiO_2 - OH^* \ \rightarrow NH\ (CH_3)_2 + TiO_2 - O - Ti(N(CH_3)_2)_3^* \quad 3.23$$

$$TiO_2 - O - Ti(N(CH_3)_2)_3^* + 2H_2O \ \rightarrow TiO_2 - TiO_2 - OH^* + 3(NH\ (CH_3)_2) \quad 3.24$$

ALD büyüme davranışı; TDMAT ve H_2O'nun ilk yarı tepkimesi için Xie ve ark.Tarafından şekil 3.9 'da verildiği gibi rapor edilmiştir.



Şekil 3.10 TDMAT ve H_2O öncül maddeleri kullanılarak gerçekleştirilen TiO_2 ALD büyümesinin ilk yarı tepkimesinin şematik gösterimi. Burada siyah, kırmızı, cyan ve yeşil renkler sırasıyla Ti, O, N, C ve H atomlarını temsil eder.

Öncül maddelerin atım süresi esnasında, öncül madde yüzeye yaklaştığı zaman alttaş yüzeyin aktif bölgesine adsorbe olarak ilk enerji engelini aşmaya ihtiyaç duyar. Enerji çukurunun derinliği W_1, adsorbsiyon istikrarını belirler. Yüzey OH guruplarıyla kaplandığı zaman öncül maddenin adsorbsiyonu genellikle çok kolaydır. Bir diğer enerji engeli olanD_2'nin de aşılması sonunda bir tepkime meydana gelecektir. Bu ligant (etken madde) yüzeydeki OH guruplarıyla öncül maddenin takasını sağlar.Burdaki D_2enerji engeli tepkimenin kinetiği tarafından tanımlanır. Ayrıca hızlı tepkimeler için değeri düşüktür.

Ligantların yerdeğişiminden sonra ara ürünlerin kararlılığı ΔG ile bağlantılıdır. ΔG ara ürünlerin desorpsiyon çukuru W_3 ile ara ürünlerin enerji çukuru ile ara ürünlerin enerji çukuru W_2 arasındaki derinlik farkıdır. Ara ürünlerin desorpsiyon bariyeri D_3' tür ve desorpsiyon kinetiğiyle alakalıdır. D_3 küçükse veya ΔG yüksek ise ara ürünlerin desorpsiyonu kolaylıkla gerçekleşir. Aslında bu potansiyel enerjiler DFT hesaplamaları ile hesaplanabilir. Widjaja ve ark. HfO_2 ALD ve ZrO_2 ALD için GAUSS hesaplamalarını kullanarak çeşitli sıcaklıklarda yüzeyin serbest enerjisi ve yüzeyin benzer potansiyel enerjilerini hesaplamıştır (Widjaja ve ark. 2002). İlaveten Chen ve ark. HfO_2 ALD için Gauss hesaplamalarını kullanmıştır (Chen ve ark. 2005).

Bu tez çalışmasında Silisyum alttaş üzrine Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma Yöntemi kullanılarak silisyum nanotel elde edilmiş. Bu nanoyapı üzerine ALD ile Dietil Çinko ZnO öncül maddesi kullanılarak atomik düzeyde oksit filmler birikirilmiştir. Yaklaşık olarak 200 °C sıcaklıkta 200 devir gerçekleştirilen kaplama işleminde gerçekleşen ZnO tepkime zinciri H_2O ve DEZ öncül maddeleri kullanılarak ZnO ALD büyümelerinin iki adet kendini sonlandıran tepkimesi şu şekildedir:

$$ZnOH^* + Zn(CH_2CH_3)_2 \rightarrow ZnO - ZnCH_2CH_3^* + CH_3CH_3 \quad 3.25$$

$$ZnCH_2CH_3^* + H_2O \rightarrow ZnOH^* + CH_3CH_3 \quad 3.26$$

Gerçekleşen sıralı tepkimler sonucunda yaklaşık 20 nm kalınlığında ZnO kaplı nanoteller elde edilmiştir.

3.7. Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma Yöntemi (MACE:Metal Assisted Chemical Etching)

Silikon üzerine metal yardımlı kimyasal aşındırma yöntemiyle nanoyapıların üretilmesinin ilk gösterimi Dimova ve ark. tarafından 1997 yılında gerçekleştirilmiştir.

Gözenekli Si yüzeyi aşındırıcı olarak Alüminyum kullanılarak kaplanmış ve HF, HNO_3 ve H_2O karışımından oluşan çözelti içine daldırılmıştır. Silikon alttaş yüzeyi üzerindeki Al filmin varlığından dolayı aşırı şekilde azalan gözenekli Si yapısının şekillenmesi için bekletme süresinin oldukça önemli olduğu da vurgulanmıştır (Dimova ve ark. 1997).

Geniş bir şekilde kullanılan Metal yardımlı kimyasal aşındırma yönteminin detaylı olarak ilk araştırmaları Li ve Bohn tarafından 2000 yılında gerçekleştirilmiştir. Si yüzeyi üzerine püskürtülen soymetal (Au, Pt veya Au/Pt alaşımı) ince filmlerin HF, H_2O_2 ve EtOH karışımını içeren çözeltinin içine daldırılan Si alttaşın aşındırılmasında katalizör (hızlandırıcı) görevi gördüğü ve bunun da düz gözenekler veya sütünlu yapılarla sonuçlandığı gözlenmiştir. Aşındırma metodu tanımlanmış ve Si tabanlı nanoyapıları üretmek için ürettikleri metottan elde edilen yaklaşımların çeşitli uygulamaları geniş bir şekilde ilgi toplamıştır (Li ve ark. 2000).

Tipik bir metal yardımlı kimyasal aşındırma yönteminde kısmen soymetallerle kaplanan Si alttaş HF ve oksitleyici (yükseltgeyici) bileşiminde oluşan aşındırıcıya maruz bırakılır. Tipik olarak soymetallerle kaplanmış Si yüzeyinin, soymetallerle kaplanmamış olan yüzeylerden daha hızlı bir şekilde aşınmaktadır. Sonuç olarak Si yüzeyine gömülen soymetaller Si alttaş üzerinde delikleri ve bunlara ilaveten Si teller oluşturur. Elde edilen Si nanoyapıların detaylı geometrileri çoğunlukla kaplanan soymetalin morfolojisiyle yakından alakalıdır. Bazı koşullarda metalsiz bölge olarak adlandırılan soymetal kaplanmamış bölgelerde mikrogözenekli yapılar oluşur. İlaveten bir soymetalin içine doğrudan batırılan gözenek doğrudan uyarılır ve bazen mikro gözenekli bir yapıyla çevrelenir.

3.7.1 Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma Yönteminde Tepkimeler

Tek soymetal parçacığıyla temas eden silikon alttaş HF ve H_2O_2 karışımından oluşan aşındırıcı çözeltisi içine daldırılarak aşındırılır. Elektrokimyasal veya kimyasal reaksiyonların tercihli olarak soymetalin yanında meydana geldiği iyi bilinen bir gerçektir. HF içine daldırılan Si' nun anodik aşınmasında metal yardımlı kimyasal aşındırma için önerilen anot ve katotta gerçekleşen tepkimeler veya HF/HNO_3 çözeltisindeki Si'nun leke aşındırımasındaki tepkimeler benzerdir. H_2O_2' nin metalde indirgendiği iyi bilinir. Bu bir katot reaksiyonudur.

$$H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + 2h^+ \qquad 3.27$$

Tam bu sırada 3.27 Numaralı tepkimeye ilaveten bir diğer katot reaksiyonu olan protonun hidrojene indirgenmesi reaksiyonu önerilmiştir (Li ve ark.2000), (Harada ve ark.2001).

$$2H^+ \rightarrow H_2 \uparrow + 2h^+ \qquad 3.28$$

Aksine Chartier ve ark.tarafından aşındırma esnasında anot reaksiyonundaki gaz yayılmasına atıfta bulunulmuştur. Bunun kaynağı H^+ yerine H_2O_2' nin temel reaksiyon maddesi olması yargısıdır. Çünkü H_2O_2 ve O_2' siz HF solüsyonunda silikon alttaşında Pt parçacıkları yüklenen yerlerde aşındırma meydana gelmez. Bu arada yüksek konsantrasyonlarda H_2O_2 içeren HF solüsyonu içindeki Ag parçacıkları yüklenen Si alttaşında gaz çıkışı gözlenmediğinden dolayı H_2O_2' nin ayrışmasından gaz elde edilmesi muhtemeldir (Chartier ve ark. 2008).

Anotta Si alttaşı oksitlenir ve çözünür. Silikonun anodik reaksiyonuyla çözünme süreci için pek çok model önerilmiştir. Bunlar üç gurupta kategorize edilmiştir. 1. Reaksiyon gurubunda tetravalent durumda Silikonun doğrudan çözünmesi gerçekleşmektedir:

$$Si + 4h^+ + 4HF \rightarrow SiF_4 + 4H^+ \qquad 3.29$$

$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiF_6 \qquad 3.30$$

İkinci reaksiyon gurubunda ise divalent durumda Silikonun doğrudan çözünmesi gerçekleşmektedir:

$$Si + 4HF_2^- \rightarrow SiF_6^{2-} + 2HF + H_2 \uparrow + 2e^- \qquad 3.31$$

Üçüncü reaksiyon modelinde ise Oksitlerin ayrışması takip edilerek Silisyumun oksit formu oluşur:

$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad 3.32$$

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O \qquad 3.33$$

Model iki (3.31) ve model üç (3.32, 3.33) Silikonun ayrışmasından once silikon alttaş yüzeyinin oksitlenip oksitlenmemesi ve Silikonun ayrışmasına eşlik eden H_2'nin oluşup oluşmaması açısından farklıdır. Tipik bir aşındırmada Hidrojen üretiminden dolayı ikinci reaksiyon modelinin gerçekleştiği açıkça görünür. Buna karşın üçüncü reaksiyonun kendiliğinden oluşup oluşmaması silisyum yüzey durumlarının doğal yeri dışında çalışılmasındaki belirsizlikten ve yüzey durumunu yerinde keşfetmenin

zorluğundan dolayı açık uçlu bir soru olarak kalmıştır. Chartier ve ark. Metal yardımlı kimyasal aşındırmada Silikonun çözünmesi için divalent ve tetravalent ayrışmanın karışımından oluşan reaksiyonu önermişlerdir (Chartier ve ark. 2008).

$$Si + 6HF + nh^{+} \rightarrow H_2SiF_6 + nh^{+} + \frac{4-n}{2}H_2 \uparrow \quad 3.34$$

Böylece tüm reaksiyon denklemi:

$$Si + \frac{n}{2}H_2O_2 + HF \rightarrow nH_2O + H_2SiF_6 + \frac{4-n}{2}H_2 \uparrow \quad 3.35$$

n=3 olduğu durumda denklemlerde verilen tüm redoks tepkimelerinde maksimum aşındırma oranının yoğunluğun % 80 olduğu durumda gerçekleştiği bulunmuştur. Kastedilen yoğunluk [HF] / [HF]+[H_2O] oranıdır.

3.7.2 Hol Enjeksiyonu ve Metalin Rolü

Silisyumun ayrışması ve oksitlenmesi için yük transferi zorunludur.Gaz çıkışının kökenini açıklamadaki çelişkiye rağmen HF/HNO_3 çözeltisinde silikonunun elektriksiz aşındırılmasında hol enjeksiyonunun yük transferi süreci olduğu iyice belgelenmiştir. Bu senaryoda oluşan oksitlenmenin indirgenmesinde soymetal; mikroskobik katot gibi davranır.

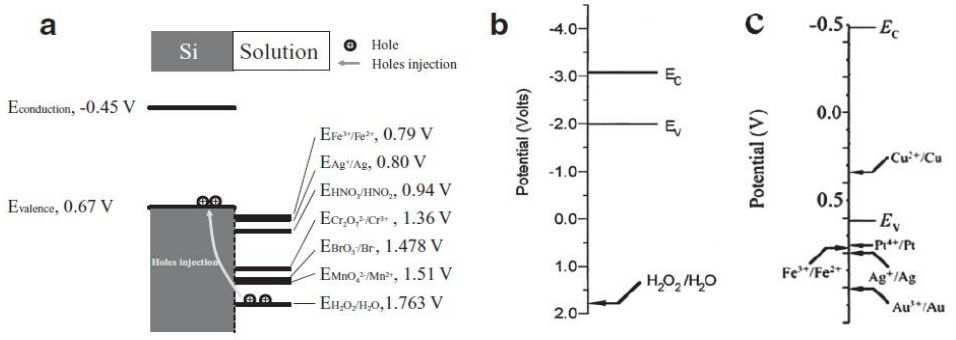
Daha sonra üretilen holler soymetalle temas halinde olan Silisyum alttaş yüzeyine enjekte edilir. Bu yüzden soymetalin altındaki silisyum atomları HF çözünmesinden ve hol enjeksiyonundan dolayı oksitlenirle H_2O_2' nin elektrokimyasal potansiyeli; Silisyumun valans bandından ve Silisyumun leke aşındırmasında (boya ile aşındırma) genellikle kullanılan oksitleyicilerden çok daha pozitiftir. Enerji açısından H_2O_2' nin Silisyumun valans bandındaki hollere enjekte edilebilmesi katkı tipi ve katkı seviyesinden bağımsızdır. O halde HF/H_2O_2 çözeltisine daldırılan silisyum alttaş yüzeyi aşınmış olabilir. Silisyumun aşındırılması H_2O_2 tarafından gerçekleştirilir. Fakat metal yardımlı kimyasal aşındırmada kullanılan konsantrasyondan daha yüksek konsantrasyonlu H_2O_2 içeren aşındırıcılarda saatte 10 nm' den daha düşük aşındırma oranı meydana gelir. Pratikte; bazı oksitleyicilerin içinde silisyumun yüzeyinin çok hızlı aşınması için soymetallerin varlığı zorunludur. Öte yandan Silisyum yüzeyine kıyasla metal yüzeyinde tercihli olarak O_2 veya H_2O_2' nin indirgenmesinin gözlenmesinin kinetik nedenlere atfedilmesi doğaldır. Yukarıda belirtilen "3.34" numaralı reaksiyon türünde sadece silisyum içeren yüzeye göre soymetal yüzeylerdekiler daha hızlı

gerçekleşir. Ag, Au, Pd,Pt soymetalleri O_2 veya H_2O_2'i katalitik olarak indirgemek için geniş bir şekilde kullanılmaktadır.Bu da yalın silisyum yüzeyinin aşınmasının HNO_3 içeren HF çözeltisinde neden çok hızlı fakat HF/H_2O_2 çözeltisinde ise çok yavaştır. HNO_3' ün indirgenmesi önemli bir ara madde olan HNO_2' nin varlığından dolayı fotokatalitik bir süreçtir.

Soymetalin yüzeyindeki oksitleyici indirgenir indirgenmez holler silisyum yüzeyinin içine enjekte olurlar. Chattopadhyay ve ark.tarafından Silisyum alttaşın yüzeyinin enerji seviyeleri ve H_2O_2/H_2O'ya ait elektrokimyasal potansiyeli çizilmiştir (şekil 3.10.a). Ayrıca $HF/H_2O_2/H_2O$çözeltsinde Pt yüklenmiş Silisyum yüzeyinin Pt parçacıkları yoluyla aşındırılmasında hollerin valans bandının derinliklerine doğru ilerlediklerini önermişlerdir (şekil 3.10.b) (Chattopadhyay ve ark. 2002).

Benzer olarak Peng ve ark. Ag/HF çözeltisinde Silikonun aşınmasını açıklamak için silikonun bant kenarlarının elektrokimyasal enerji seviyelerini ve beş redoks sisteminin elektrokimyasal potansiyelini niteliksel olarak karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak da Agçekirdeklerinin olduğu bölgelerde Ag' nin indirgenmesinin gerçekleştiği ve Silikonun oksitlenerek çözünmesinin meydana geldiğini öne sürülmüştür (şekil 3.10.c) (Peng ve ark. 2006).

Silisyum ve soymetal arasındaki yük transferi silisyumun bant bükülmelerinden ağır bir şekilde etkilendiği Chattopadhyay ve ark.ile Peng ve ark. tarafından öne sürülen iki modelde ele alınmıştır. Bu arada silikon alttaşın yüzeyindeki bant bükülmeleri; silikon alttaşın katkılandırma türü ve katkılandırma seviyeleri, silikon alttaşın yüzey durumu,



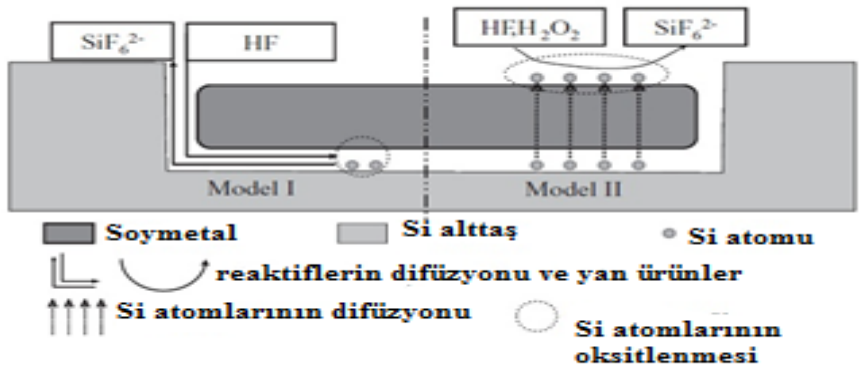
Şekil 3.11. a)Silikon alttaşın enerji seviyeleri ve H_2O_2'ye ait elektrokimyasal potansiyel, b) Pt ile yüklenmiş silikonda hollerin valans bandına doğru ilerleyişi, c)Silikonun bant kenarlarının elektrokimyasal enerji seviyeleri ve beş redoks tepkimesi.

Fermi seviyesi, soymetalin büyüklüğü ve aşındırıcı bileşenleri tarafından belirlenir. Literatürde Silisyumun aşındırılma mekanizması üzerine bu faktörlerin etkisi henüz incelenmemiştir. Durum yük transferinin yolundaki enerji seviyelerini açıkça ele almıştır ve metal yardımlı kimyasal aşındırmada enerji seviyelerinin rolü eksik kalmıştır. Dahası silisyum yüzeyinde silisyumun oksitlenmesi için deşik (hol) ve sonrasındaki elektron transferi olduğundan aşındırma mekanizmasının keşfinde silikonun yüzey durumları önemlidir. Şu ana kadar literatürde metal yardımlı kimyasal aşındırmada silisyumun yüzey durumları deneysel olarak açıklığa kavuşmamıştır. Öte yandan şekil 3.10.b,c ile gösterilen basit enerji p ve n tipi Si alttaşlarında farklı aşındırma hızlarını ve hafif yada ağır bir şekilde katkılandırılan Silisyum yüzeylerinin morfolojilerini açıklamak için yeterli kinetikleri içermemektedir.

3.7.3 Kütle Aktarımı

Silisyum atomlarının soymetal ve silikon alttaş yüzeyi arasındaki ara yüzeyde oksitlenerek çözündüğü, reaktifler ve ara ürünlerin bu ara yüzey boyunca yayıldığı öne sürülmüştür. Şekil 3.11' de bu durum gösterilmiştir.

Bu varsayım; sadece kısa mesafeler içeren silisyum ve soymetal arasındaki ara yüzey boyunca reaktifler ve ara ürünleri yaymak için küçük yanal ayrıtlı soymetal parçacıkları tarafından gerçekleştirilen aşındırma gibi özel durumlarda olasıdır. Buna karşın asıl aşındırma işlemini yerinde gözlemedeki zorluklardan ötürü bu varsayımı destekleyecek açıklayıcı deneysel kanıtlar bulunmamaktadır. Öte yandan literatürde metal yardımlı kimyasal aşındırma alanında tartışılmamış olmasına rağmen aşındırma



Şekil 3.12. Silisyumun soymetal ve alttaş yüzeyinde çözünerek oksitlenmesi ve reaktiflerin ara yüzey boyunca difüzyonu

sürecinde kütle aktarımıyla ilgilenen bir diğer olasılık daha vardır. Yani silisyum atomları soymetal içinde çözünen soymetal atomlarıyla temas halindedir. Sonrasında soymetalden soymetal/çözelti ara yüzeyi boyunca difüze olur. Bu soymetal/çözelti ara yüzeyinde Silisyum atomları oksitlenir ve hemen aşınır (şekil 3, 2.model) Bu mekanizma; iyi bilinen düşük sıcaklıklarda veya oda sıcaklığında, hava veya oksijenli ortamda hızlı bir şekilde oksitlenebilen soymetallerle veya filmle kaplanan silisyum alttaş yüzeyindeki durumla benzer olacaktır. Bu durumda soymetal ve silisyum alttaş arasındaki arayüzeyde bulunan silikon atomlarının arka bağları kırılır ve serbest silikon atomları soymetalin içinde çözünerek soymetalin içine yayılır. Sonrasında soymetal yüzeyi içinde termal olarak oksitlenir. Eğer silisyum nisbeten büyük yanal boyutları olan(1μm den daha büyük) soymetallerle kaplanırsa soymetalle silikon arasındaki arayüzey boyunca ara ürünler ve reaktiflerin yanal difüzyonu daha uzun mesafelerde gerçekleşir. Silisyum atomları nisbeten daha kısa mesafede (birkaç nanometre) metal boyunca yayılır.

Şimdiye kadar literatürde metal yardımlı kimyasal aşındırma sürecinde iki difüzyon aşamasından hangisinin ağırlıkta olduğunu net bir şekilde doğrulayan herhangi bir kanıt yoktur. Bu tez çalışmasında bununla ilgili herhangi bir çalışmaya yer verilmemiştir. Ancak soymetalle kaplanan tabakanın kalınlığına bağlı olarak üretilen gaz sensörlerinin performansları karşılaştırılmıştır.

3.8 Genel Aşındırma İşlemi

Genel aşındırma işlemi aşama aşama şöyle özetlenir:

1) Oksitleyicinin indirgenmesinde katalitik aktivitesinden dolayı soymetal yüzeyinde oksitleyici tercihli olarak indirgenir.

2) Silisyum içine enjekte edilen ve soymetalle temas halinde olan soymetal boyunca yayılan oksitleyicinin indirgenmesinden dolayı hol üretilir.

3) Enjekte edilen holler tarafından silisyum oksitlenir. Ardından HF sayesinde Si / metal ara yüzeyinde çözünür.

4) Si/metal arayüzeyindeki hollerin konsantrasyonu kendi maksimum seviyesine ulaşır. Öte yandan soymetalle temas halinde olan silikon HF tarafından yalın silisyuma yani metalle kaplanmamış olana göre çok daha hızlı aşındırılır.

5) Eğer Si/metal arayüzeyindeki hol tüketimi oranı hol enjeksiyon oranından daha düşükse soymetalin altında bulunan silikondan holler metalsiz bölge veya gözeneğin duvarına doğru yayılır. İlaveten gözeneğin yan duvarları veya metalsiz bölgesi aşındırılabilir ve mikro gözenekli silisyum şeklini alabilir. Bu da elektrokimyasal veya leke aşındırma durumlarına benzetilebilir.

3.8.1 Soymetallerin Aşındırma Üzerine Etkisi

Metal yardımlı kimyasal aşındırmada Ag, Au, Pt ve Pd en çok kullanılan soymetallerdir. Bunlar Silisyum alttaş üzerine çeşitli yöntemlerle biriktirilirler. Bunlar; termal buharlaştırma, püskürtme, elektron bombardımanlı buharlaştırma, elektriksiz biriktirme, elektrokaplama, odaklanmış yük demeti yardımıyla biriktirme veya döndürmeli kaplama gibi yöntemlerle parçacıkların yüzeye kaplanmasıdır. Desenli Silisyum yüzeyini metal yardımlı kimyasal aşındırma ile elde etmek için vakumda fiziksel biriktirme daha çok terih edilmektedir çünkü bu yöntemle sonuçta elde edilen soymetal filmin morfolojisi daha iyi kontrol edilebilmektedir.

Elektronsuz biriktirme ise aşındırma sonucunda elde edilecek yapının morfolojisinde sıkı beklentilerin olmadığı durumlarda soymetal biriktirmek için kullanılan yöntemler arasındadır. Odaklanmış iyon demeti yardımıyla metal biriktirme (FIB.focuced ion beam:ing) çoğunlukla Galyum ile ve amorf Karbonun birlikte bulaşmasıyla ve aşındırmanın davranışının öngörülemediği bir yöntemdir (Chattopadhyay ve ark. 2004).

Silisyum alttaş yüzeyine soymetalleri elektriksiz biriktirmek için soymetal iyonlarını içeren kaplama çözeltileri kullanılabilir.Kaplama işlemi tipik bir Galvanik (elektrik akımı üreten) süreçtirve ilk olarak Ogata ve ark.tarafından gösterilmiştir (Ogata ve ark. 2006). Kısaca Silisyum alttaşın valans bandının içindeki hollere soymetal iyonları enjekte edilir. Bu süreçte metal iyonları indirgenir ve Silisyumun yüzeyinde çekirdek formuna dönüşür. Buna paralel olarak holler silisyum alttaşa enjekte olur ve silisyum oksitlenerek silisyum okside dönüşür.

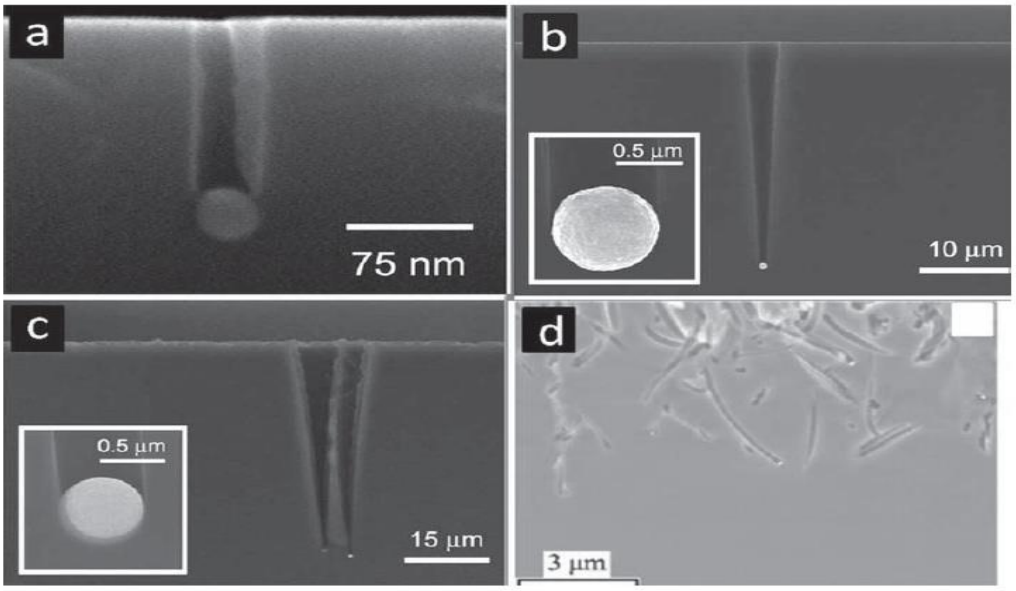
3.8.2 Metalin Türü

Aşındırılmış yapının morfolojisi; metal yardımlı kimyasal aşındırma için kullanılan yalıtılmış parçacıklarsa soymetalin türüne göre değişkenlik gösterir. Silisyum alttaşının aşındırılmasında Au veya Ag parçacıkları kullanılırsa genellikle düz

gözenekler şekillenir. Pt parçacıklarının davranışları oldukça karmaşıktır. Tsujino ve ark.tarafından tanımlanan bu düz ya sarmal gözenekler şekil.4 ile gösterilmiştir (Tsujino ve ark. 2008). Bunun aksine elektriksiz kaplama Pt parçacıklarının biriktirilmesi Peng ve ark.tarafından gösterilmiştir (Peng ve ark. 2006). Aynı şekilde püskürtme yöntemiyle de bu parçacıkların biriktirilmesi Cruz ve ark.tarafından gösterilmiştir (Cruz ve ark.2005). Sonuç olarak şekil 4.d ile gösterildiği gibi aşındırma sürecinde Pt parçacıkları rastgele taşınır ve bu da tek tip aşındırma yönü olmaksızın kıvrımlı gözenekler meydana gelir.

Bazı soymetal türleri aşındırma oranını etkiler. Pt yardımıyla aşındırmanın oranı, Au yardımıyla aşındırmaya göre çok daha hızlıdır. Dahası Pt varlığında alttaş yüzeyindeki gözenekler veya teller aşınır ve bunlar çoğunlukla gözenekli bir katman tarafından çevrelenir. Buna karşın Au veya Ag ile kaplanma durumunda ise gözenekler veya teller etrafında gözenekli katmanın varlığı gözlenmemiştir.

Literatürde aşındırılan yapının morfolojisinin ve aşındırma oranının farklılıkları iyi bir şekilde açıklanamamıştır. H_2O_2' nin indirgenmesinde soymetallerin katalitik aktivitesindeki farklılıklar olası neden olabilir. Buna rağmen Silisyum alttaşındaki H_2O_2 indirgenmesi Ag, Pt ve Au parçacıklarının katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması için literatürde henüz bir çalışma yoktur.



