



**METAL OKSİT İNCE FİMLERİN SAÇTIRMA
TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ KARAKTERİZASYONU
VE GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARININ
ARAŞTIRILMASI**

Fatih ŞENASLAN

**Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK
Doktora Tezi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
2022**

(Her hakkı saklıdır)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**METAL OKSİT İNCE FİMLERİN SAÇTIRMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ
KARAKTERİZASYONU VE GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARININ
ARAŞTIRILMASI**

(Production and characterization of metal oxide thin films by sputtering technique and investigation of gas sensor applications)

DOKTORA TEZİ

Fatih ŞENASLAN

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Erzurum
Mayıs 2022

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Fatih ŞENASLAN tarafından hazırlanan “METAL OKSİT İNCE FİLMLEİN SAÇTIRMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ KARAKTERİZASYONU VE GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI” başlıklı çalışması 23 / 05 / 2022 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalında doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Mehmet KARAKAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Ayhan ÇELİK <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Burak DİKİCİ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ali Fatih YETİM <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Fatih YILDIZ <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Bu çalışma, Atatürk Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: FDK-2019-7473

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak *Prof. Dr. Ayhan ÇELİK* danışmanlığında sunulan “**METAL OKSİT İNCE FİLMLERİN SAÇTIRMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ KARAKTERİZASYONU VE GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	6	30
Kuramsal Temeller	12	30
Materyal ve Yöntem	6	35
Bulgular	4	20
Tartışma	3	20
Tezin Geneli	7	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Fatih ŞENASLAN	Prof. Dr. Ayhan ÇELİK
6.6.2022	6.6.2022
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında her konuda engin bilgi ve deneyimleriyle elinden gelen her türlü desteği sağlayan, insani ilişkilerini, çalışkanlığını ve disiplinini örnek aldığım tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e en içten duygularıyla şükranlarımı sunarım. Ayrıca, üst düzey bilgi ve tecrübeleri sayesinde üretmiş olduğumuz sensörlerin gaz ölçüm analizleriyle tez çalışmama katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Emre GÜR'e teşekkürlerimi sunarım. Sahip olduğu yüksek teknoloji ve ekipmanlar sayesinde tez çalışmamın büyük bir kısmını gerçekleştirmiş olduğum Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) yönetim ve teknik ekibine, özellikle her zorlukta engin bilgi birikimiyle bana yol gösteren Sayın Doç. Dr. Halim KOVACI'ya şükranlarımı sunarım.

Bilimsel çalışma ortamına katkı sağlayan Sayın Arş. Gör. Muharrem TAŞDEMİR'e, Sayın Arş. Gör. Yusuf Burak Bozkurt'a ve Sayın Arş. Gör. Muhammet Taha ACAR'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması boyunca desteklerini benden hiç bir zaman esirgemeyen başta eşim Tuğba Bayraktar ŞENASLAN, annem Leyla ŞENASLAN ve babam Dursel ŞENASLAN olmak üzere tüm aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Prof. Dr. Ayhan ÇELİK tarafından yürütülen FDK-2019-7473 nolu ve "Metal oksit ince filmlerin saçtırma tekniği ile üretimi karakterizasyonu ve gaz sensörü uygulamalarının araştırılması" başlıklı Doktora Tez Projesi olarak Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Fatih ŞENASLAN

ÖZET

DOKTORA TEZİ

METAL OKSİT İNCE FİMLERİN SAÇTIRMA TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ KARAKTERİZASYONU VE GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

Fatih ŞENASLAN

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Amaç: Magnetron sputtering (saçtırma) yöntemiyle üretilen ve optimize edilen TiO_2 , NiO ve MgO ince filmlerden H_2 gazına karşı yüksek algılama performansına sahip gaz sensörleri geliştirmektir.

Yöntem: Metal oksit formundaki TiO_2 , NiO ve MgO ince filmler silikon, kuvars ve cam altlıklar üzerine RF/DC saçtırma tekniği ile farklı büyütme parametrelerinde biriktirilmiştir. Metal oksit ince filmlerin yapısal ve morfolojik analizleri XRD, Micro-Raman ve SEM ile gerçekleştirilmiştir. Farklı büyütme parametrelerinde biriktirilen filmlerin kimyasal bileşim durumları XPS yöntemi ile analiz edilmiştir. Metal oksit filmlerin bağ oluşumları FT-IR analizi ile doğrulanmıştır. İnce filmlerin optik özellikleri Uv-Vis spektrofotometrisi ile belirlenmiştir. İnce filmlerin optik bant aralığı enerjisi Tauc çizim metoduna göre hesaplanmıştır. Elektriksel özellikler Hall etkisi ölçümleri ile belirlenmiştir. Filmler yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerine göre optimize edilmiştir. Optimize edilmiş metal oksit filmlerden farklı hetero-bağlantılı (p-n, n-p) sensörler tasarlanmıştır. Sensörlerin zamana karşı akım değişimleri altın elektrotlar ve kontaklar aracılığıyla izlenmiştir. Altın elektrotlar, metal bir gölge maskesi kullanılarak termal buharlaştırma yöntemiyle desenlenmiştir. Ardından algılayıcı film katmanları Saçtırma yöntemi ile biriktirilmiştir. Üretilen sensörlerin H_2 gazına karşı sensör duyarlılık analizleri bir gaz ölçüm test cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Bulgular: Saçtırma yöntemiyle üretilen metal oksit filmlerin yapısal, morfolojik, optik, elektriksel ve algılama özellikleri değişen çalışma ve oksijen kısmi basıncından önemli ölçüde etkilemiştir. Düşük çalışma basıncında biriktirilen metal oksit ince filmlerde, biriktirme hızının arttığı, kristal kalitesinin iyileştiği belirlenmiştir. Düşük oksijen kısmi basınçlarında biriktirilen filmlerde biriktirme hızı artmış ve daha sıkı bir morfoloji elde edilmiştir. Artan oksijen kısmi basıncı ile filmlerin kusur seviyesi artmıştır. Üretilen TiO_2 filmler n-tipi yarı iletken, NiO filmler ise p-tipi yarıiletken özellik sergilemiştir. Metal oksit filmlerden üretilen hetero-eklemli (katmanlı) sensörler, tek katmanlı sensörlere göre H_2 gazına karşı daha yüksek duyarlılık göstermiştir. N-tipi TiO_2 tabanlı sensörler, p-tipi NiO tabanlı sensörlere göre daha iyi algılama performansı sergilemiştir. Algılayıcı yüzey katmanlarına uygulanan paladyum ile yüzey modifikasyonu sensörlerin duyarlılığını önemli ölçüde iyileştirmiştir. Sensör performansında filmlerin kimyasal bileşim durumu, tane boyutu ve özellikle morfolojisi etkin rol oynamıştır.

Sonuç: Magnetron saçtırma yöntemi ile biriktirilen TiO_2 , NiO ve MgO ince filmlerden başarılı bir şekilde metal oksit yarıiletken esaslı H_2 gaz sensörleri üretilmiştir. Üretilen sensörler içerisinde H_2 gazına karşı en yüksek duyarlılık $\text{Pd/NiO/TiO}_2/\text{Kuars}$ sensöründen elde edilmiştir. Metal oksit filmler ile hetero-bağlantılı algılayıcı yüzey oluşturma ve paladyum ile yüzey modifikasyonu sensör performansını önemli ölçüde artırmıştır.

Anahtar Kelimeler: TiO_2 , NiO , MgO , metal oksit ince film, saçtırma, hetero-bağlantı, H_2 gaz sensör

Mayıs 2022, 151 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF METAL OXIDE THIN FILMS BY SPUTTERING TECHNIQUE AND INVESTIGATION OF GAS SENSOR APPLICATIONS

Fatih ŞENASLAN

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Purpose: To develop gas sensors with high sensing performance against H₂ gas from TiO₂, NiO and MgO thin films produced and optimized by the magnetron sputtering method.

Method: TiO₂, NiO and MgO thin films in metal oxide form were deposited on silicon, quartz and glass substrates by RF/DC sputtering technique at different grow parameters. Structural and morphological analyzes of metal oxide thin films were performed by XRD, Micro-Raman and SEM. The chemical composition states of the films deposited in different grow parameters were analyzed by the XPS method. The bond formation of the metal oxide films was confirmed by FT-IR analyzes. The optical properties of the thin films were determined by Uv-Vis spectrophotometry. The the optical bandgap energy of the thin films was calculated according to the Tauc plot metod. Electrical properties were determined by Hall effect measurements. The films were optimized according to their structural, morphological, optical and electrical properties. Different heterojunction (p-n, n-p) sensors were designed from optimized metal oxide films. Current changes of the sensors against time were monitored through gold electrodes and contacts. The gold electrodes were patterned by thermal evaporation using a metal shadow mask. Then, the sensing film layers were deposited by sputtering method. Sensor sensitivity analyzes of the produced sensors against H₂ gas were carried out with a gas measurement test equipment.

Findings: Structural, morphological, optical, electrical and sensing properties of metal oxide films produced by sputtering method were significantly affected by the changing working and oxygen partial pressure. It was determined that the deposition rate increased and the crystal quality improved in metal oxide thin films deposited at low working pressure. The deposition rate increased and a more compact morphology was obtained in the films deposited at low oxygen partial pressures. The defect level of the films increased with increasing oxygen partial pressure. TiO₂ films exhibited n-type semiconductor properties, while NiO films exhibited p-type semiconductor properties. Heterojunction (multi-layer) sensors made of metal oxide films showed a higher sensitivity to H₂ gas than single-layer sensors. N-type TiO₂ based sensors showed better sensing performance than p-type NiO based sensors. Surface modification with palladium applied to the sensing film layers significantly improved the sensitivity of the sensors. The chemical composition, grain size and especially morphology of the films played an active role in the sensor performance.

Results: Metal oxide semiconductor-based H₂ gas sensors were successfully fabricated from TiO₂, NiO and MgO thin films deposited by the magnetron sputtering method. Among the fabricated sensors, the highest sensitivity to H₂ gas was obtained from the Pd/NiO/TiO₂/Quartz sensor. Hetero-junction sensing surface formation with metal oxide films and surface modification with palladium significantly improved the sensor performance.

Keywords: TiO₂, NiO, MgO, metal oxide thin film, sputtering, hetero-junction, H₂ gas sensor

May 2022, 151 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	xvii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	14
Gaz Sensörü Teknolojisine Giriş	14
Yarı İletkenler	14
Metal Oksit Yarı İletkenler	17
Titanyum dioksit (TiO ₂)	19
Nikel oksit (NiO)	20
Magnezyum oksit (MgO)	21
Metal Oksit Yarı İletken Gaz Sensörleri	22
Metal Oksit Yarı İletken Gaz Sensörlerinin Algılama Mekanizması.....	26
N-tipi ve p-tipi metal oksit yarı iletkenlerin gaz algılama mekanizması.....	28
Gaz Sensörlerinin Performans Kriterleri	29
Gaz Sensörlerinin Performansını Etkileyen Etmenler	31
Parçacık boyutu etkisi.....	31
Morfoloji etkisi	33
Çalışma sıcaklığı etkisi	34
Film kalınlığı etkisi.....	36
Katkılama ve yüzey modifikasyonu etkisi.....	36
Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi	38
Sputtering (Saçırma) tekniği.....	39
MATERYAL VE YÖNTEM	41
Altlıkların Kullanımı ve Temizlik Prosedürleri.....	41

Metal Oksit Filmlerin Saçtırma (Sputtering) Yöntemi ile Üretimi	42
Metal Oksit Filmlerin Isıl İşlem Prosedürleri	46
Metal Oksit Filmlerin Karakterizasyonu	47
Dokunarak taramalı profilometre analizleri.....	47
X-ışını kırınım (XRD) analizleri	48
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri	48
X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri	49
Mikro-Raman analizleri.....	49
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri.....	50
UV-Vis spektrofotometri analizler.....	50
Hall etkisi analizleri	52
Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Elektrotların Desenlenmesi	52
Metal Oksit Tabanlı Gaz Sensörlerinin Üretim Basamakları	54
Metal Oksit Esaslı Sensörlerin Gaz Ölçüm Analizleri	55
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	57
TiO ₂ İnce Filmlerin Biriktirme Hızı	57
TiO ₂ İnce Filmlerin XRD Analizleri	58
TiO ₂ İnce Filmlerin Mikro-Raman Analizleri	62
TiO ₂ İnce Filmlerin XPS Analizleri	66
TiO ₂ İnce Filmlerin FT-IR Analizleri.....	68
TiO ₂ İnce Filmlerin SEM Analizleri.....	70
TiO ₂ İnce Filmlerin UV-Vis Spektrofotometri Analizleri.....	72
TiO ₂ İnce Filmlerin Karakterizasyon Çalışmalarının Özeti	76
NiO İnce Filmlerin Biriktirme Hızı	77
NiO İnce Filmlerin XRD Analizleri	77
NiO İnce Filmlerin XPS Analizleri	80
NiO İnce Filmlerin SEM Analizleri	83
NiO İnce Filmlerin Mikro-Raman Analizleri	85
NiO İnce Filmlerin FT-IR Analizleri.....	87
NiO İnce Filmlerin UV-Vis Spektrofotometri Analizleri.....	88
NiO İnce Filmlerin Hall Etkisi Ölçümleri	91
NiO İnce Filmlerin Karakterizasyon Çalışmalarının Özeti	92
MgO İnce Filmlerin Biriktirme Hızı.....	93
MgO İnce Filmlerin XRD Analizleri.....	93
MgO İnce Filmlerin XPS Analizleri.....	95

MgO İnce Filmlerin FT-IR Analizleri	97
MgO İnce Filmlerin SEM Analizleri	99
MgO İnce Filmlerin Uv-Vis Spektrofotometri Analizleri	101
MgO Filmlerin Karakterizasyon Çalışmalarının Özeti.....	103
Metal Oksit Filmlerin Gaz Sensör Uygulamaları	104
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	115
Öneriler	117
KAYNAKLAR.....	118
ÖZGEÇMİŞ.....	131



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Nefes Biyobelirteçlerinin Karşılık Geldiği Bazı Hastalıklar.....	4
Tablo 2. Nanoyapılı Metal Oksit Yarı İletken Esaslı ve Hetero-Bağlantılı Sensörlerin Farklı Tür Gazlara Karşı Gaz Algılama Performansları.....	9
Tablo 3. Soy Metallerle Katkılanan MOY Sensörlerin Gaz Algılama Performansını Geliştirmeye Yönelik Güncel Raporların Özeti	12
Tablo 4. Bazı P-tipi ve N-tipi Yarı İletken Metal Oksitlerin Bileşik Adı ve Formülleri.....	19
Tablo 5. Temel Gaz Algılama Yöntemlerinin Bazı Avantaj ve Dezavantajları	25
Tablo 6. Metal Oksit Yarı İletken Sensörlerin İndirgeyici ve Oksitleyici Gazlara Karşı Tepkisi	29
Tablo 7. Saçtırma Yöntemi ile Film Biriktirmede Kullanılan Altlıkların Özellikleri	41
Tablo 8. Silikon ve Cam Altlıkların Temizlik Aşamaları ve Kullanılan Kimyasallar.....	42
Tablo 9. DC Saçtırma Yöntemiyle Üretilen TiO ₂ İnce Filmlerin Büyütme Parametreleri.....	44
Tablo 10. RF Saçtırma Yöntemiyle Üretilen NiO İnce Filmlerin Büyütme Parametreleri	45
Tablo 11. RF Saçtırma Yöntemiyle Üretilen MgO İnce Filmlerin Büyütme Parametreleri....	45
Tablo 12. RF Saçtırma Yöntemiyle Pd İnce Film Biriktirme Parametreleri	46
Tablo 13. TiO ₂ Filmlerin Isıl İşlem Parametreleri	46
Tablo 14. NiO Filmlerin Isıl İşlem Parametreleri.....	47
Tablo 15. MgO Filmlerin Isıl İşlem Parametreleri	47
Tablo 16. Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Altın Biriktirme Parametreleri.....	53
Tablo 17. TiO ₂ Filmlerin Birikme Hızına Çalışma Basıncı ve Oksijen Kısmi Basıncının Etkisi.....	57
Tablo 18. Sabit Ar/O ₂ (75/2,5 sccm) Seviyesinde ve Farklı Çalışma Basınçlarında Biriktirilen TiO ₂ Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	60
Tablo 19. TiO ₂ Filmlerin Karakterizasyon Çalışmaları Sonucu Elde Edilen Bazı Karakteristik Özellikleri	77
Tablo 20. Farklı Çalışma Basınçlarında Biriktirilen Tavlanmış NiO İnce Filmlerin Fiziksel Parametreleri.....	80
Tablo 21. İşlemsiz ve Tavlanmış NiO Filmlerin Optik Geçirgenliği ve Optik Bant Aralığı Değerleri	91
Tablo 22. NiO İnce Filmlerin Çalışma Basıncına Bağlı Değişen Elektriksel Özellikleri	92

Tablo 23. NiO Filmlerin Karakterizasyon Çalışmaları Sonucu Elde Edilen Bazı	
Karakteristik Özellikleri	93
Tablo 24. Farklı Çalışma Basınçlarında Büyütülen MgO Filmlerin Fiziksel Özellikleri.....	95
Tablo 25. MgO Filmlerin Karakterizasyon Çalışmaları Sonucu Elde Edilen Bazı	
Karakteristik Özellikleri	103
Tablo 26. Çeşitli Metal Oksit Esaslı Gaz Sensörlerinin Hidrojen Algılama Özellikleri	113



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Figora şirketine ait çeşitli gaz sensörleri.....	2
Şekil 2. Uçucu organik bileşikler vasıtasıyla hastalıkları tespit etmek için nanomateryal esaslı gaz analizlerini gösteren şematik resim a) seçici algılama yaklaşımı ve b) yapay zekâ algılama yaklaşımı.....	5
Şekil 3. Farklı gaz karışımlarında SnO ₂ /CuO sensörün H ₂ S gazına karşı seçiciliği	10
Şekil 4. Katıların elektrik iletkenliği esasına göre sınıflandırması	15
Şekil 5. Gaz sensörünün şematik yapısı ve test devresinin teorik diyagramı (V _H : ısıtma voltajı, V _S : devre voltajı ve R _L : yük direnci).....	16
Şekil 6. Yarı iletken esaslı gaz algılama malzemeleri.....	17
Şekil 7. Metal oksit esaslı bir gaz sensörün (a) şekli, (b) temel parçalarının şematik resmi, (c) çalışma prensibi ve d) blok diyagramı	23
Şekil 8. Kimyasal sensörlerin genel sınıflandırması	24
Şekil 9. Farklı nanomalzeme esaslı kimyasal sensörler a) tek katmanlı nanoparçacık (1D) esaslı, b) tek duvarlı karbon nanotüp (CNT) esaslı, c) iletken polimer esaslı, d) metal oksit film (MOS) esaslı, e) seçici kaplamalı kuvars mikro balans (QMB), f) kolorimetrik sensör ve g) yüzey akustik dalga sensörü (SAW)	26
Şekil 10. TiO ₂ esaslı gaz sensörlerin genel hidrojen algılama mekanizmasının iyonosorpsiyon modeli ile gösterimi.....	27
Şekil 11. N-tipi ve p-tipi metal oksit yarı iletken sensörlerin hedef gaza (indirgeyici gaz) maruz kaldığında sensör direncinin değişimini gösteren şematik diyagram	28
Şekil 12. Hedef gaza maruz kalan bir gaz sensörün akım–zaman değişim grafiği.....	30
Şekil 13. Parçacık boyutunun (d_m) bir fonksiyonu olarak SnO ₂ 'in 800 ppm H ₂ ve CO gazlarına karşı tepki grafiği	31
Şekil 14. Kristalit boyutunun yarı iletken metal oksit gaz sensörlerinin duyarlılığı üzerindeki etkisinin şematik modeli (a) $D \gg 2L$, b) $D \geq 2L$, c) $D < 2L$	32
Şekil 15. Morfolojilerine göre çeşitli metal oksit heteroyapı (HY) sınıfları	33
Şekil 16. Kompakt ve gözenekli katmanlar arasındaki farkı gösteren dirençli bir gaz sensöründeki algılayıcı yüzey elamanının yapısı.....	34
Şekil 17. Saf TiO ₂ ve W katkılı TiO ₂ NPs sensörün sıcaklığa bağlı bütan gazına tepkisi.....	35
Şekil 18. Pd katkılı WO ₃ sensörde yayılma etkisinin şematik gösterimi	36
Şekil 19. İnce film kaplama tekniklerinin sınıflandırması	38

Şekil 20. Saçtırma (Sputtering) yöntemi ile ince film biriktirme mekanizması.....	40
Şekil 21. Silikon altlık üzerinde oluşan kontaminasyonlar	41
Şekil 22. (a) Saçtırma (Sputter) sistemi, (b) vakum odası katı modeli, (c) saçtırma sisteminin şematik gösterimi, (d) film biriktirme esnasında oluşan plazma bölgesi	43
Şekil 23. Kalınlık ölçümlerinde kullanılan (a) profilometre cihazı ve (b) örnek numune	47
Şekil 24. XRD analiz cihazının resmi	48
Şekil 25. SEM görüntüleme cihazının resmi.....	48
Şekil 26. XPS cihazının resmi.....	49
Şekil 27. Mikro-Raman cihazının resmi.....	50
Şekil 28. FT-IR analiz cihazının resmi.....	50
Şekil 29. UV-VIS Spektrofotometre cihazının resmi.....	51
Şekil 30. (a) Termal buharlaştırma sistemi ve (b) çalışma mekanizmasının şematik gösterimi	53
Şekil 31. Metal oksit tabanlı sensörlerin üretim basamakları	54
Şekil 32. Metal oksit tabanlı gaz sensörlerinin algılayıcı yüzey tabakasını oluşturan ince film katmanları ve sensör konfigürasyonu.....	55
Şekil 33. Gaz ölçüm test düzeneğinin şematik resmi.....	56
Şekil 34. Gaz sensör test hücresi.....	56
Şekil 35. 200 °C’de silikon altlık üzerine farklı çalışma basıncı ve Ar/O ₂ gaz oranlarında biriktirilmiş ardından 700 °C’de hızlı termal işlemci ile tavllanmış TiO ₂ filmlerin XRD grafikleri	58
Şekil 36. 200 °C’de silikon altlık üzerine sabit Ar/O ₂ :75/2,5 sccm gaz oranında ve farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş ardından 700 °C’de hızlı tavllanmış TiO ₂ filmlerin X-Ray kırınimleri.....	60
Şekil 37. Farklı oksijen kısmi basınçlarda cam altlık üzerine biriktirilen ve ardından 400 °C’de hava ortamında 2 saat tavllanmış TiO ₂ filmlerin X-Ray kırınım desenleri	61
Şekil 38. % 2’lik oksijen kısmi basıncı ile silikon altlık üzerine biriktirilmiş, ardından Ar gazı ortamında hızlı termal işlemci ile farklı sıcaklıklarda tavllanmış TiO ₂ filmin XRD grafikleri	62
Şekil 39. %1 O ₂ kısmi basıncında biriktirilmiş ardından 400 °C’de tavllanmış TiO ₂ filmin Mikro-Raman spektrumu	63
Şekil 40. %2 O ₂ kısmi basıncında biriktirilmiş ardından 400 °C’de tavllanmış TiO ₂ filmin Mikro-Raman spektrumu.....	63

Şekil 41. %3 O ₂ kısmi basıncında biriktirilmiş işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış TiO ₂ filmin Mikro-Raman spektrumları.....	64
Şekil 42. Farklı oksijen kısmi basınçlarında cam altlık üzerine biriktirilmiş ve ardından 400 °C’de hava ortamında 2 saat tavlanmış TiO ₂ filmlerin Mikro-Raman spektrumları	65
Şekil 43. Farklı oksijen kısmi basınçlarında biriktirilmiş ve 400 °C’de tavlanmış TiO ₂ filmlerin a) genel XPS spektrumları, (b) C 1s spektrumları, (c) Ti 2p spektrumları ve (d) O 1s spektrumları	66
Şekil 44. Oksijen kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak TiO ₂ filmlerin Gaussian metodu ile fit edilmiş Ti 2p spin-yörünge bileşenlerine ait XPS spektrumları.....	67
Şekil 45. Oksijen kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak TiO ₂ filmlerin Gaussian metodu ile fit edilmiş O 1s spin-yörünge bileşenlerine ait XPS spektrumları.....	68
Şekil 46. #T6 parametresi ile cam altlık üzerine biriktirilmiş TiO ₂ filmlerin işlemsiz ve tavlanmış koşullardaki FT–IR spektrumları	69
Şekil 47. Farklı oksijen kısmi basınçlarında cam altlık üzerine biriktirilmiş ardından 400 °C’de tavlanmış TiO ₂ filmlerin FT–IR spektrumları.	69
Şekil 48. %5 oksijen kısmi basıncı ile silikon altlık üzerine biriktirilmiş ardından 700 °C’de Ar ortamında tavlanmış TiO ₂ filmlerin FT-IR spektrumları.....	70
Şekil 49. Farklı oksijen kısmi basınçlarında biriktirilmiş TiO ₂ filmlerin (a-e) işlemsiz, (f-i) 400°C’de 2 saat hava ortamında tavlanmış ve (j-n) 700 °C’de 150 saniye koruyucu Ar gazı ortamında hızlı termal işlemci (HTT) ile tavlanmış örneklerinin SEM görüntüsü.....	71
Şekil 50. #T1 parametresi ile kaplanmış rutil-TiO ₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik (a) soğurum ve (b) geçirim spektrumları	72
Şekil 51. #T1 parametresi ile kaplanmış rutil-TiO ₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik bant aralığı enerjileri	73
Şekil 52. #T2 parametresi ile kaplanmış anataz&rutil-TiO ₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik (a) soğurum ve (b) geçirim spektrumları	73
Şekil 53. #T2 parametresi ile kaplanmış rutil-TiO ₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik bant aralığı enerjileri	74
Şekil 54. #T6 parametresi ile kaplanmış anataz -TiO ₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik (a) soğurum ve (b) geçirim spektrumları	74
Şekil 55. #T6 parametresi ile kaplanmış anataz-TiO ₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik bant aralığı enerjileri	75

Şekil 56. Oksijen kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak TiO ₂ filmlerin optik (a) soğurum ve (c) geçirim spektrumları	75
Şekil 57. Oksijen kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak TiO ₂ filmlerin optik bant aralığı enerjileri	76
Şekil 58. (a) Farklı çalışma basıncında biriktirilmiş ardından tavllanmış NiO filmlerin XRD grafikleri, (b) 15 mTorr çalışma basıncında biriktirilen işlemsiz ve tavllanmış NiO filmin XRD grafikleri.....	78
Şekil 59. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilen NiO filmlerin (111) kristalografik oryantasyonuna göre (a) kristalit boyutu ve FWHM değişim grafiği, (b) mikro gerinimi (ϵ) ve dislokasyon yoğunluğu (δ) değişim grafiği	80
Şekil 60. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş ve 400 °C’de tavllanmış NiO filmlerin a) genel XPS spektrumları, (b) C 1s spektrumları, (c) Ni 2p spektrumları ve (d) O 1s spektrumları.....	81
Şekil 61. #N1 parametresi ile 5 mTorr basınçta biriktirilen NiO filmin Gaussian eğri uydurma metodu ile analiz edilmiş Ni 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu ...	82
Şekil 62. #N1 parametresi ile 5 mTorr basınçta biriktirilen NiO filmin Gaussian eğri uydurma metodu ile analiz edilmiş O 1s’in yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu.	83
Şekil 63. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş NiO filmlerin işlemsiz ve tavllanmış koşullardaki SEM görüntüleri (a,b) 5 mTorr, (c,d) 10 mTorr, (e,f) 15 mTorr, (g,h) 20 mTorr.....	84
Şekil 64. 5mTorr çalışma basıncında biriktirilmiş NiO filmin işlemsiz ve farklı tavlama sıcaklıklarındaki SEM görüntüleri (a) işlemsiz, (b) 400 °C, (c) 600 °C.....	85
Şekil 65. NiO filmlerin Raman spektrumları, (a) işlenmemiş ve (b) 400 °C’de 2 saat hava ortamında tavllanmış	86
Şekil 66. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilen NiO filmlerin FT–IR spektrumları	87
Şekil 67. #N1 parametresi ile 5 mTorr çalışma basıncında biriktirilen NiO filmin işlemsiz ve tavllanmış koşullardaki FT–IR spektrumları	88
Şekil 68. NiO ince filmlerin UV-vis geçirgenlik spektrumları (a) işlemsiz ve (b) 400 °C’de 2 saat tavllanmış	89
Şekil 69. Farklı çalışma basıncında biriktirilmiş NiO ince filmlerin Tauc grafiği (a) işlemsiz, (b) 400 °C’de 2 saat tavllanmış	90
Şekil 70. Çalışma basıncının bir fonksiyonu olarak NiO filmlerin öz direnç, taşıyıcı konsantrasyonu ve hall mobilitesi değişim grafiği	92
Şekil 71. 5 mTorr çalışma basıncında biriktirilen MgO ince filmin işlemsiz ve tavllanmış örneklerinin XRD desenleri	94

Şekil 72. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş ve 400 °C’de 2 saat tavllanmış MgO ince filmlerin XRD desenleri.....	94
Şekil 73. Farklı çalışma basınçlarda biriktirilmiş ve 400 °C’de tavllanmış MgO filmlerin a) genel XPS spektrumları, (b) C 1s spektrumları, (c) Mg 2p spektrumları ve (d) O 1s spektrumları.....	96
Şekil 74. #M2 parametresi ile oksijensiz biriktirilmiş MgO filmin (a) Mp 2p ve (b) O 1s spektrumları, #M2 parametresi ile oksijenli biriktirilmiş filmin (c) Mp 2p ve (d) O 1s spektrumları	97
Şekil 75. Farklı çalışma basınçlarında cam altlık üzerine biriktirilmiş ve ardından tavllanmış MgO filmlerin FT–IR spektrumları	98
Şekil 76. #M2 parametresi ile 7,5 mTorr çalışma basıncında silikon altlık üzerine biriktirilen MgO filmin işlemsiz ve tavllanmış koşullardaki FT–IR spektrumları...	98
Şekil 77. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş MgO filmlerin işlemsiz ve tavllanmış koşullardaki SEM görüntüleri (a,b) 5 mTorr, (c,d) 7,5 mTorr, (e,f) 10 mTorr.....	100
Şekil 78. 7,5 mTorr çalışma basıncında #M2 parametresi ile (a) oksijensiz ve (b) oksijenli biriktirilen filmlerin 600 °C’de tavlama sonrası SEM görüntüleri.....	101
Şekil 79. Farklı çalışma basınçlarında cam altlık üzerinde biriktirilmiş ve ardından tavllanmış MgO filmlerin soğurum spektrumları	101
Şekil 80. Farklı çalışma basınçlarında cam altlık üzerinde biriktirilmiş ve ardından tavllanmış MgO filmlerin geçirgenlik spektrumları	102
Şekil 81. Çalışma basıncının bir fonksiyonu olarak tavllanmış MgO filmlerin bant aralığı enerjisi.....	103
Şekil 82. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş NiO filmlerden elde edilen gaz sensörlerinin akım-zaman grafiği	104
Şekil 83. Farklı altlıklar üzerine biriktirilen NiO filmlerden elde edilen gaz sensörlerinin akım-zaman grafiği	105
Şekil 84. Farklı oksijen seviyelerinde biriktirilmiş NiO filmlere ikincil MgO film katmanının sensör performansına etkisini gösteren akım-zaman değişim grafikleri.....	106
Şekil 85. (a) NiO tabanlı sensörlerde ikincil MgO film katmanının ve Pd katkısının etkisini gösteren akım-zaman grafiği, (b) test edilen sensörlerin yapısal şematik resmi ..	107
Şekil 86. (a) NiO tabanlı sensörlerde ikincil TiO ₂ film katmanının, Pd katkısının ve tavlama işleminin etkisini gösteren akım-zaman grafiği, (b) test edilen sensörlerin yapısal şematik resmi	108

Şekil 87. (a) NiO tabanlı sensörlerde ikincil TiO ₂ film katmanının, Pd katkısının ve tavlama işleminin sensör duyarlılığı üzerindeki etkisini gösteren grafik, (b) test edilen sensörlerin yapısal şematik resimleri	108
Şekil 88. (a) Üç katmanlı TiO ₂ /NiO/MgO esaslı sensörün akım-zaman grafiği, (b) test edilen sensörün yapısal şematik resmi	109
Şekil 89. (a) Üç katmanlı NiO/TiO ₂ /MgO esaslı sensörün akım-zaman grafiği, (b) test edilen sensörün yapısal şematik resmi	109
Şekil 90. Farklı oksijen kısmi basınçlarında biriktirilen TiO ₂ filmler ile üretilen sensörlerin zamana karşı akım değişim grafiği	110
Şekil 91. Farklı oksijen kısmi basınçlarında biriktirilen TiO ₂ filmlerden üretilen sensörlerin H ₂ gazına karşı duyarlılık davranışı	111
Şekil 92. 300 °C sıcaklıkta farklı seviyelerindeki H ₂ gazına karşı Pd/NiO/TiO ₂ /Kuartz sensörün akım değişim grafiği	112
Şekil 93. 300 °C sıcaklıkta farklı seviyelerindeki H ₂ gazına karşı Pd/NiO/TiO ₂ /Kuartz sensörün duyarlılık davranışı	112

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

Kısaltmalar

CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DC	: Doğru akım
DI	: Deiyonize
EPA	: Çevre koruma ajansı (Environmental Protection Agency)
EU-OSHA	: Avrupa iş sağlığı ve güvenliği ajansı (European Agency for Safety & Health at Work)
FET	: Alan etkili transistör (Field Effect Transistor)
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier-transform infrared spectroscopy)
FTO	: Flor katkılı kalay oksit (Fluorine-doped Tin Oxide)
GMO	: Geçiş metali oksitleri
LED	: Işık yayan diyotlar (Light Emitting Diodes)
MOY	: Metal oksit yarı iletken
NIOSH	: Ulusal mesleki güvenlik ve sağlık enstitüsü
PAni-	: Polianilin
PVD	: Fiziksel Buhar biriktirme (Physical Vapor Deposition)
RF	: Radyo frekansı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Sccm	: Dakikada standart santimetreküp (Standard cubic centimetres per minute)
TMO	: Geçiş metali oksitleri
UOB/VOC	: Uçucu organik bileşikler (Volatile Organic Compounds)
UV	: Ultraviyole
WHO	: Dünya sağlık örgütü (World Health Organization)
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	: X Işını Difraktometresi (X-Ray diffraction)

Simgeler

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
μm	: Mikrometre
λ	: Dalga boyu
Ω	: Ohm
2θ	: 2 teta (Derece)
δ	: Dislokasyon yoğunluğu
α	: Soğurum katsayısı
A	: Soğurma (Absorption)
Ar	: Argon
CdO	: Kadmiyum oksit
Cm	: Santimetre
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbondioksit
Cr ₂ O ₃	: Krom (II) oksit
Cu	: Bakır
CuO	: Bakır oksit
D	: Kristalite boyutu
e ⁻	: Elektron
E _g	: Optik bant aralığı enerjisi
Fe	: Demir
H ₂	: Hidrojen gazı
hkl	: Miller indisi
h ν	: Foton enerjisi
I ₀	: Gelen Işığın Şiddeti
L	: Debye length
MoO ₃	: Molibden Oksit
NiO	: Nikel oksit
Pd	: Paladyum
Sb	: Antimon
SnO ₂	: Kalay oksit
T	: Geçirgenlik (Transmittance)
TiO ₂	: Titanyum dioksit
ZnO	: Çinko oksit
WO ₃	: Tungusten trioksit

GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler, artan bilgi birikimi ve ileri üretim yöntemleri sensörlerin günlük hayatımızdaki kullanım alanlarını hızla genişletmektedir. Özellikle nanoteknoloji alanındaki gelişmeler mevcut sensörlerin performansını önemli ölçüde artırmanın yanı sıra çeşitliliğine de büyük katkı sunmuştur. Sensörlerin endüstriyel ve günlük hayattaki temel kullanım amacı insanlığa önemli ölçüde güç, enerji ve zaman tasarrufu sağlamak, yaşam konforunu artırmak ve hayatı kolaylaştırmak olarak özetlenebilir. Son yıllarda geniş kullanım alanıyla bilim dünyasında dikkatleri üzerine çeken gaz sensörleride bunlardan biridir. Günümüzde gaz sensörleri hava kalitesinin izlenmesi, endüstrilerde kaçak tespiti, zehirli gaz emisyonların ölçümü, gıda endüstrisinde bozulma takibi ve nefes analizleri ile çeşitli hastalıkların teşhisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu nedenle ciddi kazalara, sağlık sorunlarına vb. tehlikelere neden olabilecek zararlı, patlayıcı gazların ve uçucu organik bileşiklerin tespit ve takibinde kullanılabilecek gaz sensörlerin geliştirilmesi için bilim dünyasında büyük çaba sarf edilmektedir.

Endüstriyel gelişmeler ve hızlı sanayileşme ülkelerin sosyal ve ekonomik gelişimine büyük katkıda bulunmasına rağmen kontrolsüz büyümeler eko-döngüyü olumsuz yönde etkileyerek çevresel kirliliği de yanında getirmiştir. Hava, su, toprak, flora-fauna ve insan çevrenin temel bileşenlerini oluşturduğunu düşünecek olursak, çevresel kirlilik insan sağlığını doğrudan ve dolaylı olarak etkileyecektir. Dünya Hava Kalitesi Raporuna göre (The World Air Quality Report, 2021) göre gelişmekte olan ülkelerin çoğunda, kirlilik seviyesi izin verilen en yüksek seviyeyi dahi aştığını göstermiştir (Anonymous 2022a). Bu tür araştırmalar gelecekteki hava ve su kirliliğinin insan yaşamında ağır bir yük oluşturacağını ileri sürmektedir. Hava kirliliğini izleme ihtiyacı kabul edilmiş bir olgu olsa da, çoğu ülkede hava kirliliği izleme henüz mevcut değildir. Burada izleme, havada havayı kirletebilecek gazların varlığının belirlenmesini ifade eder. Sonuç olarak, artan uçucu organik bileşiklerin (UOB) emisyonları ve bunların hava kalitesi üzerindeki etkileri artık büyük bir çevresel sorun olarak kabul edilmektedir. Ulusal Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü (NIOSH), Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Avrupa İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı (EU-OSHA) gibi büyük çevre güvenliği kurumları, düşük (ppb alt) konsantrasyonlarda dahi insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri bulunan UOB'lerin potansiyel tehlikeleri ile ilgili olarak çeşitli kılavuzlar oluşturmuşlardır (Anonymous, 2022b-d). Bazı gazların ve uçucu organik bileşiklerin doğaları gereği son derece toksik veya kanserojen olduğu bilinmektedir (Mirzaei *et al.* 2016). Bu tür gazların hem insan sağlığı hem

de doğal ekosistem üzerinde kısa ve uzun vadeli olumsuz etkileri olacağından, insan refahı ve sağlığı için izlenmesi hayati önem taşımaktadır. Ancak toksik gazlar ve uçucu organik bileşikler gibi antropojenik kirleticileri belirlemek ve emisyon seviyelerini ölçmek oldukça güçtür. Bu nedenle gelişmiş algılama kabiliyetleri olan yeni nesil gaz sensörlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Gaz ölçümlerinde uzun zaman Gaz Kromatografi-Kütle Spektroskopisi (GS-MS) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) yöntemi gibi oldukça hassas analitik teknikler kullanılmıştır (Miekisch *et al.* 2004). Ancak bu tekniklerin yüksek maliyet, düşük verim, yüksek güç talebi, taşınabilir olmama ve yüksek vasıflı operatörler gereksimi gibi bazı dezavantajları vardır. Son yirmi yılda, sensör tabanlı akıllı gaz analizatörleri hava kalitesi izleme, gıda işleme, toksik/yanıcı ve patlayıcı gazların tespiti, enerji verimliliğinin ayarlanması, çeşitli hastalıkların teşhisi, sağlık ve güvenlikle ilgili uygulama alanlarında kedisine daha fazla kullanım alanı bulmuşlardır (Nikolic *et al.* 2020). Bu nedenle farkı kullanım alanlarına uyum sağlayacak ve zorlu çevresel etmenlere karşı dayanıklı gaz sönörleri geliştirmek ve minyatürleştirmek için yoğun caba sarf edilmiştir (Saruhan *et al.* 2021). Şekil 1’de Figora şirketine ait çeşitli gazların tespitinde kullanılan yeni nesil gaz sensörleri için örnek bir resim verilmiştir.



Şekil 1. Figora şirketine ait çeşitli gaz sensörleri (Anonymous 2022e)

Gaz sensörleri endüstriyel üretim, otomotiv ve uzay sanayinde toksik gazların tespiti/takibi, iç ve dış ortam hava kalitesinin belirlenmesi, tarımsal hava kirleticilerin belirlenmesi ve takibi gibi uygulamalarda aktif olarak kullanılmaktadır (Nikolic *et al.* 2020). Son zamanlarda ise nefes analizleriyle, hastalıkların erken teşhis ve takibinde önemli bir yere sahip olan gaz sensörleri bilim dünyasında oldukça rağbet gören bir alan haline gelmiştir (Chen *et al.* 2021; Vasilescu *et al.* 2021). Tanı yöntemlerindeki ve izleme teknolojilerindeki gelişmeler klinik teşhis için kan ve idrar analizine odaklanmıştır. Ancak analitik tekniklerdeki çağdaş teknolojik ilerleme, solunan nefes, idrar, kan, serum, balgam ve dışkı gibi klinik örneklerden yayılan uçucu organik bileşiklerin (UOB) ölçülmesine imkân sağlar (Sola Martinez *et al.* 2021).

Klinik tanı veya tedavi süreci izleme için nefes analizi, ağızdan verilen nefeste bulunan endojen uçucu bileşiklerin (hastalıkların potansiyel belirteçleri olan ve sistemik dolaşımdaki seviyeleri yansıtan) tanımlanmasını kapsamaktadır. Ancak UOB varlığını tanımlamaya dayanan bu tür teknikler henüz klinik uygulamada yaygın olarak kullanılmamaktadır.

İlk olarak 1970'lerin başında Pauling tarafından insan nefesinde 200'ü aşkın nefes bileşeni görüldüğü ifade edilerek, modern gaz analizi açıklanmıştır (Pauling *et al.* 1971). Solunan nefes büyük ölçüde azot (su buharı dahil edilirse hacimce % 74'ten az; veya % 79'u), oksijen (nefes verildiğinde % 21'den yaklaşık % 15'e düşer), karbon dioksit (~ % 5), argon (~% 1) ve su buharı (~ % 6) bulunmaktadır. Nefeste bu büyük gazlar ile birlikte, milyonda (ppm), milyarda (ppb) ve hatta trilyonda bir (ppt) cinsinden çeşitli seviyelerde ölçülen endojen gazları da (NO, H₂S, CO, H₂ NH₃) içeren birçok uçucu metabolit vardır (Phillips *et al.* 1999).

İnsan vücudundaki UOB'ın varlığı gıda alımı, çevresel kirlilik maddelerine maruz kalma, ilaç kullanımı ve vücudun birtakım hastalıklara maruz kalması gibi nedenlerden kaynaklanabilir (Righettoni *et al.* 2015). Solunum veya sindirim sistemini oluşturan organlar tarafından üretilen UOB'ler, vücutta kan yoluyla dolaşır ve daha sonra alveolar vasıtasıyla nefese geçerler. Bu gazların varlığına dışarı verilen nefeste ppm, ppb veya daha düşük konsantrasyonlarda rastlanabilir (Wang *et al.* 2014). Nefes analizleri sayesinde sağlıklı ve hastalıklı vakalar arasında bir ayrım yapılabilir. Nitekim bu tür invaziv olmayan teknikler çeşitli hastalıkları ağrısız bir şekilde tespit etme, takip etme ve tanı koyma potansiyeli sağlar (Chang *et al.* 2018; Das and Pal 2020).

Diskin *et al.* (2003) yaptığı çalışmada 30 günlük bir süre zarfında beş sağlıklı deneğin nefesindeki yaygın nefes metabolitlerinden olan amonyak, aseton, izopren, etanol ve asetaldehit konsantrasyonlarının ölçülmesi için bir çalışma yürütmüşlerdir. Mevcut gazlar için anlamlı dağılımlar elde etmiş ve ortalama gaz konsantrasyonları hesaplamışlardır. Turner *et al.* (2006) benzer bir çalışma ile nefeste büyük oranda amonyak (833 ppb), ardından daha düşük seviyede aseton (477 ppb), metanol (461 ppb), etanol (112 ppb), izopren (106 ppb), propanol (18 ppb) ve asetaldehid (22 ppb) gazların bulunduğunu bildirdiler. Bu tür ön çalışmalar ilerleyen süreçte çeşitli hastalıklara işaret eden nefes biyobelirteçlerinin tanımlanmasına öncülük etmiştir. Tablo 1'de farklı hastalıklara karşılık gelen biyobelirteçlerin bir kısmı verilmiştir.

