



TiO₂ İNCE FİLM GAZ SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Buse CÖMERT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2015

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

28.05.2015

TiO₂ İNCE FİLM GAZ SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Buse CÖMERT

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2015

ÖZET

Bu tez çalışmasında, RF mıknatıslı püskürtme tekniği ile TiO₂ ince filmlerin oluşturulması ve bu yapılardan gaz sensörü geliştirilmesi amaçlandı. Alttaşın döndürülmesi, alttaş-hedef mesafesinin ayarlanması ve alttaş göre farklı açılarda hedef yönelimi ve RF gücü ile optimize edilerek RF mıknatıslı saçırma tekniği ile nanometre parçacık boyutlarına sahip TiO₂ ince filmleri homojen olarak Si ve cam alttaşlar üzerine biriktirildi. 100 °C sıcaklığında büyütülen ve 170 nm kalınlığı sahip ince filmler, 100 °C artışla 500-1000 °C aralığında hava ortamında 1 saat sürece tavlandı. Üretilen filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri çeşitli analitik teknikler kullanılarak belirlendi. Biriktirilen filmlerin daha çok amorf niteliğe sahip olmakla birlikte anataz fazını içerdiği, tavlama sıcaklığı ile kristalitesinin arttığı ve yüksek sıcaklıklarda rutil faza dönüştüğü XRD analizleri ile belirlendi. Filmlerin yüzey morfolojileri AKM ölçümleri ile değerlendirildi ve filmlerin yüzey pürüzlülüğünün tavlama sıcaklığına bağlı olarak arttığı belirlendi. Cam yüzeyine biriktirilen TiO₂ filmlerin enerji bant aralığı UV-Vis spektrometre ile belirlendi. İndirekt bant yapısına sahip filmin yasak enerji aralığı 3,30 eV olarak bulundu. TiO₂ gaz sensörü, fotolitografik teknikle üretildi. 3 mm x 3 mm boyutunda Si alttaşın arka yüzeyine Pt hedef kullanılarak RF püskürtme tekniği ile 1000 nm kalınlığında ısıtıcı fabrikasyonu gerçekleştirildi. Ön yüzeyine ise 500 nm kalınlığında ve 50 µm çizgi genişliğine sahip inter dijital elektrotlar oluşturuldu. Elektrotlar üzerine 170 nm kalınlığında TiO₂ filmi biriktirilerek sensör üretimi gerçekleştirildi. Farklı sıcaklıklarda metan gazına maruz bırakılan sensörün duyarlılığı I-V ölçümleri ile belirlendi. Genel olarak 200-500 °C arasındaki sıcaklıklarda duyarlılık gösteren gaz sensörlerinin düşük sıcaklıklarda algılamaya sahip olması önemlidir. Ürettiğimiz TiO₂ gaz sensörü 50 °C sensör sıcaklığında metan gazına duyarlılık gösterdiği gözlemlendi ve sıcaklığa göre algılama performansının arttığı belirlendi.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : İnce Film, TiO₂, Saçırma, Gaz Sensörü, AFM, XRD, UV-VIS, I-V
Sayfa Adedi : 47
Danışman : Doç. Dr. Semran SAĞLAM

DEVELOPMENT OF TiO₂ THIN FILMS BASED GAS SENSORS

(M.Sc. Thesis)

Buse CÖMERT

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2015

ABSTRACT

In this study, it was aimed to grow TiO₂ thin films and develop gas sensor of this structure with using RF sputtering technique. TiO₂ thin films were deposited onto silicon (Si) and glass substrates by using RF magnetic sputtering technique with rotating the substrate, adjusting the substrate-target distance and orientation of target based on different angles to substrates and optimizing RF power. Grown at 100 °C and 170 nm thin films with thickness, in air in the range of 500-1000 °C to 100 °C increase was annealed as long as 1 hour. The structural, morphological and optical properties of the produced films were determined using various analytical techniques. The deposited films have more amorphous character and anatase phase, also increase the crystalline of the films with annealing temperatures and changed into the rutile phase at the high temperature was determined using X-ray diffraction analysis. Surface morphologies of the films were assessed by atomic force microscopy measurements and the surface roughness of the film is increased depending on the annealing temperature. The energy band gap of TiO₂ films deposited on glass substrate was determined by UV-Vis absorption spectrum. Energy band gap of the film with indirect band structure was determined 3,30 eV. TiO₂ gas sensors were produced with photolithographic techniques. 1000 nm thick heater fabrication was achieved on the back surface of the 3 mm x 3 mm in size Si substrate with using Pt target and RF magnetic sputtering technique. Interdigital electrodes which have 500 nm thick and 50 µm line widths were formed on the front surface of the substrates. Sensor production was accumulating by using 170 nm thick TiO₂ film was deposited on the electrode. The sensitivity of the sensor exposed to methane gas at different temperatures was determined by I-V measurements. Sensitivity of the gas sensor for temperatures between 200-500 °C, it is important to have detection at low temperatures. TiO₂ gas sensor showed sensitivity to methane gas at 50 °C and its detection performance increased according to temperature.

Science Code : 202.1.147
Keywords : Thin Film, TiO₂, Sputtering, AFM, XRD, UV-VIS, I-V
Page Number : 47
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Semran SAĞLAM

TEŞEKKÜR

Her anımda güzel yüreğiyle yanımda olan değerli tez danışmanım Doç. Dr. Semran SAĞLAM hocama,

Desteğini bir an bile eksik etmeyip bana yol gösteren, engin bilginlerinden faydalandığım Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürü Sayın Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK hocama,

Dostluğunu daimi hissettiğim tam desteğim can arkadaşım Meltem DÖNMEZ'e,

Deneyimlerinden ve güzel insanlıklardan öğrendiğim çok şey olan ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Nihan AKIN, Yunus ÖZEN, Gökhan SÜRÜCÜ ve Barış KINACI hocama,

Tecrübelerinden faydalandığım çalışma arkadaşım Halil İbrahim EFKERE'ye, çalışmalarında yol gösteren Tarık ASAR ve Şebnem ÇETİN hocama,

Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde çalışan tüm arkadaşlarıma,

Üniversite hayatımın en güzel anları, ömürlük can dostlarım Birsu BÜYÜKYILDIZ, Çiğdem ABAY ve Güler ÖZTÜRK'e,

Varlığıyla yanımda olan kardeşim Ege CÖMERT'e,

Ve tüm destek ve sevgileriyle yanımda olan canımdan öte güzel aileme şükran dolusu teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1. Yarıiletkenler	3
2.1.1. Katkısız (saf) yarıiletkenler	4
2.1.2. Katkılı yarıiletkenler	5
2.2. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri	6
2.2.1. Direkt (doğrudan) bant geçişi	6
2.2.2. İndirekt (dolaylı) bant geçişi	7
2.3. Metal Oksit Yarıiletkenler	8
2.4. Yarıiletken p-n Eklem Yapıları	9
2.4.1. n-tipi yarıiletken	9
2.4.2. p-tipi yarıiletken	9
2.5. TiO ₂ 'nin Kristal Yapısı ve Uygulama Alanları	10
2.6. Metal Oksit Gaz Sensörleri	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	17

	Sayfa
3.1. Altaşların Hazırlanması	17
3.1.1. Silisyum altaş yüzeylerinin temizlenmesi	17
3.1.2. Cam altaş yüzeylerinin temizlenmesi	17
3.2. Kullanılan Deneysel Sistemler	18
3.2.1. Eş püskürtme sistemi (Co-sputtering)	18
3.2.2. X-ışını kırınımı tekniği (XRD)	20
3.2.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM)	22
3.2.4. UV-Visible spektrometresi	23
3.2.5. Akım-Voltaj (I-V) ölçüm sistemi	24
3.3. TiO ₂ Gaz Sensör Fabrikasyonu	25
3.3.1. Litografik teknikler	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	31
4.1. XRD Spektrum Analizleri	31
4.2. AKM Analizleri	33
4.3. Geçirgenlik ve Bant Aralığı Analizi	35
4.4. TiO ₂ Sensörlerinin Duyarlılık Ölçümleri	38
5. SONUÇLAR	41
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	47

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. TiO ₂ 'nin yapı parametreleri	12
Çizelge 2.2. Değişik gaz türlerine karşı farklı metal oksitlerin algılama davranışı	15
Çizelge 3.1. TiO ₂ ince film kaplama parametreleri	20
Çizelge 3.2. Arka ısıtıcı kaplama parametreleri	27
Çizelge 3.3. İnterdijital elektrotların oluşturulması parametreleri	27
Çizelge 3.4. Gaz sensörü üzerine TiO ₂ kaplama parametreleri	28
Çizelge 4.1. Parçacık boyutu tayini	33
Çizelge 4.2. AKM analizi ile belirlenen pürüzlülük değerleri	35

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Yalıtkan, yarıiletken ve iletken malzemelerin bant yapısı	3
Şekil 2.2. Bir yarıiletkende direkt bant geçişi	7
Şekil 2.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişi	8
Şekil 2.4. n-tipi yarıiletken için enerji bant diyagramı	9
Şekil 2.5. p-tipi yarıiletken için enerji bant diyagramı	10
Şekil 2.6. Rutil ve anataz fazın örgü yapısı	11
Şekil 3.1. Kristal düzlemlerinden x ışınlarının saçılması	22
Şekil 4.1. TiO ₂ /n-Si'nin XRD kırınım desenleri	31
Şekil 4.2. Alttaş sıcaklığında kaplanan ve altı farklı derecede tavlanan numunelerin 1x1 µm ² tarama alanındaki AKM görüntüleri	34
Şekil 4.3. Cam alttaş üzerine kaplanan TiO ₂ ince film geçirgenlik analizi	36
Şekil 4.4. 100 °C'de oluşturulan TiO ₂ filminin soğurma spektrumuna bağlı bant aralığı (E _g) Değişimi	37
Şekil 4.5. 50 °C sıcaklığındaki gaz sensör I-V grafiği	38
Şekil 4.6. 100 °C sıcaklığındaki gaz sensör I-V grafiği.....	39
Şekil 4.7. 150 °C sıcaklığındaki gaz sensör I-V grafiği	39
Şekil 4.8. 200 °C sıcaklığındaki gaz sensör I-V grafiği	40

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Eş püskürtme sistemi konfigürasyonu	18
Resim 3.2. Nanovak co-sputtering sisteminin genel görünümü	19
Resim 3.3. XRD cihazının genel görünümü	21
Resim 3.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM)	23
Resim 3.5. UV-Visible spektrometresi	24
Resim 3.6. I-V ölçüm sistemi	24
Resim 3.7. Pt kaplı arka ısıtıcı	27
Resim 3.8. Pt kaplı inter dijital elektrotlar	28
Resim 3.9. TiO ₂ gaz sensörü	28

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
Å	Angstrom
\hbar	İndirgenmiş Planck sabiti
b	Burgers vektörü
E_a	Alıcı enerji düzeyi
E_c	İletkenlik bandı enerji seviyesi
E_d	Verici enerji düzeyi
E_f	Fermi enerji seviyesi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_v	Valans bandı enerji seviyesi
H	Hamilton operatörü
h, k, l	Millerin disleri
k	Boltzman sabiti
\vec{k}	Dalga vektörü
n	İletkenlik bandında birim hacimdeki elektron sayısı
Pt	Platin
Si	Silisyum
α, β	Atomlar arası açılar
θ	X-ışını demetinin düzleme gelme açısı
λ	Dalga boyu

Simgeler	Açıklama
TiO₂	Titanyum dioksit
T	Sıcaklık
T_s	Alttaş büyüme sıcaklığı

Kısaltmalar	Açıklama
3D	Üç boyutlu
AKM	Atomik kuvvet mikroskobu
Co sputtering	Eş püskürtme
DC	Doğru akım
Hz	Hertz
I-V	Akım-gerilim
LED	Işık yayan diyot
RF	Radyo frekansı
XRD	X-ışını kırınımı
UHV	Ultra yüksek vakum
UV	Morötesi

1. GİRİŞ

Son yıllarda nanometre büyüklüğünde özellikle ince film formatında yarıiletken yapıda malzeme üretimi kayda değer bir ilgi alanına sahiptir. Gaz sensörleri, süper kapasitörler, fotovoltaiik ve elektrokromik camların üretiminde kullanılan materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrolünün sağlanabilirliği, yarıiletken ince film ve nanoteknoloji içeren çalışmalara olan ilgiyi artıran nedenlerden biridir. İnce film formunda nano kristal yarıiletken materyaller, bu materyallerle yapılan malzeme ve araçların karakteristik özelliklerinin artırılmasına imkân verir. Bir yarıiletkenin nanokristal büyüklüğü, yarıiletkenin bant yapısını etkilediği için, yarıiletkeni oluşturan parçacıkların yeterince küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olur [1]. Nanometre büyüklüğündeki yarıiletken malzemelerin özelliklerinden biri de, yarıiletkenin sahip olduğu yasak enerji (E_g) değeri artarken, aralarındaki kimyasal bağ uzunluğunun kısalmasıdır [2]. Yarıiletken ince filmler yapısal mükemmellik derecelerinin azalmasına bağlı olarak üç ana gruba ayrılırlar. Bunlar; bir filmin kendi materyalinden tek kristal tabanı üzerine büyütülen tek kristal filmler; kendi farklı materyalden tek kristali üzerine büyütülen tek kristal filmler; cam, kuartz gibi amorf tabanların üzerine çöktürülen polikristal filmlerdir. Polikristal filmler geniş alanlı metal, cam, seramik, grafit gibi tabanlar üzerinde, tek kristal filmlere göre daha kolay ve ucuz yöntemlerle, büyütülebilen ve sahip oldukları elektrik ve optik özelliklerinden dolayı elektro-optik aygıtlarda birçok uygulama alanı bulan yarıiletken malzemelerdir [3]. Yarıiletken malzemelerin enerji bant aralıklarının büyüklüğü, teknolojide kullanım alanlarını belirleyen önemli nitelikler arasında yer almaktadır. Metal oksit yarıiletken filmler genellikle geniş bant aralığına sahiptirler. Bu yapıların nano skalada partikül büyüklüğüne sahip olacak şekilde geliştirilebilmesi uygulama alanlarını genişletmiş ve teknolojik değeri artmıştır [4]. Metal oksitlere içerisinde literatürde en çok araştırılan ve çeşitli aygıtların geliştirilmesinde kullanılanlara SnO_2 , TiO_2 , ITO ve ZnO nano yapılı ince filmler örnek olarak verilebilir. Bu malzemeler, opto-elektronik özellikleri nedeniyle optik filtreler, görüntü panelleri, fotovoltaiik hücreler, gaz ve ışık sensörleri gibi birçok aygıt geliştirmede yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Metal oksit tabanlı sensörler çok duyarlı, düşük maliyetli ve hızlı cevap verebilme gibi pek çok avantaja sahiptir. Yapılan çalışmalarda farklı nano yapılı metal oksitler üzerine enzimatik ve enzimatik olmayan sensörler geliştirildi. Son yirmi yılda zararlı gazların tespiti için metal oksit yapılar ve