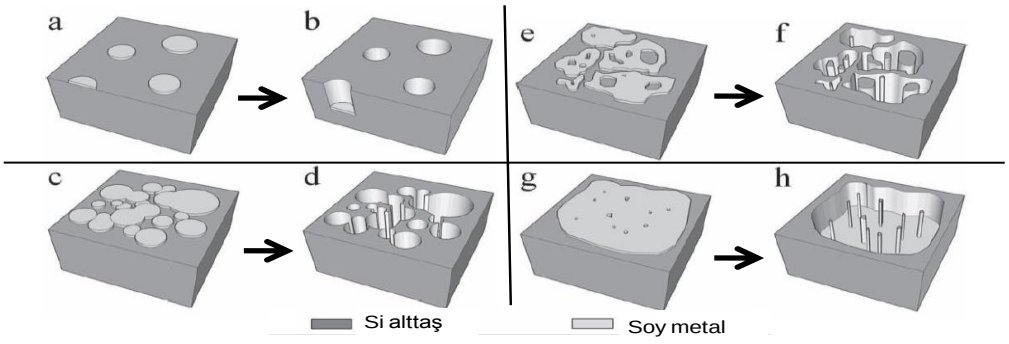
Şekil 3.13. a)Ag parçacıklarıyla aşındırılmış yapının morfolojisi(Tsujino ve ark. 2007).,b) Au parçacıklarıyla aşındırılmış yapının morfolojisi(Lee ve ark. 2008)., c,d) Pt parçacıklarıyla aşındırılmış yüzeyin morfolojisi (Peng ve ark. 2006), (Lee ve ark. 2008).

Silisyumun aşındırılması için hol enjeksiyonu zorunludur.Daha fazla hol enjekte edilince aşındırma daha hızlı gerçekleşmektedir.Eğer daha fazla hol enjekte edilirse; aşındırılan yüzeyin ön yüzünden aşındırılan yapının yan duvarına doğru yayılan holler de artar.

3.8.3 Metalin Şekli ve Metaller Arasındaki Mesafe

Metal yardımlı kimyasal aşındırma sonucunda oluşan yapının morfolojisi genellikle katalizör metalin şekli tarafından belrilenmektedir. Çünkü metal katalizörler altında silikonlar normal yani metal kaplaması yapılmayan silikonlara göre çok daha hızlı aşındırılır. 5 numaralı şekilde bazı soymetal katalizörlerinin morfolojileri ve bunların elde edilen aşındırılmış yüzey üzerine etkileri kabataslak özetlenmiştir.

İyi ayrılmış soymetal parçacıkları (şekil 3.13a) genellikle iyi tanımlanmış gözeneklerle (şekil 3.13.b) sonuçlanır. Buna karşın aşındırılmış yapılar; soymetal parçacıkları arasındaki mesafe azaldığında (şekil 3.13.c) gözeneğin içinde duvar benzeri veya tel benzeri yapılar (şekil 3.13.d) aşındırılmış yapıları meydana getirir.Kesintili yamaların (şekil 3.13.e) nedeni tel benzeri veya duvar benzeri yapıların kesit şekillerinin ve aralıklarının geniş dağılımlarda (şekil 3.13.f) olmasıdır. Birkaç holle sürekli filmler (şekil 3.13.g) daha tek tipte kesite ve aralıklara sahip (şekil 3.13.h) iyi tanımlanmış tellerin oluşumuna yol açar. Eğer metal film aynı çapa ve kesite sahip düzenli dağıtılmış gözenekler içeriyorsa, silikon alttaş aynı kesit şekline ve aralıklara sahip tıpa tıp aynı silikon nanotellerin diziliminde aşındırılır. Morfolojiye ilaveten katalizör metal parçacıkları veya yamalar arasındaki mesafe kuvvetli bir şekilde aşındırılan yapının morfolojisini etkiler. Bu da gösteriyor ki; yalıtılmış gözeneklerin aşındırılması

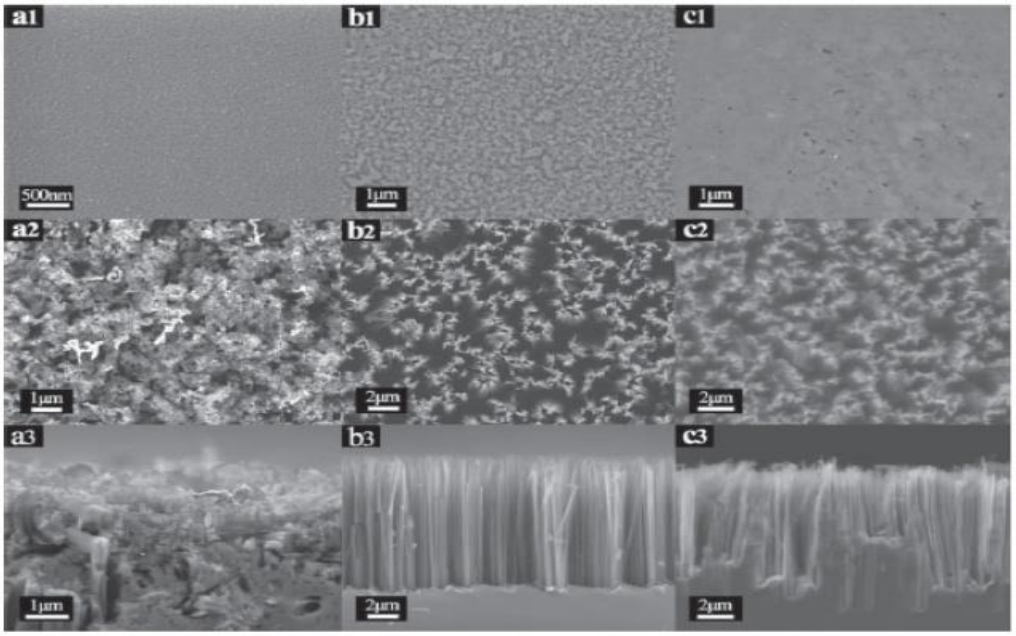


Şekil 3.14 Silisyum yüzeyinde biriken soy metalin oluşan Si nanoyapıların morfolojileri üzerine etkisinin çizim gösterimi.

Soldakiler (a, c, e, g) metal kaplanmış yüzeyler okun sağındakiler (b, d, f, h) kimyasal aşındırmanın sonunda ortaya çıkan nano yapıların şekli gösterilmektedir. Elektriksiz kaplamayla hızlanmasıyla iyi ayrılmış Ag parçacıkları elde edilir (Tsujino ve ark. 2005). Bunun aksine Ag parçacıklarının yoğunluğu çok yüksek olursa Ag parçacıkları üst üste biner ve sonrasında yalıtılmış tel yapılar elde edilir Agparçacıkları üst üste binmese bile birbirlerine çok yakın Silisyum nanoteller oluşur.

Tek bir Au veya Ag parçacığı Silikon alttaşın içine direct batarak Silikon alttaşı aşındırır ve gözenek şeklini alır.Gözenek çeşitli nedenlerden dolayı genişlemiş olabilir. İlk olarak Silikon, gözeneğin yüzeyin ön yüzünden yan duvarına doğru enjekte edilen deşiklerin difüzyonunun yanı sıra metaller olmaksızın aşındırılır. Ancak aşındırılma oranı metal kaplanmış Silikona oranla oldukça düşüktür. İkincisi; aşındırılan gözeneğin yan duvarındaki Ag'nin ayrışması ve yeniden depolanması, gözenek duvarının incelmesine katkıda bulunur (Chartier ve ark.2008). Üçüncüsü; soymetalle kaplanmamış Silisyumlar aşındırıcı içinde yavaşça aşınır (Lehmann 2002). Bu doğrultuda aşındırılan gözenek genellikle koni şeklindedir, Alttaşın yüzeyindeki deliğin çapı soymetal parçacığının çapından daha büyüktür (Lee ve ark. 2008). Eğer soymetal parçacıkları arasındaki mesafe yeterince küçük ise koni şekilli gözenekler üst üste biner, silikon nanotel veya nano kemer şeklini alır (Qui ve ark. 2005).

Vakumda fiziksel yöntemlerle depolanan metal filminin nominal kalınlığı aşındırılan yapının morfolojisini etkiler. Örneğin; 7 nm kalınlığında Ag filmi kullanıldığında kolonlu bir yapı gözlenirken, 3nm kalınlığındaki Au filminin katalizör olarak kullanıldığı aşındırmada iyi gözenek yapılanmaları şekillenir (Cruz ve ark. 2005). Anma(nominal) kalınlığı 5nm olan Ag filmi tabakası gözenekli yapıya yol açarken, nominal kalınlığı 20 nm veya 20 nm olan Ag filmi ise Silisyum nanotellerin oluşmasına neden olur (Fang ve ark. 2006). Termal buharlaştırma veya püskürtme yoluyla depolanan Au veya Ag filmlerinin morfolojisi onların nominal kalınlığına bağlıdır. Bu parçacıklar veya yamaların nominal kalınlıklarının artmasına bağlı olarak değişir, kısmen birbirine bağlanan yamalar yoluyla sürekli bir filme ve nihayetinde gözenekleri olmayan bir filme ulaşılır. Bu durumların SEM görüntüleri ile açıklanması şekil 6 ile gösterilmiştir. Öte yandan farklı kalınlıklarda metal aşındırmalarında farklı morfolojilerde yapılar elde etmek; farklı şekillerin arasındaki mesafeler ve metalin kalınlığını belirleyen metal parçacıklarının dizilimlerine atfedilmiştir.



Şekil 3.15. a1) 5nm kalınlığındaki film, b1)20 nm kalınlığında ve c1)50 nm kalınlığında Ag filminin Silikon alttaşı üzerinde biriktirilmesi ile elde edilen aşındırmanın Sem görüntüleri, a2)5 nm kalınlığında Ag, b2)20 nm kalınlığında Ag, c2)20 nm kalınlığında Ag filmiyle donatılarak aşındırılan alttaşın kesit Sem görüntüsü, a3)5 nm kalınlığında Ag, b3)20 nm kalınlığında Ag ve c3)50 nm kalınlığında Ag filmine ait SEM görüntüleri (Fang ve ark. 2007).

3.8.4 Şekilsel Gelişim ve Aşındırma Sürecinde Metal Parçacıklarının Hareketi

Literatürde katalizör olarak adlandırılmasına rağmen soymetaller çözelti içinde, soymetal ve oksitleyicinin elektrokimyasal poptansiyeli arasındaki göreceli ilişkiye bağlı olarak çözünebilen muhtemel oksitleyicilerdir. Pt ve Au parçacıkları; çözeltideki H_2O_2 konsantrasyonu 8.1 M kadar yüksek olsa bile aşındırıma sırasında ilk şekillerini koruyacak şekilde durumları stabildir. Bu esnada; Pt parçacıklarının yüzeyinde farklı yönlerinde, düzensiz olarak şekillenmiş Au veya Ag parçacıklarının Silikon alttaşının aşındırılmasında farklı katalitik aktiviteler sergiledikleri önerilmiştir (Tsujino ve ark. 2005) (Tsujino ve ark. 2007), (Lee ve ark. 2008). Bu yöne bağlı katalitik aktivitelerin Pt parçacıklarından gelen sarmal gözenekler veya Au parçacıklarından gelen sarmal gözenekler gibi en azından kısmen beklenmeyen aşındırma yapılarından sorumlu olup olmadığı da şu anda açıklanamamaya devam etmektedir. Bunun aksine Ag parçacıklarının çözünme ve / veya yeniden birleşme süreçlerinin Ag parçacıklarının nisbeten düşük elektrokimyasal potansiyelinden dolayı meydana geldiği gösterilmiştir.

Düzensiz şekle sahip Ag parçacıkları 30 dakikalık aşındırmadan sonra küresel şekilli Ag parçacıklarına transfer edildiği gösterilmiştir (Tsujino 2005).

Kimyasal aşındırma sürecinde aşındırmanın morfolojisi zamana bağlı değişkenlik gösterir. Aşındırmanın ilk aşamasında düzensiz şekli olan Ag parçacıkları çeşitli yönlerde rastgele hareket eder. Bunun nedeni ise farklı yönlerde farklı katalitik aktivitelerin gözlenmesi ve bu durum gözenekli yapılarla sonuçlanır. Artan aşındırma süresiyle birlikte Ag parçacıkları küresel hale gelir ve [100] dikey yönde aşındırmayı kolaylaştırır, düz silindir gözenekleri geride bırakır (Tsujino 2005). 0.18M H_2O_2 içeren çözeltide Ag parçacıklarının çözünmesi açıktır. Ag parçacıkları ciddi boyut indirgenmesi geçirirler ve küçük çaplı Ag parçacıklarının oluşması bunu beraberinde getirir. Bunun yanı sıra aşındırılan yapı küçük çaplı gözeneklerle çevrelenen orjinal Ag parçacıkları tarafından indüklenen büyük konik bir gözenek gibi görünür. Bu sonuç küçük çaplı parçacıkların yeniden birleşmesinin katalitik aşındırılmasından gelir (Lee ve ark. 2008).

Aşındırma çözeltisindeki kararlılığından dolayı Au gözcükleri çok geniş boy oranlarında (200 nm'den büyük) silisyum nanotellerin üretimine müsade eder (Chang ve ark. 2009). Ag gözenekli Silisyum nanoteller üretildiği zaman aşındırıcı tarafından yavaş yavaş çözdürülebilen gözeneklerin içinde konumlanan istenmeden şekillenen Silisyum nanotellerin şekillenmesine neden olur.

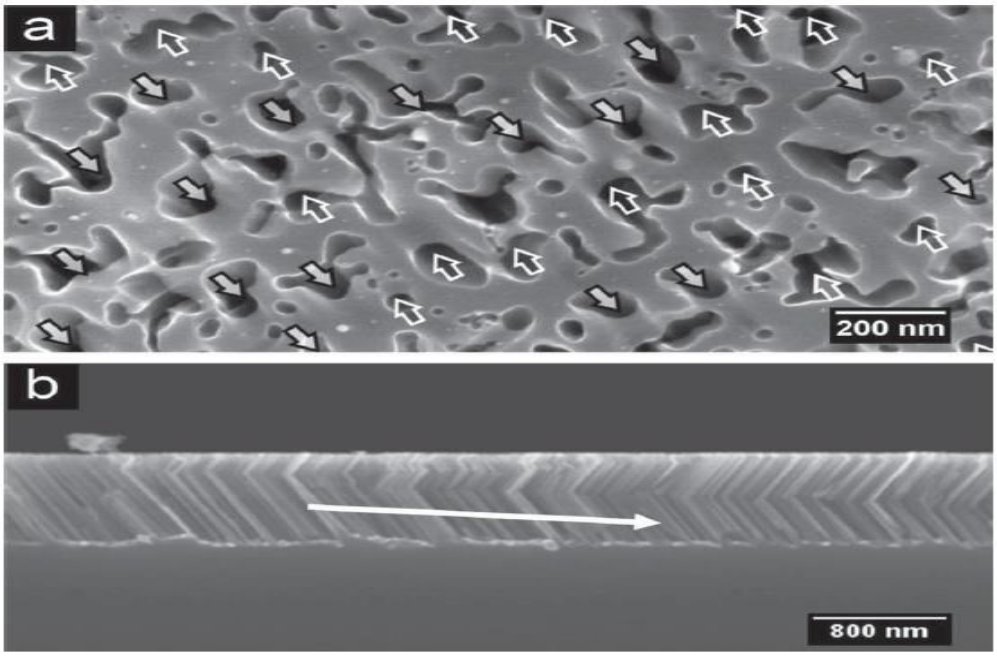
3.8.5 Soymetal Parçacıkları Arasındaki Etkileşim

Yalıtılmış Ag parçacıkları veya Ag yamaları Metal yardımlı kimyasal aşındırmada (100) alttaşı ile aynı yönelim boyunca özünde eş yönelimli hareket etme eğilimindedir. Aşındırmanın ilk aşamasında her yama izin verilen <100> yönünde rastgele hareket eder. Bu durum şekil 3.15.a ile gösterilmiştir. Artan aşındırma süresiyle birlikte bazı parçacıklar kendi ilk yönelimlerini anahtarlar ve kendi komşularınınki gibi aynı yöneliminde hareket eder. Bu vesileyle alttaş içinde aynı yönde aşındırmanın meydana geldiği bölgecik yapısına dönüşür. Dahası Ag parçacıkları alan anahtarı sınırı yakınında kendi diziliminde sıralanır. Bu durum şekil 3.15.b ile gösterilmiştir.

Daha sonra alanların birleşmesi ve alanın buyutlarının genişletilmesi ile sonuçlanır. Bu durum; gümüş parçacıkları arasındaki uzaklığa bağlı etkileşimlerin varlığının Gümüş parçacıklarının işbirliği içinde aynı yönde hareket ettiğini gösterir. Bu

durum şu ana kadar anlaşılmamış olmakla beraber Gümüş parçacıkları arasında nisbeten meydana gelen görüntü kuvvetine ve/veya gümüş parçacıklarının komşularından gelen-Ag/Si arayüzeyinin band genişliği dolayısıyla da Gümüş/Silikon arayüzeyi boyunca taşıyıcı yüklerin transferinin etkisine atfedilmiştir (You ve ark. 2007). Bazı etkileşimlerin sonucunda; numunenin 10 dakika aşındırılması için 100 μm' den daha geniş olabilir (Haung ve ark. 2009).

Aşındırma yöneliminin sadece Slikon alttaşın kristal yönelimine değil aşındırmayı hızlandırmak için kullanılan soymetal parçacıklarının morfolojisine de bağlı olduğu tartışılmıştır. Bu varsayım akıllıcadır çünkü literatürdeki sayısız makalede soymetallerin katalitik aktivitelerinin maruz kalınan kristal yüzey tarafından belirlendiği ele alınmıştır. Ayrıca bu varsayım nisbeten düz olmayan gözeneklerin kökenini araştırmak için kullanılır.Gözeneğin aşındırılması dikey yönelimden sapmış farklı çaplarda iki Au parçacığının birleşmesi tarafından uyarılır. Farklı çaplarda farklı aşındırma oranlarında öne sürülmüştür. Eğer birleşen Au parçacıklarının sayısı yeterince fazla ise gözenek tercih edilen kristal yönelimi boyunca ilerleyen bu yığın tarafından uyarılır ve muhtemelen farklı yanal bileşenlerin iptalinden dolayıdır (Lee ve ark. 2008).



Şekil 3.16. a) Geniş aralıklı uzaklıklarda Ag parçacıklarıyla aşındırılan (100) yönelimli Silikon alttaşının morfolojisine ait SEM görünütleri ve dolu oklar farklı aşındırma yönlerini gösterir, b) Aşındırma esnasında Ag parçacıklarının kendi hareket doğrultularını sırasıyla sağa doğru anahtarladığını gösteren kesit görüntüsü. Buradaki ok yayılma yönünü gösterir (Huang ve ark. 2009).

3.9 Kullanılan Aşındırıcının Aşındırma Üzerine Etkisi

3.9.1 Oksitleyicinin Türü

$AgNO_3$, $KAuCl_4$, $HAuCl_4$, K_2PtCl_6, H_2PtCl_6, $Fe(NO_3)_3$, $Ni(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, H_2O_2, $Na_2S_2O_8$, $KMnO_4$,$K_2Cr_2O_7$, O_2 veya suda çözünmüş O_2 içeren soymetallerle kaplanmış Si alttaş yüzeyini aşındırmak için HF ile karıştırılmış çeşitli oksitleyici maddeler kullanılmıştır.

$KAuCl_4$/$HAuCl_4$ $AgNO_3$ veya K_2PtCl_6/H_2PtCl_6 kullanıldığı zaman metal iyonları; parçacıklar, dallanmış yapılar veya aşındırma zamanına ve oksitlemeye bağlı bir filme ve Silikon alttaşın çözünmesine indirgenir.

Silikonun HF çözeltisinde çözünmesiyle aşındırılan cephede maksimum konsantrasyonda SiF_6^{-2} üretilir. Eğer iyonik ürünler aşırı çözünebilir ürünler ise aşındırılan tarafta Florosilikat çökeltileri şekillenir.Örneğin 0.1 M' dan daha yüksek konsantrasyonlarda $KMnO_4$ veyaK_2CrO_7 içeren çözeltilerde Silikon yüzeyinde beyaz küresel parçacıklar oluşur. Bu parçacıklar X-ray kırınımında doğrulandığı gibi K_2SiF_6 çökeltileridir. Benzer şekilde K_2SiF_6 çökeltileri, yüksek konsantrasyonlarda K^+ iyonları içeren HF çözeltisinde Silikonun leke aşındırması sırasında ortaya çıkar ve lazer yardımlı gözenekli Silikon şekillenmeler HF çözeltisi içinde yüksek konsantrasyonlarda K^+ içerir.

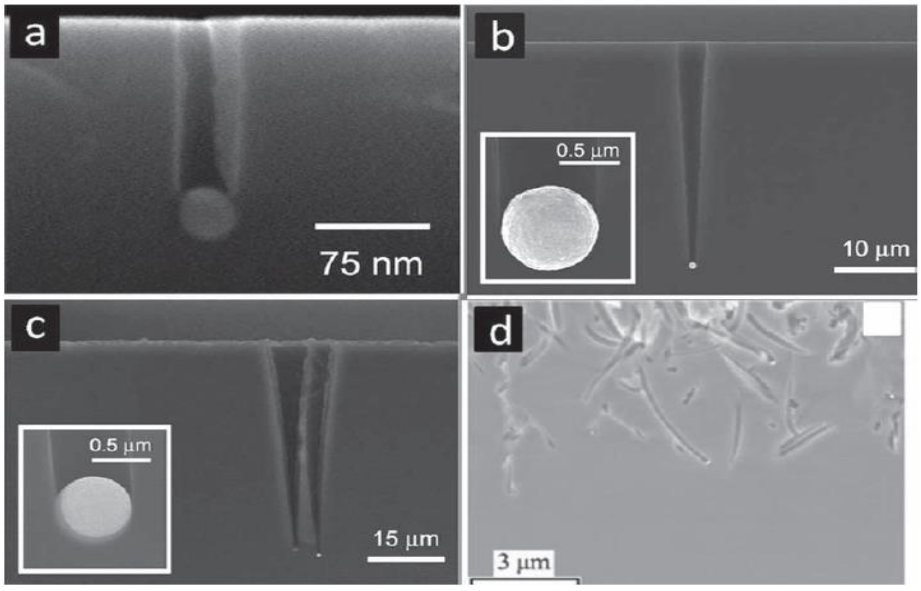
HF/$Na_2S_2O_8$ çözeltisinde aşındırılan Silisyum yüzeyinde çökelme gözlenmez $Na_2S_2O_8$ konsantrasyonu 0.3 M' dan daha yüksek olsa bile. Çünkü Na_2SiF_6' nın çözünürlüğü K2SiF6' dan yaklaşık olarak 2 kat daha yüksektir. $MSiF_6$' nın çökelmesi; çözelti içindeki florosilikatın yüksek çözünürlüğünden dolayı rapor edilememiştir (Frayret ve ark. 2006), (Hadjersi 2007).

Silisyumun leke aşındırılmasında özel olarak $Fe(NO_3)_3$, $KMnO_4$, $KBrO_3$, $K_2Cr_2O_7$ oksitleyici olarak kullanılabilmiş ve Silisyumun HF/Oksitleyici içinde Metal yardımlı kimyasal aşındırmasında da bu bileşikler oksitleyici olarak kullanılmıştır. Bu tipte bir aşındırmada sadece Silkon/metal arayüzey' de değil metal kaplamasız Silikon yüzeyinde de aşınma meydana gelir. Yalıtılmış parçacıklarla donatılmış Silisyum alttaşı ve polisitren küre maske HF/$Fe(NO_3)_3$ çözeltisinde küçük sütunlar veya disklerin içine aşındırılır (Huang ve ark. 2006).

Görülüyor ki; Polisitiren koruması olmayan Silisyumların $HF/Fe(NO_3)_3$ çözeltisindeki aşınması Ag parçacıklarının pozisyonundan bağımsızdır. Aksine yalıtılmış Soymetal parçacıklarıyla donatılmış Silisyum alttaşı HF/H_2O_2çözeltisinde derin gözenekler şeklinde aşınır. Bu durum Şekil 8.ile gösterilmiştir. $Na_2S_2O_4$ içindeki Ag parçacıklarıyla donatılmış Silisyum alttaş yüzeyinin çok kaba gözenekli yapılarla sonuçlanan bir aşındırma sergilediği gösterilmişitir. Bu da açıkça gösteriyor ki bu aşındırma HF/H_2O_2 içeren çözeltideki aşındırmadan farklıdır (Hadjersi 2007).

3.9.2 Aşındırıcının Konsantrasyonu

H_2O_2 ve HF konsantrasyonları sadece aşındırma oranlarını değil aşındırılan yüzeyin morfolojisini de etkiler. Düşük HF konsantrasyonları ($HF(\%50):H_2O_2(\%30):H_2O_2=2:1:8$) içeren çözeltinin içindeki Pt parçacıkları tarafından uyarılan düz gözenekler konik şekilli gözenek yapıları tarafından çevrelenir. Merkezdeki düz silindir gözeneklerin çapı 50 nm'den daha az iken Silisyum alttaş yüzeyi üzerindeki gözenekli yapı bölgesinin çapı 1μm'den daha fazlasına genişler.HF konsantrasyonunun dört kat arttışı ($HF\ (\%50):H_2O_2=10:1$), çevreleyen gözenekli yapının büyüklüğünde 100 nm'den daha az olarak belirgin bir şekilde azalmaya yol açar (Tsujino ve ark. 2005). 0.15 M $Na_2S_2O_8$ içeren çözeltide Ag kaplı Silisyum sert yüzeyinde gözenekli yapılar şeklinde aşındırılır ve gözeneklerin çapının dağılımı



Şekil 3.17. a) Ag parçacıklarıyla aşındırılan yapıların morfolojisi (Tsujino ve ark. 2007), b) Au parçacıklarıyla aşındırılan yapıların morfolojileri (Lee ve ark. 2008).

geniştir. Buna karşın 0.3M $Na_2S_2O_8$ içeren aşındırıcı çok daha düzgün aşındırılmış yüzeye yol açar (Hadjersi 2007). Bu düzgün yüzey aşındırması ve deşiklerin daha tek tip bir şekilde dağılımı yüksek konsantrasyonda $Na_2S_2O_8$ ve yüksek oranda deşik enjeksiyonuna atfedilmiştir.

Literatürde sistematik bir şekilde HF/H_2O_2 oranının aşındırma oranı ve Ag parçacıkları elektronsuz kaplama ile üzerine biriktirilen Silisyum alttaşının (p-(100), 1-2 Ω cm) aşındırma morfolojisi üzerine etkisi Chartier ve ark.tarafından incelenmiştir (Chartier ve ark. 2008). Aşındırılan yapının morfolojisi $[HF]/([HF]+[H2O_2])$ olarak tanımlanan ρ parametresi tarafından belirlenir. %70 < ρ <%100 olduğunda Ag parçacıkları düz silindir gözenekleri uyarır ve bunların çapları alttaki Ag parçacıklarının çaplarıyla iyi bir eşleşme sağlar. %20 < ρ < %70 olduğunda konik şekilli gözenekler oluşur. Si alttaşı yüzeyinde açılan gözeneklerin çapları bu Ag parçacıklarından daha büyük çapa sahip iken bu gözenek uçlarının çapı burada konumlanan Ag parçacıklarının çaplarıyla aynıdır. ρ < %30 olduğu durumlar için konik şekilli gözenekler mikrogözenekli Silikonlar tarafından çevrelenir ve bu da düşükHF konsantrasyonlarında Pt parçacıklarıyla aşındırılan yapılarla benzerdir (Lee ve ark. 2008).

%9 < ρ< %20 olduğu durumlarda açıklığın çapı birkaç mikrometre kadar olan krater yapılara dönüşür. %0 < ρ< %9 olduğu durumlarda ise ne gözenekli yapı need krater yapılar şekillenmez. Makroskopik olarak düz fakat nanoskopik olarak oyuklu yüzeyler gelişir.

Aşındırılan yapının morfolojisi ile ρ arasındaki ilişki şöyledir. %70<ρ<%100 olduğu durumlarda (yüksek konsantrasyonda HF) aşındırma oranını belirleyen tamamen H_2O_2'nin konsantrasyonudur ve Ag/Si arayüzeyindeki üretilen neredeyse tüm deşikler gözenek tipindedir. Bu deşikler bölgesel olarak tüketilir çünkü orada çözünmüş silikonlar elde etmek için yeterli miktarda HF vardı. ρ < %70 'den daha az olduğunda aşındırma oranı HF konsantrasyonu tarafından belirlenir. Bu durumda gözenek tipindeki deşiklerin tüketim oranı üretim oranından daha küçüktür. İlaveten tüketilmemiş fazla eşikler uçtan, gözeneğin yan duvarına yayılır. Bunun sonucunda gözeneğin yan duvarında mikrogözenekli Silisyum şekillenir.

Çok küçük ρ değerlerinde veya çok yüksek H_2O_2 konsantrasyonlarında; deşiklerin yayılımı belirgindir ve her silisyum yüzeyine maruz kalındığı anda

gerçekleşir. Sonuç olarak Silisyumun oksitlenmesi ve çözünmesi her yerde meydana gelir ve aşındırma eş yönlü olup Ag parçacıklarının konumlanmasından bağımsızdır.

%20 < ρ < %70 olduğu durumda deşiklerin oksitlenmiş Silisyumun yan duvarına muhtemel yayılmasının neden olduğu ve mikrogözenekli konik şekilli bölgenin neden şekillendiği Chartier ve ark. tarafından önerilen modelde açıklanamamıştır (Chartier ve ark. 2008). Sullivan ve ark.tarafından önerilen modelde ise; Silisyum alttaşı üzerindeki gözeneğin potansiyel dağılımı ve gözeneğin yan duvarı etrafında homojen olmayan potansiyel dağılımının simülasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu da aşındırılmış gözeneği çevreleyen bölgedeki mikrogözenekli konik şekilli yapının kökenini açıklamaya yardım etmiştir (Sulluvian ve ark. 1991).