Tablo 1. Nefes Biyobelirteçlerinin Karşılık Geldiği Bazı Hastalıklar (Bayraklı, 2017)

Nefes bileşeni (gaz)	Konsantrasyon	İlişkili Hastalık
Aseton (C_3H_6O)	ppm	Diyabet
Asetaldehit (CH_3CHO)	ppb	Akut solunum sıkıntısı sendromu
Amonyak (NH_3)	ppm	Böbrek hastalıkları
Bütanol (C_4H_9OH)	ppt	Helikobakter pilori
Karbon dioksit (CO_2)	%	Epilepsi
Karbon disülfür (CS_2)	ppb	Akciğer kanser
Karbon monoksit (CO)	ppm	Helikobakter pilori
Etan (C_2H_6)	ppb	Koroner ve arter hastalığı
Etanol(C_2H_5OH)	ppb	Kistik fibroz
Etilen (C_2H_4)	ppb	Astım
Formaldehit (CH_2O)	ppm	Solunum yolu enfeksiyonları
Hidrojen sülfür (H_2S)	ppm	Skleroderma
Metan (CH_4)	ppm	Astım
Metanol (CH_3OH)	ppb	Kolorektal kanser
Nitrik oksit (NO)	ppb	Şizofreni
Hidrojen (H_2)	ppb	Böbrek yetmezliği
		Akciğer Kanseri
		Alzheimer
		Kolonik fermantasyon
		Sirotik karaciğer
		Akciğer kanseri
		Uyku abnesi
		Astım
		Hava yolu iltihabı
		Akciğer iltihabı
		Huzursuz bağırsak sendromu
		Gastrointestinal (GI) bozuklukların

Ancak nefes bileşenlerini tek bir sensör ile analiz etmek mümkün değildir. Bu tür uygulamalar hedef gazlara karşı bariz seçiciliğe sahip farklı algılama malzemelerinden oluşan bir dizi sensör ile sağlanabilir (Vajhadin *et al.* 2021; Kaloumenou *et al.* 2022). Sensörden alınan veriler bir yapay zekâ yardımıyla uygun algoritmalar kullanılarak analiz edilir. Kesin sonuçların alınabileceği bu tür komplike cihazlar elektronik burun olarak adlandırılır. Biyobelirteçler vasıtasıyla hastalıkları tespit etmek için uygulanan nefes analizi yöntemini ve nanomateryal esaslı gaz sensör dizininden oluşan elektronik burun yapısını temsil eden şematik resim Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Uçucu organik bileşikler vasıtasıyla hastalıkları tespit etmek için nanomateryal esaslı gaz analizlerini gösteren şematik resim a) seçici algılama yaklaşımı ve b) yapay zekâ algılama yaklaşımı (Vishinkin and Haick, 2015)

Gaz sensörlerinde performans dört temel kavram (4S kuralı) ile belirlenir (Kim *et al.* 2013). Bunlar; duyarlılık (sensivity), seçicilik (selectivity), kararlılık (stability), tepki ve toparlanma hızıdır (speed of response and recovery). Ancak duyarlılık ve seçicilik halen en temel sorunları oluşturmaktadır. Bu nedenle, bilim dünyası yüksek hassasiyet ve iyi seçiciliğe sahip sensörlerin geliştirilebilmesi için algılayıcı yüzey tabakasına yönelik çalışmalara yoğunlaşmıştır. Algılayıcı yüzey tabakasının malzemesi, morfolojisi, kristal yapısı gibi yapısal özellikler sensör performansını doğrudan etkilediğinden halen en güncel araştırma konusudur. Gaz sensörlerinde algılayıcı yüzey malzemesi olarak yarı iletken metal oksitler, iletken polimerler veya bunların uygun kombinasyonları kullanılmaktadır (Nikolic *et al.* 2020). Morfolajik olarak tek boyutlu ve iki boyutlu malzemeler, karbon nanotüpler ve farklı nanoformlar denenerek, kristalografik olarak ise tek kristalli ve çok kristalli yapılar elde edilerek çeşitli algılayıcı yüzey tabakaları oluşturulmuştur (Zappa *et al.* 2018). Algılama malzemesinin, gaz moleküllerini adsorbe edebilecek geniş bir yüzey alanına, gaz molekülleriyle etkileşimin sağlanabileceği uygun aktif bölgelere ve yerel değişimleri etkili bir sinyale dönüştürebilecek fiziksel ve elektriksel özelliklere sahip olması gerekir. Ayrıca, algılama malzemesinin kolay işlenebilir ve iyi mekanik özelliklere sahip olması beklenir. Mevcut araştırmalar, hibrit sensörler olarak işlev görebilen daha yenilikçi ve çeşitlendirilmiş nanoyapılı malzemelerin sentezine odaklanmaktadır. Çeşitli hedef gazları tespit etmek için mevcut muhtelif malzemeler arasından yarı iletken metal oksitler, geniş yüzey alanı, mükemmel algılama kabiliyetleri, iyi fiziksel ve kimyasal özellikleri, kolay sentez imkânları, yüksek kararlılıkları ve düşük maliyetleri vb. nedenlerden dolayı en çok tercih edilen malzeme gruplarıdır (Dey *et al.* 2018; Ji *et al.* 2019). Günümüzde kullanılan gaz sensörlerin algılayıcı yüzey malzemesi, genellikle geçiş metallerinin oksit formlarından oluşan yarı iletken metal oksitlerdir.

Çekici bir malzeme sınıfı olan oksitler yalıtkandan yarı iletken davranışa, yüksek dielektrik sabitine, geniş bant aralığına ve olağanüstü optik performanslara ve ilginç elektriksel özelliklere sahiptirler (Saruhan *et al.* 2021). Metal oksitler, ayarlanabilir elektriksel özellikleri, küçültülebilir tane boyutu, farklı yüzey morfolojileri ve iyi yapısal kararlılıkları nedeniyle gaz algılama uygulamalarda kullanılan kemoreseptör malzeme grubudur (Korotcenkov and Cho 2017). Nitekim algılayıcı malzemenin elektriksel özellikleri, elektron transferine ve yüzey ile adsorbe edilmiş gaz molekülleri arasında meydana gelen etkileşimlere dayalı olarak analiz edilir. Tepki, esasen adsorbe edilen oksijen ve analit türleri arasında gerçekleşen kimyasal etkileşimden kaynaklanmaktadır.

Kimyasal sensörler, kimyasal bileşiklerin varlığını ölçülebilir bir sinyalle (büyüklük konsantrasyonu ile orantılı) ilişkilendiren cihazlardır. Tespit edilecek sinyal direnç, iletkenlik, kapasitans, voltaj, yüzey akustik dalga, manyetik ve optik ölçütler olabilir. Bunlar arasında, ucuz ve güvenilir entegrasyon yetenekleri sayesinde kondüktometrik esaslı sensörler en çok çalışılan tür olmaya devam etmektedir (Korotcenkov and Cho 2017). Buna rağmen, gaz sensörlerinde düşük seçicilik ve hassasiyet, yüksek tepki/toparlanma süresi ve yüksek çalışma sıcaklık gibi üstesinden gelinmesi gereken birkaç zorlu nokta vardır. Ancak metal oksit esaslı gaz sensörlerin sensör performansları çeşitli dopantlar kullanılarak, yüzey modifikasyon işlemi uygulanarak, yapıda farklı kusur seviyeleri oluşturularak ve çalışma sıcaklığı değiştirilerek iyileştirilebilir. Nitekim gaz sensörlerinin duyarlılığı, algılayıcı yüzeyin gaz moleküllerini adsorbe etme yeteneğine, morfolojisine, etkileşim için aktif bölgelerin miktarına ve gaz algılama malzemesinin yüzeyindeki yüklerin dağılımına bağlıdır (Korotcenkov 2008; Sun *et al.* 2012).

Metal oksit sensörlerinin performansını artırmak için en etkili yaklaşımlardan biri, algılama katmanındaki parçacık boyutunun nano ölçeğe indirgenmesidir (Miller *et al.* 2014) Parçacık boyutu küçüldükçe, daha yüksek bir spesifik yüzey alanı elde edilir. Bu gaz adsorpsiyonu için faydalı olan çok sayıda aktif bölgenin oluşmasına ve sonuç olarak daha yüksek sensör hassasiyetine neden olur. Ayrıca, algılama malzemesinin parçacık boyutu, "uzay-yük tabakası" olarak bilinen karakteristik bir parametrenin kalınlığının iki katına yakın veya iki katından az olduğunda, gaz molekülleri ile yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan küçük yük değişimleri, sensörde büyük tepkisel değişikliklere neden olur. Bu durum iletkenlikte ve buna bağlı olarak sensör duyarlılığında dikkate değer bir artışa neden olur (Sun *et al.* 2012). Bu nedenle, gaz sensörlerinin üretiminde nano boyutta malzemelerin kullanılması, cihazların genel boyutunun küçültülmesine olanak tanır. Ayrıca sensörleri çalışma sıcaklığında tutmak için gereken güç ve enerjide tasarruf sağlar.

Lu *et al.* (2000) farklı partikül boyutlarından (2 ila 300 nm) oluşan kalay oksit filmin gaz sensör özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Partikül boyutunun küçültülmesiyle duyarlılığın arttığını bulmuşlardır. Hızlı yanıt ve geri kazanım süresi için 8-10 nm'lik partikül boyutu, uzun vadeli kararlılık için 20 nm'den küçük partikül boyutu önermişlerdir. Ayrıca, 2-10 nm arasında partikül boyutuna sahip sensörlerin H_2 , C_2H_5OH , C_4H_{10} ile karşılaştırıldığında CO'ye karşı daha iyi seçiciliğe sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Ansari *et al.* (2002), sol-jel yöntemi ile MoO_3 katkılı SnO_2 nanoparçacıklı bir gaz sensörü üretmişlerdir. 12–80 nm aralığında değişen tane boyutunun SnO_2 'in gazı algılaması performansına etkisini araştırdılar. Artan tane boyutu ile sensörün 1000 ppm CO ve H_2 'ye karşı gaz hassasiyetini azaldığını bildirmişlerdir (Ansari *et al.* 2002). Pinna *et al.* (2004), 20 nm boyutunda küp şeklindeki In_2O_3 nanoparçacıklar sayesinde 523 K'de NO_2 gazına karşı oldukça düşük algılama limiti (1 ppm) gösteren bir gaz sensörü üretmişlerdir.

Metal oksit yarı iletkenleri (MOY) katkılanma/doping işlemi, saf haldeki MOY malzemelerin düşük gaz algılama performanslarını (duyarlılık seçicilik, çalışma sıcaklığı, tepki ve toparlanma süresi) iyileştirmek için kolay ve etkili bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır (Dey 2018). Dopantların mevcudiyeti, yeni alıcı veya verici durumların oluşmasına, yığın veya yüzey fermi seviyesinin değişmesine, bant aralıklarının değişmesine, MOY'lerin orijinal kristal parametrelerinin ve/veya kusur seviyelerinin değişmesine neden olabilir. Tong *et al.* (2019), tek aşamalı anotlama yöntemiyle sentezlenen TiNT filmin H_2S gazına karşı algılama özelliklerini geliştirmek için metal iyon katkılama yöntemi kullanmışlardır. Yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) göre, katkısız ve Co katkılı TiNT filmin bant aralığını hesaplamış, Co katkısının neden olduğu safsızlığın iletim bandı ile valans bant arasındaki bant aralığını düşürdüğünü ve bu durumun katkısız TiNT filmin gaz algılama özelliğini etkili bir şekilde (7,6 kat) artırdığını rapor etmişlerdir.

Bugüne kadar, gelişmiş gaz algılama özelliklerine sahip sensörler elde etmek için metal oksit malzemelere birçok metal katkı maddesi (Al, Cr, Nb, Co, Zr, Mn, Ni, Cu, Ta, W ve Fe) ilave edilmiştir. (Saruhan *et al.* 2021). Bu metal dopantların eklenmesi, MOY'lerin boyutunu, gözenekliliğini ve spesifik yüzey alanını etkilediğinden gaz moleküllerinin adsorpsiyon bölgelerini ve difüzyon yollarını değiştirir. Burada amaç, algılayıcı yüzey malzemesinin yüzey potansiyelini, kimyasal aktivitesini, yük taşıyıcı konsantrasyonunu, adsorbe edilen oksijen iyonlarının miktarını ve bant aralığını değiştirerek sensörün algılama kabiliyetini artırmaktır.

Bao *et al.* (2019), oldukça hassas bir H_2 gaz sensörü elde etmek için tek adımlı hidrotermal yöntemle Nb katkılı rutil/anataz TiO_2 heterofaz birleşimli ince filmler sentezlemişlerdir. Nb ile dekore edilmiş nanoçubuk formdaki filmleri 1 ila 12,000 ppm H_2 gaz

konsantrasyonunda teste tabi tutmuşlardır. Nb katkılı TiO₂ sensörün 1 ppm seviyesindeki H₂ gazına duyarlılığını %22,5 olarak 8,000 ppm seviyesindeki H₂ gazına duyarlılığını ise %98,9 olarak kaydetmişlerdir.

Lontio Fomekong *et al.* (2019) gaz sensörün algılayıcı yüzey malzemesi için Co-katkılı TiO₂ filmi sentezlemişlerdir. Co katkı miktarının sensör özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Sentezleme aşamasında %1 mol Co'dan daha düşük doping seviyesinde ana fazın anataz ve %1 mol'den daha yüksek doping seviyesinde ise rutil fazın oluştuğunu bildirmişlerdir. Co-katkı konsantrasyonunun filmin faz yapısını ve iletim karakteristiğini değiştirdiğini ve buna bağlı olarak farklı algılama özellikleri sergilediğini rapor etmişlerdir. Şöyle ki, daha düşük Co-katkılı TiO₂ esaslı sensörlerin, katkısız TiO₂'ye benzer, n-tipi davranış sergileyerek H₂ gazına karşı oldukça seçici davrandığını, yüksek Co-konsantrasyonu ile katkılı olanların, p-tipi davranış sergileyerek ve NO₂'ye karşı daha seçici davrandığını bildirmişlerdir.

Fomekong *et al.* (2020), oksalat destekli eşzamnalı çökeltme yöntemiyle Ni katkılı TiO₂ nanoparçacıklar sentezlemiş ve Ni katkı maddesinin gaz algılama özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Ni katkısının anataz ve rutil fazlar arasındaki oranı değiştirdiğini ve bunun hidrojen algılama özellikleri üzerinde etkili olduğu göstermişlerdir. En iyi H₂ sensör yanıt oranı ($D_R/R_0 = \%72$) ve seçicilikle, neredeyse eşit miktarlarda anataz ve rutil yapıya sahip %0,5 Ni katkılı TiO₂'den elde edilmişlerdir. Algılama performansındaki bu önemli gelişme, yüzeyde adsorbe olan oksijen miktarını ve algılama malzemesinin iletkenliğini etkileyen anataz ve rutil arasındaki çok sayıda n-n eklemelerinin oluşumuna atfedilmişlerdir.

Kasapoğlu *et al.* (2021) sprey piroliz yöntemiyle büyüttükleri ZnO nanoçubukları Sb ile katkılایarak bir gaz sensörü üretmişlerdir. 250 °C'de 10 ppm hidrojen gazı seviyesinde ağırlıkça %5,0 Sb katkılı ZnO sensörün, katkısız ZnO sensörlere göre yaklaşık 23 kat daha fazla tepki gösterdiğini rapor etmişlerdir.

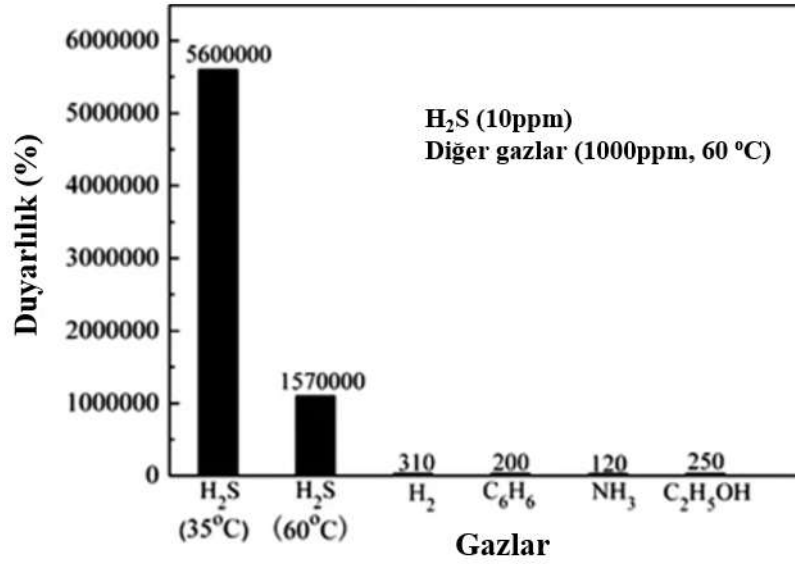
Tek bir metal oksit esaslı yarı iletken sensörlerin, aynı anda hassasiyet, seçicilik ve kararlılık üzerinde mükemmel bir algılama performansı sağlamadığı bilinmektedir (Zhao *et al.* 2019). Gaz sensör performansını iyileştirmeye yönelik çeşitli yaklaşımlar arasında, iki yarı iletken arasında hetero-yapıların oluşumu oldukça etkili bir yöntem olarak görülmektedir (Wang *et al.* 2018; Nakate *et al.* 2020). Bu yöntem ile artan katalitik aktivite, elektron tüketen katmanların oluşumu, daha fazla adsorpsiyon bölgesi ve heteroeklemlerin neden olduğu bant yapısındaki değişiklikler nedeniyle sensör tepkisi iyileştirilebilir (Walker *et al.* 2019). Metal oksit yarı iletkenler, n-tipi veya p-tipi olabilir, bunların yük taşıyıcılarının çoğunluğunu ilk durumda elektronlar ve ikinci durumda delikler oluşturur. Hetero-bağlantılar, birbirleriyle birleştirilen metal oksit yarı iletkenlere bağlı olarak p-n bağlantılı, n-n bağlantılı ve p-p

bağlantılı olarak tasarlanabilir. P-n eklemli sensörlerin algılama performansındaki iyileşme, iletim ve değerlik bantlarının bükülmesi ve Fermi seviyelerinin eşitlenmesi ile ilişkilendirilmiştir (Wang *et al.* 2010; Shao *et al.* 2013). P–n heteroeklemlerde, elektronlar n-tipi MOY'den p-tipi MOY'e hareket eder. Delikler ise, nanokompozitin fermi seviyesi dengeye ulaşana kadar p-tipi MOY'den n-tipi MOY'e aktarılır. Bu nedenle, heteroeklem ara yüzeyindeki elektron tükenme tabakası genişler, direnç artar ve sensör tepkisi iyileşir. Tablo 2'de literatürdeki çeşitli metal oksit yarı iletken hetero-bağlantılı sensörlerin farklı tür gazlara karşı gaz algılama özelliklerini gösteren bir takım deneysel çalışmalar verilmiştir.

Tablo 2. Nanoyapılı Metal Oksit Yarı İletken Esaslı ve Hetero-Bağlantılı Sensörlerin Farklı Tür Gazlara Karşı Gaz Algılama Performansları

Malzemeler	Eklem Tipi	Hedef gaz	Konsantrasyon	Sıcaklık (°C)	Gaz tepkisi	Referans
WO ₃ /NiO	p–n	H ₂ S	50 ppm	250	50	Xiao <i>et al.</i> 2019
NiO/ZnO	p–n	Etanol	100 ppm	260	61	Zhu <i>et al.</i> 2018
CuO/SnO ₂	p–n	izopropanol	100 ppm	280	50,4	Zhang <i>et al.</i> 2018
TiO ₂ /SnO ₂	n–n	Etanol	100 ppm	240	9,53	Chen <i>et al.</i> 2019
V ₂ O ₅ /TiO ₂	n–n	Etanol	100 ppm	350	24,6	Wang <i>et al.</i> 2016
CuO/NiO	p–p	H ₂ S	100 ppm	260	47,6	Wang <i>et al.</i> 2015
Cr ₂ O ₃ /CuO	p–p	NH ₃	25 ppm	300	76	Ponmudi <i>et al.</i> 2019
NiO/Co ₃ O ₄	p–p	CO	100 ppm	150	136	Chen <i>et al.</i> 2019

He *et al.* (2009) kimyasal sentezleme yöntemi ile ürettikleri içi boş küre formulu SnO₂ (n-tipi) nanoyapıları CuO (p-tipi) ile katkılayarak gaz algılama özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca Şekil 2'de verilen grafikte görüldüğü gibi sensörün seçiciliğini farklı hedef gazlara karşı test ettirmişlerdir. Ürettikleri sensörden 35 °C'lik nispeten düşük sıcaklıkta ppb seviyede algılama sınırı elde ederek, sensörün H₂S gazına karşı iyi seçicilik ve yüksek hassasiyet gösterdiğini bulmuşlardır. Sensördeki yüksek algılama performansını p-n bağlantılı içi boş küre nanoyapılarına atfetmişlerdir.



Şekil 3. Farklı gaz karışımlarında SnO₂/CuO sensörün H₂S gazına karşı seçiciliği (He *et al.* 2009)

Tan *et al.* (2018) ultra ince demir elementi yüklü Ni(OH)₂ nanotabakaları mikrodalga ısıtma yöntemi ile üretmiş ardından filmleri 400 °C’de 0,5 saat tavlayarak ederek, gözenekli Fe₂O₃ yüklü NiO nano tabakaları elde etmişlerdir. Gaz algılama testleri sonucu, gözenekli %1,5 Fe₂O₃ yüklü NiO-nanotabakalı sensörünün 255 °C’de etanol ve metanole karşı sırasıyla 170,9 ve 107,9’luk yüksek bir tepki gösterdiğini, saf NiO sensörden ise yaklaşık 25 kat daha yüksek tepkiler gösterdiğini rapor etmişlerdir. Gaz algılama performansındaki artışı, nano-tabaka yapısı ve n-tipi Fe₂O₃/p-tipi NiO hetero-bağlantısı ilişkilendirmişlerdir.

Maziarz (2019) TiO₂/SnO₂ (n/n) ve TiO₂/CuO (n/p) ince filmleri reaktif magnetron püskürtme ile biriktirilmiş ve CO, H₂, NO₂ tespiti için sensörlerin duyarlılık davranışlarını araştırmıştır. İlave ince TiO₂ tabakasının, SnO₂ nanoyapısının NO₂ gazına karşı duyarlılığını artırdığını ancak CuO esaslı nanoyapının duyarlılığını ise düşürdüğünü bulmuştur. Katkısız SnO₂ sensörü 150 °C’de 4 ppm NO₂ için için yanıtı ~2300 iken TiO₂/SnO₂ hetero eklemli sensörün tepksinin ~4500 olduğunu rapor etmiştir. N-n heteroyapısının NO₂’ye karşı son derece iyi algılama özelliği sergilemesini, oluşturulan arayüzlere ve daha yüksek yüzey-hacim oranına atfetmiş, n-p heteroyapıların, NO₂’ye karşı çok daha düşük tepki göstermesini yük kompanzasyon etkisine atfetmiştir.

Hetero-bağlantılı sensörlerde değiştirilebilir elektriksel özellikleri nedeniyle çoğunlukla geçiş metallerinin oksit formları kullanılır. Ancak farklı metal gruplarının (toprak alkali metaller vb.) oksit formlarıyla da hetero-bağlantılı sensörler üretilebilir. Örneğin, Vijayalakshmi *et al.* (2014) ZnO/MgO filmleri bir Al₂O₃ altlık üzerinde oda sıcaklığında dc saçırma yöntemi ile hazırlamış, ikincil MgO katmanın ZnO filmlerin algılama performansı üzerine etkisini incelemişlerdir. Saf ZnO ve katmanlı ZnO/MgO filmlerin, farklı sıcaklıklarda

H₂'e karşı gaz ölçüm testlerini yapmışlardır. ZnO/MgO sensörü, saf ZnO sensöre göre H₂'e daha yüksek tepkisi göstermiş, 140 °C çalışma sıcaklığında ZnO ve ZnO/MgO sensörünün maksimum tepkisi sırasıyla 135 ve 260 olarak bulunmuştur. Sensördeki iyileşmeyi ZnO/MgO filmlerinin H₂'e karşı yüksek reaktivite verimliliği ile ilişkilendirmişlerdir.

Soy metallerin eklenmesi, sensörün kimyasal algılama performansını geliştirmek için iyi bilinen ve en etkili yöntemlerden biridir. Katalitik etkiye sahip olan Pd, Pt, Au, Ag ve Cu gibi çeşitli soy metallerden oluşan nano-parçacıklar algılayıcı yüzey katmanına dekore edilerek hedef gaz ile metal oksit yüzeyi arasındaki yüzey reaksiyonları ve/veya kimyasal etkileşim artırılır. Bu sayede sensör algılama yeteneği büyük ölçüde artar (Ji et al. 2019).

Şennik *et al.* (2016) TiO₂ nanoçubukların (NRs) gaz duyarlılığı üzerine Pd yükleme işleminin etkisini araştırmışlardır. FTO yüzeyine TiO₂ NRs algılayıcı katmanı hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Ardından TiO₂ NR'lerin yüzeyini ısıtma işlemi destekli Pd nanoparçacıkları ile dekore etmişlerdir. TiO₂ NRs sensörünün 30°C'de hidrojene karşı tepki vermediğini, Pd katkılı TiO₂ NRs sensörün ise 1000 ppm hidrojen için ~250'ye erişen tepki gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Pd katkılı TiO₂ NRs sensörün 200 °C'deki hidrojene karşı tepkisinin artan sıcaklık ile 35 kat arttığını bildirmişlerdir. Pd parçacıkların, hidrojen absorpsiyonunu daha düşük sıcaklıkta bile verimli bir şekilde arttırmayı sağlayıp yüksek düzeyde aktif bölgeler oluşturarak gaz hassasiyetini artırabileceğini öne sürmüşlerdir. Ayrıca Pd parçacıklarının bir "hidrojen toplayıcı" olarak davranarak çalışma sıcaklığını 30°C'ye kadar düşürdüğü sonucuna varmışlardır (Şennik *et al.* 2016).

Suh *et al.* (2019) soy metallerin (Pd ve Au) dekorasyonunun MoS₂ ince filmlerin gaz algılama özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Soy metal katalizörlerin artan elektronik duyarlılaşma etkisiyle test gaz türlerine göre genel gaz tepkileri ve seçiciliği önemli ölçüde iyileştirdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, Pd dekorasyonu ile oluşan Pd hidritin H₂'ye karşı seçiciliği önemli ölçüde iyileştirdiğini, Au dekorasyonunun ise sensörün NO₂ olan gaz tepkisini iyileştirdiğini rapor etmişlerdir.

Cho *et al.* (2018) soy metal katkısıyla sensör performansının iyileşmesini kimyasal duyarlılığın artırılması (metal oksit yüzeylerde yeni aktif merkezlerin oluşturulmasına) ve/veya malzemenin elektronik yapısının değiştirilmesine atfetmişlerdir. Kimyasal duyarlılık, nanomalzemelerin etkin katalitik özelliklerine dayandırılmıştır (Yousefi *et al.* 2019). Elektronik yapının değişmesi ise, soy metal ve yarı iletken metal oksit arasındaki farklı iş fonksiyonlarından kaynaklanan elektron birikim seviyesinin çeşitliliğine atfedilmiştir (Dhawale *et al.* 2017). Tablo 3 de farklı soy metaller ile dekore edilmiş metal oksit yarı iletken esaslı sensörlere ait algılama performansları rapor edilmiştir.

Tablo 3. Soy Metallerle Katkılanan MOY Sensörlerin Gaz Algılama Performansını Geliştirmeye Yönelik Güncel Raporların Özeti (Ji *et al.* 2019)

Soy metal dopant	Malzemeler	Hedef gaz & konsantrasyon	Sıcaklık	Gaz tepkisi	Referans
Ag	SnO ₂	250 ppm bütanol	250	12→96	Yousefi <i>et al.</i> 2019
Au	In ₂ O ₃	100 ppm H ₂	300	9,2→34,3	Chava <i>et al.</i> 2016
	ZnO	100 ppm aseton	365	12 kat artmış	Wang <i>et al.</i> 2019
Pd	TiO ₂	5200 ppm LPG	300	27→49	Dhawale <i>et al.</i> 2017
	CuO	100 ppm H ₂ S	100	1,2→1,9	Kim <i>et al.</i> 2019
	Fe ₂ O ₃	100 ppm aseton	139	3,1→25,7	Zhang <i>et al.</i> 2019
Pt	PdO	100 ppm H ₂	300	2→6,6	Cho <i>et al.</i> 2018
	NiO	1000 ppm NH ₃	300	289→1278	Chen <i>et al.</i> 2018

Nano yapıları metal oksitlere dayalı gaz sensörleri, düşük maliyet, üretim kolaylığı, yüksek sensör duyarlılığı ve kısa tepki/kurtarma süreleri gibi avantajları nedeniyle son birkaç on yılda oldukça yoğun ilgi görmüştür. (Broza *et al.* 2013; Righettoni *et al.* 2015, Yang *et al.* 2021). Şimdiye kadar, çeşitli metal oksit malzemelerden (ZnO, TiO₂, NiO, In₂O₃, PdO, CuO, Cr₂O₃, Sb₂O₃, CoO, WO₃, MoO₃, V₂O₃, Fe₂O₃, Nb₂O₅, ZrO₂ vd.) farklı yöntemlerle (reaktif saçırtma, hidrotermal, sol-jel, sprej piyroliz, vb.) gaz sensörleri üretilmiştir (Ji *et al.* 2019, Saruhan *et al.* 2021, Yang *et al.* 2021). Üretilen sensörlerin algıladığı gazlar, çalışma sıcaklığı, tepki ve iyileşme süreleri, farklı gaz ortamlarındaki duyarlılığı, seçiciliği, katkı malzemesinin sensör performansına etkisi gibi konular ele alınmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde, gaz sensör uygulamaları için kalay oksit (SnO₂) (Yousefi *et al.* 2019) , çinko oksit (ZnO) (Wang *et al.* 2019), titanyum dioksit (TiO₂) (Maziarz 2019) ve indiyum oksit (In₂O₃) (Chava *et al.* 2016) malzemelerin yüksek gaz algılama performansları olduğu ortaya çıkarılmıştır. Üretilen metal oksit esaslı gaz sensörleriyle, 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), nem, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), trimethylamine (C₃H₉N), duman ve diğer birçok gaz algılanabilmektedir (Ji *et al.* 2019, Yang *et al.* 2021). Bu gazlar arasından H₂ fosil yakıtların yerini alacak temiz ve verimli bir enerji taşıyıcısı için mükemmel bir aday olarak görülmektedir (Li *et al.* 2018). Ancak hidrojen kokusuz, renksiz ve yanıcı bir gazdır. Hava ile karıştırıldığında patlama riski yüksektir (Vijayalakshmi *et al.* 2014). Bu

nedenle, hidrojen kullanımında, beklenmedik hidrojen patlamalarını önlemek için hem günlük hem de endüstriyel uygulamalarda gazın varlığını hızlı ve doğru bir şekilde tespit edebilecek gelişmiş sensörlere ihtiyaç duyulur. Öte yandan, hidrojen nefes testi, fonksiyonel gastrointestinal (GI) bozuklukların patofizyolojisini araştırmak için tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır (Ghoshal, 2011). İnce bağırsakta aşırı bakteri üremesi (SIBO) ve karbonhidrat emilim bozukluğu teşhisinde faydalı bir yöntem olduğu için klinik uygulamada popüler hale gelmiştir (Rana and Malik 2014; Rezaie *et al.* 2017).

Ancak metal oksit esaslı sensörler için seçicilik ve duyarlılık, temel sorunlardan birini teşkil etmektedir. Şöyle ki; üretilen sensör sadece tek bir gaza karşı duyarlı olmayıp ortamda bulunan diğer gazlara karşıda duyarlılık göstermektedir. Bu durum hedef gazın tespitini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle tek katmanlı sensörler yerine, hetero-bağlantılı yapılar kullanılarak ve/veya iyi katalizör etkisi olan ilave metal katkılama işlemi uygulanarak daha yüksek duyarlılığa ve daha hassas seçiciliğe sahip sensörler üretmek mümkündür.

Tüm bu bilgiler doğrultusunda bu tez çalışmasının amacı yanıcı, patlayıcı, toksik ve uçucu organik gazları tespit edebilecek yarı iletken metal oksit tabanlı gaz sensörleri geliştirmektir. Bu bağlamda ilk olarak magnetron saçtırma yöntemiyle üretilen NiO, TiO₂ ve MgO filmler tane boyutu, kristal kalitesi, morfoloji, kimyasal bileşim durumları, optik ve elektriksel özellikleri dikkate alınarak karakterize edilmiştir. H₂ gazının tespitinde kullanılmak üzere p-tipi NiO, n-tipi TiO₂ ve kısmen yalıtkan MgO filmlerden hetero-eklemlili (p-n, n-p) yarı iletken metal oksit sensörler oluşturulmuştur. Üretilen sensörlerin algılayıcı fim katmanları H₂ gazına karşı aktifleştirmek için Pd ile yüzey modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Sensör yapısında hetero-bağlantı oluşturma ve film yüzeylerine soy metal katkılama gibi yüzey modifikasyonu işlemlerinin gaz algılama performansına etkisi araştırılmıştır. Bu sayede yürütülen çalışma, cerrahi müdahale gerektirmeden, hastalıkların erken tanı ve takibinde kullanılabilecek ayrıca maddi açıdan ülkemize büyük katkı sağlayabilecek yeni nesil gaz sensörlerinin geliştirilmesine katkı sunacaktır.

KURAMSAL TEMELLER

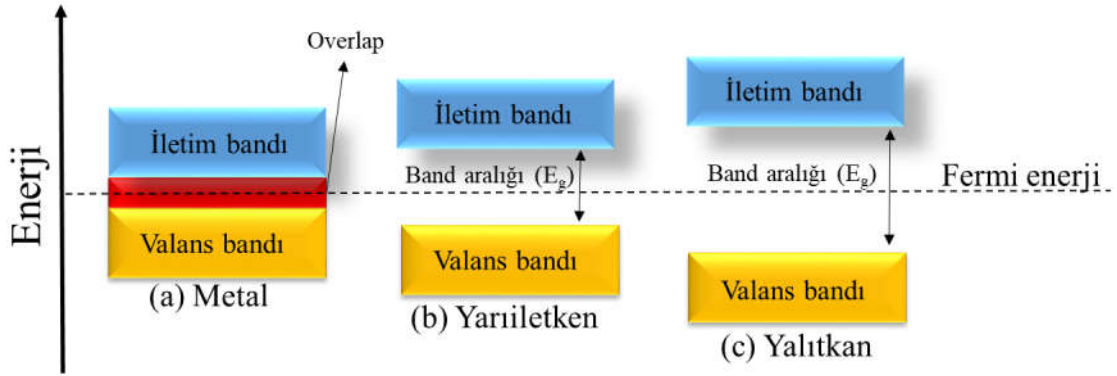
Gaz Sensörü Teknolojisine Giriş

Günlük hayatımızın birçok alanında ihtiyaç duyduğumuz gaz sensörleri tıbbi teşhis, hava kalitesi izleme, gıda işleme, toksik/yanıcı ve patlayıcı gazların tespiti ve enerji verimliliğinin ayarlanması gibi sağlık ve güvenlikle ilgili uygulamalarda artan bir kullanım alanı bulmuştur. Bunlar ve zorlu endüstriyel ortamlardaki diğer uygulamalar için hızlı, hassas, seçici, güvenilir ve aynı zamanda düşük maliyetli gaz sensörlerin geliştirilmesini gerekmektedir. Endüstriyel süreçler için uzun yıllar iyi algılama sınırları ve hızlı yanıt süreleri nedeniyle Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) gibi gaz algılama sistemleri kullanılmıştır. (Miekisch *et al.* 2004). Ancak bu aletler taşınabilir olmayan, pahalı, periyodik bakım ihtiyacı olan ve yüksek sıcaklık ortamında kullanımları uygun olmayan ve dahası gaz örnekleme gibi ön işlem gerektiren sistemlerdir. Son yirmi yılda gaz sensörlerine artan ihtiyaçlar minyatürleştirme gereksinimlerini de yanında getirmiştir. Bu nedenle taşınabilir boyutta, kararlı, daha geniş bir sıcaklık aralığında algılama yeteneğine sahip, hassas ve yüksek seçici, tekrarlanan gaz akışları altında geri bildirim kontrolü sağlayan, kısa yanıt ve geri kazanım sürelerine sahip yeni nesil sensörlerin geliştirilmesi için büyük çaba sarf edilmiştir (Nikolic *et al.* 2020). Ancak kalorimetrik, kromatografik ve spektroskopik tekniklere dayanan sensör teknolojileri oldukça pahalıdır. Ayrıca yüksek sıcaklık ve kimyasal kirleticiler içeren uygulamalarda yerinde ölçüm yapma kabiliyetleri kısıtlıdır. Kimyasal dirençli sensörler bu tür zorlu çevre şartlarına uyum sağladığı ve iyi sensör performansı gösterdiği için en çok tercih edilen tür olmaya devam etmektedir (Nasiri and Clarke 2019a). Bu sensörlerde iyi bir algılama yüzeyi elde edebilmenin esası, yeni geliştirilecek olan malzemelerin nano-seviyede kristalit boyuta sahip ince film formuna dayanmaktadır. Algılayıcı yüzey malzemesi genelde yarı iletkenler, iletken polimerler, nano-karbonlar ve bunların kompozitlerinden oluşur. Gaz sensörleri içerisinde, yarı iletken metal oksitlere dayalı kondüktometrik (iletkenliğe dayalı) gaz sensörleri toksik, yanıcı, patlayıcı ve uçucu organik gazları izlemek için en umut verici olanlardır (Mirzaei *et al.* 2016; Dey 2018).

Yarı İletkenler

Kristal veya amorf katılar elektriksel iletkenlik özelliklerine göre iletken, yarıiletken ve yalıtkan olmak üzere üç temel gruba ayrılır. Yarı iletkenlerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özellikleri ısı, ışık, manyetik veya elektriksel etmenlerle düzenlenebilir. Bu nedenle özellikle

elektrik, elektronik ve optoelektronik uygulamalarda en çok tercih edilen malzeme grubunu oluşturmaktadırlar (Ji *et al.* 2019). Yarı iletkenlerde iletim yük taşıyıcıların yoğunluğuna bağlı olarak iletim bandında elektronlar vasıtasıyla ve/veya valans bandındaki boşluklar vasıtasıyla sağlanır. İletim bandı ile valans band arasındaki izinli geçişlerde yasak enerji band aralığı eV mertebesinde. Şekil 4’te katıların elektrik iletkenliğine dayalı sınıflandırması verilmiştir. Ayrıca Şekil 4’te katıların iletkenlik durumuna göre enerji-band yapısı görülmektedir.



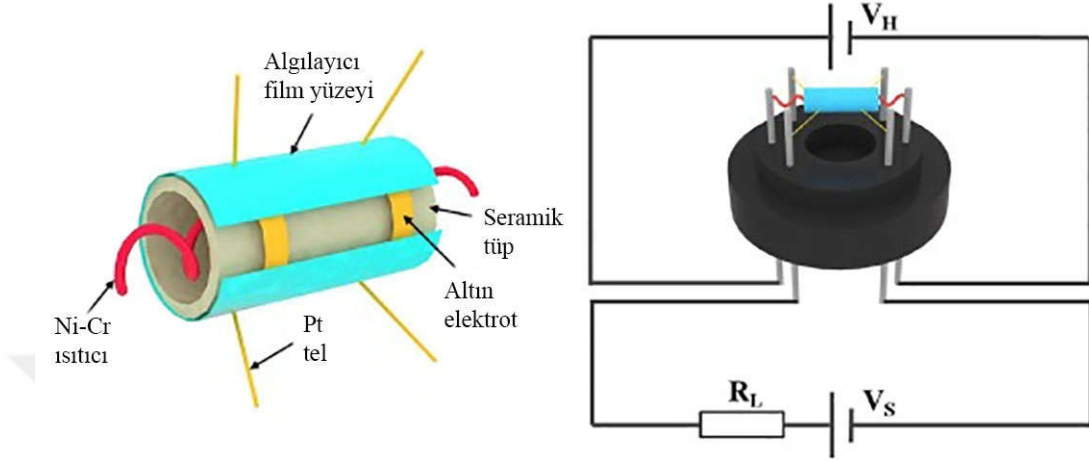
Şekil 4. Katıların elektrik iletkenliği esasına göre sınıflandırması

Yük taşıyıcılarının kristal kafes yapısındaki hareketlerinin açıklanması temelde kuantum fiziğine dayanır. Yük taşıyıcıların sayısı veya aktivitesi kristal yapı içindeki yeralan veya arayer gibi atomların oluşumuna imkan sağlayan katkılar (doping veya dopant) ile etkili bir biçimde değiştirilebilir (Saruhan *et al.* 2021). Katkılı bir kristal için yük taşıyıcılarının yoğunluğu çoğunlukla serbest boşluklar içeriyorsa p-tipi yarı iletken, çoğunlukla serbest elektronlar içeriyorsa n-tipi yarı iletken olarak adlandırılır (Shankar and Rayappan 2015).

Silikon, germanyum ve galyum elektronik uygulamalarda en çok tercih edilen yarı iletkenlerdir. Ancak bunların dışında çeşitli metal grupları ve bileşikleri de yarı iletken özellikleri göstermesinden dolayı elektronik uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yarı iletkenlerin pratikteki ilk uygulaması 1904 yılında bir radyo dalgaları detektörü görevi gören Cat's Whisker diyotudur. Yarı iletken teknolojisi 1947 yılında transistörlerin, 1952'de gaz sensörlerinin ve 1958 yılında da entegre devrelerin geliştirilmesine imkan sağlamıştır (Rideout 1978). Gaz sensörü uygulamalarında yarı iletken özelliklerinden dolayı yarı-metaller, geçiş metallerinin oksit formları, iletken polimerler ve nanokarbonlar algılayıcı yüzey malzemesi olarak kullanılmıştır.

1953'te Brattain ve Bardeen ilk kez bir ilk yarı iletkenin (germanyum) gaza duyarlı olduğunu rapor etmişlerdir (Brattain and Bardeen 1953). 1954'te Heiland oksijenin (veya atmosferdeki diğer gazların) kısmi basıncındaki değişimi çinko oksidin yarı iletken özelliklerini etkilediğini bildirmiştir (Heiland 1954). 1962'de Seiyama ve diğerleri çinko oksit ince filmler sayesinde, oksit bir malzeme yüzeyine hedef gazın adsorpsiyonu veya desorpsiyonu ile

iletkenliğinin değiştiğini göstermişlerdir (Seiyama, *et al.* 1962). 1967’de Shaver, tungsten oksit ince filmlerin soy metallerle, özellikle platinle katkılanmasıyla elde edilen katalitik etkileri ilk kez tanımlamıştır (Shaver 1967). 1971’de ise Taguchi ilk ticari sensörde algılayıcı yüzey malzemesi olarak kalay oksidi kullanmıştır (Taguchi 1971). Şekil 5’te Taguchi sensörünü temsil eden tüp tipi bir sensörün şematik resmi verilmiştir.

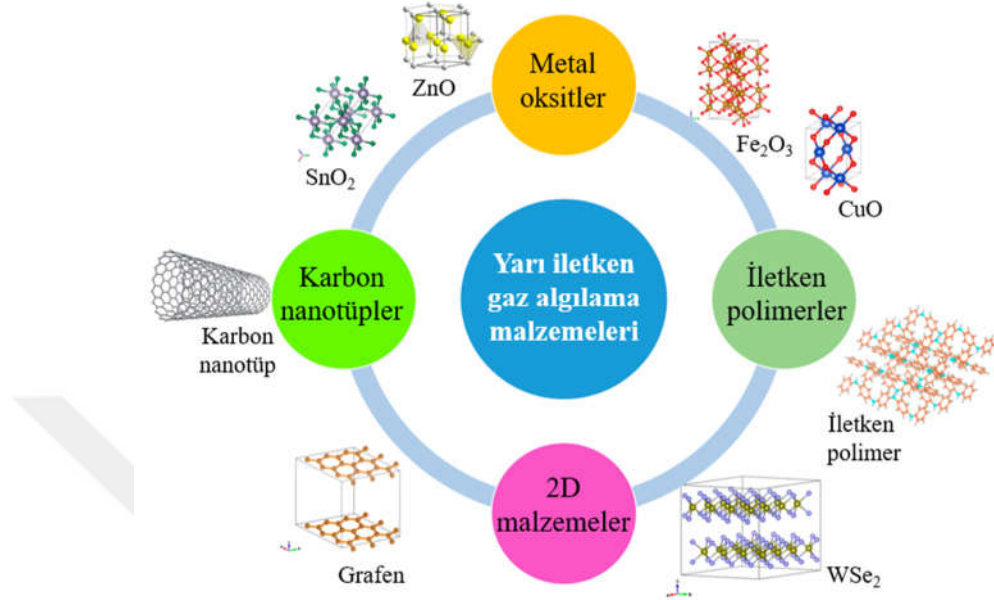


Şekil 5. Gaz sensörünün şematik yapısı ve test devresinin teorik diyagramı (V_H : ısıtma voltajı, V_S : devre voltajı ve R_L : yük direnci) (Gao *et al.* 2018)

Gaz sensörlerinin seksenli yıllarda tüp tipi sensörlerin üretimiyle başlayan gelişimi, doksanlarda ekran baskılı yöntemiyle, bugün ise son teknolojisiyle üretilen mikro-elektromekanik sistemlerle (MEMS) devam etmektedir (Chowdhury and Bhowmik *et al.* 2021). Zamanla ticari olarak üretilen metal oksit gaz sensörleri farklı teknolojilerde üretilerek boyutları küçülmüştür. İleri imalat teknolojilerinin uygulanması gaz sensörlerini minyatürleştirme, seçicilik ve hassasiyette iyileşme ile yeni sensörlerin gelişimine imkân sağlamıştır. 1980’lerden bu yana, farklı gaz algılama malzemelerine yönelik yoğun birçok araştırma yapılmıştır. Halen çok fazla araştırmaya konu olan metal oksitler farklı üretim yöntemleri kullanılarak çeşitli morfolojilerde üretilmektedir. Öte yandan gelişmeler 2000 yılından itibaren karbon nanotüpler (Arshak *et al.* 2004) ve bunların kompozitleriyle (Patil *et al.* 2012) ve daha yakın zamanda ise 2D malzemelerle devam etmiştir (Zhang *et al.* 2019).