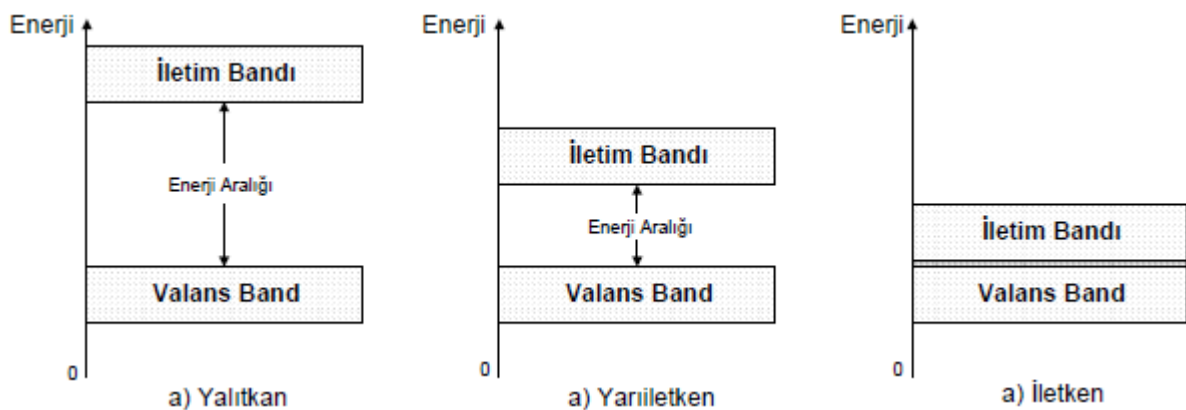
farklı alaşımları üzerine temellenen sensör çalışmaları muazzam boyutlara ulaşmıştır. Ayrıca metal oksit sensörler organik moleküllerin algılanması için sağlık sektöründe biyosensör olarak da kullanılmaktadır [5]. Gaz sensörü uygulamaları için ince filmlerin gaz sensörüne dönüştürülmesi; duyarlı katmanların ortam şartlarına bağlı olarak değişen mekanik ve elektriksel özellikleriyle yakından ilgilidir. Sensör üretiminde kullanılan yarıiletken oksit filmlerin alternatiflerinin olması ve değişik metotlarla üretilen sensörlerin algılama özelliklerinin farklı olması, sonuçlarının karşılaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Özellikle çok bileşenli gaz sensörlerinin üretilmesi konusunda ekonomik ve etkili üretim yöntemlerinin seçilmesi gerekmektedir. Sensörlerin çalışma sıcaklığı ve tükettikleri enerji üzerinde durulması gereken diğer bir unsurdur. Birçok gazın algılanması yüksek sensör sıcaklıklarına (>300 °C) ihtiyaç duyar. Sensör aygıtlarında bu sıcaklık değeri, sensör üzerine oluşturulan metal ısıtıcı sayesinde elde edilmektedir. Isıtıcı malzemesi olarak Platin (Pt) ve Rutenyum oksit (RuO) malzemesi tercih edilmektedir [6]. Sensör bileşenlerinin (metal-oksit materyal, ısıtıcı malzemesi gibi) nitelikli olarak geliştirilmesi sayesinde sensörlerin tükettikleri enerji azalabilmekte ve böylece enerji verimli hale gelmektedir. Ayrıca düşük çalışma sıcaklığı sensör ömrü üzerinde olumlu etkiye sahiptir. Bu bakımdan düşük sensör sıcaklıklarında algılama kapasitesine sahip sensörler önem kazanmaktadır. Gaz sensörü bileşenlerinin üretimi ve fabrikasyon tekniği sensör maliyeti ve üretim hızı açısından ayrıca öneme sahiptir. Gaz sensörleri için metal oksit filmler birçok teknikte üretilmektedir. Bunlar arasında en yaygın olanları sol-gel yöntemi, ısı buharlaştırma ve püskürtme tekniği yer almaktadır [7]. Bunlar arasında püskürtme tekniği, ucuz bir üretim yöntemi olarak düzgün homojenliğe sahip yarıiletken oksit yapıların üretimi ve yüksek saflıkta katkı malzemelerinin katılması gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Metal oksit gaz sensörlerinin üstün performans ve düşük üretim maliyetine sahip olması kısa sürede bir alternatif olmalarına yol açmış; bu amaçla çok sayıda metal oksit ince filmin geliştirilmesine neden olmuştur. Yapılan çalışmalar, metal oksit yarıiletkenlerden gaz sensörü üzerinde en çok verim alınanlar arasında kalay dioksit (SnO₂), çinko oksit (ZnO) ve titanyum dioksit (TiO₂) olduğu görüldü [8]. Tez çalışmasında, *Bölüm 2*'de yarıiletkenlerin genel özellikleri tanıtıldı; metal-oksit nanoboyutlu ince filmlerin ve TiO₂ yapısının nitelikleri sunuldu ve uygulama alanları üzerinde duruldu. *Bölüm 3*'de TiO₂ filmlerin büyütme parametreleri ve kullanılan deneysel teknikler anlatıldı. *Bölüm 4*'de yapılan karakterizasyon tekniklerinin sonuçları tartışıldı. *Bölüm 5*'de ise elde edilen sonuçlar ve literatürle kıyaslanması gerçekleştirildi.

2. TEORİK BİLGİ

2.1. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler, iletkenlik bakımından iletken ile yalıtkan arasında olan maddelerdir. Kristal yarıiletkenlerde atomları belli bir düzende sıralanırlar. Normal halde yalıtkan özelliktedirler ancak ısı, ışık ve manyetik etki altında bırakıldığında veya gerilim uygulandığında bir miktar valans elektronu serbest hale geçer ve iletkenlik özelliği kazanır. Bu şekilde iletkenlik özelliği kazanması geçici olup, dış etki kalkınca elektronlar tekrar atomlarına dönerler. Yarıiletkenlerin diğer önemli bir özelliği, malzemenin iletkenliğinin safsızlıklar katılarak kontrol edilebilmesidir

Metaller için geliştirilen serbest elektron modeli pek çok özellikleri açıklamadaki yararları yanında metallerle, yarıiletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farklılıkları, metallerdeki iletim elektronları ile atomların değerlik elektronları arasındaki ilişkiyi, Hall katsayısının pozitif değerleri alabilmesi gibi bazı olayları açıklamada yetersiz kalmıştır. Bunun için daha ayrıntılı bir modelin geliştirilmesine gerek duyulmuş ve bant teorisi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Malzemede, eğer bantlar kısmen elektronlarla dolu ise iletken; bant aralığı bağıl olarak dar, bağlanma bandı dolu ve iletkenlik bandı boş ise yarıiletken; bağlanma bandı dolu, iletkenlik bandı boş fakat bant aralığı geniş ise yalıtkan olarak tanımlanır.



Şekil 2.1. Yalıtkan, yarıiletken ve iletken malzemelerin bant yapısı

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığına sahip olması ve içlerine katılan uygun atomlarla ve miktarlarla elektriksel iletkenliklerinin önemli ölçüde değiştirilebilmesi mümkündür.

Katkılama olarak adlandırılan bu işlemle, katkı atomu ile yer değiştirdiği atomun serbest elektron durumuna göre yarıiletken p-tipi veya n-tipi iletkenliğe sahip hale getirilebilmektedir. Katılarda enerji bantları arasındaki fiziksel işlemler kuantum teorisiyle açıklanabilmektedir. Bu kurama göre yalıtılmış atomlarda elektronların enerjisi kesikli olarak değişebilir. Pauli ilkesine göre atomun her enerji düzeyine en çok iki ters yönlendirilmiş spinlerle elektronlar yerleşebilir. Yarıiletken malzeme oluştuğunda, yani atomlar birbirine çok yaklaştığında (yaklaşık 10^{-8} cm), komşu atomların kuvvetli elektrik alanı etkisiyle değerlik elektronlarının enerji düzeyi banta ayrılır [14]. Değerlik elektronlarından oluşmuş enerji bandına değerlik bandı denir. Atomlardaki değerlik elektronlarının uyarılma düzeylerinden oluşan bant serbest veya iletim bandı olarak adlandırılır. İletim ve değerlik bantları arasında yasak bant (E_g) bulunmaktadır. E_c iletim bandındaki elektronların en küçük enerjisidir. Bu enerji düzeyine iletim bandının dibi denir. E_v ise değerlik bandındaki elektronların en büyük enerjisidir ve bu enerji düzeyi değerlik bandın tavanı olarak adlandırılır. İletim bandının dip ve değerlik bandın tavan enerjileri farkı $E_c - E_v = E_g$ yarıiletkenin yasak enerji bant genişliğini belirler. Bu genişlik yarıiletkenlerin kimyasal bağ türü ve atomların türü ile belirlenir. Farklı yarıiletkenlerin yasak bant genişliği 0,1 eV'dan 6 eV'a kadar değişebilir.

Yarıiletkenlerin yasak bant genişliği sıcaklık arttıkça değişir. Bunun nedeni kristaldeki atomların ısı titreşim genliğinin ve atomlar arası uzaklığın sıcaklıkla değişmesidir.

Herhangi bir atomun değerlik bandındaki elektronların yörüngesinden koparak iletkenlik bandına geçmesi için, bu iki bant arasındaki yasak bant aralığını geçmesi gerekir. Yarıiletkenlerde değerlik bandındaki elektronlar ısı, ışık, gerilim gibi uyarılmalarla iletkenlik bandına geçmektedirler. Elektronun geçişi ile değerlik bandında, elektron boşluğu meydana gelir. Bir dış elektrik ya da manyetik alan uygulandığında, bu boşluklar pozitif yük gibi davranırlar. Bir yarıiletkende elektrik akımı, iletkenlik bandındaki elektronların hareketi ve değerlik bandındaki boşlukların hareketlerinin toplamı olarak kabul edilmektedir [9].

2.1.1. Katkısız (saf) yarıiletkenler

Katkısız yarıiletkenler mutlak sıfır sıcaklığında içinde katkı atomlarının bulunmadığı yarıiletkenlerdir. Bunlarda hem elektronlar hem de boşluklar vardır. Bu durumda elektron

yoğunluğu boşluk yoğunluğuna eşittir ($n=p$). Elektronların ısı aktivasyonu ile değerlik bandından iletkenlik bandına çıkması, iletkenlik bandında bir serbest elektron oluştururken, geride bıraktığı değerlik bandında da serbest boşluk olmasına neden olur [14].

2.1.2. Katkılı yarıiletkenler

Kristal yapısı içinde safsızlık atomlarının bulunduğu yarıiletkenlere katkı yarıiletkenler denir. Bazen bu durum istemeyerek bazen de serbest taşıyıcı oluşturmak için kasıtlı yapılır. Serbest taşıyıcıların oluşturulması için sadece katkının bulunması yetmez, aynı zamanda bu katkı atomları donör (verici) olarak adlandırılan elektronları iletkenlik bandına aktarmaları gerekir. Eğer değerlik bandına boşluk veriliyorsa, bunlara ise akseptör (alıcı) denir.

İletkenliği donör katkısıyla karakterize olan yarıiletkenlere elektron veya n-tipi yarıiletken denir. Silisyum ve germanyum periyodik cetvelin IV-A grubunda yer alan elementler yarıiletkenlerdir ve atom başına dört değerlik elektronları vardır. Periyodik cetvelin V-A grubu beş değerlik elektronlu elementlerinden biri (N, P, As, Sb, Bi) bu yarıiletken malzemelere katıldığında komşu atomlarla kovalent bağ oluşumu sırasında bağ yapamayan bir elektron atoma zayıfça bağlı kalır. Bu atomlar yasak enerji aralığında iletim bandının altında bir enerji düzeyi meydana getirirler. Bu oluşan enerji düzeyindeki elektronlar çok küçük bir enerjiyle uyarıldıklarında iletim bandına geçerler. Yani iletim bandında serbest elektronlar meydana gelirken değerlik bandında da serbest boşluklar meydana gelmez. Bu yüzden iletim bandındaki elektron yoğunluğu değerlik bandındaki boşluk yoğunluğundan daha fazladır ($n>p$). Bu tip yarıiletkenlere n tipi yarıiletkenler denir. n tipi yarıiletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları elektronlar azınlık taşıyıcıları ise boşluklardır [3].

Yarıiletkenlerde elektronları alan katkı atomlarına akseptör (alıcı) denir ve iletkenliği akseptör tipli katkıyla belirlenen yarıiletken, boşluk veya p tipi yarıiletken olarak tanımlanır. IV-A grubu elementi olan silisyum ve germanyum elementine III-A grubu elementlerinden biri (B, Al, Ga, In, Tl) katıldırılırsa komşu atomlarla kovalent bağ oluşumu sırasında Si ya da Ge elementinin bir elektronu bağ yapamayacaktır. Bu da atoma bağlı bir boşluk olarak kabul edilir. Bu boşluklar değerlik bandının hemen üstünde bir

enerji düzeyi oluştururlar. Değerlik bandındaki uyarılmış elektronlar bu enerji düzeyindeki boşluklara yerleşirler. Böylece değerlik bandında serbest boşluklar meydana gelirken iletim bandında serbest elektron meydana gelmez. Yani değerlik bandındaki boşluk yoğunluğu iletim bandındaki elektron yoğunluğundan fazla olur ($p > n$). Bu tip yarıiletkenlere ise p tipi yarıiletkenler adı verilir. p tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları boşluklar, azınlık yük taşıyıcıları ise elektronlardır [10].

2.2. Yarıiletkenlerde Bant Geçişleri

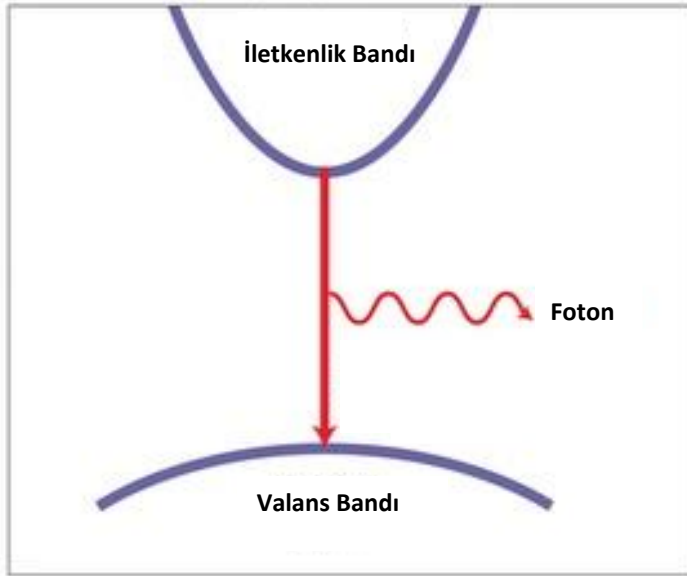
2.2.1. Direkt (doğrudan) bant geçişi

Direkt bant yapılı yarıiletkenlerde iletkenlik bant kenarının en alt noktası ile değerlik bandının üst kenarı enerji-momentum uzayında $k=0$ değerinde bulunmaktadır [11]. Direkt bant geçişinde değerlik bandında bulunan bir elektron, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya bu değerden daha büyük olan bir fotonu ($h\nu \geq E_g$) soğurarak iletkenlik bandına geçer. Bu geçiş sonrasında değerlik bantta bir deşik meydana gelir. Geçiş sırasında elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler ve $k=0$ 'da momentumu korunur. Bu durumda, bu geçiş için momentum korunumu ve enerji korunumu aşağıdaki denklemlerle verilir.

$$\hbar \vec{k}_e + \hbar \vec{k}_h = 0 \quad (2.1)$$

$$\frac{hc}{\lambda} = E_e - E_h \geq E_g \quad (2.2)$$

Burada k_e ve k_h sırasıyla elektrona ve deşiğe eşlik eden dalga vektörleridir. Eşitliklerde h Planck sabiti olup, $\hbar = h/2\pi$ 'dir. E_e , elektron ve E_h deşik için, iletkenlik ve değerlik bantlarında herhangi bir konumdaki enerjilerini verir. Doğrudan bant geçişlerinde enerji korunmaktadır [12]. ZnS, GaAs, CdS, CdSe ve InSb gibi yarıiletken malzemeler direkt bant yapısına sahiptirler [13]. Şekil 2.2'de iletim bandından değerlik bandına direkt bant geçişi gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Bir yarıiletkenkte direkt bant geçişi

2.2.2. İndirekt (dolaylı) bant geçişi

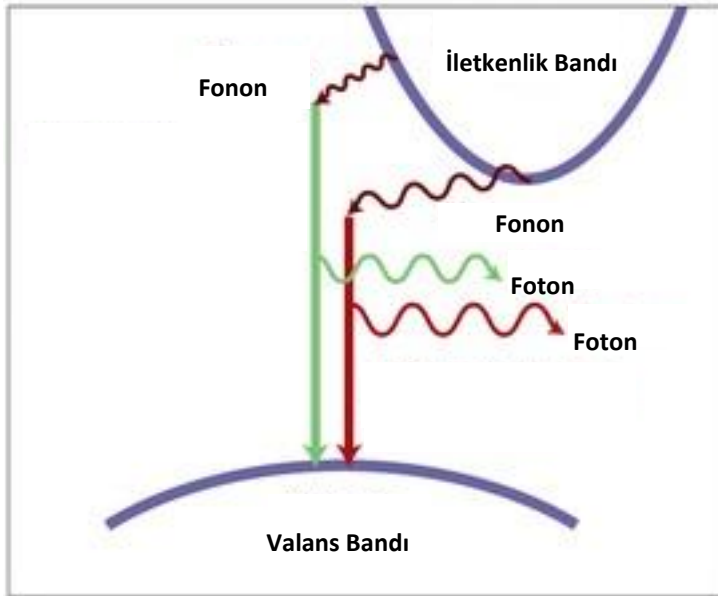
İndirekt bant geçişlerinde iletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerine sahip olmadığından ($0 \neq \Delta k$), elektron, değerlik bandının üst sınırından iletim bandının alt sınırına doğrudan (direkt) geçiş yapamaz. Değerlik bandından iletim bandına bir elektronun momentumunu koruyarak geçiş yapabilmesi için bir fotonun soğurulması ve ardından da bir fononun salınması veya saçılması gerekir. Foton, elektronun iletim bandına geçebilmesi için yarıiletkenin yasak enerji aralığı değeri kadar ya da bu değerden daha büyük olan gerekli enerjiyi sağlarken, fonon bu geçişte momentum korunumu için gerekli momentumu sağlar. Bu durumda momentum korunumu,

$$\hbar \vec{k} = \hbar \vec{k}_c \pm \hbar \vec{k}_{fn} = 0 \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilir [14]. Bu eşitlikte, k fotona ve k_{fn} fonona eşlik eden dalga vektörleri olup, k_c momentum uzayında değerlik bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki farktır. Denklemden bulunan (+) işaret fonon oluşumunu, (-) işaret ise fonon soğurulmasını ifade etmektedir. Dolaylı geçişte, enerji ν frekansına sahip bir foton için enerji korunumu,

$$h\nu = E_g \pm h\nu_{fn} \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir. Burada, $h\nu_{fn}$ fononun enerjisi, E_g ise yarıiletken malzemeye ait yasak enerji aralığıdır. Denklem 2.4’de olduğu gibi (+) işaret fonon oluşumunu ve (-) işaret ise fonon soğurulmasını göstermektedir [15-16]. Şekil 2.3’de indirekt bant geçişi gösterilmiştir. Burdanda görüleceği üzere, elektron dalga vektörü değerlik bandından iletim bandının alt tarafına atlama esnasında önemli derecede değişime uğrar. Bu atlama, tek bir fotonun soğurulması ile mümkün değildir. Geçiş momentumu korumak için mutlaka bir fonon içermelidir. Bu ise herhangi fonon olmadan işlemin gerçekleşebileceği malzemedeki direk bant durumu ile çelişir [12].