Metal yardımlı kimyasal aşındırmada (1 0 0) dışında alttaşlarda oksitleyicinin konsantrasyonu (örneğin; H_2O_2, $Fe(NO_3)_3$…gibi) aşındırma yönünü belirler ve <100> kristal yönelimli veya dikey yönelimli aşındırmalarla sonuçlanan yapılar meydana gelir. Ayrıca oksitleyicinin bir diğer etkisi ise aşındırma esnasında metalin çözülümü üzerine etki etmesidir.

3.9.3 Aşındırıcının Yayılımı

Etkin aşındırma oranı doğrudan sadece sıcaklıktan değil bir de aşındırılmış gözeneğin içine veya dışındaki ürünler ve etken maddelerin difüzyonunu etkileyen faktörlerden de etkilenir. Çok sayıda Au parçacığından oluşan kümelenmenin gözeneğin aşındırma oranını uyardığını ve bu uyarmanın iki Au parçacığından meydana gelen kümelenmenin veya tek Au parçacığı tarafından uyarmadan çok daha büyük olduğu Lee ve ark. tarafından gözlenmiştir. Daha hızlı aşındırma oranı gözeneğin daha geniş kesitine atfedilmiş ve bunun da aşındırılan yüzeyin içine veya dışına HF, H_2O_2 ve SiF_6^{2-} aşındırıcılarının etkin yayılımına olanak sağladığı gözlenmiştir (Lee ve ark. 2008).

3.9.4 Sıcaklığın ve Aydınlanmanın Aşındırma Üzerine Etkisi

HF/H_2O_2veya $HF/AgNO_3$ çözeltilerinde metal yardımlı kimyasal aşındırma ile üretilen Silikon nanotellerin uzunluğunun yaklaşık olarak doğrusal bir biçimde aşındırma süresiyle doğru orantılı olduğu rapor edilmiştir. Cheng ve ark.sistematik olarak farklı sıcaklıklarda aşındırılan silisyum nanotellerin uzunlukları ile aşındırma süresi arasındaki ilişkiyi incelemiştir. 0-50 °C aralığındaki tüm sıcaklık değerlerinde nanotelin uzunluğu ile aşındırma süresi arasında doğrusal bir ilişki olduğu

gösterilmiştir. Artan aşındırma süresiyle aşındırma oranlarının da arttığı gözlenmiştir. Buradan da Arrphenius eğrisi yoluyla Silisyum alttaşının (100) yüzeyinde Silisyum nanotel oluşumları için aktivasyon enerjisi 3.6 eV olarak elde edilmiştir (Cheng ve ark. 2008).

Çeşitli dirençlerde (1-10 Ω) n-tipi (100) veya p-tipi (100) Silisyum alttaş yüzeylerinde metal yardımlı kimyasal aşındırma karanlıkta, odanın aydınlatmasında ve 20 W ampul ile aydınlatılmış ortamda gerçekleşitirilerek karanlık ve aydınlık ortamda başarılı bir şekilde aşındırmanın gerçekleştiği gözlendi. Bazı aşındırma sürelerinde n-tipi ve p-tipi yüzeylerde karanlık ve aydınlık ortamlarda aşındırma derinliği arasındaki farklılık % 5' ten daha azdır. Buna karşın 20W ampulle aydınlatılmış ortamdaki aşındırma derinliği karanlık veya oda ışığıyla aydınlatılmış ortamlardan 1.5 kat daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç ile aydınlatmanın aşındırma oranını etkilediği açıkça görülmektedir.

Oksitleyici H_2O_2' nin elektrokimyasal potansiyelinin, Silisyumun değerlik bandından çok daha fazla pozitiftir. Öte yandan Silisyumun değerlik bandına enjekte edilebilen deşikler, alttaşın katkılanma türünden bağımsızdır. Sonuç olarak n-tipi silisyum alttaş yüzeyinin metal yardımlı kimyasal aşındırılması için soymetallerin katalitik etkisinden dolayı aydınlatma gerekmez. H_2O_2' nin indirgenmesi çok hızlıdır ve çok sayıda deşik silisyuma enjekte edilir. Eğer aydınlatmanın yoğunluğu düşükse (oda aydınlatması); ışıkla uyarılmış deşiklerin sayısı H_2O_2' nin indirgenmesinden gelen deşiklerin sayısından çok daha küçüktür. Aşındırma oranları arasında açık bir farklılık gözlenmemiştir. Eğer aydınlatmanın yoğunluğu yeterince yüksekse ışıkla uyarılmış deşiklerin sayısı H_2O_2' nin indirgenmesinden gelen deşiklerin sayısına kıyasla çok daha büyüktür ve daha hızlı aşındırma meydana gelir.

3.9.5 Silisyum Alttaşının Kendine Has Özelliklerinin Aşındırma Üzerine Etkisi

3.9.5.1 Yönelim

Metal yardımlı kimyasal aşındırmada aşınmanın eş yönelimli olduğu ve soymetallerin her zaman dikey yönelimli aşındırmayı hızlandırdığı öne sürülmüştür. İlk yıllarda yapılan deneylerde; aşındırma dikey yönelimde ilerleyerek (1 0 0) ve (1 1 1) alttaş yüzeylerinde sonlanır. Buna karşın (1 1 1) ve (1 1 0) alttaş yüzeylerinde meydana

gelen dikey yönelimli olmayan aşındırmalar eğimli sıralanmış Silisyum nanoyapılarla sonuçlanır. Komplike bir şekilde (1 0 0) dışındaki alttaş yüzeylerin aşınması, dikey yöndeki aşındırmada [100] yönelimi dışında veya aşındırma yönünü dikey yönelimden <100> yönelimlerinden birinin dikey yönünde değiştiren kısmen çelişkili ve farklı durumlar sergiler (Chen ve ark. 2008), (Peng ve ark. 2008).

Dikey yönelimli olmayan metal yardımlı kimyasal aşındırma; anodik HF içinde ve alkali çözeltide Silisyumun aşınmasını açıklamak için kullanılan Arka Bağ Kırılma Teorisine atfedilmiştir (Lehmann 1993). Alttaş yüzeyindeki Silikonun oksitlenmesi veya çözünmesi için alttaki atomları yüzeydeki atomlara bağlayan arka bağların kırılması zorunludur. Arka bağların daha güçlü olması onların yüzeyden koparılmasının daha zor olması anlamına gelir. Yüzeydeki Silisyumların arka bağlarının sayısı alttaşın kristal yönelimi tarafından belirlenir. (1 1 1) veya (1 1 0) yüzeylerindeki atomlar üç adet arka bağa sahipken (1 0 0) yüzeyindeki her bir atom ise iki adet arka bağa sahiptir. Arka bağların gücündeki farklılıktan dolayı (1 0 0) düzlem yüzeyindeki Silikon atomları en kolay koparılır ve aşınma tercihli olarak <100> yöneliminde gerçekleşir.

Buna karşın eş yönelimsiz aşınmanın Silisyum alttaşın aşınma oranı üzerine etkisi henüz bir bilmece olarak kalmıştır. Huang ve ark.aynı aşındırıcıda aynı sürelerde bekletilen <100> yöneliminde aşındırılan (1 1 0) alttaşının aşınma derinliği ile [100] yönelimi boyunca aşındırılan alttaşın aşındırma derinliği ile aynı olduğunu göstermiştir (Huang ve ark. 2009).Buna benzer bir olay Zuang ve ark. tarafından; farklı katkı türlerinde katkılandırılmış (1 1 1) ve (1 0 0) alttaş yüzeylerin aşınmasının farklı aşınma yönelimlerine rağmen aynı seviyede katkılandığını bulmuştur (Zhang ve ark. 2008).

Aşındırıcıdaki oksitleyicinin konsantrasyonu değiştirilerek eş yönelimsiz durum azaltılabilir veya elimine edilebilir. Silisyumun metal yardımlı kimyasal aşındırması doğası gereği seçilen <100> kristal yönelimi boyunca eş yönelimsiz olmasına rağmen bu gerçekleştirilebilir. Arka bağların dayanıklılık teorisi; eğer arka bağlar zayıf ise eşyönsüzlüğün azaltılası veya yok edilebileceğini vurgular. Alkali (bazik) bir çözelti içinde silikonun aşındırılmasında alkali çözeltinin içine oksitleyicinin eklenmesi ile eşyönsüzlüğün azaltılabileceği gözlenmiştir (Bressers 1996).

Alkali çözelti içinde aşındırılan (100) Silikon alttaşının özelliği olan Hillock yapıları; alttaş daha düz bir yüzeye sahip olduğu zaman yok olur. Yüzeydeki Silisyum

atomlarının asılı duran bağlarının eklenen oksitleyiciyle alkali çözeltideki -H ’ den –OH’a değişiklik gösterdiği ve –OH yüzeyinde bağların etkin bir şekilde arka bağların dayanıklılığını azalttığı, buna ilaveten eşyönsüzlüğü ve Hillock yapılarının indirgenmesine yol açtığı tartışılmıştır (Bressers 1996). Bu sonuç oksitleyici ekleyerek arka bağların gücünün azaltılması yaklaşımını önermiştir.

Bu yaklaşım Silisyumun (1 0 0) dışındaki yüzeylerinin metal yardımlı kimyasal aşındırılmasında uygulanmıştır (Huang ve ark. 2010). Özel olarak farklı konsantrasyonlarda HF ve H_2O_2 içeren aşındırıcı içinde Ag parçacıklarıyla donatılmış Silikonun [111] alttaşı aşındırıldı. Düşük konsantrasyonlarda oksitleyici içeren çözeltilerde ([H_2O_2] = 2mM (aşındırma tercih edilen <100> kristal yönelimi boyunca ilerler, H_2O_2 konsantrasyonlarının 20 mM kadar arttırıldığı durumda; tercih edilen <100> kristal yönelimi ile [111] dikey yönelimi arasında eğimli bir yönelime dönüşür. Eğer H_2O_2 konsantrasyonu 100 mM’yi aştığı zaman yönelim tamamen [111] dikey yönelimine dönüşür. HF ve $Fe(NO_3)_3$ içeren aşındırıcıda Ag parçacıkları ile donatılan Silikonun (100) dikey yöneliminde gerçekleşen aşındırması $Fe(NO_3)_3$ konsantrasyonuna bağlıdır. Düşük konsantrasyonlarda (1.35 nM) <100> yönünde aşındırma gerçekleşirken yüksek konsantrasyonlarda 135 nM ise dikey <111> yönünde gerçekleşir.

Oksitleyici konsantrasyonuna bağlı aşındırma yönelimi HF ve H_2O_2 içeren aşındırıcı içinde direnci (1-10 Ω) arasında değişen alttaşın aşınması sadece (110) yüzeyinde gerçekleşir.Aşındırıcı içindeki H_2O_2 konsantrasyonu 400 мм olduğunda aşındırma eğimli olarak <100> yönünde gerçekleşirken H_2O_2 konsantrasyonu 1 M oladuğunda ise dikey [110] yöneliminde gerçekleşir. Bu sonuç oksitleyici konsantrasyonuna bağlı aşındırma etkisinin (100) dışındaki silikon alttaş yüzeylerinde genellikle gerçekleştiğini vurgular. Bu yaklaşım kullanılarak yönelime ayarlanmış gözenekler veya nanoteller; periyodik olarak yüksek ve düşük konsantrasyonlarda çözeltilerde Ag parçacıkları yüklenmiş (100) yüzeyi dışındaki silisyum yüzeylerinde üretilebilir. Yönelimdeki bu değişim ([111] yöneliminde <100> yönelimine) aşındırma esnasında oksitleyici konsantrasyonunda meydana gelen değişimle açıklanabilmiştir (Huang ve ark. 2010).

Silisyumun metal yardımlı kimyasal aşındırmasında Oksitleyici tükeniminden dolayı aşındırılan yüzeyin yakınındaki oksitleyici konsantrasyonu yığın çözeltideki

konsantrasyondan daha azdır. Artan aşındırma süresi ile aşındırma Silisyum alttaşının ön yüzeyinin derinliklerine iner ve aşındırılan yüzeyin yakınındaki okositleyici; dipteki gözeneklerdeki yığın çözeltilerden temin edilmek zorundadır. Eğer tüketilen oksitleyici temin edilenden daha büyükse artan aşındırma süresiyle beraber aşındırılan yüzeydeki oksitleyici konsatrasyonunda düşer. Oksitleyicinin konsantrasyonun azalmasıyla birlikte eşyönelim artar ve aşındırma yönelimi ilk [111] yöneliminden eğimli yönelime değişir ve sonuç olarak kristalografik olarak [100] yönelimi tercih edilir.

İlaveten aşındırmadaki oksitleyici konsantrasyonuna dayanan yaklaşımlarda Huang ve ark.tarafından geliştirlen bir diğer yaklaşımda katalizör metal örgünün yanal ayrıtlarının kontrol edilmesiyle metal yardımlı kimyasal aşındırmadaki eşyönelimin güdümlenebileceği belirtilmiştir (Huang ve ark. 2009).

Direnci 1-10 Ω arasında olan (100) kristal yönelimli Silisyum alttaşın düşük oksitleyici konsantrasyonlarında ($[H_2O_2]$ = 0.1M) Ag parçacıklarıyla aşındırılmasında Ag parçacıkları eğimli <100> yönelimi boyunca ilerler. Bu yönelimli aşındırmaya dikey veya yatay yönelime ilaveten resmen vektörel gözüyle bakılabilir. Silisyumun yanal aşındırılması veya Ag katalizör parçacıklarının yanal hareketini kısıtlanırsa aşındırma dikey yönelimde gerçekleşecektir. Aşındırma esnasında yalıtılmış soymetal parçacıkları özgürce hareket edebilirler. Aşındırma tercih edilen <100> yönelimli kristal doğrultuda ilerler. Aksine eğer soymetal parçacıkları gözenekli ve sürekli filme bağlanırsa örgünün farklı parçaları muhtemelen alttaşın yüzey kusurlarına bağlı bir şekilde [100] veya [010] yönelimlerinde rastgele hareket etme eğilimindedir (Zhang 2001). Aynı zamanda gümüş parçacıkları arasındaki uzaklığa bağlı etkileşim gümüş parçacıklarının aynı yönelimde hareket etme eğiliminde olmasını sağlar. Eğer etkileşim tüm örgü boyunca genişlerse birbirine bağlanmış örgülerin yanal boyutu küçük olmak koşuluyla tüm örgü aşındırma esnasında aynı eğimli yönelim boyunca hareket eder. Aksine örgünün yanal boyutu yeterince büyük ise etkileşimin tüm örgüye genişlemesini engellemek için örgünün farklı parçaları izin verilebilir rastgele aşındırma yönleri boyunca hareket etmeyi sürdürme eğilimindedir.Buna karşın yalıtılmış parçacıklar onların özgürce hareket etmemeleri için örgü içinde birbirlerine bağlıdırlar.Yanal aşındırma yönelimleri arasındaki çakışmanın uzlaşması için geniş alanda gümüş örgünün hareketi ihmal edilir ve geniş alanlı gümüş parçacıkları yalnızca yaygın dikey yönelimde hareket edebilir. Bu da dikey hizalanmaya yol açar.dikey yönelimli aşındırma için mekanizma;

dikeyaşındırmanın aşınma esnasında gümüş parçacıklarının çözünerek geniş alanlı gümüş parçacıklarından çok sayıda uyarılmış küçük gümüş parçacıklarına dönüşmesi gerçeği ile açıklanmıştır (Rossi ve ark. 2000).

Bu tez çalışmasında Silisyum Nanoyapı tabanlı Metal Oksit Yarıiletkenlerden gaz sensörü üretilip karakterizasyonu incelenecektir. Metal Oksit yarıiletkenlerin seçilmesi tesadüfi değildir çünkü bu yapıların gazlara karşı hassasiyeti on yıllardır bilinmektedir. Yarıiletkenlerin kristal boyutundaki indirgenmenin sensörün performansını oldukça arttırdığı gözlenmiştir (Yamazoe 1991). Bunun nedeni söyle açıklanır: nanoboyutlu metal oksit tanecikleri, çoğunluk taşıyıcılarını tüketir (taşıyıcıların çoğu yüzey durumlarında tuzaklanır. Bu tanecikler havadaki mikroboyutlu taneciklerden daha zayıf bir iletkenlik sergiler. Hedef gaza maruz kalındığında ise iletkenlikte daha büyük değişim sergilenir. Çünkü tuzaklandıkları yüzey durumundan aktive olup iletkenlik bandına geçerler. Bunların sayısı mikroboyutlu tanecklerinkinden daha fazladır. Yani metal oksit nanoyapılar iletkenlikte çok daha büyük değişimlere yol açar. Bu değişimler ise daha iyi sinyal ve daha iyi gaz ölçümü anlamına gelmektedir.

Yarıiletken malzemeler, özellikle ısı,ışık gibi fiziksel ve kimyasal değişkenlere elektriksel iletkenliklerindeki değişimlerle tepki verdiklerinden elektronik, optik gibi birçok alanda sensörlerin iskelet malzemesi olarak kullanılmıştır. Yarıiletkenler içinde de metal oksit yarıiletkenler kimyasal çevreye göre değişen elektriksel davranış göstermeleri nedeniyle gaz sensörü uygulamalarında son yıllarda birçok araştırmaya konu olmuştur (Choopun 2012).

Yarıiletkenlerin kimyasal sensörlere uygulanmasında iki ana yaklaşım vardır; kondüktometrik ve alan etkili transistor (FET=Field Effect Transistor) yaklaşımları. Kondüktivimetrik yaklaşım yarıiletken yüzeylere tutunan gaz molekülünün kimyasına bağlı olarak yarıiletkendeki elektriksel yük taşıyıcıların sayısının değişmesinden kaynaklı malzemenin elektriksel iletkenliğinin değişmesi ilkesine dayanmaktadır. FET türü sensörlerin temel çalışma prensibiyse kaynak terminali ile savak terminali arasında olan metal oksit yarıiletkenin yüzeyine hedef moleküller tutunduğunda yeni moleküller yeni, ekstra sanal bir kapı gerilimi gibi çalışarak gözlemlenen eşik geriliminde değişime neden olmaktadır (Chung ve ark. 2013). Her iki yaklaşımda da gaz moleküllerinin yarıiletken yüzeyi ile olan etkileşimi son derece önemlidir. Yüzey alanı arttıkça

etkileşim dolayısıyla da elektriksel iletkenlikteki değişim artacaktır. Bu yüzden gaz sensörlerinde yüksek yüzey hacim oranlarını yakalamak her zaman bir hedef olmuştur. Nanoboyutlardaki gaz sensörlerinin yüksek yüzey hacim oranı bu isteğe cevap vermektedir.

Kondüktometrik yaklaşımda yarıiletkenin boyutları ayrıca önem kazanmaktadır. Eğer nanoboyutlarda üretilen yarıiletken malzemenin en az bir boyuttaki fiziksel büyüklüğü Debye uzunluğu (elektriksel yük taşıyıcıların bulundukları ortamda elektrostatik olarak etkilerinin ulaştığı mesafe) ile karşılaştırılabilecek boyutlarda olursa malzemenin yüzeyindeki, tutunan molekülden kaynaklı herhangi bir elektriksel değişim malzemenin elektriksel iletkenliğini çok daha etkili bir biçimde değiştirmektedir. Hem yüksek yüzey alanı hacim hemde yüksek Debye uzunluğu yarıiletken boyutu oranı içinde barındıran nano boyutlu yarıiletken malzemeler yüzeylerindeki kimyasal işlemlere baskın duyarlılık göstermektedirler (Du ve ark.20008). Bu yüzden nano yapıya sahip yarıiletkenlerin gaz sensörü olarak araştırıldığı çalışmalarla sık sık karşılaşılmaktadır. Gaz sensörü araştırmalarında nano yapı olarak genellikle nanotel, nanoçubuk, nanoşerit, nanokuşak gibi bir boyut (1D) benzeri yapılar kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında nano yapılardan 'nanoteller' kullanılmıştır.

Nanotellerin elde edilmesinde de pekçok yaklaşım bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma (MACE) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem yukarıdan aşağı nano yapı üretim metodudur. Bu metodun nanoyapıların üretiminde öne çıkmasının çeşitli sebepleri vardır. Birincisi üretimi basittir çünkü Silisyum alttaşın kimyasala daldırılmasıyla yapılmaktadır. Üretilen Silisyum nanoyapılar laboratuvar ortamında pahalı üretim ekipmanları ve pahalı kimyasallar kullanmadan uzunluk, kalınlık, şekil gibi önemli parametreleri kontrollü bir şekilde üretilebilmektedir. İkincisi; bu yöntemle üretilen nanoyapılar dikey yönelimlidir. Üçüncüsü; yüksek yüzey-hacim oranlarına ulaşılabilir. Son olarak alttaşın büyüklüğü ne olursa olsun tüm alanında homojen özellikte Silisyum nanoyapıların eldesi mümkündür. Yani sınırlayıcı bir durum bulunmamaktadır. Üretilen nanoyapılarun uzunlukları 5nm ile 1μm arasındadır (Kolasinski 2005).

Tipik MACE işleminde parçalı olarak soymetalle donatılmış/donatılmamış silikon yüzeyi HF ve oksitleyici kimyasala maruz bırakılır. Bütün yüzey kimyasal olarak aşınmasına rağmen metal kaplanmış yerdeki metale komşu olan ara yüzeydeki

silisyum atomları, metalin katalizör olarak davranmasıyla metal kaplanmamış yani metalle etkileşim halinde olmayan Silisyum atomlarına göre daha hızlı oksitlenir. Bu oksitlenme sonucunda oluşan SiO_2' de HF tarafından yüzeyden uzaklaştırılır. Bu hızlı oksitlenme ve çözünme sonucunda soymetal silisyuma gömülmeye başlar.

Metal/Silisyum alttaş ara yüzeyindeki silisyum atomlarının oksitlenme hızı ile metalsiz yüzeydeki silisyum atomların oksitlenme hızı ve dolayısıyla da çözünme hızı farkından silikon içersine gömülen metal parçacıklardan dolayı silisyum nanoyapılar oluşur (Kolasinski 2005). Soymetallerin (Pt, Pd, Au, Ag) O_2 nin veya H_2O nun indirgenmesinde sıklıkla kullanıldığı göz önüne alındığında bu beklenen bir durumdur (Li 2012). Oluşan nano yapıların şekli yüzeyi kaplayan soy metalin oluşturduğu şekle bağıdır (Liang ve ark. 2012).

Metal yardımlı kimyasal aşındırma sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar için pek çok reaksiyon önerisinde bulunulmuştur ama bu öneriler içinde en öne çıkan kimyasal reaksiyon önerisi oksitleyici olarak H_2O_2 kullanıldığı reaksiyondur. Reaksiyonu başlatan olay Silisyumun oksitlenmesidir. Oksitlenen Silisyum HF tarafından ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Oksitleyici kimyasal olarak Silisyumun değerlik elektronlarına göre kimyasal potansiyeli daha pozitif olan kimyasallar kullanılmaktadır. Alttaş olarak Silisyumun kristalin oryantasyonu ve yarıiletkenin katkılanma miktarı aşındırma solüsyonunun sıcaklığı kimyasallara maruz bırakma süreleri ve kullanılan kimyasalların konsantrasyonları çalışılıp pek çoğunun etki mekanizmaları anlaşılmıştır. Bu tez çalışmasında üretim reçeteleri elde edilip kontrollü ve tekrarlanabilir Silisyum nanoyapılar üretilmiştir.

3.10 Silisyum Nanotel Alan Etkili Gaz Sensörü Mekanizması

Yüzeye gazın tutunum yada salınımı ile direncicin değişmesine neden olan Silisyum nanoteller alan etkili transistor işlevini görür. Silisyum nanotellerin iki ucu kaynak ve kanal ile etkileşim halinde olup taşıyıcılar için bir iletkenlik kanalı olarak kabul edilir. Silisyum nanotellerin yüzeyine tutunan veya yüzeyden salınan gazlar yüzeydeki elektrik alanı uyararak bir kapı işlevi görür. Zaten Silisyum nanoteller ile hedef gaz arasında meydana gelen elektron transferinin ve silisyum nanotellerin içindeki taşıyıcıların birikimi veya tükeniminin Silisyum nanotellerin gazı algılamasına neden olan esas olay olduğu kabul edilmiştir (Wan ve ark. 2009), (Pen ve ark.2009).

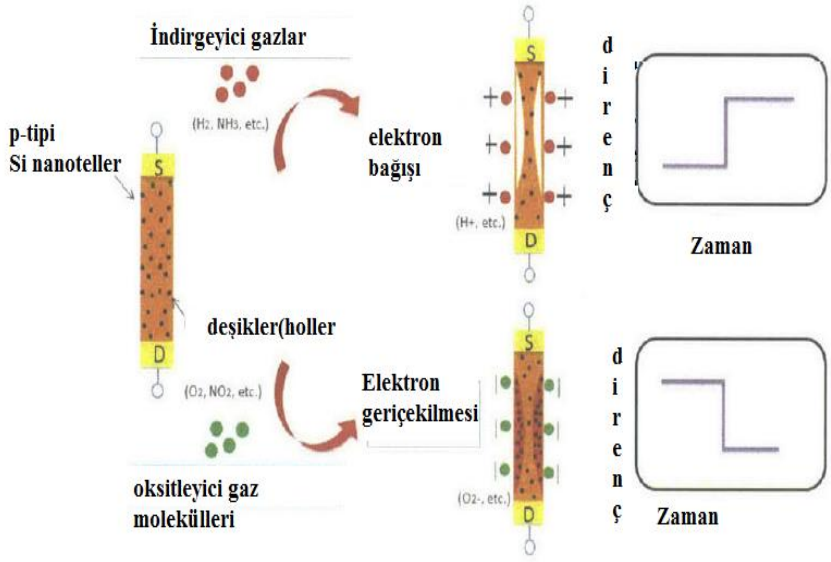
Silisyum nanotellerin iletkenliği;

$$G = \frac{ne\mu\pi D^2}{4L} \qquad 3.36$$

Burada μ elektronların mobilitesi, D nanotel kanalının büyüklüğü, L ise uzunluğudur. n ise ilk taşıyıcı konsantrasyonudur. Silisyum nanootelin yüzeyine analit bir gaz absorblandığı zaman iletkenliğin değişimi uyarılmış olur (Kolmakov ve ark. 2004), (Ramgir ve ark. 2010).

$$\Delta G = \frac{\Delta ne\mu\pi D^2}{4L} \qquad 3.37$$

Burada Δn nanotelin içindeki ortalama taşıyıcı konsantrasyonudur. Bu eşitlikten çıkan sonuç gaz algılayıcılığı süreci yada hassasiyeti taşıyıcı konsantrasyonu ile değişkenlik gösterdiğidir. Absorblanan gazlar tarafından taşınan elektriksel yüklerin değişimi niteliksel olarak dengede olmayan Green's fonksiyonu ile açıklanabilir (Zanolli ve ark. 2011). Bu sayede silisyum nanotel dizilimlerinin direnç değişimleri gözlenerek belirli gaz moleküllerinin konsantrasyonları dedekte edilebilir.



Şekil 3.18. p-tipi Silisyum nanotel alan etkili gaz sensörünün algılama mekanizmasının şematik gösterimi. Siyah noktalar p-tipi silisyum nanotelin içindeki çoğunluk taşıyıcıları olan holleri temsil eder. Sarı dörtköşeler nanotelin iki ucuyla bağlantılı olan elektrotları temsil eder.Kırmızı ve yeşil noktalar ise sırasıyla indirgeyici ve oksitleyici gazları temsil eder (Zhao 2011).

Bir gaz sensörünün ne kadar iyi olduğunun göstergesi olan dört adet özellik vardır. Bunlar; hassasiyet, agılama hızı, kararlılık ve seçiciliktir. Bu özellikler bu tez

çalışmasının daha önceki bölümlerinde detaylı olarak açıklanmıştı. Bir sensörün bu dört özelliği içinde en kritik olan iki özellik hassasiyet ve algılama hızıdır. Alan etkili silisyum nanotel sensörün algılama hızı, aygıtın yani sensörün yapısına, gazın adsorbsiyon (tutunma) ve desorbsiyon (salınma) adımına ve yzeyin modifikasyonları gibi özelliklere bağlıdır. Sensörün en önemli özelliklerinden biri olan hassasiyet ise aygıtın yapısal özelliklerinden ek olarak yüzey modifikasyonlarından da etkilenir. Yüzey modifikasyonları da nanotelin çapı, uzunluğu, yoğunluğu, katkılanma seviyesi ve sensörün şeklini içerir.