Gaz sensörü uygulamalarında yarı iletken özelliklerinden dolayı yarı-metaller, geçiş metallerinin oksit formları, iletken polimerler ve nanokarbonlar algılayıcı yüzey malzemesi olarak kullanılmıştır (Nikolic *et al.* 2020). Şekil 6’da bazı yarı iletken gaz algılama malzemeleri gösterilmiştir. Algılayıcı yüzey malzemesi olarak iletken polimerlerin imalatının karmaşık ve zaman alıcı olması ve yüksek çalışma sıcaklıklarına uygun olmamaları nedeniyle kullanımları kısıtlıdır (Bai and Shi 2007). Ayrıca oksidasyon nedeniyle iletken polimerlere dayalı gaz algılama cihazlarının ömrü, metal oksit gaz sensörlerine kıyasla nispeten kısadır (9-18 ay). 2D malzemelerin üretim maliyetlerinin yüksek olması, düşük algılama limiti, zayıf seçicilik ve

yavaş iyileşme süresi gibi problemler ticarileşme yolunu önlemektedir (Zhang *et al.* 2019). Metal oksit yarı iletkenler ise kolay üretim, düşük maliyet, yüksek dayanım ve çok iyi algılama kabiliyetlerinden dolayı halen en çok tercih edilen algılayıcı yüzey elemanı malzemeleridir (Saruhan *et al.* 2021).



Şekil 6. Yarı iletken esaslı gaz algılama malzemeleri (Nikolic *et al.* 2020)

Metal Oksit Yarı İletkenler

Nanoteknolojinin gelişimi, nano boyutlu parçacıkların benzersiz boyut ve morfolojilerde üretilmesine imkân sağlayarak yeni malzemelerin geliştirilmesine büyük katkı sunmuştur. Nanobilim ve nanoteknolojinin her bilimsel alanda olası uygulamaları bulunmaktadır. Nano-yapılı metal oksit malzemeler ise özellikle kimya, fizik, malzeme bilimi ve biyoteknolojinin birçok alanında önemli bir yere sahiptir (Pathakoti *et al.* 2018). Metalik elementler, çeşitli sentez ve üretim yöntemleriyle çok çeşitli oksit formlar oluşturabilir. Metal oksitler; yalıtkandan yarı metalik davranışa, yüksek dielektrik sabitlerine, geniş bant aralıklarına ve olağanüstü optik performanslara kadar uzanan ilginç elektriksel özellikleri nedeniyle bilim dünyasında çekici bir malzeme sınıfını oluştururlar (Ji *et al.* 2019). Genel olarak, geçiş metali oksitlerinin d-kabukları kısmen doluyken, pozitif metalik iyonların s-kabukları elektronlarla tamamen doludur. Metal oksitlerin bu benzersiz elektronik yapısı, malzemenin metalik, yarı iletken veya yalıtkan özelliklerini belirler. Özellikle geçiş metali oksitleri (ZnO, TiO₂, NiO, In₂O₃, PdO, CuO, Cr₂O₃, Sb₂O₃, CoO, WO₃, MoO₃, V₂O₃, Fe₂O₃, Nb₂O₅, ZrO₂ vd.), reaktif elektronik geçişlere, yüksek dielektrik sabitlerine, geniş bant aralıklarına ve iyi elektriksel özelliklere sahiptir (Chavali and Nikolova 2019). Metal oksitler benzersiz ve ayarlanabilir optik, optoelektronik, manyetik, elektriksel, mekanik, termal,

katalitik ve fotokimyasal özellikler sergiler. Ayrıca, geçiş metal oksitlerinin farklı formları, ferromanyetik ve yarı iletken durumları içerir. Metal oksitler bu ayırt edici özellikleri sayesinde, yakıt hücreleri, güneş pilleri, alkalın ve lityum iyon piller, süperkapasitörler, kimyasal sensörler, gaz sensörleri, biyosensörler, piezoelektrikler, ferroelektrik, korozyon uygulamaları, süper kapasitörler, optik cihazlar, lazerler, dalga kılavuzları, kızılötesi ve güneş emiciler, diyotlar ve bellekler gibi birçok uygulamada kullanılır (Chavali and Nikolova 2019). Nano-yapılı metal oksitler, en etkileyici fonksiyonel malzemelerden biri olarak kabul edilir ve bu nedenle halen aktif bir araştırma konusu oluşturlar.

Metal oksitler, ayarlanabilir elektriksel özellikleri, küçültülebilir tane boyutu, farklı yüzey morfolojilerinde üretim imkânı ve iyi yapısal kararlılıkları nedeniyle gaz algılama uygulamaları için yaygın şekilde kullanılan kimyasal dirençli (kimyasal bilgiyi kullanışlı bir elektronik sinyale dönüştüren) malzemelerdir (Comini *et al.* 2013). Birçok metal oksit, iletkenliğe dayalı ölçümler sayesinde indirgeyici veya oksitleyici gazları tespit edebilir. Metal oksit esaslı gaz sensörlerinin algılama olgusu büyük ölçüde metal oksit ile adsorbe edilmiş gaz türleri arasındaki yüzey reaksiyonuna dayanmaktadır (Shankar and Rayappan 2015). Analit gazlarına maruz kalan bir metal oksidin yüzeyindeki yük transfer etkileşimleri, (yani negatif yüklü oksijenin adsorpsiyonu ve hedef gazlar ile adsorbe edilen oksijen arasındaki oksidatif/indirgeyici etkileşim,) elektriksel iletkenlikte önemli değişikliklere yol açar. Bu nedenle gaz sensörleri için seçilen algılayıcı metal oksit katmanların elektronik yapıları oldukça önemlidir.

Metal oksitler, geçiş metallerinden oluşan yarı iletken metal oksitleri (TiO_2 , Fe_2O_3 , NiO ve Cr_2O_3) ve d^{10} ve d^0 elektronik düzene sahip geçiş sonrası metallerden oluşan yarı iletken metal oksitler (ZnO ve SnO_2) olarak sınıflandırılabilir (Wang *et al.* 2010). Bunlar sahip olduğu düşük bant aralığı nedeniyle elektron-boşluk çiftlerinin kolay oluşumunu sağlar. Bu özellik gaz algılama mekanizmasında oldukça etkin rol oynar. Bu nedenler geçiş metallerin ve geçiş sonrası metallerin oksit formları gaz algılayıcı yüzey malzemesi olarak kullanılabilir en iyi aday malzemelerdir. Geçiş öncesi metal oksitler ise (MgO , vb.) sahip olduğu geniş bant aralıkları nedeniyle oldukça inert davranış sergilerler. Ayrıca elektriksel iletimi sağlayan elektronların ve boşlukların oluşturulması oldukça zordur. Elektriksel iletkenlik ölçümlerindeki zorluklar nedeniyle nadiren gaz sensörü malzemesi olarak seçilirler.

Metal oksit esaslı gaz sensörlerinin algılama mekanizmasının arkasındaki temel ilke, hedef gaza maruz kaldığında malzemenin direnci veya iletkenliğinde meydana gelen değişiktir. Analit, metal oksitlerle ya bir verici (donör) olarak ya da yük taşıyıcılarının bir alıcısı (akseptör) olarak etkileşime girebilir, bu nedenle metal oksidin direncini değiştirir.

Dirençteki bu artış veya azalma, mevcut çoğunluk taşıyıcılarının tipine ve ayrıca gazın oksitleyici veya indirgeyici doğasına göre değişir. Gaz algılama özellikleri büyük ölçüde metal oksitler ve adsorbe edilmiş gaz türleri arasındaki yüzey reaksiyonuna dayanmaktadır (Shankar and Rayappan 2015). Nitekim yarı iletken metal oksitlerde iletim, aktif yük taşıyıcılarının durumuna göre n-tipi (iletimin elektronlar vasıtasıyla yapıldığı, yük taşıyıcıların çoğunluğunu elektronlar oluşturur) veya p-tipi (yük taşıyıcıların çoğunluğunu delikler/hols oluşturur) olarak sınıflandırılır. Tablo 4'te p tipi ve n tipi yarı iletken metal oksitlerden bir kısmı verilmiştir.

Tablo 4. Bazı P-tipi ve N-tipi Yarı İletken Metal Oksitlerin Bileşik Adı ve Formülleri

N-tipi yarı iletken metal oksitler		P-tipi yarı iletken metal oksitler	
Bileşiğin adı	Bileşiğin formülü	Bileşiğin adı	Bileşiğin formülü
Kalay oksit (Stannik)	SnO ₂	Nikel oksit	NiO,
Çinko oksit	ZnO	Bakır oksit	CuO,
Titanyum dioksit (Titanya)	TiO ₂	Kromyum (III) Oksit	Cr ₂ O ₃
Demir (III) Oksit (Hematit)	Fe ₂ O ₃	Kobalt (II, III) oksit	Co ₃ O ₄
Tungsten (III) oksit (tungstik anhidrit)	WO ₃	Manganez (III) oksit	Mn ₂ O ₃

Titanyum dioksit (TiO₂)

Titanya olarak da bilinen titanyum dioksit (TiO₂), üstün fiziksel, elektriksel, optik ve mekanik özelliklerinden dolayı birçok teknolojik uygulamada en sık tercih edilen metal oksit yarı iletken malzeme grubundandır. TiO₂'in ana yük taşıyıcıları elektronlardan oluşturduğundan n-tipi bir yarı iletken karakteristiği sergiler. Genellikle kuantum verimliliğini artıran ince film formunda kullanılır. TiO₂, yüksek korozyon direnci, toksit olmayan yapısı, yüksek kırılma indisi, üstün termal ve kimyasal kararlı yapısı, mükemmel mekanik dayanım gibi özellikleri ile öne çıkar. Sahip olduğu yüksek dielektrik sabiti ve yüksek öz direnci, onu mikro elektronikte bellek ve kapasitörlerin üretimi için uygun kılmıştır. İyi kimyasal kararlılığı ve ılımlı bant aralığı özelliklerinden dolayı fotokatalizörler, boyaya duyarlı güneş pilleri ve gaz sensörlerinde aktif bileşen olarak yaygın bir şekilde kullanır (Pathakoti *et al.* 2018). Kendini temizleme özelliği sayesinde su arıtma ve mikroorganizmaların dekontaminasyonu gibi çevresel uygulamalarda önemli bir yere sahiptir. Ayrıca yüksek korozyon direnci ve toksit olmayan yapısı nedeniyle biyomedikal uygulamalarda en çok tercih edilen malzemedir.

TiO₂ eşsiz doğası sayesinde rutil (tetragonal kristal), anataz (tetragonal kristal) ve brookit (ortorombik kristal) gibi farklı polimorflarını birarada veya ayrı ayrı içerebilir. Burada anataz ve brookit iyi bilinen yarı kararlı fazlardır ve çeşitli koşullara bağlı olarak 400-800 °C sıcaklık aralığında geri dönüşümsüz olarak rutil faza dönüşür. Anataz-TiO₂'nin tetragonal kristal sistem için uzay grubu: I41/amd (141), örgü parametreleri: a=b= 3,785 Å, c= 9,182 Å olarak tanımlanır. Rutil-TiO₂'nin tetragonal kristal sistemi için uzay grubu: P42/mnm (136) örgü parametreleri: a=b=4,593 Å, c=2,959 Å olarak tanımlanır (Banerjee 2011).

TiO₂ malzemesinin kristal yapısındaki çeşitlilik, farklı bant yapısı, elektronik ve optik özelliklere neden olur ve dolayısıyla gaz algılama dâhil birçok uygulamada çalışma performanslarını etkiler. Yoğun yapıya sahip rutil filmler güneş pili uygulamalarında tercih edilirken, gözenekli anataz filmlerin gaz sensörleri için daha uygundur. Bu nedenle gaz algılayıcı yüzey malzemesi olarak, daha çok anataz ve anataz+rutil formları tercih edilir. Optoelektronik uygulamalarda optik enerji bant aralığı daha yüksek olan anataz fazı (3,2 eV), rutil faza (3,0 eV) göre daha fazla tercih edilmektedir. Anataz ve rutil fazlar için absorpsiyon kenarı (kırılma indeksi) değerleri sırası ile 384 nm (~2,48) ve 410 nm (~2,6) 'dir. Anataz mükemmel fotokatalitik aktivite (fotonu elektrona dönüştürme) özelliği sayesinde üstün gaz algılama performansı sergiler. Rutil, daha yüksek kırılma indisi ve termal kararlılığı nedeniyle yüksek çalışma sıcaklığı gerektiren uygulamalarda ve lenslerde koruyucu kaplamalar olarak tercih edilir (Wang *et al.* 2020).

TiO₂ filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri, üretim yöntemi, biriktirme koşulları, dopant ilavesi ve biriktirme sonrası ısı işlem gibi faktörlerle değiştirilebilir. Bu nedenle filmlerin büyüme sırasında faz yapısının kontrolü önemlidir. TiO₂ filmlerinin biriktirilmesi için elektron ışını buharlaştırma, iyon ışını destekli biriktirme, DC magnetron saçırma, RF reaktif magnetron saçırma, sol-jel döndürmeli kaplama, kimyasal buhar biriktirme, plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme ve darbeli lazer biriktirme gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır (Pjević *et al.* 2015).

Nikel oksit (NiO)

Nikel oksit (NiO), yüzey merkezli kübik (FCC) yapıya sahip bir geçiş metali oksidi olarak bilinir. NiO'nin yapısı, kaya tuzu yapısı olarak bilinen sodyum klorürün (NaCl) yapısına benzer. NiO'nin ana yük taşıyıcılarının çoğunluğu deliklerden oluştuğundan p-tipi bir yarı iletken özellik gösterir. 3,4–4,0 eV aralığında geniş bir enerji bandına ve görünür bölgede zayıf soğurma bandına sahiptir. Çeşitli metal oksit yarı iletkenleri arasında NiO, yüksek kimyasal kararlılığa ve olağanüstü optik, elektriksel ve manyetik özellikleri nedeniyle elektrokromik görüntüleme cihazları (Xuping *et al.* 2000), güneş pilleri (Bandara and Weerasinghe 2005),

transistörler, piller (Varghese *et al.* 2008), ışık yayan diyotlar (Zhang *et al.* 2017) ve p–n bağlantılı fotodetektörler (Tsai *et al.* 2011) gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir. Ayrıca, süper kapasitörlerde (Du *et al.* 2014) fonksiyonel bir elektrot malzemesi ve kimyasal sensörlerde (Turgut *et al.* 2018) bir algılama katmanı olarak kullanılırlar. NiO, mükemmel stokiometrik bileşiminde bir yalıtkandır, ancak kristal yapıdaki kusur seviyelerine bağlı olarak iletkenliği değiştirilebilir (Mezher *et al.* 2020). Nikel boşlukları ve elektron delikleri ana kusurlardır. Bu kusurların varlığı, büyük ölçüde üretim yöntemine, tavlama sıcaklığına ve safsızlıkların yüzdesine bağlıdır. NiO ince filmler genellikle kafesteki Ni boşlukları tarafından oluşturulan delikler nedeniyle p-tipi iletkenlik sergiler. NiO’nin p-tipi yük taşıma özelliği, farklı gaz atmosferlerindeki değişimleri elektriksel olarak izlemeye imkân sağlar. Literatür, NiO esaslı algılama malzemelerinin H₂, NH₃, H₂S ve NO₂’ye karşı duyarlı olduğunu göstermiştir (Mokoena *et al.* 2019).

NiO filmler, doğru akım (DC) veya radyo frekansı (RF) magnetron saçtırma, kimyasal buhar biriktirme, darbeli lazer biriktirme termal buharlaştırma, elektron ışını buharlaştırma, sol-jel biriktirme, kimyasal banyo biriktirme ve spreysel piroliz gibi farklı biriktirme teknikleri kullanılarak üretilir (Bonomo 2018).

Magnezyum oksit (MgO)

Magnezyum oksit, periyodik tablonun 3. periyodunun 2. grubunda yer alan toprak alkali Mg metalinin oksit formudur. MgO beyaz, kokusuz ve toksik olmayan bir malzemedir. Oldukça iyonik yalıtkan bir malzeme olan MgO, yüzey merkezli kübik (FCC) sodyum klorür (NaCl) tipi kristal yapıya sahiptir. Magnezyum oksit (MgO), yüksek elektrik direnci, düşük termal iletkenlik, hiper optik şeffaflık, iyi kimyasal kararlılık ve yüksek ikincil elektron emisyonu gibi birçok üstün özelliğinden dolayı oldukça ilgi çekici bir malzemedir (Caceres *et al.* 2002). MgO filmler yüksek ikincil elektron emisyon verimliliği nedeniyle elektronik alanında önemli bir yere sahiptir. MgO ince filmler, yüksek sıcaklıklı süperiletkenlerin ve perovskit tipi ferroelektrik filmlerin biriktirilmesi için bir tampon tabaka olarak aktif bir şekilde kullanılmaktadır (Kim *et al.* 2000; Lee *et al.* 2003). Bu tür uygulamalarda tampon katmanları kullanmanın amacı, yayınışma (ara difüzyonu), kafes uyumsuzluğunu ve diğer istenmeyen reaksiyonları azaltmaktır (Plóciennik *et al.* 2016). Plazma görüntüleme teknolojisinde panelin ömrünü artırmak için koruyucu bir dielektrik katman olarak da kullanılmaktadır (Baba *et al.* 2000; Eun *et al.* 2003). Ayrıca MgO, kondansatör uygulamalarında mevcut dielektrik malzeme olan SiO₂ yerine kullanılabilir alternatif bir malzeme olarak görülmektedir. MgO ince filmler geniş bant aralığı (5-7 eV), yüksek geçirgenlik ve nispeten düşük kırılma indisi gibi

optik özelliklerinden dolayı optoelektronik uygulamalarda sıklıkla tercih edilirler (Visweswaran *et al.* 2020).

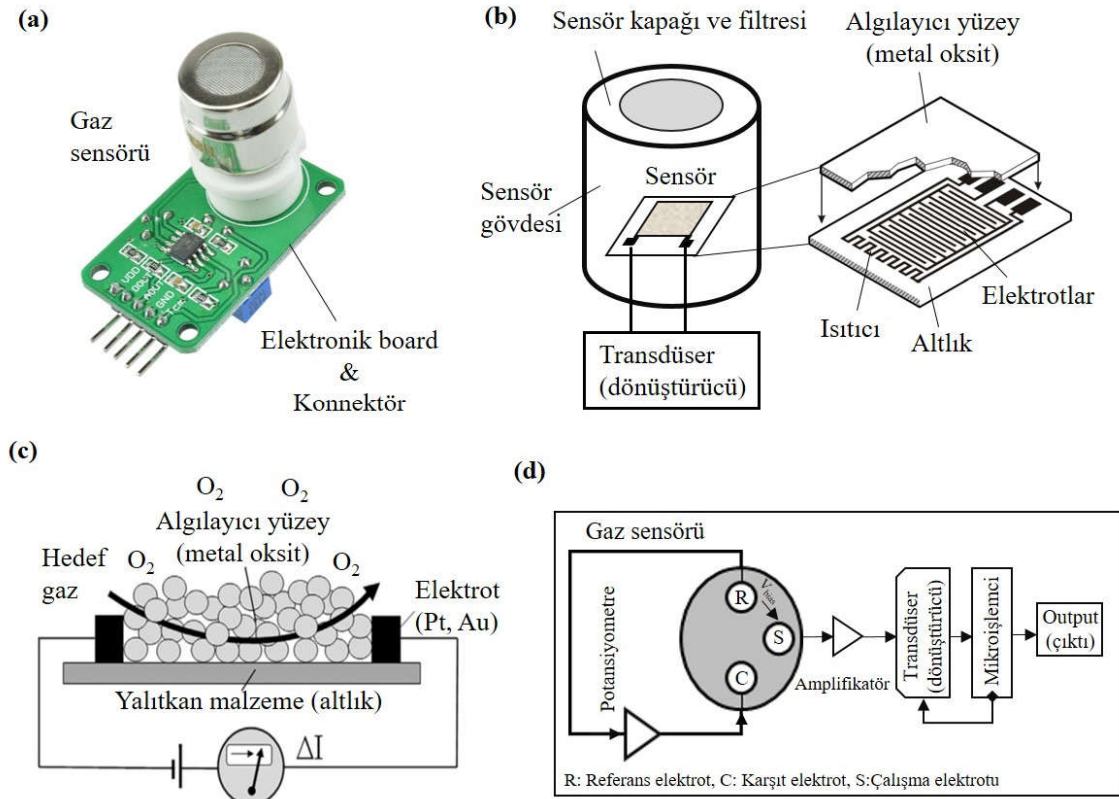
MgO gaz sensörü uygulamalarında metan, Lpg, NH₃, H₂ gazların tespitinde algılayıcı yüzey malzemesi olarak kullanılmıştır (Tao *et al.* 2010; Vijayalakshmi *et al.* 2014; Poonguzhali *et al.* 2021). Metal oksitlere yarı iletkenlere MgO katkısı ile elektriksel özellikleri iyileştirilerek MOY malzemelerin gaz algılama performansları artırılabilir (Wang *et al.* 2018).

MgO ince filmler, kimyasal buhar biriktirme (Boo *et al.* 1999), elektrostatik sprey biriktirme (Kim *et al.* 2000), elektrokimyasal biriktirme (Chowdhury and Kumar, 2006), e-ışın buharlaştırma (Cho *et al.* 2010) termal oksidasyon (Patil and Puri, 2011), atomik katman biriktirme (Kim *et al.* 2013), RF/DC magnetron püskürtme (Vijayalakshmi *et al.* 2014), sol-jel (Ahmed *et al.* 2016) ve ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SİLAR) (Güney ve İskenderoğlu, 2018) gibi çeşitli mekanizma ve yöntemlerle üretilmiştir. Tüm bu yöntemler arasında magnetron saçtırma özellikle elektronik uygulamalar için yüksek homojenliğe sahip ince filmler üretmek için oldukça uygundur (Şenaslan *et al.* 2022).

Metal Oksit Yarı İletken Gaz Sensörleri

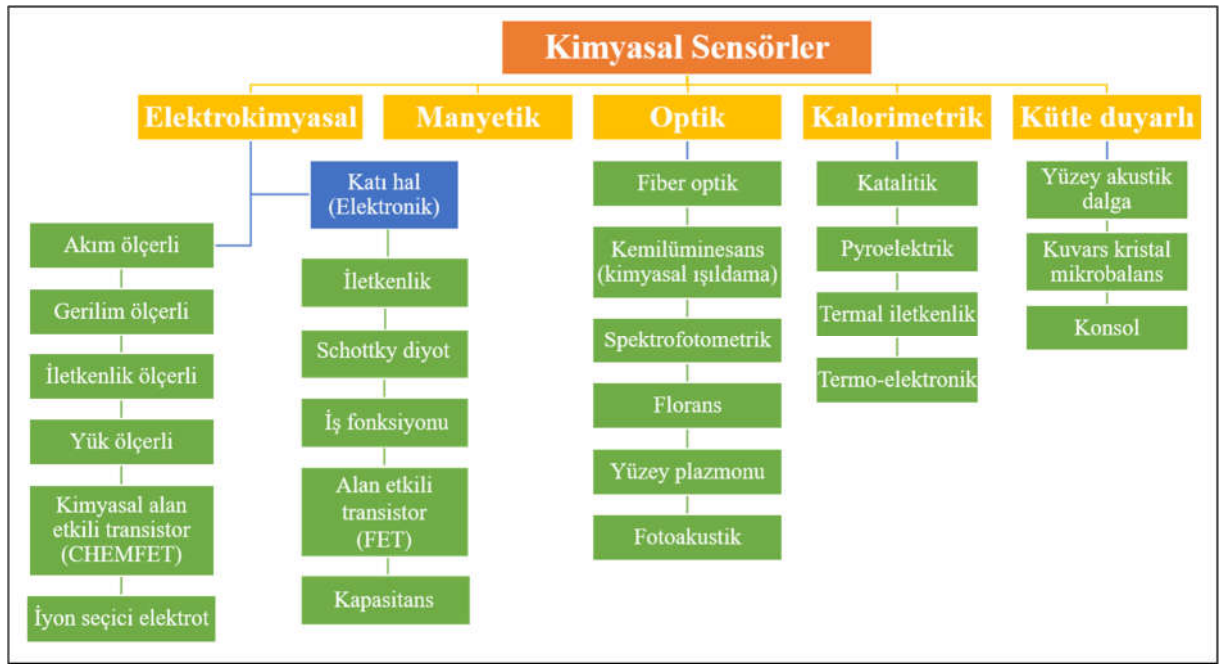
Gaz sensörleri, düşük konsantrasyonlarda yanıcı, patlayıcı, zehirli gazları ve uçucu organik bileşikler (UOB/VOC) iç ve dış ortamda tespit etmek veya izlemek üzere uzay, otomotiv, endüstriyel, gıda, zirai, tıp gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Potansiyel uygulamaları çevresel kirlilik kontrolü, hava kalitesinin izlenmesi, gaz sızıntılarının belirlenmesi, endüstriyel güvenlikte zehirli gaz emisyonu takibi, gıda bozunumu izleme, sera gazı ölçümü ve nefes gazı analizleri ile çeşitli hastalıkların teşhisi olarak sıralanabilir (Nikolic *et al.* 2020; Sola Martinez *et al.* 2021). Hayatımızı büyük ölçüde kolaylaştıran ve kullanım alanları giderek artan bu sensörler, bulundukları ortamdaki fiziksel veya kimyasal değişimleri kullanılabilir ve anlamlı elektrik sinyaline dönüştüren aygıtlardır (Dey 2018). Sensörler algılayıcı, dönüştürücü (Transdüser) ve elektronik aksam olmak üzere üç temel bileşenden oluşur. Algılayıcı (tanıma) elemanı, herhangi bir sensör cihazının ana bileşenidir. Sensörün belirli bir analite veya analit grubuna karşı seçici olarak yanıt vermesini sağlar, böylece gelen diğer girişimleri önler. Sensörün algıladığı ortam bilgisini elektrik enerjisine çeviren elemana ise transdüser denir. Tanıma elemanı ile bağlantılı çalışarak sensörün algıladığı bilgileri kullanabilir bir elektrik sinyaline dönüştür. Bu teknik elemanları bir arada tutan ve işleyişi sağlayan sistemin bütünü elektronik aksamı oluşturur. Şekil 7’de metal oksit esaslı bir gaz sensörü örneği, temel parçalarının şematik resmi, çalışma prensibi ve devre blok diyagramı verilmiştir. Sensör koruyucu hidrofobik filtre, altlık (cam, kuvars, silikon/silikon dioksit veya alümina) ve üzerine desenlenen kontaklar-elektrotlar (Pt, Au, Ag, Ni), ısıtıcı (Pt), algılayıcı

yüzey (metal oksit yarı iletken vb.) katmanı, elektronik bağlantı elemanı konnektörler ve dönüştürücünün olduğu bir elektronik devreden oluşmaktadır.



Şekil 7. Metal oksit esaslı bir gaz sensörün (a) şekli, (b) temel parçalarının şematik resmi, (c) çalışma prensibi ve d) blok diyagramı

Metal oksit yarı iletken esaslı bir gaz sensörü ortamdaki gaz moleküllerine maruz kaldığında sensörün algılayıcı yüzey elemanı üzerinde bir takım kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Bu kimyasal reaksiyonlar algılayıcı yüzeyin direncinde değişimlere neden olur, dirençteki değişim elektrotlar vasıtası ile transdüsera aktarılır burada analog bilgiler dijital verilere dönüştürülerek mikroişlemciye iletilir ve anlamlı elektrik sinyallerini oluşturan bir çıktı alınır. Bu bağlamda metal oksit yarı iletken esaslı gaz sensörler kimyasal sensörler kategorisine girmektedir. Kimyasal sensörler, kimyasal bileşiklerin varlığını ölçülebilir bir sinyalle (büyüklük konsantrasyonu ile orantılı) ilişkilendiren cihazlardır. Ancak hedef gaza maruz kalan sensörden tespit edilecek sinyal, kullanılan yöntemle göre farklı gösterebilir. Bunlara örnek olarak elektriksel direnç, iletkenlik, kapasitans, voltaj, yüzey akustik dalga (SAW), manyetik veya optik ölçümleri verilebilir (Ji *et al.* 2019). Kimyasal sensörlerin detaylı sınıflandırması Şekil 8’de verilmiştir.



Şekil 8. Kimyasal sensörlerin genel sınıflandırması (Korotchenkov 2017)

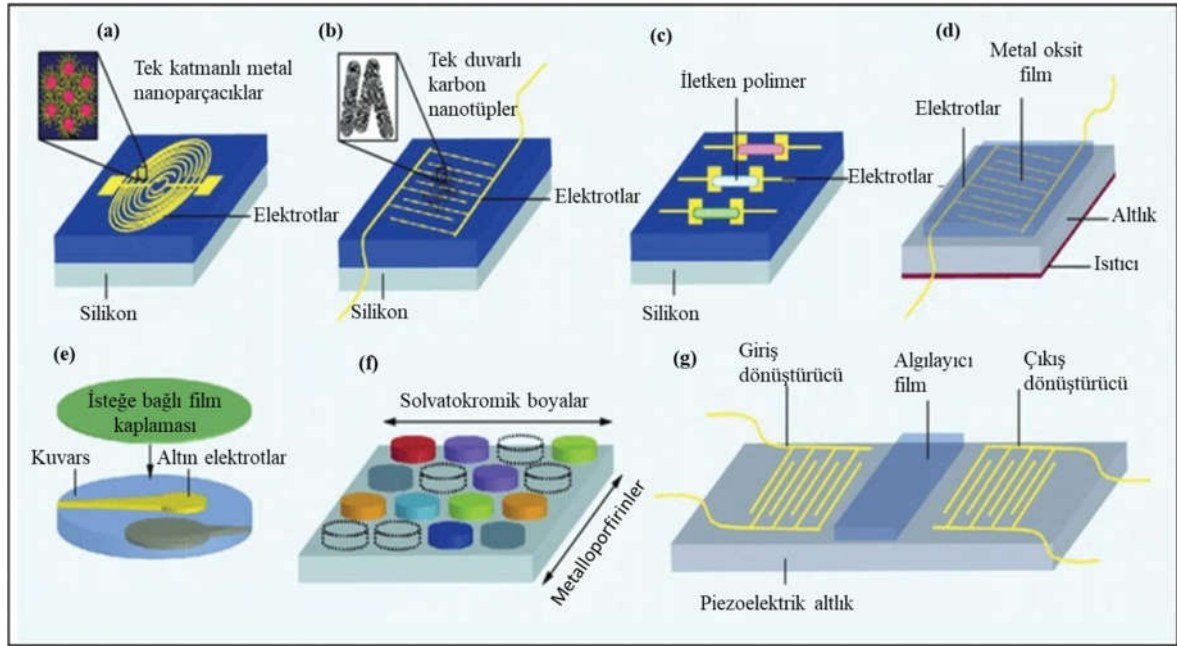
Gaz sensörlerinin iki şekilde sınıflandırılması mümkündür. Bunlardan ilki sensörün gaz algılama yüzey malzemesi, diğeri ise sensörün algılama (tespit) mekanizmasıdır. Sensörlerin algılama malzemesine dayalı sınıflandırılması optik absorpsiyon, katalitik, termal iletken, katı elektrolitik ve metal oksit yarı iletkenler (MOY) olarak sınıflandırılabilir. Tespit yöntemine dayalı sınıflandırma ayrıca iki türe ayrılır; (i) elektriksel parametrelerdeki varyasyon (ii) diğery varyasyon türlerine dayalı yöntemler (Liu *et al.* 2012). Örneğin algılayıcı yüzey elemanı MOY’ler, iletken polimerler ve karbon esaslı malzemelerden oluşan gaz sensörlerinde ölçümler elektriksel özelliklerdeki değişimler ile sağlanır. Bu nedenle metal oksit yarı iletken esaslı gaz sensörleri “Katı hal/Kondüktometrik” sensörler sınıfına girerler (Korotchenkov 2008). Diğery algılama türleri ise optik, katalitik, termo-iletken, akustik ve gaz kromatografisidir. Metal oksit yarı iletken esaslı gaz sensörleri düşük maliyet, yüksek hassasiyet, düşük tepki süresi, çok çeşitli hedef gazlara (indirgeyici ve oksitleyici gazlar) karşı yüksek duyarlılık, uzun ömür ve kolay bakım gibi birçok önemli avantaja sahiptir (Shankar and Rayappan 2015). Diğery algılama yöntemlerine dayalı gaz sensörlerinin ise aşağıdaki gibi birkaç önemli dezavantajı vardır. Optik sensörlerde minyatürleştirme zorluğu ve yüksek maliyet, katalitik sensörlerde düşük seçicilik ve katalizör zehirlenmesi ve patlama riski, akustik sensörlerde düşük hassasiyet ve çevresel değişime karşı yüksek hassasiyet vardır (Lei *et al.* 2021). Gaz kromatografisinde ise yüksek maliyet ve düşük hassasiyet mevcuttur. Tablo 5’te mevcut gaz algılama malzemelerinin ve uygulanan yöntemlerin bazı avantajlar ve dezavantajları hakkında genel bir özet çizelgesi verilmiştir.

Tablo 5. Temel Gaz Algılama Yöntemlerinin Bazı Avantaj ve Dezavantajları (Liu *et al.* 2012)

Materyal/Yöntem	Avantajları	Dezavantajları
Metal Oksit Yarı İletken	(a) Düşük maliyet (b) Kısa yanıt süresi (c) Çok çeşitli hedef gazlar (d) Uzun ömür	(a) Nispeten düşük duyarlılık ve seçicilik (b) Çevresel faktörlere duyarlı (c) Yüksek enerji tüketimi
Polimer	(a) Yüksek hassasiyet (b) Kısa yanıt süresi (c) Düşük üretim maliyeti (d) Basit ve taşınabilir yapı (e) Düşük enerji tüketimi	(a) Uzun süreli istikrarsızlık (b) Tersine çevrilemezlik (c) Zayıf seçicilik
Karbon Nanotüpler	(a) Aşırı duyarlı (b) Büyük adsorpsiyon kapasitesi (c) Büyük yüzey-alan-hacim oranı (d) Hızlı tepki süresi (e) Düşük ağırlık	(a) İmalat ve tekrarlanabilirlikteki zorluklar (b) Yüksek maliyet
Optik Yöntemler	(a) Yüksek hassasiyet, seçicilik ve kararlılık; (b) Uzun ömür; (c) Çevreye karşı duyarsız değişiklik.	(a) Minyatürleştirmede zorluk; (b) Yüksek maliyet.
Kalorimetrik Yöntemler	(a) Ortam sıcaklığında kararlı; (b) Düşük maliyet; (c) Endüstriyel algılama için yeterli hassasiyet (ppth aralığı).	(a) Katalizör zehirlenmesi ve patlama riski; (b) Seçicilikteki içsel eksiklikler.
Gaz Kromatografisi	(a) Mükemmel ayırma performansı; (b) Yüksek hassasiyet ve seçicilik.	(a) Yüksek maliyet; (b) Taşınabilir uygulamalar için minyatürleştirme zorluğu.
Akustik Yöntemler	(a) Uzun ömür; (b) İkincil kirlilikten kaçınmak.	(a) Düşük hassasiyet; (b) Çevresel değişime duyarlı.

Şekil 9’da bazı farklı algılama özelliklerine sahip kimyasal gaz sensörleri için örnekler verilmiştir. Bunlar arasında, düşük üretim maliyeti, çeşitlendirilebilir algılama yüzeyi oluşturma ve kolay entegrasyon yetenekleri nedeniyle yarı iletken metal oksit esaslı (kimyasal/katı hal kondüktometrik) gaz sensörü en çok tercih edilen tür olmaya devam etmektedir (Dey 2018). Ancak, üstesinden gelinmesi gereken birkaç zorlu nokta vardır. Bunlar düşük seçicilik, yavaş tepki/kurtarma süresi ve yüksek çalışma sıcaklığıdır (Lei *et al.* 2021). Sensör performansını etkileyen bu etmenler algılayıcı yüzey malzemesi ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle yeni nesil ve çeşitlendirilmiş nanoyapılı algılayıcı yüzey malzemelerin geliştirilmesi için yoğun bir çaba sarf edilmektedir. Mevcut muhtelif malzemeler arasında kirletici/zehirli gazlar/UOB’leri tespit etmek için yarı iletken malzemeler (metal oksitler, iletken polimerler, karbon esaslı malzemeler), geniş yüzey alanı, istenilen boyut, fiziksel ve

kimyasal özellikleri ve sentez kolaylığı gibi özelliklerinden dolayı en çok tercih edilen malzeme grubudur.

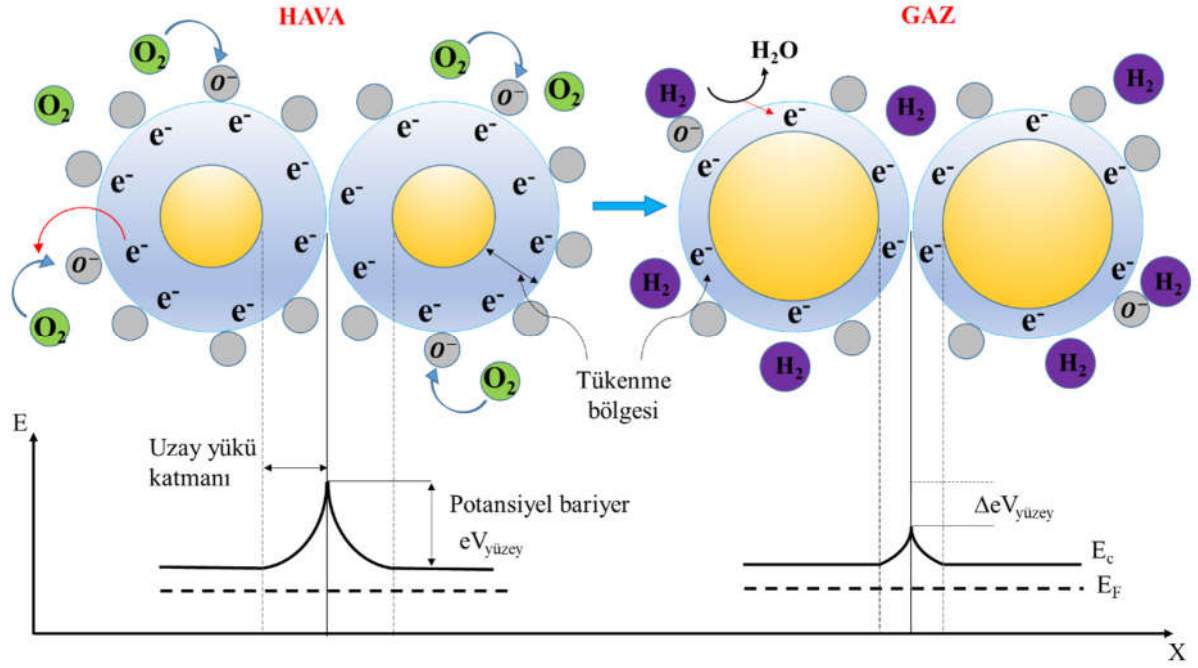


Şekil 9. Farklı nanomalzeme esaslı kimyasal sensörler a) tek katmanlı nanoparçacık (1D) esaslı, b) tek duvarlı karbon nanotüp (CNT) esaslı, c) iletken polimer esaslı, d) metal oksit film (MOS) esaslı, e) seçici kaplamalı kuvars mikro balans (QMB), f) kolorimetrik sensör ve g) yüzey akustik dalga sensörü (SAW) (Broza and Haick 2013)

Metal Oksit Yarı İletken Gaz Sensörlerinin Algılama Mekanizması

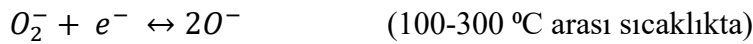
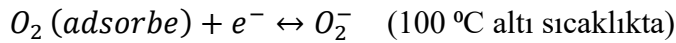
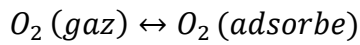
Metal oksit esaslı gaz sensörlerinin algılama mekanizması arkasındaki temel ilke, sensör hedef gaza maruz kaldığında algılayıcı yüzey tabakasının direnci veya iletkenliğinde meydana gelen değişiktir. Analit, metal oksitlerle ya bir verici (donor) olarak ya da yük taşıyıcılarının bir alıcısı (acceptor) olarak etkileşime girer ve böylece metal oksidin direncini değiştirir. Dirençteki bu değişim, mevcut çoğunluk taşıyıcılarının tipine ve ayrıca gazın oksitleyici veya indirgeyici doğasına göre farklılık gösterir (Shankar and Rayappan 2015).

Şekil 10'da, indirgeyici bir gaz (H_2) ortamındaki n-tipi (TiO_2) bir gaz sensörü üzerinden, metal oksit yarı iletken esaslı gaz sensörlerinin gaz algılama mekanizmasını gösteren bir iyonosorpsiyon modeli verilmiştir. Ayrıca bu modelde, hava ve gaz ortamında algılayıcı yüzey malzemesinde gerçekleşen ve elektron iletim mekanizmasına bağlı olarak değişen tane sınırı yapısı ve enerji bandı bölgesi gösterilmiştir.



Şekil 10. TiO₂ esaslı gaz sensörlerin genel hidrojen algılama mekanizmasının iyonisorpsiyon modeli ile gösterimi

Metal oksit film havaya maruz kaldığında, film yüzeyinde oksijen moleküllerinin adsorpsiyonu (tutunma) gerçekleşir. Kimyasal olarak soğurulmuş oksijen türleri ile metal oksit film arasında elektron değişimini içeren bir yüzey reaksiyonu meydana gelir. Metal oksit filmlerin yüzeyine adsorbe olan oksijen türleri, O₂⁻(ads), O⁻(ads) ve O²⁻(ads) aktivasyon enerjisine bağlı olarak farklı iyonik formlarda bulunabilirler. Şöyle ki her oksijen türü, kimyasal olarak absorbe edilmek için farklı aktivasyon enerjisi gerektirir. Nitekim algılayıcı yüzey tabakasını oluşturan metal oksit film ısıtıldığında, adsorbe edilen oksijen molekülleri iletim bandından elektronları alır ve sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki oksijen türlerini üretir (Ji *et al.* 2019).



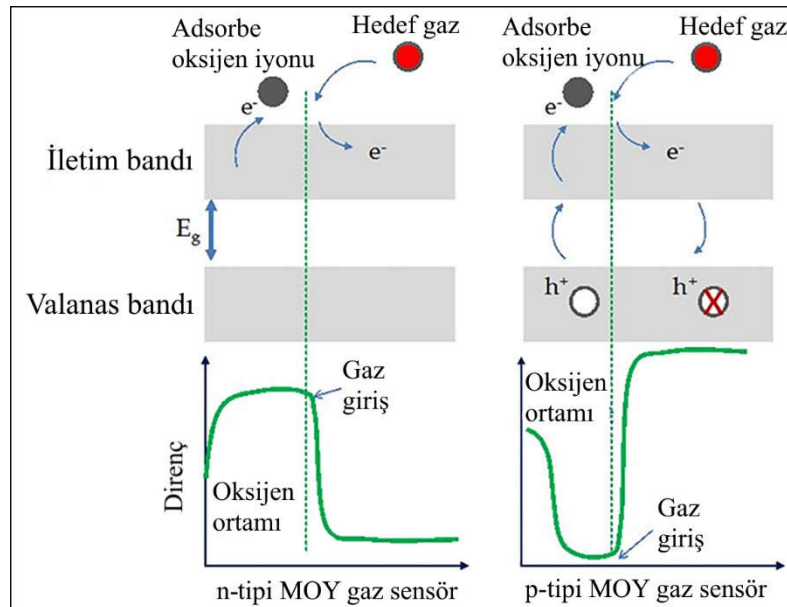
Adsorbe olan O₂ düşük sıcaklıkta moleküler O₂⁻ halde bulunurken, yüksek sıcaklıklarda O⁻ ve O²⁻ iyonize forma dönüşür. Metal oksit yarıiletken esaslı sensörlerin çoğunun çalıştığı 300 °C ve altı sıcaklıklar için O⁻ baskın türdür.