Şekil 2.3. Bir yarıiletkende indirekt bant geçişi

2.3. Metal Oksit Yarıiletkenler

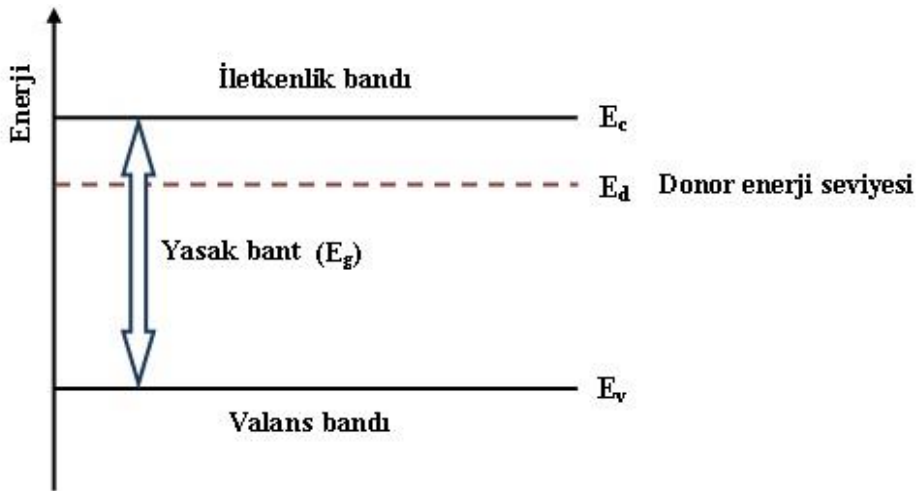
Metal oksit yarıiletkenler, yarıiletken davranışı gösteren yüksek bant aralığına sahip malzemelerdir. Genellikle bir metal (Cu, Ti, Zn, ...) ile oksijenin bileşimi şeklinde oluşurlar. Metal oksitlerin gaz algılama mekanizması, algılanması istenen gaz molekülü ile yüzeye iyonik tutunmuş oksijen arasındaki reaksiyonu ile bağlantılıdır. Karbonmonoksit gibi indirgeyici bir gaz yüzey ile temas ettiğinde yüzeydeki iyonik tutunmuş oksijenle reaksiyonu sonucunda karbondioksite dönüşmektedir. Karbonmonoksitin indirgenme

reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan elektron, yüzey seviyelerinden iletkenlik bandına salınmaktadır [17].

2.4. Yarıiletken p-n Eklem Yapıları

2.4.1. n-tipi yarıiletken

n-tipi ve p-tipi malzemelerin oluşturulma işlemi katkılama olarak adlandırılır. Bu tip yarıiletkenleri elde etmek için yarıiletkenler verici atomları ile katkılanırlar. n-tipi yarıiletken yapıda, yapıya katılan ve elektron vererek pozitif yüklenen katkılama atomları donör (verici) iyonları olarak tanımlanır. Donör seviyesi E_d , iletkenlik bandının altındadır. Fermi enerjisi ise iletkenlik bant kenarı ile donör seviyesinin arasındadır. Bu yapıda çoğunluk akım taşıyıcıları elektronlar, azınlık akım taşıyıcıları ise oyuklardır. n-tipi yarıiletken haline gelmiş olan maddenin serbest hale geçmiş elektronları çok olduğu için bunlara çoğunluk taşıyıcılar denir.

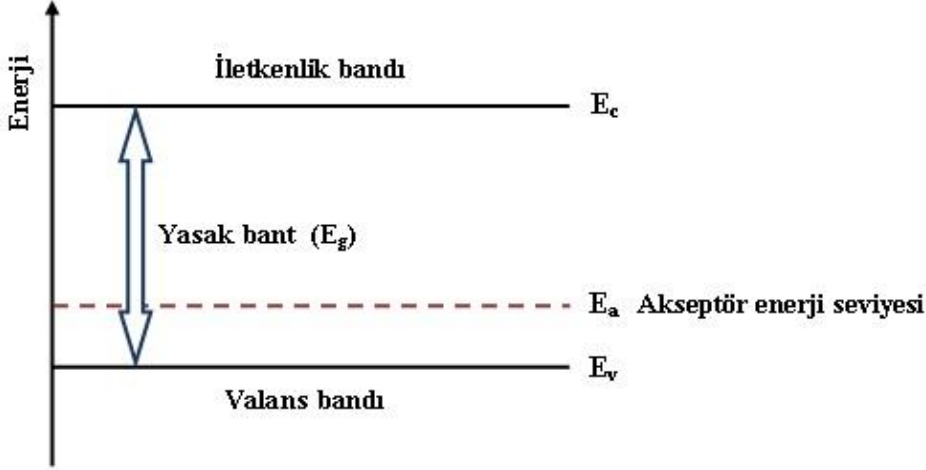


Şekil 2.4. n-tipi yarıiletken için enerji bant diyagramı

2.4.2. p-tipi yarıiletken

p-tipi yarıiletken yapıda, yapıya katılan ve elektron alan katkılama atomları akseptör (alıcı) iyonları olarak tanımlanır. Valans bandında hareket eden bir boşluğu oluşturmak için, valans elektronlarını tamamlanmamış bağa uyarlamak gerekir ve böylece akseptör safsızlığı iyonize olmuş olur. Bu tipteki yarıiletkenlerde akseptör seviyesi E_a , valans bandının

üzerindedir. Fermi enerjisi ise iletkenlik bant kenarı ile akseptör seviyesinin arasındadır. Bu yapıda çoğunluk akım taşıyıcıları oyuklar, azınlık akım taşıyıcıları ise elektronlardır [10].



Şekil 2.5. p-tipi yarıiletken için enerji bant diyagramı

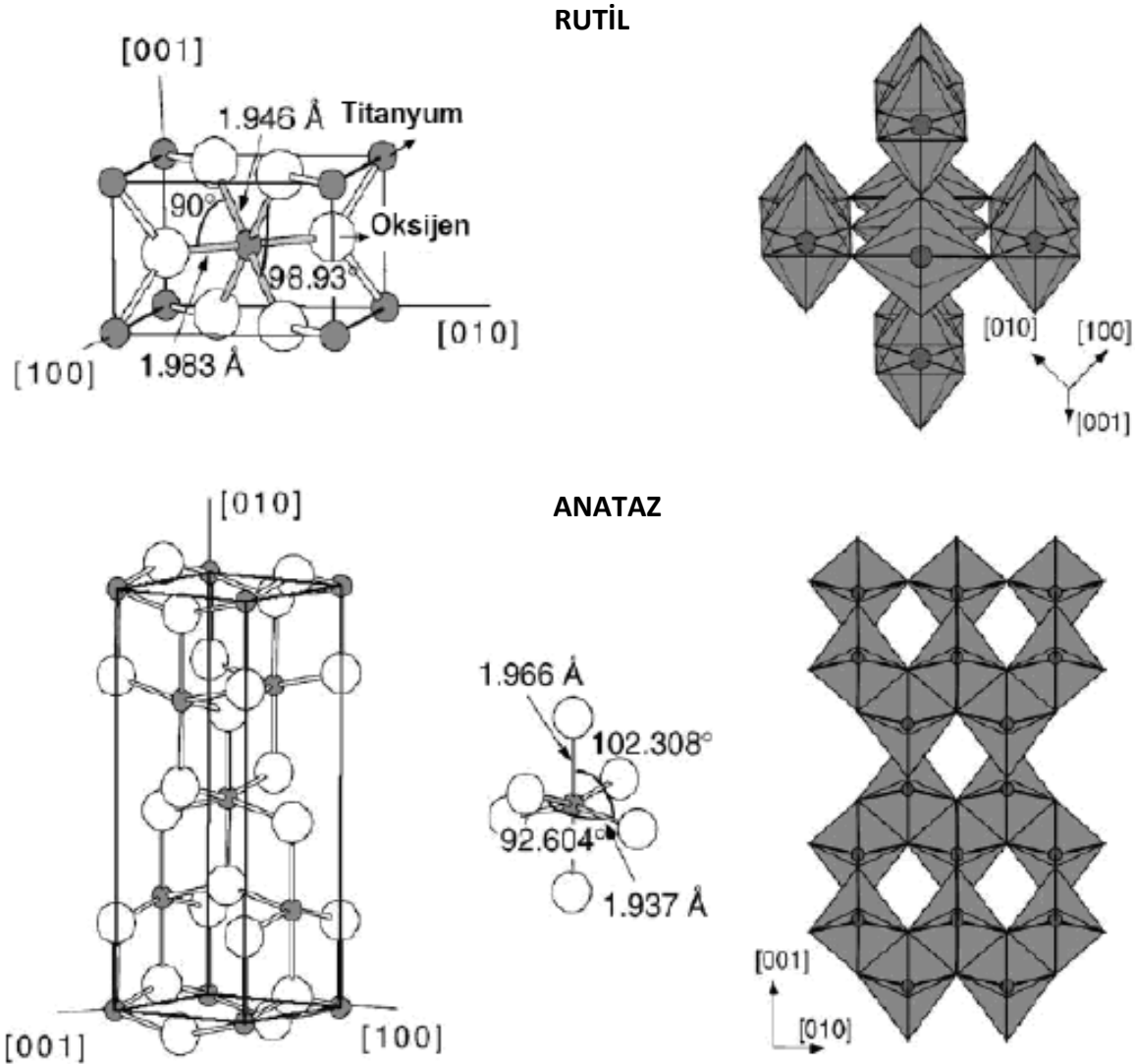
2.5. TiO₂'nin Kristal Yapısı ve Uygulama Alanları

Titanyum periyodik cetvelin 4. grubunda yer alan, çok sert, gümüş beyazı, parlak bir elementtir. Erime noktası 1660 °C, kaynama noktası 3287 °C, özgül ağırlığı 4,5 g/cm³'tür. Titanyum dioksit (TiO₂) geçiş metal oksit ailesindedir. 20. yüzyılın başlarında beyaz boyalarda pigment olarak zehirli kurşun oksitlerin yerine kullanılmaya başlanması ile birlikte endüstriyel önemini arttırmıştır. TiO₂'in yıllık üretimi 4 milyon tondan fazladır [18].

TiO₂ yüksek geçirgenliği, kırılma indeksi, dielektrik sabiti ve iyi kimyasal kararlılığı ile yaygın kullanım özelliğine sahip bir yarıiletken [19]. TiO₂ toksik olmayan özelliği ile birçok endüstri alanında kullanılmaktadır. Özellikle ince film formunun optik, fotokatalitik ve elektronik özellikleri son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Dielektrik girişim filtreleri, çok katmanlı aynalar ve yansıma önleyici kaplamalar gibi optik kaplamalarda TiO₂'in yüksek kırılma indisine sahip olma özelliği fayda sağlamaktadır. TiO₂ ince filmlerinin iyi kimyasal kararlılığı ve geniş bant aralığına sahip olması fotokataliz, gaz sensörleri ve güneş hücreleri gibi alanlarda sıklıkla kullanılmasına neden olmaktadır.

TiO₂'in film olarak hazırlanması konusunda yapılan ilk çalışmalar Matthews ve Heller tarafından gerçekleştirilmiştir [20, 21]. Fotokatalitik TiO₂'in kanser tedavilerinde de etkili olabileceği Fujishima ve arkadaşları tarafından ileri sürülmüştür [22]. Tümör üzerine enjekte edilen TiO₂ partiküllerinin tümörün büyümesini engellediği kaydedilmiştir.

TiO₂ bilinen amorf formu dışında üç farklı kristal yapıya sahiptir. Bunlar anataz (A-tetragonal), rutil (R-tetragonal) ve brokit (B-ortorombik) tir. İnce film formunda yaygın kullanılan fazlar anataz ve rutil fazlarıdır. Elektron bant aralığı anataz faz için 3,20 eV; rutil fazı için 3,05 eV, brokit fazı için 2,96 eV'dur [23].



Şekil 2.6. Rutil ve anataz fazın örgü yapısı

Çizelge 2.1. TiO₂'nin yapı parametreleri [24]

	Rutil	Anataz	Brokit
Kristal Yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü Sabitleri (Å)	a=4,5936	a=3,784	a=9,184
	c=2,9587	c=9,515	b=5,447 ; c=5,145
Molekül/birim hücre	2	4	8
Hacim/molekül (Å ³)	31,2160	34,061	32,172
Yoğunluk (g/cm ³)	4,13	3,79	3,99
Ti-O bağ uzunluğu (Å)	1,949 (4 tane)	1,937 (4 tane)	1,87~2,04
	1,980 (2 tane)	1,965 (2 tane)	
O-Ti-O bağ açısı	81,2° ~ 90,0°	77,7° ~ 92,6°	77,0° ~ 105°

TiO₂'in belirtilen kristal yapılarından anataz fazı daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğundan fotokatalizler için yaygın kullanılmaktadır. Yüksek fotokatalitik aktivite özelliği kendi örgü yapısıyla ilişkilidir. Anataz tetragonal birim hücresinde, her Ti atomu altı oksijen atomu ile koordine edilir. Anataz fazında Ti-Ti arası mesafe daha büyük iken Ti-O arası mesafe rutil faza göre daha kısadır. Titanyum ve oksijen atomları rutile kristalde daha sıkı pakettir. Örgü yapılarındaki farklılıklar, farklı kütle yoğunluklarına ve elektronik bant yapılarına sebep olmaktadır [25]. Rutil fazı yüksek kırılma indeksi ve dielektrik sabitiyle (≈ 80) yüksek termal ve kimyasal kararlılık göstermektedir. Bu özellikleri sayesinde rutil fazı optik kaplamalarda, güneş enerjisi dönüştürücülerinde, depolama kapasitörlerinde ve mikroelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Rutil faza kıyasla anataz fazı nispeten daha düşük kırılma indeksine ve dielektrik sabitine ($\approx 12-30$) sahiptir. Bu özellikleri sayesinde anataz fazı gaz sensörlerinde, güneş hücrelerinde, yarıiletken FET'lerde, kendi kendini temizleyen pencerelerde, buğulama önleyici gözlüklerde ve

fotokatalitik uygulamalarda kullanılmaktadır [26]. Brokit fazı ise çok yüksek sıcaklıklarda elde edilir ve sıklıkla tercih edilen bir faz değildir.

TiO₂'nin gaz sensörleri, güneş pilleri, lityum pillerinde anot olarak, antibakteriyel olarak, kemik implantlarında biyosensör ve biyouyumlu malzeme olarak kullanılmasının yanı sıra son zamanlarda TiO₂'nin fotokatalitik özelliği çok önemlidir. Fotokatalitik özellik, ultraviyole (UV) ışığın etkisi ile yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) ortam oluşturan bir yarıiletken olarak açıklanabilir. Fotokatalitik etkiye sahip malzeme ışığı absorbe ederek yüksek enerjili bir hale gelir ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimeyi başlatır. Böylece içinde bulunduğu organik çözeltiyi parçalar ve çözelti konsantrasyonunun düşmesine neden olur. Çözelti konsantrasyonu düştükçe çözelti rengi açılır aynı zamanda çözeltinin absorpsiyon değeri de düşer. TiO₂'in fotoaktivitesini artırmak amacıyla içerisine Pt (platin), Au (altın), Ag (gümüş) gibi soy metaller ilave edilebilmektedir. Bu elementler TiO₂'nin bant aralığının değişmesi ve normal güneş ışığında da fonksiyonel olarak görevini yerine getirebilmesini sağlarlar. Ag ucuz ve elde edilmesinden dolayı kolay oluşu nedeniyle Au ve Pt'e oranla daha çok tercih edilmektedir [27].