Silisyum nanotel sensörün hassasiyeti göreli iletkenlik değişimi olarak tanımlanmıştır. Bu değişim;

$$S = \frac{\Delta G}{G} \tag{3.38}$$

Denklemi ile belirtilmiştir. Analit gaz moleküllerine maruz kalındığı zaman bu moleküller silikon nanotelin içinde taşıyıcı yüklerin birikmesine veya tükenmesine yol açmaktadır. Taşıyıcı yüklerin birikmesi veya tükenmesi ile uyarılan Yüzey yük yoğunluğunun (σ) sabit olduğu varsayımı ile birim uzunluk başına uyarılan yük miktarı;

$$\Delta Q = \pi \sigma D \tag{3.39}$$

Eşitliği ile bulunur. İletkenlikteki değişim de daha önceden verildiği gibi;

$$\Delta G = \frac{\pi D \mu \sigma}{L} \tag{3.40}$$

Olduğundan sensörün hassasiyeti bu denklemler yardımıyla;

$$S = \frac{4\sigma}{eDn} \tag{3.41}$$

Şeklinde düzenlenir. Bu denklemden de anlaşıldığı gibi silikon nanotellerin çapının küçülmesi ve katkılandırma seviyesinin düşürülmesi ile sensörün daha iyi hassasiyet sergilemesi mümkündür.

3.10.1 Elektriksel Özellikler

Elektriksel özellikler oda sıcaklığında ve karanlık ortamda gerçekleştrilen iki metod ile ölçülür. Bunlar; Elektriksel doğru akım taşınması ve Hall etkisi ile ölçümleri ile karanlıktaki iletkenlik belirlenir. Mobilite ve serbest taşıyıcı konsantrasyonu da Hall ölçümlerinden elde edilir. Aktivasyon enerjisi, sıcaklığın tersine termal olarak iletkenliği aktive eder. İletkenlik ve aktivasyon enerjisi arasındaki ilişki Arrhenius eşitliği ile gösterilmiştir:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{E_a}{KT}) \quad 3.42$$

Burada E_α iletkenliğin aktivasyon enerjisi, $\sigma_0$frekans faktörü, k Boltzmann sabiti ve T ise mutlak sıcaklıktır.

3.10.2 Gaz Algılama Ölçümleri

Çeşitli gazlar için organik buhar algılama deneylerini belirli hacimlerde ticari olarak üretilmiş hücre ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen sensör örneği hücrenin içindeki ısıtıcı bölgeye yerleştirilmiştir. Isıtıcı kontrolünü sağlayan çalışma sıcaklığına Doğru akım uygulanmştır. Termoçift sensör yüzeyinin tepesine yerleştirilerek gerçek sıcaklığın ölçülmesi sağlanmıştır. Belirli miktarda algılanacak gaz buharı bilinen bir sıvı hacmi kadar olacak şekilde sistemin içine enjekte edilir. Bu hacim indükleyici (uyarıcı) hacmin ppm konsantrasyonuna tekabül eder. Bu da verilen denklemle bulunur (Nakamoto ve ark. 2006).

$$konsantrasyon(ppm) = (d \times V_{ing} \times R \times T)/(M \times P \times V_{ch}) \quad 3.43$$

Burada d gazın yoğunluğu kg/m^3, T mutlak sıcaklık (Kelvin), P çemberin basıncı (Pascal),V_{ch} ise çemberin hacmi m^3,V_{ing}enjekte edilen gazın hacmi (ml), M molekül ağırlığını (g/mol) ve R ise evrensel birim gazı (m^3-atm)temsil eder.

Bir filmin gaza tepkisi veya hassasiyeti (ing.sensitivity) numunenin gaza ve havaya maruz kaldığında direncindeki değişimi olarak tanımlanmıştır. Bu değişim oranının formülleştirilmiş hali:

Gazların varlığındaki indirgenme durumunda:

$$S = \left|R_g - R_a\right| / R_a \times 100\% \quad 3.44$$

Oksitleyici gazın varlığında:

$$S = \left|R_a - R_g\right| / R_g \times 100\% \quad 3.45$$

Burada S hassasiyet, R_g ve R_a sırasıyla gaz varlığında ve hava ortamında oluşturulan ince filmin ölçülen direnç değerleridir. İnce filmin direnç değerindeki değişim Keithley 617 programlanabilir elektrometre ile zamanın fonksiyonu olarak ölçülmüştür.

3.10.3 İletkenlik Değişimi

Yığın metal oksit yarıiletkenin iletkenliğinin (σ) değişiminin atmosferdeki oksijenin kısmi basıncına bağlılığı;

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{E_A}{KT}) P(O_2)^{1/n} \quad 3.46$$

Denklemi ile belirlenmiştir. Burada T Kelvin cinsinden sıcaklık, k Boltzmann sabiti, E_A yığının iletkenliğinin aktivasyon enerjisi, $P(O_2)$ oksijenin kısmi basıncı, n ise örgüden oksijenin atılması durumunda örgü kusurunun doğasına göre işareti ve değeri belirlenen bir sayıdır.

Yoğun oksijen varlığında ortama düşük yoğunluklarda yanıcı, tutuşan veya patayıcı gazların girmesiyle metal oksit yarıiletkenlerin direncinde meydana gelen değişim yığın yapının tamamındaki iletkenliğin değişimi ile açıklanamaz. Çünkü henüz oksijenin kısmi basıncında bir değişim meydana gelmemiştir. Negatif yüklü oksijen adsorbantları CO veyaH_2 algılanmasında kilit rol oynar. Yarıiletken oksitlerin hava ile temas eden yüzeyleri O_2^-, O^- veya O^{2-} gibi oksijen türleriyle kaplıdır. Bu durum da İletkenliği belirleyen süreç için en kabul gören açıklamadır. Çeşitli sıcaklıklarda SnO_2 yarıiletkeni için çeşitli sıcaklıklarda salınan oksijen türlerinin varlığı Yamazoe tarafından bulunmuştur (Yamazoe ve ark. 1992). Bunlar arasında O^- belirli sıcaklıklarda gaz sensörlerinde indirgeyici gazlara karşı en reaktif olan oksijen türüdür. Bu nedenle sensörün tepkisinde kilit rol oynadığı düşünülmektedir.

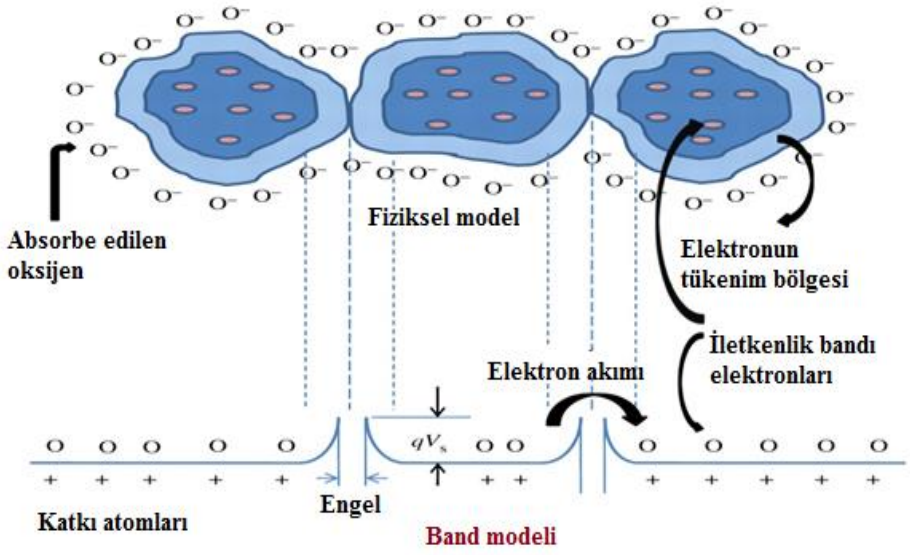
n-tipi bir metal oksit yarıiletkenin yüzeyine tutunan oksijen metal oksit taneciklerinin yüzeyinde tükenim bölgeleri oluşturur. Tükenim bölgesi elektronların sıfırlandığı bir tabaka anlamına gelir. Bu olay bir tepkimeler dizisi ile belirtilir;

$$O_2(g) + 2e^- = 2O^- \qquad 3.47$$

Metal oksit yarıiletken sensörlerin bir ortamda oksijen tutunumu gerçekleştiği anda direnci yüksektir. Çünkü o anda potansiyel bariyeri oluşur bu da dirençte artışa neden olur. Tükenim bölgesinin derinliği Poisson denklemi yardımıyla;

$$L = \frac{Q_s}{eN_d} = [2K\varepsilon_0\Delta\emptyset_S/eN_D]^{1/2} \qquad 3.48$$

Şeklinde ifade edilir.Burada ε_0 boşluğun dielektrik geçirgenliği, K oksitin statik dielektrik sabiti, $\Delta\phi_S$ ise yüsey potansiyel engelinin yüksekliğidir.

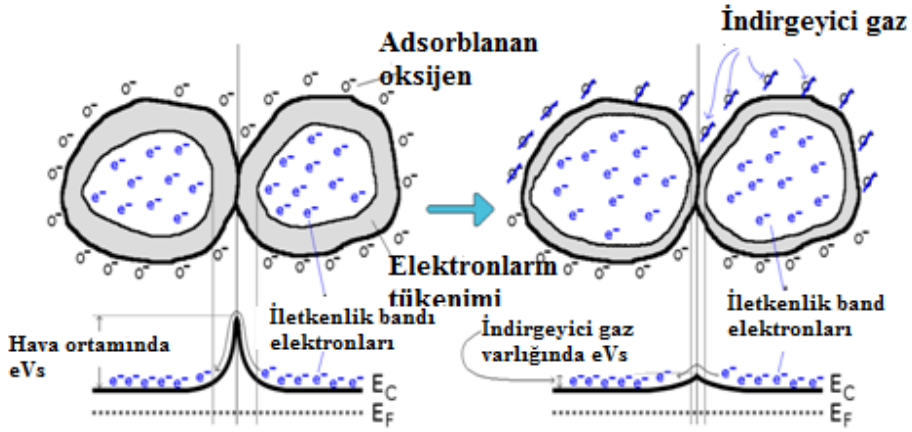


Şekil 3.19 Bir yarıiletkende tükenim bölgesinin şematize edilmesi. Oksijen adsorpsiyonu sonucu oluşan tükenim bölgesi ve tanecikler arasında kontak direnci

Bir gaz sensörü yüksek sıcaklıklarda indirgeyici gazlara maruz kaldığında oksijen türleri indirgeyici gazlarla aralarında meydana gelen indirgenme tepkimeleri sonucunda yüzeyden uzaklaştırılır. H_2 gazına maruz kalan bir sensör için tepkime;

$$O^-(s) + H_2 \rightarrow H_2O + e^- \qquad 3.49$$

Şeklinde gerçekleşir.Bu tepkime sonucundan yüzeye tutunan oksijenler tarafından tuzaklanmış elektronlar oksitin taneciklerine geri döner ve bu durum potansiyel engelinde bir alçalmaya neden olur. Bunun sonucunda da oksitin direnci azalır.



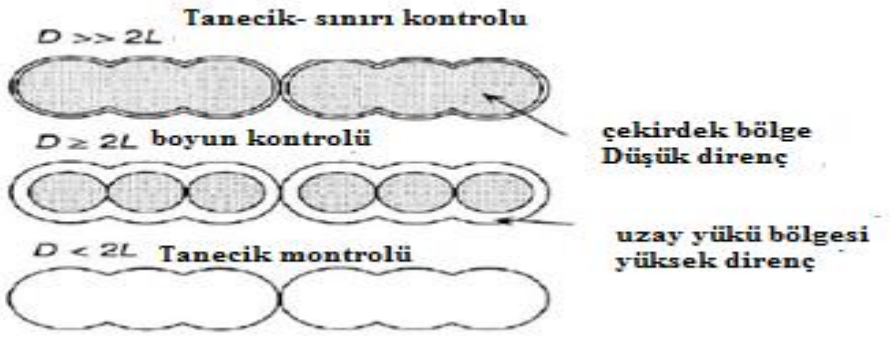
Şekil 3.20 Hava ortamında ve indirgeyici gazların varlığında tuzaklanan elektronların geri dönmesi sonucu potansiyel engelindeki düşüş ve bu düşüşün iletkenliğe etkisi (Filipovic ve ark.2015).

potansiyel engelinde bir alçalmaya neden olur. Bunun sonucunda da oksitin direnci azalır.

Metal oksit yarıiletken gaz sensörünün hassasiyetini etkileyen temel faktörler tükenim bölgesinin derinliği (L) ile kristalin büyüklüğü (D)'dir. Bir sensör büyüklüğü D olan tanecikler topluluğundan oluşur. Tanecik büyüklüğü tükenim bölgesi derinliği arasındaki ilişki sensörün direncini belirler. Buna göre:

1) D<2L olduğunda her bir tanecik tükenim tabakası tarafından kaplanmış olur.böylelikle elektronların taşınması taneciklerin üzerindeki yük değişiminden çok etkilenmiş olur. Bir taneciğin direnci sensörü oluşturan bütün taneciklerin direncini domino etkisi gibi etkiler. Böylece taneciklerin direnç değeri sensörün hassasiyetini kontrol eder (tanecik kontrolü). Sensörün hassasiyeti üzerinde en etkili olan durum taneciklerin kontrolü durumudur.
2) D>>2L Parçacık büyüklüğü tükenim bölgesinden çok büyük olması durumunda ise tanecik sınırları elektriksel iletkenliği etraflarında oluşan Schottky bariyeri tarafından belirlenir.
3) D ≥2L olduğu durumda yani tanecik büyüklüğünün tükenim bölgesin derinliğine yaklaştırıldığı durumda ise boyun bölgelerinin her birinde bulunan iletkenlik kanalı sensörün iletkenliğini etkileyecek şekilde küçülür. Boyun bölgelerinin sayısı tanecik sınırlarından nicelik olarak çok fazla olduğu için iletkenlik boyun bölgeleri tarafından kontrol edilir.

Bu üç durum şekil 3.21 ile şematize edilmiştir.



Şekil 3.21 Tanecik sınırı ve parçacık boyutu arasındaki ilişki ile iletkenliğin kontrol mekanizması (Min 2003).

İletkenliğin tanecikler tarafından kontrol edildiği durum sensör çalışan araştırmacıların en çok istediği durumdur. Çünkü bu tanecikler yüksek direnç değişimine yol açar. Metal oksit yarıiletkenin tükenim bölgesinin derinliği 1-100 nm arasında değişmektedir. Tanecik büyüklüğünün birkaç nm civarında küçülmesinin hassasiyetin oldukça yükselmesine neden olduğu yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (Bochenkov ve ark. 2010).

Tanecik büyüklüğünün etkisinin iletkenliğe ve dolayısıyla sensörün hassasiyetine olan büyük ölçüde katkıdan dolayı bu tez çalışmasında nano boyutlu parçacıklardan oluşan silikon nanoyapı tabanlı metal oksit yarıiletken gaz sensörünün belirli gazlara karşı hassasiyeti incelenmiştir.

Bu tez çalışmasındaüretilen Silisyum nanoyapılı yüzeyler Atomik katman biriktirme (ALD) kullanılarak Debye uzunluğuna yaklaşan incelikte yarıiletken MO_X filmlerle kaplanmasında kullanılmıştır. Böylece üretilecek gaz sensörlerinin performansında kritik önem taşıyan parametrede önemli bir ilerleme kaydedilmesi sağlanmıştır. ALD sistemi film kalınlığının alttaşın şeklinden bağımsız her yerde aynı olmasını sağlar. Bu nedenle bu kaplama tekniği tercih edilmiştir. Yüksek yüzey hacim oranlı nanoyapıların kaplanması ALD tekniği ile kolaylıkla yapılabilmektedir.ALD tekniğinin en güçlü özelliği karmaşık ve gözenekli yapılarda çok kontrollü ve yüzeyin her yerinde homojen kalınlıkta kaplama yapabilmesidir.Bu özellikten faydalanılarak 3 boyutlu, karmaşık, gözenekli yapılar istenilen kalınlıkta homojen olarak kaplanabiilmektedirler.

Gaz sensörlerinin metal nanoparçacıklarla donatılması, sensörlerde karşılaşılan en yaygın modifikasyonlardan biridir (Huang 2011). Soymetallerin katalitik etkisi kimyada iyi bilinmektedir. Bu metaller katalitik etkiyi yüzeyleriyle yapmaktadırlar.Bu yüzden yüksek yüzey alanı sağlayan nanoparçacık halleri tercih edilmektedir. Her ne kadar Metal nanoparçacıklarla donatılmış sensör yüzeyleri her durumda daha yüksek duyarlılık gösterse de Metal nanoparçacıkkarın indirgeyici gazlarla etkileşimi daha fazla olduğundan indirgeyici gazın duyarlılığa etkisi yükseltgeyici gazlara göre daha fazladır.

ALD ile nanoyapılı metal nanoparçacıkların üretimi sıkça araştırma konusu olmuştur (Zou ve ark. 2013). Silisyum TiO_2, SiO_2 kumaş, karbon nanotüp gibi yüzeylerde ALD ile nanoyapılı metal nanoparçacıkların oluşturulması metal oksit

oluşturmakla aynıdır. ALD deki döngü sayısı arttırılarak soymetal ince film üretilmesi sağlanır.Bu manada üretilen NMNP ‘ler metal ince filmin ilk çekirdeklerinin oluşmaya başlamasına neden olacaktır.

Son olarak bu tez çalışmasında Metal yardımlı kimyasal aşındırma yöntemiyle elde edilen Silisyum nanoyapılar ALD tekniğiyle MO_X yapılara dönüştrürülüp, Bu nanoyapılı Silisyum yüzeyi ALD ile kaplandıktan sonra elde edilen Nanoyapılı metal oksit yarıiletken gaz sensörünün karakterizasyonu incelenmiştir.

3.11 Deneysel Çalışmalar

3.11.1 Silisyum Alttaş için Standart Temizlik İşlemi (RCA1 VE RCA2)

Metal yardımlı Kimyasal Aşındırma İşlemi başlatılmadan önce Silisyumlar için standart temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu standart temizlik işlemi RCA1 ve RCA2 temizlik metodundan meydana gelmektedir. Bu temizlik işleminin basamakları şöyledir:

1. Asetonda ultrasonik olarak 10 dakika yıkama
2. Metanolde ultrasonik olarak 10 dakika yıkama
3. Deiyonize suda durulama
4. RCA1: (H_2O:H_2O_2 :NH_4OH; 5:1:1) içinde 75 °C ‘de 15 dakika bekletme
5. Deiyonize suda durulama
6. %10 HF çözeltisi içinde 30 sn bekletme
7. RCA2: (H_2O:H_2O_2:HCl;6:1:1) içinde 75 °C ‘de 15 dakika bekletme
9. Deiyonize suda durulama
10. %10 HF çözeltisi içinde 30 sn bekletme
11. 15-20 dk durulama
12. Kuru azot gazı ile kurutma

Temizlik işleminin ardından elde edilen Silisyumlar üzerine nanoyapılar (nanoteller) oluşturulmak üzere $AgNO_3$ ve HF içeren çözeltilerin içine çeşitli sürelerde daldırılmıştır. Sürenin nanotellerin uzunluğu üzerine etkisi incelendiği için bağımlı değişken süredir. Temizlenen Si alttaşlar hazırlanan çözelti içinde 5, 10, 30 ve 60 dakika sürelerde bekletilmiştir. Bu süreler sonunda elde edilen Silisyum nanotellerden

oluşan yapının morfolojisi Taramali Elektron Miktorkobu (ing: Scanning Electron Microscopy) görüntüleri ile incelenmiştir. Bu morfolojiler yapılan ilk denemelerde sadece $AgNO_3$ ve deiyonize su ile elde edilen çözeltilere daldırılan Silisyumlarla elde edilen yapının morfolojisiyle karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak bir aşındırıcının çözeltiye eklenmesi ile elde edilen nanoyapıların kesitlerinin daha uzun nanotellerden oluştuğu belirlenmiştir.

3.11.2 Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma Yöntemi ile Silisyum Nanotellerin Üretilmesi

Deneysel çalışmalarda ilk olarak Si üzerine elde edilecek nano yapıların üretimi için Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma yöntemi kullanılarak nanoyapıların eldesi sağlanmıştır. Si alttaş üzerine üretilen nanotellerin büyüme parametreleri üzerinde çalışılmıştır. Bu parametrelerde zamana karşı büyüme oranları elde edilmiştir. $AgNO_3$ çözeltileri içinde farklı sürelerde bekletilen Silisyum alttaş üzerine elde edilen nanotellerin SEM görüntüleri incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak hangi konsantrasyonda çözelti ile Gümüş nanoparçacıkların üretiileceği belirlenmiştir. Bu belirleme işlemi için değişik konsantrasyonlarda $AgNO_3$ ile çeşitli denemeler yapılmıştır. Bu denemeler sırasında 0.01 M, 0.02 M, 0.04 M, 0.08 M, 0.001 M ve 0.002 M gibi farklı konsantrasyonlarda çözeltiler kullanılmıştır. Ancak SEM görüntüleri incelendiğinde en ideal morfolojini 0.02 M çözelti ile elde edildiği belirlenmiştir. Burada ideal morfolojiden kasıt dağılımın homojen, üretimin istikrarlı ve tekrar edilebilir olmasıdır. Literatürde 0.02 M konsantrasyonda çözelti kullanılarak elde edilen yapılara ilişkin başarılı yayınlara da rastlanmıştır. Kulakçı ve ark.tarafından 2013 yılında Silisyum nanotel- Gümüş İndiyum Selenid ($AgInSe_2$) ince filmlerin yapısal ve optoelektronik özelliklerini araştırmıştır. Metal yardımlı kimyasal aşındırma yöntemini kullanarak dikey yönelimli Silisyum nanotelleri üretmişlerdir. Silisyum nanotellerin üzerine yardımcı püskürtme ve sıralı selenizasyon tekniklerini kullanarak ($AgInSe_2$) filmi biriktirmiştir. Elde ettikleri eklemin yapısal, elektriksel ve fotodiyot özelliklerinin normal bir silikona göre daha iyi olduğunu göstermiştir (Kulakçı ve ark. 2013). Ardından Es ve ark. tarafından 2015 yılında yansıma önleyici olarak endüstriyel boyutta çok kristalli Silisyum Güneş hücrelerine uygulamak üzere Metal Yardımlı Kimyasal aşındırma yöntemini kullanarak dikey yönelimli Silisyum nanotelleri üretmiş,

nanotellerin uzunluk boyutunu 5-50 dakika aşındırma süreleriyle kontrol etmişler ve mükemmel siyah bir silisyum yüzey elde etmiştir.bu siyah yüzeyin de tüm Güneş spektrumu boyunca mükemmel bir yansıma önleyici yapı sergilediğini göstermişlerdir. Ayrıca nanotellerin uzunluğu ile aşındırma süresi arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlenmiştir (Es ve ark. 2015).

Bu tez çalışmasında 0,02 M konsantrasyona sahip Gümüş Nitrat çözeltisi içinde farklı sürelerde bekletilen Silisyum alttaşların üzerine Metal yardımlı Kimyasal Aşındırma Yöntemi kullanılarak Silisyum Nanoteller elde edilmiştir.Bu tellerin boyları ile Silisyum alttaşın çözelti içinde bekletilme süreleri arasında doğrusal bir ilişki elde edilmiştir. Deneysel olarak gerçekleştirilen çalışmanın Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma basamağında izlenen prosedür Şekil 12.'de gösterilmiştir.

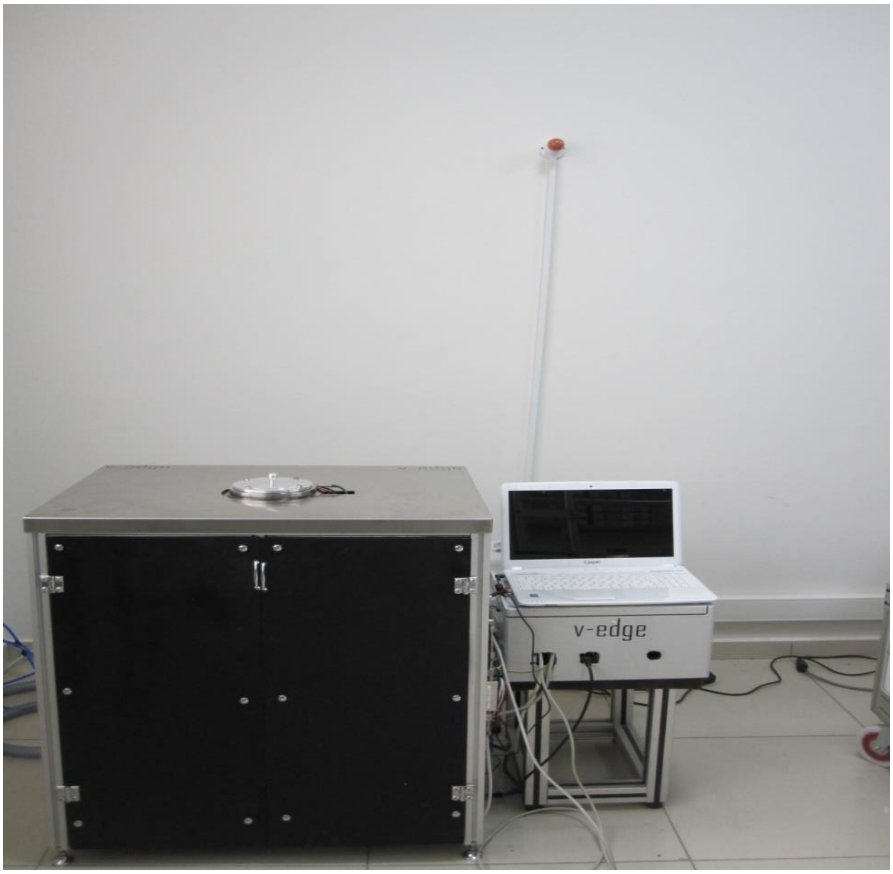
Çizelge 3.5. Deneysel yöntemin ilk basamağı olan Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma İşleminde deney ve kontrol grubunun şematize edilmiş hali. Kırmızı olan grup deney grubu siyah olan yazılar ise kontrol gurubunu temsil eder.

İşlem basamakları	**RCA 1 ve RCA 2**	**HF+Deiyonize Su içinde bekletme**	**$AgNO_3/HF$ çözeltisinde bekleme süresi**	**Deiyonize suda yıkama (ing:rinse)**	**HNO_3+Deiyonize su içinde bekletme**	**Deiyonize su içinde bekletme**
Süre	Kısıtlaması yok	5 dakika	5-10-30-60 dakika	5 dakika	30 dakika	5 dakika
Açıklama	Her deney için aynı	HFkonsantrasyonu 4.6 M	HF konsantrasyonu 4.6 M ve Ag Konsantrasyonu 0.02 M (sabit tutuldu)	Her deney için aynı(5 dakika)	Hacimsel olarak 1:10 oranında HNO_3+Deiyonize su	Her deney için aynı sürede bekletildi

Aşındırıcınınçözeltiye eklenmesi ile elde edilen nanoyapıların kesitlerinin daha uzun nanotellerden oluştuğu belirlenmiştir.

3.11.3 Elde Edilen Silisyum Nanotellerin ALD ile ZnO Kaplanması

Savannah Standart Atomik Katman Biriktirme cihazı ile ZnO ince filmlerin biriktirilmesinde Dietil Çinko ve H_2O öncül maddelerikullanılmıştır. 200 °C sıcaklıkta 200 döngü kaplanarak yaklaşık 24 nm kalınlığında ince filmler silisyum nanoyapıların üzerine kaplanmıştır. Kullanılan ALD cihazı Şekil 3.22 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.22. Nanoyapıların üzerini kaplamak için kullanılan Standart ALD Cihazı.

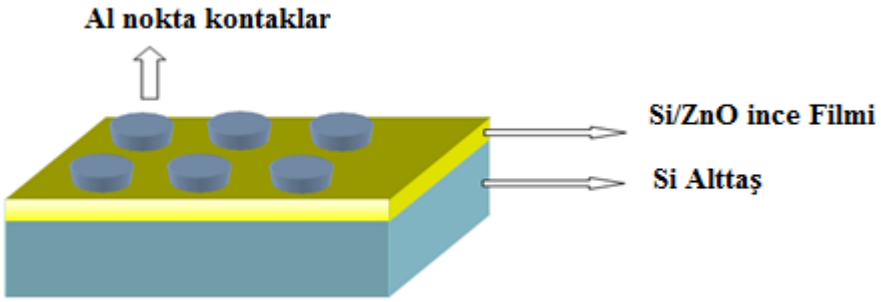
3.11.4 ALD ile Kaplanmış Si Nanoyapılardan Nokta kontak Üretimi

MACE ile üretilen standart Si nanoteller üzeri ALD ile çok ince yaklaşık olarak 20 nm kalınlığında ZnO kaplandıktan sonra bu metal oksit yarıiletken nanoyapıların üzerine maske (gözenekli metal levha) yardımı ile nokta kontak oluşturulmak üzere Buharlaştırma sistemi kullanılarak gözenekli yapılar elde edilmiştir. Nokta kontak ile Si/ZnO yapının üzerine Al metali buharlaştırılırken noktalar şeklinde bir görünüm elde edilir. Nokta kontak üretiminin seçilmesindeki amaç üretimin ve ölçümün kolaylığıdır. Gaz sensörü mekanizmalarında sıklıkla kullanılan parmak şeklindeki altın elektrotları maliyet ve üretim açısından zorlayıcı olduğundan daha ucuz olan ve daha kolay üretilebilen bu nokta kontaklar tercih edilmiştir. Buharlaştırma işleminde kullanılan cihaz Şekil 3.23 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.23 Termal buharlaştırma işleminde kulanılan cihaz.

Al buharlaştırılan yüzeyde nokta kontak oluşturulmuştur. Elde edilen bu nokta kontakların şematize edilmiş hali aşağıda gösterilmiştir. Si alttaş üzerine elde edilen nanotellerin yüzeyi atomik düzeyde ZnO ile kaplanmıştır.Yüzeydeki gözeneklerAl ile kaplanmış olan kısımlar, diğer yerler ise Al buharlaştırılmayan yerlerdir.Bu yapı maske yardımıyla elde edilmiştir.