Oksijen molekülleri metal oksitlerin yüzeyinde adsorbe edildiğinde, iyonlar şeklinde tane yüzeyindeki yükleri yakalayıp iletim bandından elektronları çıkarırlar. Bu durum malzemedeki serbest elektronları yüzeye doğru öteleyerek tane içinde oksijen boşluklarının

oluşmasına ve yüzeyde negatif yük birikmesine neden olur. Bu, daha sonra bir enerji bandı bükülmesiyle, uzay-yük tabakası adı verilen elektrondan tükenmiş bir bölgenin oluşumuna yol açar. Taneler arasında iki tükenme bölgesinin birleşmesi, büyüklüğü malzemenin iletkenliğine bağlı olan Schottky bariyeri veya potansiyel bariyer olarak bilinen güçlü bir arayüzün oluşmasına neden olur (Nikolic *et al.* 2020). Bu sensörün havadaki temel direncini belirler. Schottky bariyeri, bitişik taneler arasında elektrik iletimi için potansiyel bir bariyerdir. Adsorplanan oksijen türlerinin absorbe edilen hedef gaz ile reaksiyonu, Schottky bariyerinin yoğunluğunu değiştirebilir, böylece iletkenlikte bir değişim meydana gelir. Sensör indirgeyici gaza (H_2) gazına maruz kalındığında ise, iki tane arasındaki Schottky bariyeri azalır, bu da malzemedeki taneden taneye doğru olan elektron iletimini yükseltir. Enerji seviyesinin büyüklüğü, metal oksit yüzeyi ile reaksiyona giren moleküllerin sayısı ile doğrudan ilişkili olduğundan, sensörün elektriksel parametresinin değişimi (yani direnç, akım), analitin gaz konsantrasyonunu izlemek için değişken olarak kullanılır (Mahajan and Jagtap 2020)

N-tipi ve p-tipi metal oksit yarı iletkenlerin gaz algılama mekanizması

N-tipi ve p-tipi, metal oksit yarı iletkenlerin gaz algılama mekanizması algılayıcı yüzey üzerinde hedef gazların adsorpsiyon veya desorpsiyon süreçlerinden kaynaklanan sensör direnç değişimleri esasına dayanır (Saruhan *et al.* 2021). Bu direnç değişimleri algılayıcı yüzey elamanının türü, hedef gazının oksitleyici veya indirgeyici olması ile değişkenlik gösterir. Şekil 11, n- ve p-tipi metal oksit gaz sensörlerin indirgeyici bir gaza maruz kaldığında sensör direncinde meydana gelen değişimleri göstermektedir.



Şekil 11. N-tipi ve p-tipi metal oksit yarı iletken sensörlerin hedef gaza (indirgeyici gaz) maruz kalındığında sensör direncinin değişimini gösteren şematik diyagram (Saruhan *et al.* 2021)

N-tipi bir malzeme havaya maruz kaldığında oksijen molekülleri yüzeyde adsorbe edilir. Sıcaklığa bağlı olarak, adsorbe edilmiş oksijen türleri, iletim bandından elektronları çıkarır ve bir uzay yükü tabakası oluşturur. Bu sensörün direncini yükseltir. Sensör indirgeyici bir gaza maruz kaldığında oksijen türleri ile hedef gaz arasında oksidasyon gerçekleşir ve elektronlar tekrar iletim bandına salınır. Bu durum sensörün direncinin azalmasına neden olur. Ancak hedef gaz oksitleyici bir gaz olduğunda iletim bandından elektron alarak indirgenir ve analitin konsantrasyonuyla orantılı bir şekilde direncin artmasına neden olur. Bu nedenle, n-tipi yarı iletkenler için, indirgeyici gazların varlığı metal oksitin iletkenliğinin artmasına ve oksitleyici gazlar ise iletkenliğinin azalmasına neden olur.

P-tipi metal oksit yarı iletkenler için direnç değişimine dayalı algılama mekanizması n-tipi yarı iletkenlerin direnç değişim davranışının tam tersidir (Şekil 11). Oksijen moleküllerinin adsorpsiyonu p-tipi malzeme yüzeyinde bir delik birikim tabakası oluşturarak, direncin azalmasına neden olur. P-tipi bir malzeme indirgeyici gaza maruz kaldığında, yüzeyde adsorbe edilen oksijen türleri ile reaksiyona girerek, yakalanan elektronların iletim bandına geri salınmasına yol açar. Elektronlar, delik birikim tabakasındaki pozitif deliklerle etkileşir. Bunun sonucunda delik birikim tabakası içindeki deliklerin sayısı azalır, delik birikim tabakası inceler ve p-tipi malzemenin direnci artar. Sensör oksitleyici bir gaza maruz kaldığında ise iletim bandından elektron alarak indirgenir ve dolayısıyla sensörün direncinin azalmasına neden olur. Tablo 6’da, metal oksit yarı iletken sensörlerin farklı hedef gazlar altındaki direnç değişim davranışı verilmiştir.

Tablo 6. Metal Oksit Yarı İletken Sensörlerin İndirgeyici ve Oksitleyici Gazlara Karşı Tepkisi

Yarı iletken malzeme türü	Oksitleyici gaz	İndirgeyici gaz
N-tipi	Direnç artar	Direnç azalır
P-tipi	Direnç azalır	Direnç artar

Gaz Sensörlerinin Performans Kriterleri

Bir gaz sensörünün performansı, hassasiyet, seçicilik, duyarlılık, tepkisellik, çalışma sıcaklığı, tepki ve toparlanma süresi, algılama limiti, kararlılık, enerji tüketimi ve üretim maliyeti gibi kriterlere bağlıdır (Righettoni *et al.* 2015). Hassasiyet bir sensör tarafından algılanabilecek hedef gazların minimum hacim konsantrasyonu olarak tanımlanır. Seçicilik, sensörün bir gazı diğerlerinden ayırt etme ve aynı konsantrasyon seviyesinde analiz edilen her gaz için ölçülebilir parametreleri karşılaştırarak belirleyebilme yeteneğidir. Algılama limiti sensörün belirli koşullar altında tespit edebildiği en düşük gaz konsantrasyonudur. Sensörün çalışma sıcaklığı duyarlılığın maksimum olduğu sıcaklıktır. Kararlılık, bir sensörün belirli bir süre boyunca tekrarlanabilir sonuçlar sağlama yeteneğidir. Duyarlılık, sensörün hedef gaza karşı göstermiş olduğu tepki olarak ifade edilebilir. Tepki, sensör hedef gaza maruz kaldığında

hava ortamındaki kıyasla sinyalde (akım vb.) oluşan değişimin bir ölçüsüdür. Sensör duyarlılığı yüzde olarak ifade edilir, S ile gösterilir ve akım değişimlerine göre aşağıdaki denklemler (1 ve 2) ile hesaplanabilir.

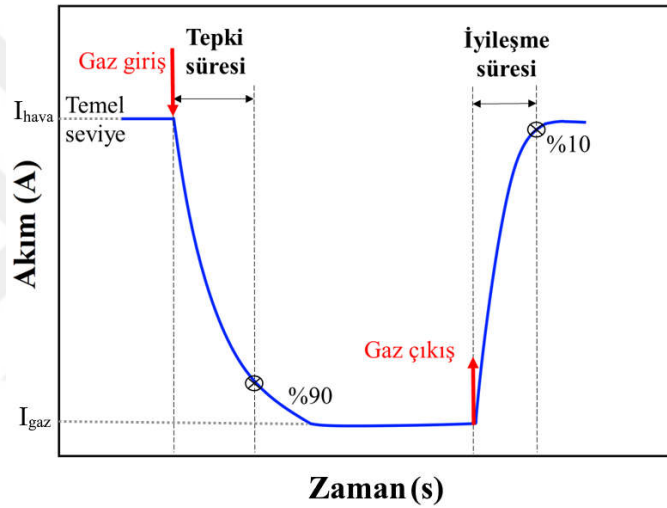
- P-tipi yarı iletken (NiO) ve indirgeyici gaz (H₂) için duyarlılık;

$$S_1 = \left(\frac{I_{hava} - I_{gaz}}{I_{hava}} \right) \times 100 \quad (1)$$

- N-tipi yarı iletken (TiO₂) ve indirgeyici gaz (H₂) için duyarlılık;

$$S_2 = \left(\frac{I_{gaz} - I_{hava}}{I_{hava}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Burada I_{gaz} sensörün gaz ortamındaki akım değerini, I_{hava} ise hava ortamındaki akım değerini ifade eder. Şekil 12’de gir gaz sensörüne ait akım-zaman grafiği verilmiştir.



Şekil 12. Hedef gaza maruz kalan bir gaz sensörün akım–zaman değişim grafiği

Tepki süresi, hedef gaza maruz kalan sensörün sinyaldeki (direnç, akım vb.) değişimin %90’ına ulaşması için gereken süredir. Toparlanma (iyileşme) süresi ise sensörün hedef gaza maruz kaldıktan sonra temel sinyale geri dönmesi için gereken süredir. Tepki ve iyileşme süreleri aşağıdaki bağıntılar ile hesaplanabilir.

$$T_{Tepki} = T(S=0,9S_{max}) - T(S=0, \text{gaz açık}) \quad (3)$$

$$T_{İyileşme} = T(S=0,1S_{max}) - T(S=S_{max}, \text{gaz kapalı}) \quad (4)$$

Gaz sensörü tarafından aynı gaz moleküllerine aynı koşullar altında maruz kalındığında elde edilen değerlerdeki fark tekrarlanabilirlik olarak adlandırılır. Bir sensörün yetkinliği, belirli bir süre içinde duyarlılık, seçicilik, genlik ve iyileşme süresi gibi performans parametrelerinin kararlı kalma yeteneğidir (Sun *et al.* 2012).

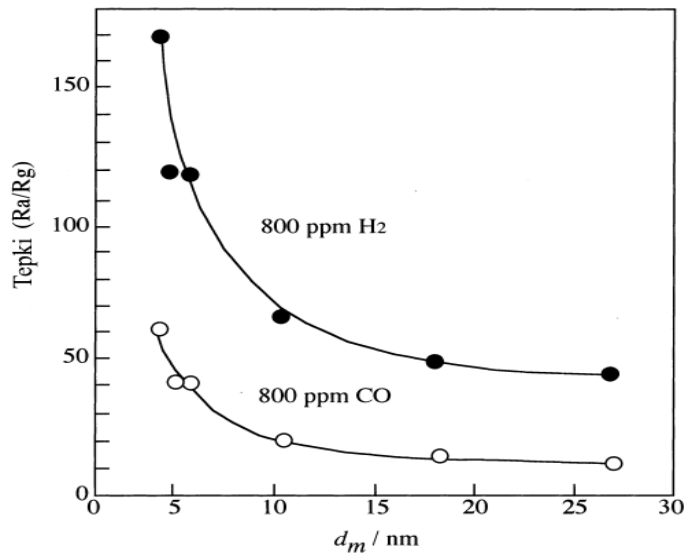
Gaz sensörlerinin performansı, büyük ölçüde sensörleri üretmek için kullanılan algılama malzemesine bağlıdır. Metal oksit yarı iletkenleri ile ilgili problem esas olarak, yüksek çalışma

sıcaklığı ve benzer türdeki gazlara (indirgeyici veya oksitleyici) karşı zayıf seçiciliktir (Mirzaei *et al.* 2016). Bu problemler algılayıcı yüzey malzemesinde parçacık boyutunu nano ölçeğe indirerek ve metal, metal oksit veya soy metal gibi malzemelerle katkılama (doping) ve/veya modifikasyon ile en aza indirilebilir (Nasiri and Clarke 2019b). Nanoyapı ile spesifik yüzey alanını önemli ölçüde artırır, buna bağlı olarak reaksiyon hızı artırılabilir. Metal oksit esaslı algılayıcı yüzeylerin diğer malzemeler ile katkılanması veya kompozit yapıların oluşturulması ise gaz sensörünün seçiciliğini artırabilir (Chowdhury *et al.* 2021). Bu nedenle, gaz sensörlerinin performansını iyileştirmek için algılayıcı yüzey malzemesinin tane boyutu, yüzey morfolojisi, kimyasal bileşim durumları ve doping etkisi gibi yapısal, fiziksel ve elektronik özellikleri detaylı bir şekilde irdelenmelidir (Sowmya *et al.* 2021).

Gaz Sensörlerinin Performansını Etkileyen Etmenler

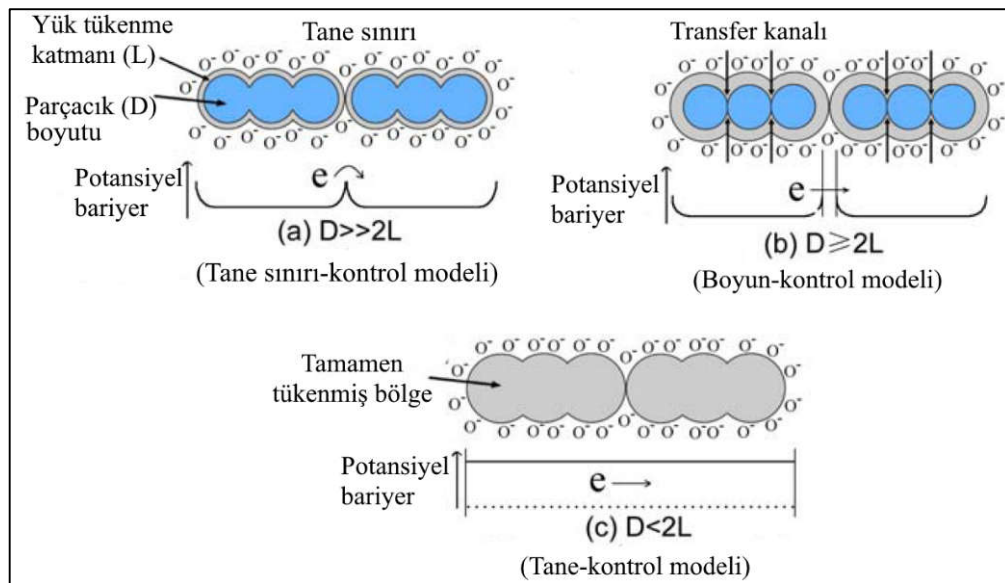
Parçacık boyutu etkisi

Algılayıcı yüzey malzemesinin tane boyutu nano seviyeye düşürülerek daha yüksek spesifik yüzey alanı ve yüzey/hacim oranını elde edilebilir. Bu sayede gaz molekülleri ile yüzey arasındaki kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği daha geniş bir adsorbsiyon alanı oluşur. Artan adsorpsiyon kapasitesi ile sensör tepkisi önemli ölçüde artar. (Sun *et al.* 2012; Miller *et al.* 2014). Yamazoe *et al.* (2003) tane boyutunun sensör duyarlılığı üzerine etkisini incelemek için farklı tane boyutlarında (4–28 nm aralığında) ürettikleri SnO₂ filmleri 300 °C sabit çalışma sıcaklığında ve 800 ppm konsantrasyonlarında H₂ ve CO gazlarına karşı test etmişlerdir. Tane boyutu arttıkça SnO₂ sensörün gaz duyarlılığı önemli ölçüde arttığını rapor ettiler. Bu çalışmada hem H₂ hem de CO için, duyarlılığın 6 nm’den küçük parçacık boyutları için önemli ölçüde arttığını gösteren grafik Şekil 13’te verilmiştir.



Şekil 13. Parçacık boyutunun (d_m) bir fonksiyonu olarak SnO₂'in 800 ppm H₂ ve CO gazlarına karşı tepki grafiği (Yamazoe *et al.* 2003)

Yin *et al.* (2019) SnO₂ nanoparçacılara dayalı oldukça hassas bir hidrojen sensörü üretmiş, sensörün algılama materyalinin parçacık boyutunu küçültürerek ppm seviyesinin altında H₂ gazını tespit etmeyi mümkün kılmıştır. Bu nedenle metal oksit esaslı algılayıcı yüzey elemanının parçacık boyutu düşürülerek, minimum enerji tüketimli, kararlı, hızlı tepki/kurtarma sürelerine sahip ve yüksek hassasiyetli sensörler elde edilebilir. Ancak hassasiyetteki artış sadece küçük tane boyutu ile artan yüzey alanındaki artışa atfedilemez (Miller *et al.* 2014). Küçük tane boyutuna ek olarak malzemenin Debye uzunluğu (L), hassasiyetdeki artışı anlamak için önemli bir parametredir. Şekil 14'te kristalit boyutunun yarı iletken metal oksit gaz sensörlerinin duyarlılığı üzerindeki etkisini gösteren şematik model verilmiştir. Şekil 14a $D \gg 2L$ koşulu, her bir tane veya tane zincirini içine alan tükenme tabakasını ve bunlar arasında tane sınırlarının oluşumunu gösterir. Bu koşulda algılama malzemesinin hassasiyeti tane boyutundan bağımsız olarak tane sınırları tarafından kontrol edilir. $D \geq 2L$ olan taneler için, her boyun etrafındaki uzay-yük tabakası, Şekil 14b'de gösterildiği gibi bir iletim kanalı oluşturur. Enine kesit alanı ve tane sınırı bariyerleri iletkenliği etkiler ve bu da hassasiyetin artmasına neden olur. Tanelerin mobil yük taşıyıcılarla tamamen tükenmesi durumunda, taneler arasındaki iletim kanalları bozulur ve iletkenlik önemli ölçüde azalır. $D < 2L$ gibi durumlarda (Şekil 14c), algılama malzemesinin hassasiyetini artık tane boyutu kontrol eder. Nitekim algılama malzemesinin parçacık boyutu, "uzay-yük tabakası" olarak bilinen tükenme tabakası kalınlığının (L) iki katına yakın veya iki katından az olduğunda, duyarlılıkta dikkate değer bir artış meydana gelir (Sun *et al.* 2012). Sonuç olarak bir gaz algılayıcı malzemesinin yalnızca tane boyutu değil, aynı zamanda tanelerin morfolojisi ve en boy oranı (D/L) gaz sensörlerinin performansı üzerinde önemli bir rol oynamaktadır.



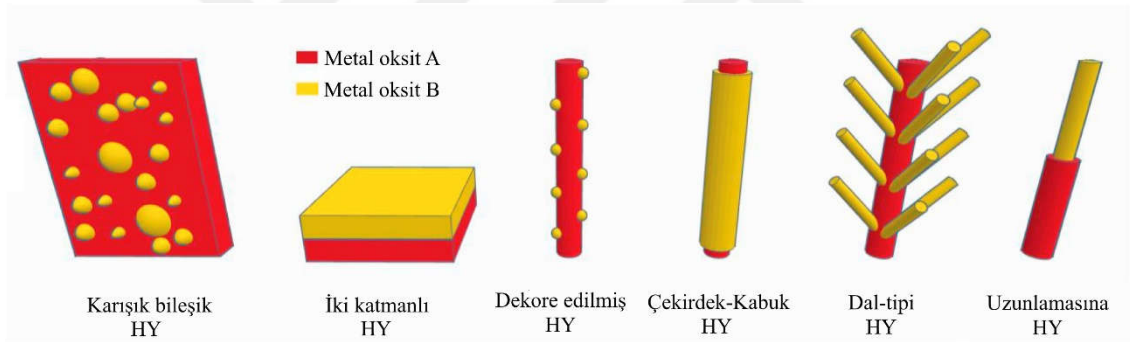
Şekil 14. Kristalit boyutunun yarı iletken metal oksit gaz sensörlerinin duyarlılığı üzerindeki etkisinin şematik modeli (a) $D \gg 2L$, (b) $D \geq 2L$, (c) $D < 2L$ (Sun *et al.* 2012)

Morfoloji etkisi

Metal oksit malzemelerin morfolojisi gaz algılama özelliklerini güçlü bir şekilde etkiler ve sentez yöntemine bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Sentez yönteminin seçimi, morfoloji, tane/parçacık boyutu, kristal yapı, optik ve elektriksel özellikleri gibi istenen nano-yapılandırmaları elde etmek için önemli bir faktördür (Mahajan and Jagta 2020).

Metal oksit yarı iletken nanoyapılar, nano-petek, nano-tel, nano-çubuk, nano-pul, nano-küre, nano-nokta, nano-iğne, nano-levha, nano-tüp, nano-küp, nano-platelet, nano-film ve nano-por gibi sıradışı morfolojilerde farklı sentezleme yöntemleri kullanılarak elde edilebilir. (Eranna 2011)

MOY'lerin gaz algılama özellikleri üzerinde oldukça etkili olan morfoloji, kimyasal bileşim ve kristal yapıya ek olarak, yüzey modifikasyonu, katkılama, kompozit oluşumu ve fonksiyonel malzemelerle entegrasyon gibi işlemlerde mükemmel gaz algılama özelliklerinin elde edilmesine katkı sağlamıştır. Şekil 15'te farklı morfolojilerde üretilmiş bir takım metal oksit hetero yapı örneği verilmiştir.



Şekil 15. Morfolojilerine göre çeşitli metal oksit heteroyapı (HY) sınıfları (Zappa *et al.* 2018)

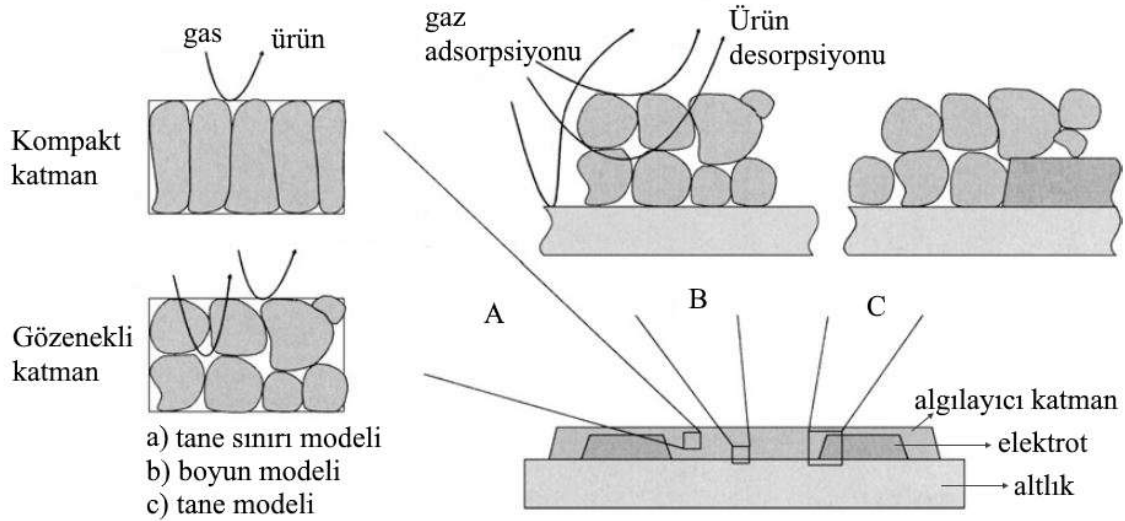
İki veya çok katmanlı filmlere dayalı heteroyapılar, oldukça belirgin arayüzler sergilerler. İki boyutlu (2D) malzemenin basit bir şekilde istiflenmesi ile karakterize edilir ve rahatlıkla modellenenirler. Ancak bu tür yapılar, küçük yüzey alanı ve düşük yüzey-hacim oranı nedeniyle gazların erişilebilirliğini ve sensör tepkisini sınırlandırabilirler.

Bir başka yaygın heteroyapı sınıfı, bir ana malzemenin ikincil bir malzemenin nanoparçacıkları ile dekore edilmesinden oluşur. Farklı türde malzemeleri karıştırmak için kullanılan ve iyi bilinen bir tekniktir. Schottky kontakları yerine yerel yarı iletken-yarı iletken bağlantıların varlığı, heteroyapıların davranışının tamamen değişmesini ve farklı algılama mekanizmalarının oluşmasını sağlar. Burada, ikincil malzemenin daha etkili olması için düşük kalınlıkta uygulanması gerekir. Çekirdek-kabuk yapılarda olduğu gibi tüm yüzeyi kaplamamalıdır. Bunun aksine çekirdek-kabuk yapılarında amaç, ara yüzey alanını maksimize

ederek ana malzemenin ikincil bir faz ile tamamen kaplanmasıdır. Çekirdek-kabuk yapılarda çoğunlukla, ana çekirdek tek bir kristal iken, kabuk genellikle polikristalin formdadır.

Bir diğer morfoloji, tek (1D) boyutlu büyütülen ana nanotelin ikincil nanoteller (1D) ile birleşiminden oluşan dal (fırça) benzeri heteroyapılardır. Bu süslü yapılar son derece ilginçtir ve muazzam bir şekilde geniş yüzey alanına sahiplerdir. Bu nedenle dekore edilmiş heteroyapılara benzer özellikler sergiler. Ancak bu nanoyapıların sentezi genellikle çok adımlı bir yaklaşım gerektirir (Zappa *et al.* 2018).

Öte yandan sensör performansını etkileyen bir diğer unsur algılayıcı filmin katmanının gözeneklilik durumudur (Korotcenkov 2008). Kompakt bir tabakada, gaz algılayıcı tabakaya tam olarak nüfuz edemez. Çoğunlukla reaksiyonlar sadece film yüzeyinde meydana gelir. Ancak gözenekli yapılarda, gaz kolayca yayılabilir ve gaz molekülleri tanelere kolayca ulaşabilir, bu nedenle gaz molekülleri ve taneler arasındaki etkileşim artar (Şekil 16). Bu durum hedef gazın daha geniş bir yüzey alanında reaksiyonuna izin verir. Dahası gazın algılayıcı yüzey malzemesi içerisinde hapsolme süresi artar ve böylece duyarlılık önemli ölçüde iyileşir.



Şekil 16. Kompakt ve gözenekli katmanlar arasındaki farkı gösteren dirençli bir gaz sensöründeki algılayıcı yüzey elamanının yapısı (Korotcenkov 2008)

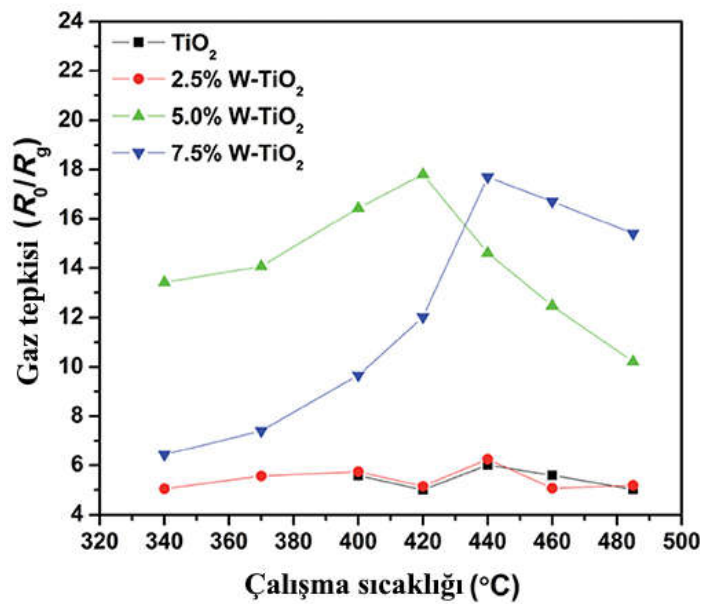
Çalışma sıcaklığı etkisi

Metal oksit yarı iletken gaz sensörleri genellikle yüksek sıcaklıkta ($\geq 150^\circ\text{C}$) çalışır ve tepkileri büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Belirli bir gaz için en yüksek sensör yanıtı, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızının dengeye ulaştığı spesifik bir sıcaklıkta elde edilir. Ayrıca, algılama esnasında meydana gelen reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisini elde etmek amacıyla optimum bir çalışma sıcaklığı belirlenmelidir. Nitekim sensör $150-500^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıkta havaya maruz kaldığında oksijen türleri metal oksitin yüzeyine absorbe olur. Oksijen türlerinin varlığı algılayıcı malzemedeki serbest elektronları yüzeye çıkararak malzemenin

direncinde bir değişime neden olur. Dirençteki değişim, sıcaklıktan etkilenen gaz moleküllerinin absorpsiyonu/desorpsiyonu gibi bir dizi kimyasal süreçten kaynaklanır. Sensör yüzeyinde hem moleküler (O_2^-) hem de atomik (O^- , O^{2-}) oksijen türleri oluşabilir (Sahner and Tuller 2010). 150 °C' nin altında moleküler oksijen türler oluşurken daha yüksek sıcaklıklarda atomik oksijen türleri baskındır. Bu nedenle, sensörle etkileşime giren test gazı, sıcaklık arttıkça farklı oksijen türlerine tepki verebilir. Bu nedenle sensör duyarlılığı ve tepki süresi çalışma sıcaklığına bağlı olarak değişkenlik gösterebilir (Kim and Lee 2014).

Fields *et al.* (2006), hidrojen tespiti için 1D (nanobelt) SnO_2 tabanlı sensörü geliştirdi ve sensör çalışma sıcaklığının 80 °C'ye artmasıyla tepki süresinin 220 s'den 60 s'ye düştüğünü, buna karşın iyileşme süresinin iki katından fazla arttığını bulmuşlardır. Landau *et al.* (2009), sıcaklığın algılama özellikleri üzerindeki etkisini araştırmış ve TiO_2 nanoliflerin NO_2 'ye duyarlılığının artan sıcaklıkla azaldığını, buna karşın sıcaklığın artmasıyla tepki süresinin azaldığını bulmuşlardır. Nitekim düşük sıcaklıkta, sensörün uzun tepki ve iyileşme süreleri sergilemesinin nedenini kinetik reaksiyon hızının düşük olmasından kaynaklanır (Eranna, 2011).

Liu *et al.* (2015) tarafından yapılan bir çalışmada saf TiO_2 ve tungsten katkılı TiO_2 nanoparçacık esaslı gaz sensörlerinin 3,000 ppm bütan gazına karşı farklı sıcaklıklardaki sensör tepkileri Şekil 17'deki grafikte verilmiştir. Bu grafikten, sensörlerin hassasiyeti çalışma sıcaklığına bağlı olarak büyük ölçüde değiştiği görülmektedir. Yapılan çalışmada, %5 ve %7,5 oranında W ile katkılı TiO_2 sensörlerin en yüksek yanıtı, sırasıyla 420 °C ve 440 °C sıcaklığında verdiği rapor edilmiştir.



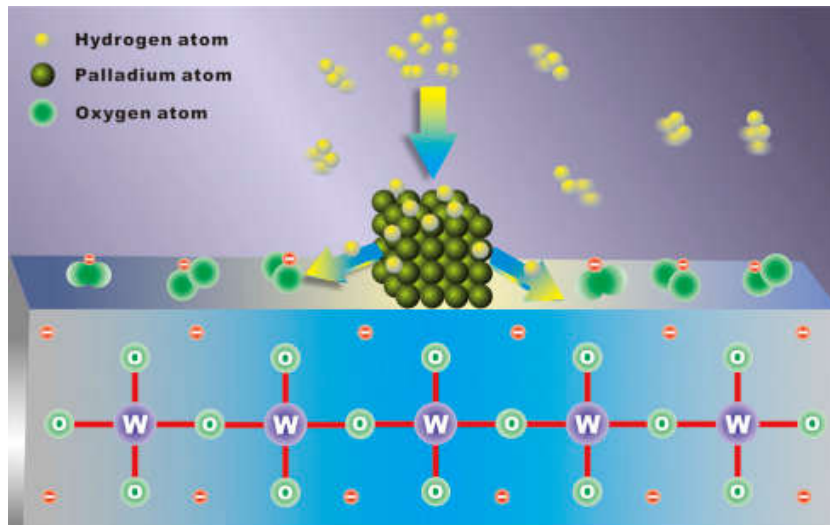
Şekil 17. Saf TiO_2 ve W katkılı TiO_2 NPs sensörün sıcaklığa bağlı bütan gazına tepkisi (Liu *et al.* 2015)

Film kalınlığı etkisi

Metal oksit yarı iletken gaz sensörlerinde film kalınlığının, sensör kinetiği, optimum çalışma sıcaklığı ve film morfolojisi üzerinde oldukça etkili olduğu ve sensör performansını büyük oranda etkilediği belirlenmiştir. Korotcenkov and Cho (2009) SnO₂ tabanlı gaz sensörlerinde film kalınlığının sensör performansına etkisini incelemiş, sensör üretiminde gaz algılama katmanı için film kalınlığının 40-350 nm aralığında seçilmesini önermişlerdir. Yüksek hızlı bir sensöre ihtiyaç duyulduğunda, ince film kullanılması gerektiğini ve film kalınlığı azaldıkça metal oksit sensörlerinin tepki süresinin o kadar kısılacağını ileri sürmüşlerdir. Ancak sensör tepki hızı kritik bir parametre değilse, daha düşük çalışma sıcaklıklarında daha iyi hassasiyet sağladığından sensör tasarımında daha kalın filmlerin kullanılmasını önermişlerdir.

Katkılama ve yüzey modifikasyonu etkisi

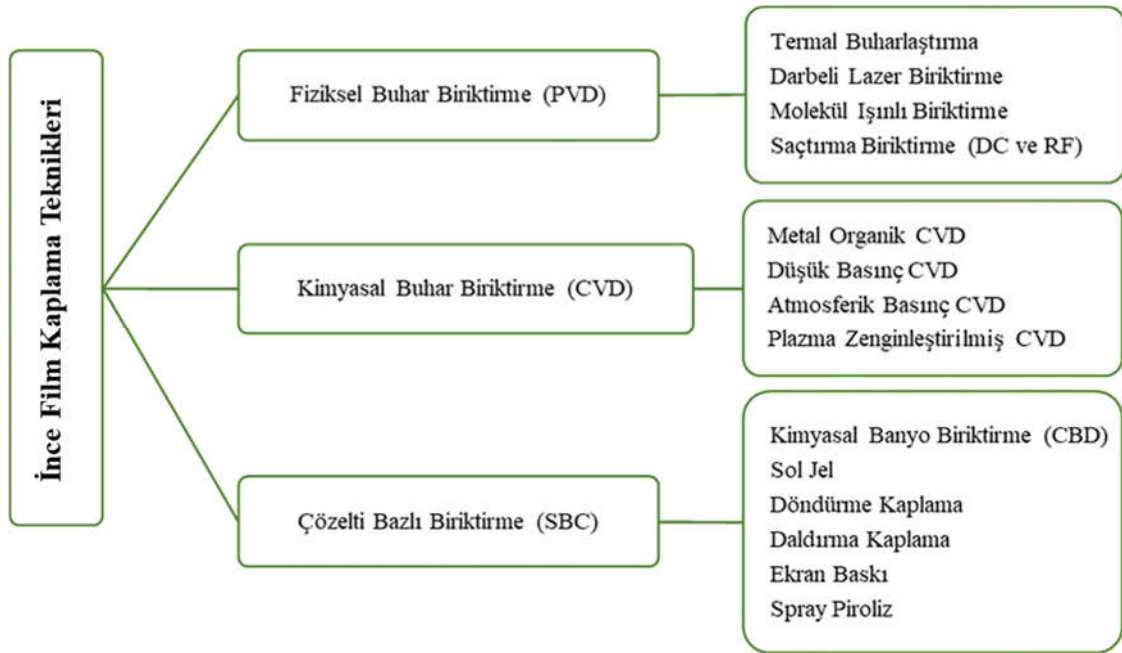
Gaz sensörlerinin seçiciliğini artırmak ve hedef bileşenlerin daha iyi adsorpsiyonu sağlamak için çeşitli katalitik katkı maddeleri ile yüzey modifikasyonu veya doping (katkılama) işlemi en etkili yöntemdir. Katalitik katkı malzemesi olarak geçiş metalleri (Ti, Ni, Co, Cr vb.) veya soy metaller kullanılabilir (Pt, Pd, Au, Ag vb.). Şekil 18'de Pd katkılı WO₃ sensör örneğinde H₂ gazının yayılma etkisini gösteren şematik resim verilmiştir. Hedef gaz bir soy metal kümesi üzerinde adsorbe olur, ayrışır ve aktif atomik türler üretir. Bu tür metaller, film yüzeyinde kimyasal adsorpsiyonu hızlandırır ve ayrışan gazın film yüzeyine yayılımını artırır (Liu *et al.* 2014). Aktifleştirilmiş algılayıcı yüzeyler sayesinde hedef gaza duyarlılık artar. Dahası soy metal katkısı redoks reaksiyonlarında bir katalizör görevi görerek sensörün tepki ve toparlanma sürelerini iyileştirebilir. Doping işlemi ise farklı metal veya metal oksit gruplarının eş zamanlı biriktirilmesi veya katmanlı yapılar oluşturulması ile yapılabilir.



Şekil 18. Pd katkılı WO₃ sensörde yayılma etkisinin şematik gösterimi (Liu *et al.* 2014)

Duyarlılık ve seçicilik açısından gaz algılama malzemelerinin algılama performanslarını iyileştirmek için metal oksitleri hetero-yapılar olarak birleştirmek nispeten yeni bir yaklaşımdır (Zappa *et al.* 2018; Walker *et al.* 2019). En basit heteroyapı formu, belirli bir dağılım olmaksızın iki metal oksitin bir karışımını temsil eden karışık bir bileşiktir. P-tipi ve n-tipi yarıiletkenler ile p-n, p-p, n-n eklemler oluşturulabilir. Farklı yarı iletkenlerin farklı çalışma iş fonksiyonları ve bant aralığı olduğundan iki yarı iletken birbirine değdiğinde, iki malzemenin Fermi enerji seviyeleri eşit olana kadar yüksek enerji seviyesindeki elektronlar düşük enerji seviyesine kayacaktır. Elektronlar p-tipi tarafa göç ederken delikler, n-tipi tarafa transfer olur ki bu durum elektronların taşıma yollarını daraltacaktır. Sonuç olarak, iki malzemenin ara yüzeyinde oluşan tükenme tabakası elektron-delik çiftlerinin oluşumu için potansiyel bir bariyer oluşturur, bu durum sensörün gaz algılama performansına büyük katkı sunar (Yang *et al.* 2021). Nitekim potansiyel bariyerlerin varlığı elektronların taşıma kanalını daraltır. Havadaki oksijen molekülleri algılayıcı yüzeye adsorbe olduktan sonra taşıma kanalı daha da daralarak sensör direncini artıracaktır. Nihayetinde sensör tepkisi artacaktır.

Yapılan literatür çalışması algılayıcı yüzey malzemesi olarak kullanılan metal oksit filmlerin gaz algılama performansını etkileyen yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerin üretim yöntemine bağlı olarak değiştirilebileceğini göstermiştir. Bu nedenle ince film formundaki metal oksit malzemelerinin üretim yöntemleri büyük önem taşımaktadır. Şekil 19'da ince film biriktirmede yaygın olarak kullanılan bir dizi yöntem verilmiştir. Tüm bu yöntemler arasında DC/RF Saçtırma özellikle elektronik uygulamalar için yüksek saflıkta ve homojenlikte ince filmler biriktirmek için oldukça uygun bir yöntemdir (Wang *et al.* 2020). İnce filmlerin yapısal özellikleri, güç, çalışma basıncı, altlık sıcaklığı, basınç ve reaktif gaz ortamı gibi biriktirme parametreleri değiştirilerek kontrol edilebilir. Bu nedenle bu tez çalışmasından fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden biri olan ve yüksek biriktirme parametresi çeşitliliğine sahip Saçtırma yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 19. İnce film kaplama tekniklerinin sınıflandırması (Ukoba *et al.* 2018)

Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

Fiziksel buhar biriktirme terimi ilk olarak 1966 yılında C.F. Powell ve diğerlerinin Buhar Biriktirme kitabında yer almıştır (Powell *et al.* 1966). Ancak Michael Faraday, 1838 yılına kadar kaplama işlemi için PVD yöntemini kullanmıştır. Fiziksel buhar biriktirmenin mevcut versiyonu ise, 2010 yılında NASA bilim adamları tarafından Cleveland, Ohio'daki NASA Glenn Araştırma Merkezi'nde tamamlanmıştır.

Fiziksel buhar biriktirme (PVD), kaplama malzemesinin buhar fazından altlık üzerine yoğunlaştırılmasıyla ince filmlerin biriktirildiği bir kaplama işlemidir. Kaplama birikimi ve büyümesi, her biri daha sonra rekabet içinde büyüyen kristalitlerin rastgele (heterojen) çekirdeklenmesiyle başlar. Yığın malzemedeki bu çekirdeklenme ve büyüme süreci, altlık yüzey enerjisine, çekirdeklenme bölgelerinin mevcudiyetine ve biriken türlerin hareketliliğine ve kaplamanın atomik yapısına bağlıdır (Shahidi *et al.* 2015).

PVD işlemi genellikle reaktif bir gaz ile birlikte düşük basınçlı bir vakum odasında gerçekleştirilir. PVD tekniğinde buharlaştırma ve saçtırma gibi fiziksel işlemler kullanılmaktadır. Termal buharlaştırma, elektron ışını buharlaştırma ve moleküler ışın epitaksi gibi bazı PVD yöntemleri iyi bilinmektedir. Ayrıca arka plandaki gazların çarpışma etkisiyle plazma oluşturmak için birçok püskürtme tekniği kullanılmaktadır. Katodik ark biriktirme, elektron ışını fiziksel buhar biriktirme, iyon kaplama ve DC/RF magnetron saçtırma, gibi farklı PVD türleri mevcuttur. PVD yönteminde, katı durumdaki kaplama malzemesi ısı veya iyon bombardımanı (saçtırma) ile buharlaştırılır (Lei *et al.* 2021). Aynı zamanda, verilen reaktif gaz ile metal buharı bir bileşik oluşturarak altlık üzerinde yüksek adezyona sahip ince bir film

formunda biriktirilir. Bu tür ince film kaplamaları, havacılık, uzay, otomotiv ve savunma sanayinde, tıbbi ve medikal uygulamalarda, optik ve elektronik aygıtlarda aktif bir şekilde kullanılmaktadır.

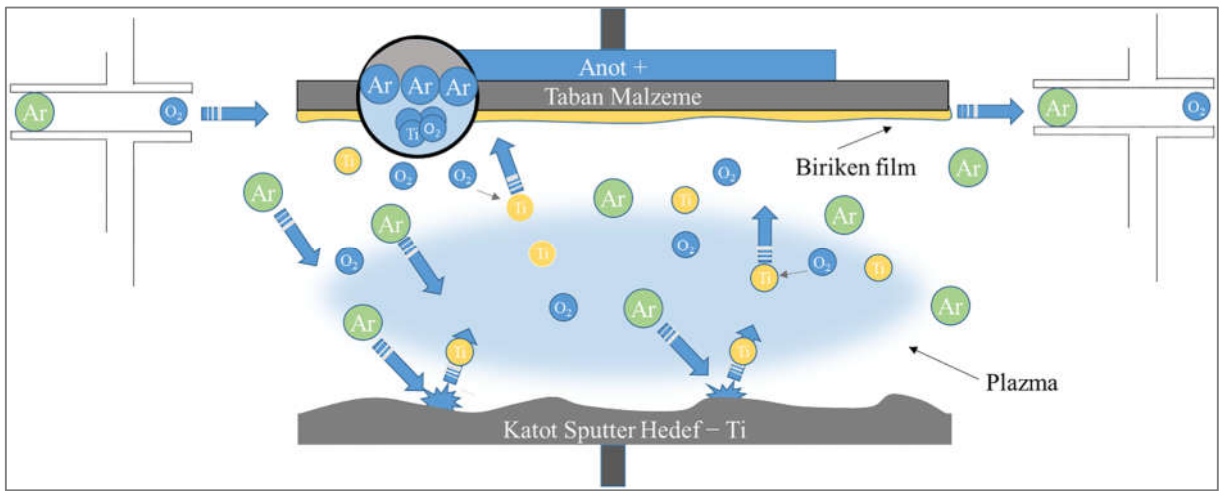
Sputtering (Saçtırma) tekniği

Sputter tekniği, hedef yüzeyindeki atomların bir plazma iyon bombardımanı vasıtasıyla sökülerek/koparılarak taban malzeme yüzeyine biriktirilmesi esasına dayanır. Saçtırma işleminin gerçekleşebilmesi için hedef yeterli momentuma sahip parçacıklarla bombardıman edilmelidir. Pozitif iyonlar, sahip oldukları enerjiden dolayı hedefi potansiyel olarak uyaracak en uygun kaynaktır. Bu nedenle iyon kaynağı olarak genellikle argon gazı kullanılır. Hedef malzeme yönünde hızlandırılmış ve aynı zamanda iyonize olmuş Ar^+ gazı hedef yüzeyini döverek sahip olduğu enerjiyi ve momentumu hedef atomlara aktarır ve böylece hedeften sökülen atomlar yüksek enerji ile altlık üzerine birikir. (Lei *et al.* 2021)

Genelde saçtırma prosesleri dört ana kategoriye ayrılır. Bunlar; (i) DC (Doğru akım); (ii) RF (radyo frekansı); (iii) magnetron; (iv) reaktif saçtırma yöntemleridir. Ancak bazı yenilikler uygulanarak bu yöntemler ön gerilimli DC veya reaktif RF saçtırma şeklinde çeşitlendirilmiştir. DC yöntemi genelde metal hedefler için kullanılır. Hedef yüzeyinde yük birikmesi nedeniyle iletken olmayan hedeflerin saçtırılmasında kullanılamaz. Bu zorluğun üstesinden radyo frekansı (RF) saçtırma yöntemi kullanılarak gelinebilir. İletken, yarı iletken ve yalıtkan kaplamaları biriktirmek için tek bir RF saçtırma aparatı kullanılabilir. Her şeyden önce, kolay kontrol edilebilen katman yapısı ve film kalınlığının yanı sıra hedef atomların yüksek kinetik enerjisi nedeniyle farklı altlık türlerine dahi iyi yapışma (adezyon) özelliği gösteren yüksek film yoğunluğuna sahip homojen yapılar elde edilebilir. Saçtırma yöntemi, diğer yöntemlerin çoğunda bulunmayan vakum sistemi sayesinde zararlı kimyasallarla doğrudan teması ve zehirli gazlara maruz kalmayı ortadan kaldırır. Bu yöntemin bir diğer önemli özelliği, çok yüksek erime noktalarına sahip malzemelerin düşük sıcaklıkta bir polimer altlığa dahi kolaylıkla biriktirilebilmesidir. Ayrıca, ultra düşük çalışma basıncında ve reaktif gaz ortamında farklı hedefler kullanılarak çok katmanlı kaplamaların aynı anda üretilmesine olanak tanır. Nanokompozit kaplamalar, çeşitli malzemelerin eş zamanlı biriktirilmesi ile kolaylıkla elde edilebilir. Böylece her filmin kendine has özellikleri (dielektrik, yarı iletken ve iletken) tek bir yapıda birleştirilebilir (Chan *et al.* 2005).

