



**METAL KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE
SENSÖR UYGULAMALARI**

Buse CÖMERT SERTEL

**DOKTORA TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2020

Buse CÖMERT SERTEL tarafından hazırlanan “METAL KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE SENSÖR UYGULAMALARI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Abdullah CEYLAN

Fizik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Adem TATAROĞLU

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Hakan ATEŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ

Elektrik ve Enerji Ana Bilim Dalı, Ahi Evran Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 28/07/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu çalışmanın Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

.....
Buse CÖMERT SERTEL
28/07/2020

METAL KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE SENSÖR UYGULAMALARI

(Doktora Tezi)

Buse CÖMERT SERTEL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2020

ÖZET

Bu tez çalışmasında, TiO₂ ince filmlerin üretilmesi ve geliştirilebilirliği ile sensör algılama performansının artırılması hedeflenmiştir. Bu kapsamda propan gazını tespit etme yeteneğine sahip gaz sensörü geliştirmek amacı ile aktif katman olarak tasarlanan katkılı TiO₂ ince filmlerinin üretimi ve optimize çalışmaları eş-püskürtme sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Mg katkılı TiO₂ ince filmleri n-Si ve cam alttaşlar üzerine eş-püskürtme tekniği ile farklı iki hedef malzeme eş zamanlı kullanılarak elde edildi. Bu teknikle farklı alttaş sıcaklıklarına sahip Mg:TiO₂ ince filmleri n-Si ve cam alttaşlar üzerine kaplandı. Tez kapsamında elde edilen Mg katkılı TiO₂ ince filmlere yapılan yoğun Ar-Ge çalışmalarının yanı sıra eş-püskürtme yöntemi ile farklı konsantrasyonlarda Cr katkılama yapılarak Cr:TiO₂ ince film kaplamaları da başarıyla gerçekleştirildi. Üretilen Mg:TiO₂ ve Cr:TiO₂ ince filmlerinin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri araştırıldı. Gaz sensörleri, 5x5 mm²'lik aktif alana sahip olacak şekilde inter dijital elektrot tasarımıyla üretildi. Kristal kalitesi yüksek ve düzgün morfolojiye sahip Mg:TiO₂ ve Cr:TiO₂ ince filmleri inter dijital elektrotlar üzerine kaplanarak gaz sensörü prototipleri elde edildi. Tez çalışmasının son aşaması olarak, yüksek duyarlılığa sahip gaz sensörleri için gaz tepkisi, hassasiyet, tepki ve iyileşme süresi gibi önemli sensör parametreleri tartışıldı. Araştırmalar sonucunda, gaz sensörü aktif katmanı olarak geliştirilen Mg ve Cr katkılı TiO₂ ince filmlerinin gaz sensörü üretmek için potansiyel bir aday olduğu kanıtlandı. Ayrıca bu tezin, ince film teknolojisine dayalı gaz sensörü geliştirilmesinde, aygıt üretim süreçlerinin optimizasyonu ve gaz sensörü tasarım başarısı ile ülkemiz adına öncü nitelikte olduğu düşünülmektedir.

Bilim Kodu : 20227
Anahtar Kelimeler : TiO₂, katkılama, ince film, eş-püskürtme sistemi, gaz sensör
Sayfa Adedi : 99
Danışman : Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK

DEVELOPMENT OF METAL DOPED TiO₂ THIN FILMS AND SENSOR APPLICATIONS

(Ph. D. Thesis)

Buse CÖMERT SERTEL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2020

ABSTRACT

In this thesis, it is aimed to increase the sensor detection performance with the production and developability of TiO₂ thin films. In this context, deposition and optimization of doped TiO₂ thin films designed as an active layer, in order to develop a gas sensor against propane gas, were carried out using a co-sputtering system. Mg doped TiO₂ thin films were obtained by using two different target materials simultaneously with the co-sputtering technique on n-Si and glass substrates. With this technique, Mg:TiO₂ thin films with different substrate temperatures were deposited on n-Si and glass substrates. In addition to hard R&D studies on TiO₂ thin films with Mg dopants obtained as part of the thesis, Cr: TiO₂ thin film coatings were successfully performed by doping Cr metals in different concentrations by co-sputtering technique. The structural, morphological and optical properties of the deposited Mg:TiO₂ and Cr:TiO₂ thin films were investigated in detail. Gas sensors were produced with an interdigital electrode design to have an active area of 5x5 mm². Gas sensor prototypes were obtained using Mg:TiO₂ and Cr:TiO₂ thin films with high crystal quality and smooth morphology on interdigital electrodes. As the final stage of the thesis study, important sensor parameters such as gas response, sensitivity, response and recovery time for high sensitivity gas sensors were discussed. As a result of the studies, Mg and Cr doped TiO₂ thin films developed as the gas sensor active layer proved to be a potential candidate for producing gas sensor. In addition, this thesis is thought to be a pioneer in the development of the gas sensor based on thin film technology with the optimization of device manufacturing processes and the success of gas sensor design.

Science Code : 20227

Key Words : TiO₂, doping, thin film, co-sputtering system, gas sensor

Page Number : 99

Supervisor : Prof. Dr. Suleyman OZCELIK

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, her türlü desteğiyle beni yönlendiren, her anımda varlığını hissettiğim, engin bilgilerinden faydalandığım Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürü değerli danışman hocam Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK’e,

Çalışmalarım esnasında yardımlarıyla beni destekleyen, her zaman yanımda olan ve birlikte güzel işlere imza attığımız Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezindeki değerli hocalarım ve çalışma arkadaşlarımdan her birine,

Öğrenim hayatım boyunca desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yanımda gücüm kuvvetim olan canım aileme,

Tüm destek, emek ve sevgileri için şükran dolusu teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez 2011K120290 no’lu “Fotonik Araştırma Merkezi” isimli ve 2016K121220 no’lu “Fotonik Uygulama ve Araştırma Altyapısının Geliştirilmesi” isimli T.C. Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı projeleri ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. YARIİLETKENLER.....	5
2.1. Temel Kavramlar	5
2.2. Katkısız (Asal) Yarıiletkenler	6
2.3. Katkılı Yarıiletkenler	7
2.4. Metal Oksit Yarıiletkenler.....	9
3. GAZ SENSÖRLERİ.....	11
3.1. Temel Kavramlar	11
3.1.1. Gazların elektronik yapısı	14
3.1.2. Gaz tutma ve bırakma mekanizması	15
3.2. Yarıiletken Metal Oksit Gaz Sensörleri	15
3.2.1. Direnç tipi metal oksit gaz sensörleri.....	17
3.2.2. Schottky tipi metal oksit gaz sensörleri	18
3.2.3. Aynı eklemli metal oksit gaz sensörleri	18
3.2.4. Farklı eklemli metal oksit gaz sensörleri.....	19

	Sayfa
3.2.5. Karışık yapılı metal oksit gaz sensörleri	19
3.2.6. MEMS gaz sensörleri	19
3.3. Gaz Sensör Karakteristiği	20
3.3.1. Sıcaklığın etkisi	22
3.3.2. Katkılamanın etkisi	23
3.3.3. Algılayıcı katmanın etkisi	24
3.3.4. Gaz konsantrasyonunun etkisi	25
3.3.5. Tanecik boyutunun etkisi	25
4. TİTANYUM DİOKSİT (TiO ₂)	27
4.1. Kristalografik Özellikleri	27
4.2. Elektronik Özellikleri	29
4.3. Optik Özellikleri	29
4.4. Katkılama	30
4.5. Uygulama Alanları	31
4.5.1. Fotovoltaik uygulamaları	31
4.5.2. Fotokataliz uygulamaları	32
4.5.3. Gaz sensörü uygulamaları	32
5. İNCE FİLM ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ	33
5.1. İnce Film Teknolojisi	33
5.2. Magnetron Püskürtme Sistemi	34
5.3. Eş-Püskürtme Sistemi	36
5.4. Fabrikasyon Sistemleri	38
5.4.1. Dönel kaplama sistemi	38
5.4.2. Maske hizalama sistemi	39

	Sayfa
5.5. Katkılı TiO ₂ İnce Film Karakterizasyonu	40
5.5.1. İkincil iyon kütle spektrometresi (SIMS).....	40
5.5.2. X-ışını fotolektron spektroskopisi (XPS).....	42
5.5.3. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)	44
5.5.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	46
5.5.5. Morötesi-görünür bölge (UV-Vis) spektrometresi.....	47
5.5.6. Gaz sensör test sistemi	49
6. KATKILI TiO ₂ İNCE FİMLERİN GELİŞTİRİLMESİ	51
6.1. Alttaş Hazırlama ve Temizleme Prosedürü.....	51
6.2. İnce Filmlerin Üretimi.....	51
6.2.1. Mg:TiO ₂ ince filmlerin eş-püskürtme tekniği ile üretimi	52
6.2.2. Cr:TiO ₂ ince filmlerin eş-püskürtme tekniği ile üretimi	53
7. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	55
7.1. Mg:TiO ₂ İnce Film Karakterizasyonları	55
7.1.1. Yapısal analizler	55
7.1.2. Morfolojik analizler	59
7.1.3. Optik analizler	61
7.2. Cr:TiO ₂ İnce Film Karakterizasyonları	63
7.2.1. Yapısal analizler	63
7.2.2. Morfolojik analizler	68
7.3.3. Optik analizler	70
8. GAZ SENSÖR FABRİKASYONLARI.....	73
8.1. Maske Tasarımı	73
8.2. Litografik Süreçler.....	74

	Sayfa
9. TiO ₂ TABANLI GAZ SENSÖRÜ KARAKTERİZASYONLARI.....	77
10. SONUÇ VE ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	96

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Gaz sensör uygulamalarında kullanılan bazı metal oksitlerin özellikleri...	13
Çizelge 4.1. TiO_2 'nin oda sıcaklığındaki fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	28
Çizelge 4.2. Çalışmada yer alan elementlerin karakteristik özellikleri	30
Çizelge 6.1. Mg katkılı TiO_2 ince filmlerin kaplama parametreleri	52
Çizelge 6.2. İnce filmlerin kaplama parametreleri.....	53
Çizelge 6.3. Cr katkılı TiO_2 ince filmlerin kaplama parametreleri.....	53
Çizelge 7.1. İnce filmlerin morfolojik parametreleri	59
Çizelge 7.2. Cr: TiO_2 filmlerin hesaplanan yasak enerji bant aralığı değerleri	72
Çizelge 8.1. İnterdijital Pt elektrotların kaplama parametreleri.....	76

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Katkısız yarıiletkenin enerji bant diyagramı	6
Şekil 2.2. n-tipi yarıiletkenin enerji bant diyagramı.....	7
Şekil 2.3. p-tipi yarıiletkenin enerji bant diyagramı [31]	8
Şekil 3.1. Basit bir gaz sensör aygıtı	14
Şekil 3.2. Gaz sensör şeması [4].....	17
Şekil 3.3. Gaz sensörü tepki modeli	21
Şekil 3.4. Sensör aktif katmanı üzerindeki katkılama mekanizması [76,77]	23
Şekil 3.5. Elektron transfer modeli, a) Çift Schottky bariyer b) Tünelleme	24
Şekil 4.1. TiO ₂ fazlar arası geçiş sıcaklığı	27
Şekil 4.2. TiO ₂ kristal yapısı, a) Anataz b) Rutil c) Brokit	28
Şekil 5.1. Eş-Püskürtme Sistemi şematik gösterimi.....	36
Şekil 5.2. SIMS karakterizasyon şeması	42
Şekil 5.3. XPS karakterizasyon şeması	44
Şekil 5.4. EDS karakterizasyon şeması	45
Şekil 5.5. AFM sistemi çalışma prensibi.....	47
Şekil 5.6. UV-Vis sistemi çalışma prensibi.....	48
Şekil 5.7. Gaz sensör test sistemi şeması [106].....	50
Şekil 7.1. Mg katkılı ve katkısız TiO ₂ ince filmlerin SIMS analizi	56
Şekil 7.2. Mg katkılı ve katkısız TiO ₂ ince filmlerin XPS analizleri	57
Şekil 7.3. Mg katkılı TiO ₂ ince filmlerin EDS analizleri	58
Şekil 7.4. Mg katkılı ve katkısız TiO ₂ ince filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri.....	60
Şekil 7.5. Mg katkılı ve katkısız TiO ₂ ince filmlerin geçirgenlik spektrumları	62

Şekil	Sayfa
Şekil 7.6. Mg katkılı ve katkısız TiO ₂ ince filmlerin Tauc eğrileri.....	62
Şekil 7.7. Cr katkılı TiO ₂ ince filmlerin SIMS analizleri.....	64
Şekil 7.8. Cr katkılı TiO ₂ ince filmlerin XPS analizleri.....	65
Şekil 7.9. 5 W ve 10 W Cr katkılı TiO ₂ ince filmlerin EDS analizleri	66
Şekil 7.10. 15 W ve 20 W Cr katkılı TiO ₂ ince filmlerin EDS analizleri	67
Şekil 7.11. Cr katkılı TiO ₂ ince filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri.....	68
Şekil 7.12. Tavlama sonrası Cr:TiO ₂ filmlerin AFM görüntüleri	69
Şekil 7.13. Cr katkılı TiO ₂ ince filmlerin geçirgenlik spektrumları.....	71
Şekil 7.14. Cr katkılı TiO ₂ ince filmlerin Tauc eğrileri.....	71
Şekil 7.15. Tavlama sonrası Cr katkılı TiO ₂ ince filmlerin Tauc eğrileri	72
Şekil 8.1. Tasarlanan 5x5 mm ² 'lik 50 µm çizgi genişliğine sahip fotomaske çizimi	73
Şekil 8.2. TiO ₂ tabanlı gaz sensörü fabrikasyon süreçleri.....	75
Şekil 9.1. Üretilen Mg:TiO ₂ gaz sensörlerinin propan gazına duyarlılıkları.....	79
Şekil 9.2. 250, 500 ve 1000 ppm gaz konsantrasyonlarında sensörlerin duyarlılıkları.....	80
Şekil 9.3. Mg:TiO ₂ gaz sensörlerinin kalibrasyon eğrileri	80
Şekil 9.4. Üretilen Cr:TiO ₂ gaz sensörlerinin propan gazına duyarlılıkları	81
Şekil 9.5. Farklı gaz konsantrasyonlarında Cr:TiO ₂ sensörlerin duyarlılıkları	82
Şekil 9.6. Farklı gaz konsantrasyonlarında Cr:TiO ₂ sensörlerin kalibrasyon eğrileri	82

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. BesTec-Püskürtme Sistemi.....	35
Resim 5.2. Nanovak NVTS-500 Eş-Püskürtme Sistemi.....	37
Resim 5.3. SUSS Micro Tech-MJB4-Maske Hizalama Sistemi.....	39
Resim 5.5. Hiden-SIMS Sistemi.....	41
Resim 5.4. Omicron-XPS Sistemi	43
Resim 5.7. Quanta 400F Field Emission-SEM Sistemi.....	45
Resim 5.8. NanoMagnetics-AFM Sistemi	46
Resim 5.9. Perkin Elmer Lambda 2S-UV-Vis Spektrometresi.....	48
Resim 5.10. Test sistemine yerleştirilen gaz sensörü	49
Resim 5.11. Gaz Sensör Test Sistemi	50
Resim 8.1. Üretilen 5x5 mm ² 'lik aktif alanlı fotomaske.....	73
Resim 8.2. (a) Üretilen prototip (b) kontakları alınan gaz sensörü.....	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
Au	Altın
Al	Alüminyum
Ar	Argon
As	Arsenik
α	Soğurma katsayısı
Å	Angstrom
Al₂O₃	Alümina
B	Bor
Bi	Bizmut
CH₄	Metan
C₃H₈	Propan
CO	Karbon monoksit
CuO	Bakır (II) oksit
Cr	Krom
E_A	Akseptör atomu enerji seviyesi
E_D	Donör atomu enerji seviyesi
E_F	Fermi enerjisi
E_g	Yasak enerji aralığı
e⁻	Elektron
eV	Elektron volt
F	Flor
Fe	Demir
Ga	Galyum
Ga₂O₃	Galyum (III) oksit
Ge	Germanyum
GaP	Galyum fosfat
h⁺	Boşluk

Simgeler	Açıklamalar
H₂	Hidrojen
H₂S	Hidrojen sülfür
In	İndiyum
In₂O₃	İndiyum (III) oksit
ITO	Kalay oksit
k.b.	Keyfi birim
Li	Lityum
Mg	Magnezyum
MgO	Magnezyum oksit
Mn	Mangan
MO	Metal oksit
N	Azot
NO₂	Azot dioksit
N₂O	Azot protoksit
NH₃	Amonyak
NiO	Nikel oksit
nm	Nanometre
O₂	Oksijen
P	Fosfor
Pd	Paladyum
Pt	Platin
R	Direnç
Rh	Rodyum
Si	Silisyum
SiO₂	Silisyum dioksit
SnO₂	Kalay dioksit
TiO	Titanyum (II) oksit
TiO₂	Titanyum dioksit
Ti₂O₃	Titanyum (III) oksit
V	Voltaj
WO₃	Tungsten trioksit
ZnO	Çinko oksit

Kısaltmalar**Açıklamalar****AFM**

Atomik kuvvet mikroskobu

CMOS

Bütünleyici metal oksit yarıiletken

CVD

Kimyasal buhar birikimi

DC

Doğru akım

EDS

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi

FET

Alan etkili transistör

IR

Kızılötesi

I-V

Akım-voltaj

MEMS

Mikro elektromekanik sistem

MIM

Metal yalıtkan metal

MIS

Metal yalıtkan yarıiletken

MSM

Metal yarıiletken metal

PV

Fotovoltaik

PVD

Fiziksel buhar birikimi

RF

Radyo frekansı

S

Sensör tepkisi

SIMS

İkinci iyon kütle spektrometresi

UV

Ultraviyole

VIS

Görünür

XPS

X-ışını fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Son yıllarda yarıiletken teknolojisinde yapılan çalışmaların kayda değer bir kısmı, yeryüzünde insanoğlunun maruz kaldığı gazların büyük çoğunluğuna karşı yüksek duyarlılık, seçicilik ve tepkiye sahip aynı zamanda kolay taşınabilir gaz algılama cihazları geliştirilmesine yöneliktir. Yarıiletken metal oksit malzemeleri temel alan gaz sensörleri, üzerinde en fazla araştırma ve geliştirme faaliyeti yürütülen sensör gruplarından bir tanesidir. Üretimlerindeki düşük maliyet ve esneklik, kullanımlarının basitliği, çok sayıda gaz türünün tespit edilebilirliği ve uygulama alanlarının fazla olmasından dolayı bilim insanlarının dikkatini çekmektedir. Bu alandaki en önemli adımlar, Heiland'in metal oksit-gaz reaksiyonu etkileri üzerine bulguları, Bielanski ve ark. [1] ile Seiyama ve diğ. [2]'nin çalışmaları ve Taguchi'nin metal oksit yarıiletken sensörlerini endüstriyel bir ürüne getirmesiyle atıldı (Taguchi-tipi sensörler [3]). Taguchi, elektrotlara monte edilmiş alümina (Al_2O_3) seramik tüp ve içinden geçen ısıtıcı bobin kullanarak metal oksit yarıiletken gaz sensörlerini piyasaya sürdü. Bu buluşu ile 1969 yılından bugüne dünyanın en büyük yarıiletken gaz sensörü üreticisi Figaro firmasını kurdu [4-7]. Günümüze kadar uzanan metal oksit tabanlı gaz sensörleri birçok zararlı, toksik ve endüstriyel gazın izlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygulamaları, patlayıcı/parlayıcı veya toksik gaz alarmlarından, karmaşık kimyasal sensör sistemlerindeki bileşenlere kadar uzanmaktadır [8].

Optimum seçicilik ve hassasiyete sahip gaz sensörü cihazlarının geliştirilmesi son yıllarda önem kazanmaktadır. Günümüzde yapılan yoğun Ar-Ge çalışmaları ve üretimler sonucu gelişen sensör teknolojisi, hedeflenen özelliklerin yüksek duyarlılıkla oluşturulabildiğini göz önüne sermektedir [9]. Sensör seçiciliğini arttırmak için empedans ölçümü, modülasyonlu çalışma sıcaklığı ve yüzey kaplamasına ek olarak metal katkılama ile bir dizi yaklaşım geliştirilmiştir. Basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle, yarıiletken metal oksit gaz sensörleri diğer sensör türleri içerisinde tercih edilmekte ve öne çıkmaktadır.

Gaz sensörleri için fabrikasyon sürecinin son zamanlardaki gelişimi küçük boyut, düşük güç tüketimi ve entegrasyona dayalıdır. İnce film tipi gaz sensörlerinin bu tür avantajları, standart mikroelektronik teknolojisi ile uyumludur [10].

Gaz sensörü uygulamalarında, oksitleyici ve indirgeyici olmak üzere iki farklı türde gaz karakteristiği ve buna bağlı bir sensör mekanizması vardır. Oksitleyici gazlarda sensör reaksiyonuna difüzyon süreçleri hakimdir. İndirgeyici gazlarda ise reaksiyon, yüzeye yakın bir bölgede redoks ve katalitik etkilerle kontrol edilir. Oksitleyici gazda oksidan, elektron kazanır ve kimyasal reaksiyonda indirgenir. İndirgeyici gazda ise oksidan, elektronları kaybeder ve kimyasal bir reaksiyonda oksitlenir. Bir indirgeyici madde tipik olarak daha düşük olası oksidasyon durumlarından birindedir ve elektron donörü olarak bilinir [11].

Belirli bir gaza karşı yüksek hassasiyet ve aynı zamanda seçiciliğin nedenlerinin, metal oksit gaz sensörlerin çalışma prensibi ile ilgili olduğunun anlaşılması gerekir. Sensör direncinin değişimi, yarıiletkenin soğurulan yüzey türlerine veya etrafındaki diğer yollara serbest yük taşıyıcıları (elektronlar) aktarımı olarak açıklanabilir. Sensör sinyalinin sorumlu olan soğurma işlemi, önceden soğurulmuş türlerin varlığından güçlü bir şekilde etkilenir ve hedef gaza maruz kaldığındaki direnç değişimini ölçerek, yüzey reaksiyonlarının genel elektriksel etkisini ortaya çıkarır [8].

Gaz algılama ölçümü için seçilen ince filmlerin küçük parçacık boyutuna ve büyük yüzey/hacim oranına sahip olması gerekir. 1991 yılında yapılan bir çalışmada Yamazoe, kristal boyutundaki küçülmenin sensör performansını önemli ölçüde artıracığını gösterdi [12]. Bunun nedeni, nano boyutlu metal oksit tanelerinin, taşıyıcılardan neredeyse tükenmesidir (çoğu taşıyıcı yüzey durumlarında hapsedilir). Düşük boyutlu metal oksit tanecikler, hava ortamındaki mikro boyutlu tanelerden çok daha zayıf iletkenlik gösterirler bu nedenle hedef gaza maruz kaldıklarında daha fazla taşıyıcı olarak iletkenlikte değişiklik sergilerler [13].

Titanyum dioksit (TiO_2) n-tipi bir yarıiletken ve gaz algılama uygulamaları için sıklıkla tercih edilen bir malzeme olarak bilinir [14-16]. Saf ve katkılı TiO_2 mükemmel optik, elektrik ve gaz algılama özelliklerine sahiptir. TiO_2 bazlı gaz sensörlerinin kullanımı ile karbonmonoksit (CO), azot dioksit (NO_2), metan (CH_4) ve propan (C_3H_8) gibi birçok zararlı ve toksik gaz tespit edilebilmektedir [17-20]. TiO_2 'ye dayalı gaz sensörleri genellikle hedef gazların tepkisi ile direncin değişmesi kavramına dayanır. Gaz moleküllerinin soğurumu, metal/metal oksit katkısı ile geliştirilebilir. Fakat gaz sensörlerinin duyarlılıkları üretim metoduna, film büyütme tekniğine, kontak malzemesine ve metal oksitin çeşitliliğine göre değişiklik gösterebilmektedir [21-25].

Gaz sensörleri için alternatif malzeme üretilmesinin temelinde, aygıt performansını geliştirmeye yönelik malzeme tasarımı, nitelikli malzeme elde etme ve tekrarlanabilir üretim için geliştirme süreçlerinin optimizasyonu ve üretilen malzemelerin özelliklerinin belirlenmesi Ar-Ge çalışmaları yer alır. Bu kapsamda yürütülen tez çalışmasında yapılan araştırmalar ve elde edilen sonuçlar şu şekilde sunuldu:

Tezin *1.Bölümü*'nde tez çalışmasının genel amacı ve ilgili konular hakkında genel bilgiler verildi. *2.Bölüm*'de yarıiletkenler, temel özellikleri ve sınıflandırılması yapıldı. *3.Bölüm*'de gaz sensörü temel kavramları, elektronik yapısı ve karakteristiği hakkında detaylı bilgiler verildi. *4. Bölüm*'de TiO_2 metal oksit yarıiletkeninin yapısı, özellikleri ve kullanım alanları ile ilgili bilgiler sunuldu. *5. Bölüm*'de tez kapsamında üretilen ince filmlerin karakterizasyon teknikleri ve analiz sistemleri, *6. Bölüm*'de ise Mg ve Cr katkılı TiO_2 ince filmlerin geliştirilmesi ve üretim süreçleri detaylı bir şekilde anlatıldı. Tez kapsamında Ar-Ge çalışmaları sonucunda üretilen ince filmlerin karakterizasyonları tezin *7. Bölüm*'ünü oluşturmaktadır. Tezin *8. Bölüm*'ünde ise gaz sensörü fabrikasyonu ve litografik süreçlerinden bahsedildi. *9. Bölüm*'de katkılı TiO_2 tabanlı gaz sensörlerinin karakterizasyonları ve çıktı parametreleri verildi. Tezin son bölümü olan *10. Bölüm*'de ise elde edilen sonuçlar sunulurken, değerlendirme ve öneriler yapıldı.

2. YARIİLETKENLER

Katılar, elektriksel özelliklerine göre iletken, yarıiletken ve yalıtkan olmak üzere üç gruba ayrılır. Günümüzde yarıiletkenlerin sıklıkla tercih edilme nedenlerinin başında iletkenliklerinin kontrollü olarak geçici veya kalıcı değiştirilebiliyor olması gelmektedir. Yarıiletkenlerde iletim, iletkenlik bandındaki elektronlar ve valans bandındaki boşluklardan sağlanır. Elektronlar ve boşlukların yoğunluğu birbirine eşitse *katkısız yarıiletken*, yoğunlukları birbirinden farklı ise bu yarıiletkenler de *katkılı yarıiletken* olarak adlandırılır.

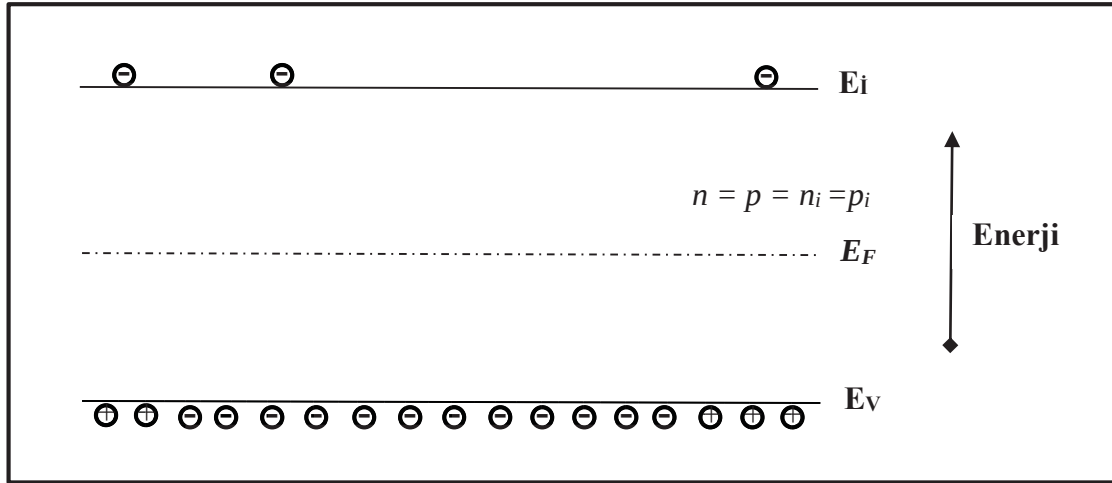
2.1. Temel Kavramlar

Yarıiletkenlerde elektronlar yalnızca belirli bantlarda enerjiye sahiptir. Bu durum diğer katılar için de geçerlidir. Her bir enerji bandı farklı kuantum durumlarını içerir [26]. Mutlak sıfır noktasında ($T=0$ K) elektronlarla dolu bant valans bandı, yasak enerji bant aralığı ile ayrılan bant ise iletkenlik bandıdır. Yarıiletkenlerde bu bant aralığı mevcut olup mutlak sıfır noktasında valans bandı elektronlarla dolu iken, iletkenlik bandı tamamen boştur. İzinli geçişlerde yasak enerji bant aralığı değeri eV mertebesinde. Yarıiletkenler, elektriksel iletkenlik açısından iletken ile yalıtkan arasında yer almaktadır. Bant yapısı bakımından yalıtkanlara benzer fakat yalıtkana kıyasla daha düşük bant aralığına sahiptir. Mutlak sıfır noktasında iyi bir yalıtkan özelliği gösterirler [27]. Bu durumda iletkenlik bandı boş olduğu için elektriksel iletim gözlenmez. Sıcaklığın artmasıyla elektronlar valans bandından iletim bandına hareket etmeye başlar ve arkalarında hol adı verilen boşluklar bırakır. Valans bandındaki bu boşluklar tıpkı elektronlar gibi iletkenliğe katkıda bulunur. Kısacası yarıiletkenlerde iletkenliğine katkı hem elektronlar hem de boşluklardan gelecektir. Bu nedenle yarıiletkenlerde sıcaklığın artmasıyla elektriksel iletkenlikte artış gözlenmektedir. Metallerde ise olay tam tersidir. Artan sıcaklıkla iletkenliklerinde azalma görülür. Bu durum yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran en önemli farklardan biridir [28]. Elektronların valans bandından iletkenlik bandına geçişinde termal etkilerin yanı sıra optik uyarmalar da etkili olabilmektedir. Optik uyarılma esnasında foton, enerjisinin tamamını elektrona aktarır ve arkasında bir boşluk bırakarak iletkenlik bandına geçer. Böylece foton, malzeme tarafından soğurulur. Geçişin mümkün olabilmesi için foton enerjisinin en az yasak enerji aralığına eşit olması gerekir [29,30]. Yarıiletkenlere kontrollü bir biçimde katılacak safsızlık atomları, katkı

atomları olarak bilinir ve yarıiletkenlerin iletkenliği katkılamayla önemli ölçüde değiştirilebilir [31].

2.2. Katkısız (Asal) Yarıiletkenler

Kesikli enerji seviyesine sahip olan atomlar bir araya geldiklerinde her bir enerji seviyesi ayrılarak orbitalleri meydana getirir ve atom sayısı arttıkça enerji seviyeleri artar. Bunun sonucunda bantlar meydana gelir [26,32]. Oluşan bu bantlar arasında Pauli ilkesi ve istatistiksel denge sağlanana kadar elektron geçişi meydana gelir. Katkısız yarıiletkenlerde, mutlak sıfır sıcaklığında valans bandı dolu olup E_g kadar bir enerji aralığı ile boş olan iletkenlik bandından ayrılmıştır. Sıcaklık arttırıldığında ısıtılma ile hareketlilik kazanan elektronlar, valans bandından iletkenlik bandına geçer. Bu durumda yeterli enerjiyi alan elektronlar valans bandında boşluk bırakır.



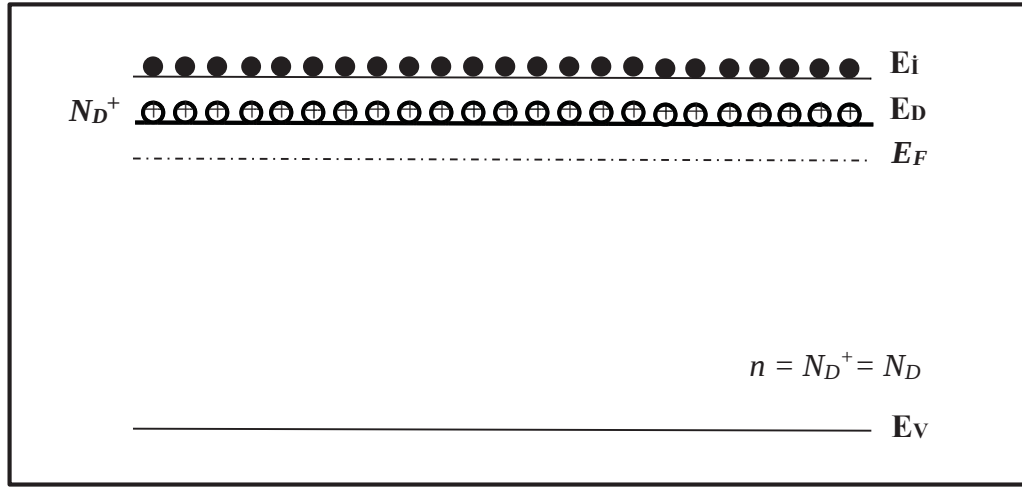
Şekil 2.1. Katkısız yarıiletkenin enerji bant diyagramı

Valans bandındaki boşluk yoğunluğu iletkenlik bandındaki elektron yoğunluğuna eşit ise bu yarıiletkenler katkısız (asal) yarıiletken olarak adlandırılır. Katkısız yarıiletkenlerde valans bandında bulunan boşluklar iletkenlik bandındaki elektrona denk gelmektedir. Elektron ve boşluk yoğunlukları eşit olduğunda bu taşıyıcıların yoğunluklarına asal taşıyıcı yoğunluğu denir ve n_i ve p_i ile gösterilir. Mutlak sıfır noktasında tam dolu son yörünge Fermi seviyesidir ve enerjisi E_F ile temsil edilir. 4A grubundan, sırasıyla 0,72 eV ve 1,1 eV enerji bant aralığına karşılık gelen Germanyum (Ge) ve Silisyum (Si), katkısız yarıiletkene verilecek en temel örneklerdir. Oda sıcaklığında Ge atomu serbest elektrona sahipken, Si tam bir yalıtkan

özelliği sergiler. Bu nedenle Si teknolojisi entegre devrelerde (diyot, transistör gibi) Ge'ye göre daha çok tercih edilmektedir [33].

2.3. Katkılı Yarıiletkenler

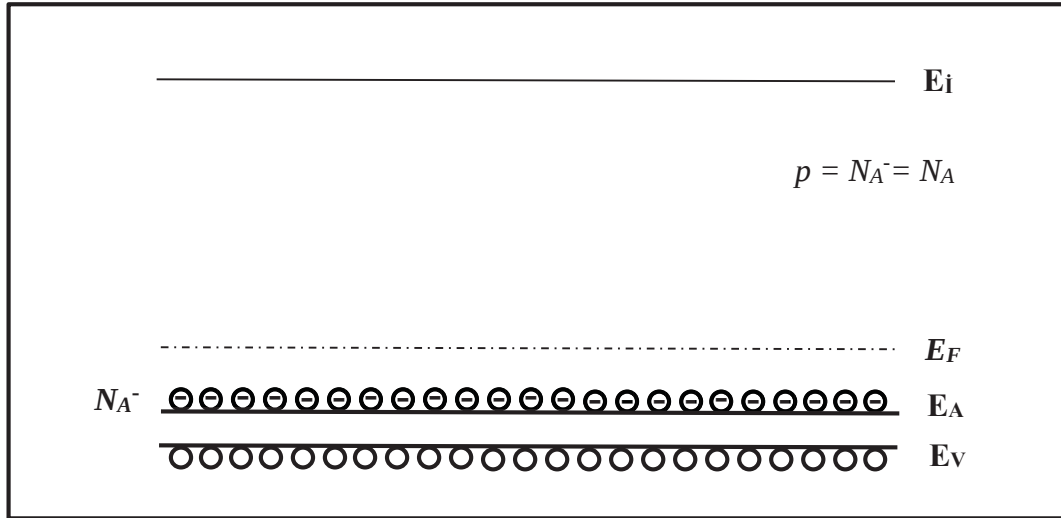
Katkısız yarıiletkenler aygıt teknolojisinde kısıtlı uygulama alanına sahiptir. Bu durumu değiştirmek amacıyla, 1950 yılında başlayan çalışmalar ile kontrollü bir şekilde safsızlık atomu katılarak yarıiletkenlerin uygulama alanları arttırılmaya başlandı [31]. Yarıiletkenler için oldukça önemli olan katkılama ile belirli oranda safsızlık atomu eklenerek elektron dağılımı, elektriksel özellikleri değiştirilebilir ve yapılacak katkılamayla yarıiletkenlere n-tipi ya da p-tipi özellik kazandırılabilir. Katkılı yarıiletkenler olarak adlandırılan bu yarıiletkenlerde elektron verici ve elektron alıcı atomlar bulunmaktadır. Katkılama durumunda, safsızlık atomları kristalde bazı atomlarla yer değiştirir ya da onların yerine geçerler. Bu durum elektron dağılımında değişikliğe neden olur.



Şekil 2.2. n-tipi yarıiletkenin enerji bant diyagramı

Mutlak sıfır noktasında iletkenlik bandı boş iken, valans bandı ile katkı atomuna ait seviyeler doludur. Sıcaklığın artmasıyla elektronlar lokalize katkı seviyesinden iletkenlik bandına geçerler. İletkenlik bandına elektron veren bu katkı atomları donör (verici) atomlar olarak adlandırılır. Çoğunluk taşıyıcıları elektron olan bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletkenler denir. Donör atomlarının E_D adı verilen enerji seviyesi, yasak enerji aralığında ve iletkenlik bandına yakın yerde bulunur. Bu nedenle donör atomları küçük bir enerji ile elektron vererek iyonlaşır ve iletkenlik bandına geçerler. Kusur seviyesine geçip işgal eden elektronlar pozitif yüklendiğinde seviyeler nötr olur ve donör seviyeleri meydana getirir. Donör atomu

katkılandığında iletkenlik bandına elektron verir fakat bu durum donör atomunun bağlanma enerjisine, yoğunluğuna ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Periyodik tablonun 5A grubundan yani beş valans elektrona sahip elementlerin (As, P, Bi, ...) saf Si atomuna eklenmesi ile bir elektron açıkta kalacak ve iletkenliği arttıracaktır. Bu yeni katkılama ile n-tipi yarıiletken malzeme oluşacaktır. Akseptör (alıcı) atomlarda ise, çoğunluk taşıyıcılar boşluklardır. Sıcaklığın artmasıyla elektronlar valans bandından bant aralığında bulunan enerji seviyelerine geçerler. Böylece valans bandında oluşan boşluk sayısı iletkenlik bandında bulunan elektron sayısından fazla olur. Çoğunluk taşıyıcıları boşluk olan bu tip yarıiletkenlere p-tipi yarıiletkenler denir. Akseptör atomlarının E_A adı verilen enerji seviyesi, yasak enerji aralığında ve valans bandına yakın yerde bulunur. Bu nedenle akseptör atomları küçük bir enerji ile elektron alarak iyonlaşır [26,34].