Metal oksit yarıiletken yapıda olması durumunda iyi bir gaz sensörü olarak görev yapmakta olan TiO₂'in oda sıcaklığında oksijene olan duyarlılığı da yıllardır bilinen bir gerçektir [28].

2.6. Metal Oksit Gaz Sensörleri

Yarıiletken metal oksitler ortam gazlarındaki küçük konsantrasyonlarda elektrik direncinin değişimlerini göstermek için bulunmuştur. Gaz sensörlerinin geliştirilmesinde yarıiletken malzemeler büyük bir öneme sahiptir. Yarıiletken malzemelerin geliştirilen özellikleri ile nano boyutta malzemeler elde edilmekte böylece hem daha küçük gaz saptama aygıtları üretilebilmekte hem de küçük boyutlarda olduğu için aygıtların çalışma prensibi çok hızlı olabilmektedir [29].

Metal oksitler kimyasal ortamlarda hassasiyet göstermektedir. Yüksek sıcaklık ve basınç gibi zorlu ortam koşullarında çalışabilmeleriyle, metal oksitler diğer kimyasal gaz sensörlerinin güvenilirliklerine ve dayanıklılıklarına kıyasla daha üstündürler. Bir boyutlu

metal oksit nanoyapıların kimyasal algılama için üstünlükleri oldukça fazladır. Algılamayı artırmak içinde ince film gaz sensörlerinde uygulanan çalışma sıcaklığı arttırılır [30].

Seçicilik her zaman katıhal gaz sensörlerin zorlu problemlerden olmuştur. Gaz sensörlerin seçiciliğini artırmak için metal safsızlık katkılama, empedans ölçümleri, sıcaklığın değiştirilmesi ve yüzey kaplaması gibi yöntemler geliştirilmiştir.

Metal oksit sensörlerde film biriktirme yöntemi sensör performansını etkileyen parametredir. 6-1000 nm arasında ince filmleri biriktirmek için kullanılan fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD), sıçratma (sputtering), buharlaştırma ve spreyleme gibi yöntemler; 10-300 µm arasında kalın filmler içinse serigrafik baskı (screen printing) ve boyama (painting) yöntemleri kullanılmaktadır. İnce film aygıtlar daha yüksek duyarlılık ve daha hızlı bir tepkiselliğe sahiptir. Metal oksit ile yapılan gaz sensörlerinin düşük maliyetli, düşük güç tüketimli ve güvenilir algılaması bakımından büyük ilgi çekmektedir [31].

Gaz sensörü alanında en önemli çalışmalara imza atan NASA gaz sensör grubunun havacılık ve uzay uygulamaları için geliştirdiği gaz hassasiyet teknolojisi aynı zamanda çeşitli ticari uygulamalarda da kullanım alanına sahiptir. Minimum boyut, ağırlık ve güç tüketimi için mikro elektromekanik sistemleri esas alan teknoloji kullanımıyla mikron boyutta üretilen sensörler, çevredeki çeşitli sıcaklıklarda ve gaz durumlarında hidrojen, hidrokarbonlar, azot oksitler, karbonmonoksit, karbondioksit, oksijen ve LPG gazlarının saptanmasını olanaklı hale getirmektedir [32].

Metal oksit gaz sensörlerinin çalışma prensibi oksijen ile hedef gazın etkileşmesi ile oluşan reaksiyonlar sonucunda (oksijen adsorblanması ile yüzey elektronlarında artış ve azalış meydana gelir) elektrik direncindeki değişimin belirlenmesi esasına dayanır. Bu değişimlerin meydana gelmesi sonucunda elektrik direncinin ölçülmesi ile hedef gaz konsantrasyon değişimi belirlenebilmektedir.

Yarıiletken gaz sensörlerinden olan metal oksit gaz sensörleri, altaş üzerine metal oksit yarıiletken ince filmlerin büyütülmesi ile oluşturulan, sensörün özelliğine göre bulunduğu ortamdaki gazların varlığını saptamaya yarayan cihazlardır. Metal oksit malzemeler (SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , V_2O_5 , CuO , Cr_2O_3 gibi) düşük maliyetleri ve yüksek duyarlılıkları gibi

avantajları sebebi ile sensör malzemesi olarak tercih edilirler. Bu malzemeler ile üretilen gaz sensörleri, Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi, karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO₂), metan (CH₄), etanol (C₂H₅OH), propan (C₃H₈), hidrojen (H₂), hidrojen sülfür (H₂S), amonyak (NH₃), azot oksit (NO), azot dioksit (NO₂), oksijen (O₂), ozon (O₃), kükürt dioksit (SO₂), aseton (C₃H₆O), dimethylamine (C₂H₇N) (DMA), nem, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), trimethylamine (C₃H₉N) (TMA), duman ve diğer birçok gazı algılayabilmektedir [33]. Çizelge 2.2’den görüldüğü gibi TiO₂ metal gaz sensörleri pek çok gazın algılanmasında metal oksit gaz sensörü olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 2.2. Değişik gaz türlerine karşı farklı metal oksitlerin algılama davranışı

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

Metal oksit gaz sensörleri belirli sensör sıcaklıklarında gaz algılamada kullanılmaktadır. Bu durum, gaz sensörlerinin bir dezavantajı olarak sayılır. Bununla birlikte bazı tür metal oksit sensörler düşük sıcaklıklarda gaz algılama özelliğine sahiptir [34].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

TiO₂ ince filmlerin özellikleri, hazırlama metodu ve kaplama parametresine uygun olarak değişkenlik gösterir. Bu nedenle ince film oluştururken kaplama koşullarını göz önüne alarak karakterize etmek oldukça önemlidir. Biriktirme sıcaklığı, biriktirme sonrası ısı işlemler, filmlerin kristalliği ve partikül büyüklükleri üzerinde etkilidir. Bu bölümde TiO₂ ince filmlerin büyütülmesinde, büyütme sonrası işlem basamaklarında ve filmlerin karakterizasyonlarında kullanılan sistemler ve yöntemler tanıtıldı.

3.1. Alttaşların Hazırlanması

Tez çalışmamızda, TiO₂ ince filmleri Silisyum (Si) ve cam alttaşlar üzerine biriktirildi. Bu materyalin püskürtme sisteminde TiO₂ hedef kullanılarak kaplanması öncesi aşağıdaki hazırlıklar yapıldı.

3.1.1. Silisyum alttaş yüzeylerinin temizlenmesi

Si alttaşlar n-tipi (100) yönelimli, iki yüzeyi parlatılmış tek kristal ince dilimden (wafer), her büyütme için 2 cm x 5 cm boyutlarında kesilerek hazırlandı. Kesilen Si parçalar önce asetonla kimyasal olarak temizlendi; sonra alkolle muamele edildi ve yüksek saflıkta kuru azot gazı ile kurutuldu.

3.1.2. Cam alttaş yüzeylerinin temizlenmesi

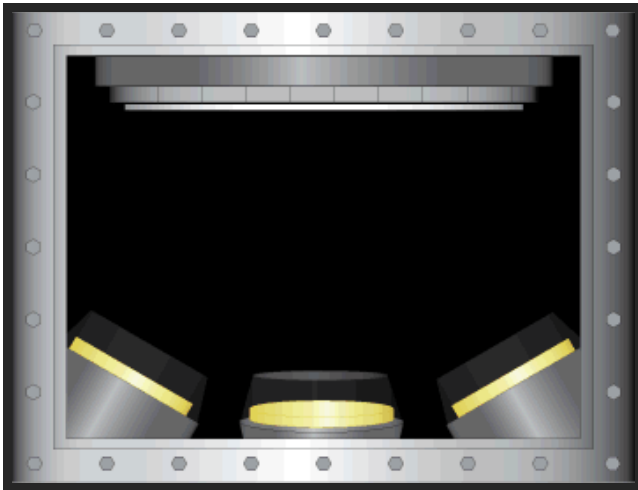
Çalışmamızda, TiO₂'nin optik özelliklerini incelemek amacıyla ince filmler soda kireç camı üzerine biriktirildi. Alttaş olarak 1 cm x 5 cm boyutlarında kesilen cam, önce deterjanlı su ile yıkandı ve deiyonize suyla durulandı. Aseton ve alkolle temizlenip tekrar deiyonize suyla durulandı. Ardından yüksek saflıkta kuru azot gazı ile kurutuldu. Temizlikleri yukarıda özetlenen yöntemle gerçekleştirilen alttaşlar, atmosferik kirlilikten etkilenmemesi amacıyla, zaman geçirilmeden püskürtme sistemine yüklenerek sistem vakum için pompalandı.

3.2. Kullanılan Deneysel Sistemler

3.2.1. Eş püskürtme sistemi (Co-sputtering)

Püskürtme sistemi kullanılırken birkaç çeşit kaplama yöntemi uygulanabilir. Genellikle bu tekniklerde kullanılan güç kaynaklarının özelliklerine göre değişik püskürtme teknikleri ortaya çıkmaktadır. Doğru akım (DC) püskürtme ve radyo frekans (RF) püskürtme bunlardan bazılarıdır. Bu farklı kaynaklarla hedef malzemeyi içeren anot-katot arasına uygun miktarda güç uygulayarak ortamdaki gazın (genellikle Argon) plazma haline dönmesini sağlamaktır. Püskürtme yöntemi ile çeşitli iletken, yarıiletken veya yalıtkan malzemelerin filmleri istenilen kalınlıkta elde edilebilir. İletken olan malzemeler DC magnetron püskürtme, yalıtkan ve yarıiletken malzemeler ise RF magnetron püskürtme yöntemiyle oluşturulur.

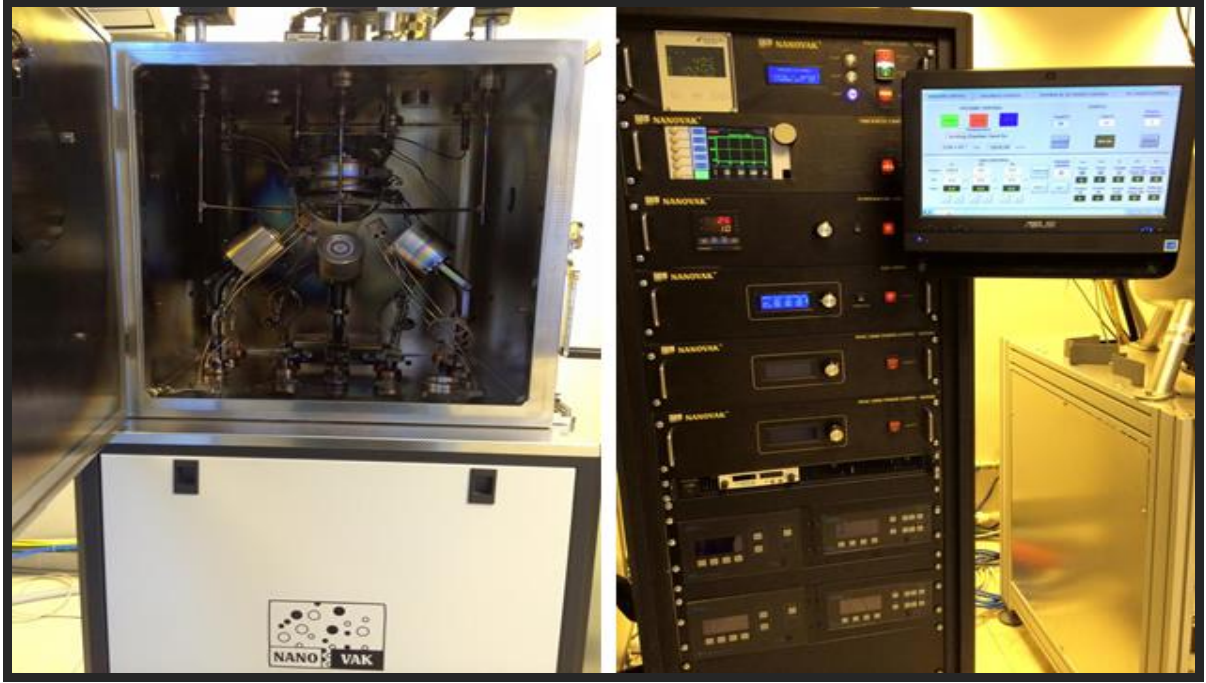
Bu çalışmada TiO_2 filmlerinin geliştirilmesi için eş-püskürtme sistemi kullanıldı. Kullanılan eş püskürtme sistemi birden çok püskürtme kaynaklarına sahip özel bir dairesel düzende yerleştirilmiş olan ve ortak bir odak noktası hedefleyen bir püskürtme sistem konfigürasyonudur. Yüzeyinde ince film oluşturulacak altaş, bu odak noktası civarına yerleştirilir ve z-ekseni etrafında döndürüldüğünde oldukça düzgün tek katmanlar ve hatta çoklu katmanlar üretmek mümkündür.



Resim 3.1. Eş püskürtme sistemi konfigürasyonu

Püskürtme kaynaklarının odak noktası, hedefi kafa açısını ayarlayarak değiştirilebilir. Kopartmada geometri faktörü önemlidir. Homojenlik için örnek mutlaka döndürülmeli ve

püskürtme tabancası mutlaka örneğe bir açı ile bakmalıdır. Bunun için bükülen kafalı kopartma kaynağı kullanılmalıdır. Örnek hedef mesafesi arttıkça daha yavaş ama daha düzgün kaplama olacaktır.



Resim 3.2. Nanovak co-sputtering sisteminin genel görünümü

Silisyum ve cam numuneleri, Gazi Üniversitesi bünyesindeki Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde yer alan Nanovak eş-püskürtme sisteminde kaplandı. Bu sistem 2 inç çapında hedef malzemenin yerleştirilebildiği 3 adet hedef kafasına sahiptir. Bu hedeflerden ikisi RF, diğeri DC güç kaynağı ile beslenmektedir. Sistem bir adet turbo moleküler pompa ile 10^{-7} Torr'luk vakuma ulaşabilmektedir. Ayrıca sistem içerisinde sıvı azot doldurularak kalıntı gazları tuzaklayabilen bir eleman bulunmaktadır. Bu sayede vakum kararlılığı oluşabilmektedir. Bu eş-püskürtme sisteminde çeşitli gazların (Ar, O₂, N₂ gibi) sistem içerisine bir gaz kütle akış kontrolörü ile girmesine imkan sağlayan bağlantılara sahiptir. Bu sayede plazma gazının yanında, reaktif kaplama yapılabilmektedir. Sistem farklı sıcaklıklarda ince film oluşturmaya imkan verecek şekilde 500 °C' ye kadar kontrollü olarak altta ısıtma birimine sahiptir.

Bu sistem kullanılarak tez çalışmamızda karakterizasyonu yapılan ve gaz sensörü üretiminde kullanılan TiO₂ ince filmleri Çizelge 3.1'de verilen büyütme şartlarına bağlı olarak oluşturuldu.