Şekil 3.24. Si alttaş üzerine biriktirilen ZnO ince filminin yüzeyine maske yardımıyla termal buharlaştırma ile oluşturulan Al nokta kontaklar

Nokta kontakların oluşturulmasındaki amaç gaz sensörü ölçümleri alınırken dirençteki değişimin gözlenmesini sağlamaktır. Direnç değişimi için uçlardan biri ZnO

yüzeyi üzerine diğer uç ise Al kontakların üzerine temas ettirilerek yüzeyde gazın varlığıyla direnç değişimi ölçülmüştür.

3.11.5 Metal Oksit Nanotellerden Sensör Olarak Kulllanılan Aygıtın Üretilmesi

ZnO nanotellerden oluşan Si nanoyapının gaz sensörü ölçümleri için nokta kontaklı bir yapı elde edilmesi için Al buharlaştırılmıştır. Böylelikle gaza karşı tepki veren bir gaz sensörü olarak kullanılabilecek aygıt elde edilmiştir.

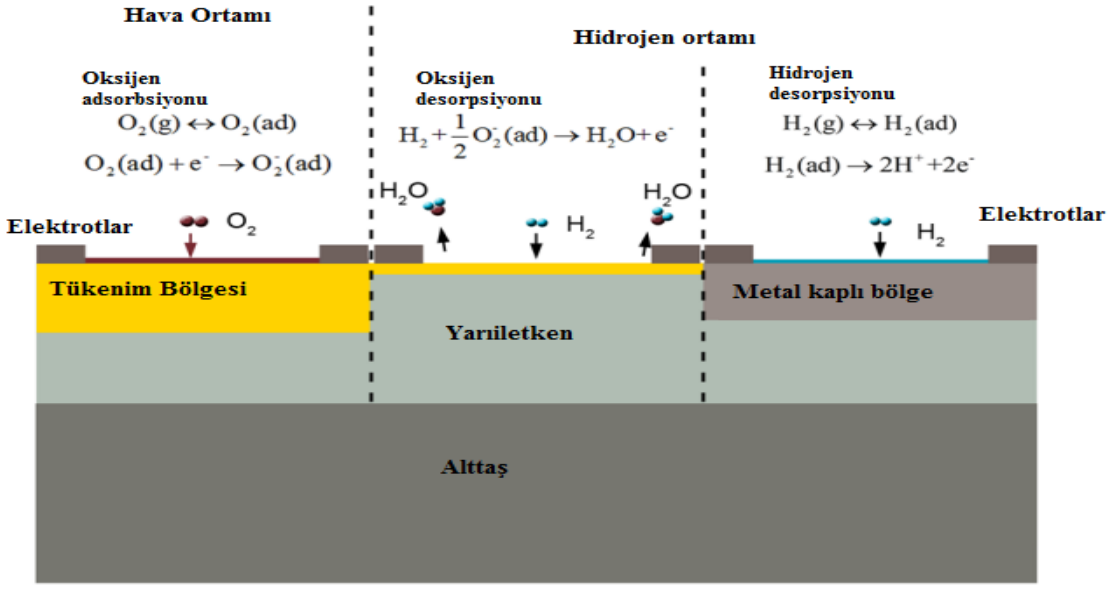
Deneysel olarak kontrollü silisyum nanoyapıların üretimi için Gümüş Nitrat/HF konsantrasyonu 0.02 M/4.6 M olarak belirlenmiştir. Bu konsantrasyon içine daldırılan Silisyumlar 5-10-30 ve 60 dakika süreyle bekletilmiştir. Böylelikle çeşitli uzunluklarda Si nanoyapılar elde edilmiştir. Bu örneklere ilişkin elde edilen SEM görüntüleri incelenmiştir. İncelenen bu görüntülerin değerlendirilmesi 4. Bölümde (Bulgular ve Tartışma) incelenmiştir. Aşındırma süresi ve nanotel uzunluğu arasındaki ilişki çizelge 4.1 ve şekil 4.4 ile verilmiştir. Aşındırma işleminin ardında ALD ile ZnO kaplanan Si nanoyapılar Si/ZnO nanoyapılara dönüştürülmüştür. Bu yapıların SEM, XRD görütüleri tekrar incelenmiştir. Si/ZnO yapısının morfolojisi incelenmiştir. Daha sonra bu yapılar Al buharlaştırılarak gaz sensörü ölçümleri alınmıştır. Aşındırma süresinin hassasiyet üzerine etkisi tartışılmıştır. Aşındırma sürelerine bağlı tepki, tepki süresi ve hassasiyet değerlerinin değişimi belirlenmiş ve bu değişim de Çizelge 4.4 ile verilmiştir.

3.11.6 ZnO Kaplı Si Nananotellerin H_2 Gazını Algılama Mekanizması

MACE yöntemi ile elde edilen ZnO kaplı Al nokta kontaklı Si nanotellerden oluşan yapıların H_2 gazını algılama mekanizması Haoshuang ve ark. tarafından şematize edilmiştir. Bu mekanizma şekil 3.25 ile gösterilmiştir.

Yarıiletken metal oksit yapılara dayanan sensörlerin mekanizması oldukça karmaşıktır. Yaygın olarak kabul edilen görüş Hidrojen ve yüzeydeki oksijenlerin elektron tükenim bölgesindeki kimyasal adsorbsiyon ve desorbsiyon ile değişimine dayanır. Hava ortamında oksijen molekülleri yarıiletken yüzeye tutunur ve iletkenlik bandındaki elektronları oksijen iyonları oluşturmak üzere çıkarır. Bu da yüzeye yakın bir kıyıda elektron tükenim bölgesinin şekillenmesine yol açar. Büyük ölçüde direnç değişimiyle (artışıyla) sonuçlanmasına neden olan bu olay net taşıyıcı yoğunluğunun azalmasından kaynaklanır. Sensör Hidrojen içeren bir ortama maruz bırakıldığında

hidrojen molekülleri yüzeye tutunan oksijen molekülleriyle tepkimeye girer. Yükseltgenme indirgenme tepkimesi yüzeyde üretilen H_2O moleküllerinin hızlı kopuşu nedeniyle egzotermiktir. Salınan bu elektronlar tükenim bölgesini inceltir (kalınlık düşer) ve yarıiletkenin direnci azalır.



Şekil 3.25 Yarıiletken metal oksit yapıların H_2 gazını algılama mekanizması (Haoshuang ve ark. 2006).

Sensör yeniden hava ortamına alındığında tükenim bölgesi tutunan oksijen türleri sayesinde yeniden inşa edilir. Yarıiletkenin direnci de hidrojen tepkisinden önceki ilk sesviyesini yeniden kazanır. Dahası hidrojen algılama davranışında en önemli rolü yüzeydeki ayrışmış hidrojenlerin kimyasal olarak tutunması oynar. Yarıiletken yüzeyindeki ayrışmış hidrojen moleküllerinin yüklerin yüklerin hidrojenden iletkenlik bandına transferi için ara enerji seviyesini uyardığı rapor edilmiştir. Öte yandan elektronların birikim tabakası yaratılarak ve yüzey yakınında metalize bir bölge ile sonuçlanmıştır. Bu bölge de önemli miktarda yarıiletkenin direncini düşürür. Hidrojen ortamı hava tarafından kaldırıldığı zaman elektron birikim tabakası yok edilir ve bud a direncin yenilenmedine yol açar. Hidrojenle uyarılmış ZnO metalize bölgesi ile yapılan çalışmada yüzeydeki Oksijen atonları Hidrojen tarafından doyurulduğu zaman ZnO yüzeyi ve nanotellerin metalik hale geldiği Wang ve ark. tarafından bulunmuştur (Wang ve ark. 2008).

Xu ve ark. ZnO Nanoteler üzerine Hidrojen tutunmasının ilk çalışma prensibini göstermiş ve oksit yüzey üzerindeki yarım tek katmanlı hidrojenin tutunmasının metalik davranışı uyardığını göstermişlerdir (Xu ve ark.2009).

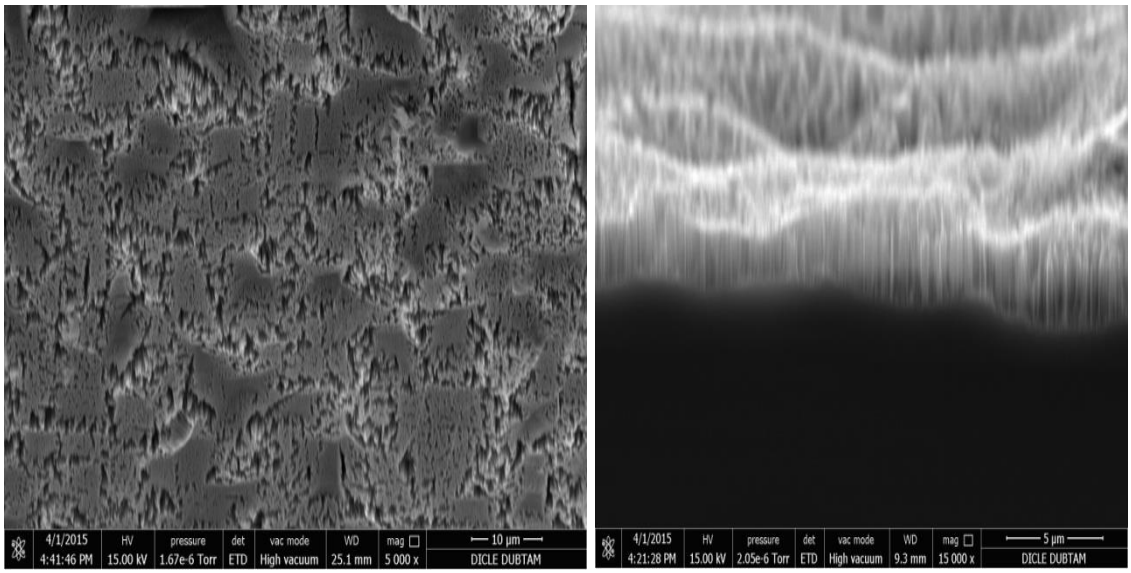
Bu tez çalışmasında elde edilen yapının ZnO kaplı düz Si yüzeye göre gaz sensörü özellikleri karşılaştırması yapılırken mimarinin gaz sensörü özelliklerinden bazılarının üzerine etkisi incelenmiştir. Tepki, tepki süresi ve kendine gelme süresi olmak üzere üç önemli parameter için sonuçlar elde edilmiştir. Düz Si/ZnO üzerine gönderilen hedef gaz sonucu ölçülen direnç değerindeki değişim bu yapının gaza karşı tepkisinin çok az olduğunu göstermiştir. Bu sonuç 4. Bölümde yer alan Şekil 4.12 ile verilen akım-zaman grafiği ile belirlenmiştir. Ancak çeşitli sürelerde aşındırıcı içinde bekletilip aşındırılan yapıların oluşturduğu ZnO kaplı Si nanotellerden oluşan Si/ZnO Nanoyapılı yüzeyde hedef gaz olan Hidrojen gazına karşı ölçülebilir ve kayda değer tepki gözlenmiştir. Bu tepkiler Şekil 4.14, Şekil 4.16, Şekil 4.18, Şekil 4.20 ve Şekil 4.22 ile verilen grafiklerden elde edilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.3 ve 4.4 ile gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar bu tez çalışmasında hedeflenen amacın gerçekleşmiş olduğunun göstermiştir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Nanotellerin Yapı Analizi

Film morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (İng: Scanning Electron Microscopy) kullanılarak analiz edilmektedir. Tanecik büyüklüğü, boyutu, yoğunluğu, tanecikler arası mesafe gibi özellikler SEM ile analiz edilmektedir. Bu tez çalışmasında da elde edilen Nanotellerin uzunluğu, boyutu ve morfolojik diğer özellikleri de FEI Quanta 250 FEG SEM ile analiz edilmiştir.

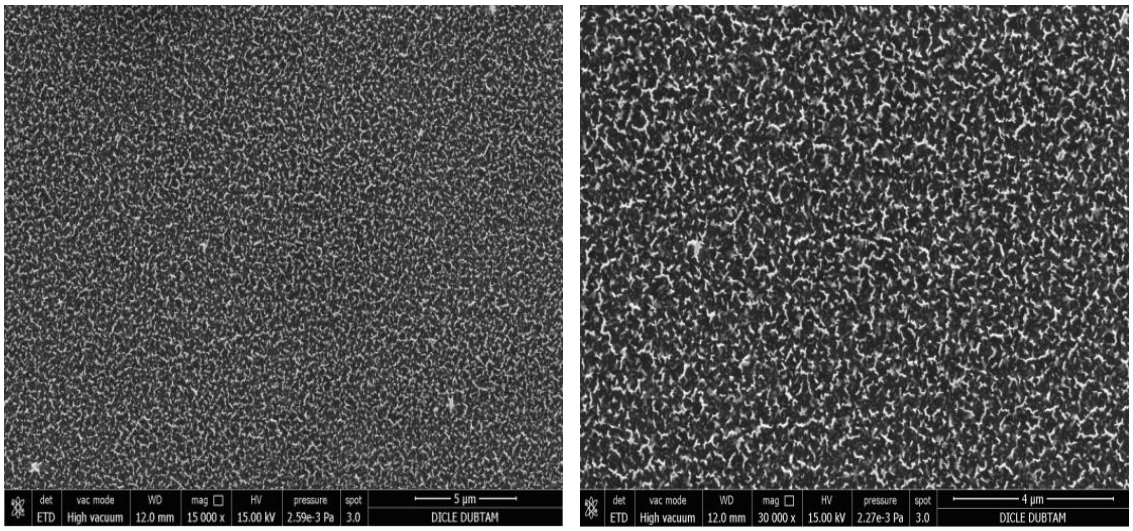
Burada görüldüğü gibi sadece Gümüş Nitrat ile elde edilen çözeltilerde yüzeyde Gümüş kümelerinin oluştuğu ve aşındırıcı olmadan bile Silisyum yüzeyinin içine nüfuz ettiği açıkça gözlenmektedir. Silisyum yüzeyine daha fazla nüfuz etmesi ve yüzeyi daha çok aşındırması için tekrardan bir aşındırıcı içine daldırılması gerekmektedir. Bu nedenle Aşındırıcı bir çözelti olan HF kullanılarak farklı çözeltilerle yeniden çeşitli denemeler yapılmıştır. Aşındırıcının etkisi anlaşıldıktan sonra çeşitli konsantrasyonlarda $AgNO_3$ çözeltisi denendikten sonra 0.02 M çözelti literatürdeki çalışmalar da baz alınarak kullanılmış ve nanoyapıların eldesi bu konsantrasyondaki çözeltiyle gerçekleştirilmiştir (Kulakçı ve ark. 2011). Belirlenen ve sabitlenen bu konsantrasyondaki çözeltiye çeşitli sürelerde daldırılan Silisyumlara ait SEM görüntüleri incelenmiştir.



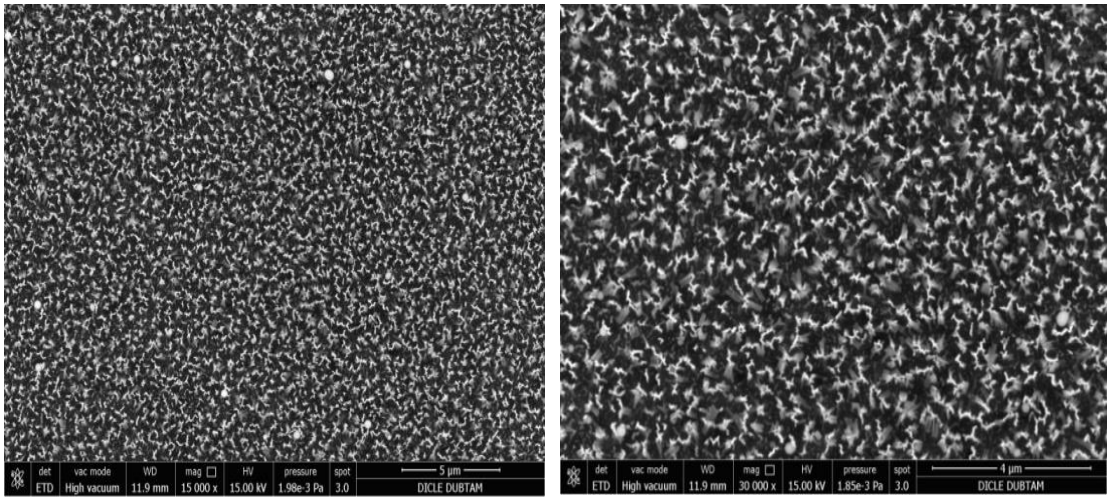
Şekil 4.1 Yapılan ilk denemelerde sadece Gümüş Nitrat ve Deiyonize su kullanılarak elde edilen çözelti ile Silisyum yüzeylerinde oluşan yapılanmaların SEM görüntüleri.

Deneysel olarak kontrollü Silisyum nanoyapıların üretimi için Gümüş Nitrat/HF konsantrasyonu 0.02 M / 4.6 M olarak belirlenmiştir. Bu konsantrasyon içine daldırılan Silisyumlar 5-10-30 ve 60 dakika süreyle bekletilmiştir. Belirlenen bu konsantrasyonda çözeltiye daldırılan Si, Si nanoyapıları oluşturur ve bunun sonucunda deneysel olarak birinci basamak tamamlanmış olur. Bu deneylere ilişkin elde edilen SEM görüntüleri incelenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri aşağıda gösterilmiştir.

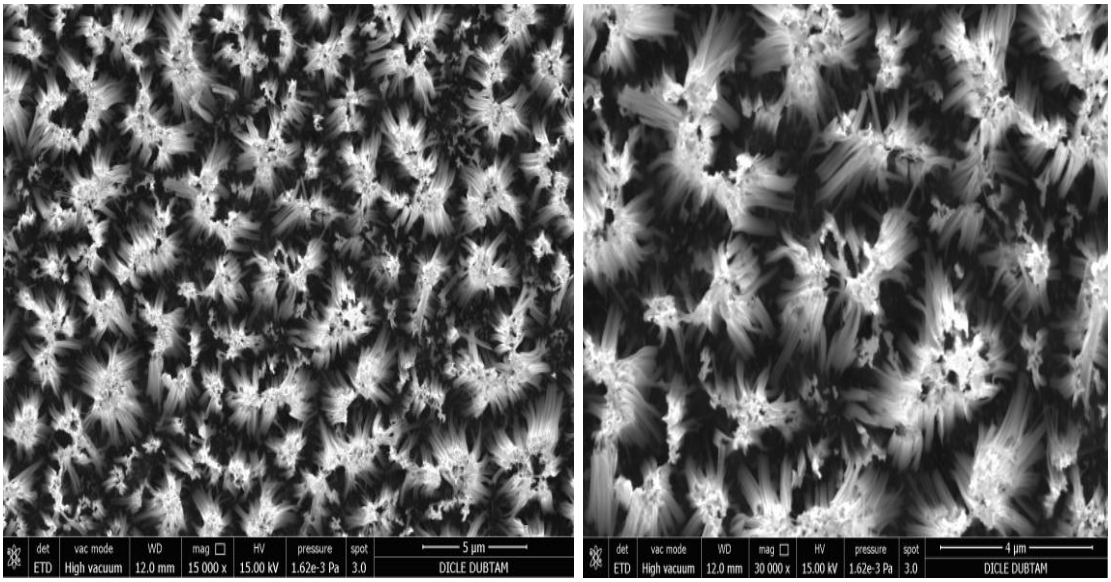
4.2. Belirlenen Konsantrasyonla Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma ile Elde Edilen Nano Yapıların Analizi



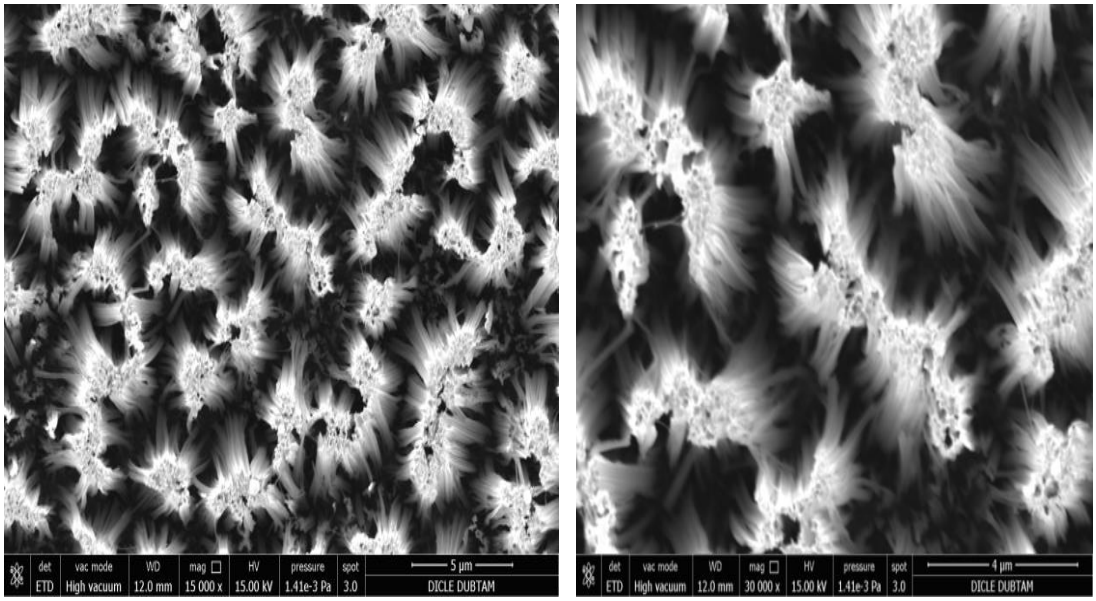
Şekil 4.2.1 $AgNO_3$ + HF çözeltisi içinde 5 dakika bekletilen Si için üstten alınmış SEM görüntüsü



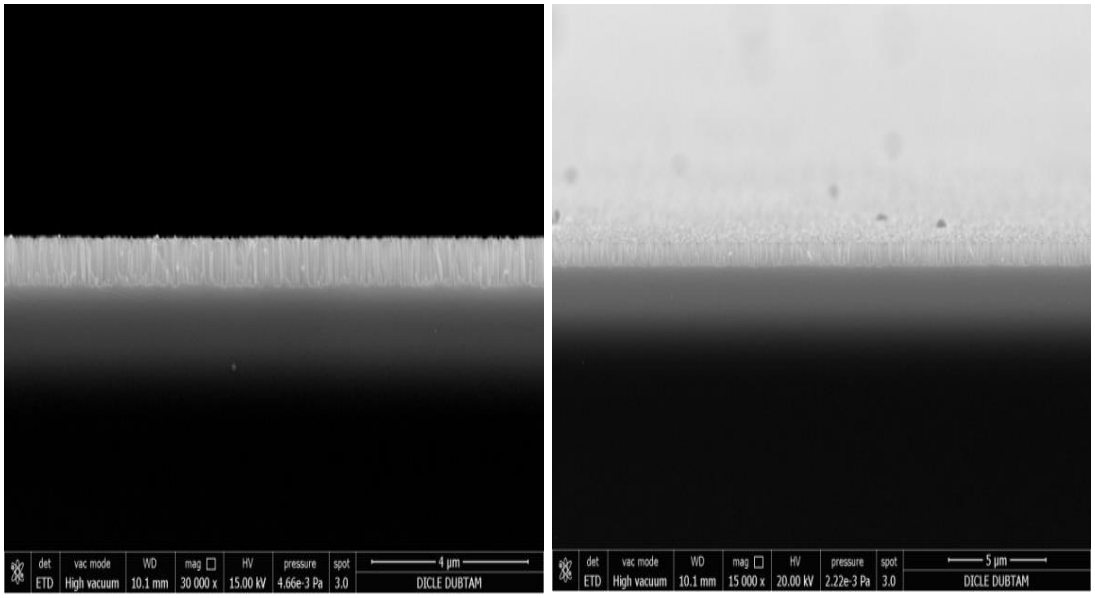
Şekil 4.2.2 $AgNO_3$ + HF çözeltisi içinde 10 dakika bekletilen Si için üstten alınmış SEM görüntüsü



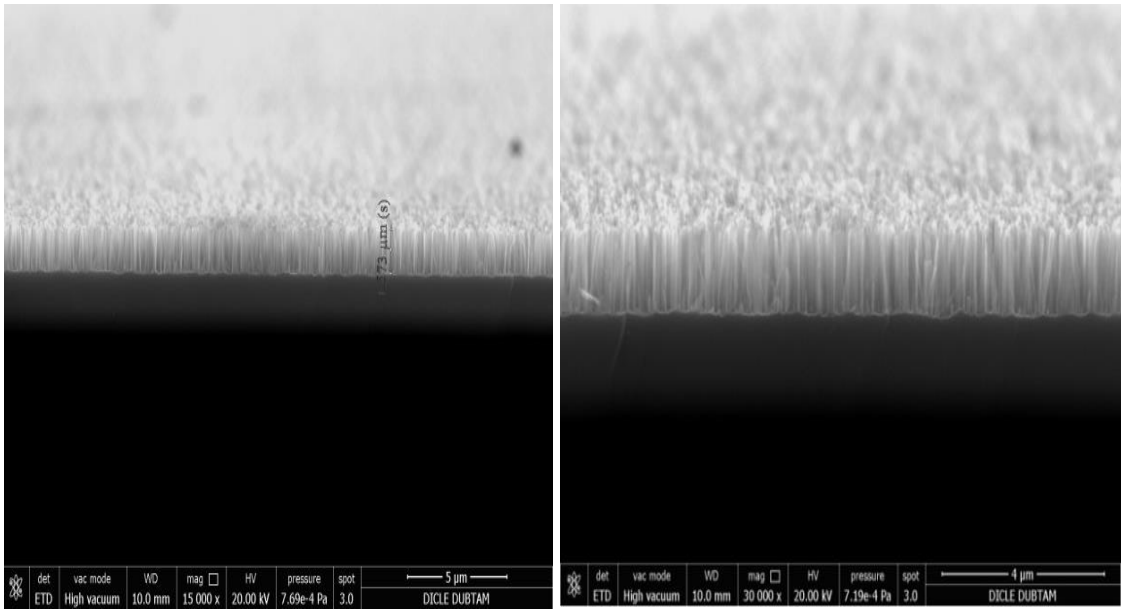
Şekil 4.2.3 $AgNO_3$ + HF çözeltisi içinde 30 dakika bekletilen Si için üstten alınmış SEM görüntüsü



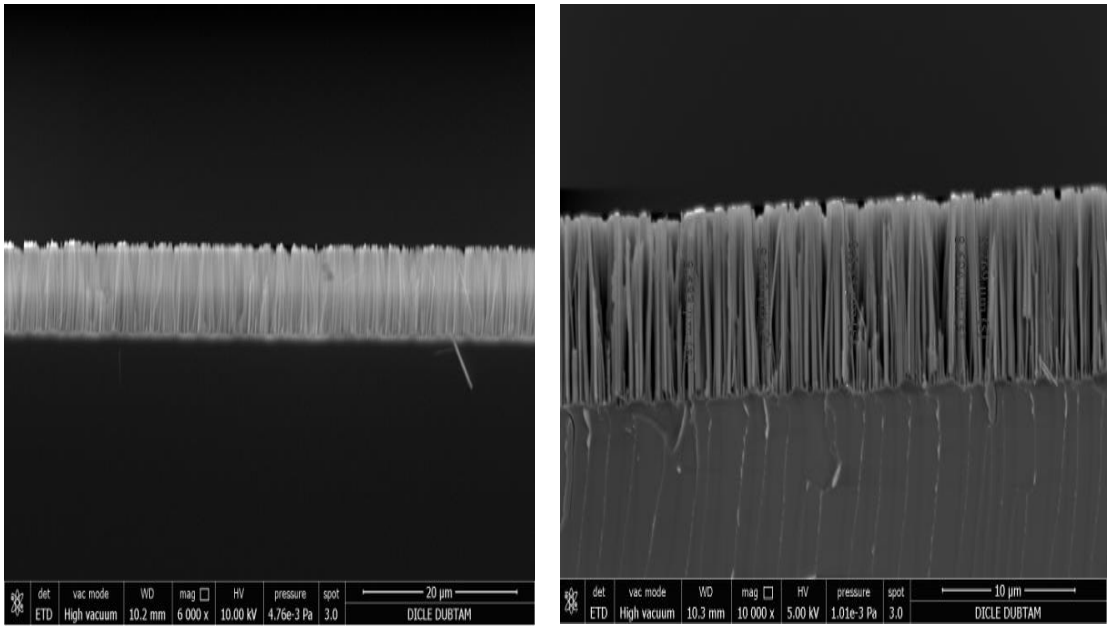
Şekil 4.2.4 $AgNO_3$ + HF çözeltisi içinde 60 dakika bekletilen Si için üstten alınmış SEM görüntüsü