Şekil 2.3. p-tipi yarıiletkenin enerji bant diyagramı [31]

Akseptörler, elektron tarafından işgal edildikleri zaman negatif yüklenirler. Bu seviyeler, konak kafesteki atomlarla benzer bir çekirdek potansiyeli olan ancak dış kabukta daha az elektrona sahip safsızlıklar kristal içine verildiğinde oluşur. p-tipi yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğe katkı elektrona kıyasla daha çok hollerden gelecektir. Periyodik tablonun 3A grubundan yani üç valans elektrona sahip elementlerin (Al, B, Ga, In, ...) saf Si atomuna eklenmesi ile bir elektron eksikliği oluşup boşluk meydana gelip, yeni katkılama ile p-tipi yarıiletken malzeme oluşacaktır [35]. p-tipi bir yarıiletkende akseptör seviyelerinin varlığı, metal oksit ve yüzey arasındaki ısı dengeyi kurmak için yük transferine neden olur. Bu transfer yarıiletkende uzay yükü bölgesi olarak adlandırılan bir bölge oluşturmaktadır.

Yüklü bir bölge olan uzay yükü bölgesinin elektrik alanı sıfırdan farklıdır ve yoğunluk taşıyıcının azalmasıyla bu bölge artmaktadır [36,37].

2.4. Metal Oksit Yarıiletkenler

Metal oksitlerin yüksek elektriksel iletkenlik, geniş bant aralığı, görünür bölgede yüksek geçirgenlik, kızılötesi bölgede ise yüksek yansıtma gibi özellikleri farklı uygulama alanlarında kullanılabilmelerini sağlamaktadır. Kimyasal gaz sensörleri, piezoelektrik çeviriciler, diyotlar, fotovoltaiik güneş pilleri, elektrokromik pencereler ve diğer optoelektronik aygıtlarda sıklıkla metal oksit malzemeler tercih edilir. ZnO, TiO₂, SnO₂ ve ITO en yaygın kullanılan metal oksit yarıiletkenlerdendir. Uygulanacak alana göre metal oksitin özelliği ve karakteri değişiklik gösterir. Bu nedenle kullanım alanına göre uygun metal oksitin seçilmesi son derece önemlidir. Metal oksitin fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri, ısıl dayanıklılığı, maliyeti ve toksitlik özelliği malzemeye göre farklılık yaratmaktadır [38,39]. Elektro-optik aygıtların geliştirilmesinde önemli rol oynayan metal oksitlerin oksijen eksikliğini ve katyon değerliğini ayarlayarak kullanıma uygun malzeme üretmek mümkündür [40]. Metal oksit yarıiletkenler, elektronların iletkenlik bandına geçmesiyle arkasında boşluk bırakan ve bu boşlukları donör veya akseptör olarak çalışan dengeli yarıiletkenler olarak bilinmektedir. [41]. Bu yarıiletkenlerin yüzeyinde yüzey dipolü bulunur ve yüklü iki tabakadan ya da bant aralığından dolayı meydana gelen elektronik seviyelerden oluşur. Yüzey dipolü elektriksel potansiyelde değişikliğe neden olabilmektedir. Elektriksel iletkenlikte tane sınırlarının etkili olduğu ve yüzeye tutunan parçacıklar ile kontaklar arasına yerleştirilen metal oksit yarıiletkenler, gaz uygulamalarında son derece önemli yere sahiptir [37,42,43]. Son yıllarda metal oksitlerin sıklıkla tercih edilen kullanım alanları içerisinde kimyasal gaz sensörleri gelmektedir. Metal oksit malzemenin sensörde algılayıcı katman olarak kullanılması, farklı gazları algılamasını ve ayrıca metal oksite yapılan katkılama ile yüksek seçiciliğe ve tepkiselliğe sahip gaz sensörleri oluşturulmasını mümkün kılmaktadır [40]. Metal oksit tabanlı bir sensör genellikle yarıiletken hassas bir katman, bu katmanın direncini ölçmek için elektrik bağlantısı ve cihazın sıcaklığını kontrol etmek için bir ısıtıcıdan meydana gelir [44]. Reaktif bir molekül metal oksit yüzeyinde tutunma reaksiyonu gerçekleştikten sonra bir yük transferi meydana gelir. Aktif alan olarak kullanılan metal oksit kristali havada belirli bir yüksek sıcaklıkta ısıtıldığında, kristal yüzeyinde oksijen soğurulur ve elektron akışını engelleyen bir yüzey potansiyeli oluşur. Yüzey oksitlenebilir gazlara (H₂, CO, CH₄, ...) maruz kaldığında, yüzey potansiyeli düşer

ve iletkenlik ölçülebilir şekilde artar. Hedef kimyasalın konsantrasyonu arttıkça, dirençteki değişimin büyüklüğü de artar [45,46].

3. GAZ SENSÖRLERİ

Gaz sensörleri, fiziksel veya kimyasal niceliği elektriksel sinyale dönüştüren bir dönüştürücü olarak tanımlanabilir. Terminolojik olarak, gaz sensörü tasarımında gaz algılamasının gerçekleştiği aktif kısma sensör elemanı, sensörün devre elemanları dahil tamamını içeren kısma ise gaz dedektörü veya gaz alarmı denir. Gaz varlığında aktif alandaki metal oksit malzemenin iletkenliğindeki değişimin malzeme yüzeyindeki redoks reaksiyonları ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Bu reaksiyonlarla birlikte, sensörün iletkenliği veya direnci ile gaza karşı gösterilen tepki arasındaki sensör karakteristiği ve terimleri bu bölümde detaylıca anlatılacaktır [47].

3.1. Temel Kavramlar

Gaz sensörleri, atmosferde bulunan zehirli veya toksik maddelerin varlığını tespit etmek için yaygın olarak kullanılmakta ve günümüz şartlarında giderek daha gerekli hale gelmektedir. Hem endüstri hem de konut ortamlarındaki kişisel güvenlik ve sağlık sorunlarından ötürü tehlikeli gazların (CO_x , C_xH_y , NO_x , NH_x , ...) oldukça hassas bir şekilde algılanması gerekmektedir. Düşük güç tüketimi, mevcut devre ile entegrasyon kolaylığı ve küçük boyutlara sahip olmasından dolayı metal oksit tabanlı gaz sensörleri oldukça dikkat çekmektedir. Japonya'da iki araştırma grubu tarafından keşfedilen yarıiletken gaz sensörleri, ilk olarak gaz kaçaqlarının algılanmasını sağlayan alarmlı dedektörler şeklinde piyasaya sürüldü ve insanların zararlı gazlardan kaynaklanan tehlikeli durumlardan korunmaları için önemli olduğu görüldü. 1972'de Kaliforniya Irvine merkezli Uluslararası Sensör Teknolojisinde (IST), ilk olarak 0-10 ppm aralığında hidrojen sülfür (H_2S) gazının tespiti için çalışmalar yapıldı ve birkaç yıl sonra IST araştırmacıları tarafından düşük ppm seviyelerinde gaz algılayabilen sensörler elde edildi. 1988 yılında Demarne ve arkadaşları, mikro-işlenmiş Si alttaş tabanlı ilk ince film metal oksit gaz sensörlerini geliştirip patentini aldı. Altın (Au) elektrot ve ince bir kalay dioksit (SnO_2) aktif katmana sahip olan gaz sensörü yaklaşık 100 mW'lık önemli ölçüde düşük olan bir güç tüketimi ile çalıştırıldı. 1990'ların başında ise ince film gaz sensörleri İsviçre merkezli Microsens SA firması tarafından ticarileştirildi. Motorola firması da CO tespiti için ticari mikro-işlenmiş ince film gaz sensörlerinin geliştirilmesine katkı sağladı [4,48]. Böylece tüm dünyadaki araştırmacılar, yüksek yüzey/hacim oranı ve kimyasal tutunma için aktivasyon enerjisindeki azalma

nedeniyle nanoyapılı malzemelerin gaz algılama özelliklerine yoğunlaştılar. Nanoyapılı malzemeler bir araya getirildiğinde mikrometre seviyesinde kalın algılama katmanı oluşturur. İnce filmin yüksek yüzey/hacim oranına bağlı olarak nanoyapıların gaz algılama özellikleri, kalın filme göre belirgin bir şekilde daha iyidir ve yüksek hassasiyet, hızlı tepki ve düşük çalışma sıcaklığı gibi özellikleriyle sensör uygulamalarında birçok avantaja sahiptir [49]. Seçilen referansa bağlı olarak sensörler mutlak ve bağıl olarak sınıflandırılabilir. Mutlak sensör, ölçüm koşullarından bağımsız olan referansla bir uyarı tespit ederken, bağıl sensör bazı özel durumlarla ilgili bir sinyal üretir. Termistör, sıcaklığa duyarlı bir direnç olup mutlak sensörlere örnektir. Elektriksel direnci doğrudan Kelvin'in mutlak sıcaklık ölçeği ile ilgilidir. Bir başka sıcaklık sensörü olan termoçift ise bağıl sensördür. Termoçift telleri boyunca sıcaklık değişiminin bir fonksiyonu olan elektrik voltajı üretir. Mutlak ve bağıl sensörlerin bir başka örneği ise basınç sensörleridir [46]. Aktif, pasif, fiziksel ve kimyasal sensörler olmak üzere 4 çeşit sensör grubu bulunmaktadır. Termometre ve higrometre gibi aktif sensörler çalışması için bir uyarı sinyali adı verilen harici güç gerektirir. Bu sinyal, çıkış sinyali üretmek için sensör tarafından değiştirilir. Mekanik ve elektromanyetik gibi pasif sensörler, enerjiyi dönüştürürken dışarıdan bir kaynağa bağımlıdır. Optik, manyetik, sıcaklık ve akustik tipi fiziksel sensörler iyonizasyon ya da foto-termo-piezoelektrik gibi bir dış güçle çalışırlar. Kimyasal sensör grubunda yer alan gaz sensörleri ise Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından kimyasal bilgiyi analitik yönden sinyale dönüştüren cihaz olarak tanımlanmaktadır. Bu kimyasal bilgi fiziksel değişim ya da kimyasal reaksiyonların oluşumundan ortaya çıkabilmektedir. Kimyasal gaz sensörü, gaz molekülüne maruz kaldığında elektriksel iletkenlik veya dielektrik gibi fiziksel özelliklerinin değişmesiyle ortaya çıkan sinyali işleyen aygıtlardır. Bu değişiklikler, test edilen gazın konsantrasyonu ile orantılı bir şekilde sensöre etkiyen gazın miktarı olarak ölçülen elektrik sinyali verir [50]. Kimyasal sensörler, reseptör ve transduser olmak üzere iki ana parçadan oluşur. Alınan kimyasal bilginin transduser tarafından enerjinin algılanabilmesini sağlayan bölge reseptör; algılanan enerjinin analitik sinyale dönüşmesini sağlayan bölge ise transduserdir. Sensörlerin bir grup gaza karşı hassas olduğu bilinmektedir ve benzer şekilde her gaz farklı malzemeler tarafından tespit edilir.

Sensör uygulamalarında TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 gibi metal oksit malzemeleri gaz algılayıcı katman olarak kullanılır. Yaygın olarak kullanılan metal oksit yarıiletken grubundan TiO_2 tabanlı gaz sensörleri sıklıkla tercih edilmektedir. Bu malzemelerin tercih edilme nedenleri arasında maruz kaldığı gaza hızlı tepki vermesi, gaz hassasiyetinin yüksek,

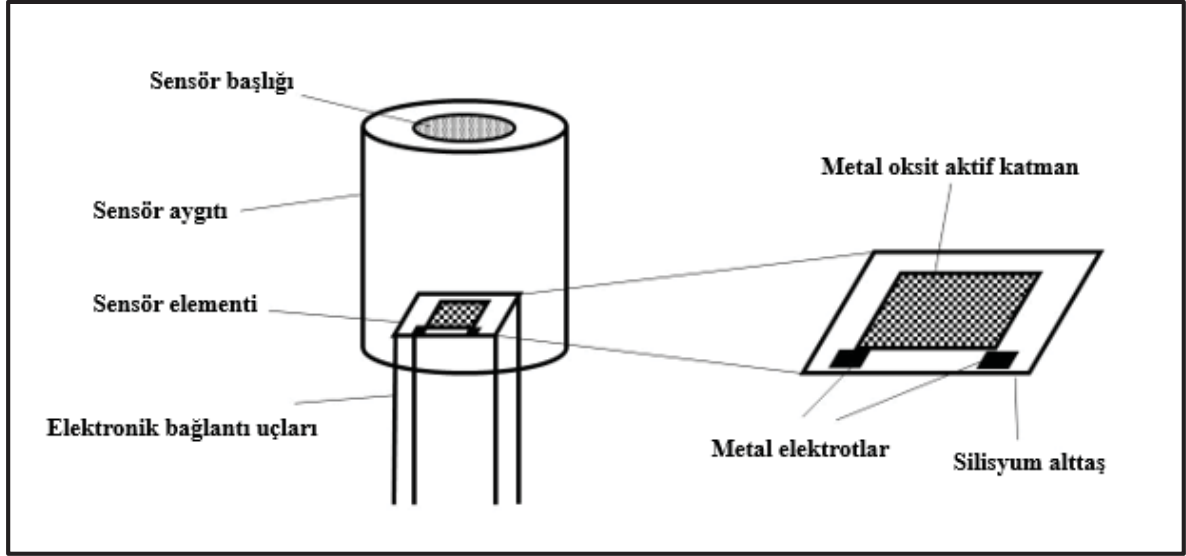
neme duyarlılığının düşük olması ve yüksek çalışma sıcaklığında (300-500 °C) iyi kimyasal dayanım özelliği gelmektedir. Çizelge 3.1’de sensör uygulamalarında aktif alan olarak kullanılan bazı metal oksitlerin gaz sensörü özellikleri gösterilmiştir [51].

Çizelge 3.1. Gaz sensör uygulamalarında kullanılan bazı metal oksitlerin özellikleri

Malzeme	Sensör Özellikleri
TiO ₂	Düşük nem duyarlılığı Yüksek çalışma sıcaklığı İndirgeyici atmosferde yüksek gaz hassasiyeti
SnO ₂	Yüksek nem duyarlılığı Yüksek çalışma sıcaklığı İndirgeyici atmosferde yüksek gaz hassasiyeti
ZnO	Düşük nem duyarlılığı Düşük seçicilik Orta ısı kararlılık İndirgeyici atmosferde orta gaz hassasiyeti
WO ₃	Yüksek nem duyarlılığı Yüksek ısı kararlılık Pahalı olması İndirgeyici atmosferde düşük gaz hassasiyeti
Ga ₂ O ₃	Yüksek ısı kararlılık Düşük seçicilik Yüksek çalışma sıcaklığı İndirgeyici atmosferde orta gaz hassasiyeti
In ₂ O ₃	Düşük nem duyarlılığı Düşük ısı kararlılık Pahalı olması İndirgeyici atmosferde yüksek gaz hassasiyeti

Yüksek yüzey/hacim oranı, artan yüzey aktivitesi ve hedef gaz moleküllerini güçlü soğurumu nedeniyle nano yapı malzemelerin çoğu sensör uygulama alanlarını kapsar. Bu nedenle nano yapı yarıiletken filmlerin gaz algılama performanslarının iyi olması beklenir.

Katalitik sensörler gazı algıladığında, sensör malzemesi işlem esnasında tüketilir, değiştirilir ve sonunda söner. Katıhal sensörleri ile gaz sadece sensör yüzeyine soğurulur ve sensör malzemesinin direncini değiştirir. Gaz kaybolduğunda, sensör eski haline geri döner. İşlemden sensör malzemesi tüketilmez ve bu nedenle katıhal sensörleri uzun bir ömür beklentisi sunar [49].



Şekil 3.1. Basit bir gaz sensör aygıtı

Yarıiletken gaz sensörlerinin çalışma prensibine dayanan bu gaz etkileşimi sırasında, metal oksit yüzeyindeki soğurma veya desorpsiyon süreci, iletkenlik veya dirençte değişikliğe neden olur ve bu değişim elektronik devre ile ölçülür [52].

3.1.1. Gazların elektronik yapısı

Doğasına bağlı olarak, bir katı ile etkileşime giren gaz elemanı elektron alıcısı veya vericisi olarak işlev görebilir. Orbitaleri doluysa, gaz mutlaka bir elektron vericisidir ve bu özellik sistemin moleküllerden veya gaz atomlarından bir elektron koparmak için ihtiyaç duyduğu enerji ile nitelendirilir. Bu enerji, I_1 ile gösterilen iyonlaşma potansiyelidir. Aynı gaz elemanı art arda birçok elektronu serbest bırakabilir ve her bir kopartma sırasıyla iyonizasyon potansiyeli ile karakterize edilir. Gaz molekülünün orbitaleri boşsa elektronları kabul eder ve karşılık gelen enerji bir elektron ilgisi ile tanımlanır. Böyle bir durumda, birden fazla olası enerji konfigürasyonu vardır. Örneğin oksijen atomu için O_2^- , O^- ve O^{2-} 'dir [53].

3.1.2. Gaz tutma ve bırakma mekanizması

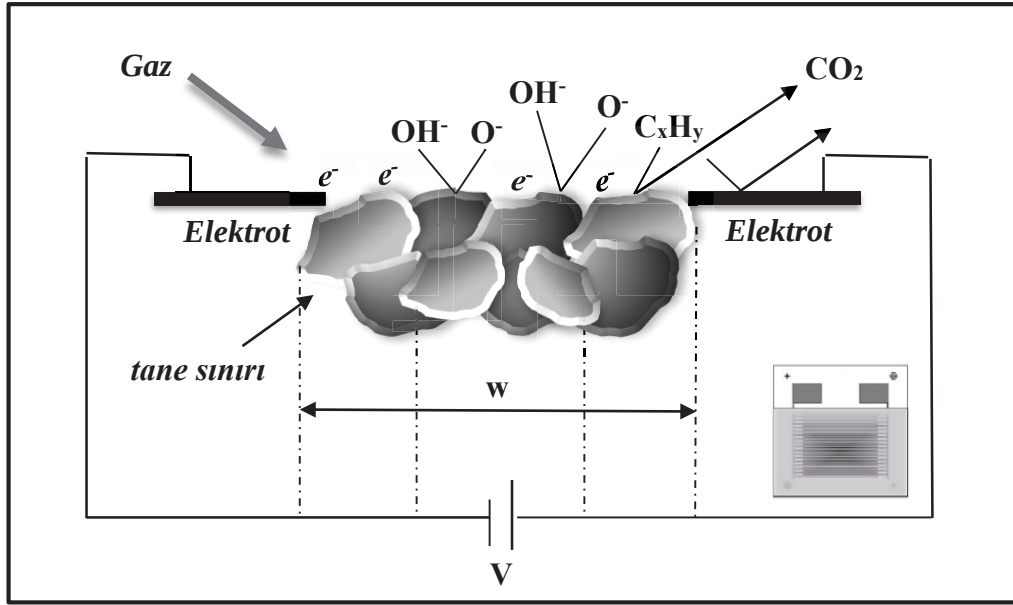
Moleküllerin ve iyonların yüzey tutunumu olayı pek çok alanda karşılaşılan bir durumdur. Sıvı veya gaz ortamında moleküllerin çoğunun yüzeyde çekicilik özelliği vardır ve yüzeye tutunarak birikme gerçekleştirirler. Ortamdaki katı yüzeye tutunan, sıvı ya da gaz moleküllerine tutulan (adsorbat) , birikilen katı yüzeye ise tutucu (adsorban) adı verilir. Bu olayların tümüne sorpsiyon denir. Yüzeye tutunma olayı, aktif alan yüzeyindeki atomlar arası bağ kuvvetlerinin yeterince doyması ile gerçekleşir. Fakat doğrudan etki eden faktörler tutunumu olumsuz etkileyebilir. Örneğin yüzey alanı, tanecik ve molekül boyutu, iyon yükü, ortam basıncı ve sıcaklığı, yüzey gerilimi gibi etkenler tutunma hızının değişmesini sağlar. Moleküller arasında itme ya da çekme etkileşimleri ile Van der Waals kuvvetleri ortaya çıkar. Doğada bulunan atomlar bu kuvvetleri zayıf ya da kuvvetli şekilde gösterir. Gaz sensörü uygulamasında da gaz molekülleri yüzeyle etkileşim sırasında bu prensibi kullanarak reaksiyona girerler. Van der Waals kuvvetinde fiziksel ve kimyasal etkileşimler ortaya çıkar. Fiziksel etkileşim sırasında elektron alışverişi olmaz ve reaksiyon yüzeyin tamamında gerçekleşir. Düşük sıcaklıkta gerçekleşen bu olayda yüzeydeki atom veya moleküller kolaylıkla desorplanabilir. Kimyasal etkileşimde ise fiziksele kıyasla daha kuvvetli bağlar oluşur ve reaksiyon yüzeyin belirli noktalarında gerçekleşir. Reaksiyon esnasında moleküllerdeki bağlar bozularak yeni bağlar oluşur. Sıcaklığın artması kimyasal reaksiyonun hızlanmasına olumlu katkıda bulunur. Gaz sensörü çalışma mekanizmasında her iki etkileşimi de görmek mümkündür [54].

3.2. Yarıiletken Metal Oksit Gaz Sensörleri

Günümüzdeki gaz algılama teknolojisinin büyük çoğunluğu, algılayıcı katman olarak yarıiletken metal oksit malzemelerden faydalanmaktadır. Yaygın olarak kullanılan ince film metal oksit gaz sensörlerinin üretimi için şimdiye kadar birçok teknik kullanılmıştır. Amerika merkezli NIST firmasında Cavicchi ve ark. [55] ve Semancik ve ark. [56] yaptığı çalışmalarda kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği ile gaz sensörü üretmiştir. CVD tekniğinin yanı sıra gaz sensörlerinin aktif malzemesi olarak kullanılan metal oksit ince filmler termal oksidasyon işlemi yoluyla püskürtülerek veya buharlaştırılarak elde edilmiştir. Bu yöntemlerle, metalin ince katmanlarının biriktirilmesi ve oksijen açısından zengin bir atmosferde termal oksidasyon sağlanmıştır. Aynı teknikle Faglia ve arkadaşları [57], 350 nm kalınlığında SnO₂ tabakasına sahip 400 °C çalışma sıcaklığında yüksek

hassasiyetli CO sensörleri elde etti. Metal oksit tabanlı gaz sensörleri, Si endüstrisinde kullanılan tekniklerden faydalanarak ve yeni nanoteknoloji yaklaşımları kullanılarak üretilir. 2003 yılında Almanya'daki Avrupa Havacılık Savunma ve Uzay şirketi (EADS), yüksek güç tüketimine sahip alümina (Al_2O_3) alttaş tabanlı kalın film teknolojisini yerini alması için Si temelli gaz sensörleri geliştirdi [58]. Si bazlı sensörler düşük maliyetleri, tekrar üretilirlikleri ve kontrol edilebilir elektronik özellikleri nedeniyle yarıiletken gaz sensörlerinde baskın niteliktedir. Wöllenstein ve arkadaşları [59], fotolitografi aşamalarının ardından püskürtme/buharlaştırma tekniklerini kullanarak çeşitli gaz algılama katmanlarını içeren sensörler oluşturdu ve stabilizasyon için gerekli sıcaklığa bağlı kalacak şekilde belirli bir sırada film kaplaması yaparak gaz sensörlerini elde etti. Dünya genelindeki dikkat çeken bu gelişmelerle metal oksit gaz sensörleri gaz algılama teknolojisinde önemli bir farklılık yarattı.

Yarıiletken sensör grubu, oksit ve oksit olmayan yarıiletkenler olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. Oksit olmayan yarıiletkenler, koruyucu bir yalıtım tabakası ile kaplandıkları için bir reseptör olarak çalışamazlar ancak MIS-FET'ler ve MIS kapasitörler şeklinde bir dönüştürücü olabilirler. Oksit yarıiletkenler ise yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve fiziksel stabiliteleri nedeniyle hem reseptör hem de dönüştürücü (çoğunlukla direnç formunda) olarak çalışabilirler. n-tipi metal oksit gaz sensörünün havadaki yanıcı veya indirgeyici gazlara (H_2 , CO, NH_3 , H_2S , NO, CH_4 , C_3H_8 vb.) maruz kalmasıyla direnci azalırken, oksidatif gazlara (NO_2 , N_2O , ozon vb.) maruz kaldığında direncinde artış gözlenmektedir. Bu tür redoks aktif gazların yanı sıra CO_2 ve su buharı gibi dış etkenlerin de direnci az da olsa etkilediği görülmektedir. Gaz algılama özelliklerinin geliştirilmesinde metal oksite yapılacak katkının gaz tepkisini önemli ölçüde iyileştirdiği bilinmektedir. Maruz kalınacak gaza karşı hassasiyet ve seçicilik, tespit limiti, tepki hızı ve kararlılık gaz sensörünün önemli parametrelerindendir. Sensörün ilgili gaza duyarlılığı ve seçiciliği büyük ölçüde ortamdaki gaz halinde bulunan maddeler ile maruz kalınan gaz arasındaki etkileşimler tarafından belirlenir. Bu etkileşimler, malzeme yüzeyi üzerindeki soğurulmayı ve atom/moleküllerin reaksiyonlarını içerir. Gaz sensörlerine uygulanan çalışma sıcaklığı da gaz tepkiselliğini önemli derecede etkileyen faktörlerdendir. 1989 yılında Sears ve arkadaşları [60] çalışmalarında, sensör ısıtıcısına bir sinüs sinyali uygulayıp farklı gazlar altında SnO_2 algılama katmanının tepkisini ölçmüşlerdir. Sensörün yüksek çalışma sıcaklığında, metan ve propan gazlarına daha iyi bir tepki verdiği gözlemlenirken, CO gazı için diğer iki gazın aksine soğutma durumunda daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.



Şekil 3.2. Gaz sensör şeması [4]

İnce film gaz sensörlerinde en önemli olay, aktif katman olarak bilinen metal oksit yüzeyinde meydana gelir. Bu tür metal oksitlerde anyonlar ve katyonlar arasındaki zayıf etkileşim nedeniyle yüzeyde gaz türlerinin soğurulmasında etkili olan bir dizi boş bağ vardır. Bu yüzden tane sınırının çevresinde gaza duyarlı birkaç bölge vardır. Soğurulmadan sonra, yüzeyde bir O^- iyon tabakası oluşturan güçlü elektron bağlanması nedeniyle elektronları yarıiletken yüzeyinden uzaklaştırır. Elektronlar iletim bandından çekildikçe L kalınlığında bir tükenim bölgesi oluşur. Tane sınır bariyerinden ayrı olarak elektron, metal oksit filmin yüzeyi üzerinde hareket ederken tükenim bölgesiyle karşılaşır ve bu durumda iletkenlikte bir azalma gözlenir [49].

3.2.1. Direnç tipi metal oksit gaz sensörleri

Bu tip sensörlerde, silisyum dioksit (SiO_2), cam veya Al_2O_3 gibi iletken olmayan bir alttaş üzerine biriktirilmiş olan metal oksit algılama tabakasının üst kısmından alınan iki kontak elektrottan direnç ölçümü gerçekleştirilir. Bu sensörler yüzeydeki ve tane sınırlarındaki kimyasal soğurma ve katalitik reaksiyonlar sırasında yük aktarımının neden olduğu elektronik iletkenlikteki değişikliklerden kaynaklanan sensör sinyalini gösterir. Bu tür sensörlerin avantajları, üretimlerinin kolay ve ölçümlerinin doğrudan yapılabiliyor olmasıdır [49].

3.2.2. Schottky tipi metal oksit gaz sensörleri

Bu tip sensörlerin temel sorunu, sensörlerin tepki ve tepki süresi gibi işlevsel özelliklerinin, elektrot olarak metal temaslı Schottky olarak geliştirilmesidir. Schottky eklemi, iki malzemenin metal iş fonksiyonu farkı nedeniyle oluşur. Bu durum gaz sensörü yapısında, yarıiletken metal oksit tabakasının üzerine daha yüksek iş fonksiyonuna sahip bir metal biriktirilerek oluşturulmuştur. Katalitik asil metallerin çoğu (Pd, Pt, Rh, vb.) kontak elektrotunu metal elektrot ile biriktirerek yarıiletken metal oksitlerle Schottky eklemi yapar ve katalitik etkiyle birlikte taşıyıcıların toplanmasını başlatır. Schottky yapısına örnek, bir dielektrik katmanın iki metal katman arasında sandviçlendiği metal-yalıtkan-metal (MIM) yapısıdır [61]. Metal tabaka aynı ya da farklı malzemeden olabilir. Genel olarak, metal kontakt/metal oksit/ohmik kontakt konfigürasyonuna sahip bir gaz sensörü tercih edilir. Bunun nedeni yarıiletken ince oksit bariyeri ve yüksek iletkenlikteki ohmik arka yüzeydir. Böylece çift potansiyel bariyer, metal oksit tabakasının her iki tarafındaki çalışma işlevindeki farktan dolayı iki metalik tabaka tarafından oluşturulur. Bu sensör yapısının diğerlerine göre avantajı, bariyer yüksekliğinin potansiyel uygulanmadığında serbest taşıyıcıların akışını önlemesidir. Daha yüksek bir potansiyel bariyer, toksik gazların varlığında aniden düşen elektrik direncine katkıda bulunur. Gaz varlığında veya yokluğunda dirençteki bu değişiklik, yüksek tepki büyüklüğüne sahip olacak kadar yüksektir. Ani direnç düşmesi, iki metal tabaka birbiri üzerine kümелendiği için serbest taşıyıcıların ince metal-yarıiletken bağlantılarından hızlı taşınması nedeniyle oluşur [49].

3.2.3. Aynı eklemli metal oksit gaz sensörleri

Genel olarak metal oksit yarıiletkenlerin çoğu n-tipi yarıiletkenlerdir. İstisnai durumlar olmasına rağmen, doğada bulunan CuO ve NiO gibi bazı metal oksitler p-tipi yarıiletkenlerdir. Bazı durumlarda ZnO p-tipi iletkenlik gösterdiği bilinmektedir [62]. Böylece, yarıiletken metal oksit p-n eklemlerinin icadı ZnO ile kanıtlanmıştır [63]. Hazra ve arkadaşları [64] bu tür p-n ZnO eklemlerinin H₂ gazına duyarlı olduğunu göstermişlerdir. İndirgeyici gaz ortamında p-n eklem düz beslem akımında önemli bir değişim vardır.

3.2.4. Farklı eklemli metal oksit gaz sensörleri

Bu tip sensörler, yeni tür gaz sensörleri yapısını araştıran çalışma grupları tarafından farklı bant aralığına sahip iki ayrı metal oksitten yapılmıştır. Örneğin, ZnO (n-tipi)/CuO (p-tipi) metal oksit algılama malzemesi olarak CO gaz sensörü için kullanılmıştır. Ayrıca Hu ve arkadaşları [65] bu malzemenin H₂S ve alkole karşı mükemmel bir tepkiye sahip olduğunu göstermiştir. Rekombinasyon etkisi farklı bant aralığına bağlı olarak aynı eklemli daha az olduğu için bu tür gaz sensörünün aynı eklemli gaz sensörleri üzerinde verimliliği arttırarak faydalı olduğu bulunmuştur. Metal oksit/Si gibi silikon bazlı farklı eklemli sensörlerde kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [66]. Ling ve Leach [67] yakın zamanda SnO₂/WO₃ tabanlı NO₂ gaz sensörleri üzerinde çalışmışlardır.

3.2.5. Karışık yapılı metal oksit gaz sensörleri

Son zamanlarda keşfedilen bir malzeme grubu olan bu sensörler, gazların kolay saptanması için avantajını göstermiştir. Bu tür yapıların farklı eklemli yapılardan temel farkı, malzemenin elektronik yapısında (bant aralığı, Fermi seviyesi, kristal özellikleri vb.) değişikliğe yol açmasıdır. Karışık oksit sistemleri üç kategoriye ayrılabilir. Bunlar kimyasal bileşikler (ZnO-SnO₂) [68], katı çözeltiler (TiO₂-SnO₂) ve ne bileşik ne de katı çözelti (TiO₂-WO₃) [69] olan yapılardır.

3.2.6. MEMS gaz sensörleri

Katıhal sensörü olarak ilk piyasaya sunulan sensörler, yüksek güç tüketimine (1 W) sahip Taguchi tipi sensörlerdir. Ardından baskı tekniği ile seramik gaz sensörleri üretildi fakat montaj güçlüğü ve seçiciliği nedeniyle güç tüketimi (500 mW) hala ticari kullanıma uygun görülmedi. Güç tüketimi çok yüksek olduğu için pille çalışan cihazlar da kullanım için uygun değildi. Yüksek hassasiyete sahip ve daha az güç tüketimi sağlamak için CMOS-MEMS adı verilen önemli bir teknoloji ortaya çıkmıştır. İlk olarak 1993 yılında Suehle ve arkadaşları [70] ve daha sonra Semancik ve arkadaşları [71] CMOS süreçlerine dayanan mikro-plaka kullanarak MEMS gaz sensörü tasarımı rapor etmiştir. Mikro işlenmiş metal oksit gazı sensörlerinin hassas tabakası, alttaş ile membran üzerindeki gaza duyarlı ısıtılmış alan arasında iyi bir ısı yalıtımı sağlayan düşük termal iletkenliğe sahip ince bir dielektrik membran üzerine biriktirilir. Mikro platformlar gaz sensörlerine çeşitli avantajlar sağlar.

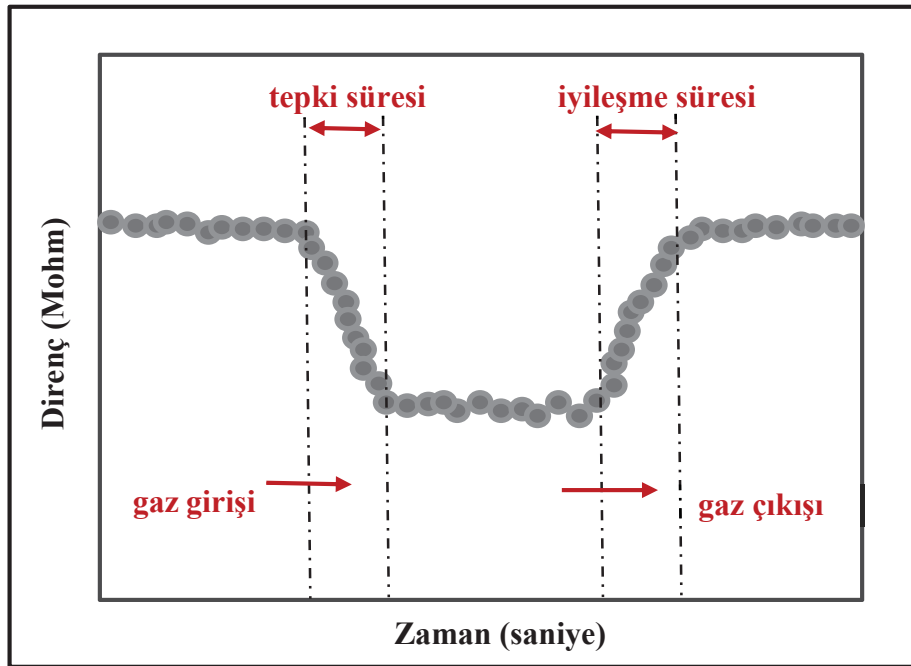
Örneğin mikro işlenmiş alttaşın termal kütlelerinin azaltılması nedeniyle güç tüketimi çok düşük tutulabilir (30-150 mW) [72-74]. Diğer bir avantajı ise çok daha küçük olan aktif alanın ısıtıcı bölge ile sınırlı olması ve alttaşın tamamının neredeyse ortam sıcaklığında kalmasıdır. Küçük boyutu nedeniyle sensör elemanının montajı çok daha kolay hale gelir ve istenirse aynı alttaşa sinyal koşullandırma ünitesi entegre edilebilir, mikro ısıtıcılar ve elektrotları standart bir litografik teknik ile üretilebilir. Sensör elemanlarının zayıf seçiciliğinin üstesinden gelmek için sıklıkla ihtiyaç duyulan sensör dizileri MEMS teknolojisi ile kolayca uygulanabilir.

3.3. Gaz Sensör Karakteristiği

Gaz sensörleri endüstriyel alandaki faaliyetlerin ve rekabetin artması ile kaçınılmaz uygulamalar arasında yerini almıştır. Kapsamı ve gaza karşı duyarlılığı ile yarıiletken tabanlı gaz sensörlerine ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Yarıiletkenin değiştirilebilir özelliğini kullanarak nano boyutta film elde edip yüksek gaz hassasiyetine sahip gaz sensörü üretmek mümkündür. Yarıiletken ince filmlerin nano ölçekli olması ile büyütme parametrelerini kontrol altına tutarak kolaylıkla katkılama yapılabilir. Yarıiletken sensör grubunda yer alan katıhal sensörlerinin algılama mekanizması, yüzeye tutunan gaz moleküllerinin elektriksel direncini yani iletkenlikteki değişimi tespit etmektedir.

Temelde aynı basınç ve sıcaklık altındaki bir ortamda belirli hacime sahip gazların molekül sayıları eşittir. Bu nedenle gaz miktarları hacim olarak ölçülür. Gazın yüksek konsantrasyonlarındaki ölçümünde yüzdesel olarak hacmen (%Vol), düşük konsantrasyonlarındaki ölçümünde ise milyon adetteki parçacık sayısı (ppm) değerleri kullanılır. Gazların yoğunlukları farklı olsa bile havadan ağır gazlar yere doğru, havadan hafif gazlar da tavana doğru birikmeye başlarlar. Gazlar türüne göre yanıcı (katalitik, infrared, yarıiletken, elektrokimyasal, alev iyonizasyonlu), zehirli (elektrokimyasal, yarıiletken, infrared) ve inert (nötr) gaz adı altında üç grupta sınıflandırılabilir. Bu gazların tayininde kullanılacak gaz sensörü için gerekli ve temel olan özellikler kararlılık, seçicilik, tekrarlanabilirlik, geniş ölçüm aralığı, kullanım ömrü, doğrusallık, tepki ve iyileşme süresidir. Ancak kimyasal tespit için uygulandığı şekliyle iki özellik çok daha önemlidir. Kimyasal sensörler hem tanımlama hem de miktar tayini için kullanıldığından, kimyasal türlerin bir karışımında istenen seçici türlere hem seçici hem de duyarlı olmaları gerekir. *Seçicilik*, bir sensörün hedeflenmeyen türlerden çok az veya hiç etkileşim olmadan yalnızca

istenen hedef türlere ne derece tepki verdiğini açıklar. Bu nedenle kimyasal bir sensörün performansının değerlendirilmesinde en önemli parametrelerden biri seçiciliğinin niteliğidir. *Duyarlılık*, sensör tarafından başarılı ve tekrar algılanabilen minimum konsantrasyonları ve değişiklikleri açıklar [46]. Sensör uygulamalarında, sensörün gaz konsantrasyon değerindeki değişikliklere doğru tepki vermesi oldukça önemlidir. Gaz sensörünün algılama gereksinimlerine hızlı bir şekilde yanıt verecek şekilde optimizasyonunu iyi yapmak gerekir. *Tepki süresi*, sensörün belirli bir gaz konsantrasyonuna maruz bırakıldıktan sonra vereceği tepkiye ulaşması için geçen süre olarak tanımlanır. Her gaz sensörü maruz kaldığı gaza karşı hızlı tepki göstermeyebilir. Bunun yanı sıra, sensörde iyileşme süresinin de gaz algılama performansında etkisi büyüktür. Bu iki zaman sabiti eş olmamakla birlikte farklılık gösterebilmektedir [50]. Tepki süresi, sensör kinetiği yüzey reaksiyonu tarafından kontrol edildiğinde aktif alandaki algılama malzemesinin parçacık boyutu ile orantılı olup kinetikler difüzyon ile kontrol edildiğinde parçacık boyutunun karesi ile orantılıdır. Küçülen parçacık boyutu ile gaz sensörünün tepki süresi azalır [75]. Bu nedenle algılama malzemesinin nano boyutta bir parçacık olması durumunda tepki süresinin çok daha kısa olması beklenir.