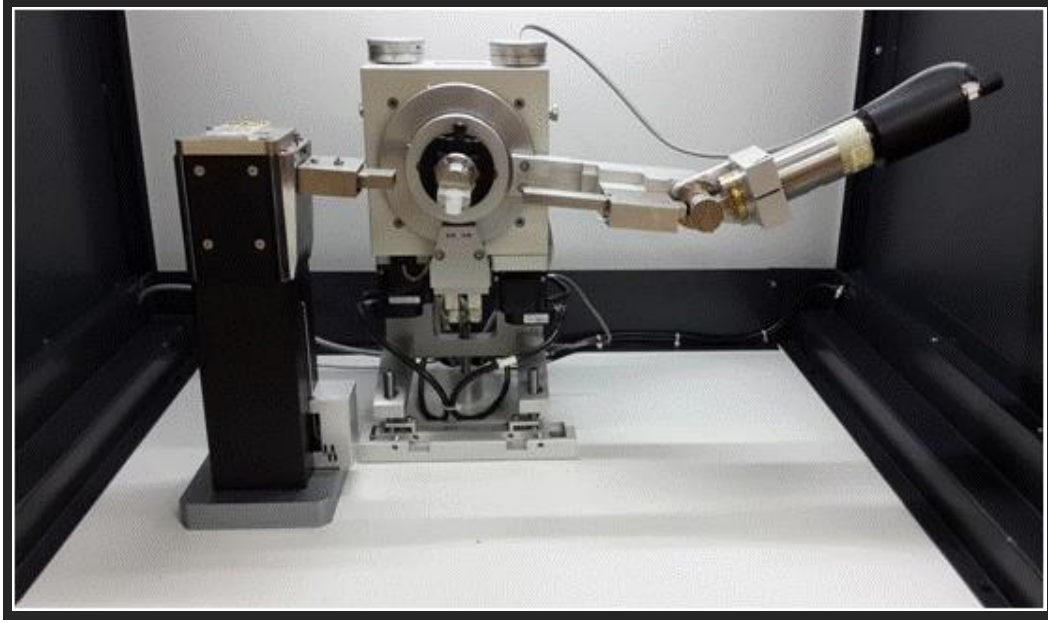
Çizelge 3.1. TiO₂ ince film kaplama parametreleri

RF gücü	Gaz akış oranı	Hedef	Temel basınç	Kaplama basıncı	Kaplama süresi	Alttaş sıcaklığı
150 W	35 sccm	TiO ₂	2 x 10 ⁻⁶ torr	30 mtorr	120 dakika	100 °C

Temizlenen numuneler, püskürtme sisteminin alttaş tutucusuna yerleştirilip kaplanacak yüzeyleri hedeflere yönelecek şekilde sisteme yüklendi. Vakumun uygun değere gelmesi beklendi ($\approx 10^{-6}$ torr). Filmlerin biriktirilmeye başlanmasından önce alttaşın plazma ile temizliğinin yapılması film kalitesi için önemlidir. Bu başlangıç temizliği, hedefler önündeki kesiciler kapalı iken yapılmalıdır. Ar gazı altında alttaş sıcaklığı (T_s) 100 °C'ye ayarlanarak 20 Watt'ta 3 dakika, 30 Watt'ta 5 dakika başlangıç yüzey temizliği yapıldı. 8 dakikalık temizlikten sonra RF gücü 150 W'a set edildi. Kaplama süresince ortam basıncı sabit (30 mTorr) tutularak 120 dakikalık sürede TiO₂ filmleri oluşturuldu. Kaplama süresince homojenliği sağlamak amacıyla numune 5 rpm dönme hızıyla döndürüldü. Kalınlık ölçer sensörü yardımı ile büyütme oranının 0,02 Å/s olduğu gözlemlendi. Kaplanan numuneler özel kutulara ayrılarak muhafaza edildi. Profilometrede Si alttaş üzerine kaplanan TiO₂'nin ölçülen kalınlık değeri 170 nm olarak belirlendi.

3.2.2. X-ışını kırınımı tekniği (XRD)

1895 yılında Alman fizikçi Röntgen tarafından keşfedilen x-ışınları, atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleriyle doğal yolla ya da yapay olarak kapalı tüp içerisinde katottan salınan elektronların hızlandırılıp anottaki metalin bombardıman edilmesiyle oluşurlar. Yüksek enerjili elektronlar hedefteki metal içerisinde yüksek ivmeyle yavaşlamak zorunda kaldıklarından enerjilerini foton yayımlayarak atarlar. Bu olay zincirleme olarak devam eder ve bu fotonlardan x-ışınları oluşur. Üretilen x-ışınlarından karakteristik olanları seçilir. Bu karakteristik x-ışınları kullanarak gerçekleştirilen XRD tekniği ile alaşımların analizleri yapılır.

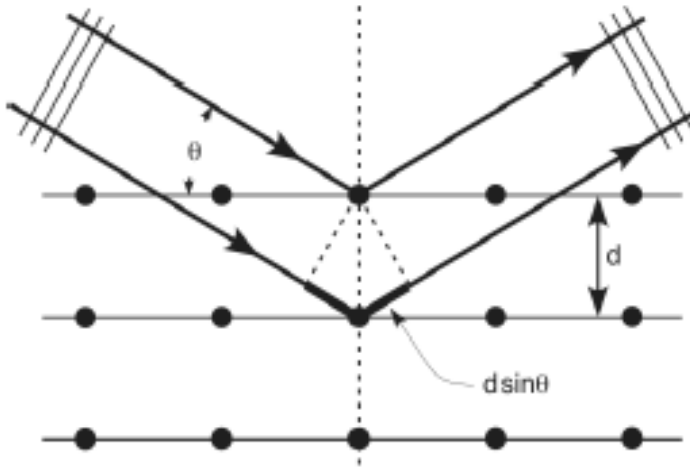


Resim 3.3. XRD cihazının genel görünümü

X-ışınları malzemelerin (ince film, toz, polimer, vs.) yapısal analizlerini, tanımlanmasını ve karakterize edilmesini sağlayan yöntemlerden birisidir. X-ışını kırınımı (XRD), ince filmlerin ve katmanlı yapıların yapı karakterizasyonu (kristal kalitesi, kompozisyon oranı, tabaka kalınlığı, tabakadaki gerilmeler) için yaygın olarak kullanılır. Bütün kırınım deneyleri Bragg kanununa dayanır.

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (3.1)$$

Burada, d kristal düzlemleri arasındaki mesafe, θ yansıma (veya gelme) açısı ve n kırınımın mertebesi ve λ ise kullanılan X-ışınının dalga boyudur [14]. Deneylerimizde kullanılan X-ışını dalga boyu $\lambda_{\text{K}\alpha}=1,05 \text{ \AA}$ 'dır. X-ışını deseninden 2θ saçılma açısı belirlenerek kristal düzlemleri arasındaki d mesafesi Eşitlik 3.1 yardımı ile hesaplanır; d mesafesinin bilinmesi sonucu kristal düzleminin yönelimi, örgü parametresi belirlenerek yapısal bilgiler türetilir. Ayrıca X-ışını kırınım desenindeki pik pozisyonlarının (θ) ve pik yarı genişliğinin belirlenmesi ile filmlerdeki partikül büyüklükleri de belirlenebilmektedir [14].

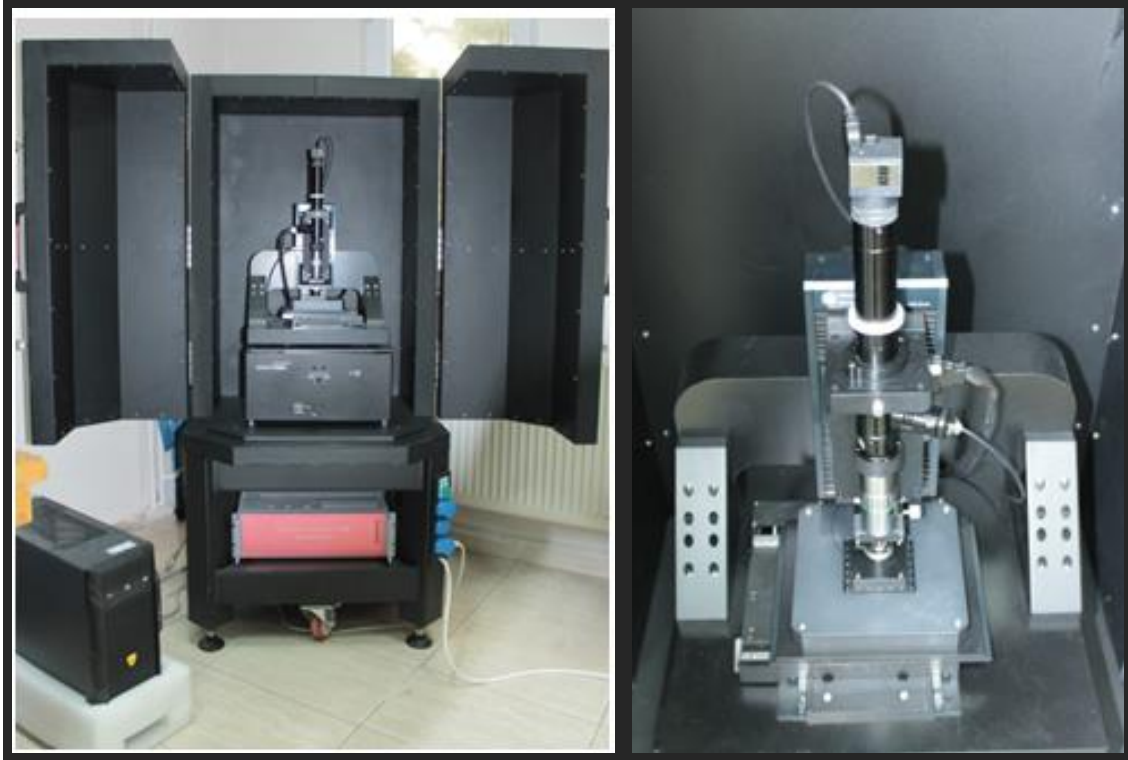


Şekil 3.1. Kristal düzlemlerinden x ışınlarının saçılması

X-ışını demeti ilk olarak yüksek kaliteli bir kristale çarparak kırınımına uğrar. Kırınan demet örnek kristal üzerine düşer. Eğer iki kristal için Bragg açıları eşitse oldukça dar bir kırınım deseni gözlenir. Örnek kristalin geniş aralıkta yapısal dizilimini veren dönme eğrilerini elde etmek için örnek kristal küçük bir ω açısıyla döndürülür ve kırınan demet şiddeti kaydedilir. Yüksek kaliteli kristaller birkaç arc-saniye genişliğinde piklere sahiptirler. Bu teknik özellikle kalın alttaşlar üzerine büyütülmüş ince katman filmler için yararlıdır [14].

3.2.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM)

Atomik kuvvet mikroskobu, 1986 yılında Binnig, Quate ve Gerber tarafından icat edilmiş yüzey topografisini angstrom seviyesinden 100-150 mikrona kadar ölçebilen bir tekniktir [35]. AKM sistemi vakum gerektirmez. Sistemde örnek yüzeyi tarayan ve bilgi toplayan cantileverın (denge çubuğu) sonuna yerleştirilmiş çok ince bir iğne kullanılır. Atomik sivrilikteki bu uç ile numune yüzeyi taranır. Tarama esnasında atomlar arasındaki kuvvetler, cantileverın sapsmasına neden olmaktadır. Bu sapma ölçülerek numune yüzeyinin topografisi elde edilir.



Resim 3.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM)

Atomik kuvvet mikroskobu ile şu analizleri elde edebiliriz:

- Yüzey görünümü, yüzey üzerinde bulunan moleküler yapılar arasındaki ilişkiler hakkında bilgi veren yüzey topografisi,
- Maddeyi oluşturan parçacıkların büyüklükleri ve şekli, bu parçacıkların birbirleriyle etkileşimleri ile ilgili bilgi veren yüzey morfolojisi,
- Aşınma, korozyon, pürüzlendirme, sürtünme, kayganlaştırma, kaplama ve cilama, elektriksel yük, manyetiklik, nano mekanik özellikler hakkında bilgi veren yüzey etkileşim özellikleri.

3.2.4. UV-Visible spektrometresi

Optik geçirgenlik, soğurma ve bant aralığı değerleri 200 nm ile 1100 nm dalga boyları arasında hesaplanabilmektedir. Perkin Elmer UV-Visible spektrometre cihazı geçiş ve soğurma ölçümleri için kullanılmıştır. Cihaz Resim 3.5’de gösterilmektedir. Hazırlanan TiO_2 ince filmlerin optik karakterizasyonu için filmlerin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlik eğrileri UV-Visible spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür.



Resim 3.5. UV-Visible spektrometresi

3.2.5. Akım-Voltaj (I-V) ölçüm sistemi

Numuneye uygulanan farklı gerilimler altında akım, kapasitans ölçümleri ile materyalin dielektrik özellikleri, ara yüzey durumların sayısı, I_0 doyma akımı, bariyer yüksekliği, taşıyıcı yoğunluğu, iletkenlik, özdirenç, idealite faktörü (n) gibi çeşitli parametreler hesaplanabilmektedir.



Resim 3.6. I-V ölçüm sistemi

3.3. TiO₂ Gaz Sensör Fabrikasyonu

3.3.1. Litografik teknikler

Bilindiği gibi sensör aygıtı elektrotlar, algılayıcı tabaka ve ısıtıcı elemanlarından oluşmaktadır. Aygıt fabrikasyonu bu bileşenlerin bir alttaş üzerine oluşturulması ile gerçekleştirilir. Tez kapsamında aygıt fabrikasyonları litografik yöntem ve metalizasyon süreçleri ile gerçekleştirildi. Litografi işlemi için Gazi Fotonik'te bulunan KarlSüs-MJB4 model maske ayarlama sistemi ve ekipmanları kullanıldı. Fabrikasyon işlemine başlamadan önce n-Si alttaş ilk önce aseton ve sonrasında alkolle temizlenip yüksek saflıkta azot gazı ile kurutuldu. Isıtıcı alttaşın arka yüzeyine, inter dijital elektrotlar ve TiO₂ ince filmleri ön yüzeyine oluşturulmak üzere aşağıda sıralanmış adımlar takip edildi:

a) Isıtıcı fabrikasyonu:

- Alttaşın arka yüzeyine dönel kaplama sistemi ile fotodirenç adı verilen özel dalga boylarındaki ışığa (enerji) duyarlı, polimer maddenin numune yüzeyine homojen bir şekilde kaplanması,
- Fotolitografi ile hazırlanan ısıtıcı (direnç) maskesinin üzerindeki desenlerin kristal dilimi üzerine basılması-pozlanması,
- Pozlanan bölgelerin aşındırılması ile fotolitografi sonucu elde edilen desenlerin kristal dilimine işlenmesi (Bu işleme sonucunda, maskede yer alan 2 boyutlu desenler 3 boyutlu hale dönüştürülür).
- Isıtıcı metalizasyonu,
- Fotodirencin kaldırılması,

b) Elektrot fabrikasyonu:

- Numunenin ön yüzeyine dönel kaplama (Spin Coater) sistemi ile fotodirencin homojen bir şekilde kaplanması,
- Fotolitografi ile, hazırlanan elektrot maskesi üzerindeki desenlerin kristal dilimi üzerine basılması-pozlanması,
- Pozlanan bölgelerin aşındırılması ile maskede yer alan 2 boyutlu desenlerin 3 boyutlu

hale dönüştürülmesi,

- Elektrot metalizasyonu.
- Fotodirencin kaldırılması,

c) Algılayıcı tabaka fabrikasyonu:

- Elektrot fabrikasyonu tamamlanmış numunenin ön yüzeyine dönel kaplama sistemi ile fotodirencin homojen bir şekilde kaplanması,
- Fotolitografi ile hazırlanan algılayıcı maskesi üzerindeki desenlerin kristal dilimi üzerine basılması,
- Pozlanan bölgelerin aşındırılması,
- Algılayıcı katmanın (TiO_2 ince filminin) püskürtme sistemi ile biriktirilmesi,
- Fotodirencin kaldırılması.

Yukarıda işlem basamakları verilen fabrikasyon aşamaları için aşağıdaki süreç takip edildi. Numune üzerine AZ 5214E fotorezisti homojen şekilde damlatıldı. Spin coater cihazı ile 4000 rpm dönme hızında 4 artım ile 40 saniye döndürülerek AZ 5214E fotodirencinin numune yüzeyine homojen bir şekilde kaplanması sağlandı. Kaplama işlemi ardından numune, düz plakalı ısıtıcıda $110\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında 50 saniye tavlandı. Fotodirençle kaplanan numune maske hizalama sistemi ile ilk UV pozlama işlemi uygulandı. Yapılan pozlama, litografi cihazında 20,5 saniye süresinde yapıldı.

Pozlama işlemi sonunda fotorezist ile korunmayıp, UV ışığa maruz bırakılan bölgeler bir çözücü içinde çözülebilir hale gelmektedir. Çözme işlemi için AZ 5214E foto direncini çözebilen AZ 400K çözültisi kullanılmaktadır. Bu işlem için AZ 400K ile deiyonize su 1/4 oranında (1 AZ 400K/ 4 H_2O) karıştırılarak çözücü çözültisi hazırlandı. Çözme işlemiyle, TiO_2 numunesi developer çözültisi içinde 60 saniye bekletilerek önceden UV ışığa maruz bırakılan fotodirenç alanlarının çözünüp gitmesi sağlandı. Ardından numuneler hemen deiyonize suda durulanıp kuru azot ile kurutuldu.

Çizelge 3.2. Arka ısıtıcı kaplama parametreleri

RF gücü	Gaz akış oranı	Hedef	Temel basınç	Kaplama basıncı	Kalınlık	Altaş sıcaklığı
50 W	35 sccm	Pt	10^{-6} torr	30 mtorr	1000 nm	Oda Sıcaklığı

Pt ile kaplandıktan sonra numune asetona konularak fotodirenç kaldırma işlemi uygulandı ve Resim 3.7’de görünen ısıtıcı eleman üretildi.



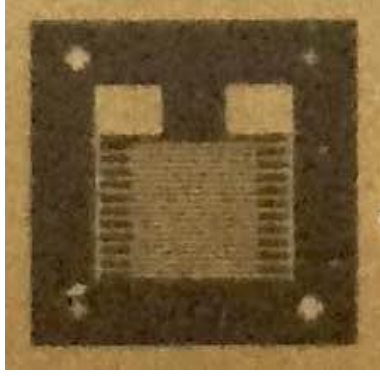
Resim 3.7. Pt kaplı arka ısıtıcı

Isıtıcı kısmına 3,5 Volt gerilim uygulandığında 0,86 A akım çektiği görüldü. Ayrıca 30 saniye içinde ısıtıcının yaklaşık 100 °C sıcaklığa yükseldiği tespit edildi.