DC Magnetron (Manyetik Alan-etkili) saçtırma yönteminde, iyonlaşmış argonu (Ar^+) hızlandırabilmek için elektrik alanı dik doğrultuda bir doğru akım ile manyetik alan oluşturulur. Manyetik alanın etkisiyle hedef üzerinde artan iyon konsantrasyonu Ar atomlarının hızlanmasına imkân sağlar. Manyetik alan etkisi hedeften sökülen elektronların yüzeye yakın

bir bölgede yoğunlaşmasına ve burada hareket etmelerine neden olur. Oluşan bu elektron bulutu yüzey üzerinde yüksek yoğunlukta bir plazma oluşturarak hedef malzemeden atom ve/veya molekülleri kopartmaya başlar. Diğer bir ifade ile uygulanan DC gerilimi ile hedeften ayrılan elektronlar vasıtasıyla iyonize olan (Ar^+) pozitif yüklü parçacıklar negatif yüklü (-) hedefe çarparak yüzeyde atomik düzeyde erozyona neden olurlar. Yüksek kinetik enerji ile sökülün atomlar altlık üzerine birikmeye başlar. Birikme atomik düzeyde olduğu için film kalınlığı artışı termal buharlaştırma yöntemine göre oldukça yavaştır. DC saçtırma yönteminde bu durumu minimize etmek yani biriktirme hızını artırmak için altlığa ön gerilim işlemi uygulanır. Bu sayede saçılan atomların altlığa olan yönelimi artmış olacaktır. Şekil 20’de Sputter yönteminde ince film biriktirme mekanizmasını gösteren bir görsel verilmiştir.



Şekil 20. Saçtırma (Sputtering) yöntemi ile ince film biriktirme mekanizması

Sıçratma tekniğinin sağladığı büyük avantajlardan biride reaktif olarak sıçratma işleminin yapılabilmesidir. Bu teknik, plazmanın oluşumunda azot, oksijen ya da amonyak gibi aktif gazlarında kullanılabilmesine imkân sağlar. Hedeften sökülün atomlar ya da moleküller, bu aktif gazlarla reaksiyona girerek altlık üzerinde ayarlanabilir stokiyometrik oranda bir bileşik oluşturabilir. Örneğin saf metal bir hedeften (Ti), oksit formda bir yapı (TiO_2) elde edilmek istendiğinde; sistemde plazma gazı olarak Ar kullanılırken, reaktif gaz olarak oksijen kullanılır.

MATERYAL VE YÖNTEM

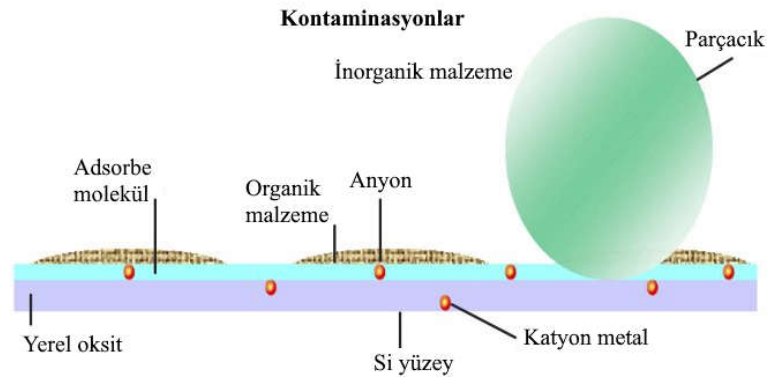
Altlıkların Kullanımı ve Temizlik Prosedürleri

Bu tez çalışmasında metal oksit filmlerin biriktirilmesi ve sensör üretimi için silikon (Si), cam, kuvars altlıklar kullanılmıştır. Mevcut altlıkların özellikleri Tablo 7’de verilmiştir. Yapısal analizler için Si altlıklar, optik incelemeler için cam altlıklar, sensör üretiminde ise cam, kuvars ve Si/SiO₂ altlıklar kullanılmıştır.

Tablo 7. Saçtırma Yöntemi ile Film Biriktirmede Kullanılan Altlıkların Özellikleri

Altlık Özellikleri							
Wafer	Kaplama	Tip	Dopant	Yönelim	Özdirenç (ohm.cm)	Kalınlık (mm)	Boyut (mm)
Si	–	P	Bor	(100)	0,01-0,1	250-500	Ø 50,8
Si	–	N	Arsenik	(100)	0,01-0,1	250-500	Ø 50,8
Si	SiO ₂	P	Bor	(100)	0,01-0,1	300-525	Ø 50,8
Si	SiO ₂	N	Arsenik	(100)	0,01-0,1	300-525	Ø 50,8
Kuvars	–	–	–	(X-Cut)	–	300-500	Ø 101,6
Cam	–	–	–	–	–	1000	26 x 75

Altlık üzerine biriktirilen ince filmlerde iyi bir adezyon sağlamak ve sensör üretiminde istenmeyen kontak oluşumlarını önlemek için altlıkların uygun prosedürler ile temizlenmesi oldukça önemlidir. Şekil 21’de silikon altlık üzerindeki kontaminasyonları gösteren temsili bir resim verilmiştir. Bu nedenle film biriktirme işlemlerinden önce altlıkları organik ve inorganik kirleticilerden arındırmak için altlık malzemesinin türüne uygun farklı temizlik prosedürleri uygulanmıştır.



Şekil 21. Silikon altlık üzerinde oluşan kontaminasyonlar (Anonymous 2022f)

İlk olarak bütün altlıklar aseton, metanol ve deiyonize (DI) su’da sırasıyla 15 dk süre ile ultrasonik bir banyoda temizlenmiştir. Ayrıca silikon altlıklar için iki aşamalı RCA (Radio Corporation of America) prosedürü uygulanmıştır. RCA prosedürünün ilk aşamasında,

$\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi sırasıyla 1:1:5 hacimsel oranında karıştırılarak hazırlanmıştır. Silikon altlıklar bu çözeltide 70 °C’de 10 dk tutulmuş ve deiyonize su ile durulanmıştır. Daha sonra altlıklar seyreltilmiş $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1:5) çözeltisinde 30 s bekletilmiş ve deiyonize suda durulanmıştır. İkinci aşamada Si altlıklar $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:6) çözeltide 70 °C’de 10 dk bekletilmiştir. Bu işlemin ardından altlıklar $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1:5) çözeltisinde 30 sn süreyle bekletilmiş ve durulanmıştır. Son olarak Si altlıklar deiyonize su ile yıkanmış ve kuru azot gazıyla kurutulmuştur.

Cam altlıklar $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:5) oranında hazırlanan piranha solüsyonunda 24 saat bekletilmiş, DI su ile durulanmış ve kurutulmuştur. Cam ve Si altlıkların temizleme prosedürü Tablo 8’ de özetlenmiştir.

Tablo 8. Silikon ve Cam Altlıkların Temizlik Aşamaları ve Kullanılan Kimyasallar

Silikon altlıkları temizlemek için kullanılan kimyasallar ve aşamaları	
RCA 1	Aseton, methanol ve deiyonize su sırasıyla ile 10 dk ultrasonik yıkama
Prosedürü	$\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ (Amonyak:1+Hidrojen Peroksit:1+DI su:6) 70 °C’ de 10 dk $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$ (Hidroflorik Asit:1+Su: 5) 30s bekletme, durulama
RCA 2	$\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ (Hidroklorik Asit:1+Hidrojen Peroksit:1+DI su:5) 70°C’ de
Prosedürü	10 dk $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$ (Hidroflorik Asit:1+Su: 5) 30s bekletme, durulama Durulanan numuneler N_2 (Kuru Azot) ile kurutma
Cam altlıkları temizlemek için kullanılan kimyasallar ve aşamaları	
Piranha	$\text{H}_2\text{O}_2:1+\text{H}_2\text{SO}_4:5$ piranha solüsyonunda 24 saat, durulama
Prosedürü	Durulanan altlıkları N_2 (Kuru Azot) ile kurutma

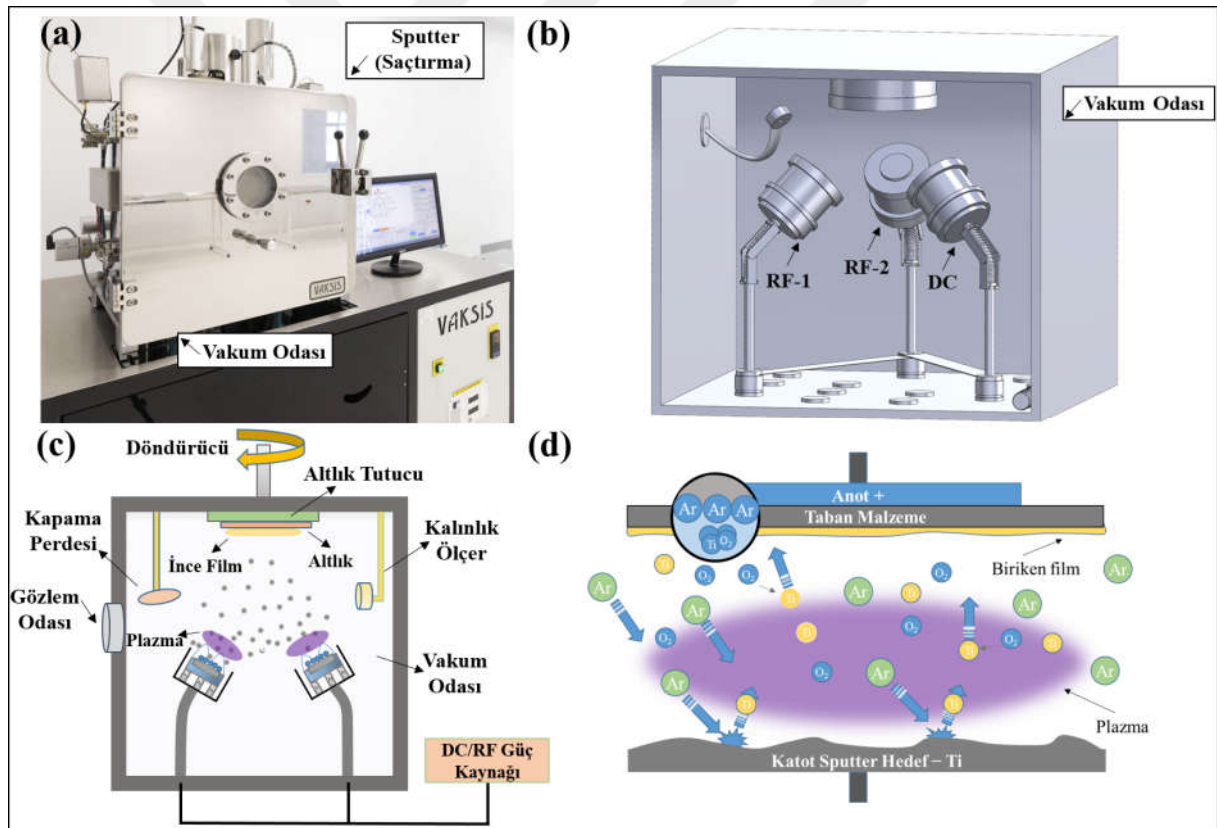
Kimyasal temizleme süreçlerinin tümü temiz oda içerisinde uygun havalandırma koşulları altında, çeker ocak, eldiven ve gözlük gibi koruyucu ekipmanlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Metal Oksit Filmlerin Saçtırma (Sputtering) Yöntemi ile Üretimi

TiO_2 , MgO ve NiO ince filmlerin üretilmesinde fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden biri olan Sputtering (Saçtırma) yöntemi kullanılmıştır. Saçtırma yöntemi, yüksek saflıkta farklı katkı malzemesi katkılama, kontrol edilebilir film katmanı ve film kalınlığı gibi çeşitli avantajlara sahip olması nedeniyle özellikle ince film biriktirmede oldukça uygun bir yöntemdir. Ayrıca filmlerin kristal yapı, morfoloji ve stokiometrik birleşim oranı gibi film karakteristiğini belirleyen etmenler sistemin sahip olduğu geniş biriktirme parametresi

aracılığı ile kontrol edilebilir. Bunlar çalışma basıncı, altlık sıcaklığı, gaz akış oranı ve güç seçenekleridir. Saçırma yöntemi, hedef malzeme yüzeyinin, genellikle plazma aracılığı ile hızlandırılmış yüksek enerjili gaz iyonlarıyla (Ar^+) bombardıman edilerek, atomların yüzeyden koparılması ve hedef malzeme yüzeyinden koparılan atomların buhar fazına geçerek altlık üzerine biriktirilmesi esasına dayanır.

Filmelerin biriktirilmesi ve sensörlerin üretimi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesindeki PVD-VAKSİS 3M markalı saçırma sistemi ile bir temiz odada (10.000 sınıflı/ISO7) gerçekleştirilmiştir. Şekil 22’de Sputter (saçırma) sistemi ve çalışma prenspleriyle ilgili detay resimleri verilmiştir. Saçırma sistemi güç kaynağı, soğutma sistemi, turbo pompa sistemi, gaz akış kaynağı, kontrol ünitesi ve bir vakum odasından oluşmaktadır. Vakum odası ise bir adet DC güç kaynağı (1500 W), iki adet RF güç kaynağı (300 W), kalınlık ölçer, altlık ısıtıcı (0-600 °C), altlık tutucu aparatı, kelebek vana ve kapama perdeleri gibi temel araçlardan oluşmaktadır.



Şekil 22. (a) Saçırma (Sputter) sistemi, (b) vakum odası katı modeli, (c) saçırma sisteminin şematik gösterimi, (d) film biriktirme esnasında oluşan plazma bölgesi

Film biriktirme aşamasında ilk olarak, vakum odasını istenmeyen gaz, partikül ve kirlilikten arındırmak ve düşük vakum seviyelerine (10^{-6} mTorr) inmek için mekanik ve turbo moleküler pompa vasıtasıyla cihaz vakuma alınmıştır. Vakuma alma işlemi yaklaşık 3 saat sürmüştür. İstenilen taban basıncına gelindikten sonra sisteme altlık sıcaklığı girilmiştir. Artan

sıcaklıkla birlikte vakum odasındaki basınç artmıştır. Bu nedenle basıncın stabil olması için cihaz bir süre (~30 dk) daha vakumda bekletilmiştir. Saçtırma yönteminde film biriktirme işleminin gerçekleştirilebilmesi için bir plazma oluşumuna ihtiyaç duyulur. Bu nedenle vakum sonrası plazma oluşumu için sisteme plazma gazı olarak Ar gazı ilave edilmiştir. DC ve RF magnetlere gelen güç vasıtasıyla iyonik duruma geçen Ar gazı hedef yüzeyleri çevresinde bir plazma oluşturur. Oluşan plazma andoik durumdaki Ar^+ iyonları katodik hedef (-) yüzeyinden atomları sökmeye başlar. Bu aşamaya kadar altlığın kapama perdesi kapalı konumda tutulmuştur. Plazma oluşturulduktan sonra büyütmenin yapılacağı güç ve çalışma basıncı ayarlanmıştır. Sistemde gaz akışı bir kütle akış kontrolcüsü ile sağlanmış, bu sayede Ar/O₂ gazlarının miktarı (sccm) ayarlanmıştır. Kelebek vana ise daha çok küçük değişimlerin yapılabildiği hassas basınç ayarı için kullanılmıştır. Kontrol ünitesi vasıtasıyla sisteme girilen büyütme parametreleri sonrasında kapama perdesi açılarak film biriktirme işlemi başlatılmıştır. Büyütme işlemi bittikten sonra altlık sıcaklığı uygulanan filmlerde atmosferik ortamdan kaynaklı istenmeyen oksitlenmelerin oluşmasını engellemek için numuneler cihaz içerisinde vakum ortamında soğumaya bırakılmıştır.

Farklı çalışma basıncı ve farklı Ar/O₂ seviyelerinde biriktirilen TiO₂ filmler için DC saçtırma parametreleri Tablo 9'da verilmiştir. TiO₂ filmler DC saçtırma yöntemiyle Ø2" çapında ve 6 mm kalınlığındaki yüksek saflıkta Ti (%99.99) metal hedef kullanılarak elde edilmiştir. Film biriktirmede Si, cam ve kuvars altlıklar kullanılmıştır. Altlığın dönme hızı ise 3 rpm olarak ayarlanmıştır.

Tablo 9. DC Saçtırma Yöntemiyle Üretilen TiO₂ İnce Filmlerin Büyütme Parametreleri

	Güç (W)	Temel basınç (Torr)	Alttaş sıcaklığı (°C)	Çalışma basıncı (Torr)	Ar/O ₂ oranı (sccm)	Biriktirme süresi (dakika)	O ₂ kısmi basıncı (%)	Kalınlık (nm)
#T1	100				50/0,5	30	1*	235
#T2	75	2×10 ⁻⁶	200	5×10 ⁻³	50/1,0	45	2*	250
#T3					50/1,5		2-3	115
#T4	75	2×10 ⁻⁶	200	7,5	50/1,5	45	2-3	85
#T5				10				70
#T6					75/1,5	45	3*	210
#T7	80	2×10 ⁻⁶	200	5×10 ⁻³	75/2,0	45	3-4	98
#T8					75/2,5	45	5*	62
#T9	80	2×10 ⁻⁶	200	7,5	75/1,5	45	2-3	82
#T10				10				66
#T11	100	2×10 ⁻⁶	200	7,5	50/4,0	90	7*	105

*Oksijen kısmi basıncına göre karakterize edilen parametreler

NiO filmler RF saçırtma yöntemi ile Ø2" çapında ve 4 mm kalınlığındaki yüksek saflıkta Ni (%99,99) metal hedef kullanılarak elde edilmiştir. NiO filmlerin yeni optimizasyon çalışmasında kullanılan RF saçırtma parametreleri Tablo 10'da verilmiştir. NiO filmler ilk olarak güç (100 W), Ar/O₂ gaz oranı ve altlık sıcaklığı (300 °C) sabit tutularak farklı çalışma basınçlarında (5–20 mtorr) biriktirilmiştir. Karakterizasyon işlemleri #N1–#N4 numuneleri ile yapılmıştır. Ayrıca gaz sensör uygulamaları için #N1 parametresi ile farklı oksijen seviyelerinde NiO filmlerde üretilmiştir.

Tablo 10. RF Saçırtma Yöntemiyle Üretilen NiO İnce Filmlerin Büyütme Parametreleri

	Güç (W)	Temel basınç (Torr)	Altlık sıcaklığı (°C)	Çalışma Basıncı (Torr)	Ar/O ₂ gaz oranı (sccm)	Biriktirme süresi (dakika)	Kalınlık (nm)
#N1	100	2,3×10 ⁻⁶	300	5×10 ⁻³	35/1	120	305
#N2				10×10 ⁻³			145
#N3				15×10 ⁻³			115
#N4				20×10 ⁻³			95
#N5	80	5×10 ⁻⁶	200	5×10 ⁻³	35/2,5	150	200
#N6				5×10 ⁻³	35/5,5	225	180
#N7				20×10 ⁻³	35/3,5	300	190

MgO filmler RF saçırtma yöntemi ile Ø2" çapında ve 7 mm kalınlığındaki yüksek saflıkta MgO (%99,95) hedef kullanılarak elde edilmiştir. MgO filmlerin büyütme parametreleri Tablo 11'de verilmiştir. MgO filmlerin biriktirilmesinde temel basınç (2×10⁻⁶ Torr), güç (100 W) ve altlık sıcaklık (300 °C) sabit tutularak, değişen çalışma basıncının (5-10 mtorr) etkisi incelenmiştir.

Tablo 11. RF Saçırtma Yöntemiyle Üretilen MgO İnce Filmlerin Büyütme Parametreleri

	Güç (W)	Temel basınç (Torr)	Alttaş sıcaklığı (°C)	Çalışma Basıncı (Torr)	Ar/O ₂ gaz oranı (sccm)	Biriktirme süresi (dakika)	Kalınlık (nm)
#M1	100	1,9×10 ⁻⁶	300	5×10 ⁻³	50/0	120	110
#M2				7,5×10 ⁻³	50/0		90
#M3				10×10 ⁻³	50/0		65
#M2*	100	2,2×10 ⁻⁶	300	7,5×10 ⁻³	50/0,5	90	60

Sensörlerin algılayıcı yüzeylerini aktifleştirmek için Pd ile yüzey modifikasyonu işlemi RF saçırtma yöntemi ile Ø2" çapında ve 2 mm kalınlığındaki yüksek saflıkta Pd (%99,99) metal hedef kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pd için büyütme parametreleri Tablo 12'de verilmiştir. Pd ile yüzey modifikasyonu işleminde sensör algılayıcı film yüzeyleri kompakt bir film

formunda kaplanmaması için biriktirme işlemi daha yüksek dönüş hızında (4 rpm) ve kısa biriktirme süresiyle (8 saniye) yapılmıştır.

Tablo 12. RF Saçtırma Yöntemiyle Pd İnce Film Biriktirme Parametreleri

	Güç (W)	Temel basınç (Torr)	Alttaş sıcaklığı (°C)	Çalışma Basıncı (Torr)	Ar/O ₂ gaz oranı (sccm)	Biriktirme süresi (s)
#Pd	40	$1,9 \times 10^{-6}$	25	5×10^{-3}	25/0	8

Metal Oksit Filmlerin Isıl İşlem Prosedürleri

Tavlama işlemi metal oksit malzemenin kristal yapısını değiştirmek ve/veya iyileştirmek, optik ve elektriksel özelliklerini istenilen seviyeye taşımak, malzemede istenmeyen (kusur sayılabilecek) atom veya molekülleri difüzyon yolu ile yapıdan arındırmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında ısıtılma işleminin TiO₂, NiO ve MgO ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Si altlıklar üzerine biriktirilen filmlerin kristal yapılarının incelenmesi için örnekler Ar atmosferinde hızlı ısıtılma işlemci (RTA) ile kısa süreli tavlama yapılmıştır. Burada amaç amorf filmlerin kristal yapılarını çok fazla değiştirmeden yapıda oluşan fazları ortaya çıkarmaktır. Cam altlıklar üzerine biriktirilen filmlerin optik özelliklerini incelemek için örnekler geleneksel bir tav fırınında 400 °C de 2 saat tavlansmıştır. Elektriksel ölçümler (NiO) 400 °C de 2 saat tavlansmış cam örneklerden alınmıştır. Filmlerin morfolojik değişimlerini gözlemleye bilmek için farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulanmıştır. Farklı sıcaklık ve sürelerde tavlama işlemi uygulanan TiO₂, NiO ve MgO ince filmlerin tavlama parametreleri sırasıyla Tablo 13, Tablo 14 ve Tablo 15’te verilmiştir.

Tablo 13. TiO₂ Filmlerin Isıl İşlem Parametreleri

Numune	Sıcaklık	Artış	Süre	Ortam	Tür	Oluşan Faz
#T1_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA	Rutil
#T1_Cam	400 °C	10 °C/dk	120dk	Hava	GT	Rutil
#T2_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA	Rutil
#T2_Cam	400 °C	10 °C/dk	120dk	Hava	GT	Anataz/Rutil
#T3_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA	Anataz
#T4_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA	Anataz
#T5_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA	Anataz
#T6_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA	Rutil
#T6_Cam	400 °C	10 °C/dk	120dk	Hava	GT	Anataz
#T7_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA	Anataz
#T8_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA	Anataz
#T8_Cam	400 °C	10 °C/dk	150s	Hava	GT	Anataz
#T9_Si	700 °C	50 °C/s	120dk	Ar (1sccm)	RTA	Anataz
#T10_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA	Anataz
#T11_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA	Anataz
#T11_Cam	400 °C	10 °C/dk	120dk	Hava	GT	Anataz

Tablo 14. NiO Filmlerin Isıl İşlem Parametreleri

Numune	Sıcaklık	Artış	Süre	Ortam	Tür
#N1_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA
#N1_Si	600 °C	10 °C/dk	60dk	Hava	GT
#N1_Si	400 °C	10 °C/dk	60dk	Hava	GT
#N1_Cam	400 °C	10 °C/dk	120dk	Hava	GT
#N2_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA
#N2_Cam	400 °C	10 °C/dk	120dk	Hava	GT
#N3_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA
#N3_Cam	400 °C	10 °C/dk	120dk	Hava	GT
#N4_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA
#N4_Cam	400 °C	10 °C/dk	120dk	Hava	GT

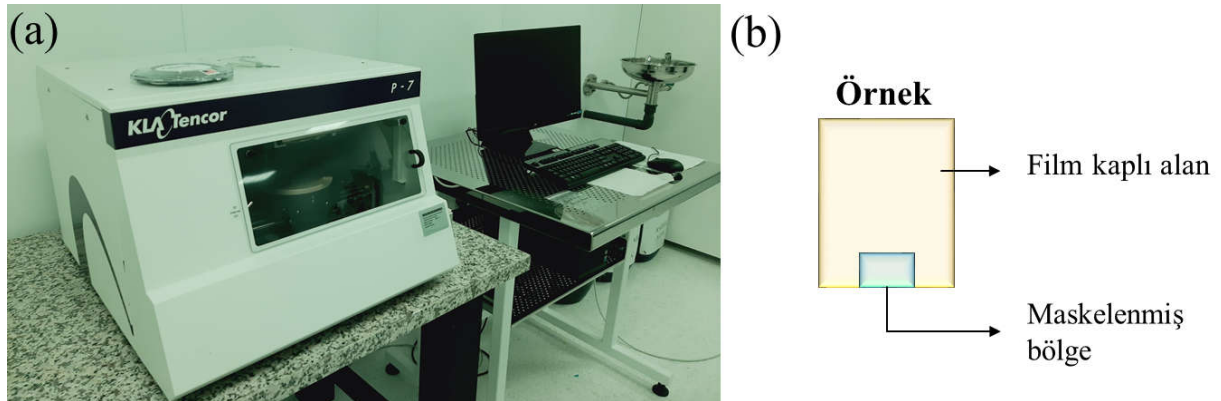
Tablo 15. MgO Filmlerin Isıl İşlem Parametreleri

Numune	Sıcaklık	Artış	Süre	Ortam	Tür
#M1_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA
#M1_Cam	400 °C	10 °C/dk	60dk	Hava	GT
#M2_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA
#M2_Si	600 °C	10 °C/dk	60dk	Hava	GT
#M2_Cam	400 °C	10 °C/dk	120dk	Hava	GT
#M2_Si*	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA
#M2_Si*	600 °C	10 °C/dk	60dk	Hava	GT
#M2_Cam*	400 °C	10 °C/dk	120dk	Hava	GT
#M3_Si	700 °C	50 °C/s	150s	Ar (1sccm)	RTA
#M3_Cam	400 °C	10 °C/dk	120dk	Hava	GT

Metal Oksit Filmlerin Karakterizasyonu

Dokunarak taramalı profilometre analizleri

TiO₂, MgO ve NiO ince filmlerin biriktirme oranlarını belirlemek için film kalınlıkları DAYTAM bünyesindeki dokunarak taramalı bir profilometre (Kla Tencor Stylus Profiler P7) kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 23a). Kalınlık ölçümleri 50 µm/s tarama hızında, 2 mg yük altında ve yaklaşık 2,5 mm uzunluğunda kısmi olarak maskelenmiş bölgelerden gerçekleştirilmiştir (Şekil 23b).

**Şekil 23.** Kalınlık ölçümlerinde kullanılan (a) profilometre cihazı ve (b) örnek numune

X-ışını kırınım (XRD) analizleri

Saçtırma yöntemi ile büyütülen NiO, MgO ve TiO₂ ince filmlerin işlemsiz ve tavlanmış durumlardaki kristal yapılarını incelemek ve oluşan faz belirlemek için DAYTAM bünyesinde yer alan bir Panalytical Empyrean X-Ray difraktometre (XRD) kullanılmıştır. XRD ölçümleri Cu-K α ışınımı ve 1,54060 Å dalga boyu kullanılarak $2\theta=20-90^\circ$ tarama aralığında ve 1°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan XRD analiz cihazının görüntüsü Şekil 24'te verilmiştir.



Şekil 24. XRD analiz cihazının resmi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

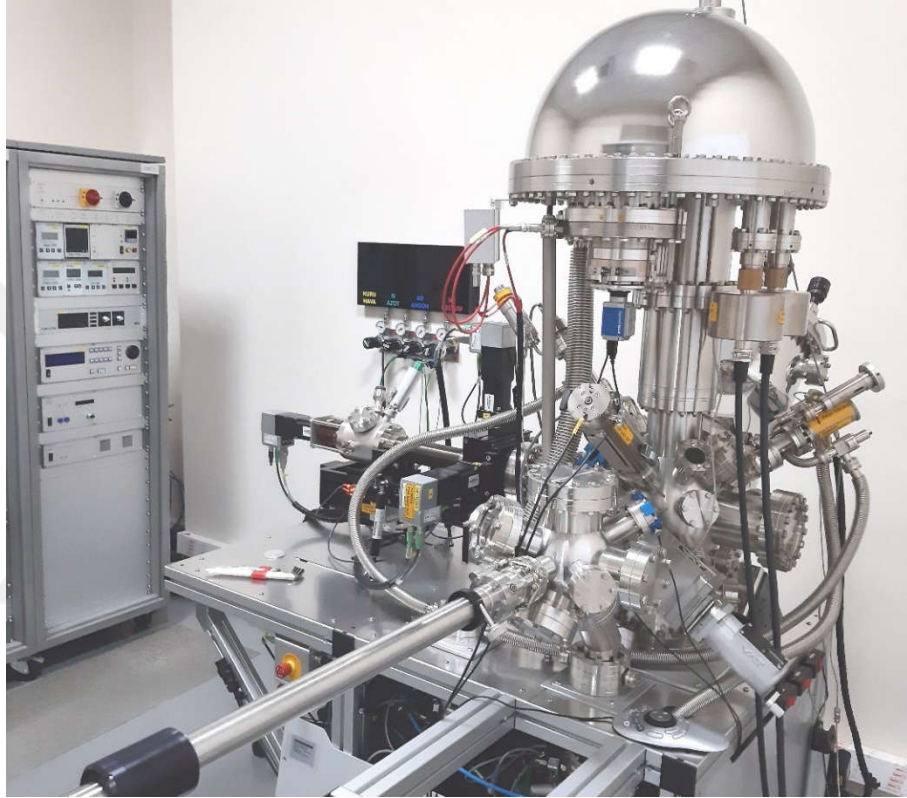
TiO₂, MgO ve NiO ince filmlerin morfolojik yapılarını ve tavlama işleminden sonra yapısal değişimleri gözlemlemek için DAYTAM bünyesinde yer alan bir taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Sigma 300 SEM) kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak yüksek çözünürlükte görüntü elde eden bir görüntüleme cihazıdır. Tez çalışmasında kullanılan taramalı elektron mikroskobu görüntüleme cihazının resmi Şekil 25'te verilmiştir.



Şekil 25. SEM görüntüleme cihazının resmi

X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri

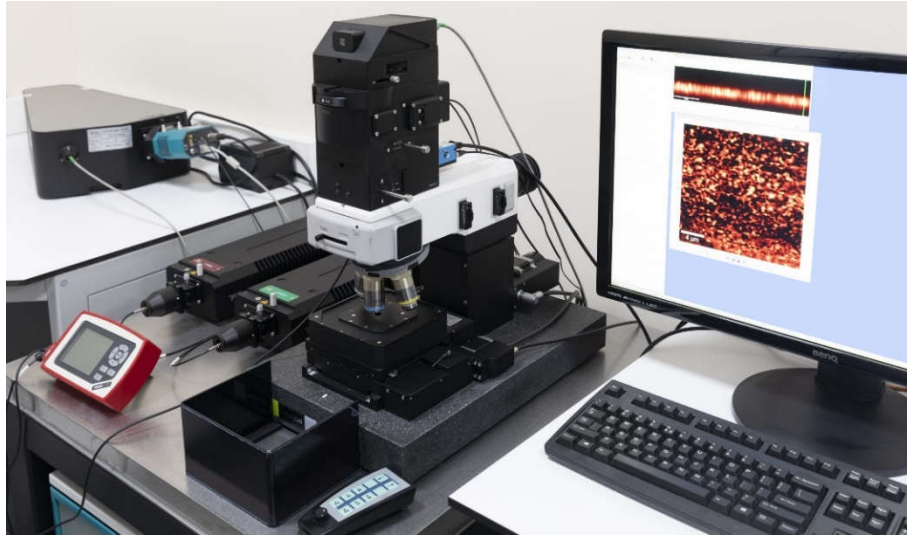
TiO₂, MgO ve NiO ince film içerisindeki elementlerin kimyasal kompozisyonu ve elektronik durumları X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemi ile belirlenmiştir. Bu sayede filmlerin oksidasyon seviyeleri, bağ oluşumu ve bağlanma enerjisi gibi kimyasal bilgileri elde edilmiştir. XPS analizlerinde film yüzeyi 1486,7 eV enerjisine sahip bir monokromatik Al-K α X-Ray kaynağıyla uyarılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler DAYTAM bünyesindeki XPS, Specs-Flex cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 26).



Şekil 26. XPS cihazının resmi

Mikro-Raman analizleri

TiO₂ ve NiO ince filmlerin Raman ölçümleri, 532 nm dalga boyunda lazerle donatılmış bir WITec alpha 300 raman spektrometre cihazıyla yapılmıştır. TiO₂ filmler için mikro-raman ölçümleri 0–1000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, NiO filmler için 0–2000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan DAYTAM bünyesindeki Mikro Raman cihazının resmi Şekil 27’de verilmiştir.



Şekil 27. Mikro-Raman cihazının resmi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Metal oksit filmlerin bağ yapılarını belirlemede malzemelerin moleküler parmak izi tayini olarak da bilinen Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektrometresi (FT-IR) yöntemi kullanılmıştır. FT-IR ölçümleri $300\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ IR dalga boyu aralığında, 2 cm^{-1} çözünürlükte ve oda sıcaklığında Bruker Vertex 70v model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan DAYTAM bünyesindeki FT-IR analiz cihazının resmi Şekil 28’de verilmiştir.



Şekil 28. FT-IR analiz cihazının resmi

UV-Vis spektrofotometri analizler

TiO₂, NiO, MgO ince filmlerin, soğurum, geçirim ve enerji bant aralığı gibi optik özellikleri belirlemek için DAYTAM bünyesinde yer alan bir Shimadzu UV-3600 Plus UV-Vis spectrophotometer kullanıldı. Absorbans ve geçirgenlik ölçümler cam altlıklara biriktirilen metal oksit filmlerden $300\text{--}900\text{ nm}$ dalga boyu aralığında alınmıştır. Elde edilen verilerden filmlerin enerji bandı aralığı hesaplanmıştır Tez çalışmasında kullanılan UV-VIS Spektrofotometre cihazının resmi Şekil 29’da verilmiştir.



Şekil 29. UV-VIS Spektrofotometre cihazının resmi

Filmlerin optik bant aralığı enerjisi aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Enerji: } E = h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (6)$$

$$E = h\nu = \frac{h \times c}{\lambda} = \frac{6625 \times 10^{-34} (Js) \times 2998 \times 10^8 (m/s)}{\lambda(m)} \quad (7)$$

$$E = \frac{1985 \times 10^{-26} (jm)}{\lambda(m)} \quad (8)$$

Denklem 8'deki joule (J) cinsinden enerji değeri, elektron volta (eV) çevrilmiştir.

$$\bullet \quad 1eV = 1602 \times 10^{-19} (J)$$

$$E = \frac{1985 \times 10^{-26} (eVm)}{1602 \times 10^{-19} \times \lambda(m)} \quad (9)$$

$$E = \frac{12398 \times 10^{-9} (eVm)}{\lambda} \quad (10)$$

$$\bullet \quad 1nm = 10^{-9}m$$

$$E = \frac{1240}{\lambda} eV \quad (11)$$

$$\bullet \quad \lambda \text{ (bu çalışmada 300–900 nm)}$$

Absorbans katsayısı, absorbansın film kalınlığına oranı ile belirlenmiştir.

$$a = \frac{\text{Absorbans}}{t} \quad (12)$$

Beer Lambert kuralına göre;

$$a = 2.303 \times \frac{\text{Absorbance}}{t} \quad (13)$$

Sonuç olarak, metal oksit ince filmlerin optik bant aralığı enerjisi Denklem 14'e göre hesaplanmıştır.

$$ahv = A(hv - E_g)^k \quad (14)$$

- Denklem 14'teki k değeri doğrudan geçiş için "1/2", dolaylı geçiş için "2" olarak alınır.

Hall etkisi analizleri

NiO ince filmlerin elektriksel özellikleri Atatürk Üniversitesi, Fizik Bölümü bünyesinde bulunan Hall ölçüm sistemi ve Van der Pauw'nun dört noktalı prob yöntemi ile belirlenmiştir. Her iki yöntem sayesinde NiO filmlerin yarı iletken tipi, taşıyıcı konsantrasyonu, öz direnci ve Hall mobilitesi belirlenmiştir. İnce film kaplanmış numune deney düzeneği tarafından üretilen bir manyetik alana yerleştirilir. Hall voltajı (V_H) ve numuneden x-yönünde geçen akım (I_x) bu sistem sayesinde ölçülür. NiO filmlerin Hall katsayısı (R_H), taşıyıcı konsantrasyonu (n), öz direnç (ρ), iletkenlik (σ) ve Hall mobilitesi (μ_n) sayısal değerleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır. Ayrıca, Denklem 15'teki B , manyetik alanı ve t , film kalınlığını temsil eder.

Hall katsayısı aşağıdaki denklem ile hesaplanır,

$$R_H = \frac{V_H t}{I_x B} \quad (15)$$

Taşıyıcı konsantrasyonu, e ($1,6 \times 10^{-19}$ C) değeri ve hesaplanan R_H değeri aşağıdaki denklemde yerine konularak hesaplanır,

$$n = \frac{1}{e R_H} \quad (16)$$

Numunenin iletkenliği (σ) aşağıdaki denklemi kullanarak hesaplanır,

$$\sigma = \frac{I_x}{V_H t} \quad (17)$$

Aşağıdaki denklemde R_H ve σ değerlerini yerine konarak, numunenin Hall mobilitesi bulunur,

$$\mu_n = R_H \sigma \quad (18)$$

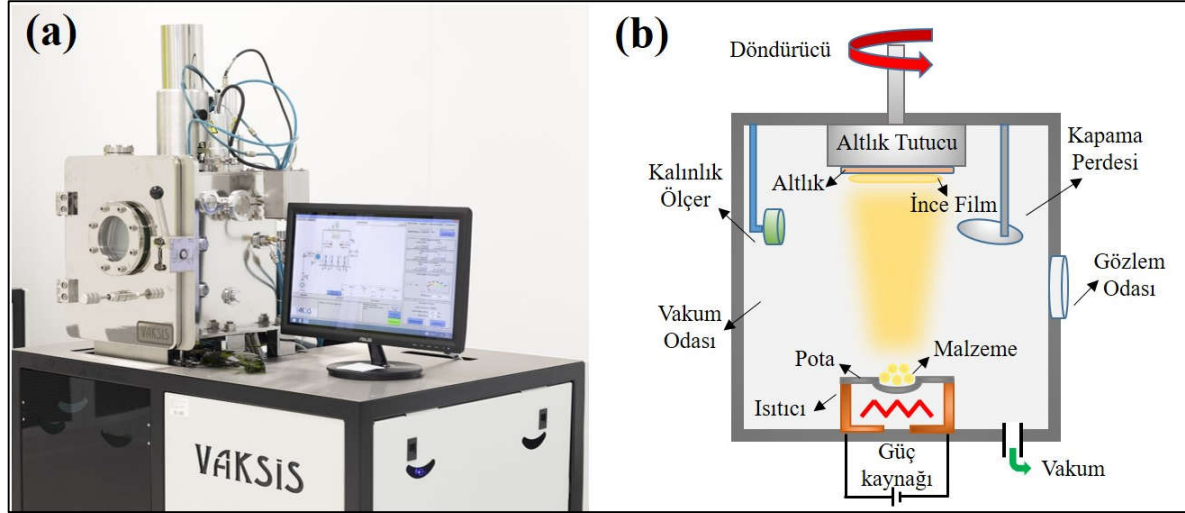
Öz direnç ise aşağıdaki denklem ile hesaplanır,

$$\rho = \frac{1}{n e \mu_n} \quad (19)$$

Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Elektrotların Desenlenmesi

Termal buharlaştırma işleminde, ısıнын etkisiyle buharlaşan partiküller düşük vakum basınçlarında doğrudan altlık üzerine birikir ve buhar partiküllerinin altlık üzerinde tekrardan katı hale yoğunlaşması ile fonksiyonel bir kaplama oluşur.