Şekil 3.3. Gaz sensörü tepki modeli

Sensör direnci ve soğurulan oksijen arasındaki ilişki, Egashira ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Başlangıçta hızlı sonrasında daha yavaş bir şekilde soğurulmuş oksijen için direncin azaldığını ve bu seviyelerde duyarlılığın tanımlanmasında O^- ve O^{2-}

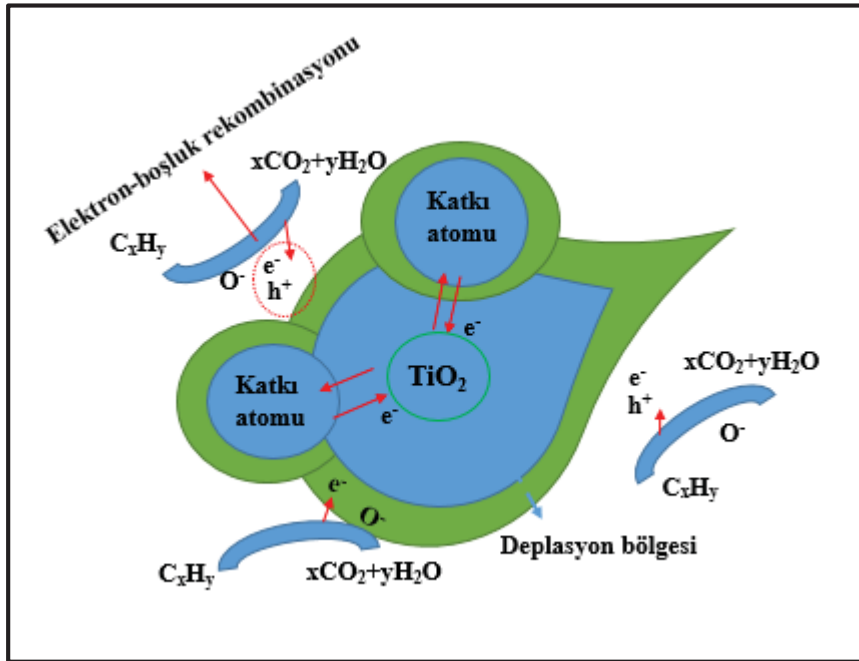
desorpsiyonunun önemli bir rol oynadığını bulmuşlardır. Bu noktada gaz hassasiyeti kavramını anlamakta fayda vardır. *Gaz sensörü hassasiyeti*, havadaki sensör direncinin ilgili gaz karışımına (R_a/R_g) oranı olarak bilinir. Bu parametre R_g küçüldükçe daha büyük hale gelir. Böylece gaza karşı sensörün hassasiyeti belirlenmiş olur ve genel olarak R_g , artan gaz konsantrasyonu ile düşer [47]. Sensör uygulamalarında yarıiletken metal oksitler sıklıkla tercih edilen malzemelerdir. Yüksek yüzey alanı ve tanecikli yapıya sahip olması etkileşim alanını arttırarak algılama katmanı olarak kullanılan metal oksitin daha hızlı reaksiyona girmesini sağlamaktadır. Metal oksitlerin gazlarla etkileşimi temel olarak benzer fiziksel ve kimyasal olaylara dayansa da etkileşim kinetikleri farklı özellikler göstermektedir. Bunun sonucunda ise sensör duyarlılıkları farklı çalışma sıcaklığı değerlerinde gerçekleşmektedir. Ayrıca metal oksit gaz sensörü aktif katmanında n-tipi ya da p-tipi yarıiletken olması durumunda gazın oksitleyici ya da indirgeyici türüne göre birbirlerine benzer fakat ters özellikte dirençte değişim gözlenmektedir. Diğer sensörlerden farklı olarak metal oksit yarıiletken gaz sensörlerinde direncin doğrudan ölçülmesiyle gaz konsantrasyonu değişikliği nicel olarak gerçekleştirilebilir. Elektriksel dirençteki değişim neticesinde yukarıda da bahsedildiği gibi sensörün gaz hassasiyeti belirlenebilmektedir [54].

3.3.1. Sıcaklığın etkisi

Gaz sensörü karakterizasyonunda duyarlılığı etkileyecek önemli parametrelerden biri algılama katmanına uygulanacak olan sıcaklıktır. Metal oksit sensörlerin çoğu oda sıcaklığından yüksek derecelere kadar uzanan herhangi bir sıcaklık aralığında çalışabilir. Yüksek hassasiyet elde etmek için gaz sensörüne doğru çalışma sıcaklığını uygulamak gerekir. Malzemeye ve tespit edilen gaz türlerine bağlı olarak sıcaklık değerleri değişir. Genellikle gaz hassasiyeti sıcaklıkla birlikte kademeli olarak artar ve yüksek sıcaklık değerlerinde daha az kademeli hale gelir. Doğrusal bağımlılıktan maksimum değere sapar ve bu noktanın ötesinde hassasiyet hızla düşer. Sıcaklık ile sensör hassasiyeti pozitif değerden negatif değere doğru değişir. Sıcaklık değerindeki fazla artış, hassasiyet değerlerini azaltır. Pozitif eğim reaksiyonla sınırlı durumu belirtirken, negatif eğim gaz türlerinin bağlanma enerjisine bağlıdır. Kullanılacak aktif alan malzemesinin çalışma sıcaklığı aralığını ve bileşimlerini sensör uygulamalarında kullanmak için uygun tekniği seçerek tasarımını yapmak gerekir [50].

3.3.2. Katkılamanın etkisi

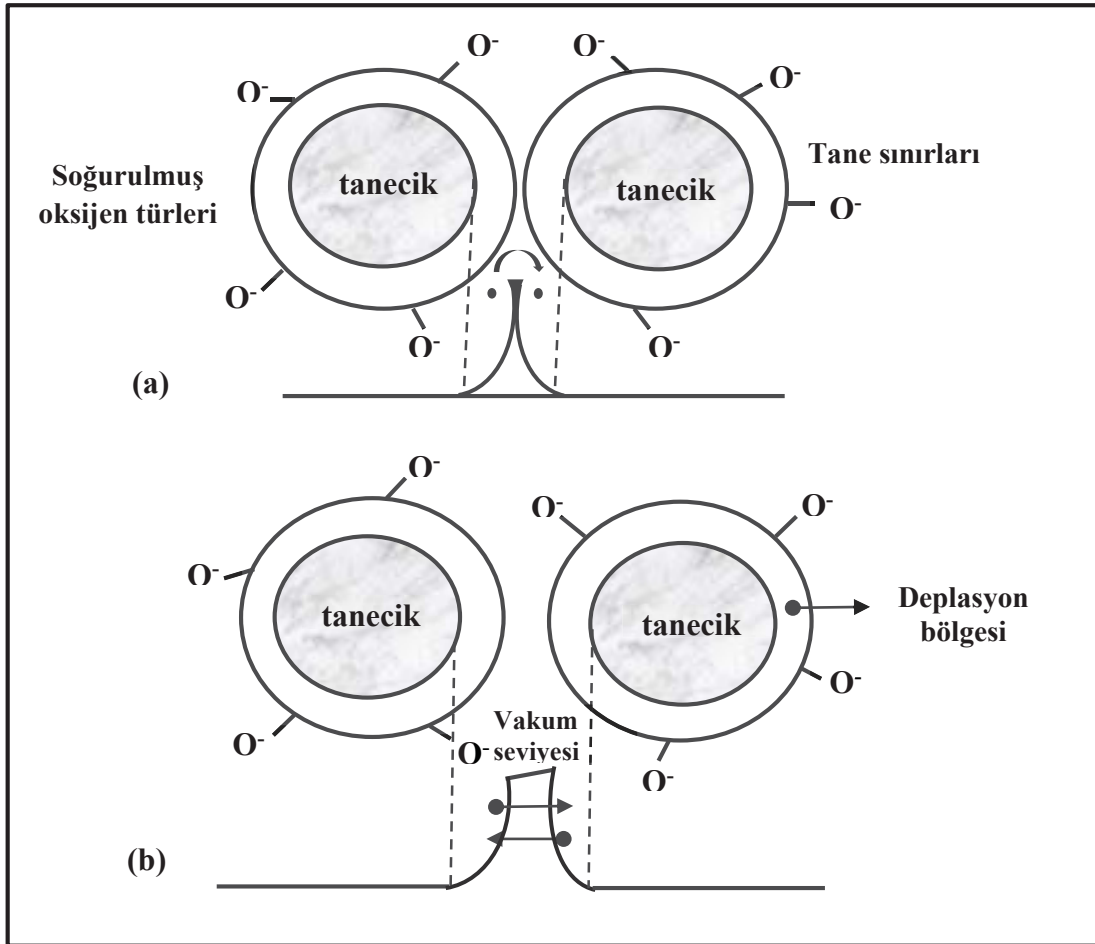
Schottky diyotun temel prensibine göre yarıiletken yüzeyde elektrot teması olarak asil metaller (Pt, Pd, Au, ...) kullanıldığında metal iş fonksiyonlarındaki fark nedeniyle Schottky teması oluşur. n-tipi yarıiletken algılama katmanı için katkılanacak metal, yarıiletken katmandan daha yüksek iş fonksiyonuna sahip olmalıdır. Böylece azınlık yük taşıyıcısını kaldırarak tükenmenin etkisini azaltıp iletkenliği ve hedef gaza olan tepki arttırılabilecektir. Bunun yanı sıra, metal oksite yapılacak metal katkılaması ile sensör performansının arttığı bilinmektedir. Katkılanacak katalitik etkinliği yüksek metaller aktivasyon enerjisini azaltır ve hedef gazın metal oksit tabakasının yüzeyine adsorpsiyonunu uyarır. Kimyasal ve elektronik olmak üzere iki tür duyarlılık durumu vardır. Birinci kısımda hiçbir yük aktarımı yapılmazken, ikinci kısımda elektronlar asil metalden kristale aktarılır [49]. Bu tip sensörlerde duyarlılık, taşıyıcı konsantrasyon değerini ya da yük hareketliliğini değiştiren bir metalin uygun şekilde katkılanması veya parçacık boyutunun küçültülmesi gibi mikro-yapısal değişikliklerle arttırılmaktadır. Nano yapıları malzemeler, parçacık boyutu büyük malzemelere kıyasla yüksek yüzey/hacim oranı nedeniyle gaz sensörlerinin özelliklerini ve performansını arttırmak için yeni fırsatlar sunmaktadır.



Şekil 3.4. Sensör aktif katmanı üzerindeki katkılama mekanizması [76,77]

3.3.3. Algılayıcı katmanın etkisi

Metal oksit gaz sensörleri, yüzeyinde oksit tanelerinin olduğu bir algılama katmanına sahiptir. Hava ortamına maruz bırakıldığında oksijen, anyonik türler (tipik olarak O^-) olarak taneciklere tutunur. Bu durum yüzey potansiyelini ve çalışma fonksiyonunu arttırmak için elektron tüketen bir katmanı indükler [78]. Oluşan tükenmiş bölgelerde yük taşıyıcı mevcut değildir. Taneler komşularına parçacık sınırları yoluyla bağlandığı durumda, her bir parçacık sınırı boyunca çift Schottky bariyeri olarak adlandırılan elektronların geçişi için potansiyel bir bariyer oluşur. Bu bariyer algılama katmanının direncini belirlemede önemli rol oynar. İndirgeyici gaz ortamında soğurulan oksijen tüketilir bu da potansiyel bariyerde ve dirençte azalmaya yol açar. Bu nedenle direnç, indirgeyici gazın artan kısmi basıncı ile azalır. Havada oksitleyici gaz ile temas halinde hedef gaz ve oksijen aynı tanecikler üzerinde anyonik iyonlar halinde soğurulur. Hedef gaza maruz kaldığında, gazın soğurumu oksijenden daha güçlü ise yüzey potansiyel bariyeri ve direnci artış gösterecektir [50].



Şekil 3.5. Elektron transfer modeli, a) Çift Schottky bariyer b) Tünelleme

3.3.4. Gaz konsantrasyonunun etkisi

Düşük gaz konsantrasyonu değerlerinde hassasiyet konsantrasyonla birlikte artar ve daha yüksek konsantrasyonlarda gaz duyarlılığı değerlerindeki artış daha kademeli hale gelir. Her algılama elemanı için sabit bir yüzey alanı ile daha düşük bir gaz konsantrasyonu, mevcut sensör yüzeyi üzerinde az bir gaz molekülü kapsayacağı anlamına gelir ve bu da daha düşük yüzey reaksiyonlarını meydana getirir. Sabit yüzey alanındaki moleküllerin kapsamı üzerindeki doyma noktasına ulaşıldığında yüzey reaksiyonlarında daha fazla artış olacaktır. Konsantrasyonlardaki daha fazla artış, farklı yüzey alanının bulunamaması nedeniyle fazla hassasiyet vermeyebilir ve yüzey reaksiyonlarının gerçekleşmesinde başka bir yer olmadığı için sabit bir değerde bile doyabilir. Bu durum analiz için mevcut sinyali sınırlar [50].

3.3.5. Tanecik boyutunun etkisi

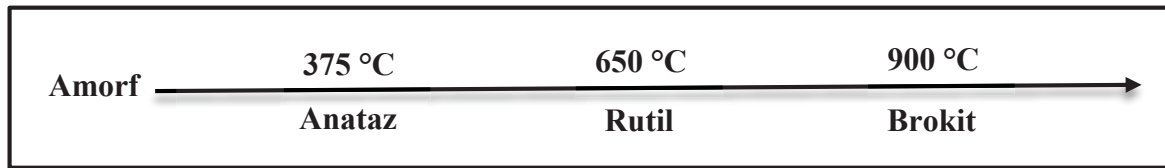
Gaz sensörünün hava ve gaz ortamındaki sensör direnci, tanecik boyutundaki artışla hemen hemen aynı derecede değişir. Tükenme tabakasının varlığı L kalınlığı boyunca taşıyıcı yoğunluğunun düşmesine neden olur. Tanecik boyutu (D) büyük kristallerde $D > 2L$ olur ve iletkenlik tanecik boyutundan bağımsız hale gelerek tane sınırlarındaki Schottky bariyeri ile kontrol edilir. $D = 2L$ durumunda, boyun yani eklem bölgeleri daha fazla olacağından tanecik sınırlarında meydana gelen iletkenlik kontrolü önemli derecede azalır. $D < 2L$ durumunda ise tanecikler tükenme bölgesinde bulunur ve elektron akışı yüzey yük değişiminden etkilenir. Tanecik boyutunun azaltılması ile iletkenlik tane sınırı boyunca ya da tanecikler ile kontrol edilir. Bu koşullar içerisinde taneciklerin tükenme bölgesini tamamen kapsadığı yani iletkenliğin tanecikler ile kontrol edildiği durumlar gaz sensörleri için tercih edilen en olası durumlardır [79]. Sensör uygulamalarında metal oksite yapılacak katkı metali, algılanacak gazın moleküler yapısı ile birlikte değerlendirilir. Böylece duyarlılık ve kimyasal reaksiyon arasındaki yüzey durumları dikkate alınmış olur. Gaz sensörünün aktif yüzey alanına sahip olması için taneciklerin nano yapıda üretilmesi hassasiyet için oldukça avantajlı olacaktır [54].

4. TİTANYUM DİOKSİT (TiO₂)

TiO₂ kimyasal ve biyolojik bakımdan aktif olmayan bir metal oksit malzemedir. Pek çok farklı sektörde tercih edilmesi ve çevreye herhangi bir zararının olmaması TiO₂'nin metal oksitler arasında yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır. 1972 yılından bu yana deneysel araştırmaların merkezi haline gelmiş ve sağlıktan gıdaya birçok endüstriyel alanda yoğun bir şekilde talep görmeye devam etmektedir. Özellikle yüksek kararlılığı ve istenen hassasiyet seviyesini karşılayabilmesi açısından TiO₂ metal oksit yarıiletken malzemesi, gaz sensörü uygulamalarında aktif katman olarak sıklıkla tercih edilen bir metal oksittir [54].

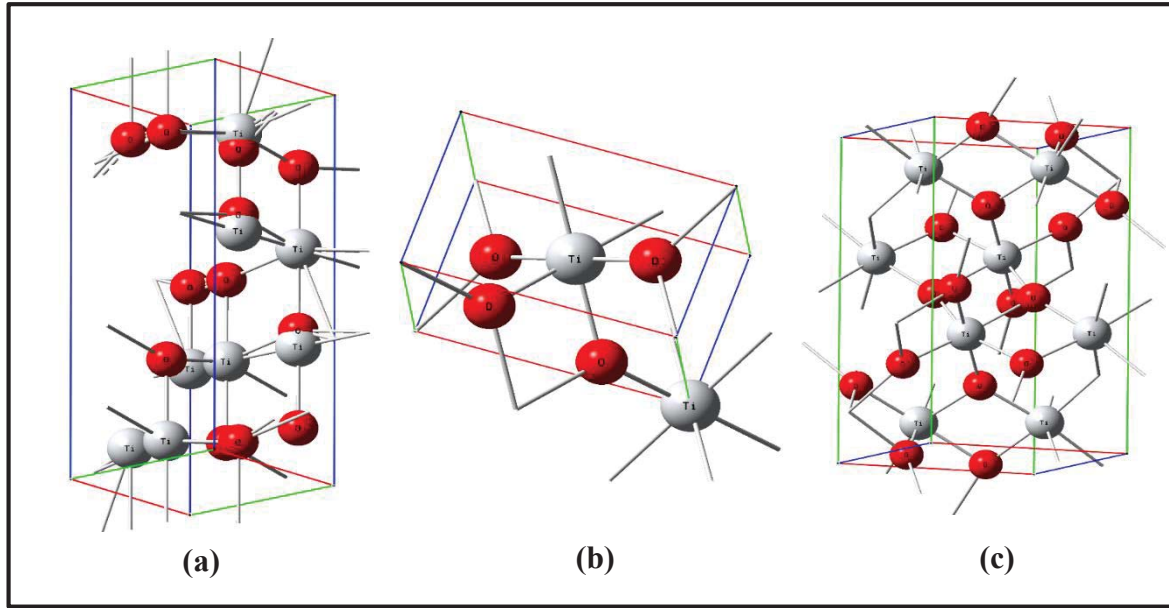
4.1. Kristalografik Özellikleri

Titanyumun oksit türleri arasında en ayrıntılı olarak incelenen ve d⁰ geçiş metali oksidi olan TiO₂, termodinamik açıdan oldukça uygun olan bir fazdır. Ti₂O₃, TiO₂'nin hidrojen indirgenmesiyle, TiO ise TiO₂'nin yüksek sıcaklıkta indirgenmesiyle elde edilir. Titanyumun daha az kararlı olan durumları +3 ve +2'dir. TiO₂ kristal yapısında anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç form bulunur [50]. Rutil, TiO₂'nin en yaygın bilinen fazıdır. Rutil faz, siyah veya kahverengi dörtgen formda oluşur ve yüksek sıcaklıkta termodinamik olarak kararlı bir fazdır. Daha az belirgin olarak oluşan doğal fazları ise rhombohedral şekilli anataz ve brokitir. TiO₂ rutil fazda kararlı özellik gösterirken anataz ve brokitte yarı kararlı özellik gösterir. Yarı kararlı fazları, 650 °C ve üzerinde ısıya maruz kaldığında rutil faza geçer [54].



Şekil 4.1. TiO₂ fazlar arası geçiş sıcaklığı

Anataz ve rutil fazı kararlı faz özelliği gösterdiğinden tercih edildiği alanlar daha fazladır. Bu iki faz tetragonal sistemde kristalleşir. Şekil 4.2'de verilen TiO₂ kristal yapısına bakıldığında, her iki yapıda da titanyum atomunun altı oksijen atomu ile bağlı olup, her oksijen atomunun üç titanyum atomu ile çevrili olduğu görülmektedir [80].



Şekil 4.2. TiO_2 kristal yapısı, a) Anataz b) Rutil c) Brokit

Çizelge 4.1. TiO_2 'nin oda sıcaklığındaki fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Parametre
Kimyasal formülü	TiO_2
Örgü sabiti	$a = 3,78 \text{ \AA}$, $c = 9,49 \text{ \AA}$
Enerji bant aralığı	3,3 eV
Yoğunluk	$3,78 \text{ g/cm}^3$
Kristal yapısı	Tetragonal
Molekül/birim hücre	4
Sertlik	5,5 – 6,0
Hacim/molekül	34,061
Özgül ağırlık	3,9
Birim hücre başına atom	12
Kırılma indisi	2,7
Dielektrik sabiti	85
Erime noktası	$1843 \text{ }^\circ\text{C}$
Kaynama noktası	$2972 \text{ }^\circ\text{C}$
Molar kütlesi	$79,866 \text{ g/mol}$

4.2. Elektronik Özellikleri

Titanyum dioksit anataz fazında 3,2 eV ve rutil fazında 3,0 eV yasak enerji bant aralığına sahip doğal bir n-tipi yarıiletkenidir [81-82]. Bu yarıiletken malzemede foton Emilimi 380 nm'nin altındaki ($h\nu \geq E_g$) bir dalga boyuna karşılık gelir ve elektron-boşluk çiftleri üretir [80]. Elektronik yapısı $3d^24s^2$ 'dir ve karşılık gelen değerlik elektron sayısı +4'dür. Yüksek dielektrik sabiti (~85) ve kimyasal kararlılığı malzemeyi daha da avantajlı hale getirmiştir. Stokiyometrik TiO_2 (110) yüzeyi, herhangi bir moleküle karşı oda sıcaklığında kimyasal tutunma gerçekleştirmez. Nokta kusurları oluştuğunda, ağırlıklı olarak oksijen iyonu boşlukları malzemenin elektronik yapısında değişikliklere neden olur. Yüzey kusurları, iyon/elektron bombardımanı veya malzemenin uygun şekilde yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla oluşur. Bu kusurlar aktivasyon ve gaz algılama uygulamalarındaki malzemeler için gereklidir [50].

4.3. Optik Özellikleri

Titanyum dioksit geçiş metal oksit kimyasal grubundadır. Oldukça zehirli kurşun oksitlerin yerini almak için 20. yüzyıldan itibaren beyaz boyalar için pigment olarak endüstriyel alanda üretilmiştir. Özellikle yüksek kırılma indisine sahip (~2,7) olan TiO_2 'nin geniş bant aralığı görünür ışıktaki duyarsızlık, ultraviyole ışınımında güçlü emilim sağlar. Emilim alanı olmayan görünür ışıktaki yüksek difüzyon katsayısı sunar. Saf TiO_2 , ultraviyole içinde bulunan 387 nm'den daha az bir dalgaboyuna karşılık gelen $E_g=3,2$ eV'den daha fazla enerjinin elektromanyetik radyasyonuna aktiftir. Bununla birlikte UV radyasyonu güneş radyasyonunun sadece % 5'ini temsil eder. TiO_2 'nin optik özellikleri kırılma indisine ve parçacık boyutuna bağlıdır. Geniş bant aralığı, ultraviyole içinde güçlü emilim ve UVA (320-400 nm) ve UVB (280-320 nm)'ye karşı mükemmel koruma özellikleri sağlar. Güneş koruyucuların ana aktif bileşeni olarak TiO_2 kullanılmaktadır. TiO_2 yüksek optik endeksi, görünür ve yakın kızılötesi (IR) bölgedeki saydamlığı nedeniyle optik kaplamaların çoğunda, örneğin gözdeki lensler için yansıma önleyici katman olarak ya da optik telekomünikasyon uygulamalarında parazit filtresi olarak kullanılır [80].

4.4. Katkılama

Yarıiletkenin iletkenliği çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörler arasında elektronların verici veya alıcı safsızlıklarının katkısı dikkat çekmektedir. Bu safsızlıkların enerji seviyeleri katının bant boşluğunda, iletkenlik ve valans bandının sınırlarına yakın bir yerde bulunur. Termal koşullar yerine getirilirse bir verici elektron (e^-) salabilir ve iletkenlik bandına ulaşabilir. Benzer şekilde, bir alıcı valans bandından elektron yakalayabilir ve pozitif yüklü taşıyıcı olarak kabul edilen bir boşluk (h^+) bırakabilir [80]. Böylece kristale yapılacak katkılama, yarıiletkenin bant yapısını değiştirerek kendine has enerji seviyeleri meydana getirir ve katkı malzemesinin atomik yapısı, malzemenin elektriksel ve optik özelliklerini değiştirir. Bu nedenle yapısal kusurları engellemek için yarıiletken metal oksite kimyasal özellikleri bakımından uygun katkılamayı (yakın elektronegatiflik, atomik ve iyonik yarıçap) yapmak son derece önemlidir. Tez çalışması kapsamında kullanılan elementlerin kimyasal özellikleri Çizelge 4.2’de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Çalışmada yer alan elementlerin karakteristik özellikleri

<i>Element</i>	<i>Sembol</i>	<i>Atom yarıçapı (nm)</i>	<i>İyon yarıçapı(nm)</i>	<i>Valans değerliği</i>	<i>Elektronegatiflik (Pauling)</i>
<i>Krom</i>	Cr	0,125	0,069	3+	1,600
<i>Titanyum</i>	Ti	0,145	0,068	4+	1,500
<i>Magnezyum</i>	Mg	0,160	0,072	2+	1,310

TiO₂ ihmal edilebilecek kadar az oksijen boşluğuna sahiptir. Bu durum sensörün gaza olan tepkisinde ve aygıt veriminde düşüklüğe neden olacağından sensör uygulamalarında tek başına algılayıcı katman olarak çok tercih edilmez. Gaza karşı yüksek duyarlılık ve hassasiyetin oluşabilmesi için katkılama ile difüze olan metal atomları yeni bir moleküler yapı meydana getirerek oluşacak boşluklar ve hareketlilikleri, gaz molekülleri ile yüzey arasında etkileşime neden olacaktır [54]. Bu nedenle tez çalışması kapsamında geliştirilmesi hedeflenen gaz sensörlerinin aktif katmanı olarak katkılı TiO₂ ince filmleri tasarlanmıştır. TiO₂ ince filmler iletkenliğinin ve buna bağlı olarak gaz algılama performansının iyileştirilmesi amacı ile Krom (Cr) ve Magnezyum (Mg) metali ile katkılama yapılacaktır. Çalışmadaki asıl hedef, örgü içerisindeki Ti atomlarının yerine kolaylıkla girebilen Mg ve Cr atomlarını katkı olarak kullanarak iletkenliğin ve sensör performansının artmasını sağlamaktır [83,84].

4.5. Uygulama Alanları

TiO₂ kimyasal yapısı, toksik kalitesi, düşük maliyeti, yüksek kırılma indisi ve yüzey özellikleri nedeniyle birçok uygulama alanına sahip bir metal oksittir. İlk olarak toksik beyaz pigmentlerin yerini almak için 1900'lerin başlarında endüstriye sunuldu ve ahşap binalarda, mobilya ve otomotiv endüstrisinde, dekoratif ve mimari boyalarda beyaz pigment olarak kullanılmaya başlandı. Günümüzde TiO₂ fotokataliz, güneş pili, dalga kılavuzu, elektrokromik sistem, optik kaplama tabakası, dielektrik kapasitör ve gaz algılama uygulamaları için sıklıkla tercih edilen yarıiletken metal oksittir [50,80].

4.5.1. Fotovoltaik uygulamaları

TiO₂'nin anataz fazı, UV ışık altında diğer fazlara kıyasla daha yüksek aktivite ve kimyasal kararlılık gösterir. 387 nm dalgaboyu sahip olan UV bölgesi, anataz fazının enerjisi ile geçilebilir. Bu nedenle fotovoltaik uygulamalarda TiO₂ metal oksiti tercih edilir. Fotokataliz, foto reaksiyonların güneş ya da yapay bir ışık altında hızlanma sürecidir [54]. TiO₂ yüksek fotoelektrik tepki sunarak özellikle Si esaslı güneş pillerinde yansıma önleyici katman olarak kullanılır. Günümüzde Gratzel tipi güneş pillerinde kullanılan en iyi yarıiletken metal oksit TiO₂'dir [85]. Şimdiye kadar dönüşüm verimliliği güneş ışıması altında % 3'ü aşmakta ve en verimli sistemlerde % 11'e ulaşmaktadır. TiO₂ veriminin diğer yarıiletken oksitlere kıyasla daha yüksek olmasının nedeninin TiO₂ iletim bandındaki *d* doğasından olduğu bilinmektedir. Burada iletim bandındaki durumların yüksek yoğunluğu aynı zamanda bir entropi kazancı sağlamaktadır. TiO₂ yüksek miktarda ışık soğurumuna izin veren yüzey alanına sahiptir. Gratzel tipi hücrelerde ışığın emilimi, yarıiletken yüzeyinde kimyasal olarak soğurulan boya tabakası tarafından sağlanır. Emilen foton tarafından uyarıldıktan sonra iyi seçilmiş bir boya, elektronu yarıiletkene aktarabilir [86]. Malzemenin içindeki elektromanyetik alan elektronun kopmasına izin verir. Pozitif yük, hücreyi dolduran çözeltide bulunan ara madde boyasına böylece karşı elektroda aktarılır ve son elektron transferiyle döngü tamamlanır. TiO₂'nin fazlarından gözenekli ve nanokristal yapı sergileyen anataz fazı boya yüzeyinde yüksek miktarda soğurmaya izin veren yüzey alanı nedeniyle boya duyarlı hücrelerde iyi bir foto-elektrot olarak kullanılır [87].

4.5.2. Fotokataliz uygulamaları

1970'lerde Fujishima ve Honda çalışmalarında [88], yüksek enerji bant aralığı değerine sahip metal oksitlerin foto-elektrokimyasal davranışını göstermesi ve Frank ve Bard'ın [89] siyanürün sudaki ayrışması üzerindeki çalışmalarıyla birlikte fotokatalitik teknolojisi dikkat çekmeye başladı. Uygulama alanları içerisinde özellikle su ve hava olmak üzere çevre korumasını arttırmak amacıyla fotokatalizörler önemli bir çalışma alanı haline geldi. TiO_2 'nin enerji bant aralığı değerine eşit veya daha büyük fotonlar ile uyarıldığında iletkenlik bandında serbest elektronlar ve elektron-boşluk çiftleri oluşur. Bu elektronlar doğrudan bir fotovoltaiik güneş pili içinde elektrik oluşturmak için kullanılabilir [90] veya fotokatalist [91] olarak bilinen kimyasal reaksiyonlara neden olur. Ayrıca hidrofilik özelliğine sahip olan TiO_2 , yüzeydeki boşlukları tuzaklaması ile yüzeylerin kendi kendini temizlemesine imkân tanımaktadır [92].

4.5.3. Gaz sensörü uygulamaları

Günümüzde toksik gazların ya da malzemelerin çevre ve sağlık üzerindeki zararlı etkileri bilinmektedir. Havanın kirleticiler tarafından kirlenmesi insan ürününün bir sonucudur. Bu kirleticiler üretim yerlerinin yakınında karşılaştıkları sorunlara ek, atmosferde her yere yayılabilir ve kimyasal reaksiyonlarla asit yağmuru veya ozon gibi ikincil kirleticiler üretebilir. Böylece endüstri ve makineler tarafından yayılan çeşitli sentetik kimyasal ürünler ortaya çıkar. Bunu önlemek amacıyla sanayileşmiş ülkelerin sıkı güvenlik düzenlemeleri ile güvenilir gaz algılama sistemlerinin tasarımı ve üretimi kapsamlı halde araştırılmaya başlandı. Geliştirilecek sensörler çeşitli hava kirleticilerini kontrol edebilmek için seçici, hassas, dayanıklı ve düşük maliyetli olmalıdır. Bu amaca ulaşmak için polimerler, yarıiletkenler [93,94] ve özellikle SnO_2 , TiO_2 , ZnO gibi birçok metal oksit tercih edilmiştir. Filmin iletkenliğini etkileyen indirgeyici veya oksitleyici gazlarla yüzeyin etkileşimlerine dayanan gaz sensörleri için aktif malzeme araştırma ve geliştirme çalışmaları oldukça popülerdir. TiO_2 'nin metal oksit tabanlı gaz sensörü uygulamalarındaki katkısı yüksek olup birçok bilimsel grupta farklı nano yapıları üzerinde halen çalışılmaktadır.

5. İNCE FİLM ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

TiO₂ ince filmlerin aktif bölge olarak kullanıldığı gaz sensörleri üzerinde katkılamanın etkisini anlayabilmek için, üretilen filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerinin ayrıntılı olarak incelenmesi gerekmektedir. Bu tez çalışması katkılı TiO₂ ince filmlerin üretimini, karakterizasyonunu ve TiO₂ tabanlı gaz sensörü geliştirilmesini kapsadığından bu bölümün içeriğinde ince film teknolojisi, üretim teknikleri ve film karakterizasyonu hakkında bilgiler verilecektir.

5.1. İnce Film Teknolojisi

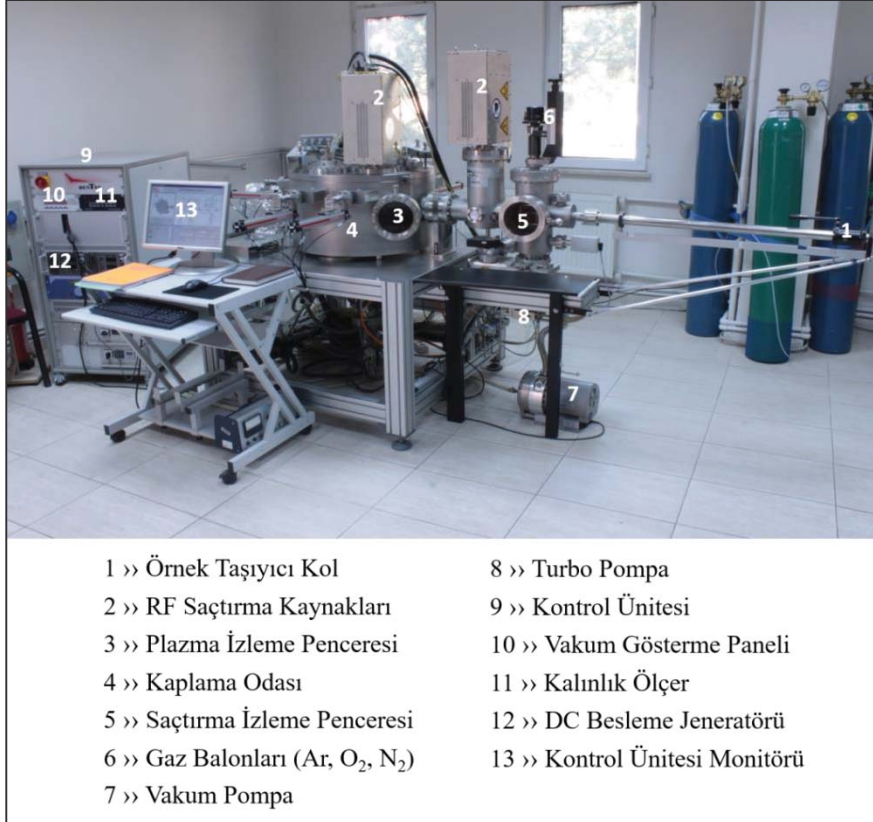
İnce film, bir alttaş üzerine atom, molekül veya iyonların yoğunlaştırılması ile biriktirilen düşük boyutlu malzemeler olarak tanımlanır. Kalın filmlerden farklı olarak ince filmlerin film kalınlığı birkaç mikrondan daha azdır. İnce filmler, üç boyutlu bir malzemenin inceltmesi veya atomik, moleküler ve iyonik türlerin büyük kümelerinin tanelerinin birleştirilmesiyle oluşturulan yapılardır. İnce film teknolojisi geçmişten günümüze kadar gelen bir malzeme teknolojisidir. Tarihsel süreçte yarım asırdan fazla elektronik cihazlar, optik kaplamalar, sert kaplamalar ve dekoratif parçalar yapımında ince filmler kullanılmıştır. İnce film teknolojisi köklü bir malzeme teknolojisi olduğundan sürekli gelişmeye devam eder. İnce film malzeme üretimi ve işlenmesi küçük boyut avantajı sayesinde enerji tüketiminde tasarruf sağlar ve gelecek yüzyıl için çevreye zararsız bir malzeme teknolojisi olarak kabul edilir. İnce film malzemelerinin özellikleri ve biriktirme yöntemlerine ilişkin uluslararası pek çok yayın bulunmaktadır. İnce filmlerin özellikleri, elde edilme yöntemleri ve bu yöntemlerde kullanılan şartlar ile kontrol edilir. İnce film üretiminde kullanılan fiziksel ve kimyasal birçok teknik bulunmaktadır. Kaynak malzemelerin kimyasal olarak ayrışmasını ve kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan ürün atom/molekül yapılarının bir alttaş yüzeyi üzerinde birikmesi prensibini kullanan işlem, kimyasal buhar biriktirme (CVD) olarak bilinir. Enerjitik türlerin hedef malzemeyi bombardıman etmesiyle oluşan atom/molekül gruplarının yüzey üzerinde birikmesi işlemine ise Püskürtme (Sputtering) adı verilir. Bu teknik üzerine yapılan ilk çalışmalarda Bunsen ve Grove gaz deşarj tüpünde püskürtme olayını gözlemledi. Katot elektrot malzemesi deşarj yoluyla atomlarına ayrılıp dağıldı. Katot malzemenin dağılmasının, katot yüzeyinin yüksek enerjili iyonlar tarafından bombardıman edilmesinden kaynaklandığı belirlendi. Püskürtülmüş türler olarak adlandırılan

kopan parçacıklar yüksek enerjili atomlardan oluşuyordu. Enerji aralıkları 1-10 eV arasında olup bu değer termal buharlaşma ve kimyasal buhar biriktirme gibi işlemlerinden daha yüksekti. Püskürtme işlemi, kaynak malzemeleri ısıtmadan ince filmlerin üretimini sağladığından çeşitli endüstri alanları için ortak bir üretim tercihi haline gelmiştir. Çoğu entegre devrenin üretiminde ve metalizasyon işlemlerinde püskürtme teknolojisi kullanılmaktadır [95]. Tez çalışması kapsamında kullanılacak olan püskürtme teknikleri, katkılı TiO_2 ince filmlerinin elde edilmesinde önemli rol oynadığı için bu yöntem detaylandırılarak anlatılacaktır.