Benzer litografik işlemler ön inter dijital elektrotların metalizasyonu için de yapıldı. Litografisi yapılan numune püskürtme sistemine yüklendi. Uygun vakuma geldiğinde parametreleri Çizelge 3.3’de verilen süreçle 500 nm kalınlığında Pt ile kaplama yapıldı.

Çizelge 3.3. İnterdijital elektrotların oluşturulması parametreleri

RF gücü	Gaz akış oranı	Hedef	Temel basınç	Kaplama basıncı	Kalınlık	Altaş sıcaklığı
50 W	35 sccm	Pt	10^{-6} torr	30 mtorr	500 nm	Oda Sıcaklığı



Resim 3.8. Pt kaplı inter dijital elektrotlar

Kaplama sonrası çıkarılan sensör numunesi, üzerindeki elektrotlar kapatılarak tekrardan püskürtme sistemine yüklendi. Uygun vakuma geldiğinde önceki çalışmada uygulanan TiO_2 parametreleri (Çizelge 3.4) kullanılarak kaplama işlemi püskürtme yöntemi ile gerçekleştirildi.

Çizelge 3.4. Gaz sensörü üzerine TiO_2 kaplama parametreleri

RF gücü	Gaz akış oranı	Hedef	Temel basınç	Kaplama basıncı	Kalınlık	Altaş sıcaklığı
150 W	35 sccm	TiO_2	10^{-6} torr	30 mtorr	170 nm	Oda sıcaklığı



Resim 3.9. TiO_2 gaz sensörü

- Sensörlerin test edilmesi:

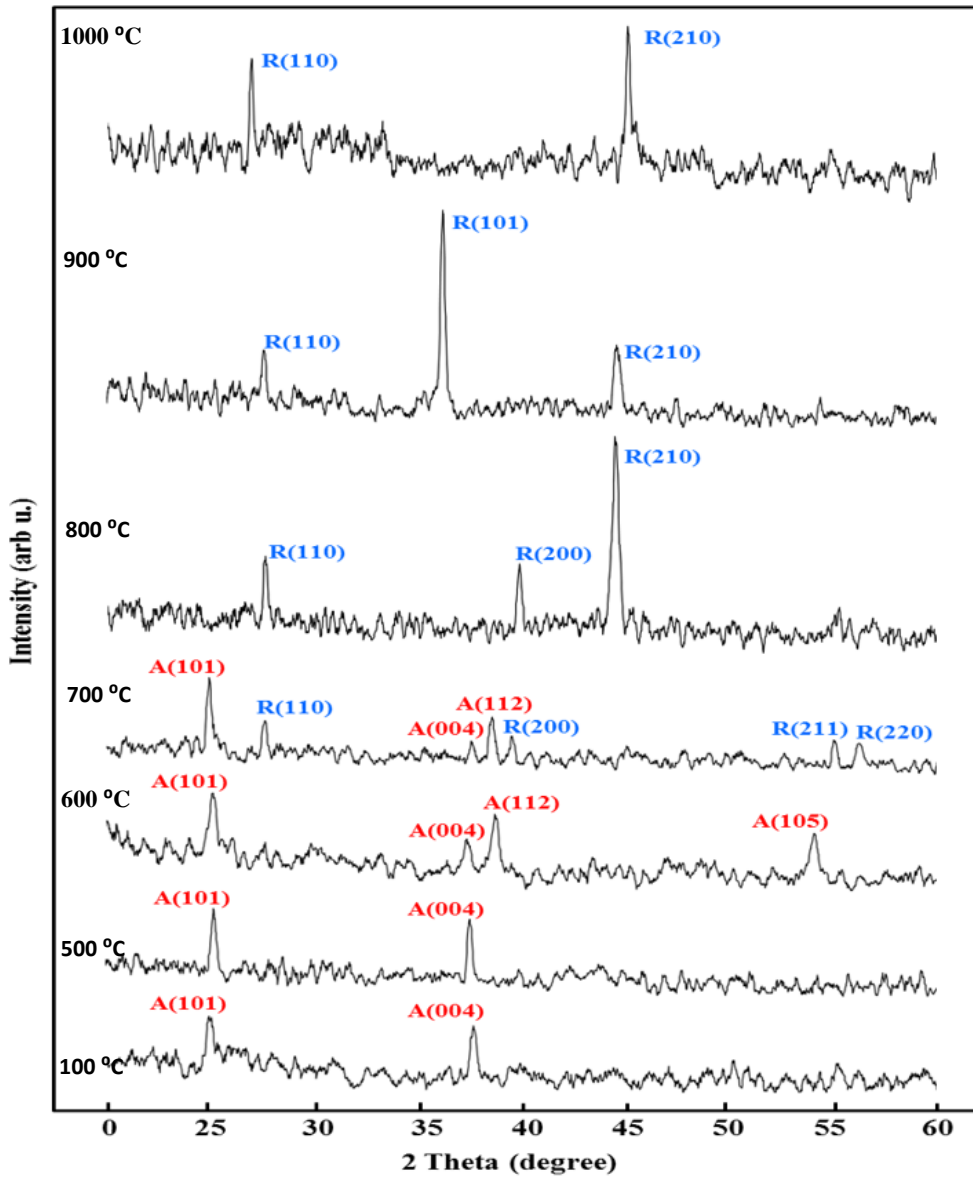
Yarıiletken metal oksitlerin çeşitli gazlara duyarlı olduğu bilinmektedir. 400 °C altındaki sıcaklıklarda üzerine gaz moleküllerinin gelmesi ile TiO_2 , SnO_2 gibi yarıiletkenlerin iletkenliğindeki değişim, tutunum/salınım olaylarına dayanır ve yüzey ya da parçacık sınırı iletkenliğinden kaynaklanır. N-tipi yarıiletkenlerde, yüzey reaksiyonları negatif yüklenmiş oksijen ile ilgilidir. Son yıllarda bu tip gaz sensörlerinin tercih edilmesi, birçok gaza duyarlılık gösterilmesi ile birlikte ince film sensörlerin kullanımını daha çok arttırmıştır [31].

Sensörü karakterize etmek oldukça önemlidir. İdeal bir sensör, yüksek duyarlılık, dinamik algılama aralığı, seçicilik ve stabilite ile uzun bir ömüre sahip olmalıdır. Yüksek sıcaklıkta sensörün aktif olması niteliğini ve güvenilirliğini arttıracaktır. Bununla birlikte düşük enerji tüketimine sahip sensörün düşük sıcaklıkta algılama kabiliyetinde olmalıdır. Sensör sıcaklığı arka yüzeyine kaplanan ısıtıcı direncine gerilim uygulanarak elde edilmektedir. Çalışmamızda üretilen gaz sensörlerinin gaz duyarlılığı Bölüm 3.2.5’de tanıtılan yarıiletken aygıt parametre analizörü ile gerçekleştirildi: İlk önce sensör üzerine gaz düşürülmeden, hava ortamında, akım-gerilim ölçümü yapıldı. Daha sonra gaz ortamında (üzerine metan gazı düşürülerek) I-V ölçümü tekrarlandı. Bu iki ölçümün karşılaştırılması sonucu sensörde oluşan direnç değişimi değerlendirilerek sensörün gaz duyarlılığı gözlemlendi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. XRD Spektrum Analizleri

Püskürtme tekniği ile biriktirilen TiO₂ filmlerinin θ -2 θ geometrisinde X-ışını kırınım desenleri CuK _{α} ışınımı kullanılarak elde edildi. Filmlerin sıcaklığa bağlı yapısal analizlerini değerlendirmek amacıyla; 100 °C alttaş sıcaklığında Si alttaş üzerine RF püskürtme tekniği ile TiO₂ ile kaplanan numuneler 500 °C'den 1000 °C'ye kadar 100 °C'lik artışla bir saat süre ile hava ortamında tavlandı.



Şekil 4.1. TiO₂/n-Si'nin XRD kırınım desenleri

Şekil 4.1. kaplanan ve tavlanan TiO₂ filmlerinin XRD kırınım desenlerini temsil etmektedir. Sıcaklığa bağlı faz değişimleri, tavlanan numunelerin yapısal analizi X-ışını kırınımı (XRD) deseninin analizi yardımı ile belirlendi. Yapılan XRD analizi ile 100 °C altta sıcaklığında kaplanan ve 500 °C'de tavlanan TiO₂ ince filminde (101) ve (004) kristal düzlemlerine karşılık gelen $2\theta=25.2^{\circ}$ [34-35] ve $2\theta=36.9^{\circ}$ [35] anataz fazına ait pikler tespit edildi. 600 °C'de tavlanan filmin XRD deseninde, 100 ve 500 °C'deki filmler için gözlenen (101) ve (004) piklerine ek olarak, anataz faza karşılık gelen (112) ve (105) düzlemlerine ait kırınım pikleri gözlemlendi. 600 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda TiO₂ filminin rutile fazına ait bir kırınım piki gözlemlenmedi. Bu durum, anataz fazının düşük sıcaklıklarda ortaya çıktığı literatür verileri ile örtüşmektedir [18,26, 36].

Tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte 700 °C'de $2\theta=27.4^{\circ}$ değerinde R(110) piki görülmeye başlandı [37]. Bu sıcaklıkta tavlanan filmde daha düşük sıcaklıklarda gözlenen anataz faza karşılık gelen kırınım piklerinin yanında (110), (200), (211) ve (220) düzlemlerine ait kırınım pikleri de gözlemlendi. Yapılan ölçümlerde, yapının faz değiştirdiği ve anataz fazın yerini gittikçe rutil fazın aldığı tespit edildi. A(101) pikinin 700 °C'ye kadar varlığının devam ettiği gözlemlendi [38]. 800 °C'de ise yapının tamamen rutil faza geçtiği anataz faza ait piklerin oluşmamasından anlaşıldı; bu sıcaklıkta (110), (200) ve (210) düzlemlerinden gelen ve rutile faza ait pikler gözlemlendi. Rutile fazın 900 °C ve 1000 °C'de tavlanan filmlerde tek hakim kristal fazı olduğu görüldü. Ayrıca, TiO₂ filmlerinin anataz ve rutil fazları tetragonal kristal geometrisine sahip olduğu bilinmektedir [18,26]. Ölçümler sonucunda TiO₂ ince filmlerinin tavlama sıcaklığıyla birlikte faz değiştirmesinin yanında kristalliğinin de arttığı belirlendi.

Scherrer denklemi ile XRD görüntülerinde maksimum pikin elde edildiği bölgeden maddenin kristal büyüklüğü hesaplanabilir. Kristal büyüklüklerinin hesaplanması için kullanılan Scherrer denklemi,

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad (4.1)$$

ile verilir. Burada D tanecik boyutu, B kırınım pik yarı genişliği (FWHM) ve θ pik pozisyonudur. λ ise kullanılan X ışınının dalga boyu olup değeri 1,54 Å'dır.

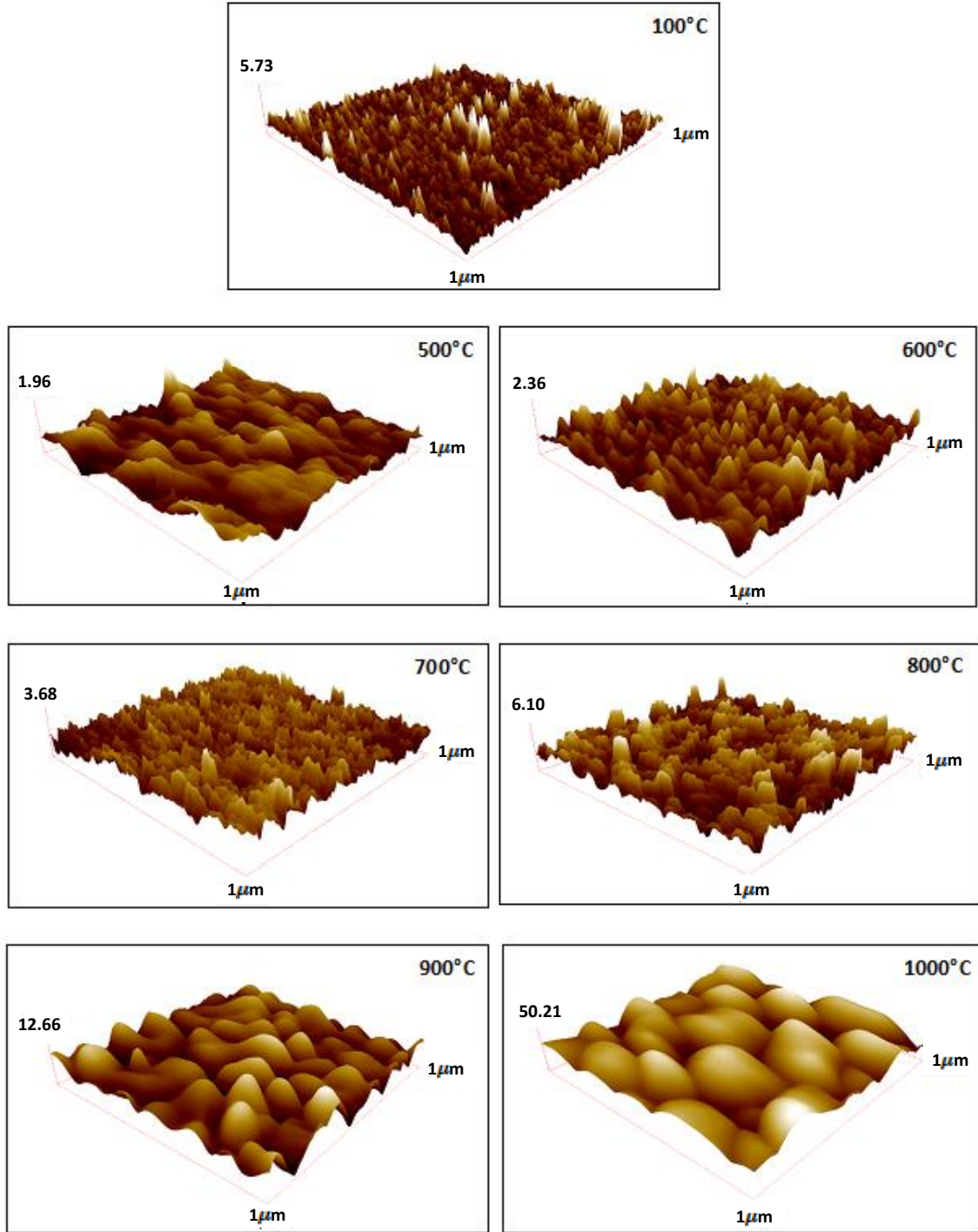
Çizelge 4.1. Parçacık boyutu tayini

Sıcaklık (°C)	FWHM (B)	2θ (derece)	Parçacık boyutu (nm)
100	0,136	26,83	10,48
500	0,123	25,10	11,54
600	0,097	25,16	14,64
700	0,092	25,00	15,43
800	0,082	27,59	17,41
900	0,081	36,33	18,01
1000	0,025	26,83	57,01

Scherrer denkleminde parçacık boyutu hesaplandığında, oluşturulan filmlerin daha çok amorf niteliğe sahip olmakla birlikte tavlama öncesi altaş sıcaklığında yapıdaki parçacık boyutu değeri 10,48 nm olarak hesaplandı. Tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte pik şiddetinin arttığı, FWHM değerinin azaldığı gözlemlendi ve yapının kristal kalitesinin arttığı belirlendi.

4.2. AKM Analizleri

AKM görüntüleri, Nanomagnetics Instrument marka yüksek performanslı AKM cihazı ile gerçekleştirildi. TiO₂ ince filmlerin yüzey görüntüleri Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Alttaş sıcaklığında kaplanan ve altı farklı derecede tavlanan numunelerin $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki AKM görüntüleri

Yapının 100°C alttaş sıcaklığında çoğunlukla amorf, tavlama sıcaklığıyla birlikte kristalize özelliği göstermeye başladığı görüldü. Artan tavlama sıcaklığı ($500-1000^\circ\text{C}$) ile tanecik boyutunun arttığı ve filmin kristallüğünün iyileştiği gözlemlendi. Filmlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri AKM görüntülerinden hesaplandı. Alttaş sıcaklığı ve tavlama

sıcaklığına göre değişen pürüzlülük değerleri Çizelge 4.2’de sunuldu. TiO₂ ince filmleri için tavlama sıcaklığı ile birlikte pürüzlülük değeri 0,172 nm’den 7,426 nm’ye yükseldi.