Sensörlerin hedef gaza karşı tepkisel davranışlarını inceleyebilmek için gerekli kontak ve elektrotlar termal buharlaştırma cihazı kullanılarak oluşturulmuştur. Şekil 30’da kullanılan termal buharlaştırma cihazının genel resmi ve çalışma mekanizmasının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 30. (a) Termal buharlaştırma sistemi ve (b) çalışma mekanizmasının şematik gösterimi

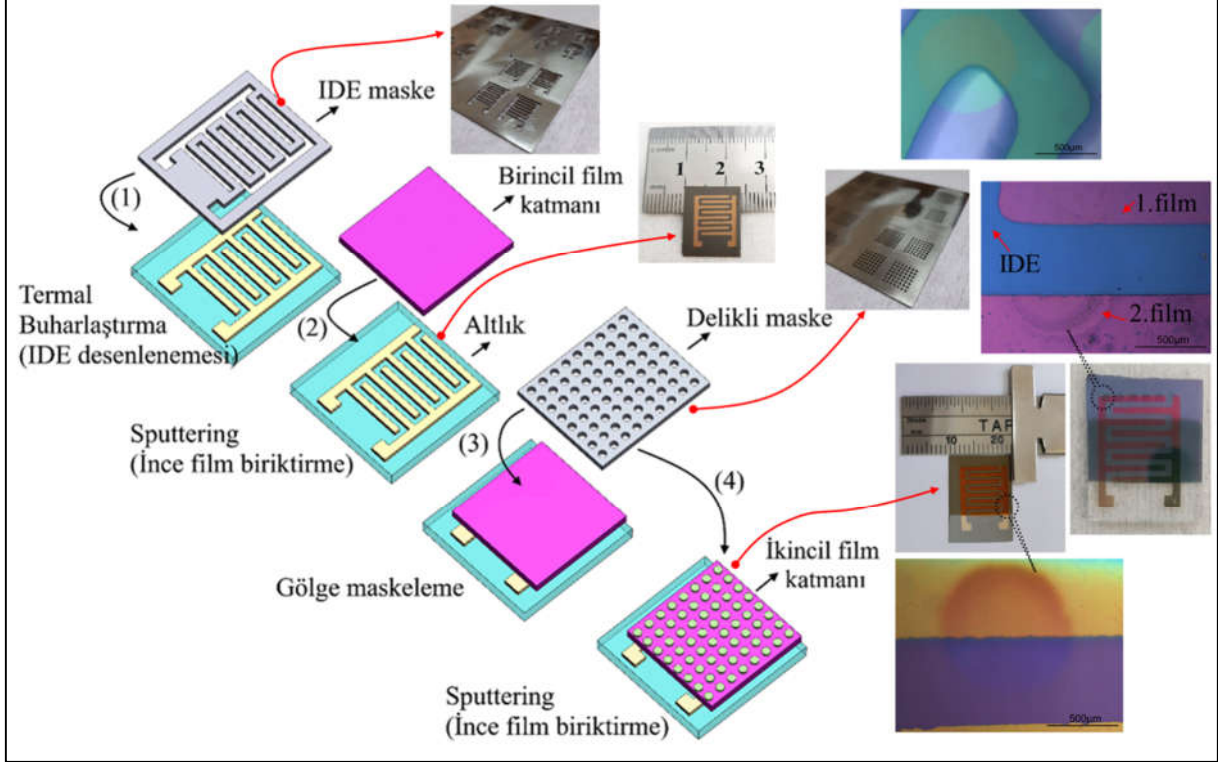
Kontak ve elektrotların (IDE) üretimi için ilk olarak 0,12 gr altın (Au) bir hassas terazi yardımı ile tartılmıştır. Altın parçacıklar refrakter metallere olan bir tungsten (erime noktası: 3,422 °C) pota içerisine yerleştirilmiştir. Temiz altlıklar lazer kesim yöntemi ile paslanmaz çelik malzemeden üretilmiş IDE desenli maskeler ile aralık kalmayacak şekilde altlık tutucu aparatına sabitlenmiştir. Hazırlanan numuneler termal buharlaştırma sisteminin vakum odasına yerleştirilmiş ve sistem vakuma alınmıştır. Vakum seviyesi 10^{-6} seviyelerine düştüğünde, pota içerisindeki altını eritmek için güç kademeli olarak artırılmıştır. Gözlem odasından metalin eriyik sıvı forma geçişi kontrol edilmiştir. Sıvı forma ulaşan altın içerisindeki kirliliklerin altlık yüzeyine yapışmaması için kısa bir süre (~10 s) beklenmiştir. Kapama perdesi açılarak buhar fazına geçen altın metalinin altlık üzerine birikmesi sağlanmıştır. Burada pota içerisindeki sıvı metalin tamamen buharlaşmış olmasından emin olmak gerekir. Biriktirme işlemi yaklaşık 4 dk sürmüştür. Bu işlem sonrasında kalınlığı yaklaşık 45-50 nm seviyesinde olan desenlenmiş Au elektrotlar elde edilmiştir. Altın elektrotların desenlenmesi için termal buharlaştırma cihazında kullanılan büyütme parametreleri Tablo 16’da verilmiştir.

Tablo 16. Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Altın Biriktirme Parametreleri

Materyal	Güç (W)	Temel basınç (Torr)	Alttaş sıcaklığı (°C)	Dönüş hızı (rpm)	Büyütme süresi (dk)
#Au	32	$3,5 \times 10^{-6}$	25	3	4

Metal Oksit Tabanlı Gaz Sensörlerinin Üretim Basamakları

Sensör üretimi temiz altıklar üzerine elektrotların desenlenmesi, maskeleme ve film katmanlarının kademeli büyütülmesi gibi bir dizi üretim aşaması içermektedir. Metal oksit tabanlı sensörlerin üretim basamaklarını anlatan detaylı şematik resmi Şekil 31’de verilmiştir.

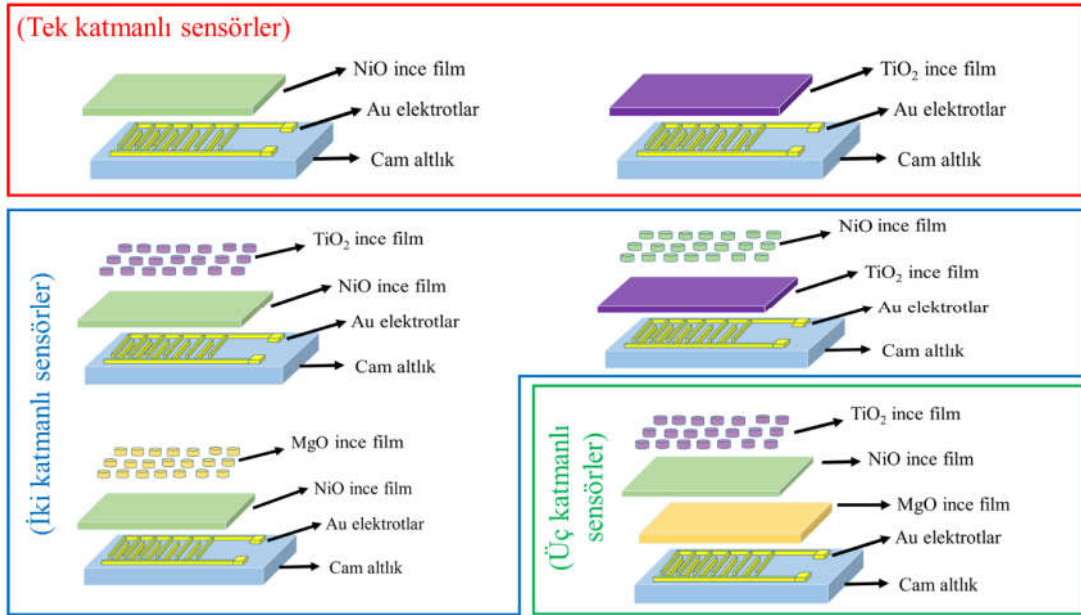


Şekil 31. Metal oksit tabanlı sensörlerin üretim basamakları

Hedef gaza maruz kalan bir gaz sensöründe elektriksel değişimleri (zamana karşı akım veya direnç) belirleyebilmek için kontaklara ve elektrotlara (IDE) ihtiyaç duyulur. Bu nedenle sensör üretiminin ilk aşamasında temiz altıklar üzerine altın kontaklar ve elektrotlar gölge maske metoduyla ve bir metal IDE maske kullanılarak termal buharlaştırma cihazında desenlenmiştir. Ardından sensörün algılayıcı yüzeyini oluşturan birincil metal oksit katman sputter yöntemi ile desenlenmiş elektrotlar üzerine biriktirilmiştir. Birincil film katmanı 200 nm seviyelerinde tutulmuştur. Ardından sensör duyarlılığını artırmak amacıyla ikincil film katmanı oluşturulmuştur. Bu aşamada ilk olarak birincil film katmanı ile kaplanmış olan örnek bir delikli metal maske ile birlikte altlık tutucuya sabitlenmiş ve saçırtma cihazına yüklenmiştir. Ardından ikincil film biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. İkincil film katmanları genelde 15–20 nm seviyelerinde biriktirilmiştir. Son olarak hedef gaza karşı sensör yüzeylerini aktifleştirmek için Pd ile yüzey modifikasyonu işlemi uygulanmıştır.

Metal oksit filmlerin saçırtma yöntemi ile üretim aşamasında farklı büyütme basınçları ve oksijen kısmi basınçları denenerek cam, kuvars ve silikon altlıklar üzerine algılayıcı yüzey tabakasını oluşturan ince filmler biriktirilmiştir. Gaz sensörünün algılayıcı yüzeyini oluşturan

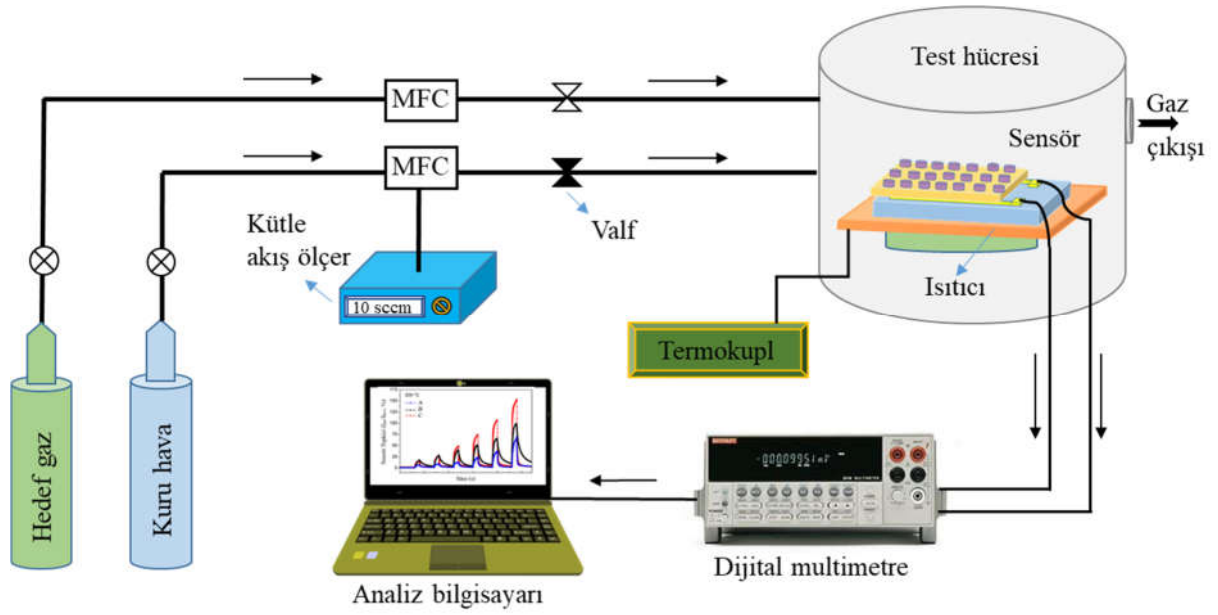
metal oksit film katmanlarının temsili gösterimi Şekil 32’de verilmiştir. Bu tez çalışmasında tek katmanlı, iki katmanlı ve üç katmanlı yapıdan oluşan farklı gaz sensörleri üretilmiştir.



Şekil 32. Metal oksit tabanlı gaz sensörlerinin algılayıcı yüzey tabakasını oluşturan ince film katmanları ve sensör konfigürasyonu

Metal Oksit Esaslı Sensörlerin Gaz Ölçüm Analizleri

Gaz sensör ölçüm sistemi, gaz ölçümleri için modifiye edilmiş test hücresi (Linkam/HFS600E-PB4 serisi), sıcaklık kontrol cihazı, gaz akış kontrolcüler (MFC), termokupl, elektriksel iletkenlik ölçümlerinin kaydedilebileceği bir dijital multimetre (Keithley), yüksek saflıkta kuru hava, hedef gaz ve analiz bilgisayarından oluşmaktadır. Numunelerin gaz ölçüm analizleri Fizik Bölümünde kişisel olarak dizayn edilmiş bir gaz ölçüm sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Gaz ölçüm test düzeneğinin şematik diyagramı Şekil 33’ de verilmiştir. Gaz ölçümleri -195°C ile +600°C dinamik ısıtma ve soğutma performansına, aynı zamanda 2 adet prob ve opsiyonel elektriksel bağlantılara sahip bir test hücresinde gerçekleştirilmiştir. Bu test hücresi sıcaklık kontrollü elektriksel ölçümlerin alınabilmesine imkân sağlamaktadır. Bu sayede analizler sıcaklığı doğru bir şekilde kontrol edildiği bir gaz ortamında numune üzerinden elektriksel ölçümler alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 33. Gaz ölçüm test düzeneğinin şematik resmi

Şekil 34’te gaz analizlerinin gerçekleştirildiği gaz sensör test hücresi gösterilmiştir. Üretilen sensörler bu test hücresindeki ısıtma elemanına yerleştirilmiş, ardından manuel olarak hareket ettirilebilen probaların altın kontaklara teması sağlanmıştır. Test hücresinin sızdırmazlık kapağı kapatılmış ve bilgisayar üzerinden zamana bağlı olarak test hücresine verilecek kuru hava ve H_2 gazı değerleri sisteme girilmiştir. Gaz ölçümleri esnasında sistemdeki kuru hava ve H_2 gaz akışı kontrolü iki adet Alicat marka gaz akış kontrol üniteleri vasıtasıyla sağlanmıştır. Bu üniteler bilgisayar kontrollü olup farklı tür gazların kullanımına uygundur. Hedef gaza maruz kalan sensörlerin gaz ölçümleri sabit 1 Volt altında $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 250–1000 ppm gaz akış oranlarında akım–zaman değişimleri kaydedilerek gerçekleştirilmiştir. Test gazı olarak yüksek saflıkta H_2 gazı kullanılmıştır.



Şekil 34. Gaz sensör test hücresi (Anonymous 2022g)

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

TiO₂ İnce Filmlerin Biriktirme Hızı

Doğru akım (DC) saçtırma yöntemi ile üretilen TiO₂ filmlerin birikme hızı, film kalınlığının biriktirme süresine oranı ile belirlenmiştir. Silikon altlık üzerine biriktirilen filmlerin kalınlığı, bir profilometre kullanılarak ölçülmüştür. Birikme hızı biriktirme esnasındaki çalışma basıncı ve Ar/O₂ gaz miktarı gibi büyütme parametrelerinden önemli ölçüde etkilemiştir. Tablo 17’de TiO₂ filmlerin çalışma basıncı ve oksijen kısmı basıncına bağlı değişen film birikme hızları verilmiştir. Büyütme esnasında artan çalışma basıncı ile film birikme hızının kademeli olarak azaldığı saptanmıştır. Yüksek çalışma basınçlarında vakum odasındaki Ar gazının miktarı, düşük çalışma basıncındaki duruma göre daha yüksektir. Bunun nedeni ayar vanası olarak bilinen kelebek vana açıklığının yüksek çalışma basınçlarında daha düşük seviyelerde olmasından kaynaklanmaktadır. Nitekim bu yüksek basınç seviyesinde gaz atomlarının birbirleriyle çarpışma olasılığını artırmaktadır. Bu durum hedef yüzeyi bombardıman eden Ar atomlarının enerjisinin azalmasına ve nihayetinde birikme hızının düşmesine neden olmuştur. Öte yandan, biriktirme hızının azalmasının bir diğer nedeni saçılan atomların ortalama serbest yolunun artan basınçla azalmasıdır (Guillén, 2017). Bu saçılan atomların enerjisinde bir azalmaya ve atomların geri saçılma olasılığının artmasına neden olduğundan TiO₂ filmlerin biriktirme hızını düşürmüştür.

Tablo 17. TiO₂ Filmlerin Birikme Hızına Çalışma Basıncı ve Oksijen Kısmi Basıncının Etkisi

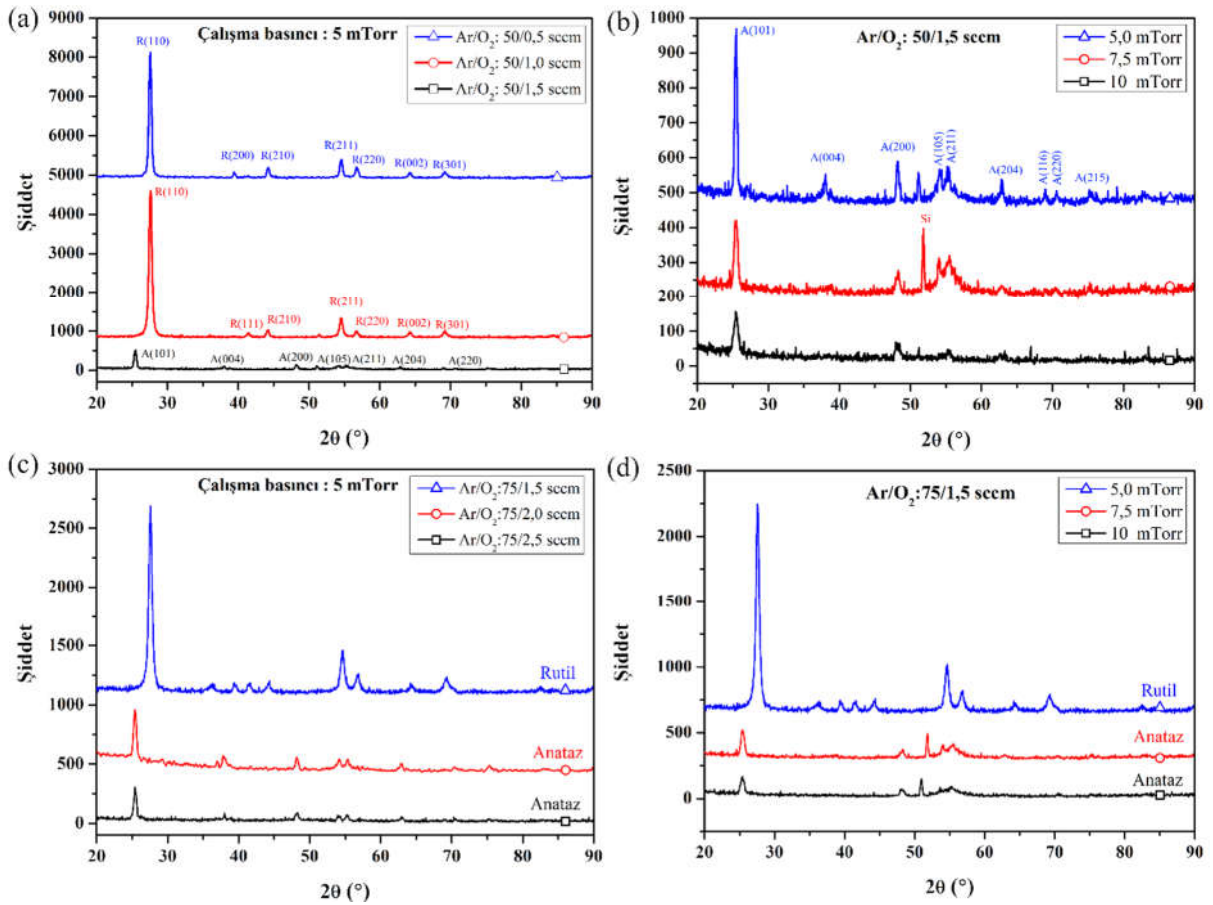
Çalışma basıncı etkisi					
Numune	#T3	#T4	#T5		
Çalışma Basıncı (mTorr)	5,0	7,5	10		
Birikme hızı (nm/dk)	2,55	1,88	1,56		
Oksijen kısmi basıncı etkisi					
Numune	#T1	#T2	#T6	#T8	#T11
O ₂ Kısmi Basıncı (%)	%1	%2	%3	%5	%7
Birikme hızı (nm/dk)	7,83	5,56	4,67	1,36	1,17

En yüksek birikme hızı, sisteme ilave edilen en düşük oksijen (0,5 sccm) seviyesi ile biriktirilen #T1 parametresinden elde edilmiştir. Film birikme hızı artan oksijen seviyesi ile

önemli ölçüde düşmüştür. İlave oksijen ile biriktirilen filmlerde biriktirme hızı, toplam gaz akış hızı ile doğrusal bir bağımlılık gösterir (Ohsaki 2001). Bu davranış, hedef yüzeyi döven Ar gaz konsantrasyonunun artan oksijen miktarı ile azalmasından ve fazla oksijenin hedef yüzeyini pasifleştirmesi nedeniyle saçılan atomların hızının kısmen düşmesinden kaynaklanmış olabilir.

TiO₂ İnce Filmlerin XRD Analizleri

Saçtırma yönteminin film büyütme parametrelerinden olan çalışma basıncı ve Ar/O₂ oranının TiO₂ filmlerin yapısal özellikleri ve kristal fazları üzerindeki etkileri XRD analizi ile karakterize edilmiştir. Şekil 35'te Saçtırma yöntemi ile 200 °C'de silikon altlık üzerine farklı çalışma basıncı ve Ar/O₂ gaz oranında biriktirilmiş ve ardından 700 °C'de hızlı termal işlemci ile tavlanmış TiO₂ filmlerin X-Ray kırınım pikleri verilmiştir. Rutil faza ait (110), (200), (111), (210), (211), (220), (002) ve (301) kafes düzlemlerine karşılık gelen piklere sırasıyla $2\theta=27,5^\circ$, $39,4^\circ$, $41,4^\circ$, $44,2^\circ$, $54,5^\circ$, $56,7^\circ$, $64,3^\circ$, ve $69,2^\circ$ yansımalarında rastlanmıştır. Anataz faza ait (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) ve (215) kafes düzlemlerine karşılık gelen piklere ise sırasıyla $2\theta=25,4^\circ$, $37,9^\circ$, $48,2^\circ$, $54,0^\circ$, $55,4^\circ$, $62,9^\circ$, $69,1^\circ$, $70,6^\circ$ ve $75,3^\circ$ yansımalarında rastlanmıştır (Wang *et al.* 2020).



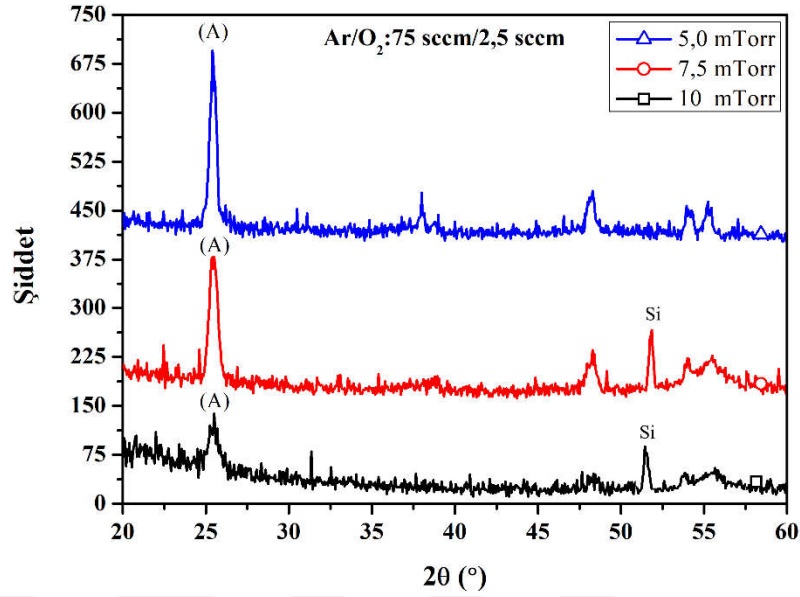
Şekil 35. 200 °C'de silikon altlık üzerine farklı çalışma basıncı ve Ar/O₂ gaz oranlarında biriktirilmiş ardından 700 °C'de hızlı termal işlemci ile tavlanmış TiO₂ filmlerin XRD grafikleri

Şekil 35a’da görüldüğü üzere 5 mTorr sabit çalışma basıncı ve 50 sccm sabit Ar gazı ortamında biriktirilen TiO₂ filmler artan oksijen miktarı ile rutil fazdan anataz faza dönüşmüştür. Sabit Ar/O₂: 50/1,5 sccm gaz oranında biriktirilen filmlerin ise artan çalışma basıncı ile anataz faza ait pik şiddeti önemli ölçüde azalmıştır (Şekil 35b). Ancak bu koşulda biriktirilen filmlerde, değişen çalışma basıncı ile filmin faz karakteristiğinde bir değişiklik meydana gelmemiş ve anataz fazı hâkimiyetini korumuştur. 5 mTorr sabit çalışma basıncı ve 75 sccm sabit Ar gazı ortamında biriktirilen TiO₂ filmlerin artan oksijen miktarı ile rutil fazdan anataz faza dönüşmüştür (Şekil 35c). Şekil 35d’de görüldüğü üzere sabit Ar/O₂: 75/1,5 sccm gaz oranında biriktirilen filmelerde ise azalan çalışma basıncı ile yapı anataz fazdan rutil faza dönüşmüş, ayrıca kırınım piklerinin yoğunluğu önemli ölçüde artmıştır.

Çalışma basıncındaki artış, vakum odasındaki plazma yoğunluğunu etkili bir şekilde artırır. Ancak bu durum saçılan parçacıkların çarpışma olasılığının artmasına ve kinetik enerjilerinin yani hızlarının düşmesine neden olabilir. Farklı koşullarda biriktirilen TiO₂ filmlerin kristal yapılarında oluşan çeşitlilik buna atfedilebilir. Nitekim düşük P_T (toplam basınç) ve düşük P_{O₂} (oksijen basıncı) seviyelerinde oluşan plazmada yüksek bir enerji (E) elde edilir. Kristalleşme için yeterli olan bu yüksek enerji biriktirilen filme aktarılarak rutil faza ait kristal fazları oluşturmuştur. Enerjideki (E) artışın esas nedeni düşük basınçta (P_T) parçacıklar arasındaki çarpışma ihtimalinin azalmasından kaynaklanır. Dahası, düşük P_{O₂} koşulu, kimyasal süreci değiştirerek rutil fazın oluşumuna katkıda bulunmuş olabilir. Anataz TiO₂ filminin oluşumunda, nispeten düşük çalışma basıncı (< 10 mTorr) saçılan atomlara yeterli miktarda enerji verilmesini sağlamıştır. Yeterince uyarılan atomlar anataz faza ait kristallerin oluşmasını imkan sağlamıştır. Ancak TiO₂ filmler için basınç değerinin 10 mTorr’ u aşması durumunda yapı amorf formda oluşabilir. Šícha *et al.* (2008) çalışma basıncının TiO₂ filmlerin yapısal özellikleri üzerine etkisi ile ilgili yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Sonuç olarak XRD analizleri TiO₂ filmlerinin kristal faz yapısının sadece çalışma basıncından değil aynı zamanda argon/oksijen oranından da büyük ölçüde etkilendiğini göstermiştir. Nitekim düşük basınç ve oksijen seviyesinde biriktirilen TiO₂ filmlerde kristal kalitesinin iyileştiği ve daha kararlı bir yapının oluştuğu sonucuna varılmıştır. Ancak çalışma alanına uygun bir anataz faz elde edilmek isteniyorsa oksijen seviyesinin artırılması gerekmektedir.

Şekil 36’da sabit Ar/O₂: 75/2,5 sccm gaz oranında ve farklı çalışma basıncı koşullarında biriktirilen TiO₂ filmlerin XRD grafikleri verilmiştir. Grafikten artan çalışma basıncı ile (101) düzlemindeki anataz faza ait pik şiddetinin azaldığı ve yarı maksimumdaki yarı genişliğinin ise arttığı açıkça görülmektedir. Bunu doğrulamak için TiO₂ filmlerin (101) düzlemine karşılık gelen ortalama kristalit boyutu ve yarı maksimum şiddetteki tam genişlik (FWHM) değerleri

XRD verilerinden hesaplanmıştır. Artan çalışma basıncı ile kristalit boyutunun küçüldüğü, FWHM'in ise arttığı belirlenmiştir (Tablo 1). Bu durum artan çalışma basıncı ile film kalitesinin azaldığının bir göstergesidir.



Şekil 36. 200 °C’de silikon altlık üzerine sabit Ar/O₂:75/2,5 sccm gaz oranında ve farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş ardından 700 °C’de hızlı tavlanmış TiO₂ filmlerin X-Ray kırınımaları

Sabit Ar/O₂ (75/2,5 sccm) seviyesinde ve farklı çalışma basınçlarında biriktirilen TiO₂ filmlerinin ortalama kristalit boyutu (D), Debye–Scherrer denklemi (Denklem 20) kullanılarak hesaplandı.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}} \quad (20)$$

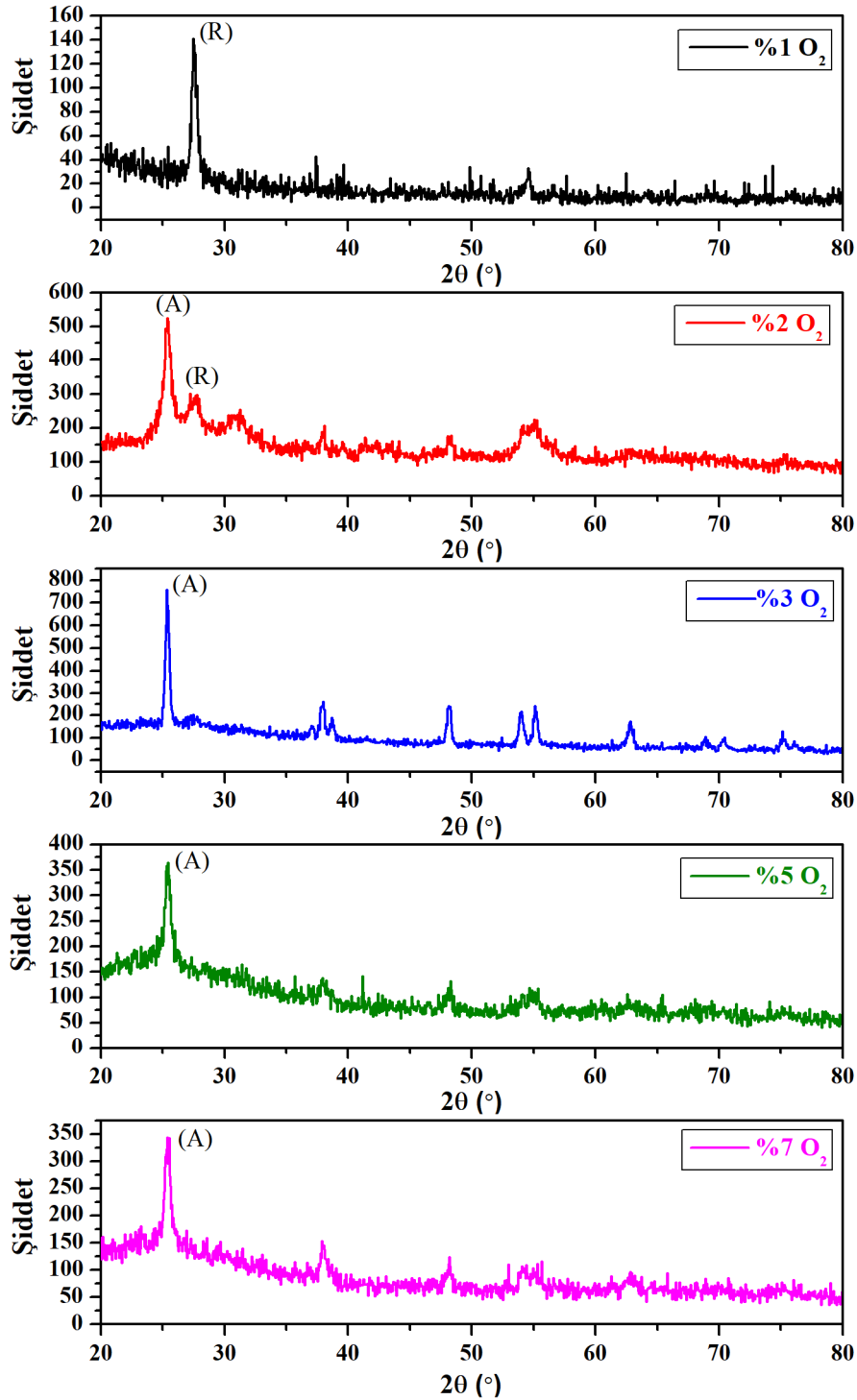
Denklem 20’de β , radyan cinsinden yarı maksimum (FWHM) şiddetteki tam genişlik ve λ , Cu–K α radyasyon kaynağının dalga boyudur. XRD verilerinden elde edilen bazı fiziksel parametreler Tablo 18’de verilmiştir.

Tablo 18. Sabit Ar/O₂ (75/2,5 sccm) Seviyesinde ve Farklı Çalışma Basınçlarında Biriktirilen TiO₂ Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Çalışma Basıncı (mTorr)	Pik konumu, 2θ (derece)	Miller indisi (hkl)	FWHM (radyan)	Kristalit boyutu (nm)
5	25,43	101	0,47257	17,23
7,5	25,46	101	0,58746	13,86
10	25,45	101	0,81235	10,02

Şekil 37’de farklı oksijen kısmi basınçlarında cam altlık üzerine biriktirilmiş, ardından 400 °C de hava ortamında 2 saat tavlanmış TiO₂ filmlerin X-Ray kırınım desenleri verilmiştir. Grafikten oksijen kısmi basıncı arttıkça yapının rutil fazdan anataz faza dönüştüğü açıkça görülmektedir. Oksijen kısmi basıncı %1 seviyesindeyken yapıda rutil faz oluşmuştur. Bu değer

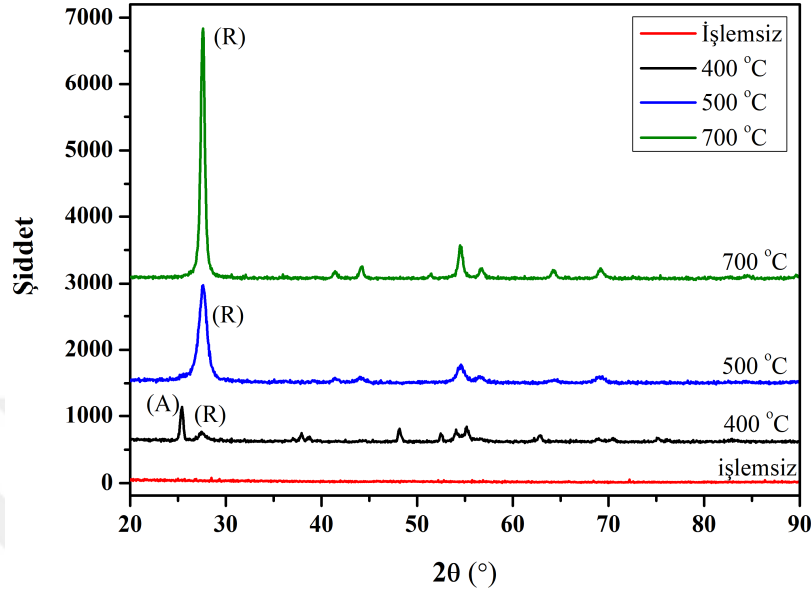
%2 olduğunda yapıda anataz ve rutil faz bir arada elde edilebilmiştir. Ancak oksijen kısmi basıncı % 3 ve üzeri seviyelere ulaştığında yapıda anataz fazı hâkim olmuştur.



Şekil 37. Farklı oksijen kısmi basınçlarda cam altlık üzerine biriktirilen ve ardından 400 °C’de hava ortamında 2 saat tavllanmış TiO₂ filmlerin X-Ray kırınım desenleri

% 2’lik oksijen kısmi basınç ile silikon altlık üzerine biriktirilen ve ardından Ar gazı ortamında hızlı termal işlemci ile farklı sıcaklıklarda tavlanan TiO₂ filmin XRD grafiği Şekil 38’de verilmiştir. Bu grafikten saçılma yöntemi ile biriktirilen işlemsiz numunenin amorf yapıda olduğu, 400 °C de tavlama sonrası yapının anataz ve rutil fazlarını bir arada içerdiği ve

500 °C’den itibaren yapıda rutil fazın hâkim olduğu belirlenmiştir. Ayrıca artan tavlama sıcaklığı ile pik şiddetinin de arttığı tespit edilmiştir. Bu durum artan tavlama sıcaklığı ile film biriktirme esnasında artan çekirdeklenme ve büyüme miktarına bağlı olarak kristalleşme kabiliyetinin artmasından kaynaklanmıştır.

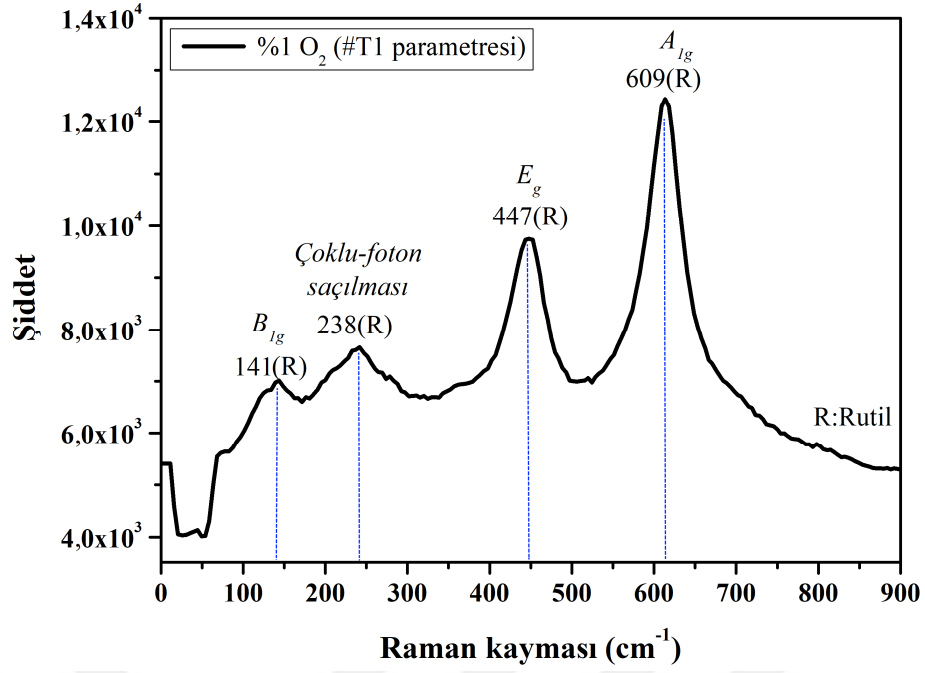


Şekil 38. % 2’lik oksijen kısmi basıncı ile silikon altlık üzerine biriktirilmiş, ardından Ar gazı ortamında hızlı termal işlemci ile farklı sıcaklıklarda tavllanmış TiO₂ filmin XRD grafikleri

TiO₂ İnce Filmlerin Mikro-Raman Analizleri

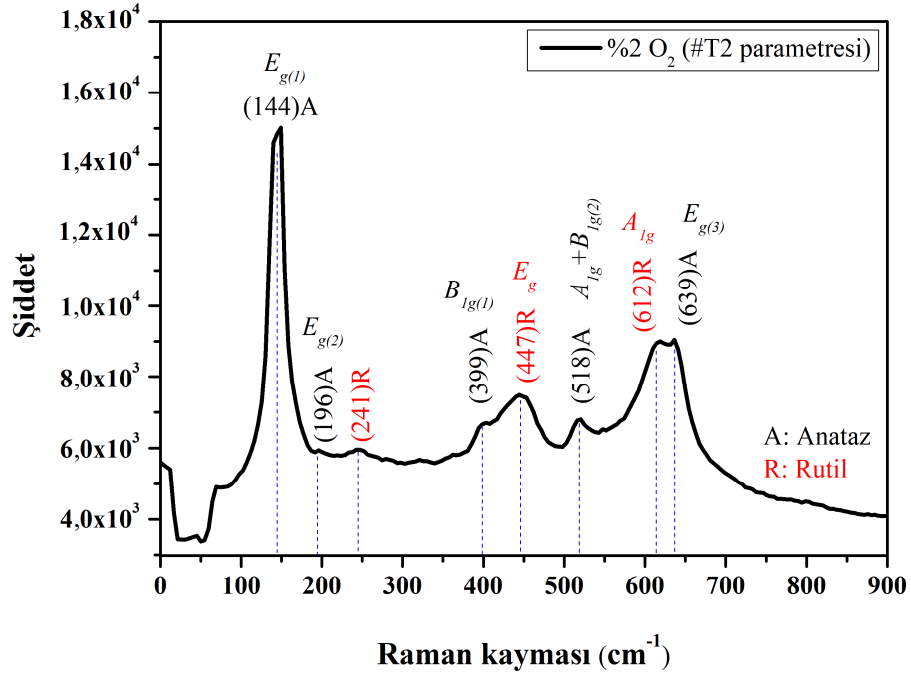
Titanya esas olarak anataz veya rutil fazda kristalleşir. Rutil TiO₂, tetragonal yapıdadır ve D_{4h}^{14} uzay grubuna sahiptir. Birinci dereceden dört aktif-raman modu ($B_{1g} + E_g + A_{1g} + B_{2g}$) sergiler (Nair *et al.* 2011). Anataz TiO₂, tetragonal yapıdadır ve D_{4h}^{19} uzay grubuna sahiptir. Birinci dereceden altı aktif-raman modu ($1A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) sergiler (Nezar *et al.* 2017).

Saçtırma yöntemi ile cam altlık üzerine farklı oksijen seviyelerinde biriktirilmiş, ardından 400 °C’de tavllanmış filmlerin mikro-raman analizleri yapılmıştır. Şekil 39’da TiO₂ filmin rutil fazına ait fonon modlarını gösteren raman spektrumu verilmiştir. Raman spektrumundan #T1 parametresi ile % 1’lik oksijen kısmi basıncında biriktirilen TiO₂ örneğinde rutil fazın O–Ti–O bağlarına karşılık gelen üç aktif-raman modunun 141 cm⁻¹ (B_{1g}), 447 cm⁻¹ (E_g) ve 612 cm⁻¹ (A_{1g}) dalga boylarındaki varlığı tespit edilmiştir (Şekil 39). Ancak (B_{2g}) raman moduna rastlanmamıştır. Mevcut aktif-raman modlarına ek olarak 238 cm⁻¹ dalga boyunda çoklu foton saçılmasına karşılık gelen ikincil raman moduna rastlanmıştır.



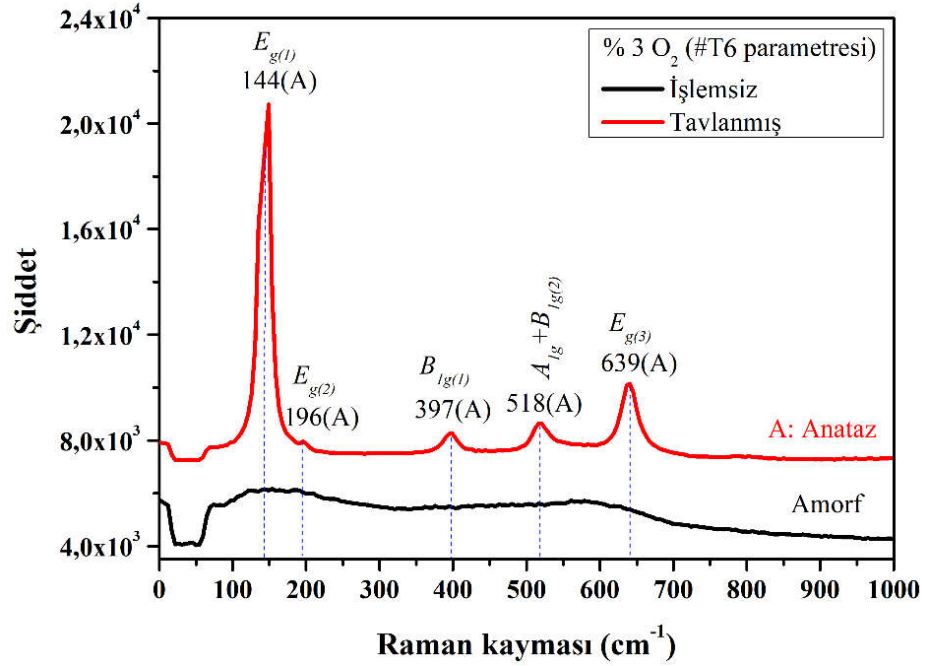
Şekil 39. %1 O₂ kısmi basıncında biriktirilmiş ardından 400 °C’de tavlanmış TiO₂ filmin Mikro-Raman spektrumu

Şekil 40’da #T2 parametresi ile %2 O₂ kısmi basıncında biriktirilen TiO₂ filmin Mikro-Raman spektrumu verilmiştir. Bu grafikten yapıda anataz ve rutil raman modlarının bir arada bulunduğu görülmektedir. Anataz faza karşılık gelen 144 cm⁻¹ (E_g) modunun pik şiddeti belirgin bir şekilde ortaya çıkarken, rutil faza ait 447 cm⁻¹ (E_g) ve 612 cm⁻¹ (A_{1g}) modları daha düşük pik şiddeti sergilemiştir.