5.2. Magnetron Püskürtme Sistemi

Püskürtme tekniği, ince filmlerin vakum ortamında biriktirilmesini içeren bir fiziksel biriktirme yöntemidir. Bu teknik, ince film üretiminin hem nitel hem de nicel kontrolünü sağlar. Kaplama sırasında katı hedef malzeme ve alttaş vakum sistemi içerisinde birbirinden ayrı biçimde konumlandırılmaktadır. Yüksek enerjili argon plazması, hedef malzemeye yönlendirilir ve parçacık bombardımanı yoluyla malzemeden kopan atomların alttaş üzerine biriktirmesiyle ince bir film meydana getirir. Kullanılan yöntemde buharlaştırma işlemi olmadığından, püskürtme için gerekli sıcaklıklar buharlaştırmadan daha düşüktür. Bu nedenle püskürtme tekniği avantajlı biriktirme yöntemlerinden biri haline gelir. Farklı sıcaklıklarda ve oranlarda buharlaşabilen bileşikler aynı oranda püskürtülebileceğinden, yüksek erime noktasına veya malzeme karışımına sahip ince filmlerin elde edilmesi kolaylıkla sağlanabilir. Ayrıca metaller, oksitler, nitrürler ve alaşımlar dahil olmak üzere çeşitli ince filmlerin elde edilmesi için de sıklıkla kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Çalışma mantığı şu şekildedir: Plazmadaki pozitif iyonlar hedefe doğru hızlandırılır. İyonlar yeterince enerjik ise çarpışma, hedeften bir veya daha fazla atomun koparılmasına neden olur. Püskürtülen atomlar plazma bölgesi boyunca yayılır. Bazıları alttaşa çarpar. Eğer bu atomlar yüksek yapışma katsayısına sahipse alttaşa tutunur. Atomlar fazla enerjiye sahip olduğunda ise yüzeyde tutunan atomların hareket etmesine izin veren bir miktar yüzey hareketliliği oluşacaktır. Süreçlerin dengeye ulaştığı durumda oluşan atomların birikimi film oluşumunu sağlayacaktır. Püskürtme tekniği ile kaplanan malzemeler, yarıiletken endüstrisindeki pek çok alanda örneğin ekranlarda, fotovoltaiik uygulamalarda, optoelektronik aygıtlarda ve manyetik veri depolamada yaygın olarak kullanılmaktadır [46,80]. Püskürtme tekniği, diyot ve magnetron püskürtme olmak üzere çalışma prensibi bakımından farklılık içeren iki alt gruba ayrılabilir. Çalışma prensibi farklı olmasına rağmen

her iki teknik de aynı fiziksel prensibi temel alır. Bu yöntemlerin her biri doğru akım (DC) veya radyo frekansı (RF) ile çalıştırılabilir. En yaygın kullanılan teknik ise magnetron püskürtme tekniğidir. Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan 3 DC ve 2 RF kaynağa sahip BesTec marka Magnetron Püskürtme Sistemi Resim 5.1’de gösterilmiştir.

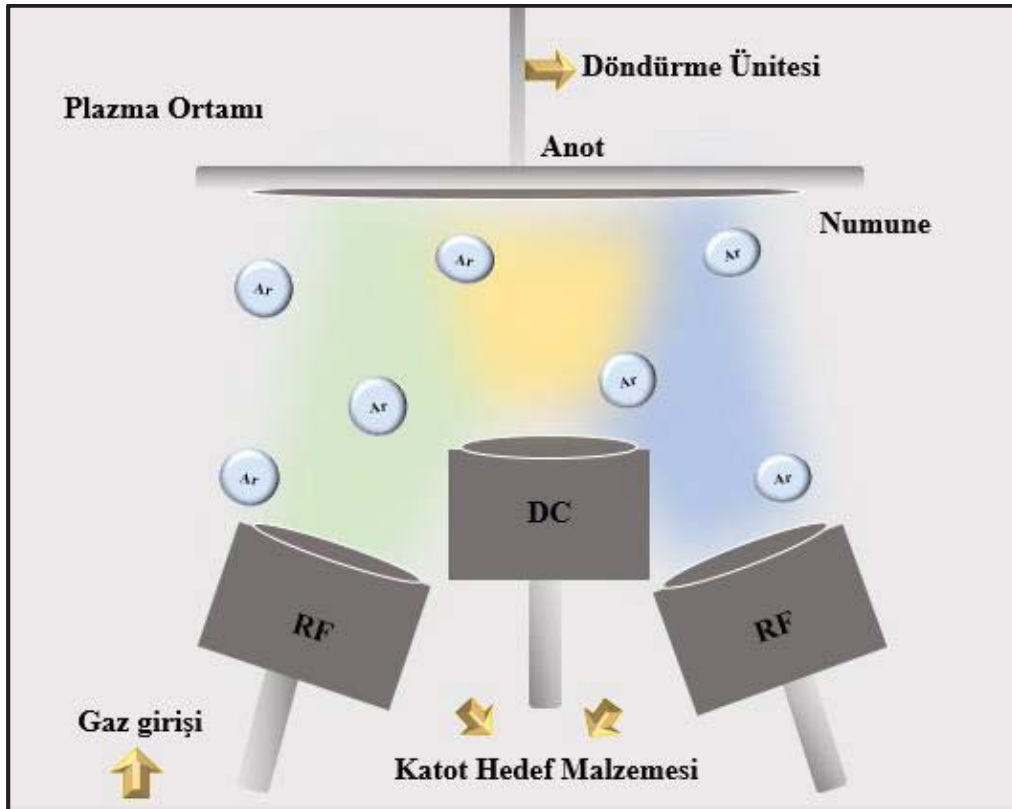


Resim 5.1. BesTec-Püskürtme Sistemi

Püskürtme sistemi kullanılarak yapılan kaplamalarda, reaktif ve reaktif olmayan süreçler ile malzemeler geliştirilebilmektedir. Reaktif olmayan kaplamalar, işlem odasına yalnızca yüksek saflıkta inert bir gaz (Ar gibi) verilerek hedeften koparılan atomların alttaşa biriktirilmesiyle ince film oluşturma sürecidir. Reaktif kaplamalarda ise, oluşturulacak malzemeye bağlı olarak kaplama boyunca yüksek saflıktaki inert gaz ile birlikte Oksijen (O₂) veya Azot (N₂) gazı kullanılır. Yapılacak kaplama, hedefin gaz iyonları ile bombardıman edilmesiyle gerçekleşir. Biriktirme oranı, yüzey koşullarından önemli derecede etkilenir. Ayrıca püskürtme tekniği ile yapılan reaktif süreçte kaplama yapılırken ortamdaki gaz oranı (Ar/O₂ gibi) film kalitesi için önemli parametrelerdendir.

5.3. Eş-Püskürtme Sistemi

Malzeme üretiminde temel Püskürtme (Sputtering) tekniği ile benzer fiziksel olayları baz alarak geliştirilen Eş-Püskürtme Tekniği; aktif/reaktif nano boyutlu filmler, çok katmanlı ve yığın kaplamalar, oksitli, nitrürlü, karbürü ve metal/metal oksit katkılı yapılar için sıklıkla başvurulan bir film üretim tekniğidir. Eş-püskürtme sisteminin vakum odası içerisinde, her bir katoda giden gücün bağımsız olarak kontrol edilebildiği birden fazla katot kullanır. Biriktirme oranlarını arttırmak için hedef malzemenin yerleştirildiği birden fazla katodunun aynı anda kullanılmasını veya ince filmlerde çok farklı bileşimler oluşturmak için farklı türde hedef malzemenin kullanılabilmesini sağlar. Eş-püskürtme tekniğinde de püskürtme tekniğinde olduğu gibi, katota yerleştirilen hedef malzemenin yüksek enerjili iyonlar ile bombardımanından yararlanır. Plazma ortamında yüksek hızlı atomlar hedef malzemeden koparak altaşa tutunur ve ince film üretimi gerçekleşir.



Şekil 5.1. Eş-Püskürtme Sistemi şematik gösterimi

Çalışmada kullanılan Eş-Püskürtme Sisteminde (Resim 5.2) magnetron püskürtmenin yanı sıra buharlaşma potalarının yer aldığı termal buharlaştırma ünitesi de mevcuttur. Sistem içerisinde, özel bir dairesel düzende yerleştirilmiş birden çok hedef kaynağına sahip olan ve

ortak odak noktası olarak numune tutucusuna hedeflenen bir konfigürasyon mevcuttur. Tutucuya yerleştirilen alttaş kendi eksenini etrafında dönebilmekte ve bu sayede homojen filmler elde edilebilmektedir. Aynı zamanda ince filmin kalitesi ve homojenliği bakımından hedef kaynakların kafa açıları mutlaka numuneye göre ayarlanmalıdır. Hedef ile alttaş mesafesi de film üretiminde oldukça önemli olup bu mesafenin artması kaplama süresinin yavaş ama düzgün yapılabilceği anlamını taşımaktadır.



Resim 5.2. Nanovak NVTs-500 Eş-Püskürtme Sistemi

Tez çalışması süresince üretilen Mg ve Cr katkılı TiO_2 ince filmleri Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Nanovak NVTs-500 Eş-Püskürtme Sisteminde kaynak hedefler eş zamanlı kullanılarak üretildi. Sistemde, 2 inç çapında 1 adet DC ve 2 adet RF beslemeli kaynak hedef bulunmaktadır. Sistemde bulunan döndürme ünitesi (2-30 rpm) yardımı ile kaplama süresince alttaşın dönerek kaplanması, yüzeyde homojen bir ince film üretilmesini sağlamaktadır. Sistemin temel basıncı yaklaşık 10^{-8} Torr ve kaplama basıncı ise 30 mTorr mertebesinde. Sistemin ayarlanabilen hedef başlıkları sayesinde alttaş ile hedef arası mesafe 12 cm'ye kadar arttırılabilmekte ve alttaş ısıtıcısı 600 °C'ye kadar çıkabilmektedir. Sistem içerisinde kütle akış kontrollü gaz girişleri olup

doğrudan kullanıcının ulaşacağı 3 kanallı elektronik kontrol ekranı bulunmaktadır. Dokunmatik ekran paneli yardımı ile kaplama parametreleri manuel olarak kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Ayrıca sistemdeki örnek plazma ünitesi ile kaplama öncesi alttaşı yüzey temizliği sağlanıp homojen ince filmler üretilebilmektedir.

5.4. Fabrikasyon Sistemleri

Tez kapsamında üretilecek gaz sensörlerinin fabrikasyon işlemleri için, geliştirilen maske desenlerinin Si alttaş yüzeyine aktarılmasında dönel kaplama ve maske hizalama sistemleri; sensörün metal elektrotlarının kaplanması için ise eş-püskürtme sistemi kullanıldı.

5.4.1. Dönel kaplama sistemi

Dönel kaplama sistemi, numune yüzeyine belli bir viskoziteye sahip akışkan malzeme damlatılarak yüksek hızda döndürülmesiyle ince film kaplanmasında kullanılan bir üretim tekniğidir. 6000 rpm'e kadar arttırılabilen dönme hızıyla malzeme yüzeyinin homojen bir şekilde kaplanması sağlanabilmektedir. Kaplama esnasında numunenin sabit durabilmesi için mekanik pompa ile çalışan, üzerine numunenin yerleştirildiği vakum tutucu başlık bulunmaktadır. Tez kapsamında geliştirilen katkılı TiO_2 gaz sensörlerinin fabrikasyon adımının ilk basamağı olan fotorezist kaplama işlemi dönel kaplama sistemi kullanılarak gerçekleştirildi.



Resim 5.3. Dönel Kaplama Sistemi

5.4.2. Maske hizalama sistemi

Maske hizalama sistemi, fabrikasyonun en önemli basamağı olan fotolitografinin en temel cihazıdır. Fotolitografi tekniğinde maske hizalayıcı, maske ve numuneyi istenildiği gibi hizalamada ve numune üzerindeki fotorezist malzemeyi UV ışığa maruz bırakmada (pozlama işlemi) kullanılır. Sisteme entegre optik mikroskop yardımı ile maskenin numune üzerine uygun şekilde hizalanması sağlanmaktadır. x, y ve z doğrultularında bağımsız olarak kontrol edilen numune tutucu, kullanıcı tarafından yönlendirilerek hizalama gerçekleştirilmektedir. Pozlama işleminde kullanılan UV ışık, bir optik düzenek yardımıyla numune yüzeyine gönderilmektedir. Sistemde bulunan 350-400 nm dalgaboyuna sahip Hg (UV400) ark ışık kaynağı ile numune üzerine kaplanmış fotorezistin, geliştirilmesi hedeflenen aygıt yapısına uygun üretilen fotomaske kullanılarak pozlanması sağlanmaktadır. Böylece maskede bulunan desenler fotoreziste yani hedeflenen numune yüzeyine kolaylıkla aktarılmış olur [96].



Resim 5.3. SUSS Micro Tech-MJB4-Maske Hizalama Sistemi

Tez kapsamında geliştirilen maske desenlerinin dönel kaplama sisteminde fotorezist kaplanmış alttaş yüzeyine aktarılmasında, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Karl-Süss marka Süss Microtech MJB4 model maske hizalama sistemi (Resim 5.3) kullanıldı. Sistem, 365 nm Hg-Arc pozlama lambasına sahiptir. Desenlerin çizgi genişliği, yüzey ve çevre şartları göz önüne alınarak vakum kontak

modunda $< 0.8 \mu\text{m}$, yumuşak kontak modunda $2 \mu\text{m}$, ve sert kontak modunda $1 \mu\text{m}$ civarında gerçekleştirilebilmektedir. Maske hizalama sistemi temiz oda şartlarında tutulmaktadır. Böylece mikrometre hassasiyetinde yapılan fotolitografi işleminin oda ve çevre koşullarından korunarak maskedeki desenin düzgün bir şekilde numune yüzeyine aktarması sağlanır.

5.5. Katkılı TiO_2 İnce Film Karakterizasyonu

İnce film üretiminde önemli olan nokta, üretim tekniği ve bu teknik ile üretilen filmlerin karakterizasyonunu etkin biçimde gerçekleştirebilmektir. Gaz sensörü aygıt üretiminde kullanılacak ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik analizlerinin gerçekleştirilmesi bu hususta son derece önemli ve gereklidir. Tez kapsamında geliştirilen katkılı TiO_2 ince filmlerin karakterizasyonları İkincil İyon Kütle Spektrometresi (SIMS), X-Işını Fotolektron Spektroskopisi (XPS), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Fabrikasyon işlemlerinin ardından üretilen gaz sensörlerinin aygıt karakterizasyonları ise Gaz Sensör Test Sistemi kullanılarak yapıldı. Karakterizasyon sistemlerine ait bilgiler aşağıda sunuldu.

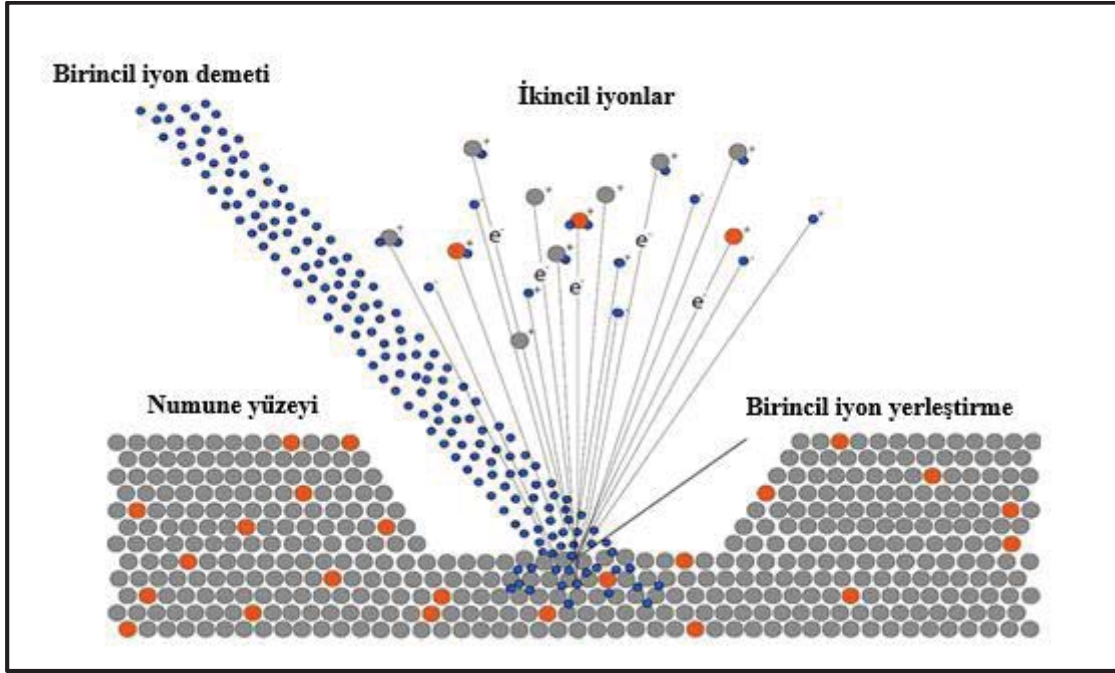
5.5.1. İkincil iyon kütle spektrometresi (SIMS)

İyon mikroprobu veya iyon mikroskobu olarak da bilinen ikincil iyon kütle spektrometrisi (SIMS), yarıiletken malzemelerin karakterizasyonu için güçlü ve çok yönlü analitik tekniklerden bir tanesidir. 1960'ların başında Paris Üniversitesi'nden Castaing ve Slodzian ve Amerika Birleşik Devletleri'ndeki GCA Corp.'dan Herzog ve ekibi tarafından bağımsız olarak geliştirilmiştir [97]. SIMS tekniği elemente özgüdür ve tüm elementlerin yanı sıra izotopları ve moleküler türleri de tespit edebilmektedir [98].



Resim 5.5. Hiden-SIMS Sistemi

SIMS tekniği şu prensibe dayanır; birincil iyon demeti numuneye çarpar ve numuneden atomlar kopartılır. Kopartılan atomların çoğu nötrdür ve genelde SIMS tarafından algılanamaz ancak bazıları pozitif veya negatif yüklüdür. Tez kapsamında kullanılan ve Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan SIMS sistemi (Resim 5.5), pozitif yüklü elementlerin iyonizasyonunda kullanılmak üzere 1-5 keV enerji aralığında 1 μ A akım üreteçli ve 100 μ m işleme kapasiteli bir Oksijen kaynağına ve ayrıca negatif yüklü elementlerin iyonizasyonu için ise 1-5 keV enerji aralığında 100 nA akım üreteçli ve 80 μ m işleme kapasiteli bir Sezyum kaynağına sahiptir. Analiz süresince kaynaklar tarafından gerçekleştirilen koparılma olayı, iyonların katı içerisindeyken esas olarak momentum transferi ile enerjilerini kaybettikleri bir süreçtir. Kopartma işlemi yüzeye yakın atomlardan gelen iyonların numuneden kopartılabilecek yeterli enerjiyi aldığı anda gerçekleşir. Dedektör yardımıyla kopartılan ikincil iyonların analizlerinin gerçekleştirildiği SIMS tekniği ile ince filmlerin yapısal karakterizasyonu yapılmaktadır.

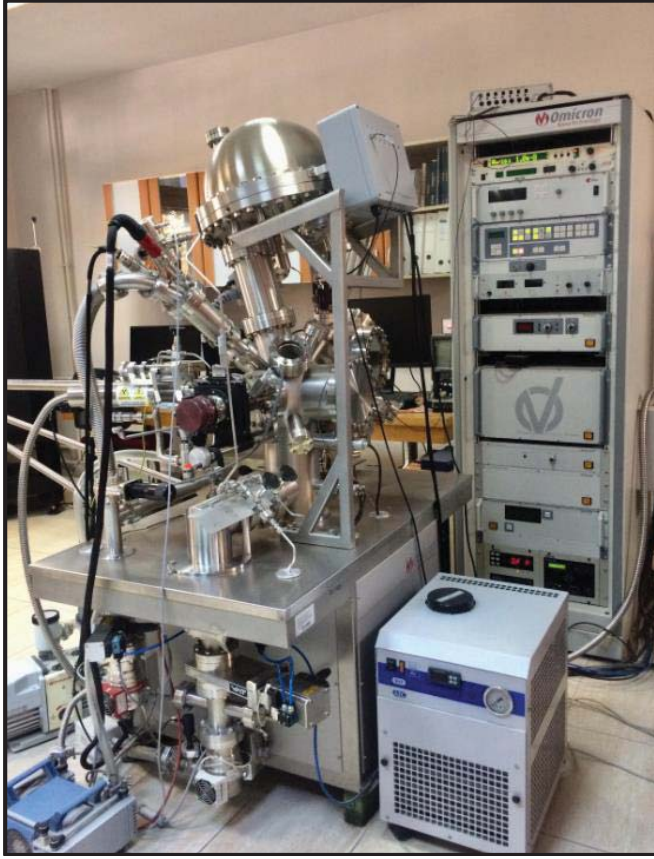


Şekil 5.2. SIMS karakterizasyon şeması

Koparılan atomların kaçış derinliği, genellikle SIMS’de kullanılan 10 ile 20 keV’lik birincil enerjiler için birkaç katmandır. Birincil iyon, işlem sırasında enerjisini kaybeder ve örnek yüzeyinin altında onlarca nm geride kalır. İyon bombardımanı sadece koparmaya değil, aynı zamanda iyon katkılamaya da yarar [99]. Tez kapsamında SIMS cihazı ile analizleri yapılan katkılı TiO₂ ince filmlerin elementel ve yapısal karakterizasyonu ultra yüksek vakum (10^{-9} - 10^{-10} mbar) şartları altında gerçekleştirilmiştir [100].

5.5.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

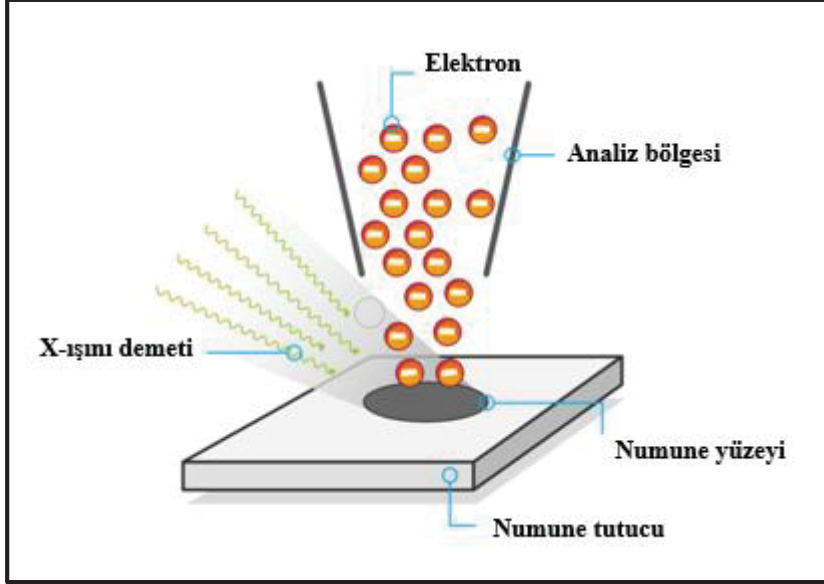
Kimyasal analiz için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniği olan X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Elektron Spektroskopisi (ESCA) olarak da bilinir. 1887’de Hertz tarafından keşfedilen fotoelektrik etkinin yüksek enerjili versiyonudur. Bu teknik, hidrojen ve helyum dışındaki tüm elementlerin tespit edilmesine izin vererek numune yüzeyindeki kimyasal türlerin tanımlanması için kullanılır. Prensip olarak hidrojen ve helyum da tespit edilebilir ancak bu oldukça iyi bir spektrometre gerektirir. Bir katı madde düşük enerjili (≤ 50 eV) fotonlar ile uyarıldığında, değerlik bandından elektronları kopartabilir ve bu etki Ultraviyole Fotoelektron Spektroskopisi (UPS) olarak bilinir. XPS tekniğinde ise uyarıcı kaynak olarak çekirdek seviyesindeki elektronlarla etkileşime giren yüksek enerjili fotonlar yani X-ışınları kullanılır [101].



Resim 5.4. Omicron-XPS Sistemi

XPS yüzeye duyarlı bir tekniktir çünkü yayılan fotoelektronlar tıpkı Auger elektronlarının yaptığı gibi birincil X-ışınlarının, birincil elektron ışınlamına kıyasla daha derin nüfuz etmesine rağmen numunenin sadece üst 0,5-5 nm'sinden kaynaklanmaktadır [102]. Derinlik, elektron kaçış derinliği veya ilgili elektron ortalama serbest yol anlamına gelir. Numunenin daha derinlerinde uyarılan elektronlar yüzeyden çıkamazlar. XPS tekniğinin asıl hedefi, malzemedeki atomların kimyasal yapısındaki değişikliklere bağlı olarak enerji kaymalarından faydalanarak bileşiklerin tanımlanmasıdır. XPS, AES'den daha gelişmiş bir kimyasal durum analizi sağlar [98]. XPS sisteminde kullanılan X-ışını kaynakları $MgK\alpha$ ve $AlK\alpha$ olmak üzere sırasıyla 1253,6 eV ve 1486,6 eV enerji değerlerine sahip fotonlar üretir. Analizi gerçekleştirilecek malzeme tek bir fotonun enerjisi ile uyarılabilir ve bu duruma tek enerjili X-ışını demeti adı verilir. X-ışını ile uyarılan malzemenin yüzeyinden saçılan elektronların kinetik ve bağlanma enerjileri Elektron Spektrometresi yardımıyla ölçülerek numunenin nitel ve nicel analizleri gerçekleştirilir [103]. Malzemede X-ışınları daha derine nüfuz edebilmesine rağmen saçılan elektronlar yaklaşık 4-5 nm yol alabildikleri için malzeme yüzeyine birkaç nm yakın tabakaların XPS analizleri gerçekleştirilebilmektedir. Tez kapsamında geliştirilen katkılı TiO_2 ince filmlerin kimyasal durumu ve elementel

kompozisyonlarını karakterize etmek için Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Oxford Instruments, Omicron XPS sistemi kullanılmıştır. Analizler $MgK\alpha$ X-ışını kaynağı kullanılarak yüksek vakum (10^{-9} - 10^{-10} mbar) şartları altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.3. XPS karakterizasyon şeması

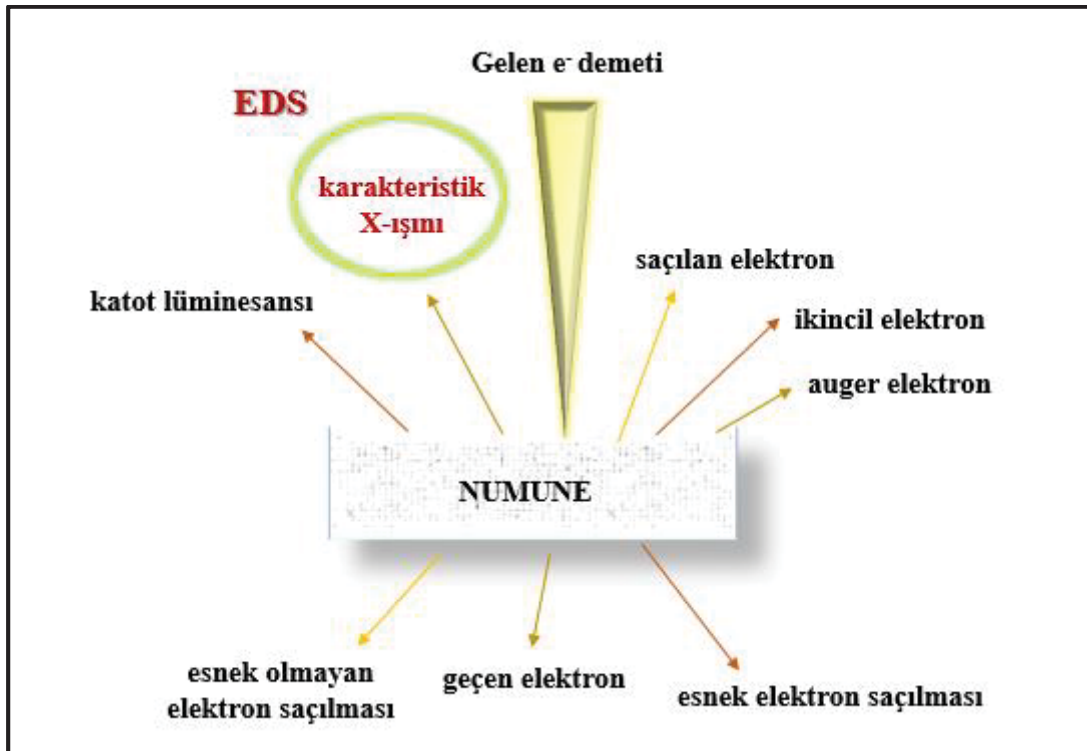
5.5.3. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS), SEM cihazına eklenerek incelenen malzemelerin elementel kompozisyonunun belirlenmesi için kullanılan önemli bir karakterizasyon sistemidir. EDS tekniğinde malzemenin kimyasal analizi için hızlandırılmış elektron demeti ile bombardıman edilen malzemedan yayılan karakteristik X-ışınlarını kullanır. Elektron demeti numuneyi bombardıman ettiğinde elektronlar, numunenin yüzeyini oluşturan atomlardan elektron kopartılmasına neden olur. Ortaya çıkan elektron boşlukları daha yüksek bir enerji durumundaki elektronlar tarafından doldurulur ve iki elektronun durumu arasındaki enerji farkını dengelemek için X-ışını yayılır. Yayılan X-ışınları dedektör tarafından tespit edilir ve kaydedilir. X-ışını enerjisi yayıldığı elementin karakteristik özelliğidir [98]. Oluşan X-ışını spektrumu incelenerek malzemedeki elementler ve elementel kompozisyon belirlenir [104].



Resim 5.7. Quanta 400F Field Emission-SEM Sistemi

Tez çalışması kapsamında katkılı TiO_2 ince filmlerinin elementel bileşimini analiz etmek için Ortadoğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkez Laboratuvarında bulunan EDS sistemi entegre edilmiş QUANTA marka 400F Field Emission SEM cihazı (Resim 5.7) kullanılmıştır.



Şekil 5.4. EDS karakterizasyon şeması

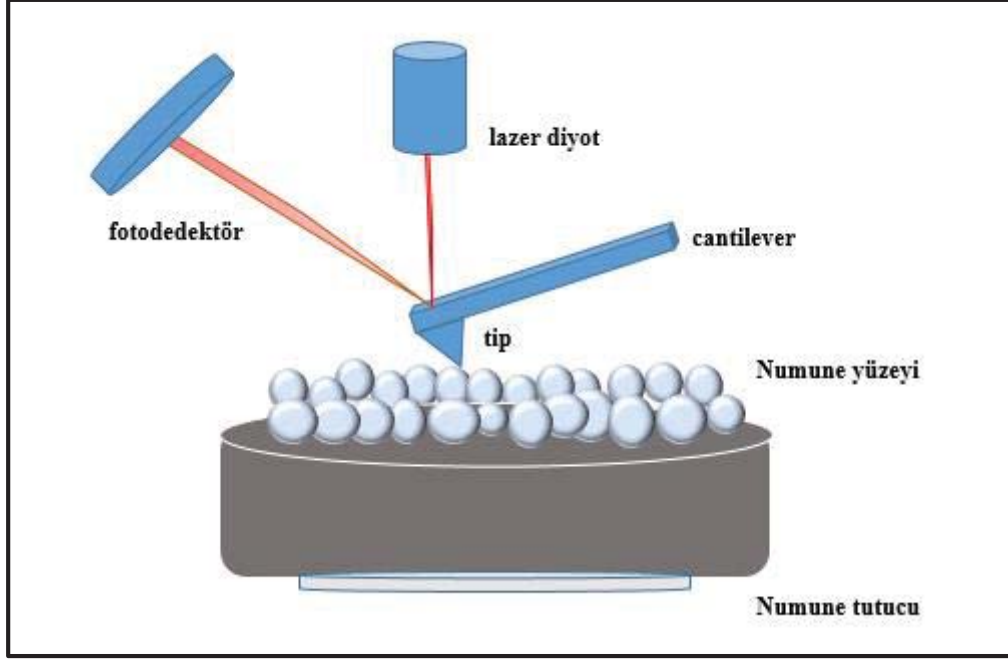
5.5.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu iğne (tip) ve numune yüzeyi arasındaki atomik etkileşimlere dayanarak örnek yüzeyinin topografik görüntüsünün elde edilebildiği bir tür tarama mikroskopudur. Tipik bir AFM sistemi, serbest ucunda küçük atomik incelikte bir iğneye sahip cantilever, lazer, fotodiyot ve tarayıcıdan oluşur. Yüzey özellikleri 100 μm ile 1 μm 'den daha düşük bir aralıkta çok hassas bir çözünürlükle araştırılabilir. AFM'de görüntüleme için kullanılan iğne genellikle silikon veya silikon nitrürden (Si_3N_4) yapılır ve yaklaşık 3-15 mikron uzunluğunda olan iğne, ölçüm sırasında numune yüzeyine atomlar arası mesafelerde (yaklaşık 10 Å) yaklaştırılır. Cantileverin serbest ucuna tutturulan iğne, numune yüzeyi ile çekici ve itici kuvvetlerin neden olduğu etkileşimler sonucu cantileverda negatif veya pozitif bir bükülmeye neden olur. Bükülme bir lazer ışını yardımıyla tespit edilir ve bu hareketten yararlanılarak bilgisayar ortamına aktarılan veriler, sistemin yazılımı aracılığıyla derlenerek numunelerin yüzey görüntüsünü iki veya üç boyutlu şekilde oluşturur [105]. İnce film morfolojisi yüzeydeki soğurma enerjisi, hedeflenen malzemenin alttaş atomları ile etkileşimi, yüzey hareketliliği, püskürtme hızı, termal difüzyon ve sıcaklık gibi farklı parametrelere bağlıdır. Özellikle gaz sensörlerinde gaz molekülleri yüzeyle etkileşeceği ve yüzey özelliklerinin sensör performansına etkisi oldukça fazla olduğu için aktif katmanda kullanılan filmin yüzey morfolojisinin bilinmesi son derece önemlidir



Resim 5.8. NanoMagnetics-AFM Sistemi

AFM görüntülerinden malzemenin yüzey topografisi, morfolojisi, pürüzlülüğü ve tanecik boyutu tayin edilebilir. Tez kapsamında üretilen katkılı TiO₂ ince filmlerinin yüzey analizleri Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan NanoMagnetics marka AFM sistemi (Resim 5.8) kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 5.5. AFM sistemi çalışma prensibi

5.5.5. Morötesi-görünür bölge (UV-Vis) spektrometresi

Morötesi-Görünür bölgedeki fotonların spektroskopisini içeren sistemde morötesi (UV), görünür (Vis) ve yakın kızılötesi (NIR) spektral bölgelerdeki fotonlar kullanılır. Fotonların gönderildiği malzeme, elektromanyetik spektrumun UV-Vis-NIR ölçüm bölgesinde moleküller elektronik geçişlere uğrar [49]. UV-Vis Spektrometresi ışık kaynağı, monokromatör, numune tutucu ve algılayıcı dedektörden oluşur ve numunenin ışığı geçirme (T), soğurma (A) veya yansıtma (R) özelliklerini incelemek amacıyla kullanılır. Gönderilen optik sinyal, dedektör aracılığıyla elektrik sinyaline dönüştürülür. Böylece malzemenin optik spektrumları elde edilir. UV-Vis spektrometresi ile ölçülen geçirgenlik spektrumundan, d kalınlıklı bir ince filmin optik soğurma katsayısı,

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T) \quad (5.1)$$

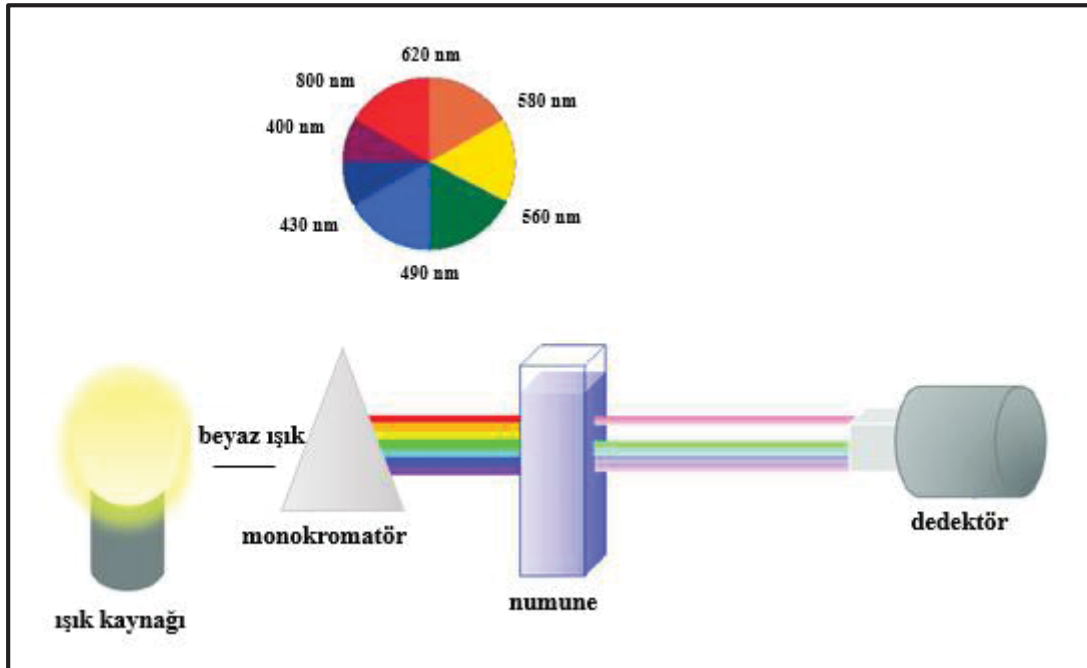
Beer-Lambert eşitliği ile belirlenir. Ayrıca yarıiletken ince filmlerin optik yasak enerji aralığı değeri (E_g) ise,

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5.2)$$

Tauc formülü kullanılarak hesaplanır. Bu denklemde A bir sabit, $h\nu$ ise gelen fotonun enerjisidir. Direkt bant aralığına sahip TiO_2 ince filmlerin optik bant aralığı enerjisinin hesaplanması, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre grafiğin çizilmesi ile bulunur.



Resim 5.9. Perkin Elmer Lambda 2S-UV-Vis Spektrometresi

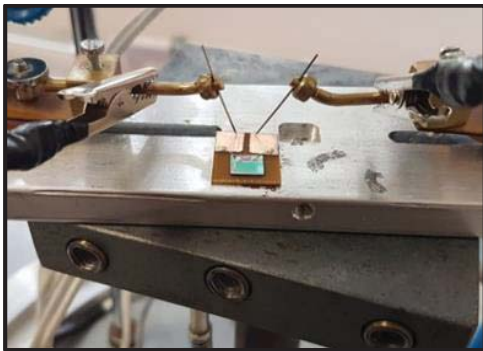


Şekil 5.6. UV-Vis sistemi çalışma prensibi

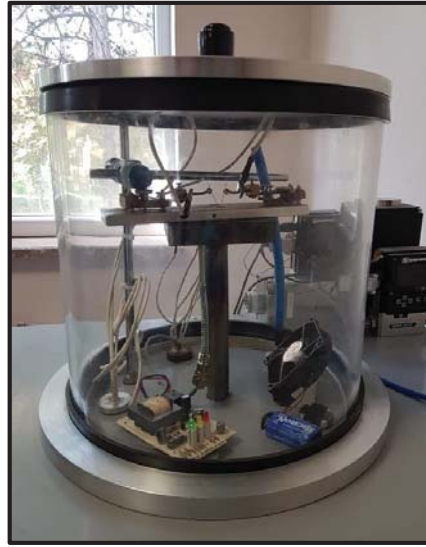
Tez kapsamında, cam alttaşlar üzerine biriktirilen filmlerin optik özellikleri Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Perkin Elmer Lambda 2S marka UV-Vis spektrometresinin 200-1100 nm dalgaboyu ölçüm aralığındaki geçirgenlik analizleriyle belirlendi. Sistemde 200-340 nm ve 340-1100 nm arasında dalgaboylarını tarayan Döteryum ve Halojen lamba olmak üzere 2 adet lamba, iki ayrı numune tutucu ve Si dedektör bulunmaktadır. TiO_2 ince filmlerin tarandığı dalgaboyu aralığındaki optik geçirgenlik spektrumları ve Tauc formülü kullanılarak hesaplanan yasak enerji bant aralığı değerleri tez çalışmasında sunuldu.