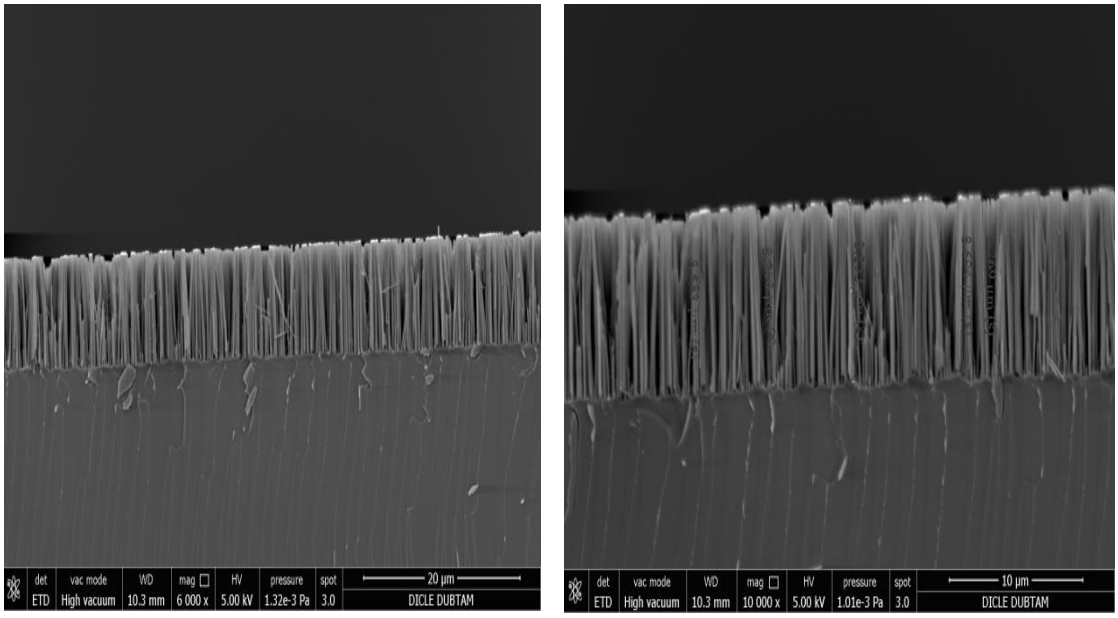
Şekil 4.3.1 $AgNO_3$ + HF çözeltisi içinde 5 dakika bekletilen Si için kesitin SEM görüntüsü



Şekil 4.3.2 $AgNO_3$ + HF çözeltisi içinde 10 dakika bekletilen Si için kesitin SEM görüntüsü



Şekil 4.3.3 $AgNO_3$ + HF çözeltisi içinde 30 dakika bekletilen Si için kesitin alınmış SEM görüntüsü



Şekil 4.3.4 $AgNO_3$ + HF çözeltisi içinde 60 dakika bekletilen Si için kesitin SEM görüntüsü

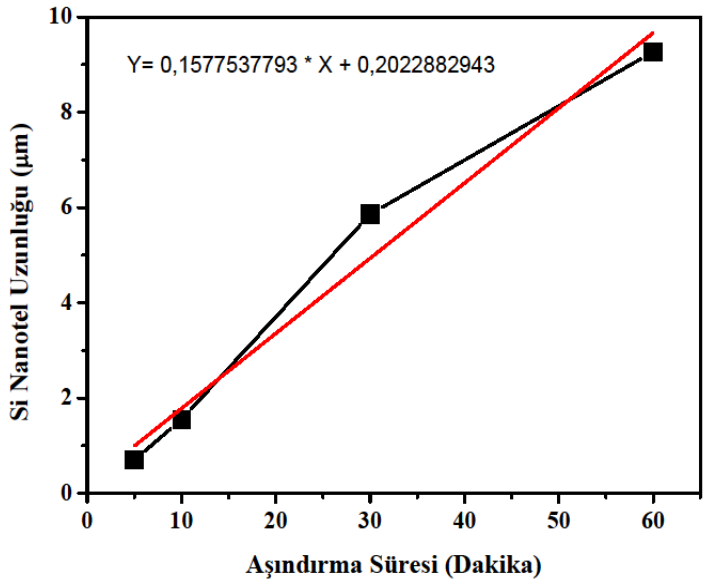
Şekil 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3 ve 4.3.4 ile gösterilen SEM görüntüleri $AgNO_3$ + HF çözeltisi içinde sırasıyla 5, 10, 30, ve 60 dakika bekletilen Si için kesit görüntülerine aittir. Şekil 4.2 de 5, 10, 30 ve 60 dakika süre ile kimyasal olarak aşındırılan silisyum alttaşların yüzey ve şekil 4.3'te ise bu nanotellerin kesit SEM görüntülerinden anlaşılacağı üzere aşındırma süresi arrtıkça yüzeyde nanotel kümelenmesinin arttığı, nanotel kalınlığının azaldığı ancak tel uzunluğunun arttığı gözlenmiştir. Nanotellerin uzunluğunun kimysasal aşındırma süresine göre SEM görüntüleri ile ölçülmüştür ve çizelge 4.1.ile bu sonuçlar gösterilmiştir. Çizelge 4.1 ile belirtilen ölçüm sonuçlarına

göre nanotel uzunluğu ile aşındırma süresi arasındaki ilişki şekil 4.4 ile belirtilen grafik ile çizilmiştir.

Çizelge 4.1 $AgNO_3$ + HF çözeltisi içinde çeşitli sürelerde bekletilen Si için kesit SEM görüntüleri sonucunda ölçülen nanotel uzunlukları

Aşındırma Süresi (dakika)	**Nanotel uzunluğu**
5	0.696 µm
10	1.549 µm
30	5.860 µm
60	9.268 µm

Grafikten de anlaşıldığı üzere nanotellerin uzunluğu ile aşındırma süresi arasında lineer bir ilişki bulunmaktadır. Aşındırma süresi arttıkça tellerin uzunluğunun arttığı kesit görüntülerinden ölçülmüş ve grafik origin programı kullanılarak elde edilmiştir.

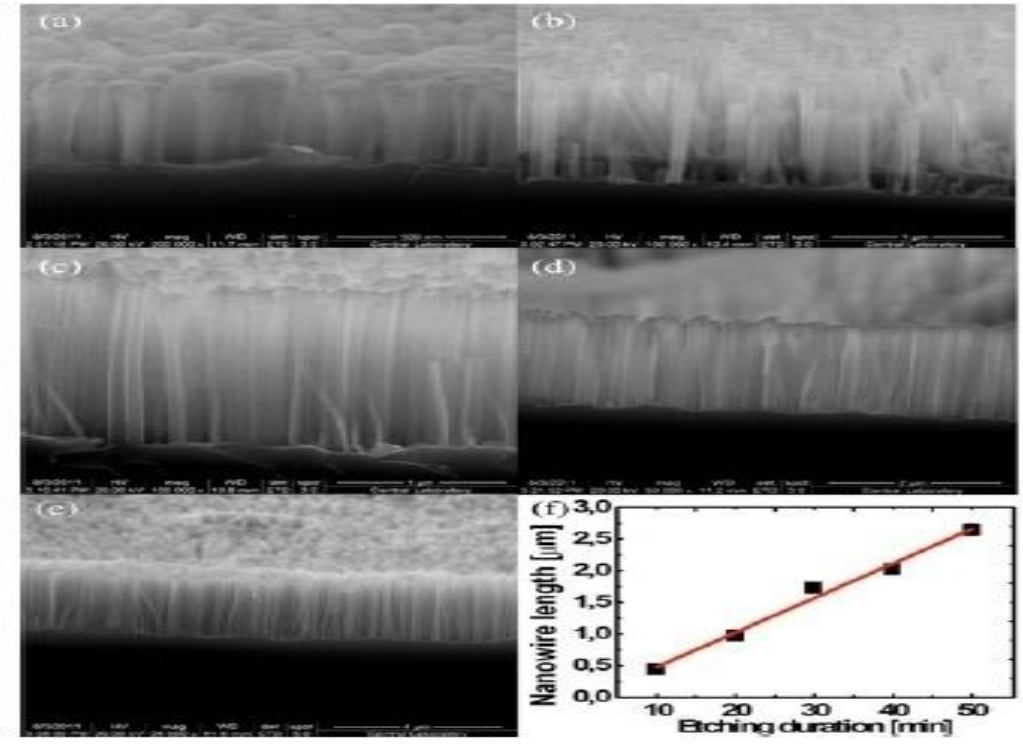


Şekil 4.4 $AgNO_3$ + HF çözeltisi içinde 5,10,30 ve 60 dakika sürelerle bekletilen Si nanotel uzunluğunun zamana karşı değişim grafiği.

Kulakçı ve ark., 0.02 M $AgNO_3$ + 4.6M HF çözeltisi içinde 10-50 dk sure ile beklettikleri Si nanotellerin uzunluk ve dağılımı üzerine geniş bir şekilde çalışmış ve aşındırma süresi, çözelti konsantrasyonu, katkılama miktarı, Si Alttaş yönelimi ile nanotellerin uzunluk, dağılım gibi özellikleri arasında bir ilişki elde etmiştir (Kulakçı ve ark. 2011)

Yine Kulakçı ve ark. daha önceden yapmış oldukları bu çalışmalar ışığında elde ettikleri deneysel parametreleri kullanarak aynı konsantrasyonda çözelti ile elde ettikleri Si nanotelleri güneş pili olarak kullanmışlardır. Çünkü güneş pillerindeki en büyük sorun ve eksiklik olan kırıcılık ve yansıtıcılığı azaltmak için Si nanotelleri güneş pillerinde kullanmışlar ve %5 oranına kadar azaltmayı başarmışlardır. Yaptıkları Bu çalışmada nanotellerin boyu ve aşındırma süresi arasındaki ilişki için lineere yakın bir grafik elde etmiştir. Bu grafiği nanotellerin kesit SEM görüntüleri ile elde etmişlerdir (Kulakçı ve ark. 2013).

Bu görüntülerden elde edilen nanotel uzunlukları ile aşındırma süresi arasındaki ilişki sağ taraftaki grafik ile ifade ediliştir (Kulakçı ve ark. 2013). Literatürde Kulakçı ve ark. tarafından yapılan bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar bu tez çalışmasında elde edilen çalışmalarla büyük oranda uyum göstermektedir.



Şekil 4.5 a, b, c, d, e şekillleri Kulakçı ve ark. tarafından elde edilen sırasıyla 10, 20, 30, 40 ve 50 dakika sürelerde 0.02 M $AgNO_3$ + 4.6M HF çözeltisi içinde bekletilen Si kesit görüntüleridir (Kulakçı ve ark. 2013).

Literatürde gaz sensörlerinde De ve ark. tarafından nanoparçacık (De ve ark.2008), Bae ve ark. tarafından nanotüp (Bae ve ark.2008) ve Liu ve ark. tarafından nanotel gibi yapılar kullanılmıştır (Liu 2008). Bu yapılar pek çok açıdan diğer gaz

sensörü yapılarından üstündür. Nano yapılar, yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmaları, bir veya daha fazla fiziksel boyutlu olmaları, Debye Uzuluğundan daha az veya kıyaslanabilir yük tarama uzunluğuna sahip olmaları gibi üstünlüklere sahiptir.

Algılayıcı nanoyapılar arasında da nanoteller en iyi adaylardır çünkü silisyum nanotellerden üretilen elektriksel aygıtlar sadece elektrotlar arasındaki gerilime değil kapı gerilimi tepkilerinden birinin analiz edilmesine izin verir yani sinyaller karışmaz (Gao ve ark.2010). Ayrıca taşıyıcıların mobilitesi nisbeten daha büyüktür ve katkılandırma seviyesi ayarlanabilirdir. Silisyum nanotellerin yüzey kimyasının değiştirilebilir olması sadece seçici malzemenin kimyasal hareketsizliğini sağlamakla kalmaz aynı zamanda cihazın performansını da etkiler. (Bashouti ve ark. 2013), (Bunimovich ve ark.2006).

Çizelge 4.2.Si Nanotellerin gaz algılayıcı olarak kullanıldığı çalışmalar.g:genişlik, ç:çap, b: elektrot kontaklar arasındaki boşluk

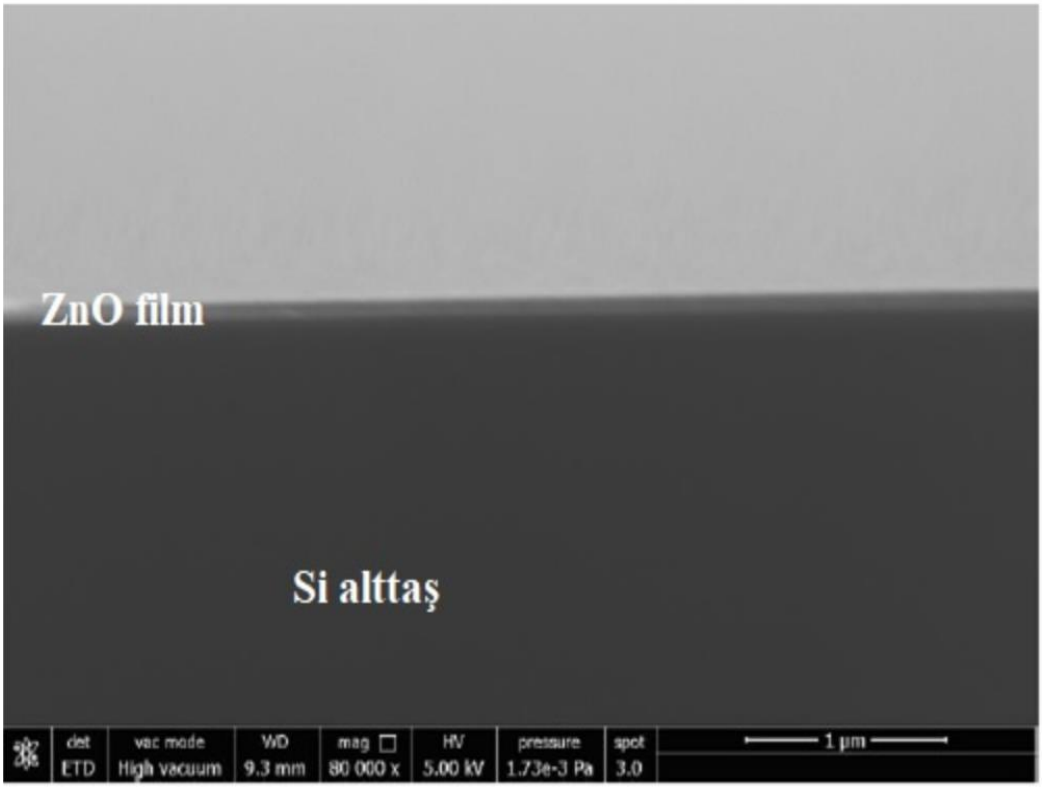
Kullanılan yaklaşım	SiNanotelin boyutu	İşlevselleştirilme durumu	Çalışma prensibi	Hedef gaz	Hassasiyet değeri	Referans
Yukarıdan aşağıya	18 nm (g) 5µm (u)	Yalın	FET	NO_2	20 ppb (s)	McAlpine ve ark. 2007
Aşağıdan yukarıya	80-20nm(ç) 25 µm(u)	$PdNPs$	FET	H_2	%5 (mc)	Chen ve ark. 2007
Yukarıdan aşağı	75.130nm(g) 20 µm(u)	Yalın	Rezistör	NO_2 H_2	250 ppm 250 ppm	Wan ve ark.2009
Yukarıdan aşağıya	Veri yok	Yalın	Resistor	NO	500 PPB (MC)	Peng ve ark. 2009)
Yukarıdan aşağıya	22,75 nm(g) 2 µm(u)	Yalın	Resistor	NO_2	250 ppm	Gao ve ark. 2010
Aşağıdan yukarıya	30 nm(ç) 2 µm(b)	Yalın	FET	H_2	3ppm-%5 (mc)	Skucha ve ark.2010
Yukarıdan aşağıya	30-30 nm(ç) 20 µm(u)	Pd kaplanmış	Resistor	H_2	5 ppm	Noh ve ark. 2011
Yukarıdan aşağı	22-100nm(g)	Yalın	Resistor	NO_2	250 ppm	Gao ve ark.2011
Aşağıdan yukarıya	150-200nm(ç) 5-8µm(u)	Amonyum grupları	Resistor	NO_2	10 ppb	Cuscuna ve ark.2012
Yukarıdan aşağıya	100nm(g) 3 µm (u)	PdNPs	Rezistör	H_2	%0.5	Yun ve ark.2013

Si Nanotellere dayanan aygıtların uygulama alanı Lieber laboratuvarında üretimin rapor edilmesiyle açılmıştır (Cui ve ark. 2001), bu aygıtların üretimi biyolojik ve kimyasal türlerin algılanmasında kullanılmıştır (Cui ve ark. 2001). Onların bu yeni yaklaşımında Si amin oksitler, biyotin, antijen, veya kalsiyum bağlı protein calmodilinlerle işlevselleştirilmesi gerçek zamanlı olarak proton, streptavidin, antikorlar ve kalsiyum iyonlarının algılanmasına izin vermiştir. Lieber'in öncülüğünü yaptığı çalışmada Si nanoteller hassasiyet kapasitesive yeteneği, etiketsiz ve gerçek zamanlı olarak biyolojik ve kimyasal türleri algılama, homojenlik, tekrar tekrar üretilebilirliği, mükemmel derecede ölçeklendirilebilirliği, kolay hazırlanması ve seri üretim kolaylığı gibi özelliklerinden ötürü pek çok araştırmacı tarafından geniş bir şekilde incelenmiştir (Zhang ve ark. 2012).

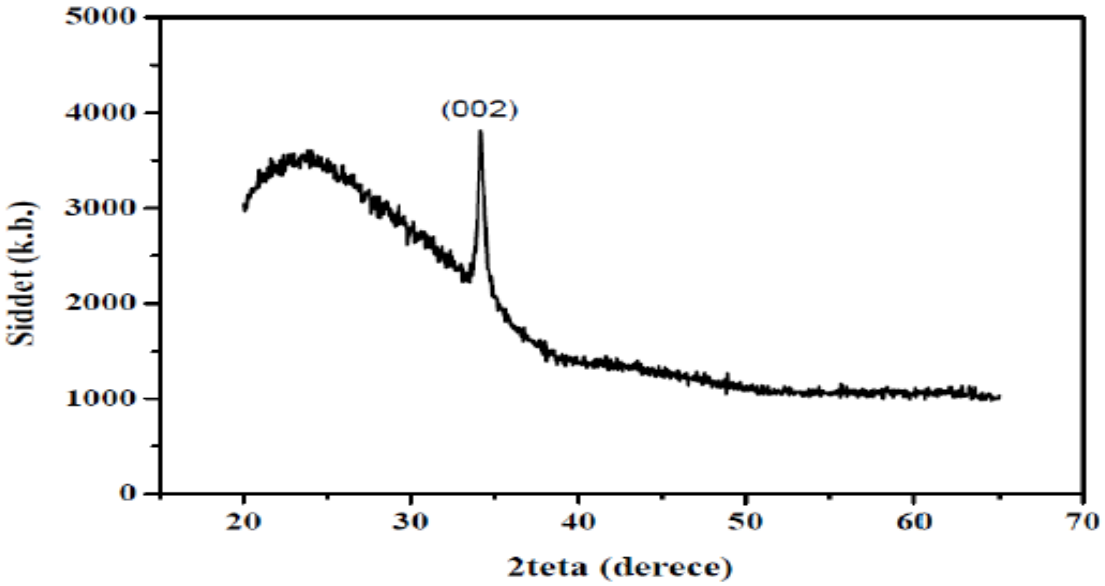
Si nanoteller üzerine yapılan çalışmaların çoğu bir ortamdaki hedef bileşiği algılamak üzerinedir ve temel olarak da biyoalgılama içeriğini belirlemede kullanılmıştır. Buna karşın birçok çalışma gaz fazını algılamada kullanılmıştır. Gaz fazındaki bileşikleri algılamak için kullanılan sensörler üretilirken çeşitli yaklaşımlar, çeşitli boyutlarda nanoteller işlevselleştirilerek veya yalın haliyle kullanılarak ilk uygulamasından bu yana pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar Çizelge 4.2 ile gösterilmiştir.

4.3. ALD ile Biriktirilen ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu ve Kalibrasyonu

Nanoteller üzerine büyütülecek olan ZnO ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin belirlenmesi için 1000 döngü ZnO ince filmi cam ve Si alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Şekil 4.6'da ALD ile biriktirilen ZnO ince filminin Si üzerinde kesitine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda 1000 döngü ZnO ince filmin kalınlığının 120 nm olduğu gözlemlenmiştir. Bu işlemin yapılmasındaki temel amaç kullanılan ALD cihazının kapladığı filmin karakterizasyonunu sağlamak ve film morfolojisini incelemektir. Bu kalınlık ince film için yüksektir. Cihazın biriktirdiği filmin incelenmesi için kontrol amaçlı yapılmış bir işlemdir. Gaz sensörü olarak kullanılacak Si nanotel yapıları için yaklaşık 200 döngü 24 nm kalınlığında film biriktirilmiştir. 24 nm ZnO ince filmi nano telllerin aralarındaki boşlukları doldurmadan yani nanotel yapısı düz bir yapıya dönüşmeden kaplamak anlamına gelmektedir.



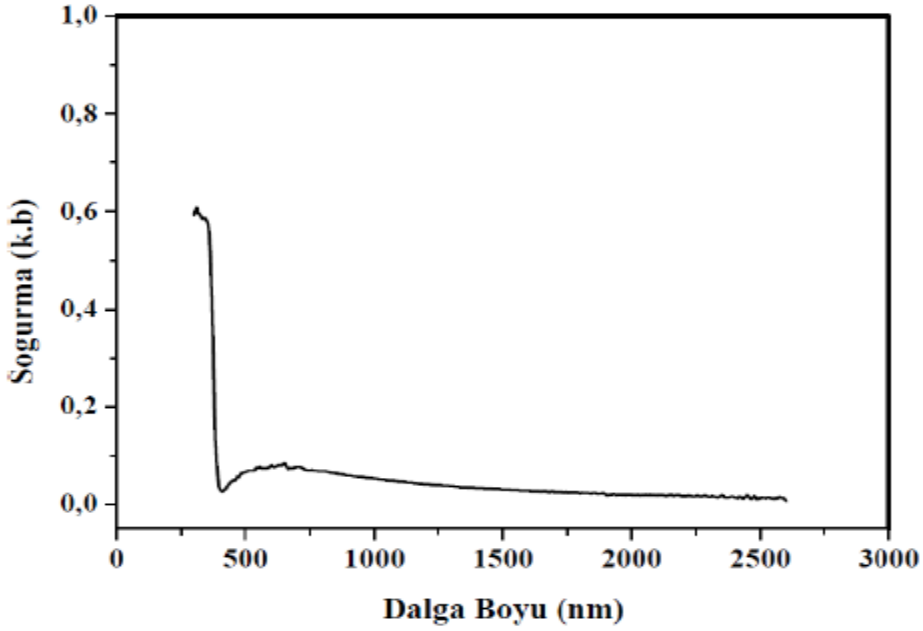
Şekil 4.6.ALD ile biriktirilen 1000 döngü ZnO ince Film kesitine ait SEM görüntüsü



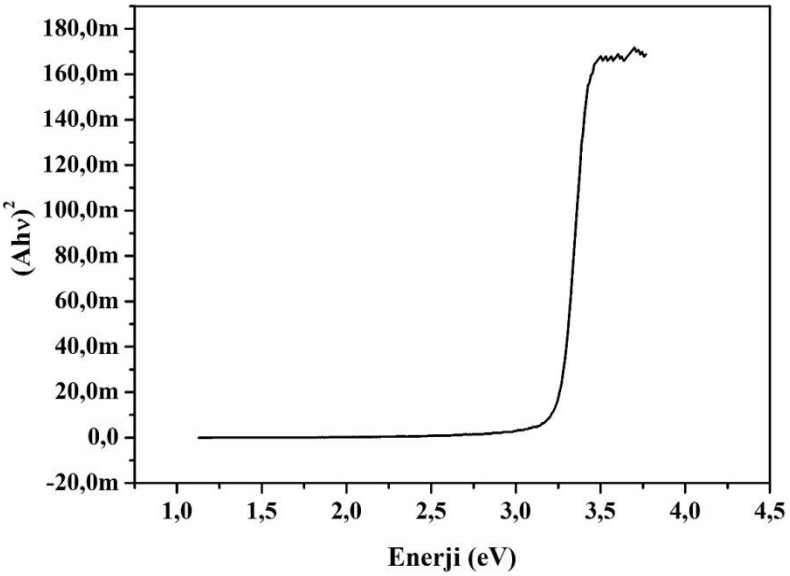
Şekil 4.7.ALD ile biriktirilen 1000 döngü ZnO ince Filmine ait XRD grafiği

Ardından bu ince filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla 20-65 derece aralığında XRD ölçümleri alınmış ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Yapılan incelemede

ZnO ince filmlerin 34.5 derecede (002) yönelimine sahip oldukları görülmüştür. (002) yönelimi ZnO ince filmleri için en fazla karşılaşılan yönelim olup filmin hegzagonal yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. ALD ile biriktirilen 1000 döngü ZnO ince Filmine ait soğurma-dalga boyu grafiği



Şekil 4.9. ALD ile biriktirilen 1000 döngü ZnO ince Filmine ait $(Ahυ)^2$-hυ grafiği

Şekil 4.9' da ZnO ince filmine ait soğurma-dalga boyu grafiği verilmiştir. Elde edilen ZnO ince filmi için optik band aralığı;

$$\alpha hv = B(\, hv - E_g \,)^m \qquad 4.1$$

denklemi ile belirlenir. Burada α soğurma katsayısı, B sabit bir sayı, h plank sabiti ve m doğrudan band aralığı için $\frac{1}{2}$ ' dir. Şekil 4.8 grafiğindeki veriler ve denklem 4.1 birlikte kullanılarak elde edilen $(\alpha h\mathcal{V})^2 - h\mathcal{V}(Enerji)$ grafiği ZnO molekülünün doğrudan E_g band aralığı $(\alpha h\mathcal{V})^2 - h\mathcal{V}(Enerji)$ grafiğinin lineer kısmının foton enerjisi eksenini kestiği noktadan 3.27 eV olarak hesaplanmıştır. Böyle bir geniş ve direkt band aralığına sahip olmasından dolayı optoleketronik uygulamalarda ZnO bileşiğinin potansiyel yarıiletken olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Gaz sensörü yapısında kullanılması uygun görülmüştür.

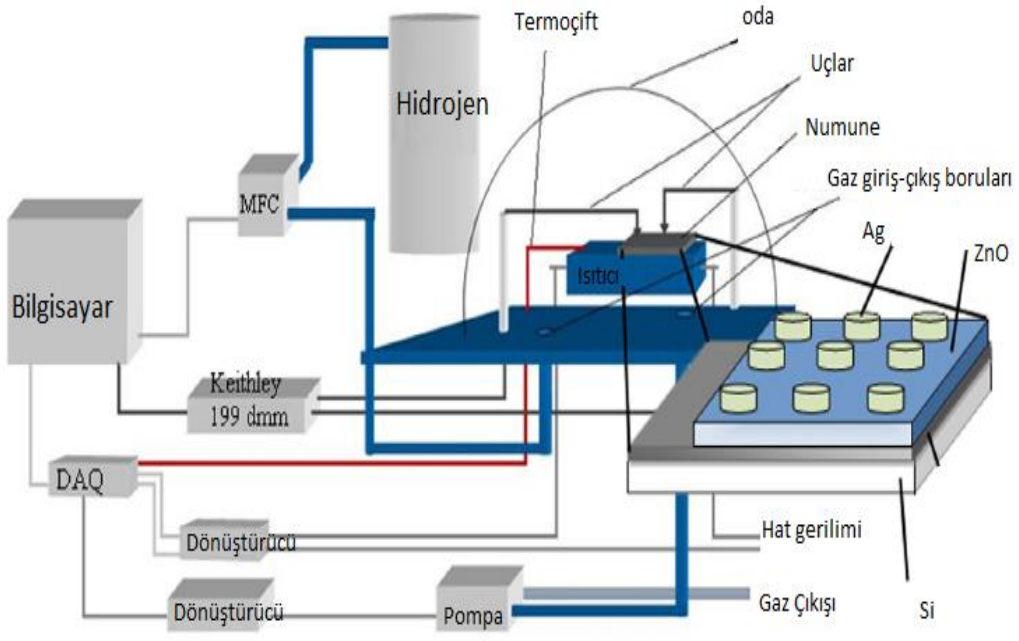
Bahsedilen bu durumlar ve denklem 4.1 kullanılarak, 1000 döngü ile elde edilen 120 nm ZnO filminin band aralığı 3.27 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değerin de yine Cha ve ark. tarafından yapılan deneysel çalışmalarla elde edilen sonuç ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Cha ve ark. 2008).