Şekil 40. %2 O₂ kısmi basıncında biriktirilmiş ardından 400 °C’de tavlanmış TiO₂ filmin Mikro-Raman spektrumu

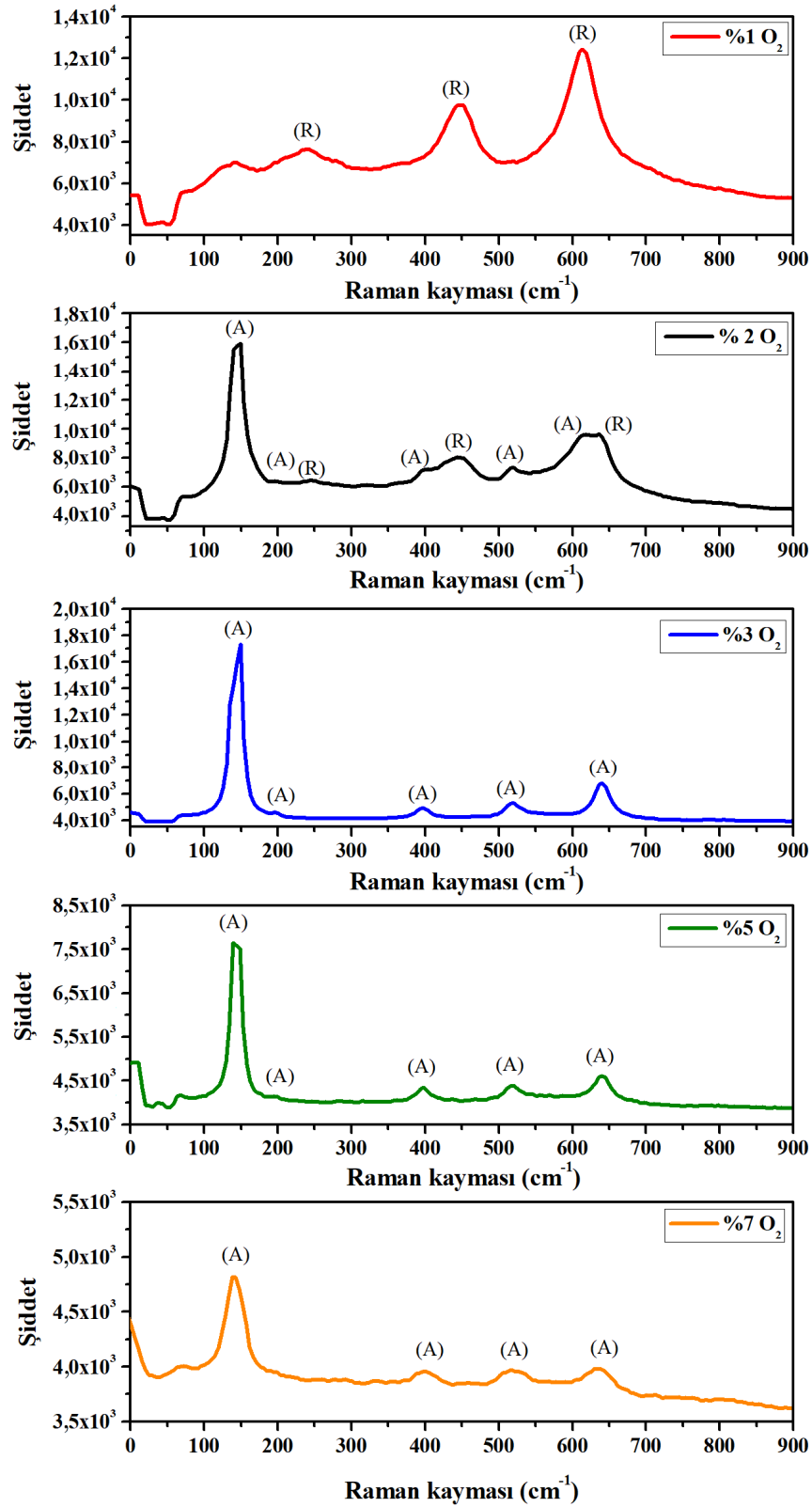
#T6 parametresi ile %3 O₂ kısmi basıncında biriktirilen TiO₂ filmin işlemsiz ve 400 °C’de tavllanmış örneklerinin Raman spektrumları Şekil 41’de verilmiştir. İşlemsiz örneğin Raman spektrumunda belirgin bir raman pikine rastlanmamıştır. Bu işlemiz örneğin amorf yapısından kaynaklanmıştır. Ancak tavlama sonrası yapıda O–Ti–O bağlarına karşılık gelen 144 cm⁻¹ (E_{g1}), 196 cm⁻¹ (E_{g2}), 397 cm⁻¹ (B_{1g(1)}), 518 cm⁻¹ (A_{1g}+B_{1g(2)}), ve 639 cm⁻¹ (E_{g3}) anataz faza ait altı fonon modunun varlığı belirlenmiştir (Şekil 41).



Şekil 41. %3 O₂ kısmi basıncında biriktirilmiş işlemsiz ve 400 °C’de tavllanmış TiO₂ filmin Mikro-Raman spektrumları

Farklı oksijen kısmi basınçlarında cam altlık üzerine biriktirilmiş ve ardından 400 °C’de hava ortamında 2 saat tavllanmış TiO₂ filmlerin Mikro-Raman spektrumları Şekil 42’de verilmiştir. Örneklerin raman spektrumlarından artan oksijen kısmi basıncı ile rutil fonon modlarının anataz fonon modlarına dönüştüğü açıkça görülmektedir. Bu durum, TiO₂ filmlerde belirlenen rutil, rutil+anataz ve anataz aktif-raman modlarının XRD sonuçlarıyla tutarlı olduğunu doğrulamıştır. %3 oksijen kısmi basıncında biriktirilen TiO₂ filmin 144 cm⁻¹’deki ana titreşim tepe noktası daha güçlü hale gelmiştir. Bu film kalınlığındaki artışa ve filmdeki kristal yoğunluğunun daha fazla olmasına atfedilebilir. Nitekim ince filmlerde artan yerel kafes kusurlar raman piklerini zayıflatır ve pik yarı genişliğini artırır. Raman spektrumundaki zayıf pikler, amorf tanelerin XRD analizlerinde gözlemlendiği gibi yeterince kristallin olmayan yapıların varlığını gösterir. Nitekim Şekil 41’de %3’ten sonra artan oksijen kısmi basıncı ile piklerin şiddetinin azaldığı ve yarı genişliğinin arttığı açıkça görülmektedir. Raman piklerinin yarı genişliği fonon yaşam süresi ile ilişkilendirilebilir (Dhandayuthapani *et al.* 2016). Şöyle ki fonon yaşam süresinin azalması ile gözlenen pik genişliği artar. Mikro-Raman incelemeleri

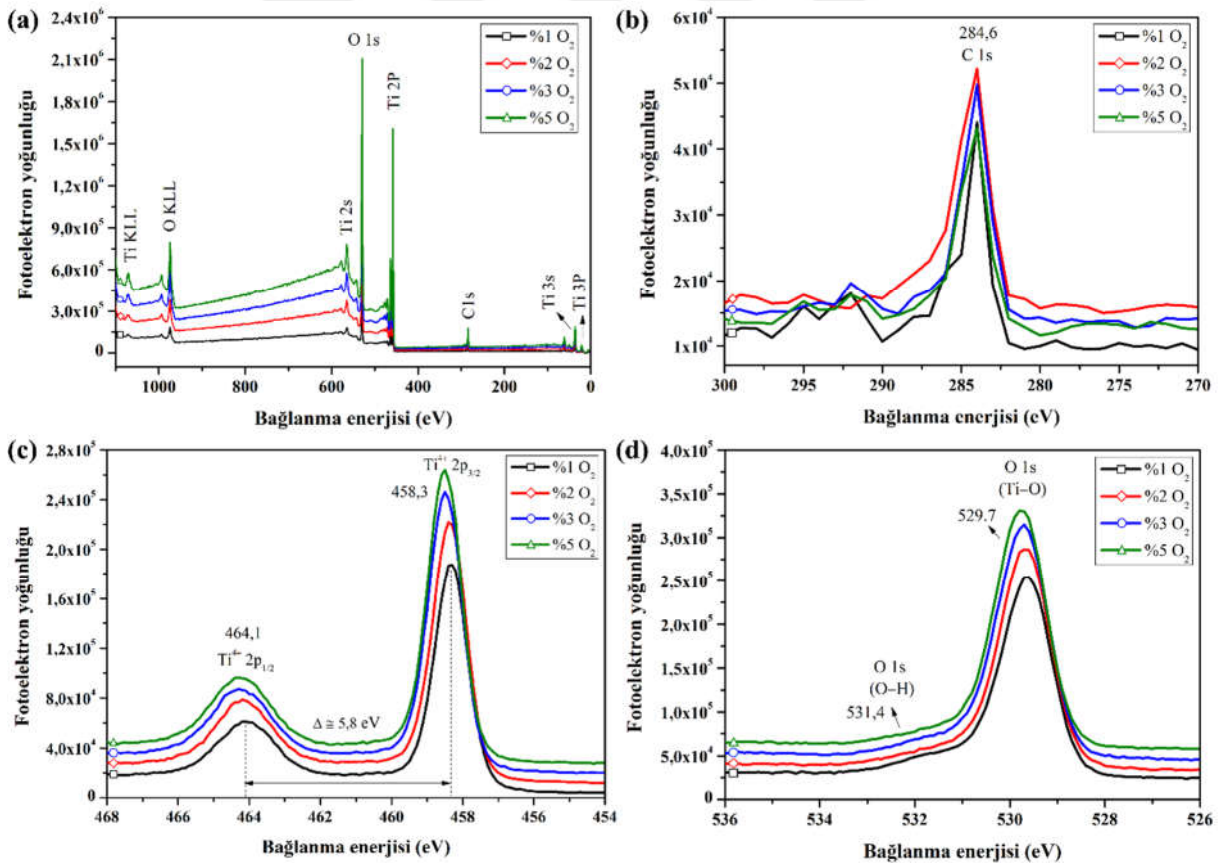
farklı parametrelerde biriktirilen TiO_2 filmlerde saf anataz ve rutil fazlar dışında brokit faza ait raman piklerine rastlanmadığını göstermiştir.



Şekil 42. Farklı oksijen kısmi basınçlarında cam altlık üzerine biriktirilmiş ve ardından 400 °C’de hava ortamında 2 saat tavllanmış TiO_2 filmlerin Mikro-Raman spektrumları

TiO₂ İnce Filmlerin XPS Analizleri

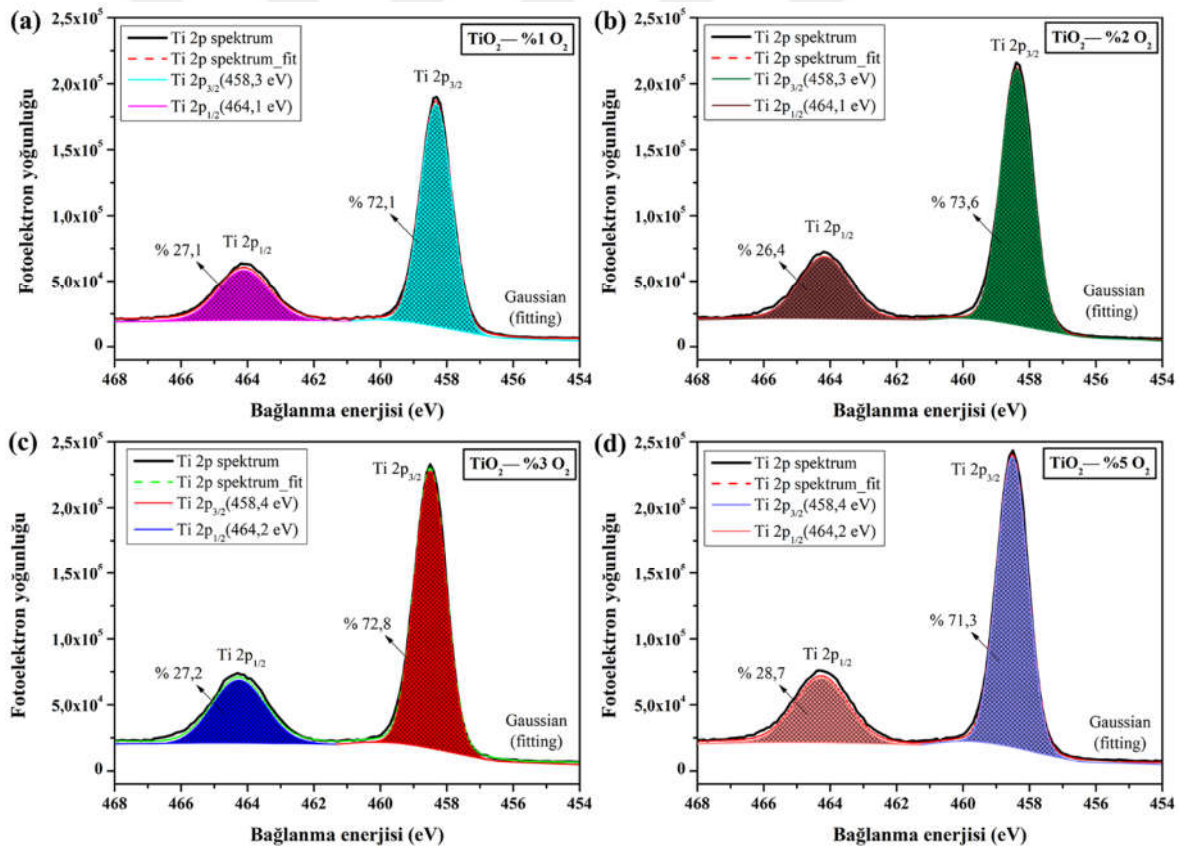
TiO₂ filmlerin oksidasyon seviyeleri, bağ oluşumu ve bağlanma enerjisi gibi kimyasal durumlarının belirlenmesi amacı ile X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri yapılmıştır. TiO₂ geniş bant aralıklı bir yarı iletken olduğundan XPS ölçümü sırasında filmler üzerinde oluşan herhangi bir şarj etkisini dengelemek için XPS verilerinin tümü karbon bağıni temsil eden 284,6 eV'lık bağlanma enerjisindeki referans değere göre kalibre edilmiştir. Şekil 43'te farklı oksijen kısmi basınçlarında biriktirilen TiO₂ filmlerin XPS analizi sonuçları verilmiştir. Şekil 43a, TiO₂ filmler için geniş taramalı XPS spektrumlarını göstermektedir. Bu grafikten, filmlerin oksijen (O), titanyum (Ti), karbon (C) olmak üzere üç ana elementten oluştuğu, bunun dışında herhangi bir yabancı elemente ait pike rastlanmadığı saptanmıştır. Şekil 43b karbon spektrumunda 284,6 eV'lık bağlanma enerjisine sahip C-C bağıni temsil eden referans C 1s pikini göstermektedir. Şekil 43c'de titanyumun XPS spektrumu Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2} için bağlanma enerjilerinin sırasıyla 458,3 eV ve 464,1 eV olduğu göstermiştir. Şekil 43d'deki oksijenin XPS spektrumu ise 529,7 eV'lık bir bağlanma enerjisinde Ti-O bağıni temsil eden yalnızca bir tepe noktasının varlığını göstermiştir.



Şekil 43. Farklı oksijen kısmi basınçlarında biriktirilmiş ve 400 °C'de tavlanmış TiO₂ filmlerin a) genel XPS spektrumları, (b) C 1s spektrumları, (c) Ti 2p spektrumları ve (d) O 1s spektrumları

Üretilen filmlerin kimyasal durumunun daha detaylı incelenebilmesi için Ti 2p ve O 1s spektrumları Orijin Pro yazılım programı kullanılarak Gaussian eğri uydurma metodu ile analiz edilmiştir. Analizler doğrultusunda elde edilen Ti 2p ve O 1s'e ait XPS spektrumları yüzdelik alan hesapları ile birlikte sırasıyla Şekil 44 ve Şekil 45'te verilmiştir.

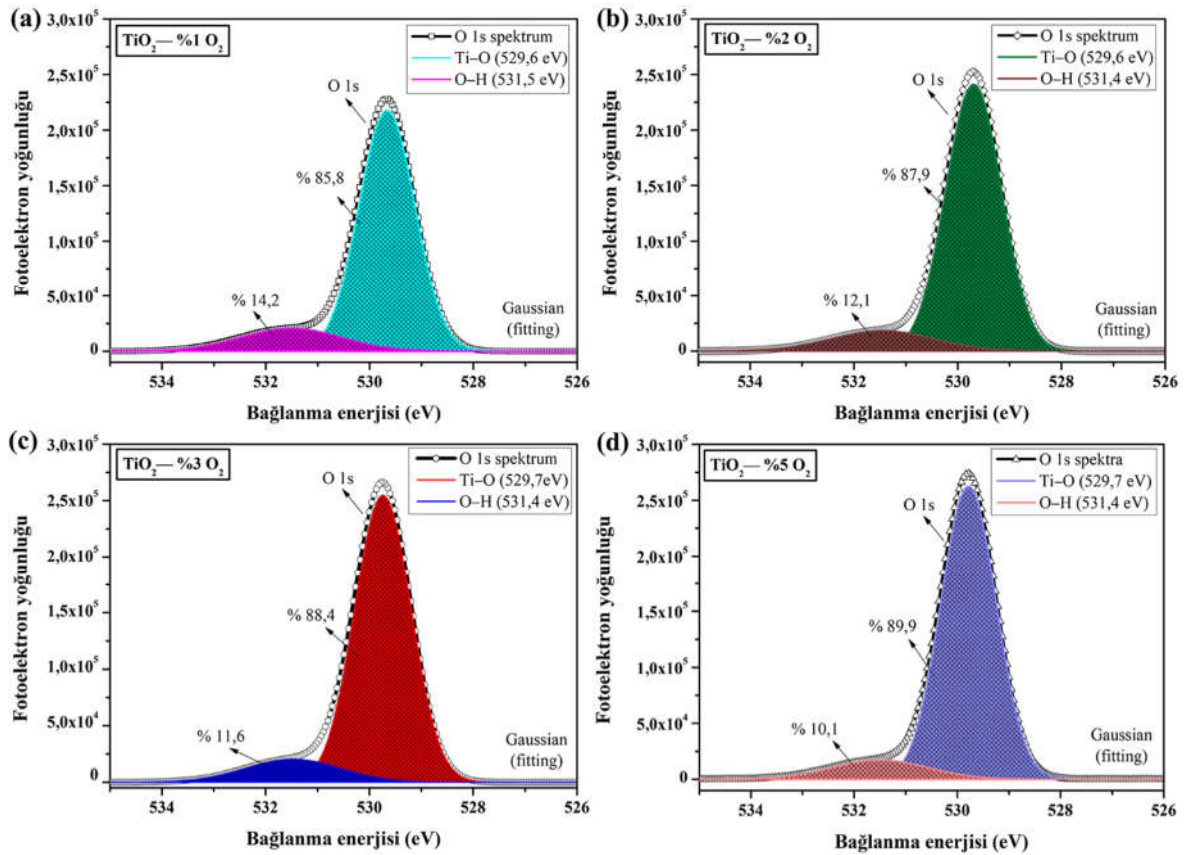
Şekil 44 oksijen kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak fit işlemi uygulanmış Ti 2p_{3/2} (458,3 eV) ve Ti 2p_{1/2} (464,1 eV) spin-yörünge bileşenlerine ait XPS spektrumlarını göstermektedir. Grafikten pik şiddeti ve yüzdelik dilimi dikkate alındığında artan oksijen kısmi basıncı ile TiO₂ bileşimini oluşturan ve (Ti-O) bağına karşılık gelen Ti⁴⁺ 2p_{3/2} (458,3 eV) alanının arttığı belirlenmiştir. Bu sayde metalik Ti formdan metal oksit TiO₂ forma dönüşümün arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca Ti 2p ait XPS spektrumlarından Ti₂O₃ bileşimini oluşturan Ti³⁺ (457,5 eV) pikinin varlığına rastlanmamıştır (Huang and Wong 2011). Bu durum dengeli oksijen kullanımı ve kontrolsüz oksitlenmeyi engelleyen yüksek vakum sistemine sahip saçtırma yönteminin kullanılmasından kaynaklanmış olabilir.



Şekil 44. Oksijen kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak TiO₂ filmlerin Gaussian metodu ile fit edilmiş Ti2p spin-yörünge bileşenlerine ait XPS spektrumları

Şekil 45'te oksijen kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak fit işlemi uygulanmış O 1s (529,7 eV) spin-yörünge bileşenlerine ait XPS spektrumları verilmiştir. TiO₂ filmlerin O 1s spin-yörünge bileşenleri hafif asimetric bir şekil göstermiştir. Bu asimetric tepe noktası, OH gruplarına ve yüzeydeki kimyasal olarak absorbe edilen oksijene atfedilir (Jensen *et al.* 2005).

Birçok çalışma, 532 eV'a yakın bağlanma enerjisinde oluşan asimetrik tepe noktasının varlığını, artan oksijen boşluğu konsantrasyonundan kaynaklandığını göstermiştir (Ye *et al.* 2013; Dhandayuthapani *et al.* 2016). Lo *et al.* (2009), O 1s spektrumunda oksijenin bağlanma enerjisinden daha yüksek bağlanma enerjisinde oluşan omuz pikin varlığını, koordineli olarak doymamış Ti bölgelerinin oluşumuna atfetmişlerdir. Nitekim Şekil 45'te görüldüğü gibi artan oksijen miktarı ile 529,7 eV'luk bağlanma enerjisi ile Ti-O bağı temsil eden O 1s pikinin şiddeti ve alanı artmıştır. Bunun aksine 531,5 ev seviyelerindeki -OH grubu veya oksijen kusuru olarak tanımlanan bölgenin alanı azalmıştır.

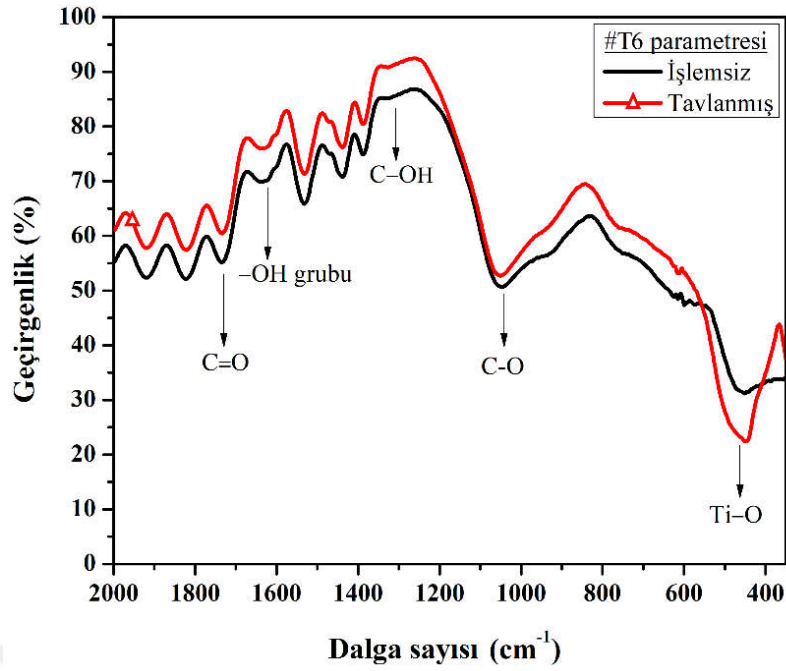


Şekil 45. Oksijen kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak TiO₂ filmlerin Gaussian metodu ile fit edilmiş O 1s spin-yörünge bileşenlerine ait XPS spektrumları

TiO₂ İnce Filmlerin FT-IR Analizleri

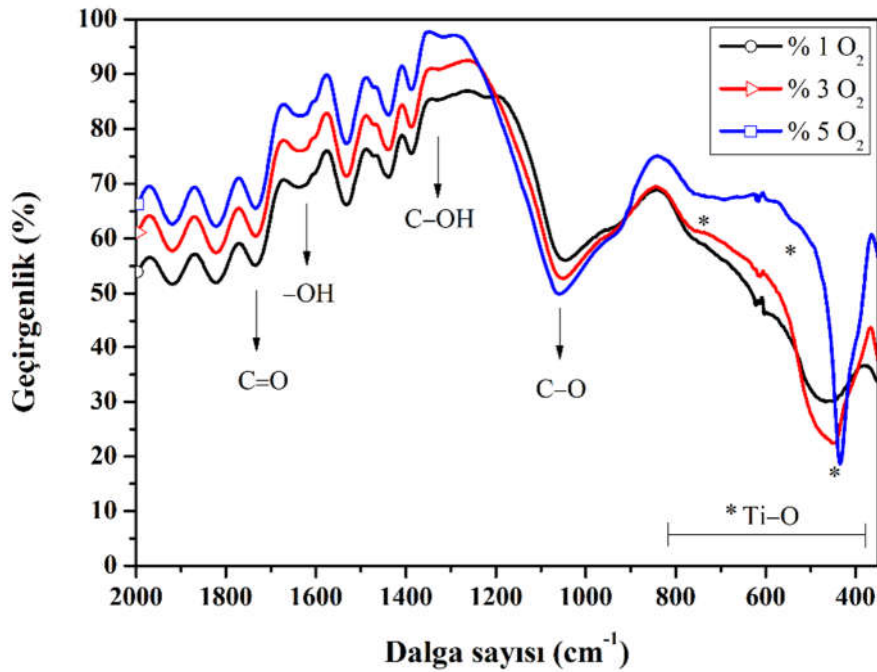
TiO₂ filmlerin Ti-O bağlarının oluşumunu doğrulamak için bağ yapısı, malzemelerin moleküler parmak izi tayini olarak da bilinen FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir. FT-IR ölçümleri orta dalga boylu 300–2000 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir.

Şekil 46'da #T6 parametresi ile cam altlık üzerine biriktirilmiş TiO₂ filmlerin işlemsiz ve tavllanmış koşullardaki FT-IR spektrumları verilmiştir. TiO₂ kafesindeki Ti-O germe titreşim bantları 400-800 cm⁻¹ aralığında gözlemlenmiştir. 1634 cm⁻¹ civarındaki zayıf pik ise fiziksel olarak film yüzeyine adsorbe olan suyun -OH grubuna ait gerilme ve bükülme titreşimine atfedilmiştir (Lee *et al.* 2015).

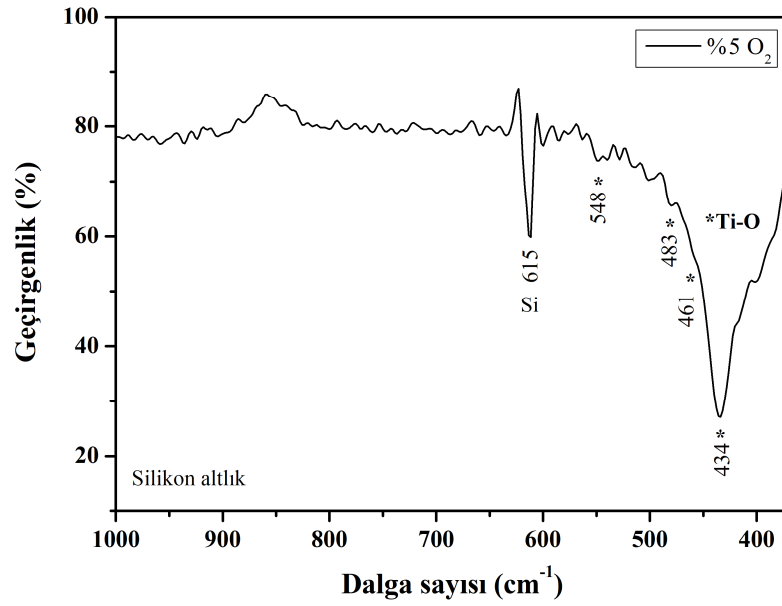


Şekil 46. #T6 parametresi ile cam altlık üzerine biriktirilmiş TiO_2 filmlerin işlemsiz ve tavlanmış koşullardaki FT-IR spektrumları

Şekil 47’de farklı oksijen kısmi basınçlarında cam altlık üzerine biriktirilmiş ardından $400\text{ }^\circ\text{C}$ ’de tavlanmış TiO_2 filmlerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Grafikten artan oksijen seviyesi ile Ti-O bağına ait 434 cm^{-1} pikinin keskin bir şekilde arttığı görülmektedir. Ayrıca FT-IR analizleriyle biriktirilen filmlerde herhangi bir safsızlığın olmadığı teyit edilmiştir. Bu, magnetron saçtırma tekniğinin en önemli avantajlarından olan optimum çalışma koşullarında film biriktirme kabiliyetine atfedilebilir.



Şekil 47. Farklı oksijen kısmi basınçlarında cam altlık üzerine biriktirilmiş ardından $400\text{ }^\circ\text{C}$ ’de tavlanmış TiO_2 filmlerin FT-IR spektrumları.



Şekil 48. %5 oksijen kısmi basıncı ile silikon altlık üzerine biriktirilmiş ardından 700 °C’de Ar ortamında tavllanmış TiO₂ filmlerin FT-IR spektrumları

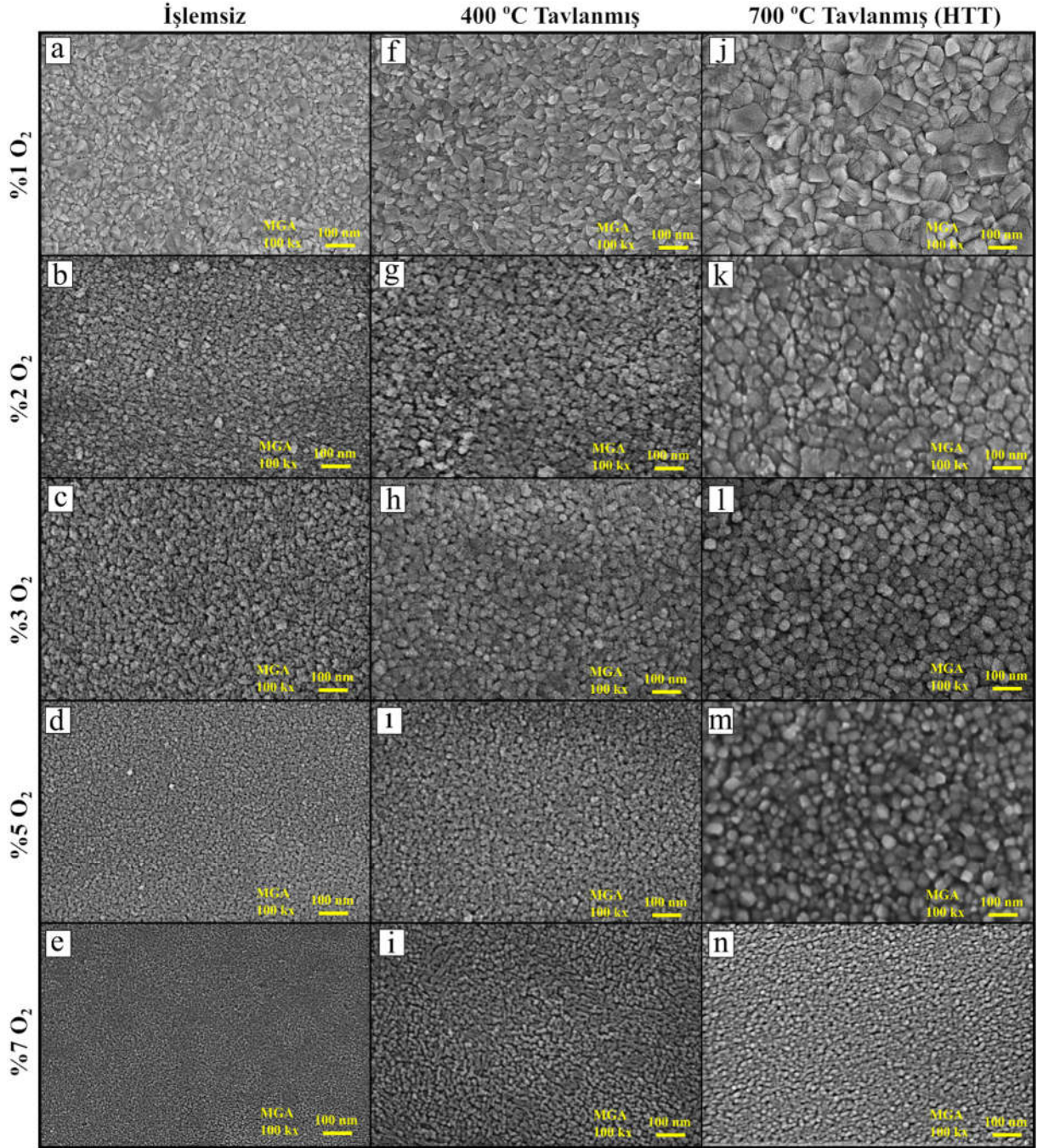
Şekil 48’de %5 oksijen kısmi basıncı ile silikon altlık üzerine biriktirilmiş ardından 700 °C’de hızlı termal tavlama (HTT) ile Ar ortamında tavllanmış TiO₂ filmlerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Silikon altlık üzerine biriktirilen filmlerin kristal kalitesi cam altlık üzerine biriktirilen filmlerden daha iyi olduğundan Ti–O titreşim bantları, Şekil 47’de görüldüğü üzere daha net ortaya çıkmıştır. 434 cm⁻¹, 461 cm⁻¹, 483 cm⁻¹ ve 548 cm⁻¹’de gözlemlenen titreşim modları, TiO₂ kafesindeki Ti–O bağının titreşimlerini temsil etmektedir (Dhandayuthapani *et al.* 2016). 615 cm⁻¹’deki titreşim bandı ise silikon altlıktan kaynaklanmıştır. Lee *et al.* (2015) 1640 cm⁻¹ ve 1500 cm⁻¹’deki titreşim bantlarının sırasıyla Ti–O–H ve Ti–O–Ti’nin eğilme titreşimleri temsil ettiğini ileri sürmüşlerdir.

TiO₂ İnce Filmlerin SEM Analizleri

Farklı oksijen kısmi basınçlarında biriktirilmiş TiO₂ filmlerin işlemsiz, 400 °C’ de 2 saat hava ortamında tavllanmış ve 700 °C’de 150 saniye koruyucu Ar gazı ortamında hızlı termal işlemci (HTT) ile tavllanmış örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 49’da verilmiştir.

%1 O₂ kısmi basınçta biriktirilmiş örnek hariç (Şekil 49a), işlemsiz filmlerin morfolojisinin (Şekil 49b-e) daha çok amorf yapıda olduğu gözlemlenmiştir. 400 °C ve 700 °C’deki tavlama işlemi sonrası filmler kristalleşmiş ve artan sıcaklıkla birlikte filmin tane yapısı gelişerek gözlemlenebilir hale gelmiştir. 400 °C’de tavllanmış filmlerin SEM görüntüleri Şekil 49(f-i)’de, 700 °C’de tavllanmış filmlerin SEM görüntüleri ise Şekil 49(j-n)’de verilmiştir. SEM incelemelerinden tavllanmış örneklerin morfolojilerinin, işlemsiz örneklerinkinden farklı olduğu açıkça gözlemlenmiştir. İşlemsiz filmlerin amorf yapısı 400 °C’de 2h tavlama işlemi sonrası kristalin yapıya dönüşmüş ve morfolojileri daha net ortaya çıkmaya başlamıştır.

Koruyucu Ar atmosferine bağlı olarak 700 °C'ye artan tavlama sıcaklığı ile tane yapısı daha fazla belirginleşmiştir. Tavlama sıcaklığı arttıkça morfolojinin kısmen daha boşluksuz geliştiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, daha yüksek sıcaklıkta atomik difüzyon için gerekli enerjinin sağlamış olması ve böylece tane sınırlarının daha belirgin hale gelmesidir (Huang and Wong, 2011).



Şekil 49. Farklı oksijen kısmi basınçlarında biriktirilmiş TiO₂ filmlerin (a-e) işlemsiz, (f-i) 400°C'de 2 saat hava ortamında tavllanmış ve (j-n) 700 °C'de 150 saniye koruyucu Ar gazı ortamında hızlı termal işlemci (HTT) ile tavllanmış örneklerinin SEM görüntüsü

TiO₂ filmlerin SEM fotoğraflarından artan oksijen kısmi basıncı ile tane boyutunun azaldığı, tane yapısının ise kübik kristal forma dönüştüğü saptanmıştır. Ayrıca düşük oksijen

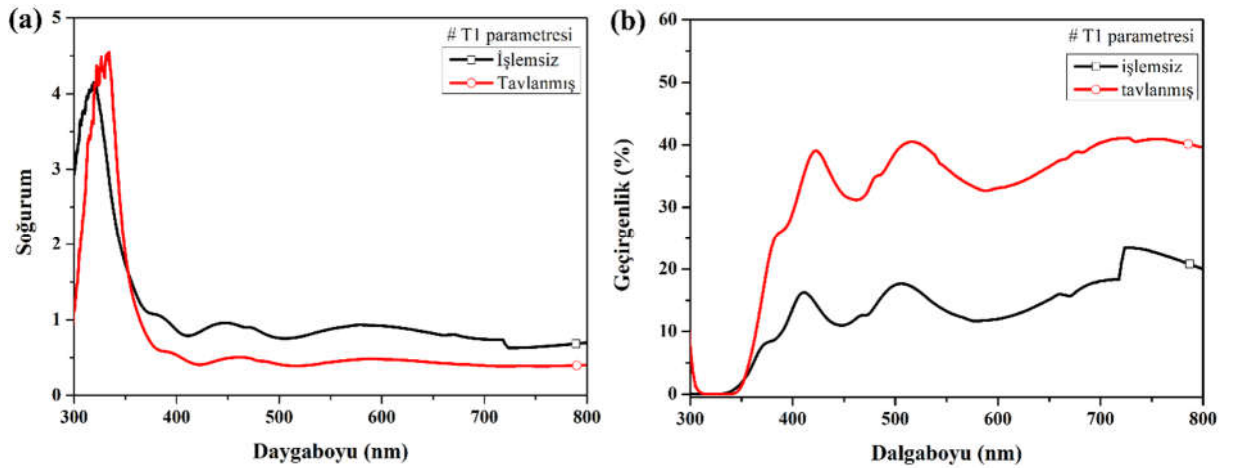
kısmi basınçlarında biriktirilen filmlerde sıkı istiflenmiş bir yapının oluştuğu artan oksijen kısmi basıncı ile taneler arası gözenekli yapının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum düşük oksijen seviyesinde biriktirilen filmlerde gaz moleküllerinin çarpışma ihtimalinin düşerek hedef yüzeyden sökülme atomların altlık üzerine yüksek enerjiyle birikmesinden kaynaklanmış olabilir. Öte yandan yüksek oksijen seviyesinde biriktirilen filmlerdeki boşluklar, hedef yüzeyden sökülme atomlar ile gaz molekülleri arasında yüksek çarpışma ihtimali nedeniyle sökülme atomların enerjisinin düşmesinden ve altlık yüzeyine olan yönelimlerinin sapmasından kaynaklanmış olabilir.

TiO₂ İnce Filmlerin UV–Vis Spektrofotometri Analizleri

İşlemsiz ve tavlanmış TiO₂ filmlerin optik özelliklerinin UV–Vis spektrofotometri yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Soğurum (absorbans) ve geçirim spektrumları 300 nm ile 800 nm arasında kaydedilmiştir. Optik bant aralığı, yarı iletken teknolojisinde malzemenin film özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle filmlerin optik bant aralıkları absorbans verileri kullanılarak Tauc denklemi (Denklem 21) ile hesaplanmıştır.

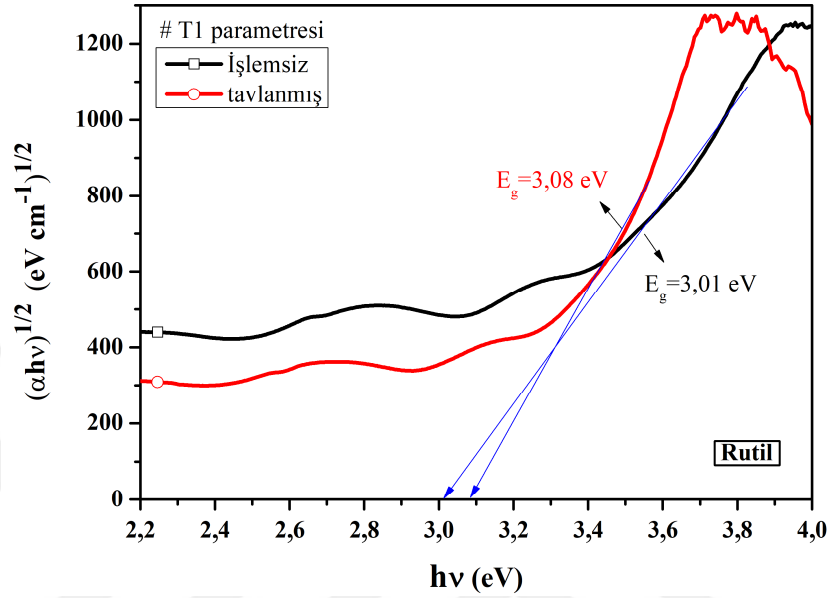
$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^k \quad (21)$$

Denklem 21’de α absorbans katsayısı, A bant kenarı sabiti, $h\nu$ foton enerjisi, E_g optik bant aralığı ve k , geçiş izni katsayısıdır. Yarı iletken TiO₂ dolaylı bant geçişlerine (indirekt) izin verilen geçişe sahip olduğundan k değeri “2” olarak alınmıştır (Nezar *et al.* 2017). Absorbans katsayısı ise absorbans değerinin film kalınlığına (t) bölünmesi ($\alpha = \text{Absorbans}/t$) ile elde edilmiştir. Şekil 50’de cam üzerine #T1 parametresi ile kaplanmış rutil-TiO₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik soğurum ve geçirim spektrumlarını verilmiştir. Tavlama işlemi sonrasında filmlerin soğurum ve geçirimlerinde önemli bir iyileşme gözlemlenmiştir.



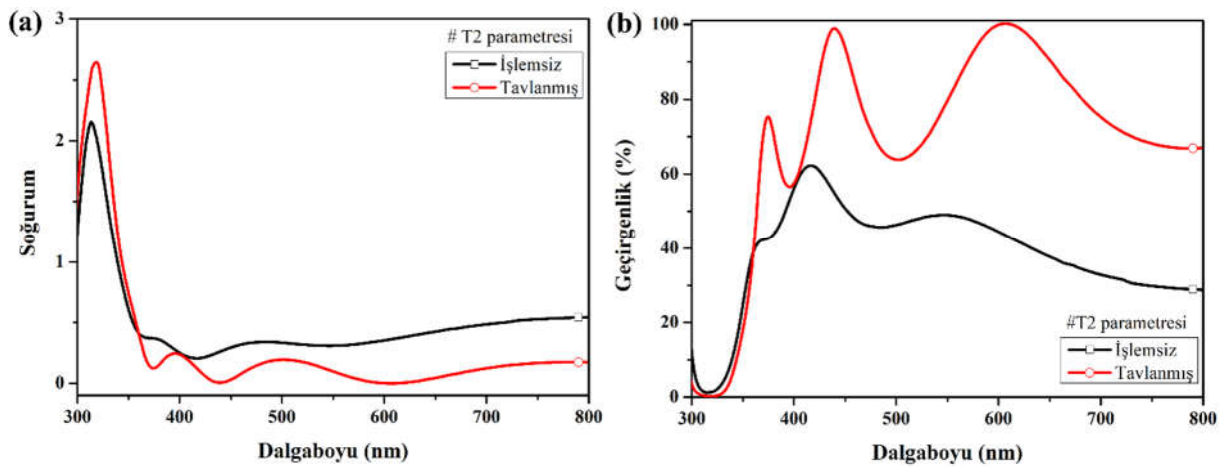
Şekil 50. #T1 parametresi ile kaplanmış rutil-TiO₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik (a) soğurum ve (b) geçirim spektrumları

#T1 parametresi ile kaplanmış rutil-TiO₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik bant aralığı enerjilerini gösteren grafik Şekil 51’de verilmiştir. Tauc denklemi ile belirlenen dolaylı bant geçişine sahip TiO₂ filmin enerji bant aralığı literatürde rutil yapıdaki TiO₂ film için verilen 3,0 eV değerine oldukça yakın çıkmıştır (Nair *et al.* 2011). Tavlama işlemi sonrası filmin optik bant aralığı enerjisi 3,01 den 3,08 eV’a yükselmiştir.



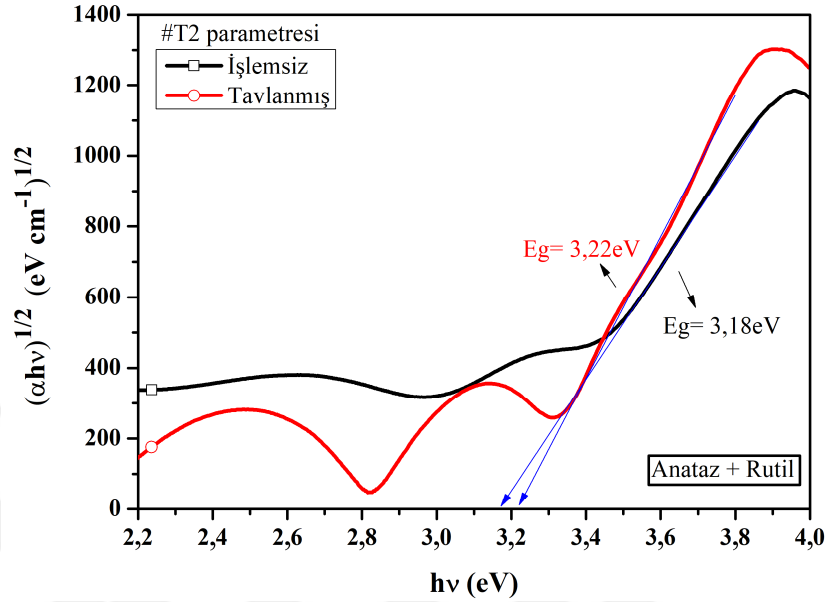
Şekil 51. #T1 parametresi ile kaplanmış rutil-TiO₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik bant aralığı enerjileri

Şekil 52’de cam üzerine #T2 parametresi ile kaplanmış anataz&rutil-TiO₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik soğurum ve geçirim spektrumları verilmiştir. Grafiklerden tavlama sonrası filmin optik soğurum ve geçiriminin arttığı görülmektedir. Ayrıca anataz-rutil fazın optik soğurumunun rutil faza göre daha az olduğu, optik geçirgenliğinin ise önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir.