5.5.6. Gaz sensör test sistemi

Tez çalışmasının önemli hedeflerinden olan fabrikasyon süreçlerinin ardından üretilen TiO_2 ince film tabanlı gaz sensörlerinin gaza karşı vereceği tepkinin araştırılmasıdır. Bu kapsamda üretilen gaz sensörlerinin hava ve gaz ortamındaki özelliklerini incelemek için Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan ve bu merkez tarafından tasarlanmış Gaz Sensör Test Sistemi kullanılmıştır. Test sistemi Sierra marka bilgisayar kontrollü gaz akış kontrol mekanizması (MFC, flowmeter), çok fonksiyonlu multimetre, 400 °C'ye kadar çıkabilen sıcaklık kontrol ünitesi, kontrol vanalarına sahip 2 adet gaz tüpü, fan, devre elemanları ve 1 adet numune tutucudan oluşmaktadır. Vanalara istenilen gaz tüpü bağlanıp bilgisayardan gaz oranı ayarlanabilmektedir. Sensörden alınan kontaklar, sensörde oluşan sinyalin Fluke marka çok fonksiyonlu multimetreye aktarılmasını ve oluşan sinyalin izlenmesini sağlamaktadır. Analizler bilgisayardaki yazılım (Fluke View Forms Version 3.6) ile kontrol edilebilmekte ve sonuçları aynı anda gözlenip kaydedilebilmektedir. Arayüz programı ile ölçüm süreçleri port üzerinden kontrol edilip belirli zaman aralıkları ile veri kaydı gerçekleştirilmektedir.

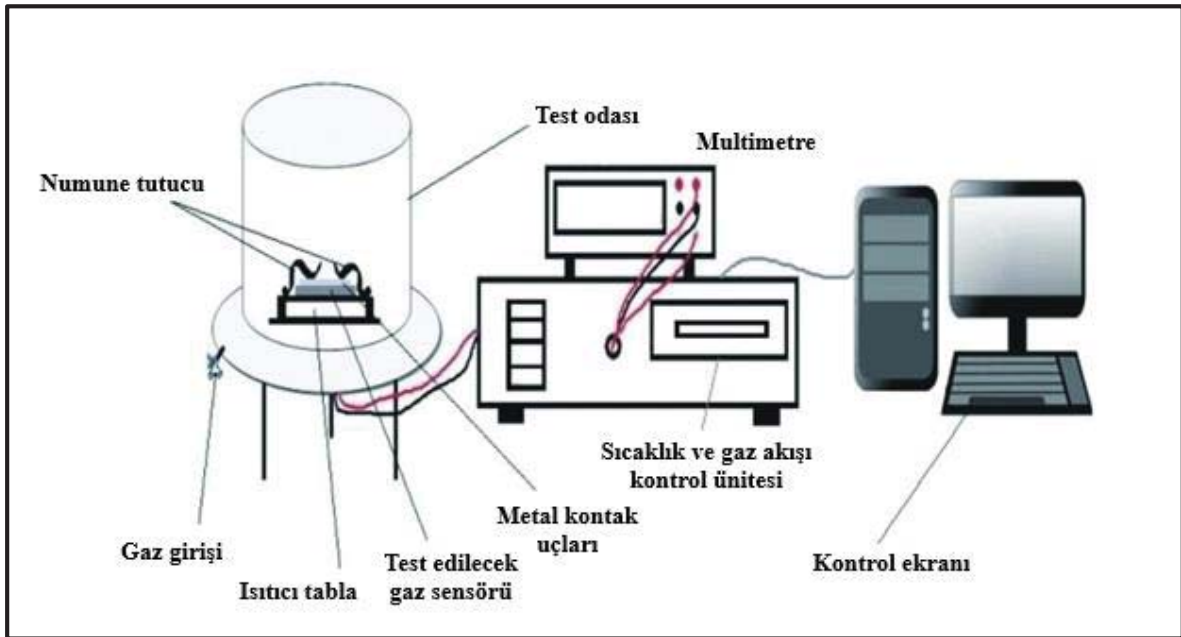


Resim 5.10. Test sistemine yerleştirilen gaz sensörü



Resim 5.11. Gaz Sensör Test Sistemi

Bilgisayar ile gerekli bağlantılar yapıldıktan sonra yazılım üzerinden kontroller sağlanıp çalışma sıcaklığı ayarlanan gaz sensörü test odasına yüklenir. Sabit voltaj (5 V) altında hava ve gaz ortamında direnç kaydedilir. Benzer şekilde gaz çekildikten sonra aynı süre boyunca direnç ölçülür ve stabilizasyon gözlenir [54]. Tez kapsamında geliştirilen gaz sensörlerinin (Resim 5.10) gaza olan duyarlılıkları Resim 5.11’de gösterilen Gaz Sensör Test Sistemi ile analiz edildi.



Şekil 5.7. Gaz sensör test sistemi şeması [106]

6. KATKILI TiO_2 İNCE FİLMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Tez kapsamında üretilmesi hedeflenen TiO_2 tabanlı gaz sensörünün aktif katmanı olan TiO_2 ince filmleri, iletkenliklerinin ve gaz algılama performanslarının iyileştirilmesi amacı ile Mg ve Cr metali ile katkılandı. Sensörlerin gaz duyarlılığının ve iletkenliklerinin kıyaslaması için TiO_2 ince filmleri farklı katkı oranlarında büyütüldü. Sensör yapılarının oluşturulacağı Si alttaşı yanı sıra, optik analizler için ise spektrumların değerlendirilebilmesi için mikroskop cam alttaşları tercih edildi. Bu amaçla, Mg: TiO_2 ve Cr: TiO_2 yapıları n-Si ve cam alttaşlar üzerine biriktirildi. Film kaplaması öncesinde Si alttaştan filme difüze olabilecek taşıyıcıları engellemek ve yüzey pasivasyonunu sağlamak amacı ile 100 nm kalınlığında SiO_2 ince filmi n-Si alttaşlar üzerine kaplandı. Ar-Ge çıktılarının güvenilirliği ve üretilen ince filmlerin yapı ve karakterizasyonlarının kaplama parametreleri ile ilişkisini değerlendirmek amacıyla TiO_2 hedef kaplama gücü sabit tutularak farklı alttaş sıcaklığı ve farklı katkı konsantrasyonlarında kaplanması ile üretilen filmler incelendi.

6.1. Alttaş Hazırlama ve Temizleme Prosedürü

Kullanılan yöntem gereği üretilcek ince filmlerin homojen olmasının ilk şartı doğru alttaş temizliğidir. Herhangi bir yüzey kirliliğinin film kalitesi üzerine etkisini önlemek amacıyla tez çalışmasında kullanılan Si ve cam alttaşları ayrı prosedürler uygulanarak temizlendi. Si alttaş temizliği için %99,99 saflıktaki metil alkol ve aseton ile 10'ar dakika ayrı ayrı ultrasonik banyo uygulandı ve her bir kimyasal temizlik ardından deiyonize (DI) su ile durulama işlemi yapılarak yüksek saflıktaki kuru azot ile kurutuldu. Temizlenen alttaşlar Eş-Püskürtme Sistemine yüklendi. Mikroskop cam temizliği için ise, alttaşlar öncelikli olarak sabunlu deiyonize suda yumuşak bir sünger aracılığıyla yüzeye zarar vermeyecek şekilde her iki yüzeyi ovularak temizlendi. Deiyonize su ile iyi bir şekilde durulandıktan sonra %99,99 saflıktaki etil alkol ile yıkanıp yüksek saflıktaki kuru azot ile kurulanıp Eş-Püskürtme Sistemine yüklendi.

6.2. İnce Filmlerin Üretimi

Katkılı TiO_2 ince filmlerin üretimi Eş-Püskürtme Sistemi ile yapıldı. Her iki kaplama setinde, eş-püskürtme sistemi içinde TiO_2 hedef kaynağı sabit tutulup katkılama için MgO

ve Cr hedefleri sırasıyla takılarak kaplamalar gerçekleştirildi. Plazma ortamında gerçekleşen kaplamalarda hızlandırıcı gaz olarak asal gaz olan Argon kullanıldı. Kaplama işlemine başlamadan önce hedefler, plazma ile sırayla bombardıman edilerek yüzeylerindeki istenmeyen oksit ve kirlilik oluşumu engellendi. Mg katkılı TiO_2 ince filmlerin üretiminde farklı alttaş sıcaklıkları, Cr katkılı TiO_2 ince filmlerin üretiminde ise farklı Cr RF kaplama güç değerleri optimize edilerek filmler oluşturuldu. Her iki kaplama setinde de üretilen gaz sensörünün çalışma sıcaklığı baz alınarak kaplama sonrası 300 °C’de tavlamları gerçekleştirildi. Üretilen ince filmlerin büyütme parametreleri aşağıda sunuldu.

6.2.1. Mg:TiO₂ ince filmlerin eş-püskürtme tekniği ile üretimi

Tez kapsamında gerçekleştirilmesi hedeflenen katkılı TiO_2 ince filmler, eş-püskürtme tekniği kullanılarak hedef iki malzemenin eş zamanlı bir şekilde alttaşa püskürtülmesiyle gerçekleştirildi. Katkı malzemesi olan yüksek saflıktaki (%99,99) MgO ve TiO_2 hedefi kullanılarak n-Si ve cam alttaşlar üzerine Mg:TiO₂ ince filmlerin üretimi gerçekleştirildi. Öncelikle hedef ve alttaş arasındaki mesafe yaklaşık 80 mm değerine ayarlandı ve temizleme prosedürü uygulanan alttaşların sisteme yüklenip vakuma gelmesi sağlandı. Sistem 10⁻⁸ Torr temel basınca ulaştığında kaplama basıncı 30 mTorr’a ayarlanarak Argon plazma ortamında kaplamalar gerçekleştirildi. Numunelerin üretimi sırasında; plazma gücü, kaplama basıncı ve hedef-numune arası mesafe gibi kaplamayı etkileyebilecek parametreler sabit tutuldu. Farklı alttaş sıcaklıkları kullanılarak gaz sensörünün aktif katmanı olan Mg:TiO₂ ince filmlerin geliştirilme süreçleri tamamlandı (Çizelge 6.1). Ar-Ge sürecinin ardından en iyi kristaliteye sahip olan numuneler belirlendi. Ayrıca katkısız TiO_2 ince film kaplaması ve geliştirilecek gaz sensörlerinde kullanılan çalışma sıcaklığında (300 °C), meydana gelebilecek yüzey durumlarını analiz etmek amacıyla numune hava ortamında 300 °C’de tavlama filmlerin kaplama parametreleri Çizelge 6.2’de sunuldu.

Çizelge 6.1. Mg katkılı TiO_2 ince filmlerin kaplama parametreleri

Numune	MgO RF gücü (W)	TiO ₂ RF gücü (W)	T _A (°C)	T _T (°C)	Kalınlık (nm)
N-1	50	150	100	-	125
N-2	50	150	300	-	140

T_A: Alttaş Sıcaklığı, T_T: Tavlama Sıcaklığı

Çizelge 6.2. İnce filmlerin kaplama parametreleri

Numune	MgO RF gücü (W)	TiO ₂ RF gücü (W)	T _A (°C)	T _T (°C)	Kalınlık (nm)
N-3	50	150	100	300	125
N-4	-	150	100	-	190

T_A: Alttaş Sıcaklığı, T_T: Tavlama Sıcaklığı

6.2.2. Cr:TiO₂ ince filmlerin eş-püskürtme tekniği ile üretimi

Bu bölümde ise katkı malzemesi olan yüksek saflıktaki (%99,99) Cr hedefi kullanılarak n-Si ve cam alttaşlar üzerine Cr:TiO₂ ince filmlerin üretimi gerçekleştirildi. Bu amaçla MgO hedefi sökülerek yerine metalik Cr hedefi sisteme takıldı. Hedef ile alttaş arasındaki mesafe yaklaşık 80 mm olarak ayarlandı. Bölüm 6.1’de bahsedilen temizleme prosedürü ile temizlenen alttaşlar eş-püskürtme sistemine yüklendi ve 10⁻⁸ Torr basınca gelmesi bekledi. Kaplama süresince plazma gazı olarak Argon gazı kullanıldı ve kaplama basıncı 30 mTorr’da tutuldu. 300 nm film kalınlığına sahip ince filmler farklı Cr RF kaplama güç (5 W, 10 W 15 W ve 20 W) değerlerinde kaplandı. 100 °C alttaş sıcaklığında kaplanan filmler, geliştirilecek gaz sensör çalışma sıcaklığında (300 °C) malzemede meydana gelebilecek yüzey ve optik durumlarını incelemek amacıyla hava ortamında 300 °C’de tavlandı. Filmlerin kaplama parametreleri Çizelge 6.3’de sunuldu.

Çizelge 6.3. Cr katkılı TiO₂ ince filmlerin kaplama parametreleri

Numune	Cr RF gücü (W)	TiO ₂ RF gücü (W)	T _A (°C)	T _T (°C)	Kalınlık (nm)
N-5	5	150	100	-	300
N-6	10	150	100	-	300
N-7	15	150	100	-	300
N-8	20	150	100	-	300
N-9	5	150	100	300	300
N-10	10	150	100	300	300
N-11	15	150	100	300	300
N-12	20	150	100	300	300

T_A: Alttaş Sıcaklığı, T_T: Tavlama Sıcaklığı

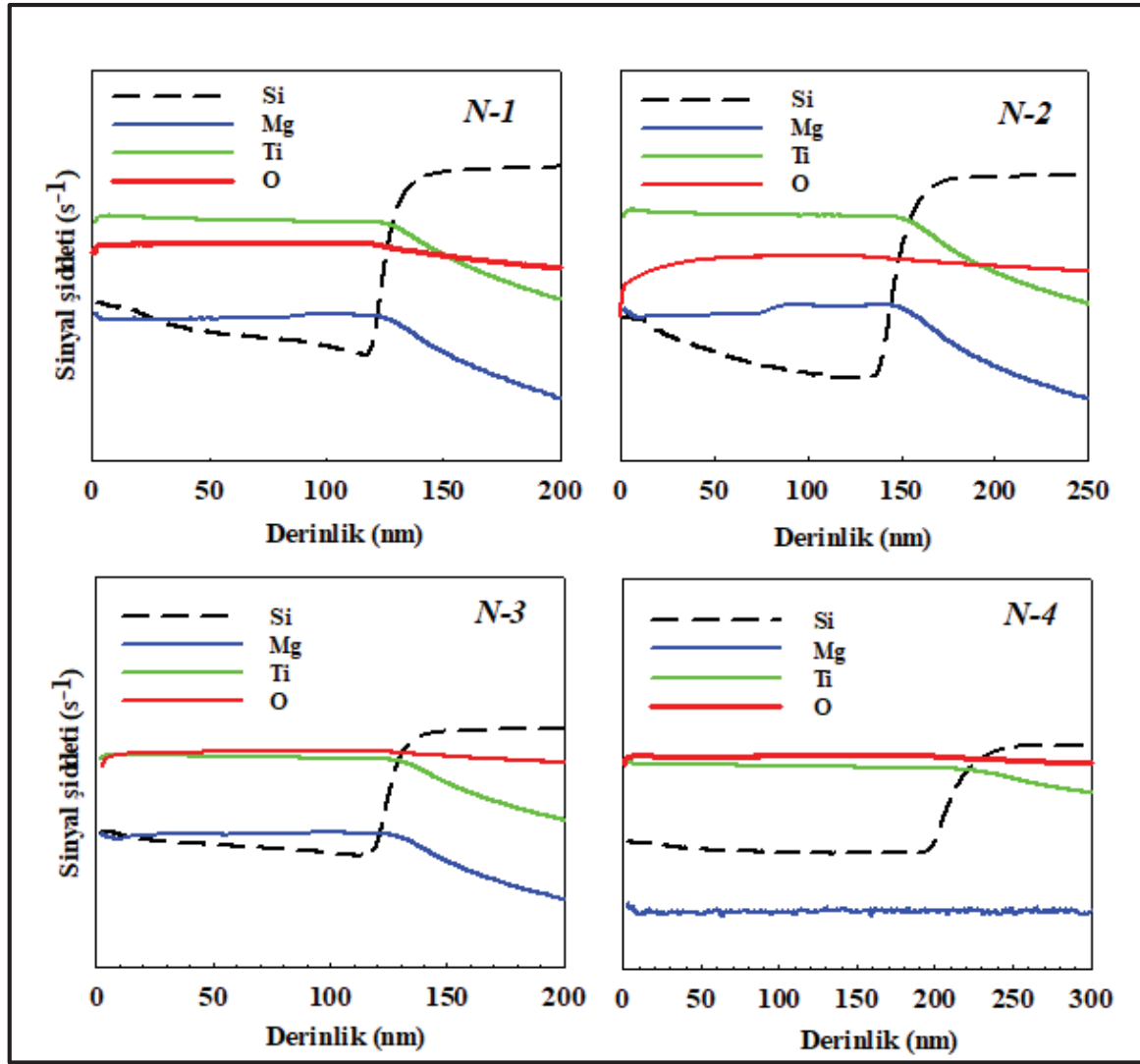
7. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

7.1. Mg:TiO₂ İnce Film Karakterizasyonları

Bu bölümde Eş-Püskürtme Sistemi ile MgO hedef kullanılarak farklı alttaş sıcaklıklarında n-Si ve cam alttaşlar üzerine geliştirilen TiO₂ ince filmlerin karakterizasyonları başlıklar halinde sunuldu.

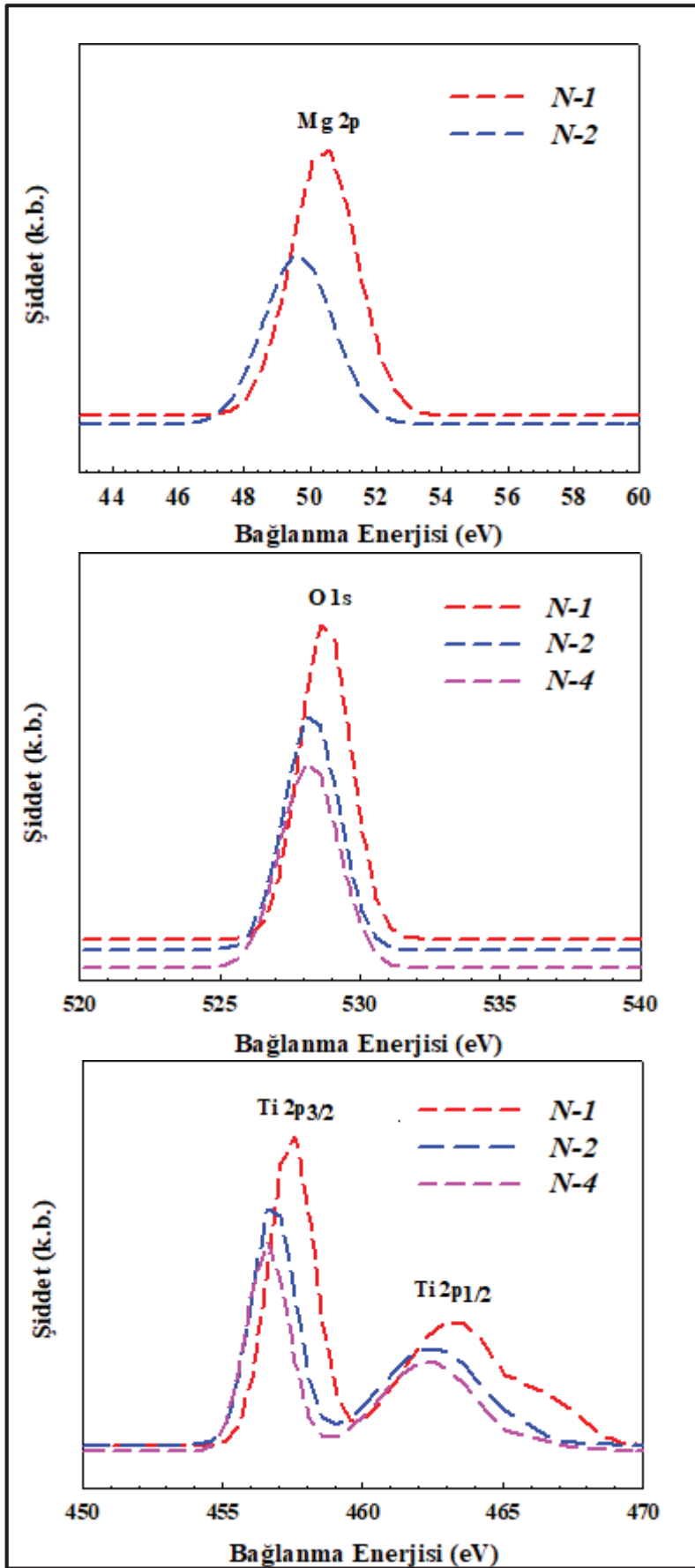
7.1.1. Yapısal analizler

Tez çalışması kapsamında n-Si alttaş üzerine geliştirilen Mg katkılı TiO₂ ince filmlerin yapısal karakterizasyonunu araştırmak amacıyla SIMS ve XPS analizleri yapıldı. İkincil İyon Kütle Spektroskopisi (SIMS), ppm mertebesinde gerçekleştirdiği derinlik profili ile atomik homojenlik ve yüzey durumları hakkında bilgi sağlayan yapısal analiz tekniğidir. Sistem ikincil iyonları analiz ederek katı yüzeylerde elementel analiz, atomik homojenlik, katmanlar arası alaşım kompozisyonu ve ara yüzey karakteristiği hakkında bilgiler verebilmektedir. Ölçümlerde O iyonlarının varlığı Cs tabancası; Si, Ti ve Mg iyonlarının varlığı ise O₂ tabancası kullanılarak tespit edildi. SIMS analizinden yapının uygun şekilde oluştuğu ve atomik difüzyonun minimum olduğu belirlendi. Analiz sonuçlarından Mg katkılı TiO₂ ince filmlerinin bütünü incelendiğinde O dağılımının önemli bir şekilde değişmediği görüldü. Elde edilen ince filmlerdeki Mg ve Ti dağılımlarının Si alttaşa girildiğinde varlıklarının kaybolduğu gözlemlendi. SIMS derinlik profili ile film kalınlıkları *N-1*, *N-2*, *N-3* ve *N-4* kodlu numuneler için sırasıyla 125, 140, 125 ve 190 nm olarak hesaplandı. 300 °C alttaş sıcaklığında kaplanan *N-2* numunesinde Mg dağılımında bir miktar dalgalanma gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebinin artan sıcaklıkla birlikte daha enerjistik hale gelen Mg atomlarının örgü içerisindeki dağılımlarının değişmesi olduğu düşünülmektedir. Artan alttaş sıcaklığının Mg atomlarını Ti atomlarına göre daha fazla hareketlendirdiğinden örgü içerisinde Mg'nin daha az bağ yapmasına neden olup Ti/Mg oranını arttırdığı düşünülmektedir. Film kalınlığı boyunca Mg ve Ti atomik dağılımının düzgünlüğü, yapısal oluşum açısından önemlidir. SIMS analiz sonuçları eş-püskürtme ile iyi dağılıma sahip Mg:TiO₂ ince filmler oluşturabildiğini göstermektedir.



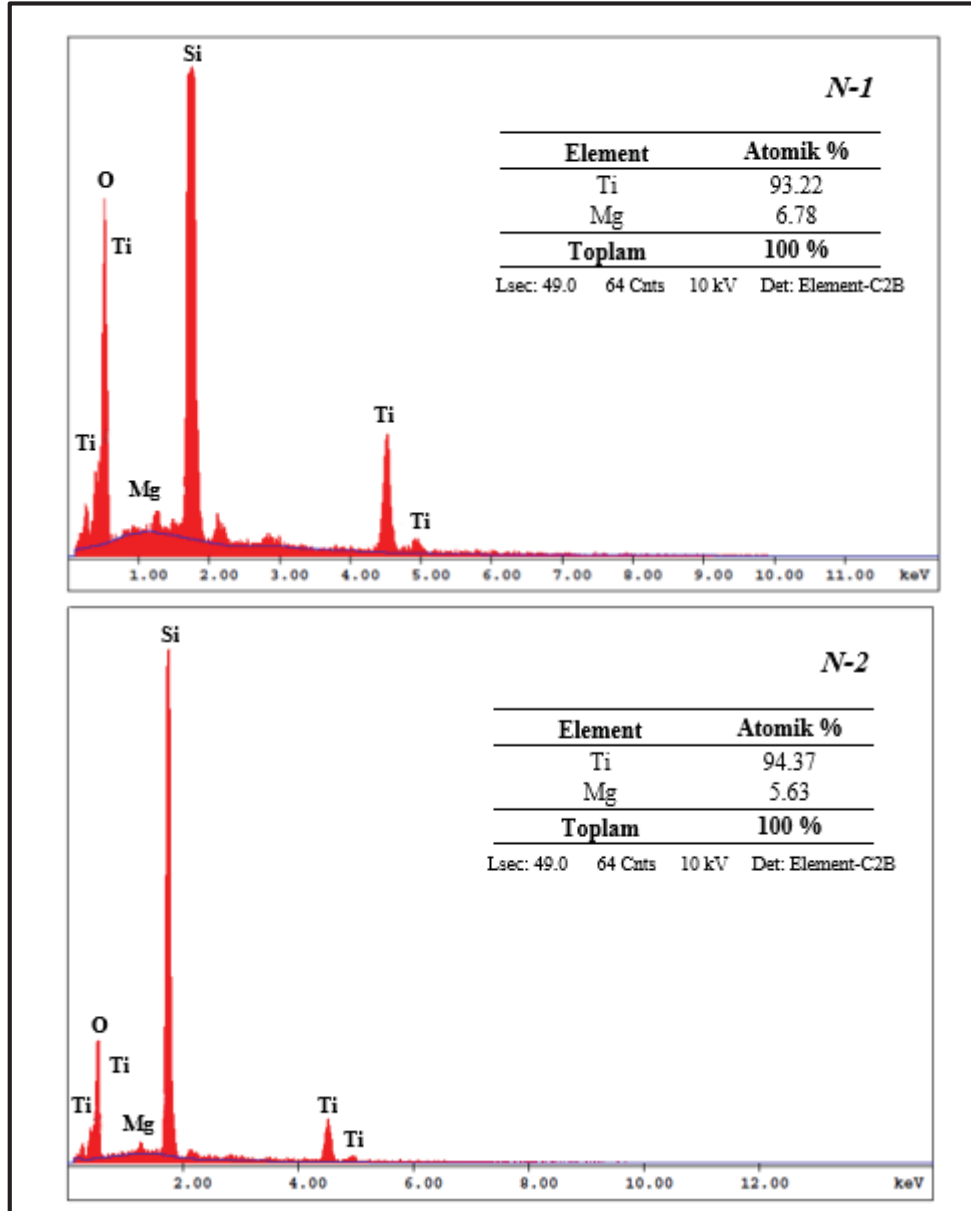
Şekil 7.1. Mg katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmlerin SIMS analizi

Katkısız ve Mg katkılı TiO₂ ince filmlerin bağ yapılarını ve kimyasal stokiometrijlerini belirlemek amacıyla XPS analizleri yapıldı. Şekil 7.2’de verilen analiz sonuçlarında filmlerin Mg varlığını belirten ve Mg 2p orbital bölgesinde bulunan piklerin 49,6 eV ve 50,3 eV’de olduğu görülmektedir [107]. Alttaş sıcaklığının artması ile oluşan pik şiddetlerinde azalma gözlemlendi. Bu durumun artan sıcaklık ile Mg konsantrasyonundaki azalma olduğu düşünülmektedir. TiO₂’nin pik merkezleri Ti 2p_{3/2} için 456,8 eV ve Ti 2p_{1/2} için 462,3 eV, O 1s piklerinin merkezleri ise yaklaşık 528,2 eV’de bulundu [108]. Mg katkısı, Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} pik merkezlerinin yüksek bağlanma enerji seviyelerine taşınmasına neden oldu. Bağlanma enerjisinde meydana gelen bu kimyasal kaymaların Mg-Ti arasındaki bağ oluşumuna atfedilebilir. Ayrıca titanyumda gözlenen omuzlanma titanyumun eksik oksijenli yapılarından kaynaklanmaktadır [109].



Şekil 7.2. Mg katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmlerin XPS analizleri

Malzemedeki elementel kompozisyon hakkındaki bilgi EDS analizi ile tespit edilir. Bu analiz ile elde edilen pikler incelenen numunenin kompozisyonunu oluşturan öğelere karşılık gelir. Tez çalışması kapsamında n-Si alttaşı üzerine Eş-Püskürtme Sistemi ile biriktirilen Mg katkılı TiO₂ ince filmlerin *N-1* ve *N-2* numunesine ait 10 keV enerjide yapılan EDS ölçümleri sonucu elde edilen spektrum, atomik yüzde değerleri ve hesaplanan bileşim oranları Şekil 7.3’de sunuldu. EDS analizinden elde edilen sonuçlara göre zengin Ti yapısında az miktarda Mg olduğu belirlendi. Bu durum, tez çalışmasında hedeflenildiği gibi Ti yapısına Mg metalinin katkı olarak eklendiğini kanıtlamış oldu. Ayrıca EDS sonuçları, SIMS analizini destekleyerek alttaşı sıcaklığının artması ile Ti/Mg oranının arttığını gösterdi.



Şekil 7.3. Mg katkılı TiO₂ ince filmlerin EDS analizleri

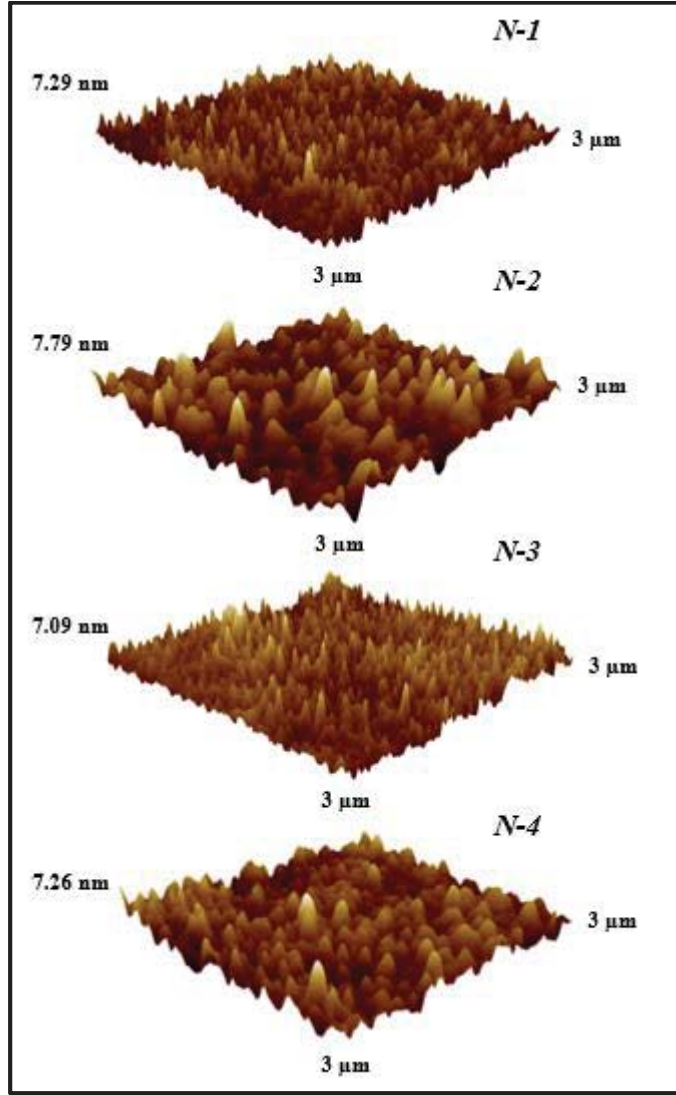
7.1.2. Morfolojik analizler

Gaz algılama mekanizmasında yüzey etkileşimlerini anlamak oldukça önemlidir. Bu nedenle aktif katmanın yüzey morfolojisinin araştırılması sensör karakterizasyonunda önemli bir rol oynar. Bu doğrultuda, n-Si alttaşlar üzerine Mg katkılı ve katkısız biriktirilen TiO₂ ince filmlerinin kaplama ve tavlama sonrası Şekil 7.4’de görülen yüzey görüntüleri 3x3µm² alanda AFM sistemi ile alındı. *N-1*, *N-2*, *N-3* ve *N-4* numunelerinin RMS değerleri sırasıyla 0,83 nm, 1,05 nm, 0,89 nm, 0,88 nm ve parçacık boyutu değerleri ise sırasıyla 23,01 nm, 28,02 nm, 26,73 nm, 25,63 nm olarak hesaplandı. Analiz sonuçlarından alttaş sıcaklığının artmasıyla parçacık boyutunun da arttığı görüldü. Kristallerin boyutu ve şeklini kontrol etmek, malzemenin potansiyel özelliklerini optimize etmek ve tanımlamak için kullanılan ana parametrelerden biridir. Parçacık boyutu kontrolü yüksek hassasiyetli gaz sensörleri için oldukça önemli bir husustur. Pürüzlülük değerleri birbirine yakın olan filmlerin parçacık boyutu değerleri, diğerlerine kıyasla en düşük olan 100 °C alttaş sıcaklığında kaplanan *N-1* numunesinde gözlenmiştir. Bu numunede parçacık boyutunun küçük olması, gaz moleküllerinin aktif katmanındaki metal oksit film ile temas yüzeyini arttırmaktadır. Bu durum gaz sensörünün gaz algılama mekanizmasının gelişmesine ve dolayısıyla daha hassas bir sensör oluşturulmasını sağlamaktadır. Bu bilgiler ışığında *N-1* numunesinden geliştirilecek sensörün daha performanslı olacağı düşünülmektedir.

Çizelge 7.1. İnce filmlerin morfolojik parametreleri

Numune	T_A (°C)	T_T (°C)	Pürüzlülük Değeri (nm)	Parçacık Boyutu (nm)
<i>N-1</i>	100	-	0,83	23,01
<i>N-2</i>	300	-	1,05	28,02
<i>N-3</i>	100	300	0,89	26,73
<i>N-4</i>	100	-	0,88	25,63

T_A : Alttaş Sıcaklığı, T_T : Tavlama Sıcaklığı

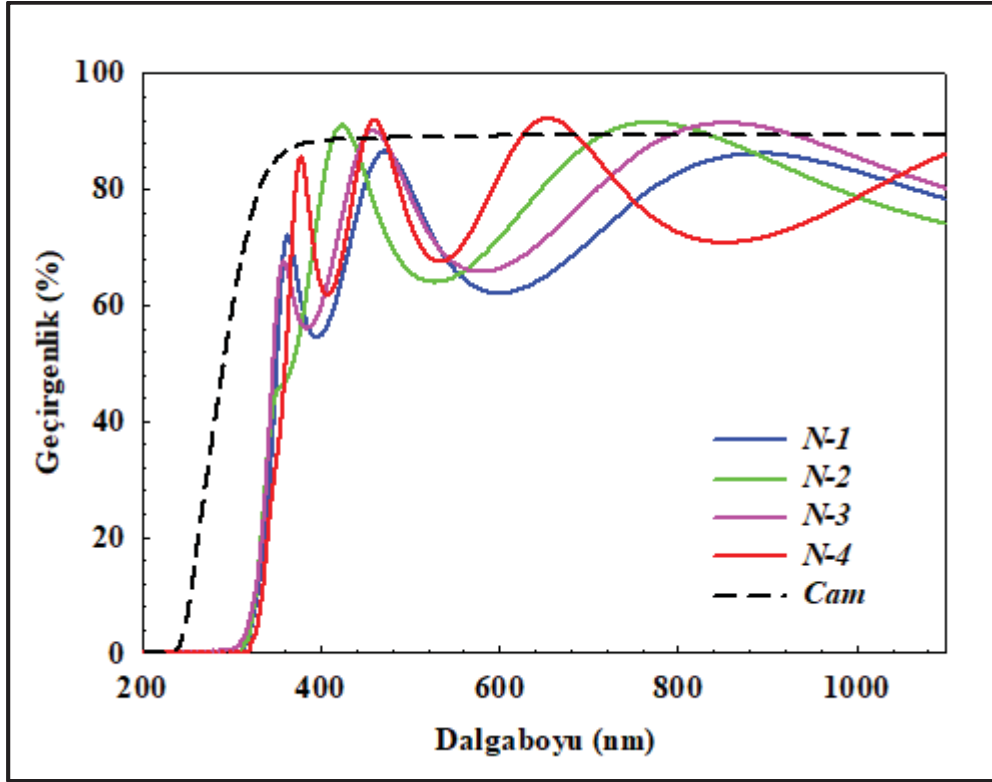


Şekil 7.4. Mg katkılı ve katkısız TiO₂ ince filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri

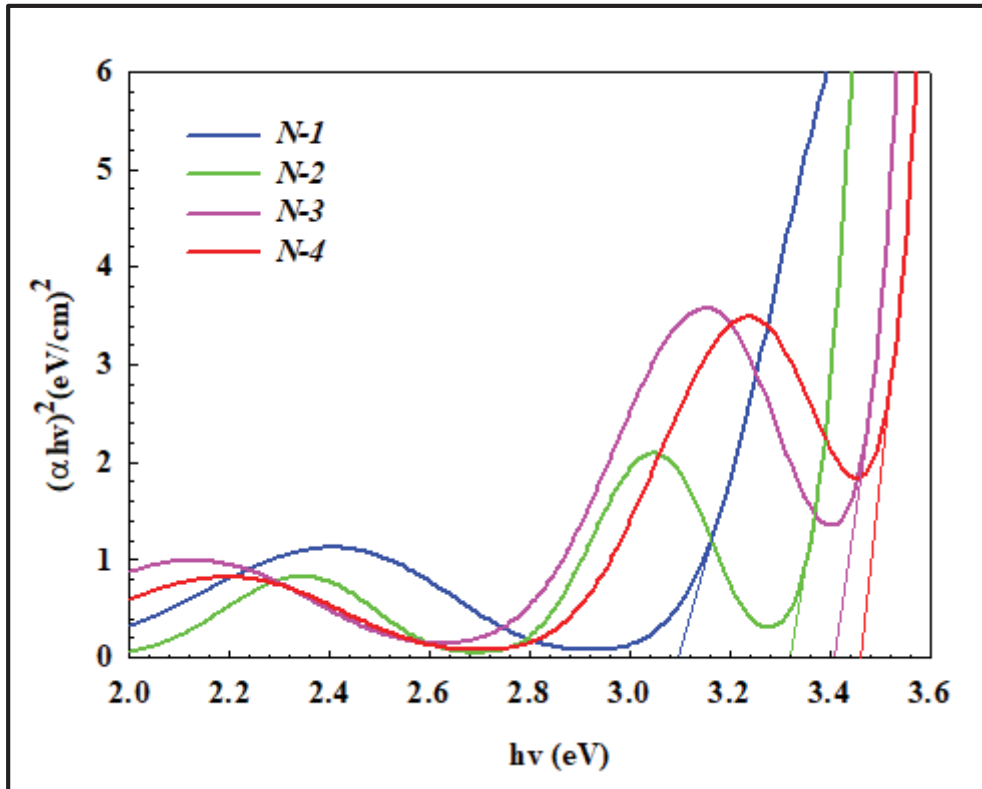
7.1.3. Optik analizler

Cam alttaşlar üzerine biriktirilen Mg katkılı TiO_2 ince filmlerin optik özellikleri, UV-Vis spektrometresi kullanılarak 200 nm ile 1100 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik spektrumlarının analizleri ile belirlendi. Şekil 7.5’de katkısız ve Mg katkılı TiO_2 ince filmler ile boş cam alttaşın ölçülen dalgaboylarına karşılık gelen optik geçirgenlik (%) ölçümleri yer almaktadır. Geçirgenlik spektrumunda gözlenen salınımlar girişimden kaynaklanmaktadır. Analiz sonuçları ölçülen dalgaboyu aralığında incelenecek olursa görünür bölgede (380-780 nm) yüksek, UV bölgede (300-380 nm) daha düşük optik geçirgenliklerin elde edildiği görülmüştür. UV bölgedeki düşük geçirgenliğin nedeninin, bu bölgedeki elektromanyetik dalgaların enerjisinin bant aralığından yüksek olmasından dolayı valans ve iletkenlik bandı arasında enerji soğurumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Geçirgenlik spektrumlarından direkt bant aralığına sahip TiO_2 ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri *N-1*, *N-2*, *N-3* ve *N-4* kodlu numuneler için sırasıyla 3,10 nm, 3,32 nm, 3,41 nm ve 3,46 nm olarak hesaplandı. Genel olarak optik yasak enerji aralığında meydana gelen değişimler stokiyometri kayması, faz geçişi ve kuantum boyutu etkisinden kaynaklanabilmektedir. İlk iki sebepten kaynaklanan değişimler az olmakla birlikte kuantum boyutu etkisi yasak enerji aralığını daha fazla etkileyebilmektedir. Katkısız formda TiO_2 ’nin 3,46 eV olan E_g değeri Şekil 7.6’da görüldüğü gibi katkılama ile düşük Mg konsantrasyonunda 3,32 eV, daha yüksek Mg konsantrasyonunda ise 3,10 eV’a düşmüştür. E_g değerlerinin bu değişimleri, her iki yapıdaki alıcı durumların varlığından kaynaklanmaktadır ve yapının daha iletken bir hale geçtiğini göstermektedir. Optik analiz sonuçlarından tez kapsamında üretilen Mg katkılı TiO_2 ince filmlerin katkı konsantrasyonunun artması ile yasak enerji aralığının azaldığı belirlendi [18].