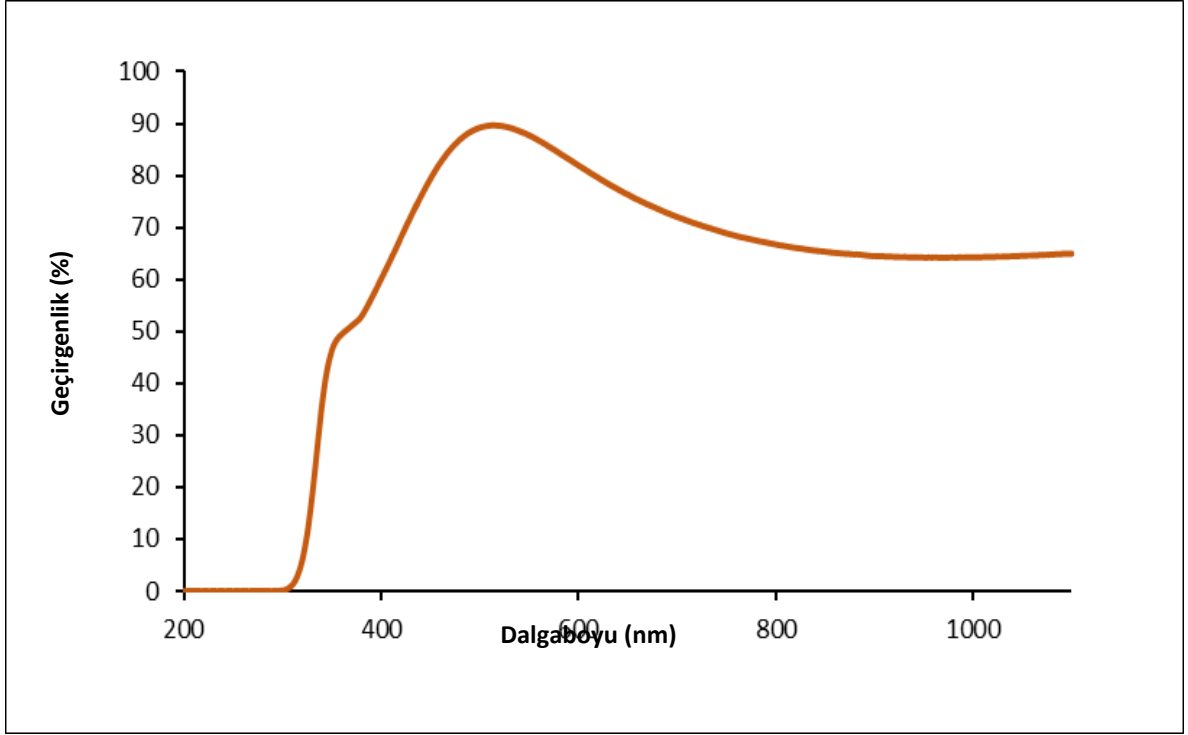
Çizelge 4.2. AKM analizi ile belirlenen pürüzlülük değerleri

Tavlama sıcaklığı (°C)	Pürüzlülük Değeri (nm)
100	0,172
500	0,229
600	0,279
700	0,436
800	0,900
900	1,898
1000	7,426

4.3. Geçirgenlik ve Bant Aralığı Analizi

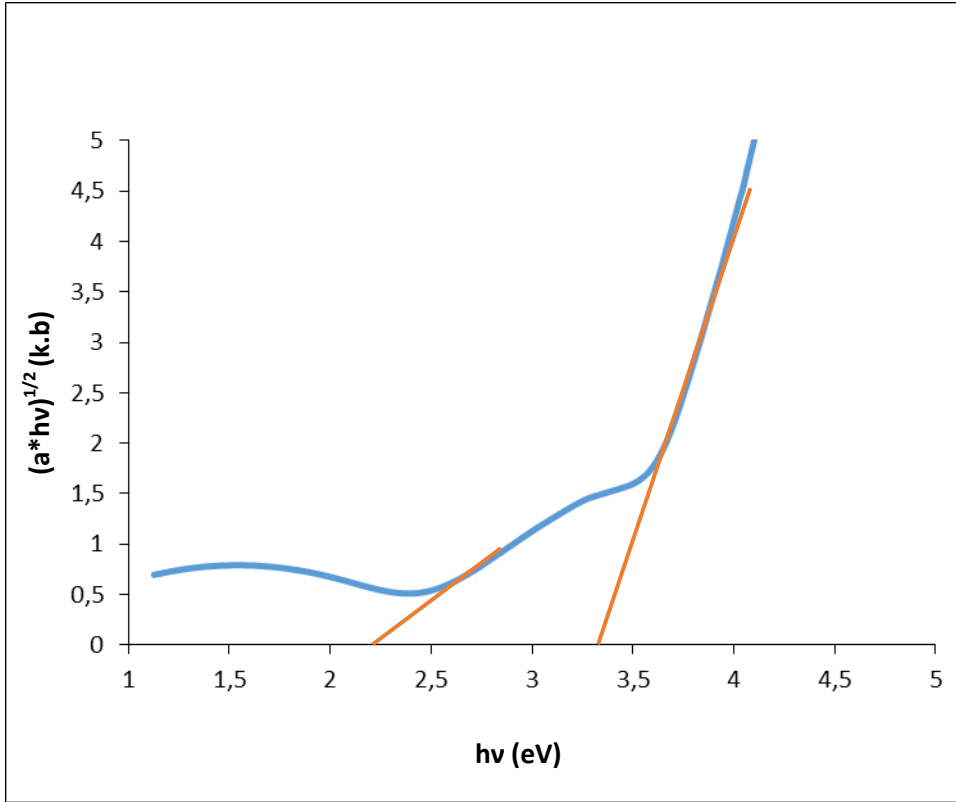
Büyütülen TiO₂ filmlerinin optik geçirgenlik ve soğurma spektrumunun analizlerini yapmak amacıyla, 100 °C alttaş sıcaklığında Si alttaş ile birlikte cam üzerine kaplanan TiO₂ numunesinin geçirgenlik spektrumu UV-Vis spektrometre yardımı ile ölçüldü.

Şekil 4.3. TiO₂ kaplı cam numunesi için 200-1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen geçirgenlik spektrumunu göstermektedir.



Şekil 4.3. Cam alttaş üzerine kaplanan TiO₂ ince film geçirgenlik analizi

Cam alttaş üzerine RF co-sputtering sistemiyle 120 dakika kaplanan TiO₂ numunesinin geçirgenlik analizi sonucunda elektronların valans bandından iletkenlik bandına uyarılmasından dolayı UV bölgede düşük, görünür bölgede yaklaşık %90 oranında yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğu belirlendi [19].



Şekil 4.4. 100 °C'de oluşturulan TiO₂ filminin soğurma spektrumuna bağlı bant aralığı (E_g) değişimi

Bilindiği gibi optik yasak enerji bandı aralığı ince filmlerin soğurma spektrumları ile ilişkilidir ve bant aralığı (E_g) soğurma spektrumundan elde edilebilir. Bu amaçla büyütülen TiO₂ filmlerinin optik soğurma spektrumunun belirlenmesi gerekir: Filmlerin optik soğurma katsayısı (α):

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T) \quad (4.2)$$

Beer-Lambert eşitliği kullanılarak geçirgenlik verilerinden hesaplandı. TiO₂ ince filmlerin optik yasak enerji aralığı (E_g) değeri:

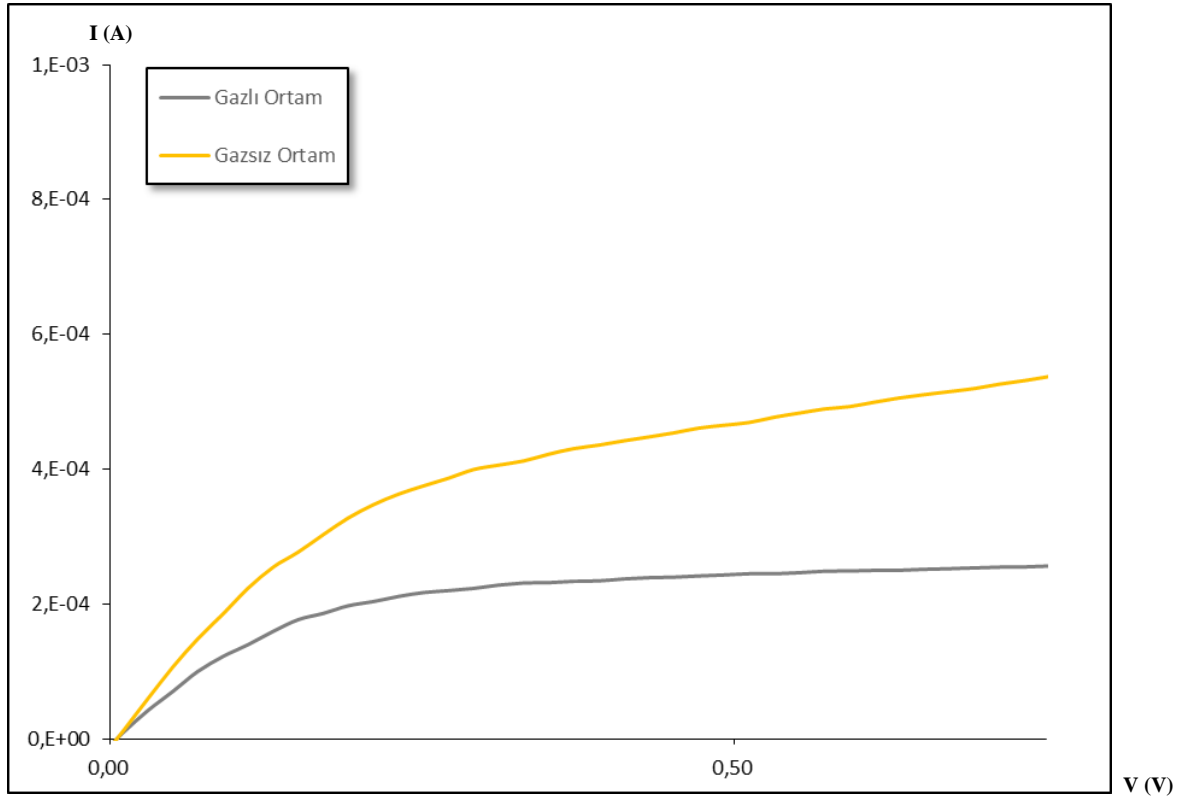
$$(\alpha hv)^{1/n} = A(hv - E_g) \quad (4.3)$$

Tauc formülü kullanılarak çizilen grafikten belirlendi. TiO₂ indirekt bant aralığına sahiptir. Dolayısıyla n değeri 2 alınarak hesaplamalar yapıldığında TiO₂'in yasak enerji bant aralığı (E_g) değeri 3,30 eV olarak bulundu (Şekil 4.4). Bununla birlikte, Şekil 4.4'de iki enerji değerinin olduğu görülmektedir. Bunlardan 3,30 eV değeri bant aralığına karşılık gelirken

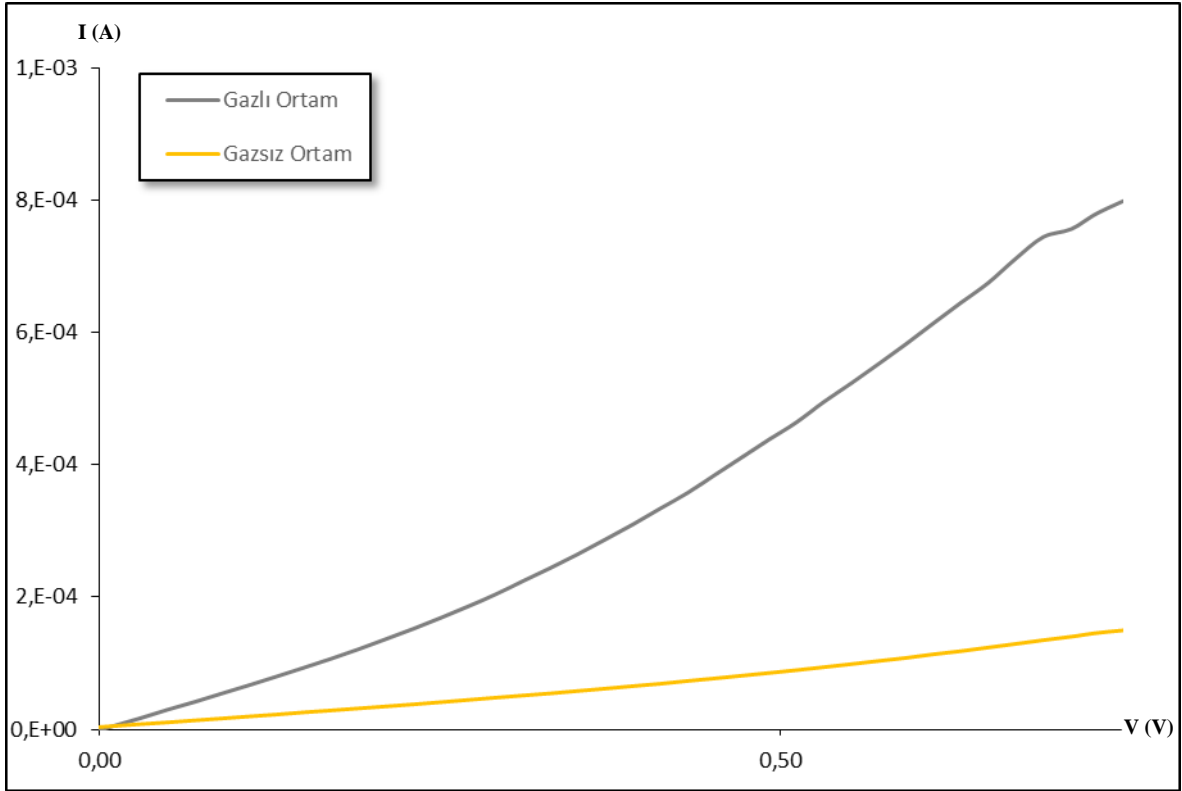
2,30 eV civarında görülen enerji değeri oksijen kusurlarından kaynaklı, enerji bant aralığı içerisine yerleşen enerji seviyesine karşılık gelmektedir.

4.4. TiO₂ Sensörlerinin Duyarlılık Ölçümleri

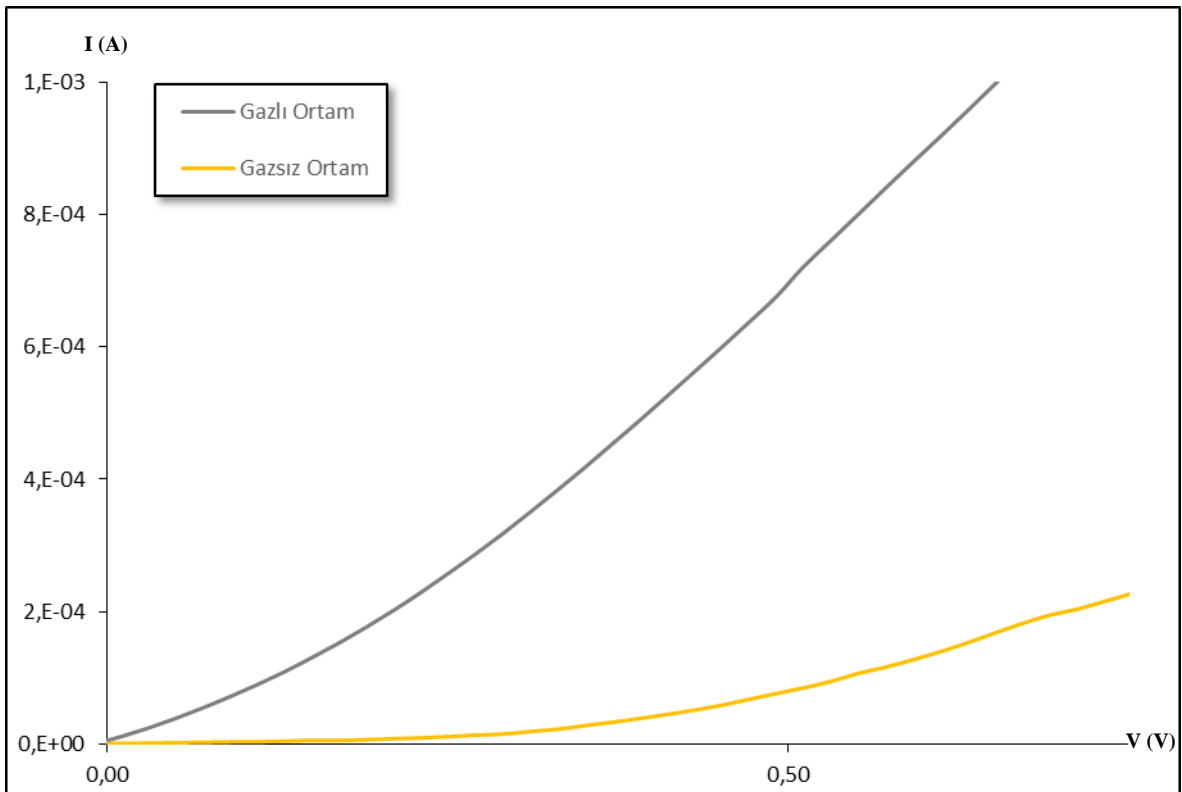
Fabrikasyon aşamaları Bölüm 3.3'de anlatılan TiO₂ ince filmlili gaz sensörünün gaza duyarlılığını tespiti etmek amacıyla metan gazı altında, Keithley 4200 aygıt parametre analizörü kullanılarak I-V ölçümleri yapıldı. İnce film gaz sensörlerinin gaz duyarlılıkları sensör sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle ürettiğimiz sensörün sıcaklığa bağlı algılama niteliğini belirlemek amacıyla ölçüm düzeneğinde sensör altına bir ısıtıcı tabla yerleştirildi. Isıtıcı tabla sıcaklıkları sırasıyla 50 °C, 100 °C, 150 °C ve 200 °C'ye ayarlanarak ölçümleri alındı. İlk başta belirli voltaj aralığında ısıtıcı tabla üzerinde sıcaklık ayarlanıp gaz verilmeden daha sonra metan gazı verilerek ölçümler tekrarlandı. TiO₂ gaz sensörümüzün, gazsız (hava) ve metan gazı ortamları için farklı sensör sıcaklıklarında ölçülen I-V grafikleri Şekil 4.5-4.8 grafiklerinde verildi. Grafikler incelendiğinde tüm sıcaklıklarda sensörün metan gazına yüksek duyarlılık gösterdiği anlaşılmaktadır.