4.4 Gaz Sensörü Ölçümlerinin Sonuçları

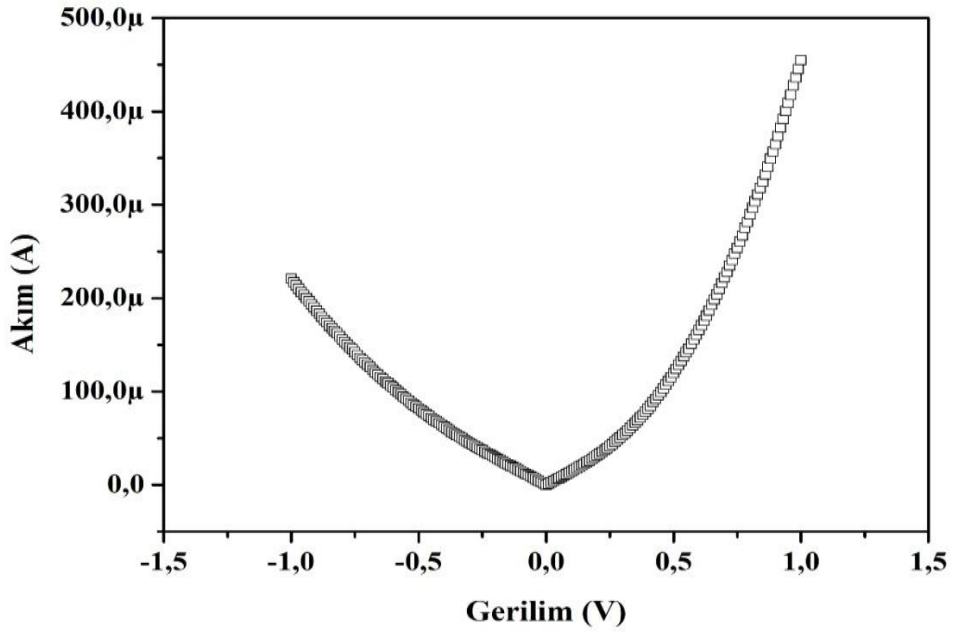
MACE yöntemi ile Si üzerine elde edilen nanotellerin üzeri ALD ile ZnO ile kaplanmıştır. Elde edilen bu Si/ZnO yapıların üzerine MASKE ile Al kaplanmıştır. Termal buharlaştırma yöntemiyle gerçekleştirilen bu işlem sonucunda Si nanoyapılar üzerine nokta kontak ölçümleri için Al buharlaştırılmıştır. Aygıt olarak üretilecek malzeme tamamlanmıştır. Bu aygıtın gaz sensörü özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar üretilen aygıtların H_2 (Hidrojen) gazı varlığında akım- gerilim değerlerinin doğrudan, direçlerinin ise buna bağlı olarak dolaylı olarak değiştiğini göstermiştir. Dolayısıyla da bu sonuç sensörün hedef gaz olan H_2 (Hidrojen) gazına tepki verdiklerini göstermiştir. Elde edilen bu sonuç aygıtın gaz sensörü olarak kullanılabileceğinin bir göstergesidir.

Düz bir Si üzerine ALD ile ZnO kaplandıktan sonra bu yapının üzerine Al nokta kontaklar oluşturulmuş ve bu yapı gaz sensörü olarak referans alınmıştır. Bu yapının hedef gazın varlığında gösterdiği tepkiler akımın zamana bağlı değişimi şeklinde ölçülmüştür. Bu ölçümlerin grafiği Şekil 4.12 ile gösterilmiştir. Bu verilerin ışığında

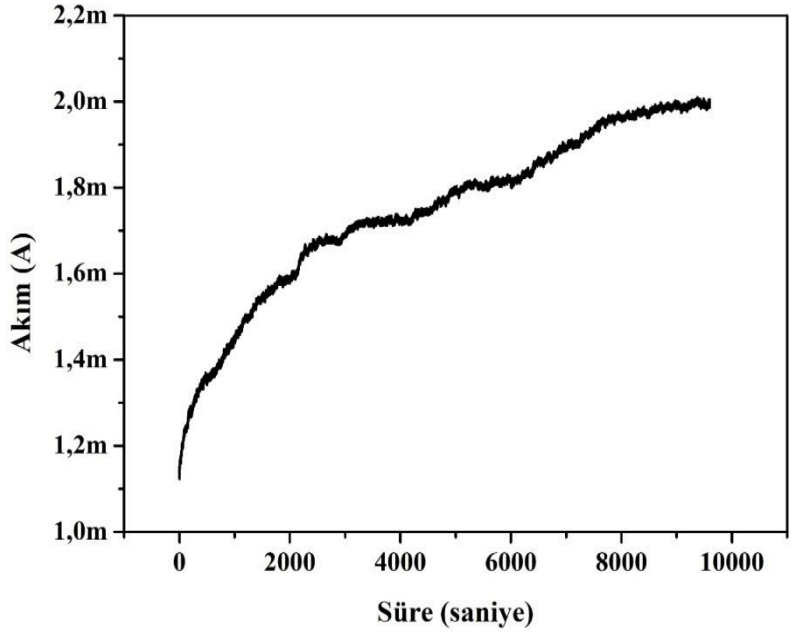
şekil incelendiğinde lineere yakın olan grafikte hafif kamburların olduğu açıkça gözlenmiştir. Şekil 4.12 dikkatle incelendiğinde 2000-3000, 3000-4000, 5000-6000 saniye aralarında hafif kamburların olduğu görülmektedir. Aslında bu kamburlar kötü bir gaz sensörünün hedef gaza olan tepkileridir. Çok az da olsa hedef gaza karşı yüzeyde bir kıpırdanmanın olduğunun göstergesidir. Bu durumda direnç değeri neredeyse sabit kalmıştır. Bu tepkisizliğin nedeni ise hedef gazın yüzeye adsorbsiyonunun yani tutunmasının gerçekleşmemesidir. Bir gaz sensöründe tepki miktarının artması adrobsiyonun artmasıyla doğru orantılıdır. Yüzey alanının büyütülmesi adsorbsiyon miktarını arttırmaktadır. Bu nedenle yüzeyde nanoyapılara ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla metal yardımlı kimyasal aşındırma yöntemi kullanılarak $AgNO_3$ çözeltisi içinde 5, 10, 30 ve 60 dakika sürelerle bekletilen ve Si nanotel olarak adlandırılan yapı ZnO kaplandıktan sonra yapının üzerine Al ile nokta kontaklar oluşturulmuştur. Böylelikle çok küçük bir yüzeyden hedef gazın adsorbsiyonun sağlanacağı muazzam büyük bir yüzey alanı elde edilmiştir. Bu yapının hedef gaz olan H_2 ile olan etkileşimi sonucu elde edilen akım-gerilim (*I-V*) grafiği incelendiğinde lineer olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.10 Deneysel gaz sensörü ölçüm sistemi sütunlu diyagramı ve Hidrojen sensörünün şematik gösterimi (Çoban ve ark. 2013).

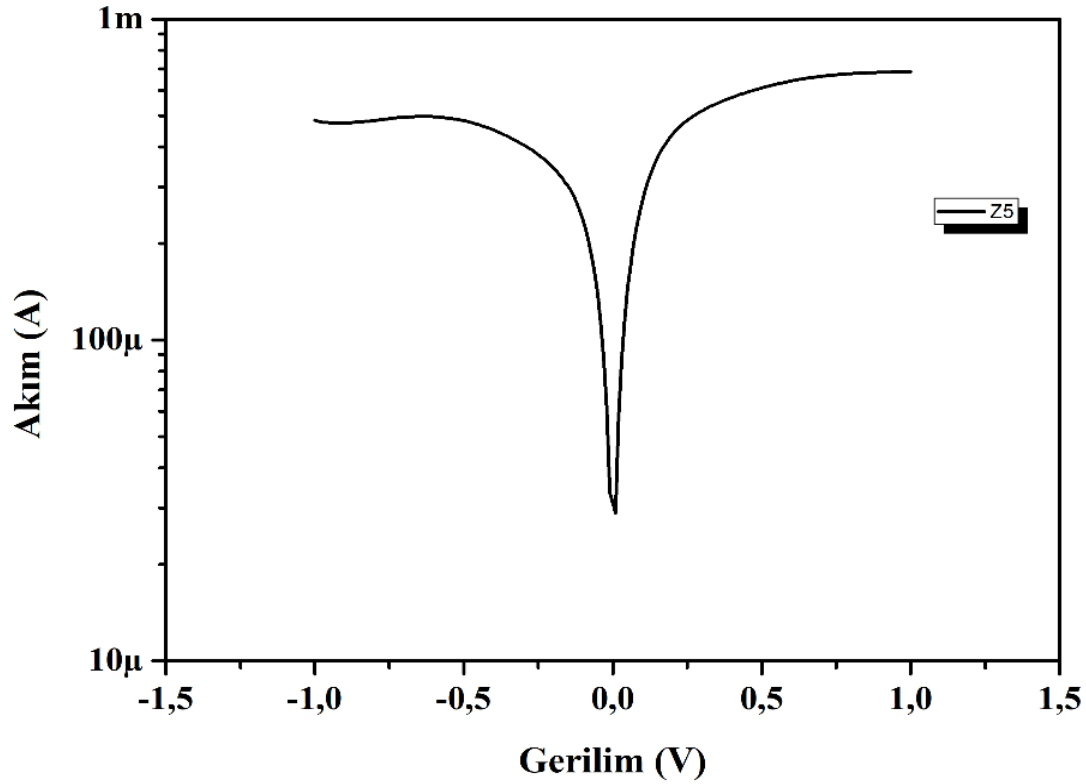


Şekil 4.11 Düz Si yüzey üzerine kaplanmış ZnO ince filminin 200 °C 'de akım-gerilim ölçümü

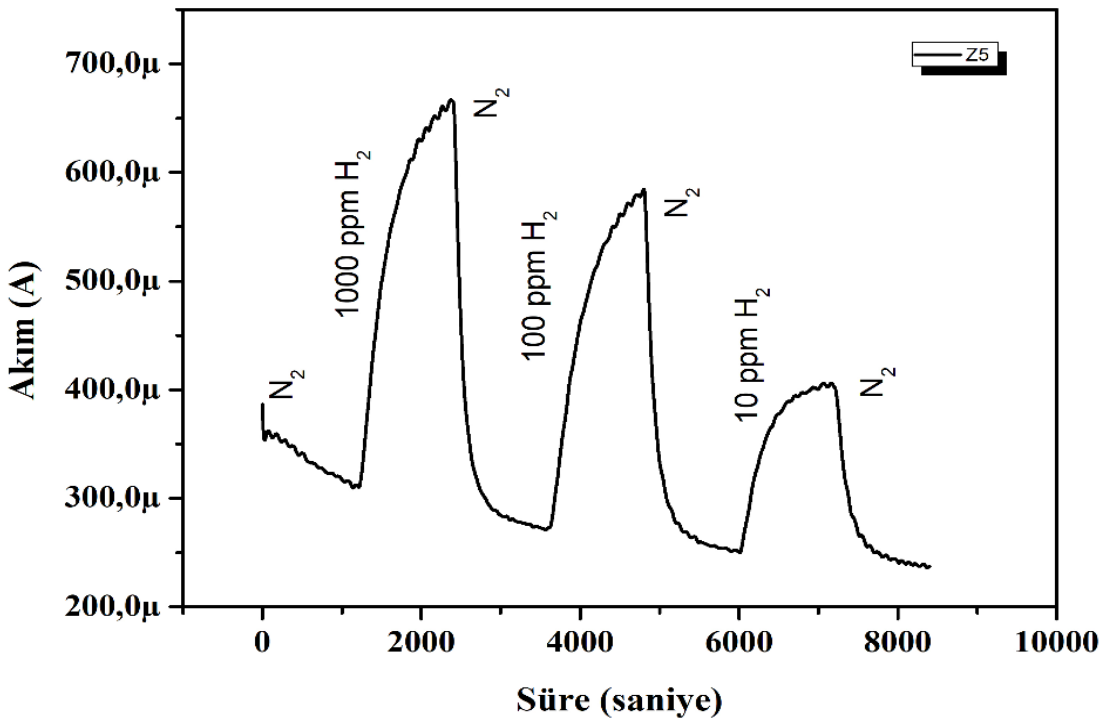


Şekil 4.12 Düz Si yüzey üzerine kaplanmış ZnO ince filminin 200 derecede H_2 gaz sıcaklığındaki akım-zaman ölçümü

Düz Si yüzey üzerine kaplanmış ZnO ince filminin 200 °C 'deki akım- gerilim ölçümü ve Düz Si 200 °C sıcaklığında H_2 gazına maruz kalması sonucunda akım-gerilim ve akımın zamana bağlı değerinin ölçümü sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12' de gösterilmiştir. Şekil 4.11 den anlaşılacağı gibi düz Si yüzey üzerine kaplanmış ZnO ince filmi üzerine biriktirilen Al noktalardan alınan akım gerilim ölçümleri yapının neredeyse omik karaktere sahip olduğunu göstermekte ve bu yapı üzerinden direnç değişimine bağlı gaz sensörü ölçümlerinin alınabileceği görülmektedir. Şekil 4.12 de ise sistemden N_2 ile seyreltilmiş 100 ppm H_2 gazının geçişi durumunda 0.1 Volt gerilim altında akımın zamana bağlı değişimi görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere H_2 gaz geçişlerinin akımı değişimine ciddi etkisi görülmemekte ve akımın zamana bağlı arttığı gözlenmektedir. Bu artış henüz sensörün yıkama işleminin bitmediğini yani sinyalin taban-base durumuna gelmediğini gösterir. Bu veriler ışığında şekil incelendiğinde lineer grafiğe yakın olan bu grafikte hafif kamburların olduğu açıkça gözlenmiştir. Şekil 4.12 dikkatle incelendiğinde 2000-3000, 3000-4000, 5000-6000 saniye aralarında hafif kamburların olduğu görülmektedir. Aslnda bu kamburlar kötü bir gaz sensörünün hedef gaza olan tepkileridir. Çok az da olsa hedef gaza karşı yüzeyde bir kıpırdanmanın olduğunun göstergesidir. Bu durumda direnç değeri neredeyse sabit kalmıştır. Bu tepkisizliğin nedeni ise hedef gazın yüzeye adsorbsiyonunun yani tutunmasının gerçekleşmemesidir. Bir gaz sensöründe tepki miktarının artması adrobsiyonun artmasıyla doğru orantılıdır. Yüzey alanınn büyütülmesi adsorbsiyon miktarını arttırmaktadır. Bu nedenle yüzeyde nanoyapılara ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma Yöntemi kullanılarak $AgNO_3$ çözeltisi içinde 5 dakika bekletilen ve Si nanotel olarak adlandırılan yapı ZnO kaplandıktan sonra yapının üzerine Al ile nokta kontaklar oluşturulmuştur. Böylelikle çok küçük bir yüzeyden hedef gazın adsorbsiyonun sağlanacağı muazzam büyük bir yüzey alanı elde edilmiştir. Bu yapının hedef gaz olan H_2 (Hidrojen) ile olan etkileşimi sonucu elde edilen akım-gerilim (*I-V*) grafiği incelendiğinde lineer olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.13 0.02 M $AgNO_3$ aşındırıcı çözeltisinde 5 dakika süreyle bekletilen Si/ZnO numunesi için akım gerilim grafiği



Şekil 4.14 0.02 M $AgNO_3$ aşındırıcı çözeltisinde 5 dakika süreyle bekletilen Si/ZnO numunesi için akım-zaman grafiği

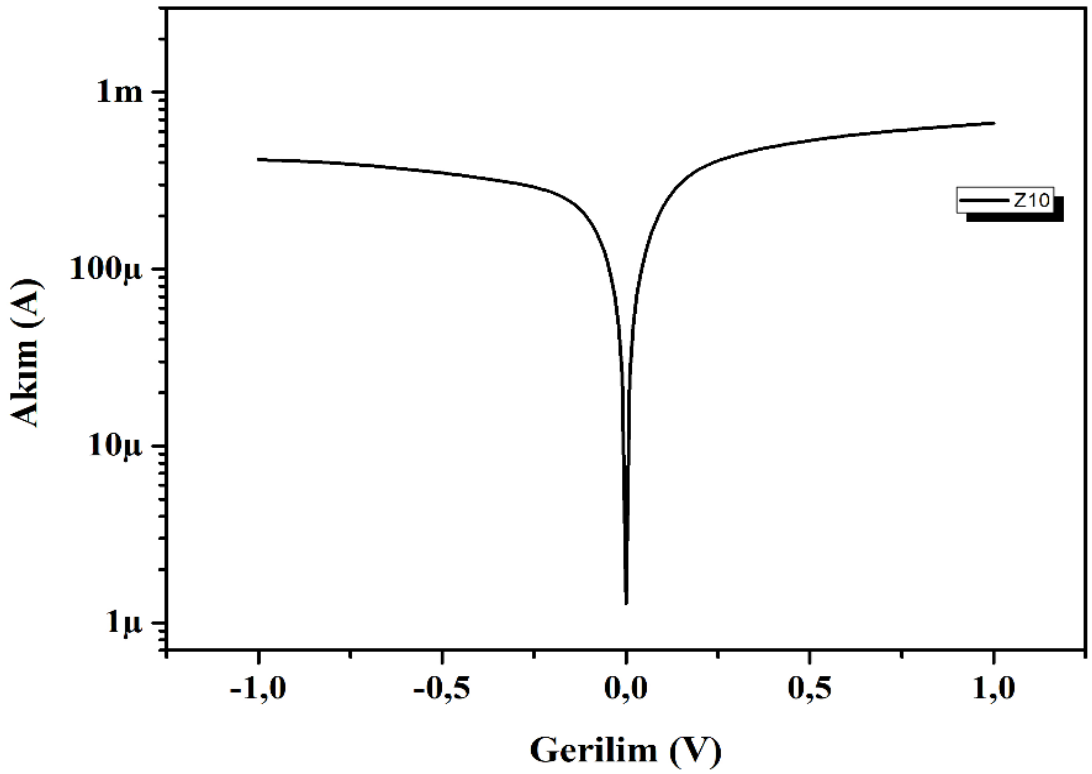
Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 Metal Yardımlı Kimyasal Aşındırma yöntemi ile 0.02 M $AgNO_3$ çözeltisi içinde 5 dakika süreyle aşındırılan Si üzerine ALD ile ZnO kaplandıktan sonra hedef gazın sabit 0.1 V gerilim altında 10 ppm, 100 ppm ve 1000 ppm konsantrasyon değerlerinde gönderilmesi ile Al nokta kontakları üzerinde alınan ölçümler sonucunda akımın gerilimle olan ilişkisini ifade eden denkleme göre sabit gerilim akımın zamana bağlı değişiminin incelenmesi sonucunda akımın zamanla azalıp arttığı yani yüzeyin direncinin değiştiği gözlenmiştir. Yüzeydeki direnç değişimi gönderilen H_2 gazının yüzeyin kimyasal potansiyelinde değişime yol açtığı ve H_2 gazına karşı tepkinin oluştuğu anlamını taşımaktadır. Dolayısıyla üretilen nanoyapının yüzey alanında oluşturduğu büyük artış gazın daha fazla molekülle temas etmesini sağladığı ve gözlenebilir direnç değişimlerine yol açtığı sonucuna ulaşılmıştır.

Çeşitli sürelerde aşındırıcı çözelti içinde aşındırılan Si/ZnO nanoyapılara ait akım-gerilim ölçümleri sonucu elde edilen parametrelerin grafikleri incelenmiştir. Bunlarda ilki beş dakika süre ile aşındırıcı içinde bekletilen numuneye ilişkin grafiktir. O da şöyledir: Grafikten anlaşılacağı üzere elde edilen yapı omik davranış göstermektedir. Bu önemli bir veridir çünkü malzemenin omik davranış göstermesi incelenen numunede direnç değerindeki değişimlerin akım ve gerilimde yada sadece akımda bir değişimde ortaya çıkardığı değişimler açık ve net bir şekilde gözlenebilecektir.

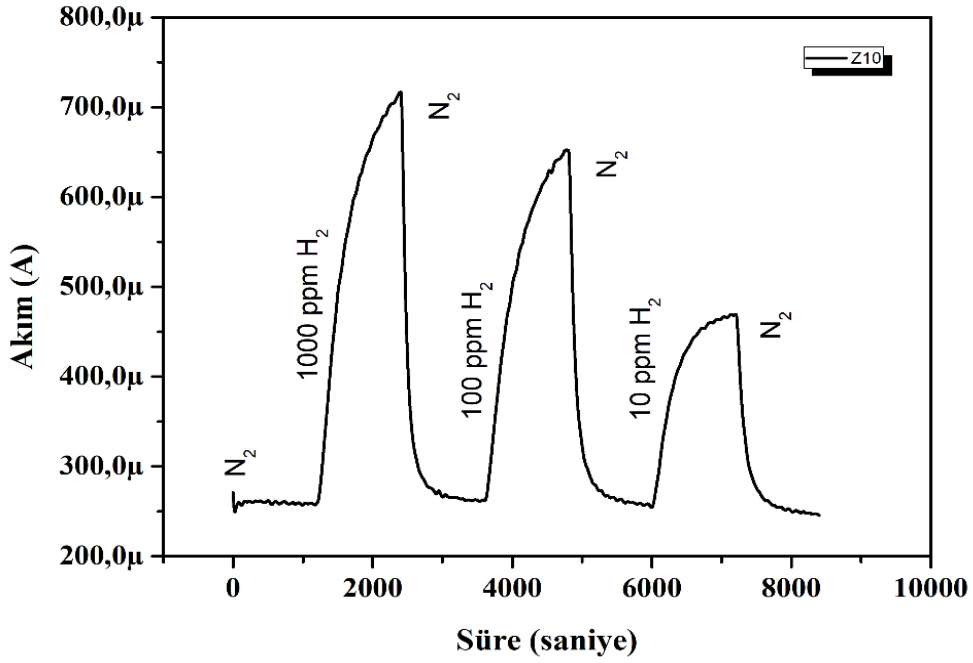
Sensörün bulunduğu ortama N_2 gazı ile seyreltilmiş 10 ppm H_2 gazı gönderildiğinde 700 μA akım gözlenirken gazın miktarı kademeli olarak 10 ve 100 katına çıkarıldıkça akımın zamanla azaldığı gözlenmiştir. Literatürde bir sensörün tepki hesaplamalarında farklı tanımlamalar mevcuttur. Bu tez çalışmasında 4.2 ile verilen denklem kullanılmıştır.

$$Sensör\ Tepkisi\ (S) = \frac{\Delta R}{R_h} = \frac{|R_{H2} - R_{N2}|}{R_{N2}} * 100\% \qquad 4.2$$

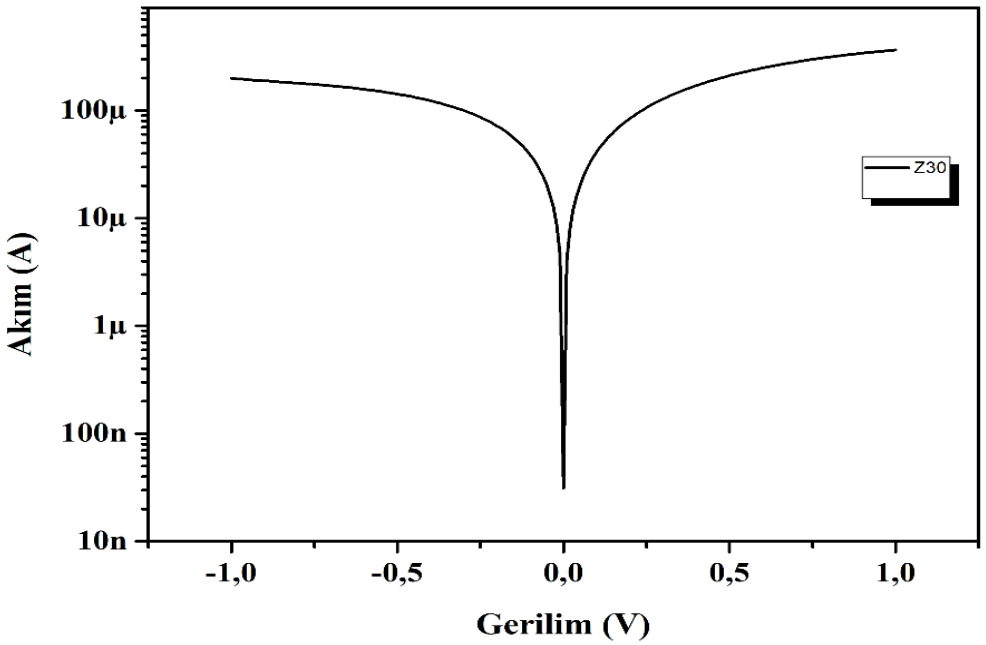
Denklemi ile tepki hesaplaması yapılmıştır (Patil ve ark.2011). Tepki süresi ve iyileştirme süreleri ise grafikteki veriler incelenip origin programı ile hesaplanmıştır. Burada R_g, hedef gaz bulunan atmosferdeki sensör malzemesinin direnci; R_h, referans atmosferde bulunan sensör malzemesinin direnci; ΔR direnç değişimi yani sensörün bulunduğu ortama hedef gazın verilmesiyle sensör malzemesinde meydana gelen direnç değişimidir.



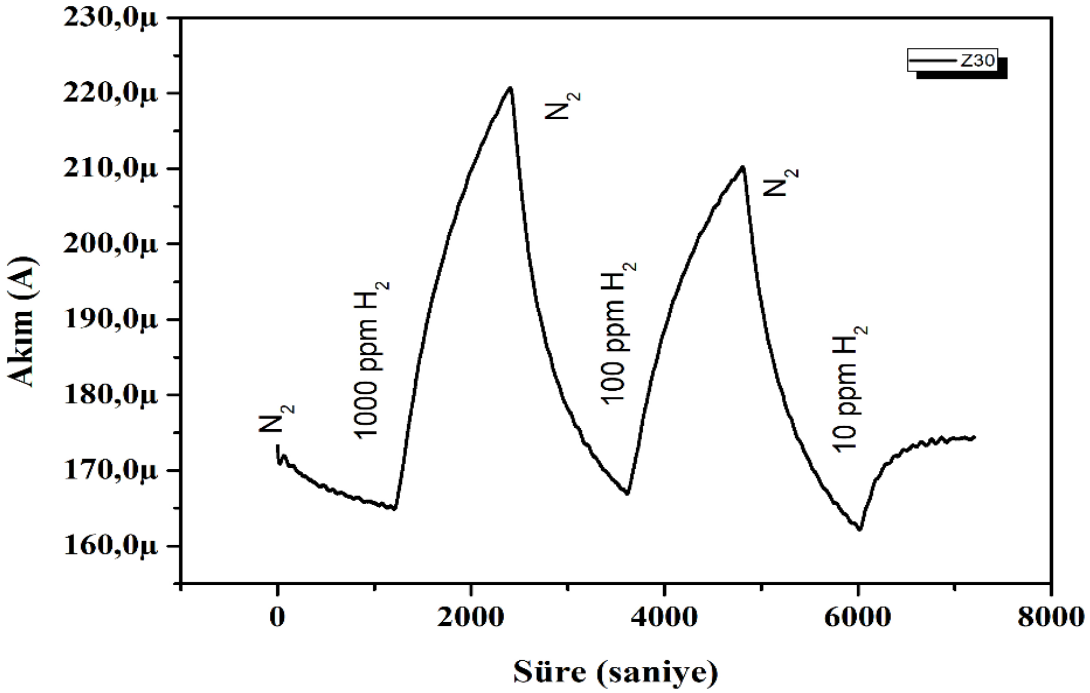
Şekil 4.15 0.02 M $AgNO_3$ aşındırıcı çözeltisinde 10 dakika süreyle bekletilen Si/ZnO numunesi için akım- gerilim (*I-V*) grafiği



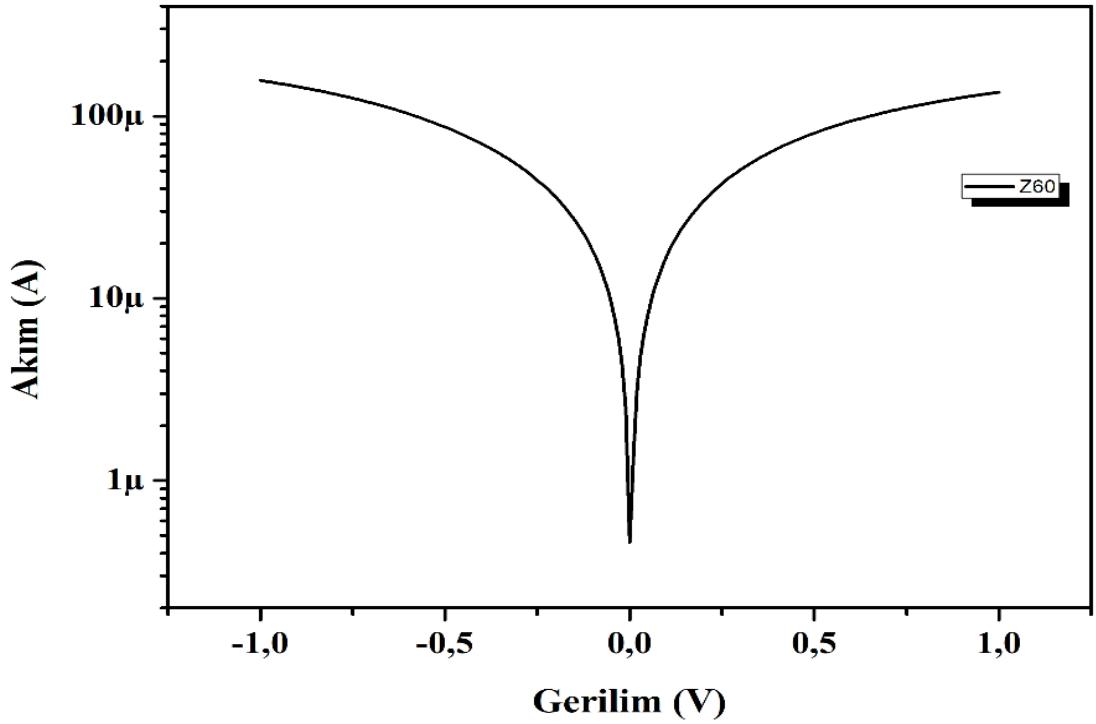
Şekil 4.16 0.02 M $AgNO_3$ aşındırıcı çözeltisinde 10 dakika süreyle bekletilen Si/ZnO numunesi için H_2 gazının varlığında akım zaman grafiği



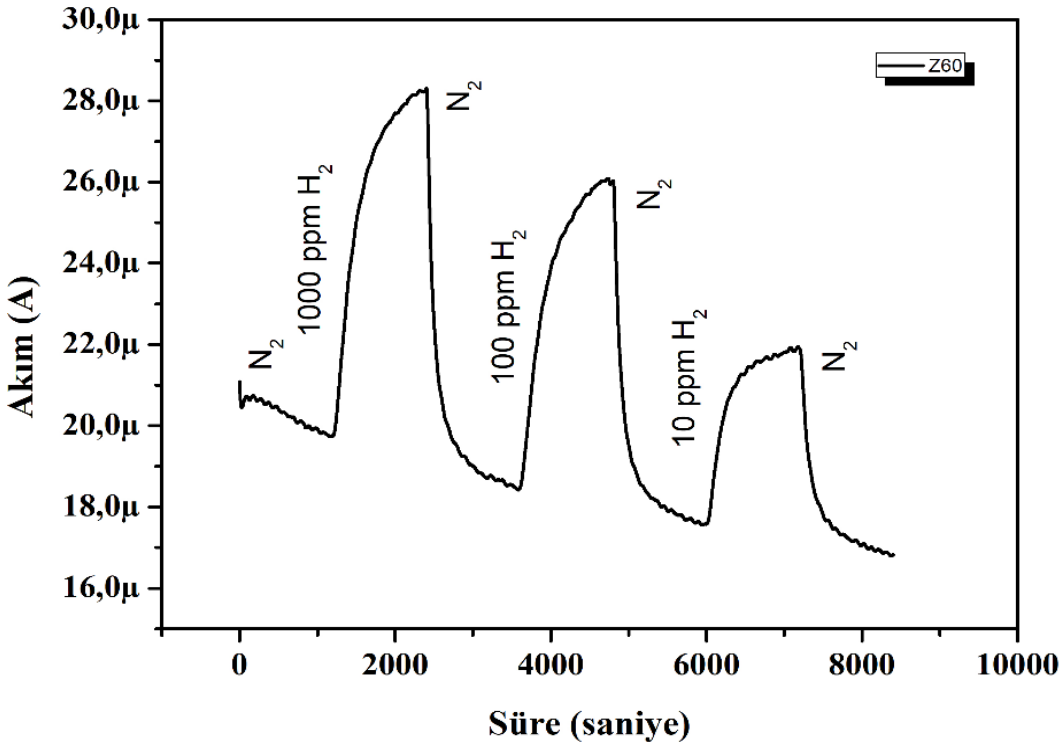
Şekil 4.17 0.02 M $AgNO_3$ aşındırıcı çözeltisinde 30 dakika süreyle bekletilen Si/ZnO numunesine ait akım-gerilim (*I-V*) grafiği



Şekil 4.18 0.02 M $AgNO_3$ aşındırıcı çözeltisinde 30 dakika süreyle bekletilen Si/ZnO numunesi için H_2 hedef gazı varlığında akım zaman grafiği.