Şekil 7.5. Mg katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmlerin geçirgenlik spektrumları



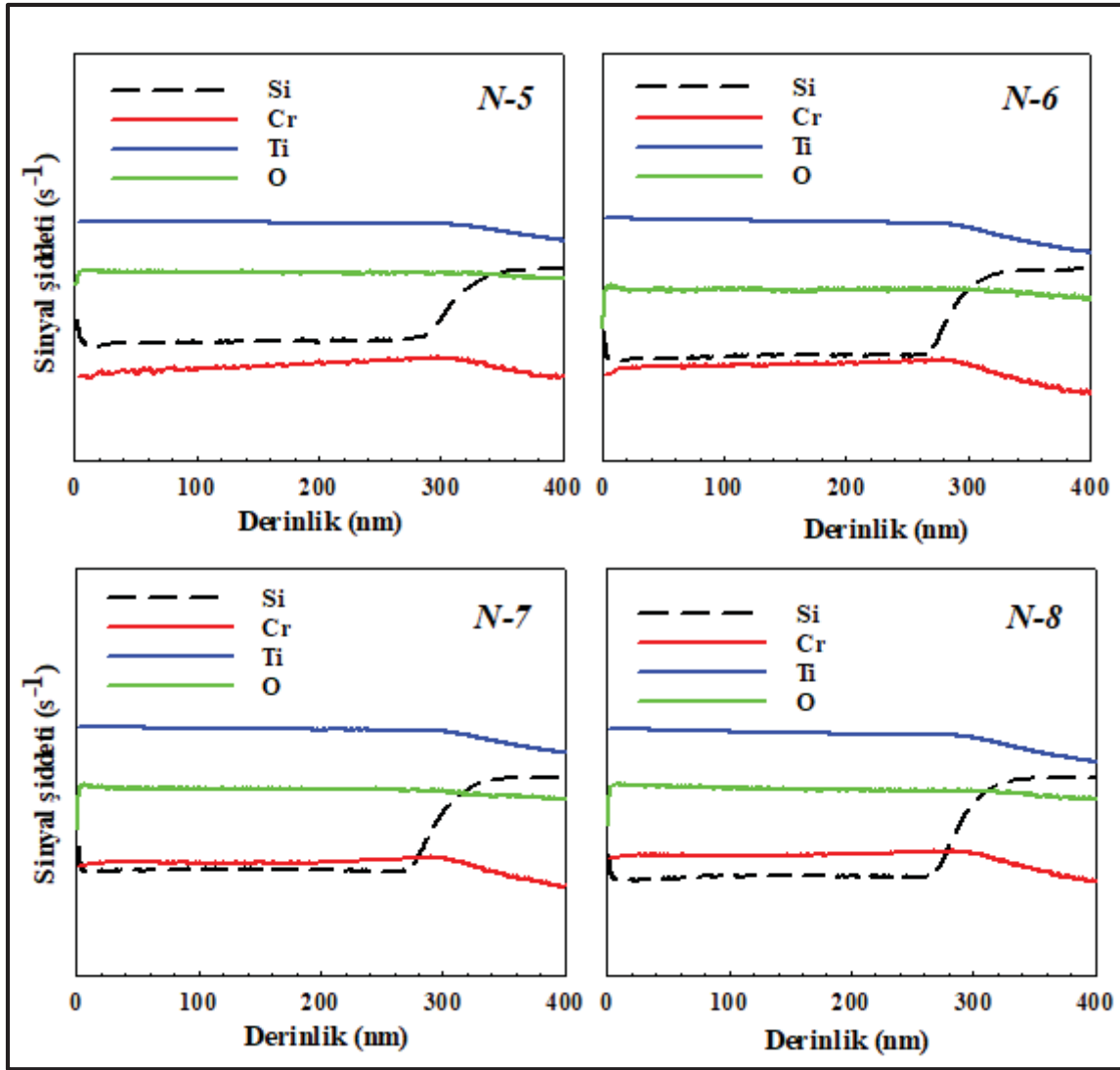
Şekil 7.6. Mg katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmlerin Tauc eğrileri

7.2. Cr:TiO₂ İnce Film Karakterizasyonları

Bu bölümde Eş-Püskürtme Sistemi ile Cr metal hedefi kullanılarak farklı katkılama oranlarında n-Si ve cam alttaşlar üzerine geliştirilen katkılı TiO₂ ince filmlerin karakterizasyonları sunuldu. Katkılamanın film kalitesine etkisi değerlendirildi.

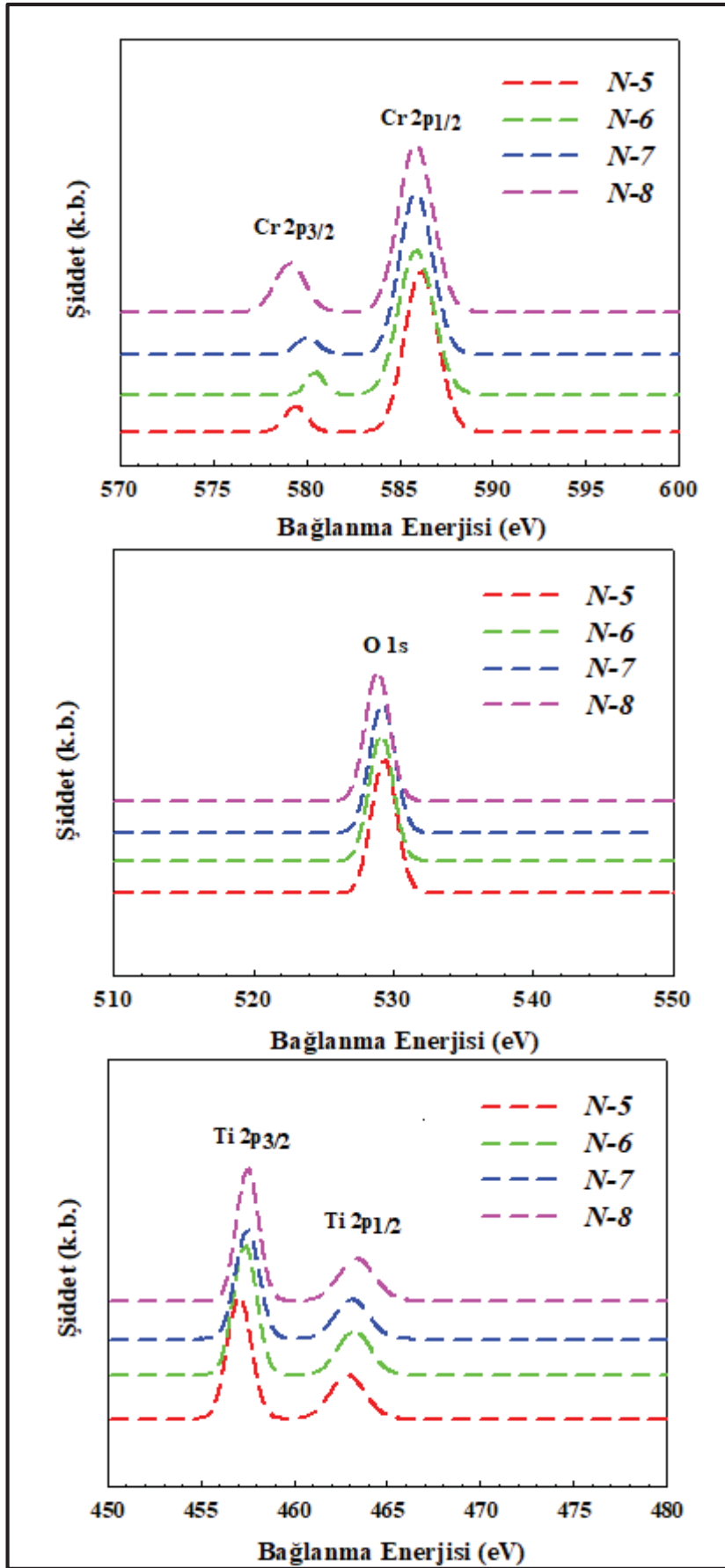
7.2.1. Yapısal analizler

Tez çalışması kapsamında n-Si alttaş üzerine geliştirilen Cr katkılı TiO₂ ince filmlerin yapısal karakterizasyonu SIMS ile gerçekleştirildi. Ölçümlerde O iyonlarının varlığı Cs tabancası; Si, Ti ve Cr iyonlarının varlığı ise O₂ tabancası kullanılarak tespit edildi. SIMS analizinden, yapının uygun şekilde oluştuğu ve atomik difüzyonun minimum olduğu belirlendi. Analiz sonuçlarından Cr katkılı TiO₂ ince filmlerde O dağılımında önemli bir değişim olmadığı görüldü. İnce filmlerdeki Cr ve Ti dağılımlarının Si alttaşa girildiğinde varlıklarının kaybolduğu gözlemlendi. SIMS derinlik profili *N-5*, *N-6*, *N-7* ve *N-8* kodlu numuneler için hedeflenen film kalınlığının 300 nm olduğunu doğruladı. Şekil 7.7’de görüldüğü gibi Ti ve Cr elementlerinin yapıda homojen şekilde oldukları, katkılamayla Cr konsantrasyonun arttığı belirlendi. Bu beklenen ve istenilen bir durumdur. Çünkü her bir kaplamada Cr kaplama gücü arttırılmış; filmde güç artışı ile birlikte konsantrasyon ve Cr varlığının artması hedeflenmiştir. Ayrıca katkılı TiO₂ ince filmlerde biriktirilen Ti dağılımında önemli farklılıkların olmadığı da analiz sonuçlarında dikkat çekmektedir. SIMS analiz sonuçları, Bölüm 7.1.1’de görüldüğü gibi Eş-Püskürtme ile iyi dağılıma sahip Cr:TiO₂ ince filmlerin üretildiğini göstermektedir.



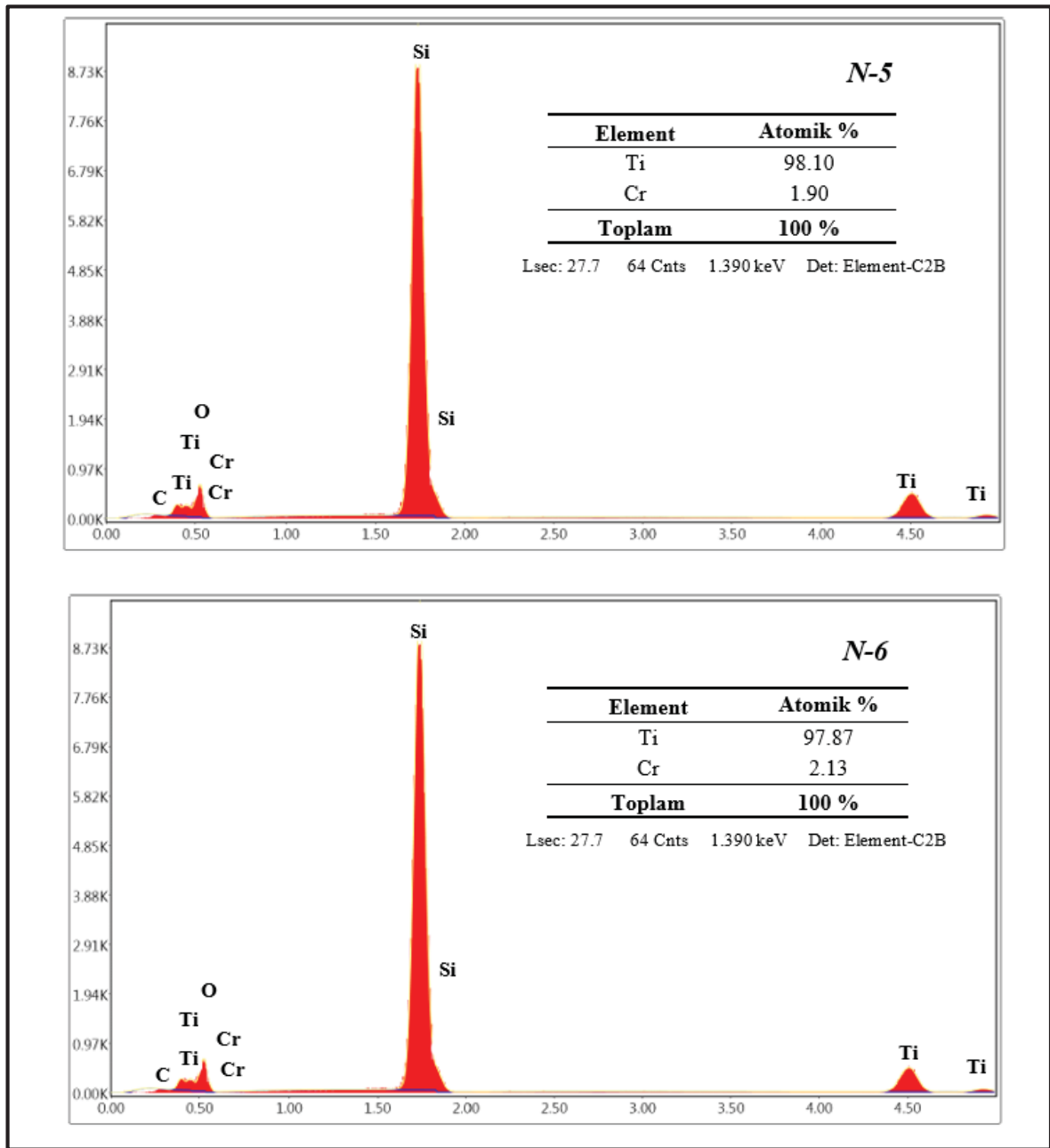
Şekil 7.7. Cr katkılı TiO₂ ince filmlerin SIMS analizleri

Tez kapsamında geliştirilen Cr katkılı TiO₂ ince filmlerin kimyasal durumlarını tayin etmek amacıyla XPS analizleri yapıldı. Şekil 7.8’de verilen analiz sonuçlarında filmlerin Cr varlığını belirten Cr 2p_{3/2} ve Cr 2p_{1/2} piklerinin 579,2 eV ve 586,1 eV’de oluştuğu görülmektedir [110]. Cr katkı miktarının artması ile 579.2 eV’de oluşan pik şiddeti beklenildiği gibi artış göstermektedir. TiO₂’nin pik merkezleri Ti 2p_{3/2} için 457,5 eV ve Ti 2p_{1/2} için 463,1 eV, O 1s piklerinin merkezleri ise yaklaşık 530 eV’de bulunmuştur [108]. Cr katkısı, Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} pik merkezlerinin yüksek bağlanma enerji seviyelerine taşınmasına neden olmuştur. Cr katkısı ile pik şiddetlerinin artması, Ti-O bağlarında bulunan Ti atomunun bir kısmının Cr ile yer değiştirip Ti-O-Cr bağları oluşturduğunu göstermektedir [108,110].

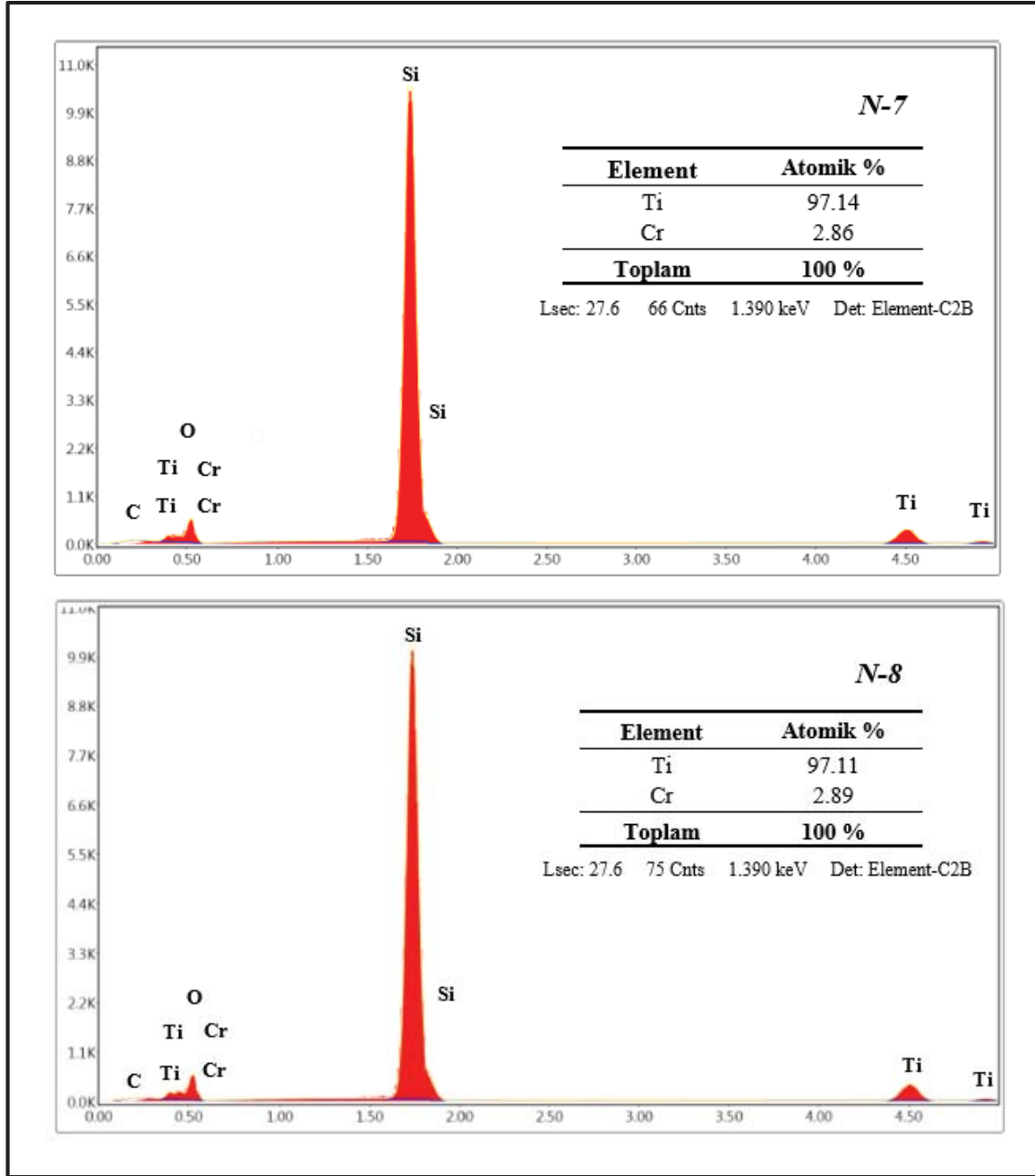


Şekil 7.8. Cr katkılı TiO₂ ince filmlerin XPS analizleri

Tez çalışması kapsamında n-Si alttaş üzerine Eş-Püskürtme yöntemi ile biriktirilen *N-5*, *N-6*, *N-7* ve *N-8* kodlu Cr katkılı TiO₂ ince filmlere ait 1,39 keV enerjide yapılan EDS ölçümü sonucu elde edilen spektrum, atomik yüzde değerleri ve hesaplanan bileşim oranları Şekil 7.9 ve Şekil 7.10'da sunuldu. EDS analizinden elde edilen sonuçlara göre zengin Ti yapısında az miktarda Cr olduğu belirlendi. Bu durum, tez çalışmasında hedeflenildiği gibi Ti yapısına Cr metalinin katkı olarak eklendiğini kanıtlamış oldu. Ayrıca analiz edilen spektrumlardan artan Cr gücüne bağlı olarak katkı konsantrasyonun % 1,90'dan % 2,89'a arttığı tespit edildi.



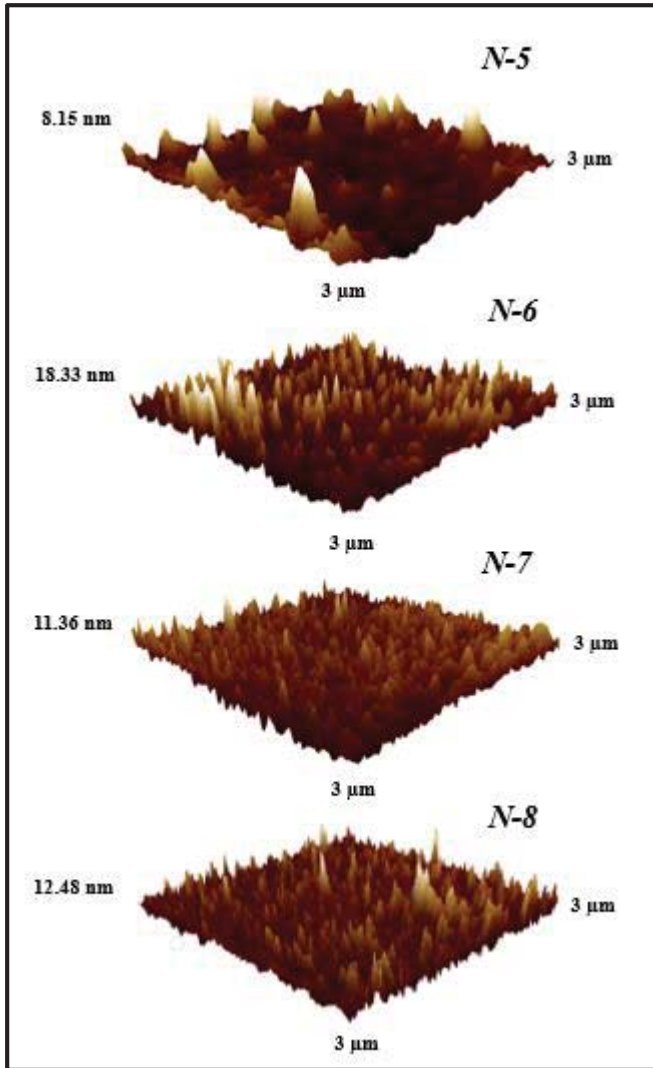
Şekil 7.9. 5 W ve 10 W Cr katkılı TiO₂ ince filmlerin EDS analizleri



Şekil 7.10. 15 W ve 20 W Cr katkılı TiO₂ ince filmlerin EDS analizleri

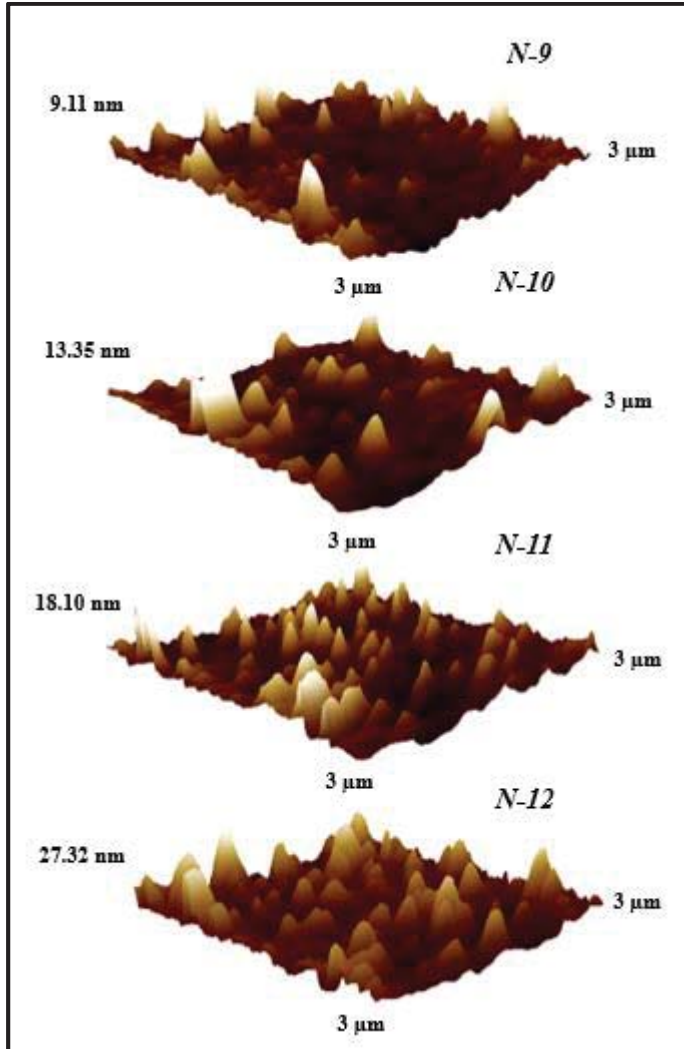
7.2.2. Morfolojik analizler

Yüzey analiz yöntemleri ile ince filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin belirlenmesi özellikle gaz sensörlerinde gaz moleküllerinin yüzeye nasıl yerleşeceklerinin bilinmesi açısından oldukça önemlidir. Bu doğrultuda, Si alttaşlar üzerine farklı Cr konsantrasyonlarında biriktirilen TiO_2 ince filmlerinin kaplama ve tavlama sonrası Şekil 7.11’de verilen yüzey görüntüleri $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ alanda AFM sistemi ile alındı. *N-5*, *N-6*, *N-7* ve *N-8* numunelerinin pürüzlülük (RMS) değerleri sırasıyla 0,72 nm, 1,16 nm, 1,51 nm, 1,85 nm ve parçacık boyutları ise sırasıyla 24,32 nm, 23,14 nm, 12,60 nm, 11,41 nm olarak hesaplandı. Cr metalinin kaplama gücünün artması ile birlikte yapıya daha fazla Cr atomunun girmesi yüzeydeki atomik kümelenmeyi arttırarak RMS değerinde artışa neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 7.11. Cr katkılı TiO_2 ince filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri

Tez çalışması kapsamında geliştirilecek gaz sensörünün çalışma sıcaklığı olan 300 °C’de tavlama ile birlikte, yüzey pürüzlülüğü ve parçacık boyutunun arttığı görüldü. Gaz sensörlerinde RMS değerinin birkaç nanometreden yüksek olması, küçük tanecik boyutundan ötürü sensör algılama yüzeyinin genişlemesine ve hassasiyetinin artmasına neden olabilmektedir. Buradan *N-5* numunesi yani diğerlerine kıyasla düşük oranda Cr katkılamanın filmin yüzey pürüzlülüğünü daha az etkilediği, bu değerden daha yüksek oranlarda Cr katkılması ile pürüzlülüğünün bir miktar artmaya başladığı anlaşılmaktadır. Böylece Cr katkısının TiO₂ ince filmlerin yüzey morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.

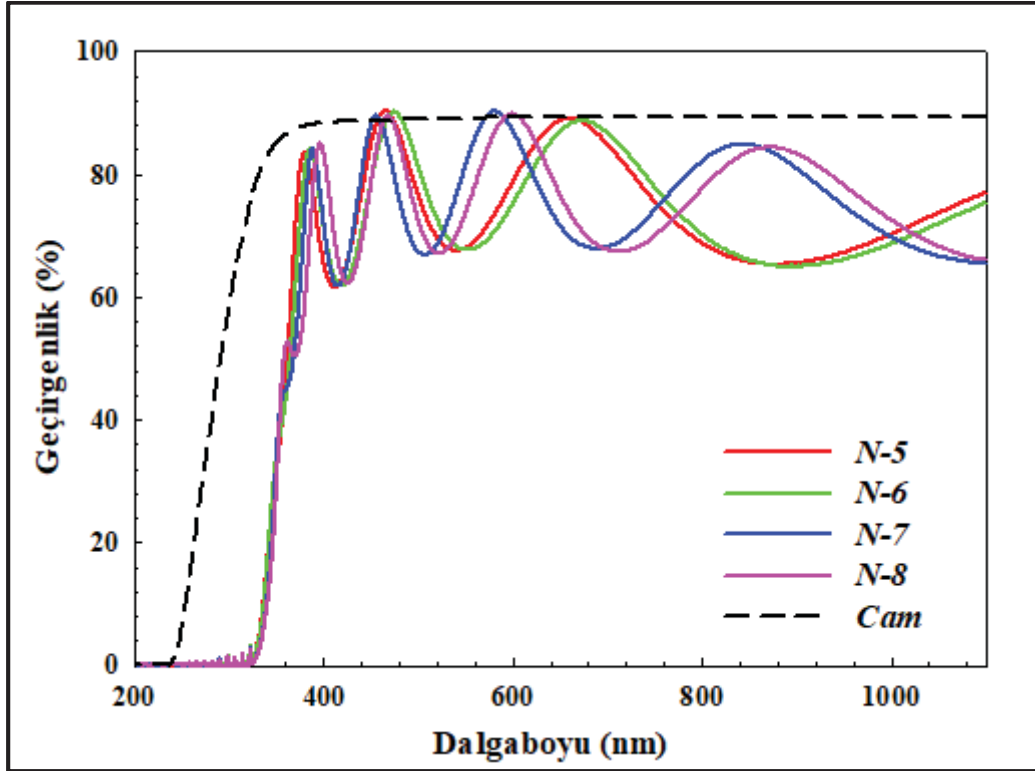


Şekil 7.12. Tavlama sonrası Cr:TiO₂ filmlerin AFM görüntüleri

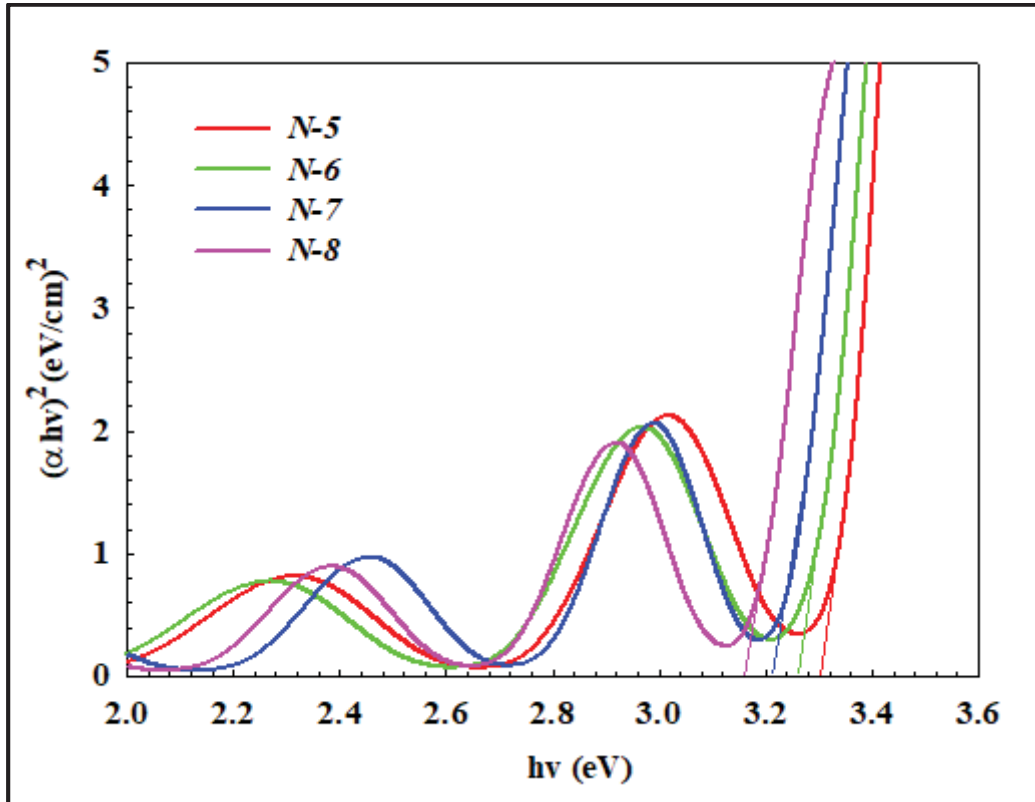
7.3.3. Optik analizler

Tez kapsamında cam alttaşılar üzerine biriktirilen Cr katkılı TiO_2 ince filmlerin optik özellikleri geçirgenlik spektrumlarının analizleri ile belirlendi. Şekil 7.13’de Cr katkılı TiO_2 ince filmlerin ve boş cam alttaşı dalgaboyuna karşılık optik geçirgenlik (%) ölçümleri yer almaktadır. Geçirgenlik spektrumunda gözlenen salınımlar girişimden kaynaklanmaktadır. Cr katkılı TiO_2 ince filmlerin 200-1100 nm dalgaboyu aralığında yüksek optik geçirgenliğe (>% 85) sahip oldukları belirlendi. Şekil 7.14’de görülen filmlerin yasak enerji aralığı değerleri geçirgenlik spektrumlarından hesaplanan Tauc eğrisine göre elde edildi [111] ve Cr konsantrasyonunun artması ile birlikte *N*-5, *N*-6, *N*-7 ve *N*-8 için sırasıyla 3,29 eV, 3,24 eV, 3,20 eV ve 3,14 eV olduğu belirlendi. Öte yandan, 300 °C sıcaklığında tavlama yapılan filmlerin yasak enerji aralıkları hesaplandığında ise değerlerin *N*-9, *N*-10, *N*-11 ve *N*-12 için sırasıyla 3,23 eV, 3,18 eV, 3,15 eV ve 3,12 eV olarak bulundu. Çizelge 7.2’de de görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı ve Cr konsantrasyonunun filmlerin bant aralığını azalttığı görülmektedir [112].

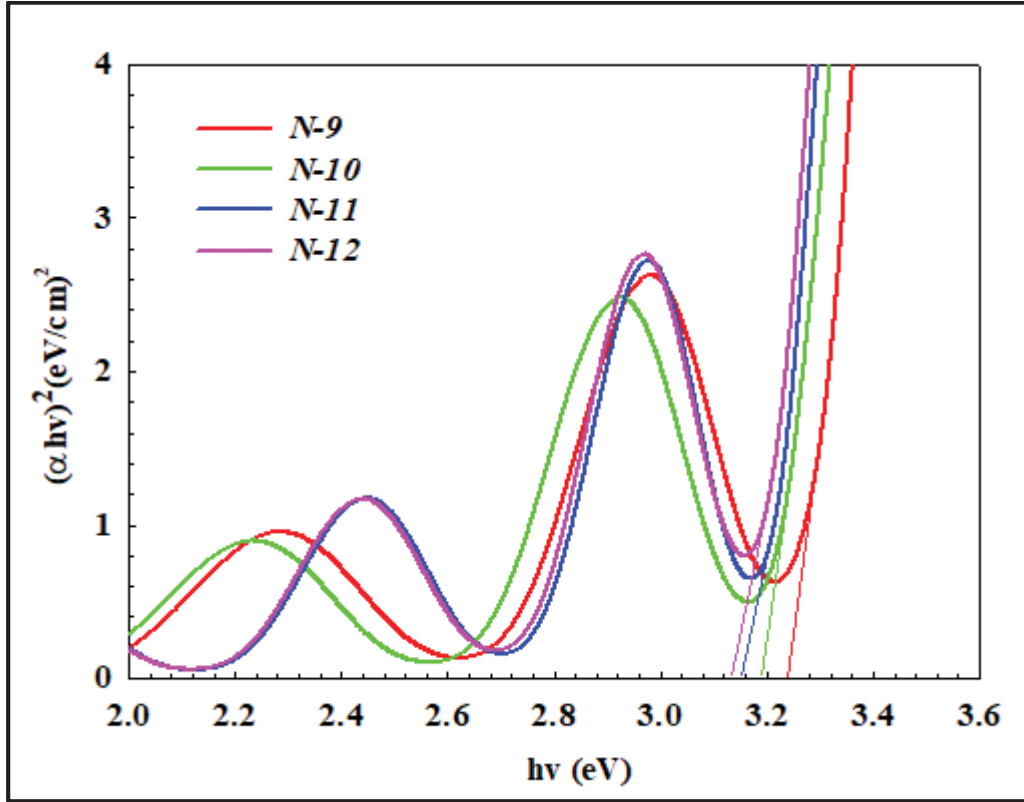
Optik enerji bant aralığı değerlerindeki bu değişiklik artan oranlarda Cr katkılama ile TiO_2 filmlerin kristal yapılarındaki değişimin bir sonucudur. Nano yapıda değişen boyut doğrudan optik özellikleri etkilemektedir. Düşük boyutlarda ortaya çıkan kuantum sınırlama etkisi enerji seviyelerinde yarılmalara ve ayrışmalara yol açar. Bu durumda değişen boyut, bant aralığı değerlerinde değişime neden olmaktadır. Ayrıca TiO_2 gibi metal oksit yarıiletken malzemelere geçiş elementlerinin katkısı ile yasak enerji aralığının azaldığı bilinmektedir. Bu azalmanın nedeni, geçiş metalinin iyonlarının metal oksit yarıiletken malzemedeki katyonların yerini alarak d elektronları ile bant elektronları arasında meydana gelen sp-d spin değiş tokuş etkileşimine dayandırılabilir [113].