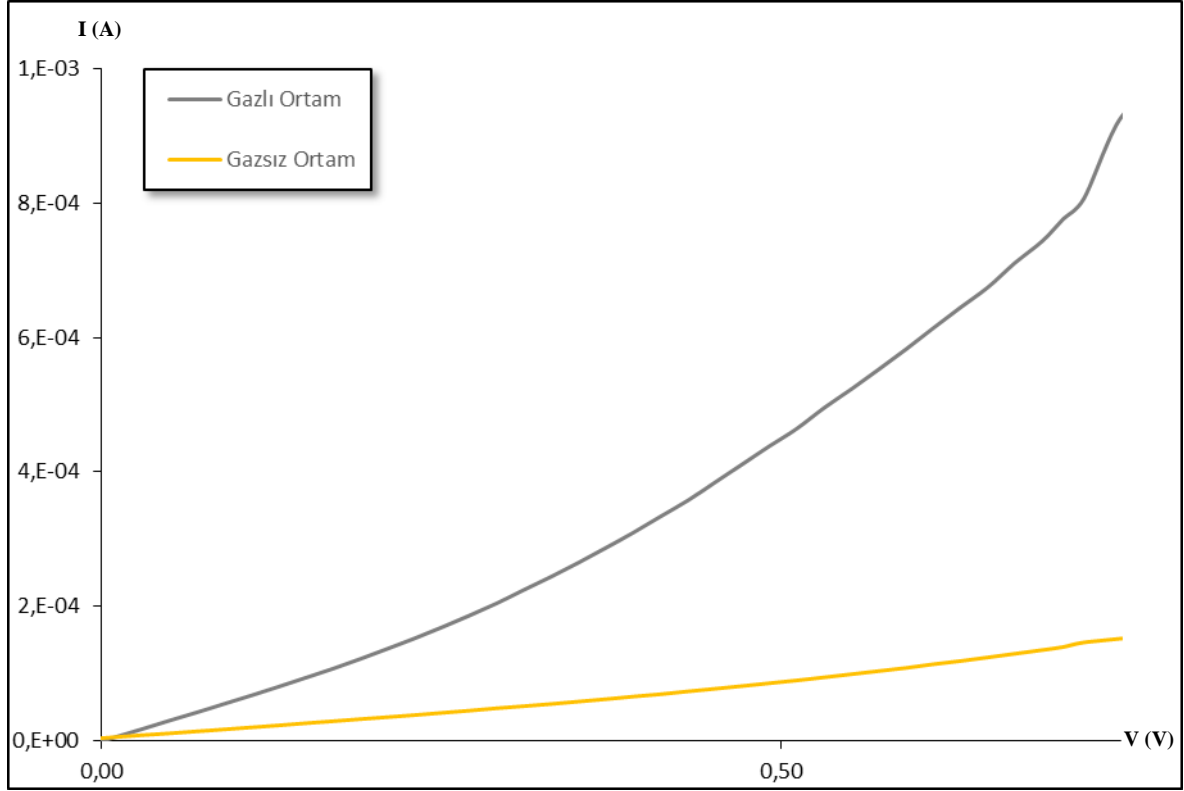
Şekil 4.5. 50 °C sıcaklığındaki gaz sensör I-V grafiği



Şekil 4.6. 100 °C sıcaklığındaki gaz sensör I-V grafiği



Şekil 4.7. 150 °C sıcaklığındaki gaz sensör I-V grafiği



Şekil 4.8. 200 °C sıcaklığındaki gaz sensör I-V grafiği

Yapılan ölçümler 50 °C'den başlayarak 200 °C'ye kadar 50 °C aralıklarla tekrarlandı. Genel olarak yüksek sıcaklıklarda duyarlılık gösteren gaz sensörlerinin düşük sıcaklıklarda da algılamaya sahip olması önemlidir. Elde ettiğimiz TiO₂ gaz sensöründe 50 °C sensör sıcaklığında metan gazına duyarlılık gösterdiği gözlemlendi. Grafik olarak gösterilmemekle birlikte sensörün oda sıcaklığında dahi metan gazına tepki verdiği gözlemlendi; Değişen direnç değişimi düşük sıcaklıklarda dahi fark edildi. Artan sıcaklığa göre sensör algılama performansının, beklendiği gibi, arttığı belirlendi.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada n-tipi silisyum ve cam alttaşlar üzerine TiO₂ ince filmleri, yüksek saflıkta 2 inç çaplı TiO₂ hedefi kullanılarak RF magnetron püskürtme tekniği ile büyütüldü. Büyütülen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelendi. Zararlı gazları algılamak hedefli, Pt ısıtıcılı ve interdijital elektrotlu TiO₂ ince film gaz sensörleri üretildi ve metan gazına duyarlılıkları belirlendi. Çalışmalar sırasında ve sonrasında elde edilen verilerden çıkarılan sonuçlar şöyle özetlenebilir:

Alttaşların kalitesi ve temizliği homojen ve düzgün bir ince film oluşturmak için önemlidir. Alttaşın kaplama esnasında belirli bir hızda döndürülmesiyle homojen bir ince film tabakası oluşturulması sağlandı.

Film büyütme parametrelerinden alttaş sıcaklığı ve büyütme sonrası tavlama işleminin TiO₂ filminin yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi araştırıldı, amorf yapıda optik özellikleri incelendi; Tavlama sıcaklığının etkisini araştırmak üzere Si alttaş üzerine kaplanan TiO₂ ince filmleri 100 °C artışla 500-1000 °C aralığında hava ortamında 1 saat sürede tavlandı.

XRD analizlerinden 100 °C'de büyütülen yapının daha çok amorf nitelikte olduğu bununla birlikte anataz kristal fazını taşıdığı belirlendi. Anataz fazın 600 °C'ye kadar (bu sıcaklık dahil) hakim faz olduğu, 700 °C'de ise büyütülen filmin hem anataz hem de rutil kristal fazına sahip olduğu gözlemlendi. Büyütülen filmlerin 800 °C'den sonra (bu sıcaklık dahil) tamamen rutile kristal fazına sahip olduğu belirlendi. XRD analizleri, TiO₂ hedef kullanılarak reaktif olmayan RF püskürtme tekniği ile rutile faza sahip tetragonal geometride TiO₂ filmlerinin başarı ile oluşturulabildiğini göstermektedir.

Üretilen filmlerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi amacıyla sırasıyla numunelerin tavlama öncesi ve sonrası yüzey morfolojileri AKM (atomik kuvvet mikroskobu) sistemiyle belirlendi. Amorf olan yapının tavlama sıcaklığıyla birlikte giderek kristalize olduğu, yapının anataz fazdan rutil faza geçtiği ve sıkı paket hale geldiği görüldü. Sıcaklığın artmasıyla partiküller büyümüş ve pürüzlülük artmıştır. XRD ve AKM analizleri, TiO₂ püskürtme sistemi ile 100 °C sıcaklıkta büyütülen filmlerin kristal özellik

gösterdiğini ve tavlama sıcaklığı ile parçacık boyutunun arttığını ve kristalliğinin iyileştiğini gösterdi.

100 °C alttaş sıcaklığında cam üzerine kaplanan TiO₂ ince filmlerinin optik geçirgenlik değişimini ve bant aralığını belirlemek amacıyla UV-visible spektrometre ile 200-1100 nm aralığında ölçümler alındı. Geçirgenlik analizi sonucunda elde edilen numunenin UV bölgede ışığı soğurduğu ve görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip olduğu tespit edildi. İndirekt bant aralığına sahip TiO₂ numunesinin optik bant aralığı değeri literatüre benzer olarak E_g =3,30 eV bulundu. Ayrıca, büyütülen filmin oksijen kusurlarına bağlı olarak maksimumu 2,30 eV olan ara batlara sahip olduğu gözlemlendi.

100 °C'de büyütülen TiO₂ filmleri kullanılarak, Pt arka ısıtıcılı ve inter dijital elektrotlu gaz sensör fabrikasyonu litografik teknikle gerçekleştirildi. Fabrikasyonu tamamlanan gaz sensörlerinin gazsız (hava) ve metan gazı ortamında I-V ölçümleri ile gaz duyarlılığı belirlendi. Elde edilen I-V ölçümleri TiO₂ sensörünün metan gazına karşı duyarlı olduğu gözlemlendi. Sensörün enerji verimliliği açısından düşük güçte algılama özelliğine sahip olması önemlidir. Geliştirdiğimiz sensör 3 Watt'lık güçte 30 saniye içinde 120 °C'ye kadar ısınabildiği belirlendi. Bu ise üretilen sensörün düşük sıcaklıklarda (50 °C civarında) gaz duyarlılığına sahip olması sayesinde, düşük güç sensörleri içerisinde ticari olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir. Yapılan bu çalışmanın TiO₂ gaz sensörü geliştirmede bir başlangıç olduğu; parçacık büyüklüğünün ve elektrotlar arası mesafenin algılama özellikleri üzerine etkisi çalışmaları ile geliştirilebileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Pejova, B., Grozdanov, I. (2006). Structural and optical properties of chemically deposited thin films of quantum-sized bismuth (III) sulfide. *Materials Chemistry and Physics*, 99, 39–49.
2. Yang, C.C., Jiang, Q. (2006). Size effect on the bandgap of II–VI semiconductor Nanocrystals. *Materials Science and Engineering*, B 131, 191–194.
3. Sze, S.M. (1981). *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & Sons Inc., USA, 868.
4. Hamada, N., Sawada, S.I. and Oshiyama, A. (1992). New onedimensional conductors: graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68, 1579–1581.
5. Solanki, P.R., Kaushik, A., Agrawal V.V. and Malhotra, B.D. (2011). Nanostructured metal oxide-based biosensors. *NPG Asia Materials*. 3, 17-24.
6. Huang, J. and Wan, Q. (2009). Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures. *Sensors*. 9, 9903-9924.
7. Hazra, A., Das, S., Kanungo, J., Sarkar, C.K., 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.
8. Bochenkov, V. E., Sergeev, G. B. (2010). Sensitivity, Selectivity and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures. *American Scientific Publishers*.
9. Caferov, T. (1998). *Yarıiletken Fiziği-1*. İstanbul. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, 200.
10. Yoğurtçu, Y.H. (2005). *Katıhal Fiziği*. (İkinci Baskı). Erzurum. Aktif Yayın Evi, 118, 131.
11. Öztürk K. (2003). *Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle ZnS İnce Filmlerinin Üretimi ve Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 64.
12. Fox M. (2001). *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, Newyork, 305.
13. Nag, B.R. (1980). *Electron transport in compound semiconductors*. Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 461.
14. Kittel C. (1996). *Katıhal Fiziğine Giriş* (Çeviri Bekir Karaoğlu). İstanbul. Bilgi Tek Yayıncılık, İstanbul, 22, 434.
15. Bilgin, V. (2003). *ZnO filmlerinin elektrik, optik, yapısal ve yüzeysel özellikleri üzerine kalay katkısının etkisi*, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 165.
16. Arabacı, E. (2001). *ZnS Yarıiletken Bileşiğinin Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilmesi*, Yüksek Lisans. Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.

17. Barsan, N., Weimar, U. (2001). Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *Journal of Electroceramics*, 7, 143–167.
18. Naturajan, C., Funaga, N., Nogami, G. (1998). Titanium dioxide thin film deposited by spray pyrolysis of aqueous solution. *Thin Solid Films*, 322, 6-8.
19. P.B. Nair, V. B. Justinictor, G.P.Daniel, K. Joy, P.V.Thomas. (2013). Influence of film thickness and annealing atmosphere on the structural, optical and luminescence properties of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Journal Material Science*, 24, 2453–2460.
20. Matthews, R.W. (1986). Photocatalytic Oxidation of Chlorobenzene in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Journal of Catalysis*, 97(2), 565-568.
21. Heller, A. (1995). Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films. *Accounts of Chemical Research*, 28(12), 503-508.
22. Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C*, 1, 1-21.
23. P.B.Naira, V.B. Justinictor, G.P. Daniela, K. Joy, V. Ramakrishnan, P.V. Thomas. (2011). Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Elsevier*, 257, 10869-10875.
24. Bardakçı, S. (2007). *Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan TiO₂ İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi , Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
25. Ahmad, Dr. A., Awan, G.H., Aziz, S., Synthesis and applications of TiO₂ nanoparticles. *Pakistan Engineering Congress*, 676.
26. FaheemKhan, A., Mehmood, M., Durrani, S.K., Ali, M.L., Rahim, N.A. (2015). Structural and optoelectronic properties of nanostructured TiO₂ thin films with annealing. *Elsevier*, 29, 161-169.
27. Süslü, A., Özdemir, M., Tekmen, Ç., Çelik, E., Göcen, Ü. (2009). Gümüş Katkı Nanofiberlerin Elektro - Eğirme Yöntemi İle Üretilmesi Ve Karakterizasyonu. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Araştırma Dergisi*, 10, 277-284.
28. Sheveglie, G., (1992). Gas Sensors, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
29. Supothina, S. (2003). Gas sensing properties of nanocrystalline SnO₂ thin films prepared by liquid flow deposition. *Sensors and Actuators B*, 93, 526-530.
30. Shishiyanu S. T., Shishiyanu, T.S., Lupan, O.I. (2005). Sensing Characteristics of Tin-Doped ZnO Thin Films as NO₂ Gas Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107, 379-386.
31. Berna, A., (2010). Metal Oxide Sensors for Electronic Noses and Their Application to Food Analysis. *Sensors*, 10, 3882-3910.

32. Ansari, Z. A., Ansari, S. G., Ko, T. ve Oh, J - H. (2002). Effect of MoO₃ doping and grain size on SnO₂-enhancement of sensitivity and selectivity for CO and H₂ gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 87, 105-114.
33. Eranna, G., Joshi, B.C., Runthala, D.P., Gupta, R.P. (2004). Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors-A Comprehensive Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29, 111-188.
34. Yewale, A.K., Raghuwanshi, F.C., Belsare, N.G, Waghmare, R.V., Joat, R.V., Wasnik, T.S., Raulkar K.B., Wadatkar A.S., Lamdhade G.T. (2011). Gas Sensitivity of TiO₂ Based Thick Film Sensor to NH₃ Gas At Room Temperature. *Int. J. Adv. Eng. Tech.* 2, 226-230.
35. Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C. (1986). Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56, 930.
36. Cetin, S.S., Corekci, S., Cakmak, M. and Ozcelik, S. (2011). Structural investigation and electronic band transitions of nanostructured TiO₂ thin films, *Crystal Research Technology*, 11, 1207 – 1214.
37. Pansila, P., Witit-anun, N., Chaiyakun, S. (2012). Influence of sputtering power on structure and photocatalyst properties of DC magnetron sputtered TiO₂ thin film. *Elsevier*, 32, 862 – 867.
38. Selmi, M., Chaabouni, F., Abaab, M. and Rezig, B. (2008). Preparation and characterization of TiO₂ thin films grown by RF magnetron sputtering. *Physica status solid*, 10, 3368–3372.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : CÖMERT, Buse
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 13/12/1990 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0553 561 68 81
e-posta : busecmrt@gmail.com



Eğitim Derecesi	Okul/Program	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik Bölümü	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik Bölümü	2012
Lise	Ankara Cumhuriyet Lisesi	2008

Yabancı Dil

İngilizce