Şekil 4.19 0.02 M $AgNO_3$ aşındırıcı çözeltisinde 60 dakika süreyle bekletilen Si/ZnO numunesine ait akım-gerilim (*I-V*) grafiği



Şekil 4.20 0.02 M $AgNO_3$ aşındırıcı çözeltisinde 60 dakika süreyle bekletilen Si/ZnO numunesi için H_2 hedef gazı varlığında akım zaman grafiği.

Aynı koşullarda hazırlanmış ancak aşındırıcı çözelti içinde 10 dakika bekletilen numune için akımın zamana bağlı değişim grafiği gaz sensörü ölçüm sistemi ile elde edilmiştir. Bu grafik sonucunda aynı hesaplamalar tekrar edilmiştir.

Numuneye ait elde edilen bu grafiğe göre omik davranış sergilediği gözlenmiştir. Numunenin gaza verdiği tepki 4.2 denklemi ve elde edilen akımın zamana karşı değişim grafiği kullanılarak hesaplanmıştır. Denklemde direnç değeri ile hesaplama yapılmaktadır. Ancak direnç değişimi yerine akım kullanılmıştır. Çünkü direncin değeri değiştikçe aynı oranda akım değişmektedir. Ölçümler alınırken sabit 0.1 V gerilim altında numuneye belirli konsantrasyonlarda gaz gönderilmekte ve elde edilen akım değerleri analiz edilmektedir. Akımın farklı değerlerde çıkması direnç değişiminin bir sonucudur.

Numunelere ait gaz sensörü özelliklerini incelenmesi 4.2 ile belirtilen denklem ve grafikte gazın verildiği andan itibaren pik oluşması için geçen süreler ve akımlar hesaplanarak gerçekleştirilmiştir. Çeşitli sürelerde 0.02M aşındırıcı çözelti içinde bekletilen numuneler için yapılan incelemeler çizelge 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7 ile gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 0.02 M $AgNO_3$ aşındırıcı çözeltisi içinde 5 dakika süreyle aşındırılan Si/ZnO numunesi için 10, 100 ve 1000 ppm konsantrasyonlarında seyreltilmiş H_2 gazı akışına bağlı olarak tepki yüzdesi, tepki süresi ve kendine gelme süresi.

Süre	**Gaz Konsantrasyonu**		
5 dakika	**1000 ppm**	**100 ppm**	**10 ppm**
Responce (%)	189	183	96
Responce Time (s)	837	883	326
Recovery Time	198	256	317

Çizelge 4.4 0.02 M $AgNO_3$ aşındırıcı çözeltisi içinde 10 dakika süreyle aşındırılan Si/ZnO numunesi için 10, 100, 1000 ppm konsantrasyonlarında seyreltilmiş H_2 gazı akışına bağlı olarak tepki yüzdesi, tepki süresi ve kendine gelme süresi.

Süre	**Gaz Konsantrasyonu**		
10 dakika	**1000 ppm**	**100 ppm**	**10 ppm**
Tepki (%)	176	148	84
Tepki Süresi (s)	830	375	642
Kendine Gelme Süresi	233	943	296

Çizelge 4.5 0.02 M $AgNO_3$ aşındırıcı çözeltisi içinde 30 dakika süreyle aşındırılan Si/ZnO numunesi için 10, 100 ve 1000 ppm konsantrasyonlarında seyreltilmiş H_2 gazı akışına bağlı olarak tepki yüzdesi, tepki süresi ve kendine gelme süresi.

Süre	**Gaz Konsantrasyonu**		
30 dakika	**1000 ppm**	**100 ppm**	**10 ppm**
Tepki (%)	43	41	24
Tepki Süresi (s)	677	689	512
Kendine Gelme Süresi (s)	199	225	463

Çizelge 4.6 0.02 M $AgNO_3$ Aşındırıcı çözeltisi içinde 60 dakika süreyle aşındırılan Si/ZnO numunesi için 10, 100 ve 1000 ppm konsantrasyonlarında seyreltilmiş H_2 gazı akışına bağlı olarak tepki yüzdesi, tepki süresi ve kendine gelme süresi.

Süre	**Gaz Konsantrasyonu**		
60 dakika	**1000 ppm**	**100 ppm**	**10 ppm**
Tepki (%)	235	94	30
Tepki Süresi (s)	40	300	600
Kendine Gelme Süresi	10	600	800

Çizelge 4.7 0.02 M $AgNO_3$ Aşındırıcı çözeltisi içinde 5, 10, 30 ve 60 dakika sürelerle aşındırılan Si/ZnO yapılarının 10, 100 ve 1000 ppm konsantrasyonlarında seyreltilmiş H_2 gazı akışına karşılık tepki yüzdesi, tepki ve kendine gelme sürelerinin karşılaştırılması

Parametreler	**Aşındırma Süresi (Dakika)**	**Gaz Akış Miktarı (ppm)**		
		1000 ppm	**100 ppm**	**10 ppm**
Tepki (%)	5	189	183	96
	10	176	148	84
	30	43	41	24
	60	235	94	30
Tepki Süresi (saniye)	5	837	883	326
	10	830	375	642
	30	677	689	512
	60	40	300	600
Kendine Gelme Süresi (saniye)	5	198	256	317
	10	233	943	296
	30	199	225	463
	60	10	600	800

Bu tez çalışmasında mimarinin gaz sensörü hassasiyetine olan etkisi belirlenmiştir. Yüzey alanının artması hassasiyetin artmasına dolayısıyla da daha düşük seviyelerde daha az miktarda gazın algılanmasına neden olmuştur. Gaz sensörlerine ilişkin önemli parametrelerden biri olan hassasiyete olan olumlu katkı incelenmiştir. Düz bir Si yapının herhangi bir gaza tepki vermediği bulgular sonucu belirlenmiştir. Aynı Si yapı üzerine MACE yöntemiyle elde edilen nanoteller sonucu H_2 gazına tepki gösterdiği belirlenmiştir.

Bu tez çalışması hassasiyet geliştirilmesi üzerine yoğunlaşılmıştır. Hassasiyet geliştirilmek istenirken mimari üzerine çalışma yapılmıştır. Yüzey alanını büyütmek üzere nano yapıların inşa edilmesi sağlanmıştır. Yüzey alanı büyük olan bir mimari ile düşük olan arasında karşılaştırma yapılması sağlanmıştır. Seçilen hedef gaza verilen tepkinin düz yüzeyde çok az olması ancak buna karşılık yüzey alanı büyük olan yüzeyde daha fazla tepki gözlenmesi gaz hassasiyetinde mimarinin önemli bir unsur olduğunu göstermiştir. İdeal bir gaz sensöründe hedef gazın etkileşimde bulunduğu sensör yüzey alanının büyük olması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Aynı koşullarda

üretilen aygıtlar için seçiciliği ön plana çıkaracak ve çeşitli gazları birbirinden ayıracak, her bir gaza farklı tepkiler verecek elektronik burun benzeri bir çalışma yapılabilir. Böylelikle hem hassasiyet hem de seçiciliği yüksek bir gaz sensörü üretilmiş olacaktır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Gaz Sensörü Ölçüm Sonuçlarının Yorumlanması

Bu tez çalışmasında p-tipi veya n-tipi Si alttaş RCA1 ve RCA2 temizlik işlemlerinin ardından Si nanoyapılar (nanoteller) elde etmek üzere metal yardımlı kimyasal aşındırma yöntemi (MACE) kullanılarak 0.02 M $AgNO_3$ +4.6 M HF içeren çözeltisi içinde 5, 10, 30 ve 60 dakika sürelerde bekletilmiştir. Değişken sürelerde bekletilmekteki amaç aşındırıcının süreye bağlı oluşturduğu nanotellerin uzunlukları ile süre arasındaki ilişkinin tespit edilmesiydi. Çünkü ideal morfolojinin kaç dakikalık süre ile elde edildiğinin belirlenmesi de tezin amaçları arasında yer almıştır. Si nanotellerin oluşturulmasının ardından Si nanoyapılar elde edilmesi işlemi tamamlanmıştır.

Elde edilen Si nanoyapıların ardından bu yapıların üzeri ALD ile ZnO kaplanmıştır. 200 devir kalınlığı 24 nm olan ZnO tabakası kaplanmış Si nanoteller elde edilmiştir. Artık teller Si nanotel değil Si/ZnO nanoteller şeklini almıştır. Yani artık yapı Si/ZnO yapılar şekline dönüşmüştür. ZnO kalınlığı sabit tutulmuştur çünkü bu tez çalışmasında sadece nanotellerin uzunluğuna bağlı çalışma yapılmıştır. ZnO kaplama kalınlığı arttırılınca farklı bir parametre daha devreye gireceğinden hesaplamalar değişecektir. Yüzeyin aktifliğini arttırmak için yapılan bu işlemin ardından gaz sensörü ölçümleri alınması için ZnO kaplanmış Si nanoyapıların üzerine termal buharlaştırma işlemi yardımıyla Al buharlaştırılmıştır. Al buharlaştırılması işlemi maske yardımı ile gerçekleştirilerek nokta kontaklar elde edilmiştir. Nokta kontaklar ile elde edilen yapının direnç değişimleri baz alınarak hedef gaza verdiği tepkiler belirlenmiştir.

Düz Si yüzeyi de yani herhangi bir aşındırıcıya daldırılmamış ve Nanoyapıların oluşturulmadığı yüzey ZnO ile kaplanmıştır. Bu yapıların gaz sensörü özellikleri incelenmiştir. Hedef gaz moleküllerine gösterdiği tepkiler akım- zaman grafiği ile elde edilmiştir. Bu grafiklerde incelenen sonuçlar nanoyapıların oluşturulduğu Si/ZnO yüzeylerin gaz sensörü özellikleriyle karşılaştırılmıştır. Mimarinin gaz sensörü performansına olan etkisi incelenmek istendiğinden düz yüzey ile Nanoyapılı ve yüzey alanı daha büyük olan yüzeylerin karşılaştırılması yapılmıştır.

Yapının gaz sensörü özellikleri belirlenirken yüzeye H_2 (Hidrojen gazı) hedef gaz olarak gönderilmiştir. Hedef gazın varlığında sensör olarak kullanılıp kullanılamayacağı belirlenmiştir. Ölçümler sonucunda düz bir Si/ZnO yüzeyi gaza karşı

çok zayıf tepkiler göstermekte ancak Si/ZnO nanotellerden oluşan yapının hedef gaz olan H_2 gazına karşı daha fazla tepki gösterdiği gözlenmiştir. Bu tez çalışmasının nihai hedefi nanoyapıların sensör özellikleri üzerine etkisi ve mimarinin gaz sensörüne olan katkısını incelemekti. Belirlenen amaç doğrultusunda düz yapılara kıyasla elde edilen yüzey alanı çok büyük olan yapılarda hedef gaza olan hassasiyet arttırılmıştır. Bu hassasiyet artışı akım-gerilim ve akım zaman grafiğindeki kamburların artışından anlaşılmıştır.

Bu tez çalışmasında Si alttaş üzerine oluşturulan nanotellerin üzeri ALD ile ZnO kaplanarak elde edilen yapının sensör özellikleri ve hassasiyet, tepki süresi ve kendine gelme süresi gibi parametreleri incelenmiştir. Aynı yapının üzerine ZnO yerine TiO_2 ALD kullanılarak da deneyler gerçekleştirildi. İlerleyen dönemlerde buna yönelik çalışmalar yapılacak ve gaz sensörü özellikleri incelenecektir. Ayrıca her iki yapının aynı hedef gaza karşı ölçülen parametreleri karşılaştırılabilecektir.

Farklı olarak bu tez çalışmasında deneylerin gerçekleştiği sıcaklık değerlerinden farklı sıcaklıklarda çalışmak, farklı aşındırma süreleri kullanmak, farklı metallerle kaplamak veya farklı hedef gazlarla çalışmak bu tez çalışmasında kullanılan yapının geliştirilmesi adına denenebilir. Ayrıca bu tez çalışmasında hassasiyet üzerine odaklanıldığı için bir gaz sensörünün diğer parametreleri üzerinde durulmamıştır. Gaz sensörünün tepki süresi, kendine gelme süresi, seçicilik gibi diğer parametrelerinin iyileştirilmesi üzerine farklı morfolojiler ve mimarilerin denemeleri de yapılabilir.

KAYNAKLAR

Alexiandre, M., Gerboles, M. Review of small commercial sensors for indicative monitoring of ambient gas. ***Chem***. Eng. Trans. 2012, 30, 169-174.

Baraton, M. I., M erhari, L. Influence of the particle size on the surface reactivity and gas sensing properties of SnO_2 nanopowders. ***Mater. Trans***. 2001, 42, 1616-1622.

Bochenkov, V., Sergeev, G. B. 2010. Sensitivity, Selectivity and Stability of Gas-Sensitive Metal –Oxide Nanostructures. ***American Scientific Publishers***, (3): 31-52. Russia.

Brattain, W. H., Bardeen, J. 1952. Surface properties of Germanium. Bell Syst. ***Tech***, (32): 1-41.

Cabot, A. , Arbiol, J., Morante, J.R., Weimar, U., Barsan, N., Gopel, W. Analysis of the noble metal catalyctic additivites introduced by impregnation of as obtained SnO_2 sol-gel nanocrystals for gas sensors. ***Sens. Actuators*** B Chem. 2000, 70, 87-100.

Carbone, L.; Cozzoli, P.D. Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms. ***Nano Today*** 2010, 5, 449-493.

Casalinuovo, I.; Pierro, D. Application of electronic noses for disase diagnosis and food spoilage detection. ***Sensors*** 2006, 6, 1428-1439.

Cederquist, A.; Gibbons, E.; Meitzler, A. Characterization of Zirconia and Titania Engine Exhaust Gas Sensors for Air/fuel Feedback Control Systems. ***SAE Tech***. Pap. 1976, doi:10.4271/760202.

Chartier, C., Bastide, S., Levy- Clement, C. 2008.Silicon Nanowires: Condition of Synthesis and Size Selection. ***Electrochimica Acta***. (53):5509.

Comini E., Baratto C., Fraglia G., Ferroni M., Vomiero A., Sberveglieri G. 2009. Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors:Preparation, characterization and application as chemical sensors. Prog. ***Mater. Science,*** (54): 1-67.

Comini, E.; Fraglia, G.; Sberveglieri, G. 2002.Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. ***Appl. Phys***. (81): 1896-1871.

Comini, E.; Metal oxide nano-crystals for gas sensing. ***Anal. Chem***. Acta 2006, 568, 28-40.

Çoban, Ö., Tekmen, S., Tüzemen, S. 2013.Detection of oxygen with electrochemically deposited ZnO thin films.***Sensors and Actuators.*** B(186): 781-788.

Gardner, J. W.; Guha, P.K.; Udrea, F.; Covington, J. A. CMOS interfacing for integrated gas sensors: A review. ***IEEE Sens***. J. 2010, 10, 1833-1848.

Gonzalez-Jimenez, J.; Monroy, J.G.; Blanco, J.L. The multi –chamber electronic nose- An improved olfaction sensors for mobile robotics. ***Sensors*** 2011, 11, 6145-6164.

Gopel, W.; Schierbaum, K.1995. SnO_2 sensors: Current status and future prospects. ***Sens. Actuators*** B Chem. (26/27): 1-12.

Gründler, P. 2007.Characteristics of Chemical Sensors. Edit. Hardcover. Chemical Sensors and Introduction for Scientists and Engineers. Springer, 274. Berlin.

Gu, H., Wang, Z., Hu, Y.2012.Hydrogen Gas Sensors Based on Semiconductor Oxide Nanostructures. ***Sensors.*** (12):5517-5550

Gurlo, A., Barsan, N., Weimar, U.2006. Gas sensors based on semiconductiong metal oxides..In Metal oxides:Chemistry and Applications; Fierro, J.L.G., Editörler., CRC Press: Boca Raton, FL, USA. 683.

Heiland,G. 1954. Zum einfluss von wassestoff auf die elektrische leitfahigheit von ZnO-kristallen***. Z physics***, (138): 459-464

Holt , C. T.; Azad, A. –M; Swartz, S.L.; Rao, R.R.; Dutta, P.K. 2002. Carbon monoxide sensor for PEM fuel cell systems. ***Sens. Actuators B Chem***., (87): 414-420.

Huang, X. –J.; Choi, Y. –K. 2007. Chemical sensors based on nanostructured materials. ***Sens. Actuators B Chem***. (122): 659-671.

Hulanicki, A., Glab, S. and Ingman, F.1991. Chemical Sensors Definitions and Classification. ***Pure &Appl. Chemistry***. (63): 1247-1250.

Jiang, T. ; Wang, Z.; Li, Z.; Wang, W.; Xu, X.; Liu, X.; Wang, J.; Wang, C. Synergic effect within n-type inorganic, p-type organic nano-hybrids in gas sensors. J. ***Mater. Chem***. C 2013, 1, 3017-3025.

Kong, J.; Franklin, N.R.; Zhou, C.; Chapline, M.G.; Peng, S.; Cho, K.; Dai, H. Nanotube molecular wires as chemical sensors. ***Science*** 2000, 287, 622-625.

Korotcenkov, G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: State of the art and approaches. ***Sensor and Actuators*** B Chem. 2005, 107, 209-232.

Law, M.; Kind, H.; Messer, B.; Kim, F.; Yang, P.D.Photochemical sensing of NO_2 with SnO_2 nanoribbon nanosensors at room temperature. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2405-2408.

Leblanc, E.; Perier-Camby, L.; Thomas, G.; Gibert, R.; Primet, M.; Gelin, P.NO_x adsorption onto dehydroxylated or hydroxylated tin dioxide surface. Application to SnO_2 based sensors. ***Sens. Actuators*** B Chem 2000, 62, 67-72.

Lee, J.-H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview. Sens. Actuators B Chem. 2009, 140, 319-336.

Lu, J. G.; Chang, P.; Fan, Z. Quasi-one dimensional metal oxide materials- Synthesis, properties and applications. ***Mater. Sci***. Eng. R 2006, 52, 49-91.

Lu, G.; Ocala, L. E.; Chen, J. Room- temperature gas sensing based on electron transfer between discrete tin oxide nanocrystals and multiwalled carbon nanotubes. ***Adv. Mater***. 2009, 21, 1-5.

Mahmood, M. R., Soga, T., Mamat, M. H., Khusaimi, Z., Nor, A. M. A Review on Zinc oxide nanostructures: Doping and gas sensing. ***Adv. Mater***. Res. 2013, 667,329-332.

Marichy, C.; Pinna, N. Carbon- nanostructures coated/decorated by atomic layer deposition: Growth and applications. Coord. ***Chem***. Rev. 2013, 257, 3232-3253.

Meixner, H., Lampe, U.Metal Oxide Sensors.***Sens.Actuators***. 1996, B 33,198.

Morrison, R. S. Semiconductor gas sensors. ***Sens. Actuators*** 1982, 2, 329-341.

Moulson, A. J ve Herbert, J.M. 1990. Electroceramics. Kluwer Academic Publisher, 163-170, Londra, İngiltere

Neri, G.Grimes, C.A., Dickey, E.C., Pishko, M.V., 2006. Encyclopedia of Sensors. American Scientific Publishers, ; (6): 1,Valencia, CA,USA.

Nishizawa, J., Abe, H., Kurabayashi, T. 1985. Solid state science and Technology. J. ***Electrochem***. Soc., (192): 1197-1200.

Nylander, C., Armgarth, M., Lundstrom, L. An ammonia detector based on a conducting polymer. ***Anal. Chem***. Symp. Ser. 1983, 17, 203-207.

Ogawa, H., Nishikawa, M., Abe, A. Hall measurement studies and an electrical conduction model of Tin oxide ultrafine particle films. J. ***Appl. Phys***. 1982, 53, 4448-4455.

Oletic, D.; Bilas, V. Empowering smartphone users with sensor node fora ir quality measurement. J. Phys. Conf. Ser. 2013, 450, 012028.

Ortiz, R. 2002. Nitrogen management in irrigated spring wheat. FAO Plant Production and Protection Series, (30): 478-496, Roma, Italya.

Patil, L.A, Bari A.R., Shinde, M.D., Deo, V.V. ve Amalnerkar, D.P. 2011. Synthesis of ZnO nanocrystalline powder from ultrasonic atomization technique, characterization and its application in gas sensing, IEEE Sensors journal, (11):939-946.

Pemg, S.; Cho, K. Ab initio study of doped carbon nanotubes sensors. ***Nano Lett***. 2003, 3, 513-517.

Pijolat, C.; Pupier, C.; Sauvan, M.; Tournier, G.; Lalauze, R.Gas detection for automotive pollution control. **Sens. Actuators** B Chem. 1999, 59, 195-202.

Ramamoorthy, R., Dutta, P.K., Akbar, S.A. Oxygen Sensors: Materials, metods, designs and applications. J. ***Material Science***. 2003, 38, 4271-4282.

Righettoni, M.; Amman, A.; Pratsinis, S. E. Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemo-resistive gas sensors. ***Mater. Today*** 2014. Doi:10.1016/j.mattod.2014.08.017.

Rothchild, A., Komem, Y. Metal oxide gas sensors with nanosized grains. J. ***Electroceram***. 2004, 13, 697- 701.

Schedin, F.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Hill, E.W.; Blake, P.; Katsnelson, M.I.;Novoselov, K.S.Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. ***Nat. Mater***. 2007, 6, 652-655.

Seiyama, T., Kato A., Fujishi K. ve Nagatani, M. 1962. A new detector for gaseous Components using semiconductive thin films. ***Analytical Chemistry***, (34): 1502-1503.

Sin, M. L. Y.; Chow, G.C.T.; Wong, G.M.K.; Li, W.J.; Leong, P.H.W.; Wong, K.W.Ultralow-power alcohol vapor sensors using chemically functionalized multiwalled carbon nanotubes. IEEE Trans. ***Nanotechnol*** . 2007, 6, 571-577.

Sun, Y. -F.; Liu, S. -B.; Meng, F.- L.; Liu, J., -Y.;Jin, Z.; Kong, L. -T.; Liu, J., -H. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties A review. ***Sensors*** 2012, 12, 2610-2631.

Suntola, T. , Antson, J.,1977.International Patent, FIN 52359, US 4 058430.

Taguchi, N. 1971. Gas Detecting Devices. U.S Patent 3, 631, 436,

Tricoli, A., Righettoni,M., Prastsinis, S. E. Minimal cross-sensitivity to humidity during ethanol detection by SnO_2-TiO_2 solidsolutions. ***Nanotechnology*** 2009, 20, 315502.

Wang, C., Zhou, G., Li, J., Yan, B., Duan, W. 2008. Hydrogen-induced metallization of Zinc Oxide $(2\bar{1}\bar{1}0)$ surface and nanowires: The effect of curvature. ***Phys***. Rev B (77): 245303.

Wei, B. –Y.; Hsu, M. –C.; Su, P. –G.; Lin, H. –M.; Wu, R. –J.; Lai, H. –J. A novel SnO_2 gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature. ***Sens. Actuators*** B Chem. 2004, 101, 81-89.

Willinger, M.G.; Neri, G.; Rauwel, E.; Bonavita, A.; Micali, G.; Pinna, N. Vanadium oxide sensing layer grown on carbon nanotubes by a new atomic layer deposition process. ***Nano Lett***. 2008 8, 4201-4204.

Wilson, A. D,; Baietto, M. Applications and advances inin electronic-nose technologies. ***Sensors*** 2009, 9, 5099-5148.

Wolkenstein, F.F. Effect of ionizing radiation on the adsorptive and catalytic properties of semiconductors. Discuss. ***Faraday Soc.*** 1961, 31, 209-218.

Xu, H., Fan, W., Rosa, A.L., Zhang, R.Q., Frauenheim, T. 2009. Hydrogen and oxygen adsorption on ZnO nanowires: A first-principle study. ***Phys. Rev***. B(79):073402.

Yamazoe, N., Miura, N.1992.Development of gas sensors. Editör Yamauchi, S. Chemical Sensors Technology. Japonya, 239, Tokorozawa.

Yamazoe, N., Shimanoe, K. 2009. Receptor function and response of semiconductor gas sensor. ***J. Sens***. 875704

Yamazoe, N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. ***Sens Actuators*** B Chem. 1991, 5, 7-19.

Yamazoe, N.; Shimanoe, K. Theory of power laws for semiconductor gas sensors**. *Sens. Actuators*** B Chem. 2008, 128, 566- 573.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad-Soyad :Nilüfer USLU UZUN

Doğum yeri-yılı : Diyarbakır - 26.08.1986

Medeni Durumu : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise: Ziya Gökalp Lisesi (2000-2003)

Lisans: Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi (2004-2009)

Yüksek Lisans: Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2009-2011)

Doktora: Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2011 -2017)

İş Bilgileri

Milli Eğitim Bakanlığına Bağlı çeşitli okullarda kadrolu fizik öğretmeni (2009 -

Yayınlar, Projeler ve Bilimsel Çalışmalar

DÜBAP 10-FF-34 nolu proje (Araştırmacı)

DÜBAP ZGEF.15.008 nolu proje (Araştırmacı)

Tübitak 716B026 Nolu proje (Yürütücü)

Tübitak 217B807 Nolu proje (Yürütücü)

Tübitak A18B456 Nolu Proje (Yürütücü)

N.Uslu Uzun, M. F.Genisel, Y.S. Ocak IPCAP(INTERNATİONAL PHYSİCS CONFERENCE AT THE ANATOLİAN PEAK) 2016 Silicon nanowire-Copper(II) Phthalocyanine Heterojunctions (02_PP93)

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Nilüfer USLU UZUN
ÖĞRENCİ NO	11802501
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2017-2018
YARIYIL	☒ Güz ☐ Bahar
ANABİLİM DALI	FİZİK
PROGRAM	DOKTORA
TEZ KONUSU	SİLİSYUM NANOYAPI TABANLI GAZ SENSÖRÜ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	150
BENZERLİK ORANI	% 6
RAPORLAMA TARİHİ	17/01/ 2018

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 150 sayfalık kısmına ilişkin, 17/01/2018 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 6 'dır.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☐ Kabul/Onay sayfaları hariç,
- ☐ Kaynakça hariç
- ☐ Alıntılar hariç/dâhil
- ☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esaslarını inceledim ve bu Uygulama Esaslarında belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Nilüfer USLU UZUN

17/01/ 2018
Doç.Dr. Yusuf Selim OCAK
Tez Danışmanı

17/01/2018
Prof. Dr. Hadice BUDAK GÜMGÜM
Anabilim Dalı Başkanı