Şekil 7.13. Cr katkılı TiO_2 ince filmlerin geçirgenlik spektrumları



Şekil 7.14. Cr katkılı TiO_2 ince filmlerin Tauc eğrileri



Şekil 7.15. Tavlama sonrası Cr katkılı TiO₂ ince filmlerin Tauc eğrileri

Çizelge 7.2. Cr:TiO₂ filmlerin hesaplanan yasak enerji bant aralığı değerleri

Numune	Cr RF gücü (W)	TiO ₂ RF gücü (W)	T _A (°C)	T _T (°C)	E _g (eV)
N-5	5	150	100	-	3,29
N-6	10	150	100	-	3,24
N-7	15	150	100	-	3,20
N-8	20	150	100	-	3,14
N-9	5	150	100	300	3,23
N-10	10	150	100	300	3,18
N-11	15	150	100	300	3,15
N-12	20	150	100	300	3,12

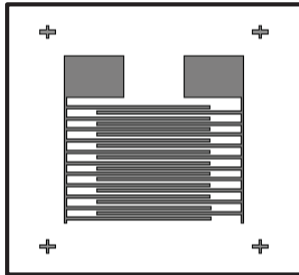
T_A: Alttaş Sıcaklığı, T_T: Tavlama Sıcaklığı

8. GAZ SENSÖR FABRİKASYONLARI

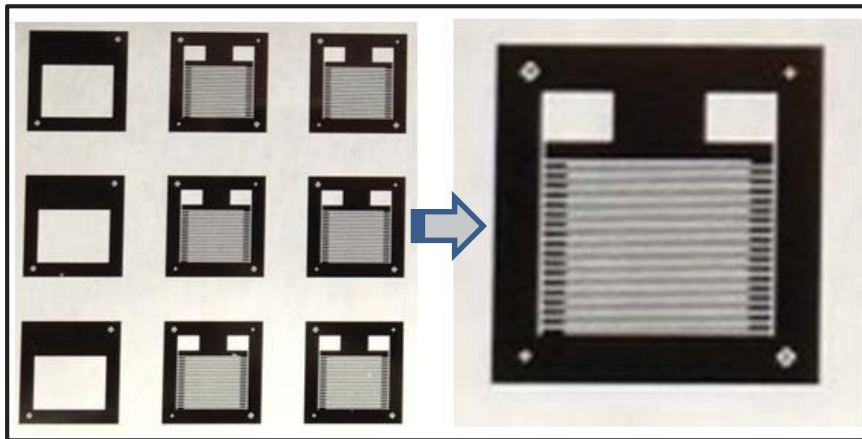
Bu bölümde tez kapsamında geliştirilen gaz sensörlerinin maske tasarımları ve fabrikasyon süreçleri alt başlıklar halinde sunuldu.

8.1. Maske Tasarımı

Nano boyutlu metal oksit gaz sensörleri küçük boyuta ve geniş yüzey alanına sahip olması nedeniyle sensör endüstrisinin gelişiminde önemli rol oynamaktadır. Bu amaçla tez kapsamında üretilecek gaz sensörlerinin küçük boyutlarda geliştirilmesi hedeflendi. 5×5 mm²'lik aktif alana ve 50 µm çizgi genişliğine sahip inter dijital tasarımlı maskeler geliştirildi. Maske tasarımları, çizim programı yardımıyla üretim adımlarına uygun şekilde tasarlandı. Kuartz camın kristal yapısından dolayı diğerlerine kıyasla UV ışığı daha iyi geçirmesi ve düşük termal genleşme katsayısına sahip olması nedeniyle oluşturulan desenler krom kaplı kuartz cam üzerine lazer ile aktarıldı ve maske üretimi gerçekleştirildi (Resim 8.1).



Şekil 8.1. Tasarlanan 5×5 mm²'lik 50 µm çizgi genişliğine sahip fotomaske çizimi



Resim 8.1. Üretilen 5×5 mm²'lik aktif alanlı fotomaske

8.2. Litografik Süreçler

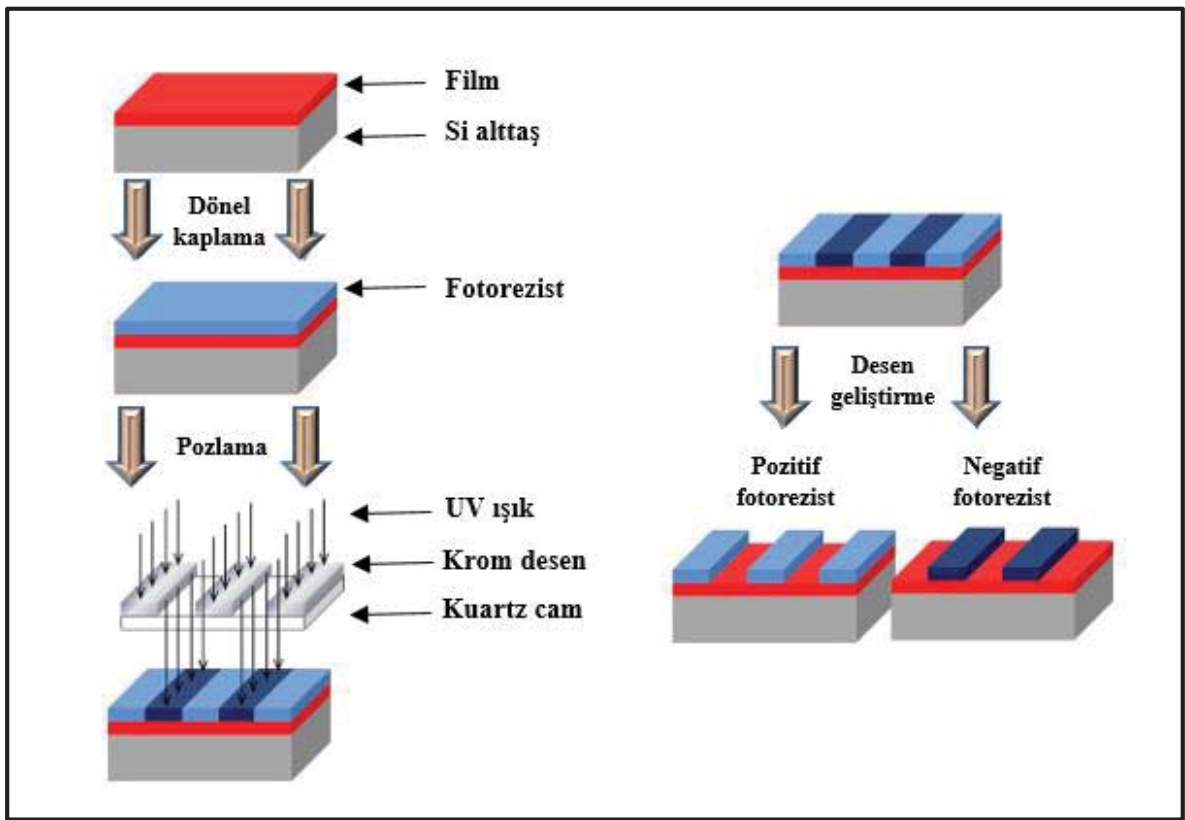
Litografi tekniği, mikro ve nano boyutta üretilecek nesnelerin yüzey üzerinde şeklini oluşturmak için kullanılan temel bir tekniktir. İşlemden önce maske üzerinde oluşturulan desenin üzerine desen oluşturulması istenen hedef alttaşı üzerine aktarılmasıdır. Si malzemesi mekanik olarak kararludur ve mikro fabrikasyon teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle litografi tekniğinin kullanılmasındaki hedef Si alttaşı üzerinde tasarlanan sensör deseninin oluşturulması olacaktır. Litografi sürecinde ilk olarak alttaşı, fotorezist adı verilen ultraviyole ışığa duyarlı bir polimer ile kaplanır. Ultraviyole ışık daha sonra maskedeki açıklıklardan geçerek fotorezist kaplı yüzey üzerine gönderilir. Daha sonra maske üzerindeki deseni fotorezist katmana aktaran desen geliştirme adımı uygulanır. Pozitif ve negatif olarak adlandırılan iki tür fotorezist vardır. Ultraviyole ışığın pozitif fotoreziste ulaştığı bölgelerde UV ışık polimeri zayıflatır, böylece desen geliştirildiğinde fotorezist ışığın ulaştığı yerde yok olur ve maskenin pozitif bir görüntüsünü yüzeye aktarır. Bu işlemin tersi, negatif fotorezist kullanıldığında gerçekleşir. Ultraviyole ışığın negatif fotoreziste ulaştığı yerlerde polimeri güçlendirir. Bu nedenle desen geliştirildiğinde UV ışığa maruz kalmayan fotorezist yok olur ve maskenin negatif bir görüntüsü yüzeye aktarılır.

Fabrikasyon işleminden önce n-Si alttaştan filme difüze olabilecek taşıyıcıları engellemek ve yüzey pasivasyonunu sağlamak amacı ile 100 nm kalınlığında SiO_2 ince filmi Si alttaşlar üzerine kaplandı. Bu sayede sensörün çalışma sıcaklığında film iletkenliğini değiştirebilecek taşıyıcı difüzyonu engellendi. Ayrıca bu katman sayesinde yüzey üzerinden oluşturulacak metal elektrotların tutunumu artırıldı.

Tez kapsamında geliştirilecek olan gaz sensörlerinin fabrikasyonunda ilk adım olarak, tasarlanan sensör deseninin litografik teknikler kullanılarak yüzeye aktarılması gerçekleştirildi. Bu litografi adımı AZ5214E pozitif fotorezisti kullanıldı. Böylece maske deseninde metal kaplı olmayan bölgelerin UV ışığa maruz bırakılarak desen geliştirme adımı bu bölgelerdeki fotorezistin kalkması ve metalizasyonun uygulanacağı bölgelerin desenlenmesi sağlandı. Litografi işleminde aşağıdaki adımlar uygulandı:

- i. Üzerine sensör deseni oluşturulacak Si alttaşlar uygun boyutlarda kesilerek, aseton ve alkol ile temizlendi, DI- H_2O ile durulandı ve yüksek saflıktaki azot gazı ile kurutuldu.

- ii. Ardından, dönel kaplama cihazında 4000 rpm dönme hızında 4 artım ile 40 s döndürülerek, AZ5214E fotorezistinin yüzeye homojen olarak kaplanması sağlandı.
- iii. Fotorezist kaplanan alttaşlar düz plakalı ısıtıcıda 110 °C’de 50 s tavlانarak fotorezist içerisindeki çözücülerin buharlaşması ve böylece yüzeye daha iyi tutunması sağlandı.
- iv. Maske hizalama sistemi kullanılarak alttaş ve maske birbirlerine hizalandı, sert kontak modunda 25 s boyunca UV ışığa maruz bırakıldı.
- v. 1 (AZ400K) : 4 (DI-H₂O) desen geliştirme (developer) çözeltisinde 60 s bekletilerek UV ışığa maruz kalan bölgelerin çözünmesi sağlandı.



Şekil 8.2. TiO₂ tabanlı gaz sensörü fabrikasyon süreçleri

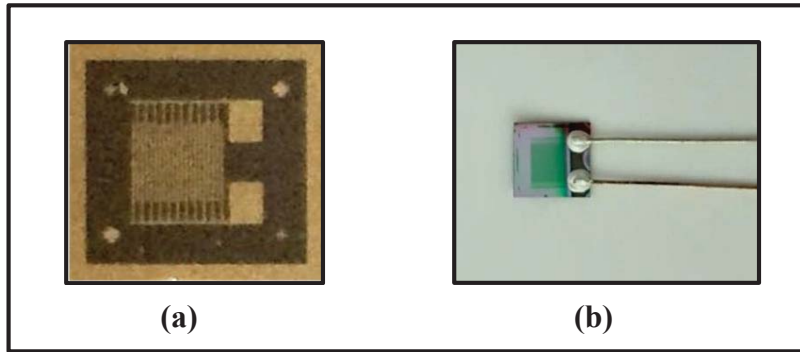
Şekil 8.2’de görülen adımlarla desen geliştirme işlemi sonrası maskedeki desen Si alttaş yüzeyine aktarıldı. Ardından, sensörler deiyonize su ile durulanıp yüksek saflıktaki azot gazı ile kurutuldu. Fotolitografi işlemi ile desenlenen sensörlerin metalizasyon işlemi Eş-Püskürtme Sisteminde 500 nm kalınlığına sahip Platin (Pt) kaplaması ile gerçekleştirildi. Metalizasyonun ardından, fotorezist üzerine Pt kaplanan sensörler aseton içerisinde 10 dakika bekletildikten sonra DI-H₂O ile iyice durulandı. Böylece alttaş üzerinde kalan fotorezistin kalkması ve inter dijital metal elektrotların alttaş üzerine basılması gerçekleşti. İşlem sonrası gaz sensörü üzerindeki kontak pedleri kapatılarak sensör aktif katmanı

oluşturulmak üzere Eş-Püskürtme Sistemine yüklendi. Önceki çalışmada kullanılan katkılı TiO_2 kaplama parametreleri (Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2) dikkate alınarak gaz sensörü fabrikasyonları tamamlandı.

Çizelge 8.1. İnterdijital Pt elektrotların kaplama parametreleri

<i>Pt RF gücü (W)</i>	<i>T_A (°C)</i>	<i>Temel basınç (Torr)</i>	<i>Kaplama basıncı (mTorr)</i>	<i>Kalınlık (nm)</i>
50	Oda sıcaklığı	10^{-8}	30	500

T_A: Alttas Sıcaklığı



Resim 8.2. (a) Üretilen prototip (b) kontakları alınan gaz sensörü

9. TiO₂ TABANLI GAZ SENSÖRÜ KARAKTERİZASYONLARI

Bu kısımda, geliştirilen ve karakterizasyonları yapılan Mg:TiO₂ ve Cr:TiO₂ ince filmlerinin aktif katman olarak kullanıldığı, fabrikasyon işlemleri sonucunda üretilen gaz sensörlerinin aygıt parametrelerinin araştırılması hedeflendi. Üretilen sensörlerin propan gazına karşı duyarlılıkları, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan ve kendi tasarımı olan gaz sensör ölçüm cihazı kullanılarak 1000 ppm altında test edildi. Ayrıca farklı gaz konsantrasyonunda (250 ve 500 ppm) Mg:TiO₂ ve Cr:TiO₂ tabanlı gaz sensörlerinin hesaplanan duyarlılıklarına ait test sonuçları Şekil 9.2 ve Şekil 9.5’de sunuldu.

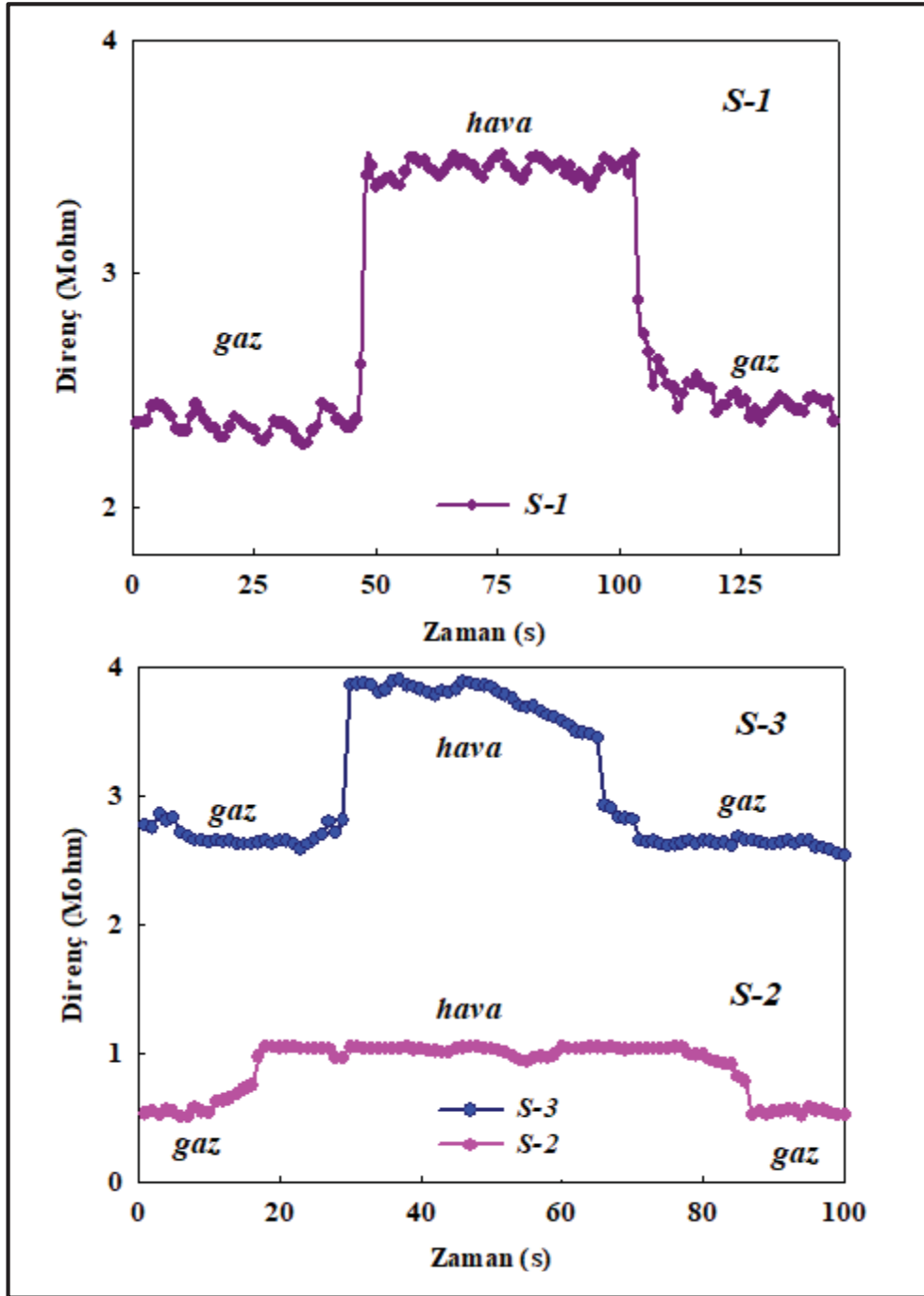
n-Si alttaş üzerine biriktirilen *N-1*, *N-2* ve *N-3* kodlu Mg:TiO₂ ince filmler, 5x5mm² alana sahip foto maske kullanılarak litografik teknikle üretilen sensörler üzerinde aktif katman olarak kullanıldı ve sırasıyla *S-1*, *S-2* ve *S-3* olarak adlandırıldı. Benzer şekilde *N-5*, *N-6*, *N-7* ve *N-8* kodlu Cr:TiO₂ ince filmler de sensör fabrikasyonu sonrası sırasıyla *S-5*, *S-6*, *S-7* ve *S-8* olarak yeniden adlandırıldı.

Sensör ölçümlerinin yapıldığı test sistemi, FlukeView Forms Version 3.6 yazılımı tarafından kontrol edilmektedir. Yazılım arayüzü sayesinde ölçümler sırasında her saniye direnç kaydedilebilmektedir. Kalibrasyon işleminin ilk adımı olarak, her ölçümden önce test odasına gazın giriş ve çıkış durumu, referans numunesi olarak belirlenen ticari gaz sensörü kullanılarak test edilmiştir. Ortamdaki gazın varlığını anlamak için sistem içerisine yerleştirilen gaz sensörü propan gazına maruz bırakıldı. Sensör sinyal vermeye başlayana kadar geçen süre kaydedildi. Böylece test odasının bu süre zarfında gazla dolduğu anlaşıldı. Ardından üretilen gaz sensörlerinin gerekli kontak işlemleri yapıldıktan sonra çalışma sıcaklığı ayarlanabilen ve direnç ölçümlerinin yapılacağı sisteme yerleştirildi. İnce filmlerinin elektriksel özelliği algılama tabakasının direnci ölçülerek belirlendi. Ölçüm sırasında Pt kontaklara güç kaynağından 5 V değerinde voltaj uygulandı. Sensörler üzerine yapılan kontaklar yardımıyla sabit gerilim uygulanarak belirlenen süre boyunca direnç değeri ölçüldü. Sensörlerin analizi sırasında, tepki ve geri iyileşme sürelerini hesaplamak için belirlenmiş olan gaz dolum süresi kullanıldı. Geliştirilen gaz sensörlerinin gaza karşı ticari sensöre benzer tepkiler verdiği görüldü. Sensörün tepki süresi, test odasının gaz dolduktan sonra sensörün başlangıç direncinin azalmaya başladığı andan itibaren sensör direncinin maksimum değerine ulaşması için geçen süre olarak kaydedildi. Benzer şekilde,

sensör direncinin gaz sistemden çıkarıldıktan sonra başlangıç değerine ulaşması için geçen süre, sensörlerin toplam geri kazanım süresi olarak not edildi. Test sonucunda, sensörlerin gaz ortamındaki dirençlerinde meydana gelen değişimin yüzeyde soğurulmuş oksijen iyonlarının gaz molekülleri ile etkileşmesinden kaynaklandığı değerlendirildi. n-tipi yarıiletkenlerde, çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlardır ve indirgeyici bir gaza (CH_4 , C_3H_8 vb.) maruz kaldıklarında iletkenliklerinde artış meydana gelir. Bunun tersine, bir oksitleyici gaz, yük taşıyan elektronların algılama katmanını tüketerek iletkenlikte azalmaya neden olur. Oksitleyici gaz varlığında, yüzey tarafından soğurulan O^- ’ler elektron ilgilerinden dolayı yüzeydeki elektronları kendilerine çekerler ve yalıtkan bir yüzey ya da direnci yüksek bir yüzey açığa çıkararak tepkinin pozitif olmasına neden olurlar. İndirgeyici gaz varlığında ise n-tipi bir yapıda yüzeydeki negatif oksijenlerin varlığı iletkenliğe katkı getirir ve direncin düşmesine neden olur [114]. Dolayısıyla yapılan TiO_2 ’ye yapılan katkılama, tepkiyi negatif yani gaz ortamında direnci düşürüp iletkenliği arttırdığı sonuçlarla desteklenmektedir. Ölçümler sonucu elde edilen analizlerden yola çıkarak gaz sensörlerinin duyarlılıkları (S), ortamda gaz olmadan havada oluşan direnç (R_{hava}) ve algılanması istenilen gazın ortama verilmesi ile oluşan direnç ise (R_{gaz}),

$$S = (R_{\text{hava}} - R_{\text{gaz}}) / R_{\text{hava}} \times 100 \% \quad 9.1$$

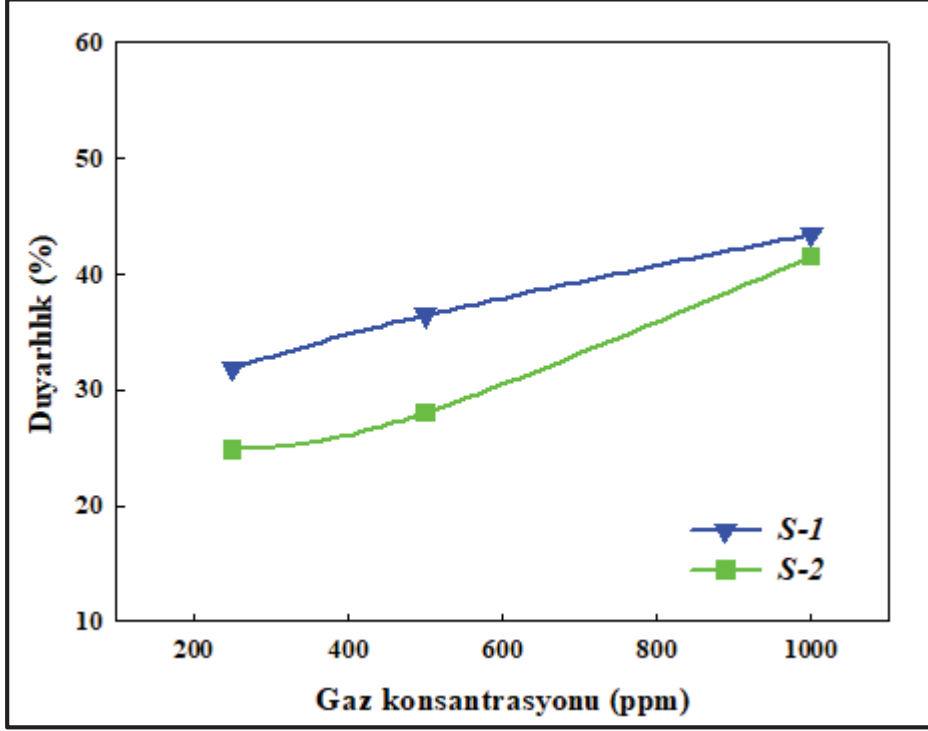
olarak hesaplanmaktadır. Gaz sensörlerinde çalışma sıcaklığı, sensörün elektron mobilitasını ve iletkenliğini etkileyen önemli bir parametredir. Çalışma sıcaklığı, gaz-yüzey etkileşmesinde kimyasal reaksiyonları etkileyip sensördeki önemli algılama özelliklerini belirler. Bu nedenle tez kapsamında geliştirilen sensörlerde yüksek duyarlılık sergilediği 300 °C çalışma sıcaklığı kullanılmıştır. Mg katkılı TiO_2 gaz sensörlerinin 1000 ppm gaz altında gösterdiği tepki Şekil 9.1’de görülmektedir. Elde edilen sonuçlardan S-1, S-2 ve S-3 kodlu gaz sensörlerinin duyarlılıkları sırasıyla % 43,5, % 41,5 ve % 33,1 olarak hesaplandı. Test sonuçlarına göre daha yüksek Mg konsantrasyonuna sahip olan S-1 kodlu sensörün daha yüksek duyarlılığa sahip olduğu görülmektedir. Bu doğrultuda, Mg katkısının TiO_2 gaz sensörünün duyarlılığını arttırdığı söylenebilir. Tepki ve iyileşme süresi, gaz sensörlerinde önemli olan diğer parametrelerdendir. Şekil 9.1’de verilen analiz sonuçlarından S-1, S-2 ve S-3 kodlu gaz sensörlerinin tepki ve iyileşme sürelerinin sırasıyla 6 s, 8 s, 9 s ve 4 s, 5 s, 6 s olduğu belirlendi. Diğerlerine göre daha yüksek Mg konsantrasyonuna sahip S-1 kodlu sensörün daha düşük tepki ve iyileşme süresine sahip olduğu görülmektedir.



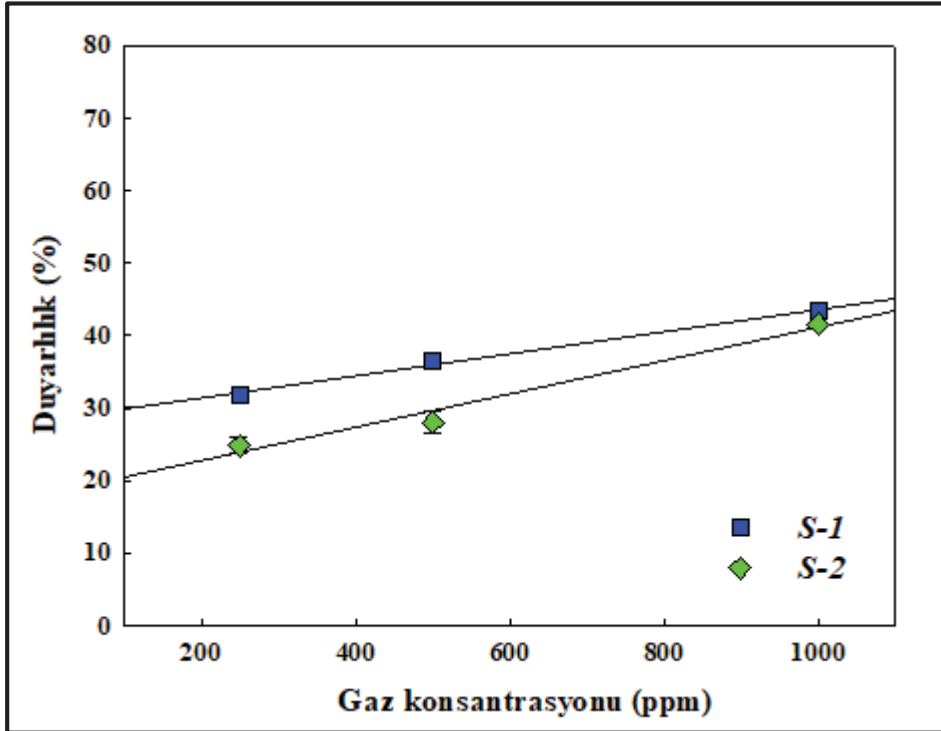
Şekil 9.1. Üretilen Mg:TiO₂ gaz sensörlerinin propan gazına duyarlılıkları

Yüksek duyarlılığa sahip S-1 ve S-2 kodlu sensörlerde artan gaz konsantrasyonu ile duyarlılıklarında artış gözlemlendi ve en yüksek duyarlılık 1000 ppm gaz konsantrasyonunda elde edildi. Artan gaz konsantrasyonu, daha fazla gaz-yüzey etkileşimine neden olmaktadır. Bu nedenle yüksek gaz konsantrasyonu sensör direncini daha fazla düşürmektedir. Analiz sonuçlarından, aktif katman olarak 100 °C alttaş sıcaklığında kaplanan gaz sensörünün diğer

iki sensöre göre daha yüksek duyarlılığa sahip ve tepki/iyileştirme süresinin daha hızlı olduğu belirlendi. Ayrıca sensörlere ait kalibrasyon eğrileri Şekil 9.3’de sunuldu.

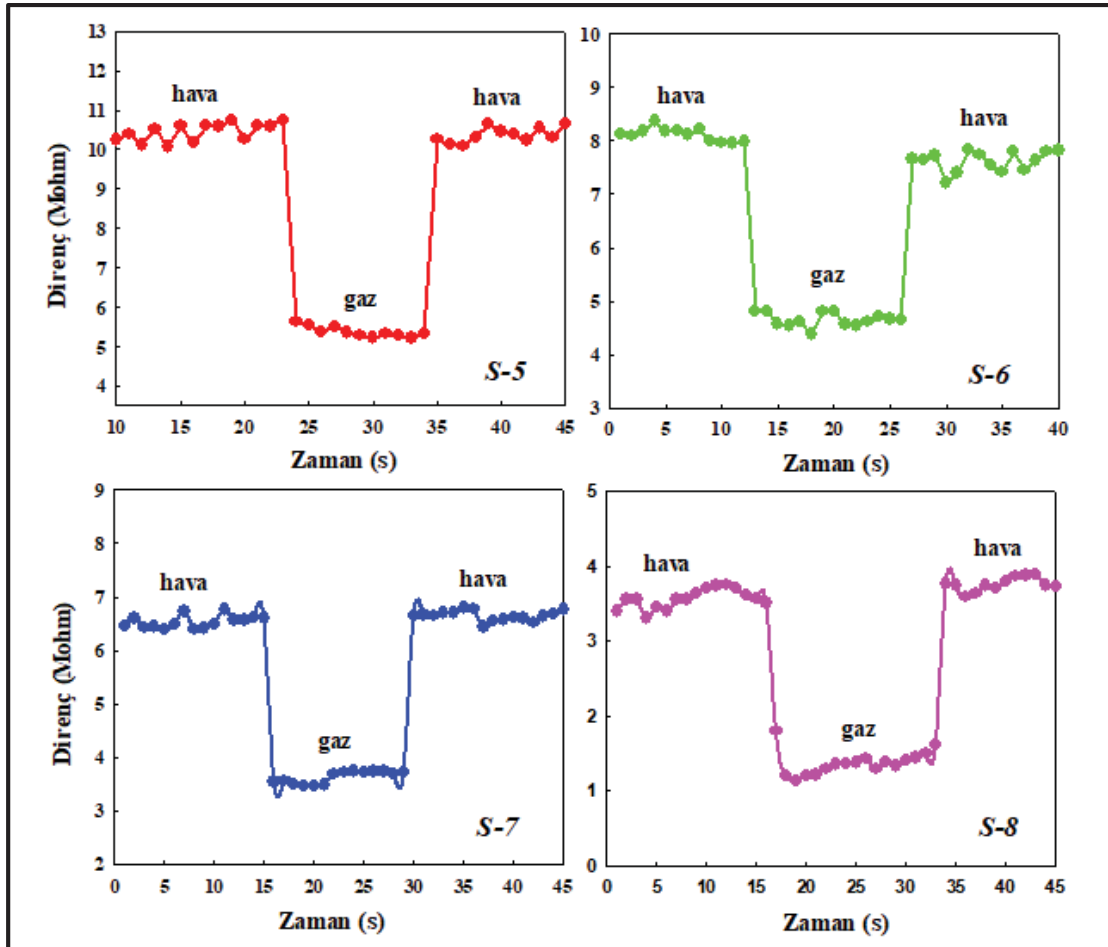


Şekil 9.2. 250, 500 ve 1000 ppm gaz konsantrasyonlarında sensörlerin duyarlılıkları

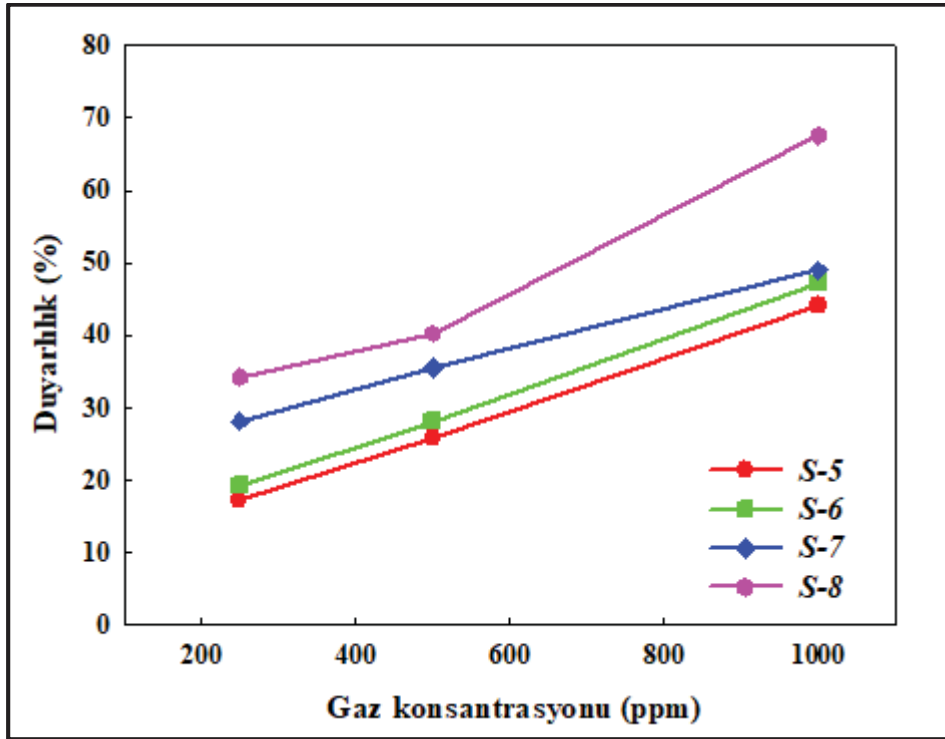


Şekil 9.3. Mg:TiO₂ gaz sensörlerinin kalibrasyon eğrileri

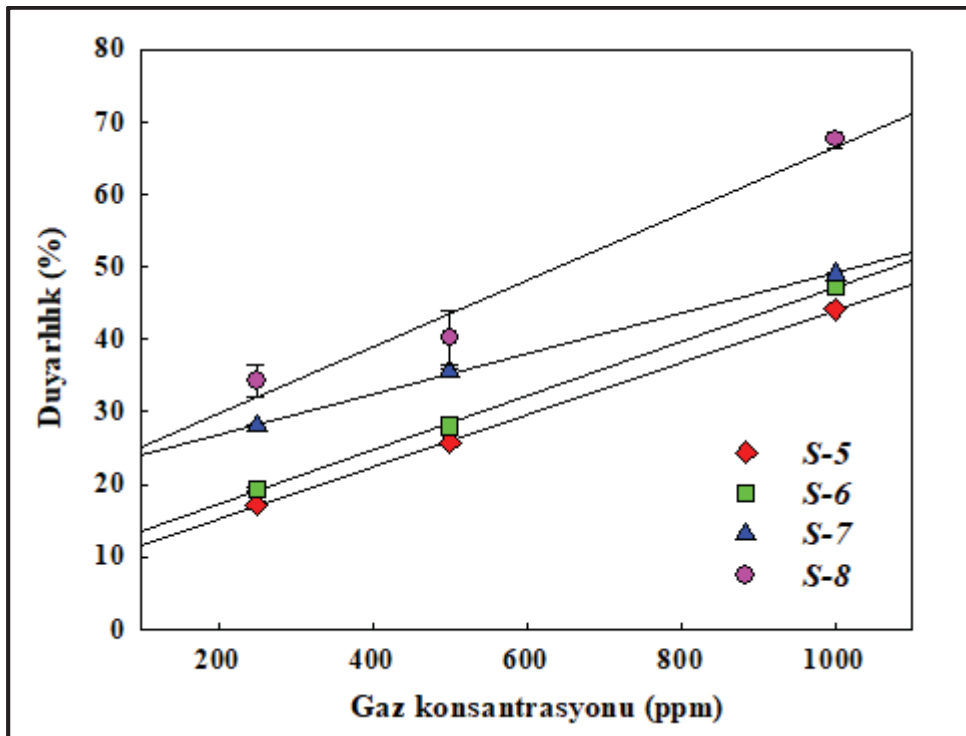
Cr katkılı TiO_2 gaz sensörlerinin propan gazına hassasiyeti ve periyodik süreçteki kararlılığı Şekil 9.4’de görülmektedir. Cr katkısı ile reaksiyonlar hızlanmakta ve Cr metalinin yapı içerisine girmesiyle hedef gaz ile yüzey arasındaki etkileşim artmaktadır. S-5, S-6, S-7 ve S-8 kodlu gaz sensörlerinin duyarlılıkları sırasıyla % 44,1, % 47,2, % 49,0 ve % 67,5 olarak hesaplandı. Analiz sonuçlarından S-5, S-6, S-7 ve S-8 kodlu gaz sensörlerinin tepki ve iyileşme sürelerinin 1 ile 3 s aralığında olduğu belirlendi. Sonuçlardan görüldüğü gibi gaz sensöründe artan Cr konsantrasyonu ile duyarlılıkta artma, yanıt sürelerinde de bir miktar azalma gözlemlendi. Ayrıca sensörlerde artan gaz konsantrasyonu ile duyarlılıklarında artış görüldü ve en yüksek duyarlılık 1000 ppm propan gaz konsantrasyonunda elde edildi. Sensörlere ait kalibrasyon eğrileri Şekil 9.6’da verildi. Analiz sonuçlarından, artan Cr katkı miktarı sensör parametrelerini iyileştirdiğinden S-8 kodlu sensörün propan gazı algılaması için katkılanan diğer sensörlere kıyasla daha uygun olduğu değerlendirilmektedir. Tez kapsamında geliştirilen metal oksit gaz sensör teknolojisinin, endüstriyel ve sensör uygulama alanlarında kullanılabilir aygıtlara dönüştürülebileceği düşünülmektedir.



Şekil 9.4. Üretilen Cr:TiO₂ gaz sensörlerinin propan gazına duyarlılıkları



Şekil 9.5. Farklı gaz konsantrasyonlarında Cr:TiO₂ sensörlerin duyarlılıkları



Şekil 9.6. Farklı gaz konsantrasyonlarında Cr:TiO₂ sensörlerin kalibrasyon eğrileri

10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında, katkılı TiO_2 ince filmlerin üretilmesi ve geliştirilebilirliği ile sensör algılama performansının artırılması hedeflendi. Bu çalışmada geliştirilen gaz sensörleri, fotolitografik teknik kullanılarak Si alttaş üzerine desenlenerek elektrotlar oluşturulup aktif katman olarak Mg ve Cr katkılı TiO_2 ince filmleri kaplandı. Film üretimi öncesi, yüzey pasivasyonu ve yarı yalıtkan yapı oluşturmak amacı ile 100 nm kalınlığında SiO_2 kaplı n-Si alttaşlar üzerine kaplandı. Yapılacak katkılama işleminde kusurların en aza indirgenmesi, film iletkenliğinin uygun aralığa getirilmesi ve kristal örgüye kolayca girebilmesi için seçilecek katkı malzemesi son derece önemlidir. Mg^{+2} , Cr^{+3} ve Ti^{+4} atomları sırasıyla 0,72 Å°, 0,69 Å° ve 0,68 Å° atomik çapa sahiptir. Çalışmadaki asıl hedef, örgü içerisindeki Ti atomlarının yerine kolaylıkla girebilen Mg ve Cr atomlarını katkı olarak kullanarak iletkenliğin ve sensör performansının artmasını sağlamaktır. Bu hedef doğrultusunda tez çalışması kapsamında, propan gazının varlığını algılayabilen özgün gaz sensörlerinin geliştirilmesi amaçlandı. Aktif katman olarak kullanılacak katkılı TiO_2 metal oksit ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonları gerçekleştirildi. Ayrıca sensör fabrikasyonları yapılarak üretilen gaz sensörlerinin gaza duyarlılıkları test edildi. Gaz sensörleri, 5x5 mm²'lik aktif alana sahip olacak şekilde inter dijital elektrot tasarımıyla üretildi ve ardından litografik teknikle sensör desenleri oluşturuldu. Tez çalışmasının yoğun Ar-Ge çalışmalarına dayalı TiO_2 tabanlı gaz sensör üretim yeteneği kazanmak ve sensör teknolojisine hakim olması hedeflendi.

Katkılı TiO_2 ince filmler, Püskürtme tekniğindeki benzer fiziksel olayları gerçekleştiren Eş-Püskürtme tekniği ile kaynak hedeflerin eş zamanlı kullanılmasıyla üretildi. Gaz sensörünün aktif katmanını oluşturan filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri detaylı bir şekilde araştırılarak optimizasyon çalışmaları yapıldı.

Eş-Püskürtme tekniği ile MgO hedef kullanılarak farklı alttaş sıcaklıklarında n-Si ve cam alttaşlar üzerine geliştirilen katkılı TiO_2 ince filmlerin SIMS analizlerinde, artan alttaş sıcaklığının Mg atomlarını Ti atomlarına göre daha fazla hareketlendirmesinden dolayı örgü içerisinde Ti/Mg oranını arttırdığı değerlendirildi. Ayrıca analizlere bakıldığında film kalınlığı boyunca Mg, Ti ve O atomik dağılımının düzgünlüğü gözlemlendi. Filmlerin EDS sonuçlarından SIMS analizini destekler nitelikte, alttaş sıcaklığının artması ile Ti/Mg

oranının arttığı belirlendi. Yüzey morfolojisi sonuçlarına göre parçacık boyutu değerlerinin artan alttaş sıcaklığı ile birlikte 23,01'den 28,02 nm'ye arttığı görüldü. Filmlerin optik geçirgenliklerinden faydalanılarak hesaplanan yasak enerji bant aralığı değerlerinin ise katkılama ile azaldığı belirlendi. Bu durum film iletkenliğinin katkılama ile birlikte arttığını gösterdi. Gaz sensörlerinin propan gazına karşı hassasiyeti, düşük alttaş sıcaklığının tanecik boyutunu azaltması ile % 33,1'den % 43,5'e yükseldi. Fabrike edilen S-1, S-2 ve S-3 sensörleri için tepki ve iyileşme süreleri sırasıyla 6 s, 8 s, 9 s ve 4 s, 5 s, 6 s olarak hesaplandı. S-1 kodlu sensörün diğer sensörlere kıyasla yüksek hassasiyet ve hızlı tepki/iyileşme süresine sahip olduğu belirlendi. Duyarlılıktaki bu artış, özellikle 100 °C alttaş sıcaklığında yapılan aktif katman kaplamasının gaz sensörünün daha performanslı hale gelmesini sağlamıştır. Elde edilen tüm sonuçlar, Mg katkısının TiO₂ tabanlı gaz sensörünün aktif alanında kullanılan filmin gelişen özellikleriyle birlikte elektriksel performansını ve sensör özelliklerini iyileştirdiğini kanıtlamaktadır.

Eş-Püskürtme tekniği ile Cr metal hedef kullanılarak n-Si ve cam alttaşlar üzerine geliştirilen katkılı TiO₂ ince filmlerin SIMS analiz sonuçları Cr, Ti ve O elementlerinin yapıda film kalınlığı boyunca düzgün profil sergilediğini ve Cr dağılımlarının artan katkılama ile arttığını gösterdi. EDS analizlerinden ise Cr RF kaplama gücünün artması ile birlikte yapıdaki Cr konsantrasyonun % 1,90'dan % 2,89'a yükseldiği belirlendi. Cr katkısı, TiO₂ ince filminin yüzey morfolojisini önemli ölçüde etkiledi. Parçacık boyutu, artan Cr katkısı ile 24,32'den 11,41 nm'ye düştü. Ayrıca katkılı filmlerin yasak enerji bant aralığı değerleri de katkılama ile 3,29'dan 3,14 eV'ye azaldı. Mg katkısına benzer biçimde Cr katkısının da filmin iletkenliğini arttırdığı gözlemlendi. Cr katkılı TiO₂ tabanlı gaz sensörlerinin 250, 500 ve 1000 ppm konsantrasyonda propan gazına iyi yanıt verdiği gözlemlendi. Gaz konsantrasyonunun ve katkılama miktarının artması ile sensör duyarlılıkları arttı. Gaz sensörlerinin uygulanan gaza karşı hassasiyeti % 44,1'den % 67,5'e yükseldi. Fabrike edilen S-5, S-6, S-7 ve S-8 sensörleri için artan Cr katkısıyla tepki ve iyileşme sürelerinin 1 ile 3 s aralığında olduğu belirlendi. En yüksek Cr katkısına sahip S-8 kodlu gaz sensörünün diğer sensörlere kıyasla yüksek duyarlılığa sahip olduğu görüldü. Elde edilen sonuçlar, diğer sensörlere kıyasla yüksek Cr konsantrasyonuna sahip gaz sensörünün 1000 ppm gaz altında daha yüksek sensör performansı sergilediğini kanıtladı. Cr katkılamaının TiO₂ ince film tabanlı sensörlerde propan gaz tespitini önemli ölçüde iyileştirdiği görüldü.

Homojen ince filmlerin üretilmesi, yüksek kristal kalitesi, iyileştirilen yüzey morfolojisi, katkılama ile yapının iyileştirilmesi ve fabrikasyon süreçlerinin geliştirilmesi ile sensörün iletkenliğinin artması sağlanarak uygulanan gaza karşı yüksek hassasiyete sahip gaz sensörlerinin üretilbildiği gösterilmektedir.

Sonuç olarak, tez kapsamında TiO_2 tabanlı gaz sensörü geliştirilmesi ve prototip üretimi için yapılan Ar-Ge çalışmaları neticesinde çıkan sonuçlar, farkındalığı her geçen gün artan sensör uygulamalarında kullanılabilir önemli parametreler olması açısından değerlidir. Gelecek çalışmalara ışık tutan bu tez çıktıları kapalı alanlardaki gaz yoğunluğunun denetlenmesi, gaz türbinleri, maden ve tünellerde patlayıcı/parlayıcı ve zehirli gazların tayini, yer altı gaz depolarında uyarı sistemleri, fabrika ve rafinerilerde endüstriyel gaz algılanması için kullanılabilir. Tez çalışmasında aktif katman olarak geliştirilen Mg ve Cr katkılı TiO_2 ince filmleri propan gaz sensörü üretmek için potansiyel bir adaydır ve dolayısıyla bu tezin ince film teknolojisine dayalı gaz sensörü geliştirilmesinde ülkemiz adına öncü bir tez olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Bielanski, A., Deren, J. and Haber, J. (1957). Electric conductivity and catalytic activity of semiconducting oxide catalysts. *Nature*, 179(4561), 668-669.
2. Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K. and Nagatani, M. (1962). A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*, 34(11), 1502-1503.
3. Taguchi, N. (1971). U.S. Patent No. 3631436. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
4. Jaaniso, R. and Tan, O.K. (Editors). (2013). *Semiconductor Gas Sensors*, Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 35-61.
5. Barsan, N. and Weimar, U. (2001). Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of Electroceramics*, 7(3), 143-167.
6. Miremadi, B. K., Singh, R. C., Chen, Z., Morrison, S. R. and Colbow, K. (1994). Chromium oxide gas sensors for the detection of hydrogen, oxygen and nitrogen oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 21(1), 1-4.
7. Li, Y., Liang, J., Tao, Z. and Chen, J. (2008). CuO particles and plates: Synthesis and gas-sensor application. *Materials Research Bulletin*, 43(8-9), 2380-2385.
8. Barsan, N., Koziej, D. and Weimar, U. (2007). Metal oxide-based gas sensor research: How to?. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121, 18-35.
9. Özüilerigiden, S. (2012). *Yarı İletken Oksit Filmlerin Gaz Sensörleri Üzerine Uygulanması ve Optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 1-36.
10. Min, B.K. and Choi, S.D. (2004). SnO₂ thin film gas sensor fabricated by ion beam deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 98, 239-246.
11. Kohl, C.D. and Wagner, T. (Editors). (2014). *Gas Sensing Fundamentals*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1-30.
12. Yamazoe, N. (1991). New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 5, 7-19.
13. Huang, J. and Wan, Q. (2009). Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures. *Sensors*, 9, 9903-9924.
14. Wang, C.T. and Chen, M.T. (2010). Vanadium-promoted tin oxide semiconductor carbon monoxide gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150, 360-366.
15. Hazra, A., Das, S., Kanungo, J., Sarkar, C. K. and Basu, S. (2013). Studies on a resistive gas sensor based on sol-gel grown nanocrystalline p-TiO₂ thin film for fast hydrogen detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 183, 87-95.

16. Boyadjiev, S., Georgieva, V., Vergov, L., Baji, Z., Gáber, F. and Szilágyi, I. M. (2014). Gas sensing properties of very thin TiO₂ films prepared by atomic layer deposition (ALD). In *Journal of Physics: Conference Series*, 559, 1-6.
17. Zakrzewska, K., Radecka, M. and Rekas, M. (1997). Effect of Nb, Cr, Sn additions on gas sensing properties of TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 310(1-2), 161-166.
18. Kumar, M., Gupta, A.K. and Kumar, D. (2016). Mg-doped TiO₂ thin films deposited by low cost technique for CO gas monitoring. *Ceramics International*, 42(1), 405-410.
19. Comini, E., Ferroni, M., Guidi, V., Faglia, G., Martinelli, G. and Sberveglieri, G. (2002). Nanostructured mixed oxides compounds for gas sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 84(1), 26-32.
20. Al-Homoudi, I.A., Thakur, J.S., Naik, R., Auner, G.W. and Newaz, G. (2007). Anatase TiO₂ films based CO gas sensor: film thickness, substrate and temperature effects. *Applied Surface Science*, 253(21), 8607-8614.
21. Dutta, P.K., Rao, R.R., Swartz, S.L. and Holt, C. T. (2002). Sensing of carbon monoxide gas in reducing environments. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 84(2-3), 189-193.
22. Anukunprasert, T., Saiwan, C. and Traversa, E. (2005). The development of gas sensor for carbon monoxide monitoring using nanostructure of Nb-TiO₂. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(3-4), 359-363.
23. Zhang, M., Yuan, Z., Song, J. and Zheng, C. (2010). Improvement and mechanism for the fast response of a Pt/TiO₂ gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 148(1), 87-92.
24. Barsan, N., Simion, C., Heine, T., Pokhrel, S. and Weimar, U. (2010). Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors. *Journal of Electroceramics*, 25(1), 11-19.
25. Nitta, M., Ohtani, S. and Haradome, M. (1980). Temperature dependence of resistivities of SnO₂-based gas sensors exposed to CO, H₂, and C₃H₈ gases. *Journal of Electronic Materials*, 9(4), 727-743.
26. Aydın, C. (2010). *Metal Oksit Katkılı Yarıiletken Malzemelerin Üretilmesi ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 8-14.
27. Çavaş, M. (2011). *Nano Yapılı Metal Oksit Yarıiletkenler Kullanılarak Foto Diyotların Üretilmesi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2-15.
28. Aksoy, S. (2006). *Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1-10.
29. Besler, B. (2007). *Elektrokimyasal Büyüme ile Üretilen ZnO'nun Katodik Potansiyel Değişimine Bağlı Olarak Kristalografik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 3-17.

30. Borazan, H. (2007). *Yarıiletkenlerde Kinetik Olayların Deneysel Araştırma Yöntemleri*, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 10-21.
31. Erol, A., Balkan, N. (2015). *Yarıiletkenler ve Optoelektronik Uygulamaları* (İkinci Baskı). Türkiye: Seçkin Yayınevi, 5-92.
32. Kırmızıgül, F. (2008). *CdO İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemi ile Hazırlanması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 3-20.
33. Colinge, J.P. and Colinge, C.A. (2011). *Yarıiletken Devre Elemanları Fiziği*. (Çev. S. Tüzemen ve S. Tekmen). Ankara: Nobel Akademik Yayınevi. (Eserin orijinali 2005’de yayımlandı). 15-88.
34. Uluadaoğlu, E. (2008). *Co, Mn, Nd katkılı SiO₂ ve SiO₂-TiO₂ İnce Filmlerin Elde Edilmesi ve Optik Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 4-22.
35. Singh, J. (2003). *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*. U.K.: Cambridge University Press, 46-62.
36. Wolkenstein T. (1991). *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces During Chemisorption*, New York: Springer, 460-462.
37. Öztürk, S. (2009). *Gaz Sensörü Uygulamaları İçin ZnO ve Katkılı ZnO Nanotellerin Üretilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2-5.
38. Akyüz, İ. (2005). *CdO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Al Katkılama ve Tavlama İşlemlerinin Etkileri*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 4-26.
39. Zhao, Z., Morel, D.L. and Ferekides, C.S. (2002) Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 413, 203-211.
40. Ateş, T. (2012). *Metal Oksit Yarıiletken Malzemelerin Üretilmesi ve Kuartz Kristal Mikroterazi Nem Sensörlerinin Hazırlanması*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 5-22.
41. Samson, S. and Fonstad, C.G. (1973). Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. *Journal of Applied Physics*, 44(10), 4618-4621.
42. Kronik, L. and Shapira, Y. (1999). Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surface science reports*, 37(1-5), 1-206.
43. Orton, J. W. and Powell, M.J. (1980). The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors. *Reports on Progress in Physics*, 43(11), 1263.
44. Madou M.J. and Morrison S.R. (1989). *Chemical sensing with solid state devices*, New York: Academic Press, 5-12.

45. Wolfrum, E.J., Meglen, R.M., Peterson, D. and Sluiter, J. (2006). Metal oxide sensor arrays for the detection, differentiation, and quantification of volatile organic compounds at sub-parts-per-million concentration levels. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115, 322-329.
46. Fraden, J. (2010). *Handbook of Modern Sensors*. New York: Springer, 570-581.
47. Ihokura, K. and Watson, J. (1994). *The Stannic Oxide Gas Sensor*. Florida: CRC Press, 1-32.
48. Lyle, R.P., Hughes, H.G. and Walters, D. (1997). Micromachined silicon CO gas sensors. *Electrochemical Society Proceedings*, 97(5), 188-198.
49. Roy, S. and Sarkar, C.K. (2016). *MEMS and Nanotechnology for Gas Sensors*. Florida: CRC Press, 119-143.
50. Eranna, G. (2012). *Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices*. Florida: CRC Press, 13-26.
51. Açıksarı, C. (2014). *Gaz Sensörü Üretiminde Hedef Malzeme Olarak Kullanılmak Üzere Yüksek Safılıkta Nano Boyutlu SnO₂ Toz Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 5-16.
52. Li, Z., Yao, Z., Haidry, A.A., Plecenik, T., Xie, L., Sun, L. and Fatima, Q. (2018). Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(45), 21114-21132.
53. Lalauze, R. (2008). *Physical Chemistry of Solid-Gas Interfaces: Concepts and Methodology for Gas Sensor Development*. France: Wiley-ISTE, 100-140.
54. Sayın, A. (2014). *Katkılandırılmış TiO₂ İnce Filmlerin Üretilmesi, Karakterizasyonu ve Sensör Olarak Uygulamalarının Araştırılması*, Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 1-5.
55. Cavicchi, R.E., Suehle, J.S., Kreider, K. G., Gaitan, M. and Chaparala, P. (1995). Fast temperature programmed sensing for micro-hotplate gas sensors. *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) Electron Device Letters*, 16(6), 286-288.
56. Semancik, S., Cavicchi, R.E., Wheeler, M.C., Tiffany, J. E., Poirier, G.E., Walton, R.M. and DeVoe, D.L. (2001). Microhotplate platforms for chemical sensor research. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77(1-2), 579-591.
57. Faglia, G., Comini, E., Cristalli, A., Sberveglieri, G. and Dori, L. (1999). Very low power consumption micromachined CO sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 55(2-3), 140-146.
58. Müller, G., Friedberger, A., Kreisl, P., Ahlers, S., Schulz, O. and Becker, T. (2003). A MEMS toolkit for metal-oxide-based gas sensing systems. *Thin Solid Films*, 436(1), 34-45.

59. Wöllenstein, J., Plaza, J. A., Cane, C., Min, Y., Böttner, H. and Tuller, H.L. (2003). A novel single chip thin film metal oxide array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93(1-3), 350-355.
60. Sears, W. M., Colbow, K. and Consadori, F. (1989). General characteristics of thermally cycled tin oxide gas sensors. *Semiconductor science and technology*, 4(5), 351.
61. Taşaltın, N., Dumludağ, F., Ebeoğlu, M.A., Yüzer, H. and Öztürk, Z.Z. (2008). Pd/native nitride/n-GaAs structures as hydrogen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 130(1), 59-64.
62. Banerjee, A.N. and Chattopadhyay, K.K. (2005). Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films. *Progress in Crystal Growth and Characterization of materials*, 50(1-3), 52-105.
63. Xu, S. and Wang, Z.L. (2011). One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties. *Nano Research*, 4(11), 1013-1098.
64. Hughes, R.C., Schubert, W.K., Zipperian, T. E., Rodriguez, J. L. and Plut, T.A. (1987). Thin-film palladium and silver alloys and layers for metal-insulator-semiconductor sensors. *Journal of applied physics*, 62(3), 1074-1083.
65. Hu, Y., Zhou, X., Han, Q., Cao, Q. and Huang, Y. (2003). Sensing properties of CuO-ZnO heterojunction gas sensors. *Materials Science and Engineering: B*, 99(1-3), 41-43.
66. Bhattacharyya, P., Mishra, G. P. and Sarkar, S. K. (2011). The effect of surface modification and catalytic metal contact on methane sensing performance of nano-ZnO-Si heterojunction sensor. *Microelectronics Reliability*, 51(12), 2185-2194.
67. Ling, Z. and Leach, C. (2004). The effect of relative humidity on the NO₂ sensitivity of a SnO₂/WO₃ heterojunction gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 102(1), 102-106.
68. Xue-Jun, Y., Tian-Sheng, H., Wei, X., Kun, C. and Xing, X. (2012). High performance micro CO sensors based on ZnO-SnO₂ composite nanofibers with anti-humidity characteristics. *Chinese Physics Letters*, 29(12), 120702.
69. Depero, L. E., Ferroni, M., Guidi, V., Marca, G., Martinelli, G., Nelli, P. and Sberveglieri, G. (1996). Preparation and micro-structural characterization of nanosized thin film of TiO₂-WO₃ as a novel material with high sensitivity towards NO₂. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 36(1-3), 381-383.
70. Suehle, J. S., Cavicchi, R. E., Gaitan, M. and Semancik, S. (1993). Tin oxide gas sensor fabricated using CMOS micro-hotplates and in-situ processing. *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) Electron Device Letters*, 14(3), 118-120.
71. Semancik, S., Cavicchi, R.E., Kreider, K.G., Suehle, J.S. and Chaparala, P. (1995) Deposition of multiple active films for conductometric microsensor arrays. *Proceedings of the Transducers, Eurosensors IX*, 95, 831-834.

72. Basu, P.K., Bhattacharyya, P., Saha, N., Saha, H. and Basu, S. (2008). Methane sensing properties of platinum catalysed nano porous zinc oxide thin films derived by electrochemical anodization. *Sensor letters*, 6(1), 219-225.
73. Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D. and Gao, R. (2010). Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors*, 10(3), 2088-2106.
74. Bhattacharyya, P., Basu, P.K., Lang, C., Saha, H. and Basu, S. (2008). Noble metal catalytic contacts to sol-gel nanocrystalline zinc oxide thin films for sensing methane. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129(2), 551-557.
75. Manorama, S.V., Izu, N., Shin, W., Matsubara, I. and Murayama, N. (2003). On the platinum sensitization of nanosized cerium dioxide oxygen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 89(3), 299-304.
76. Rzaiz, J. M. and Abass, A.M. (2020). Review on: TiO₂ Thin Film as a Metal Oxide Gas Sensor. *Journal of Chemical Reviews*, 2(2), 114-121.
77. Hu, J., Gao, F., Zhao, Z., Sang, S., Li, P., Zhang, W. and Chen, Y. (2016). Synthesis and characterization of Cobalt-doped ZnO microstructures for methane gas sensing. *Applied Surface Science*, 363, 181-188.
78. Yamazoe, N. and Shimanoe, K. (2008). Theory of power laws for semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128(2), 566-573.
79. Çakır, M.C. (2014). *Metal Oksit İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamalarının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-19.
80. Hajjaji, A., Amlouk, M., Gaidi, M., Bessais, B. and Khakani, M.A.E. (2012). *Chromium Doped TiO₂ Sputtered Thin Films: Synthesis, Physical Investigations and Applications*. New York: Springer, 1-6.
81. Chatterjee, S. (2008). Titania-germanium nanocomposite as a photovoltaic material. *Solar energy*, 82(2), 95-99.
82. Cronmeyer, D.C. (1952). Electrical and optical properties of rutile single crystals. *Physical Review*, 87(5), 876.
83. Ruiz, A., Cornet, A., Sakai, G., Shimanoe, K., Morante, J.R. and Yamazoe, N. (2002). Preparation of Cr-doped TiO₂ thin film of p-type conduction for gas sensor application. *Chemistry letters*, 31(9), 892-893.
84. Li, Y., Wlodarski, W., Galatsis, K., Moslih, S.H., Cole, J., Russo, S. and Rockelmann, N. (2002). Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO₂ thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 83(1-3), 160-163.
85. Natsuhara, H., Matsumoto, K., Yoshida, N., Itoh, T., Nonomura, S., Fukawa, M. and Sato, K. (2006). TiO₂ thin films as protective material for transparent-conducting oxides used in Si thin film solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 90(17), 2867-2880.

86. O'regan, B. and Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737-740.
87. Tang, X., Qian, J., Wang, Z., Wang, H., Feng, Q. and Liu, G. (2009). Comparison of low crystallinity TiO₂ film with nanocrystalline anatase film for dye-sensitized solar cells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330(2), 386-391.
88. Fujishima, A. and Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38.
89. Frank, S. N. and Bard, A.J. (1977). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *The journal of physical chemistry*, 81(15), 1484-1488.
90. Longo, C. and De Paoli, M. A. (2003). Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(6), 898-901.
91. Kontos, A.I., Kontos, A.G., Tsoukleris, D.S., Vlachos, G.D. and Falaras, P. (2007). Superhydrophilicity and photocatalytic property of nanocrystalline titania sol-gel films. *Thin Solid Films*, 515(18), 7370-7375.
92. Karuppuchamy, S. and Jeong, J.M. (2005). Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition. *Materials Chemistry and Physics*, 93(2-3), 251-254.
93. Holec, T., Chvojka, T., Jelínek, I., Jindřich, J., Němec, I., Pelant, I. and Dian, J. (2002). Determination of sensoric parameters of porous silicon in sensing of organic vapors. *Materials Science and Engineering: C*, 19(1-2), 251-254.
94. Barillaro, G., Diligenti, A., Marola, G. and Strambini, L. M. (2005). A silicon crystalline resistor with an adsorbing porous layer as gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 105(2), 278-282.
95. Wasa, K., Kitabatake, M. and Adachi, H. (2003). *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*. United States: William Andrew Publishing, 1-10.
96. Boğa, S.S. (2017). *GaN Metal Yarıiletken Metal Fotodedektör Üretim Parametreleri ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 24-26.
97. Liebl, H.J. and Herzog, R.F. (1963). Sputtering ion source for solids. *Journal of Applied Physics*, 34(9), 2893-2896.
98. Schroder, D.K. (2006). *Semiconductor Material and Device Characterization*. New Jersey: John Wiley & Sons, 653-671.
99. Compeán-García, V.D., Moreno-García, H., López-Luna, E., de Guevara, H.P.L., Echavarría, A.E., Kudriavtsev, Y., Rodríguez-Aranda, F.J., Rodríguez, A.G. and Vidal, M.A. (2019). Effects of Mg incorporation in cubic GaN films grown by PAMBE near Ga rich conditions. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 93, 196-200.

100. Akın, N. (2015). *ZnO Tabanlı UV Dedektör Geliştirilmesi ve Prototip Üretimi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 29-56.
101. Jenkin, J.G., Leckey, R.C.G. and Liesegang, J. (1977). The development of x-ray photoelectron spectroscopy: 1900-1960. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 12(1), 1-35.
102. Tanuma, S., Powell, C. J. and Penn, D.R. (1987). Proposed formula for electron inelastic mean free paths based on calculations for 31 materials. *Surface Science*, 192(1), L849-L857.
103. Yang, Y., Li, H., Zhao, H., Qu, R., Zhang, S., Hu, W., Yu, X., Zhu, X., Liu, S., Zheng, C. and Gao, X. (2019). Structure and crystal phase transition effect of Sn doping on anatase TiO₂ for dichloromethane decomposition. *Journal of hazardous materials*, 371, 156-164.
104. Ribeiro, J.M., Correia, F.C., Salvador, P.B., Rebouta, L., Alves, L.C., Alves, E., Barradas, N.P., Mendes, A. and Tavares, C. J. (2019). Compositional analysis by RBS, XPS and EDX of ZnO: Al, Bi and ZnO: Ga, Bi thin films deposited by dc magnetron sputtering. *Vacuum*, 161, 268-275.
105. Patil, M.A., Ganbavle, V.V., Rajpure, K.Y., Deshmukh, H.P. and Mujawar, S.H. (2020). Fast response and highly selective nitrogen dioxide gas sensor based on Zinc Stannate thin films. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 36-42.
106. Patil, P.T., Anwane, R.S. and Kondawar, S.B. (2015). Development of electrospun polyaniline/ZnO composite nanofibers for LPG sensing. *Procedia Materials Science*, 10, 195-204.
107. Lee, H.C., Huang, Y.C., Liu, T.F., Whang, W.T. and Chao, C.G. (2015). Effect of phosphate surface pretreatment on corrosion resistance and adhesion of PI coating on Mg-5 wt.% Sn alloy. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(12), 1229-1245.
108. Mardare, D., Iacomi, F., Cornei, N., Girtan, M. and Luca, D. (2010). Undoped and Cr-doped TiO₂ thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 518(16), 4586-4589.
109. Türksoy, M. (2010). *Metal Oksit ve Metal Nitrür İçeren Ultra İnce TiN_xO_y Filmlerin Konvensiyonel X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Çalışması*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 40-57.
110. Kadari, A., Schemme, T., Kadri, D. and Wollschläger, J. (2017). XPS and morphological properties of Cr₂O₃ thin films grown by thermal evaporation method. *Results in physics*, 7, 3124-3129.
111. Tumuluri, A., Naidu, K.L. And Raju, K.J. (2014). Band gap determination using Tauc's plot for LiNbO₃ thin films. *International Journal ChemTech Research*, 6(6), 3353-3356.

112. Hajjaji, A., Gaidi, M., Bessais, B. and El Khakani, M.A. (2011). Effect of Cr incorporation on the structural and optoelectronic properties of TiO₂: Cr deposited by means of a magnetron co-sputtering process. *Applied Surface Science*, 257(24), 10351-10357.
113. Caglar, Y., Ilican, S., Caglar, M. and Yakuphanoglu, F. (2010). Influence of Mn incorporation on the structural and optical properties of sol gel derived ZnO film. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 53(2), 372-377.
114. Fine, G.F., Cavanagh, L.M., Afonja, A. and Binions, R. (2010). Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors*, 10(6), 5469-5502.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : Cömert Sertel, Buse
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi, yeri : 13.12.1990, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (553) 561 68 81
 e-mail : busecmrt@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi / İleri Teknolojiler A.B.D.	Devam Ediyor
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik A.B.D.	2015
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik	2012
Lise	Ankara Cumhuriyet Lisesi (Y.D.A.)	2008

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018-Halen	Gazi Teknoloji A.Ş.	Ar-Ge Personeli
2013-2018	Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi	Bursiyer Araştırmacı

Yayınlar

1. Comert Sertel, B., Efker, H.I., Ozcelik, S. (2020). Gas Sensing Properties of Cr Doped TiO₂ Thin Films Against Propane. *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) Sensors Journal*, DOI: 10.1109/JSEN.2020.3004514.
2. Zaidi, B., Houaidji, N., Khadraoui, A., Gagui, S., Shekhar, C., Ozen, Y., Kamli, K., Hadeef Z., Donmez, M., Comert, B., Ozcelik, S., Chouial, B. and Hadjoudja, B. (2020). Structural, Optical and Electrical Properties of Zn_xSn_{1-x}S Thin Films Deposited by Chemical Spray Pyrolysis. *Journal of Nano Research*, 61, 72-77.
3. Comert Sertel, B., Akin Sonmez, N., Donmez Kaya, M., Ozcelik, S. (2019). Development of MgO:TiO₂ thin films for gas sensor applications. *Ceramics International*, 45, 2917-2921.

4. Akin Sonmez, N., Donmez, M., Comert, B., Asar, T., Kinaci, B., Ozcelik, S. (2019). The effects of annealing temperature on RF-coated GZO thin films on n-Si and PET substrates, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34, 1757-1763.
5. Akin Sonmez, N., Donmez, M., Comert, B., Ozcelik, S. (2017). Ag/M-seed/AZO/glass structures for low-E glass: Effects of metal seeds. *International Journal of Applied Glass Science*, 1-9.
6. Akcay, N., Akin, N., Comert, B., Ozcelik, S. (2017). Temperature effects on the structural, optical, electrical and morphological properties of the RF-sputtered Mo thin films. *J Mater Sci: Mater Electron*, 28, 399-406.
7. Comert, B., Akin, N., Donmez, M., Saglam, S., Ozcelik, S. (2016). Titanium dioxide thin films as methane gas sensors. *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) Sensors Journal*, Vol:16, No:24, 8890-8896.

Uluslararası Kongre Tebliğleri

1. Comert, B., Akin Sonmez, N., Yaman, A.D., Ozcelik, S. (2018). Improvement of MgO doped TiO₂ Thin Films for Sensor Applications. I. Işık ve Işık Temelli Teknolojiler Çalıştayı, Poster 12, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
2. Sertel, T., Comert, B., Efkere, H.I., Akin Sonmez, N., Ozcelik, S. (2018). The Study on Anti-Reflective Properties of Ta₂O₅ Thin Film Deposited on Different Substrates. I. Işık ve Işık Temelli Teknolojiler Çalıştayı, Poster 19, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
3. Comert, B., Donmez, M., Yaman, A.D., Gumrukcu A.E., Akin Sonmez, N., Ozcelik, S. (2017). Effects of RF Power on Pd-doped TiO₂ Thin Films. TFD 33, Poster 38, Herodot Kültür Merkezi, Bodrum, Türkiye.
4. Donmez, M., Ozbal, O., Comert, B., Akin Sonmez, N., Cetin, S.S. Cakmak, M., Ozcelik, S. (2017). Effects of Deposition and Annealing Temperature On V₂O₅ Thin Films. TFD 33, Poster 36, Herodot Kültür Merkezi, Bodrum, Türkiye.
5. Akin Sonmez, N., Donmez, M., Comert, B., Ozen, Y., Kinaci, B., Ozcelik, S. (2017). Influence of Annealing On The Properties of Gallium-Doped Zinc Oxide Thin Films. TFD 33, Poster 62, Herodot Kültür Merkezi, Bodrum, Türkiye.
6. Comert, B., Akin, N., Donmez, M., Saglam, S., Ozcelik, S. (2016). Characterization of Sputtered-TiO₂ Thin Films as a Gas Sensor”, TFD 32, Sözlü Sunum, Herodot Kültür Merkezi, Bodrum, Türkiye.
7. Donmez, M., Akin, N., Comert, B., Cakmak, M., Ozcelik, S. (2016). Effects of Deposition Parameters on RF-Sputtered V₂O₅ thin films. TFD 32, Sözlü Sunum, Herodot Kültür Merkezi, Bodrum, Türkiye.

8. Akcay, N., Akin, N., Comert, B., Ozcelik, S. (2015). Influence of Deposition Pressure and Power on Characteristics of Mo Films Deposited by RF Sputtering as a Back Contact for Thin Film Solar Cells. Balkan Physical Union-BPU9, Istanbul, Turkey.
9. Comert, B., Donmez, M., Akin, N., Ozen, Y., Saglam, S., Ozcelik, S. (2015). Influence of annealing temperature on the structural and optical properties of RF co-sputtered TiO₂ thin films. NanoTR-11, Poster 29, Ankara, Türkiye.
10. Donmez, M., Comert, B., Akin, N., Ozen, Y., Surucu, G., Cakmak, M., Ozcelik, S. (2015). The Preparation of Flexible ITO/PET Substrates: Effects on The Sputtered-MgZnO Thin Films. NanoTR-11, Poster 33, Ankara, Türkiye.
11. Akin, N., Comert, B., Donmez, M., Ozen, Y., Boyali, E., Kinaci, B., Cakmak, M., Ozcelik, S. (2015). The study on characterizations of sputtered-GZO thin films with different RF power. NanoTR-11, Poster 15, Ankara, Türkiye.
12. Akcay, N., Akin, N., Comert, B., Ozcelik, S. (2015). Effect of Substrate Temperature and Annealing on the Characteristics of RF-sputtered Bilayer Mo Thin Films for Back Contact of Thin Film Solar Cells. SolarTR-3, Ankara, Türkiye.
13. Donmez, M., Comert, B., Akin, N., Cakmak, M., Ozcelik, S. (2014). Detailed morphological analysis of vanadium pentoxide thin films”, SATF 2014 (Science & Application of Thin Films, Conference & Exhibiton), Poster PB081, Altın Yunus Resort & Thermal Hotel, İzmir, Türkiye.
14. Akin, N., Comert, B., Donmez, M., Efker, H.I., Cakmak, M., Ozcelik, S. (2014). Influence of substrate temperature on the structural, optical and morphological properties of RF-sputtered AZO thin films-based UV sensors”, SATF 2014 (Science & Application of Thin Films, Conference & Exhibiton), Poster PB135, Altın Yunus Resort & Thermal Hotel, İzmir, Türkiye.

Ulusal Kongre Tebliğleri

1. Gahramanova, G., Cat, Y., Baskose, U.C., Comert, B., Jabbarov, R., Ozcelik, S. (2018). Investigation of A-CVD Growth MWCNTS on Sapphire Substrate. Fotonik 2018, Poster 103, Bilkent Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
2. Gumrukcu, A.E., Efker, H.I., Yaman, A.D., Dinçer, A.S., Comert, B., Ozcelik, S. (2017). Cu:ZnO İnce Filmlerin Geliştirilmesi: DC Püskürtme Gücünün Etkisi. YMF23 (23. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı), Poster 08, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
3. Comert, B., Ozen, Y., Akin Sonmez, N., Yaman, A.D., Donmez, M., Ozcelik, S. (2016). ITO/PET ve PET Esnek Alttaşlar Üzerine Kaplanan TiO₂ İnce Filmlerin Karakterizasyonu”, YMF22 (22. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı), Poster 16, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

4. Donmez, M., Akin Sonmez, N., Ozen, Y., Gumrukcu, A.E., Comert, B., Ozcelik, S. (2016). Ag İnce Filmlerin Cam Alttaşlar Üzerine DC Magnetron Püskürtme ile Büyütülmesi ve Karakterizasyonları”, YMF22 (22. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı), Poster 61, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
5. Comert, B., Ozcelik, S., Akin Sönmez, N., Donmez, M. (2016). AZO/Ag/AZO/Cam Çok Katmanlı Yapıların Püskürtme Tekniği ile Geliştirilmesi ve Elektro-Optik-Morfolojik Özellikleri. 31. Şişecam Cam Sempozyumu, Türkiye İş Bankası Tuzla Teknoloji ve Operasyon Merkezi Oditoryumu, İstanbul, Türkiye.
6. Akin Sönmez, N., Comert, B., Efker, H.I., Türküz, S., Ozcelik, S. (2016). Metal Çekirdekleştiricinin Ag İnce Filmlerin Elektrik, Optik ve Morfolojik Özelliklerine Etkisi”, 31. Şişecam Cam Sempozyumu, Sözlü Sunum, Türkiye İş Bankası Tuzla Teknoloji ve Operasyon Merkezi Oditoryumu, İstanbul, Türkiye.
7. Comert, B., Akin Sönmez, N., Efker, H.I., Donmez, M., Ozcelik, S. (2016). Çok İnce Pt Filmlerin RF Püskürtme ile Geliştirilmesi”, Fotonik 2016, Poster 15, Bilkent Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
8. Akin Sönmez, N., Comert, B., Donmez, M., Efker, H.I., Ozcelik, S. (2016). AZO/Pt/Ag/Pt/AZO/cam Yapılarının Elektro-Optik Özellikleri”, Fotonik 2016, Poster 50, Bilkent Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
9. Comert, B., Akin, N., Donmez, M., Ozcelik, S. (2015). TiO₂ İnce Film Gaz Sensörlerinin Geliştirilmesi. YMF21 (21. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı), Poster 57, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
10. Donmez, M., Akin, N., Comert, B., Cakmak, M., Ozcelik, S. (2015). Esnek ve Katı Alttaşlar Üzerine Farklı RF Güçlerinde Kaplanan V₂O₅ İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Analizleri. YMF21 (21. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı), Poster 56, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
11. Korkmaz, B., Boyalı, E., Asar, T., Comert, B., Akin, N., Cetin, S.S., Ozcelik, S. (2015). Pt Katkılı SnO₂ İnce Filmlerin Eş-Püskürtme Tekniği ile Geliştirilmesi: Yapısal, Morfolojik ve Optik Karakterizasyon. YMF21 (21. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı), Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
12. Comert, B., Kurtulus, G., Efker, H.I., Akin, N., Saglam, S., Ozcelik, S. (2015). TiO₂ ince filmlerin detaylı yapısal ve morfolojik analizleri. YMF20 (20. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı), Poster 60, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

Hobiler

Bilimsel tartışma, Doğa gezileri, Seyahat



GAZİ GELECEKTİR...