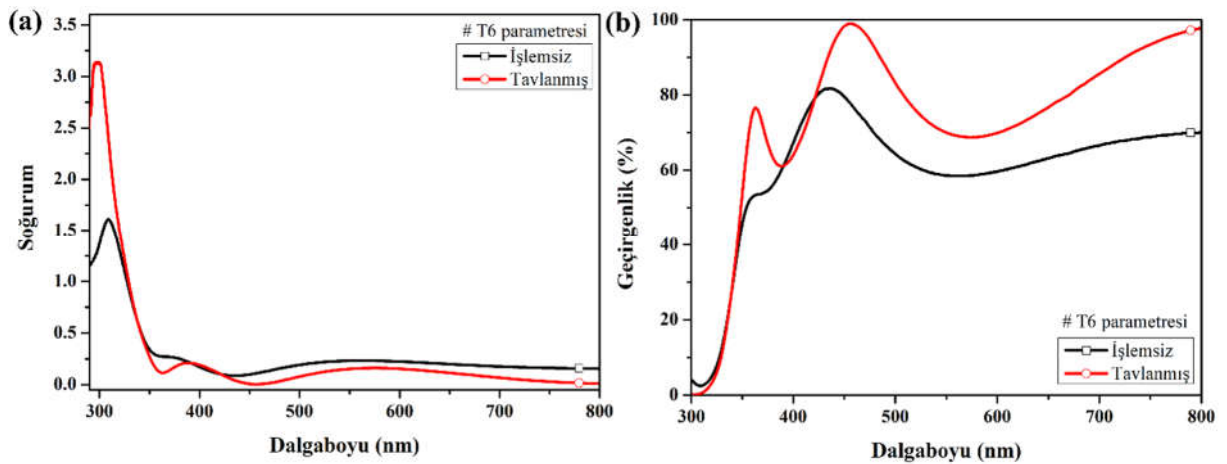
Şekil 52. #T2 parametresi ile kaplanmış anataz&rutil-TiO₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik (a) soğurum ve (b) geçirim spektrumları

#T2 parametresi ile kaplanmış anataz&rutil-TiO₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavllanmış durumdaki optik bant aralığı enerjilerini gösteren grafik Şekil 53’te verilmiştir. Anaz-rutil faz yapısına ait filmin bant aralığı enerjisi 3,18 eV olarak belirlenmiştir. Tavlama işlemi sonrasında filmin enerji bandı 3,22 eV’a yükselmiştir.

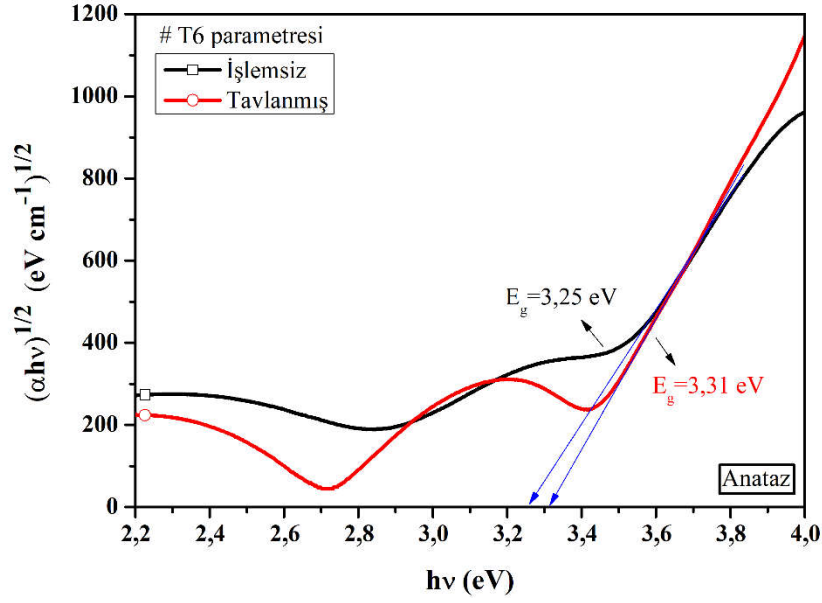


Şekil 53. #T2 parametresi ile kaplanmış rutil-TiO₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavllanmış durumdaki optik bant aralığı enerjileri

Şekil 54’te cam altlık üzerine #T6 parametresi ile kaplanmış anataz-TiO₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavllanmış durumdaki optik soğurum ve geçirim spektrumları verilmiştir. Grafiklerden tavlama işlemi sonrası filmin optik soğurum ve geçiriminin arttığı görülmektedir. Ayrıca anataz fazın optik soğurumunun rutil faza göre azaldığı, optik geçirgenliğinin ise önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir.



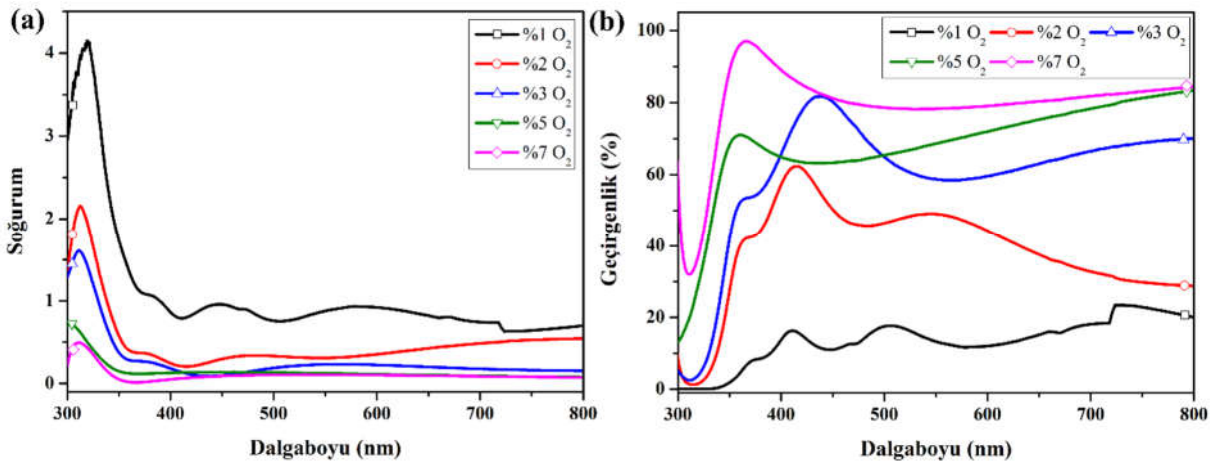
Şekil 54. #T6 parametresi ile kaplanmış anataz -TiO₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavllanmış durumdaki optik (a) soğurum ve (b) geçirim spektrumları



Şekil 55. #T6 parametresi ile kaplanmış anataz-TiO₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik bant aralığı enerjileri

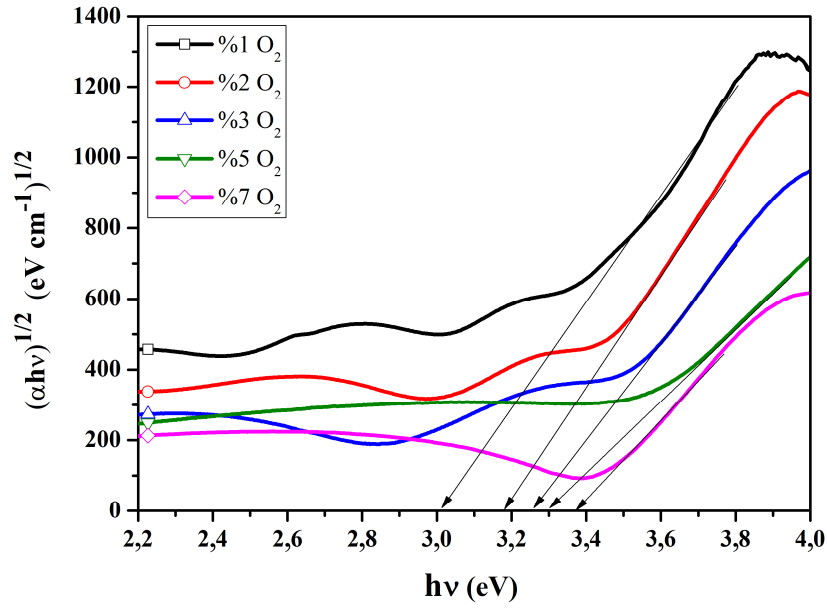
#T6 parametresi ile kaplanmış anataz-TiO₂ filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de tavlanmış durumdaki optik bant aralığı enerjilerini gösteren grafik Şekil 55’te verilmiştir. Tauc denklemi ile belirlenen dolaylı bant geçişine sahip TiO₂ filmin optik bant aralığı enerjisi, literatürde anataz yapıdaki TiO₂ film için verilen 3,2 eV değerine oldukça yakın çıkmıştır (Pjević *et al.* 2015). Tavlama işlemi sonrası filmin optik bant aralığı enerjisi 3,25 den 3,31 eV’a yükselmiştir.

Oksijen kısmi basıncının TiO₂ filmlerin optik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiş, optik soğurum ve geçirim spektrumları Şekil 56’da verilmiştir. Artan oksijen kısmi basıncı ile filmlerin optik soğurumu azalırken, optik geçirgenliği kademeli olarak artmıştır.



Şekil 56. Oksijen kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak TiO₂ filmlerin optik (a) soğurum ve (c) geçirim spektrumları

TiO₂ filmlerin optik bant aralığı enerjisinin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak değişimini gösteren grafik Şekil 57’de verilmiştir. O₂ kısmi basıncının artması ile filmlerin optik bant aralığı enerjisinin 3,0–3,4 eV aralığında artan bir eğilim gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 57. Oksijen kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak TiO₂ filmlerin optik bant aralığı enerjileri

TiO₂ filmleri biriktirme esnasında kullanılan oksijen kısmi basıncının seviyesi filmin biriktirme hızını, yüzey morfolojisini ve kristal fazını doğrudan etkilemiştir. Düşük O₂ kısmi basıncında biriktirilen filmlerdeki düşük geçirgenliğin sebebi biriktirme hızının artması ile artan film kalınlığı, daha sıkı bir morfolojinin elde edilmesinden kaynaklanmıştır. Nitekim sıkı istiflenmiş ve pürüzlü yüzeye gelen ışık geçirime uğramadan daha çok saçılarak yüzeyden uzaklaşacak ve geçirgenliği azaltacaktır. Öte yandan artan oksijen kısmi basıncı ile filmlerdeki geçirgenliğin artması filmde oluşan oksijen kusurlarına atfedilebilir. Tomaszewski *et al.* (2002) saçırma esnasında argon/oksijen oranının biriktirilen filmlerdeki oksijen boşluklarının seviyesini değiştirdiğini ve bu durumun TiO₂ filmlerin bant aralığını etkilediğini ifade etmişlerdir. Laha *et al.* (2021), 200–1100 nm spektral aralıktaki TiO₂/Al₂O₃ filmlerinin geçirgenliğinin artan argon/oksijen oranı ile arttığını rapor etmişlerdir.

TiO₂ İnce Filmlerin Karakterizasyon Çalışmalarının Özeti

Saçtırma yöntemi ile farklı oksijen kısmi basınçlarında biriktirilen filmlerin karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen yapısal, morfolojik, optik özellikleri ve kimyasal bileşim durumları Tablo 19’da verilmiştir. Artan oksijen kısmi basıncı ile TiO₂ filmlerin kristal kalitesi düşmüş ve tane boyutu azalmıştır. Gözeneklilik, optik geçirgenlik ve yapıdaki oksijen seviyesi ise artan oksijen kısmi basıncı ile artmıştır. Ayrıca düşük oksijen seviyelerinde biriktirilen filmlerde oldukça sıkı istiflenmiş bir morfoloji elde edilmiştir. Oksijen seviyesi arttıkça filmler rutil fazdan anataz faza (%3’ten itibaren) dönüşmüştür. Gaz sensör uygulamalarında TiO₂ filmlerin hedef gazı karşı duyarlılığını artırmak için anataz faz, küçük tane boyutu, gözenekli film yapısı, iyi optik geçirgenlik, geniş yüzey alanı ve ılımlı oksijen seviyesi

gibi karakteristik özellikler istenmektedir (Sennik et al. 2014). Bu nedenle, #T8 parameteresi ile % 5 oksijen kısmi basıncında üretilen TiO₂ filmler ideal bir algıyıcı yüzey mazlemesi olarak belirlenmiştir.

Tablo 19. TiO₂ Filmlerin Karakterizasyon Çalışmaları Sonucu Elde Edilen Bazı Karakteristik Özellikleri

Parametre	Kristal kalitesi	Tane boyutu	Film morfolojisi	Gözeneklilik	Optik geçirgenlik	Oksijen seviyesi
#T1 (%1 O ₂)	++++	++++	+	+	+	+
#T2 (%2 O ₂)	+++	+++	++	++	++	++
#T6 (%3 O ₂)	+++	++	+++	++	+++	+++
#T8 (%5 O ₂)	++	++	++++	+++	++++	++++
#T11 (%7 O ₂)	+	+	++++	++++	++++	+++++
İstenen	+++	+	++++	+++	++++	++++

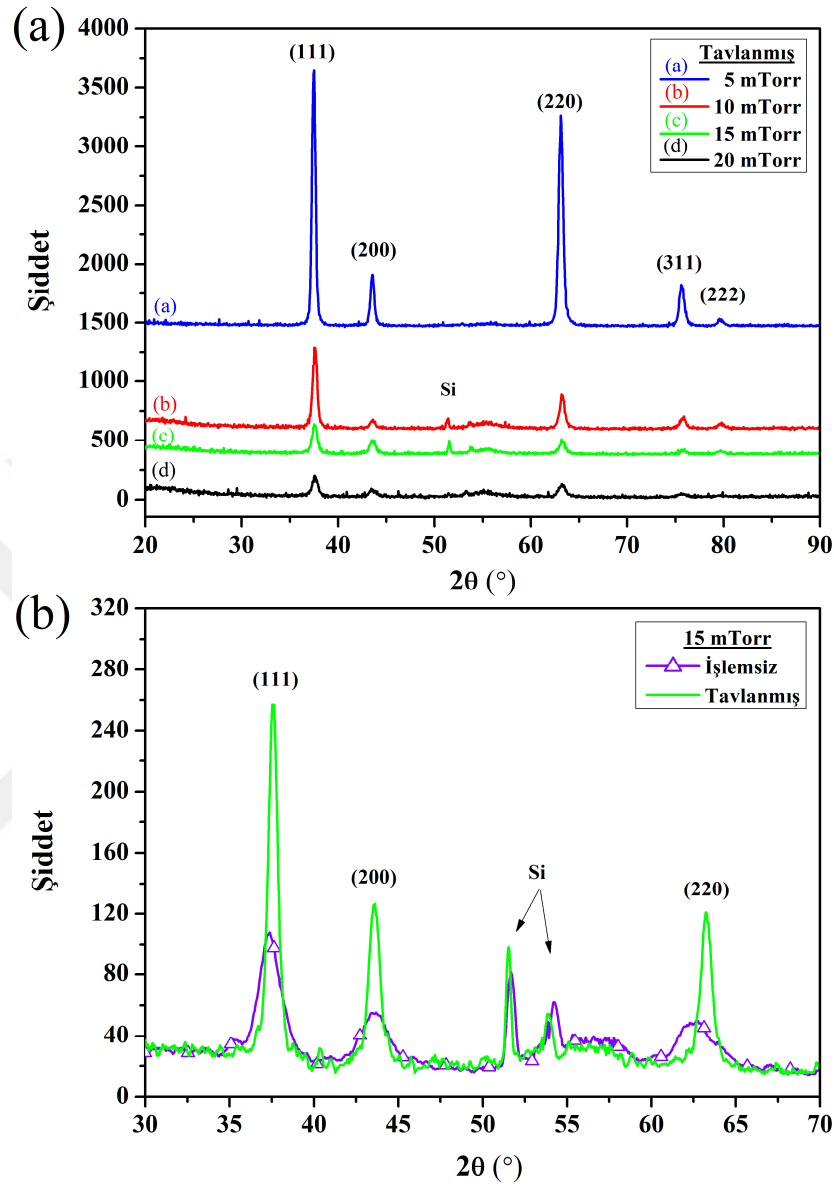
NiO İnce Filmlerin Biriktirme Hızı

NiO filmlerinin biriktirme hızı, çalışma basıncının 5 mTorr'dan 20 mTorr'a artmasıyla sırasıyla 25,41 Å/dk, 12,10 Å/dk, 9,58 Å/dk ve 7,75 Å/dk'ya düştü. Bu azalma, yüksek basınçta biriktirme sırasında vakum odasındaki gaz moleküllerinin sayısının düşük biriktirme basıncındakinden daha yüksek olması ile ilişkilidir. Bu nedenle, yüksek çalışma basıncında gerçekleştirilen biriktirme işlemi sırasında saçılan Ni atomları ile Ar atomları arasındaki çarpışma olasılığı artar. Bu, bazı Ni atomlarının altlıktan uzağa saçılmasına ve/veya yönlerinden sapmasına neden olur. Bu durum filmlerin birikme hızını azaltır. Öte yandan, daha yüksek basınçlarda, gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu azalır (Wu et al. 2016). Bu azalma, saçılan atomların enerjisinin azalmasına, atomların geri saçılma olasılığının artmasına ve nihayetinde biriktirme hızının düşmesine neden olur. Biriktirme basıncının farklı ince filmlerin yapısal özellikleri üzerindeki etkisini araştıran çalışmalarda bulunan benzer sonuçlar, elde edilen bulguları desteklemiştir (Chan and Teo 2005; Wu *et al.* 2016)

NiO İnce Filmlerin XRD Analizleri

Farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş ve biriktirme sonrası 400 °C'de tavllanmış NiO filmlerin XRD grafikleri Şekil 58a'da verilmiştir. Grafikten, örneklerin tamamının özellikle 2θ = 37,5° ve 2θ = 63,2°'de sırasıyla NiO (111) ve (220) yönelimlerine karşılık gelen iki yoğun pik ile birlikte polikristalin bir yapı sergilediği belirlenmiştir. Ayrıca, NiO filmlerin XRD grafiklerinden 2θ = 43,5°, 2θ = 75,7° ve 2θ = 79,6° yansımalarında sırasıyla NiO (200), (311) ve (222) yönelimlerine karşılık gelen piklerin varlığında tespit edilmiştir. Bu kırınım piklerinin şiddeti artan çalışma basıncı ile kademeli olarak azalmış, 20 mTorr'da ise NiO (222) yönelimine

ait pik kaybolmuştur. Pik şiddetindeki azalma, yüksek basınçta biriktirilen filmlerdeki kristalleşmenin düşük basınçta biriktirenlere göre daha zayıf olduğunun bir göstergesidir. Bu durum biriktirme sırasında saçılan atomların düşük kinetik enerjisinden kaynaklanmış olabilir.



Şekil 58. (a) Farklı çalışma basıncında biriktirilmiş ardından tavlanmış NiO filmlerin XRD grafikleri, (b) 15 mTorr çalışma basıncında biriktirilen işlemsiz ve tavlanmış NiO filmin XRD grafikleri

Öte yandan, NiO filmlerin kristalitesi düşük çalışma basınçlarda büyük ölçüde iyileşmiştir. Şekil 58b, 15 mTorr’da biriktirilen işlemsiz ve tavlanmış numunelerin XRD grafiğini göstermektedir. Tavlama işlemi ile kırınım piklerinin yoğunluğu tüm yönlilerde artmış, yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) ise azalmıştır. Pik şiddetindeki bu artış, tavlama işlemi ile artan difüzyon kabiliyetinin bir sonucu olarak kristalleşmenin artmasına ve kafes yapısındaki yerel kusurların kısmen ortadan kalmasına dayandırılabilir. Sonuç olarak,

tavlama işleminin NiO filmlerin kristal kalitesini önemli ölçüde iyileştirdiği belirlenmiştir (Yang *et al.* 2005; Atak and Coşkun 2017; Aswathy *et al.* 2020).

Farklı çalışma basınçları için NiO filmlerin kristalit boyutu, yarı maksimumda tam genişliği, dislokasyon yoğunluğu, mikro gerinim ve kafes parametresi gibi bazı önemli yapısal parametreler XRD verilerinden hesaplanmıştır. NiO filmlerinin kristalit boyutu (D), Debye–Scherrer denklemi (Denklem 22) ile belirlenmiştir.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_\beta} \quad (22)$$

Denklem 22’de λ X-ışını dalga boyu ($\lambda = 0.15406$ nm), β X-ışını kırınımı ile 2θ ’da gözlemlenen pikin şiddetinin yarı maksimumdaki radyan cinsinden açısal genişliği (FWHM), θ Bragg açısı ve k ($\approx 0,9$) şekil faktörü sabittir. (111) düzlemine karşılık gelen NiO filmlerinin ortalama kristalit boyutu, çalışma basıncı 20 mTorr’dan 5 mTorr’a düşmesi ile 12,08 nm’den 19,10 nm’ye artmıştır. Bu, düşük basınçlarda biriktirilen filmlerde daha iyi bir kristalleşmenin meydana geldiğinin göstergesidir. NiO ince filmlerin mikro gerinim (ε) ve dislokasyon yoğunluğu (δ) aşağıdaki Denklem 23 ve Denklem 24 kullanılarak hesaplanmıştır (Maruyama and Arai 1993; Jamal *et al.* 2019).

$$\varepsilon = \beta/4\tan\theta \quad (23)$$

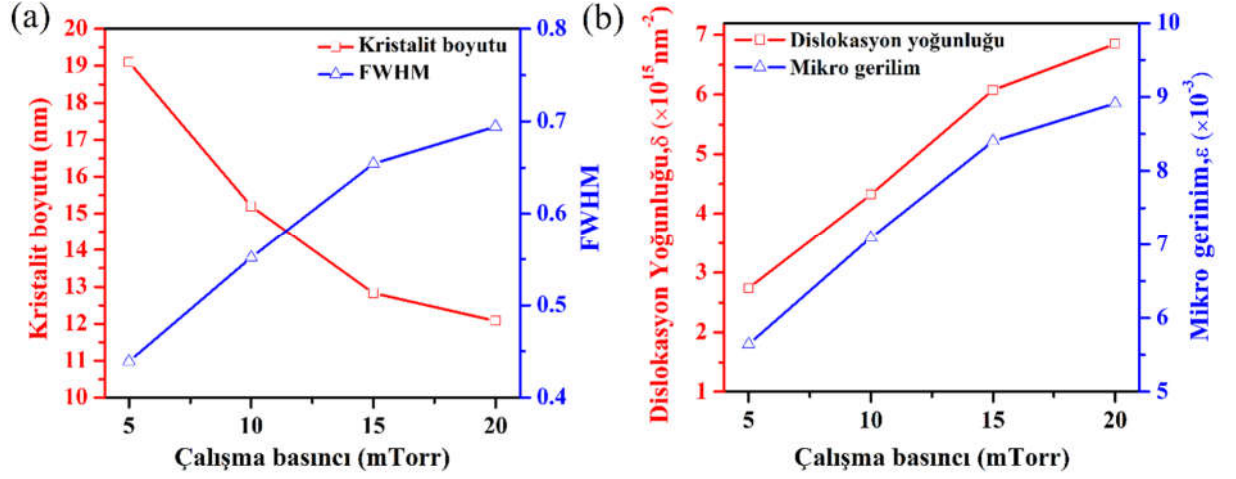
$$\delta = n/D^2 \quad (24)$$

Denklem 24’te D kristalit boyutu ve n minimum dislokasyon yoğunluğu için bir (1) olarak kabul edilen bir faktördür. Şekil 59a, farklı çalışma basınçlarında biriktirilen NiO filmlerin (111) düzlemindeki kırınım tepelerine göre hesaplanan kristalit boyutunu ve FWHM varyasyonlarını göstermektedir. Çalışma basıncı azaldıkça kristal boyutu artarken FWHM azalmıştır. Bu, kristalografik uyumsuzluğun ve istifleme bozukluğunun azalmasına ve böylece filmde daha iyi bir kristal yapının oluşumuna atfedilebilir. Şekil 59b, çalışma basıncının bir fonksiyonu olarak (111) kristalografik yönelimde NiO ince filmlerin mikro gerinim (ε) ve dislokasyon yoğunluğundaki (δ) değişimi göstermektedir. Artan çalışma basıncı ile dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerinim artmıştır. Bu durum, daha küçük kristalit boyutunun neden olduğu yapıdaki sıkı paketlenmiş atom sayısının artışına atfedilebilir. Kübik sistem sahip NiO filmlerinin kafes sabiti ise denklem 25 kullanılarak hesaplanmıştır (Predanoc *et al.* 2017).

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (25)$$

Denklem 25’te h , k ve l Miller indislerini, a kafes parametresini ve d düzlemler arası mesafeyi temsil eder. Tüm biriktirme koşullarında (200) yönelimine karşılık gelen kafes sabiti

(a), yaklaşık 4,1510 Å olarak hesaplanmıştır. Kafes parametresi, çalışma basıncının değişiminden çok fazla etkilenmemiş ve neredeyse sabit kalmıştır. Bu durum (200) düzleminin pik konumunda önemli bir açısız kaymanın olmamasından kaynaklanmıştır. NiO ince film için standart kafes parametresinin 4,1771 Å (Tsai *et al.* 2011) olduğu göz önüne alındığında, elde edilen filmlerde bası geriniminin aktif olduğu belirlenmiştir. XRD verilerinden elde edilen tavllanmış NiO ince filmlerin fiziksel parametreleri Tablo 20’de özetlenmiştir.



Şekil 59. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilen NiO filmlerin (111) kristalografik oryantasyonuna göre (a) kristalit boyutu ve FWHM değişim grafiği, (b) mikro gerinimi (ϵ) ve dislokasyon yoğunluğu (δ) değişim grafiği

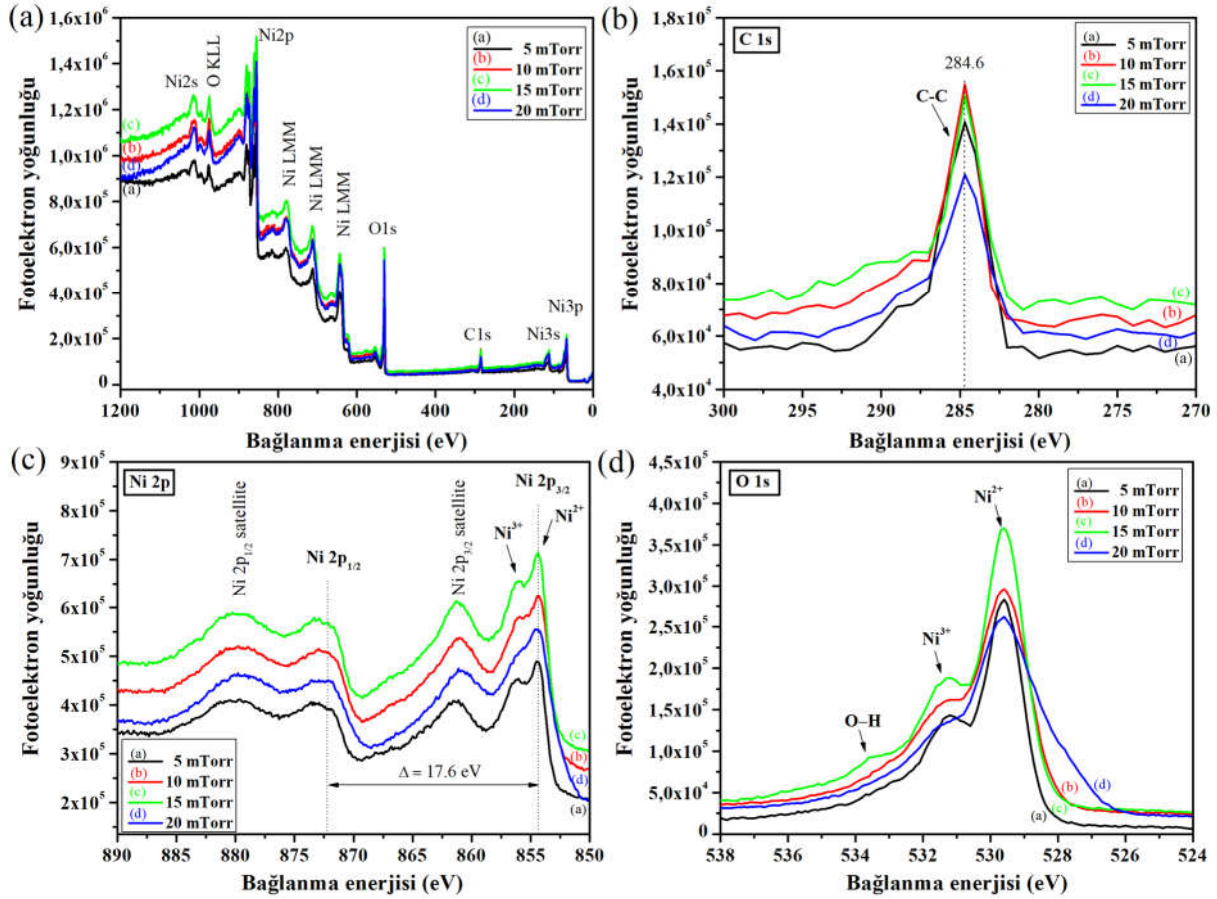
Tablo 20. Farklı Çalışma Basınçlarında Biriktirilen Tavllanmış NiO İnce Filmlerin Fiziksel Parametreleri

Çalışma basıncı, [mTorr]	Kristalit boyutu (D), [nm]	Dislokasyon yoğunluğu (δ) $\times 10^{15}$, [m ⁻²]	Mikro gerinim, (ϵ) $\times 10^{-3}$	Kafes aralığı (d_{hkl}), [nm]	Kafes sabiti (a), [Å]	Biriktirme hızı, [Å/min]
5	19,10	2,7418785	5,64	0,2396408	4,1528	25,41
10	15,20	4,3264832	7,08	0,2394869	4,1506	12,10
15	12,83	6,0780326	8,40	0,2394869	4,1502	9,58
20	12,08	6,8504096	8,91	0,2393332	4,1500	7,74

NiO İnce Filmlerin XPS Analizleri

Farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş ardından 400 °C’de 2 saat tavllanmış NiO filmlerin yüzey kimyasını ve kimyasal bileşen durumlarını daha detaylı incelemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi analizi yapılmıştır. Şekil 60a’daki genel XPS spektrumu, tüm numuneler için referans tepe noktası olarak standart bir karbon tepe noktası C 1s’i ve Ni ve O elementlerine karşılık gelen Ni 3p, Ni 3s, Ni 2p_{1/2}, Ni 2p_{3/2} ve O 1s tepelerini gösterir. Ayrıca, bu spektrumlar Ni LMM ve O KLL auger elektron tepelerini içerir. XPS genel spektrumunda NiO filmlerinin kimyasal bileşimi dışında herhangi bir yabancı elementin varlığını gösteren pike rastlanmamıştır. Şekil 60b, NiO ince filmler için 284,6 eV’luk bağlanma enerjisindeki (C–

C) bağıını temsil eden C 1s spektrumunu gösterir (Zhang *et al.* 2020). Şekil 60c, dönüş-yörünge bağlantısına göre bölünmüş olan Ni 2p spektrumu 854,5 eV ve 872,1 eV bağlanma enerjilerinde Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2}'yi temsil eden iki ana tepe noktasını ve onların 861,0 eV ve 878,9 eV'daki uydu tepe noktalarını göstermektedir. (Usha *et al.* 2016, Potlog *et al.* 2019, Salunkhe *et al.* 2020).

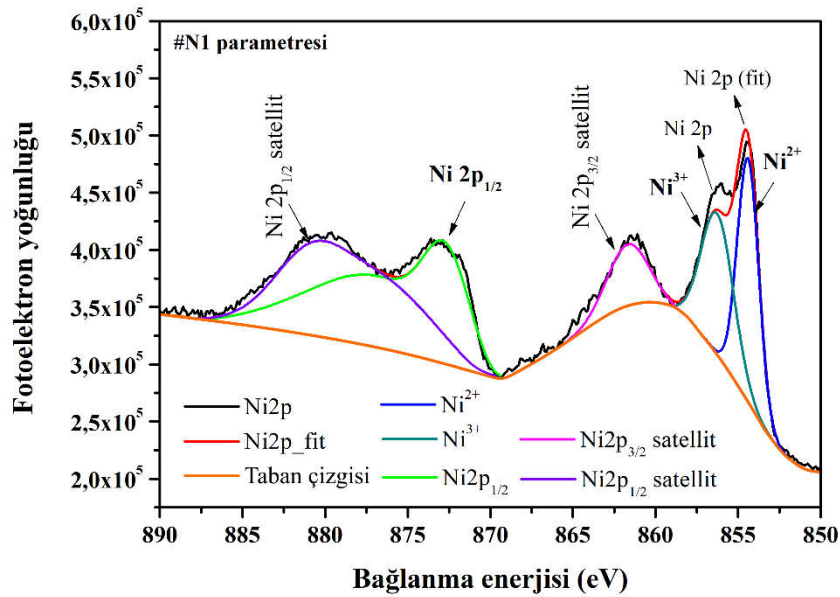


Şekil 60. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş ve 400 °C'de tavlanmış NiO filmlerin a) genel XPS spektrumları, (b) C 1s spektrumları, (c) Ni 2p spektrumları ve (d) O 1s spektrumları

Ni 2p XPS spektrumlarında, oksidasyon durumları bağlanma enerjisi zirveleriyle karşılaştırıldığında, 854,5, 872,1 ve 879,6 eV'deki pikler, NiO bileşiğine karşılık gelen Ni²⁺ elektron konfigürasyonunu temsil eder. Öte yandan, 856,1, 861,7 eV'deki pikler Ni₂O₃ bileşiğine karşılık gelen Ni³⁺ elektron konfigürasyonunu temsil eder. 20 mTorr çalışma basıncında biriktirilen filmdeki Ni 2p_{3/2} yörüngesi incelendiğinde, Ni³⁺ pikinin varlığının azaldığı görülmüştür. Bu durum yapıda NiO oluşumunun baskın olduğunu göstermektedir. Bunun aksine, 5 mTorr çalışma basıncında biriktirilen filmlerde Ni³⁺ pikinin varlığının artması, yapıda Ni₂O₃ bileşiğinin oluşumunu göstermiştir. 20 mTorr çalışma basıncında biriktirilen NiO filminin Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2} yörüngelerinin arasındaki enerji seviyesi farkının yaklaşık 17,6 eV olarak belirlenmiştir. Bu enerji seviyesi farkı referans değerine oldukça yakındır (Zhang *et al.* 2020). Şekil 60d'deki XPS spektrumlarından, Ni²⁺ elektron konfigürasyonunu karşılık gelen ve

Ni–O bağını temsil eden O 1s zirvesinin bağlanma enerjisi 529,6 eV seviyelerinde olduğu saptanmıştır. Ni^{3+} elektron konfigürasyonunu temsil eden pik, tüm koşullarda 531,3 eV enerji seviyelerinde oluşmuştur. Dahası Ni^{3+} iyonunun varlığı 15 mTorr’a kadar artan basınçla artmıştır. Ancak 20 mTorr’da Ni^{3+} iyonunun varlığı önemli ölçüde azalmıştır. Hidroksil gruplarını temsil eden pikler ise, yaklaşık 533 eV enerji seviyelerinde rastlanmıştır (Salunkhe *et al.* 2020). Sadece 15 mTorr koşulunda belirgin olarak gözlemlenen bu pik, hidroksitler, absorbe edilen oksijen veya artık su gibi yüzey kirleticilerinden kaynaklanmış olabilir.

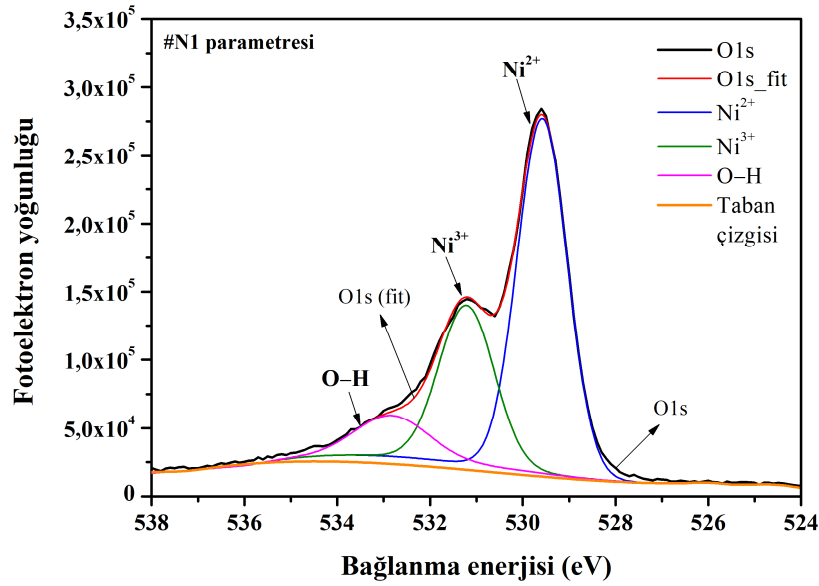
NiO filmlerin Ni^{2+} ve Ni^{3+} iyonlarının kimyasal durumunun daha detaylı incelenebilmesi için 5 mTorr basınçta #N1 parametresi ile biriktirilen NiO filmin Ni 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu Orijin Pro yazılım programı kullanılarak Gaussian eğri uydurma metodu ile analiz edilmiştir. Analizler doğrultusunda elde edilen Ni 2p ait XPS spektrumu Şekil 61’da verilmiştir. Ni 2p XPS spektrumundan, Ni $2p_{3/2}$ için 854,5 eV’da bir ana tepe noktası (Ni^{2+}), 856,1 eV’da bir omuz tepe noktası (Ni^{3+}) ve 861 eV’luk daha yüksek bağlanma enerjisinde bir uydu tepe noktası (Ni $2p_{3/2}$ satellit) tespit edilmiştir.



Şekil 61. #N1 parametresi ile 5 mTorr basınçta biriktirilen NiO filmin Gaussian eğri uydurma metodu ile analiz edilmiş Ni 2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

Farklı çalışma basınçlarında biriktirilen NiO filmlerin Ni^{2+} ve Ni^{3+} piklerine karşılık gelen nispi içerikleri, Gaussian yöntemiyle (Şekil 60’daki temsili yöntem) Ni2p 3/2 çekirdek spektrumlarından belirlendi. Yapılan analizler, artan çalışma basıncı ile filmlerdeki Ni^{2+} içeriğinin %40,2’den %46,7’ye yükseldiğini ve Ni^{3+} içeriğinin ise %59,8’den %53,3’e düştüğünü göstermiştir. Diğer bir ifade ile $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ oranı 5 mTorr’dan 20 mTorr’a artan basınçla sırasıyla 1,42, 1,40, 1,33 ve 1,15’e düşmüştür.

NiO film yapındaki Ni–O bağlanmasını ve hidroksil grubunu temsil eden –OH bağlanmasını daha detaylı incelenebilmesi için 5 mTorr basınçta #N1 parametresi ile biriktirilen NiO filmin O 1s spektrumu Gaussian eğri uydurma metodu ile analiz edilmiştir. O 1s’in yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu ise Şekil 62’de verilmiştir. Analizler oksijenin Ni^{2+} ile yaptığı bağı % 60,2, Ni^{3+} iyonu ile yaptığı bağı %29,1 ve hidrojen ile yaptığı bağı % 10,2 oranında olduğunu göstermiştir. Bu durum film yapısının büyük oranda NiO bileşiminden oluştuğunu, ılımlı miktarda Ni_2O_3 ve düşük miktarda hidroksil gruplar içerdiğini doğrulamıştır.



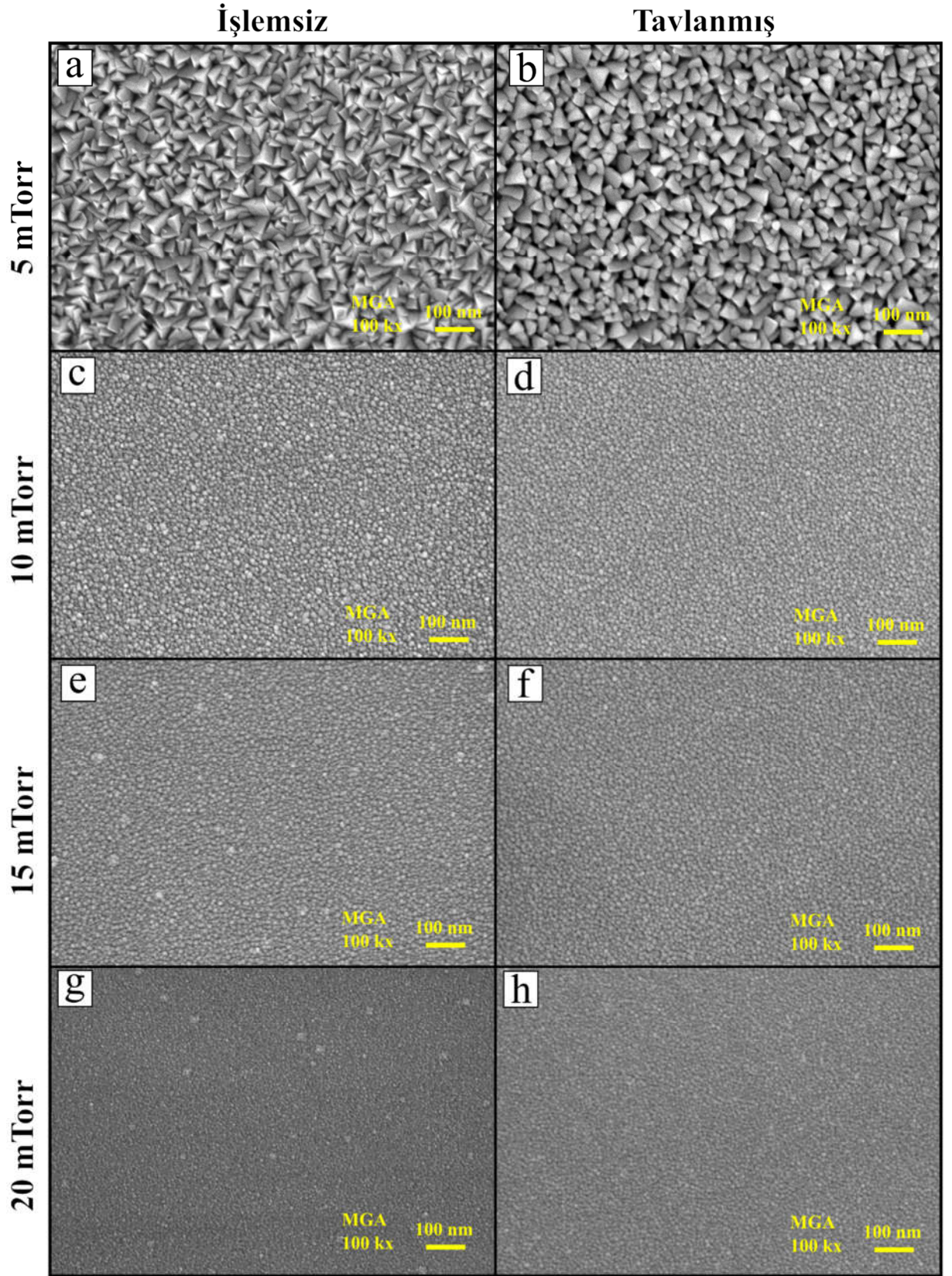
Şekil 62. #N1 parametresi ile 5 mTorr basınçta biriktirilen NiO filmin Gaussian eğri uydurma metodu ile analiz edilmiş O 1s’in yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

NiO İnce Filmlerin SEM Analizleri

Farklı çalışma basınçlarında biriktirilen NiO ince filmlerin işlemsiz ve 400 °C de 2h hava ortamında tavlanmış SEM görüntülerini Şekil 63’te verilmiştir. NiO filmlerin yüzey görüntülerinden biriktirme esnasında uygulanan çalışma basıncının ince filmlerin yüzey morfolojisi üzerinde oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir. Düşük çalışma basıncında, NiO ince filmlerin yüzey morfolojisi nano-piramidal formda oluştuğu, artan çalışma basıncı ile morfolojinin nano-küresel forma dönüştüğü tespit edilmiştir. NiO filmlerin SEM incelemelerinden nano piramitlerin boyutların 20 ile 70 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Öte yandan, nispeten daha yüksek çalışma basınçlarında biriktirilen küresel yapıdaki numunelerin 20 nm’den daha küçük tane boyutlarına sahip olduğu saptanmıştır. Üretilen NiO filmlerin yüzey morfolojilerin literatürdeki benzer çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Turgut *et al.* 2018).

Yüksek çalışma basıncında biriktirilen ince filmler, düşük çalışma basıncında biriktirilen filmlere kıyasla, çok küçük ve birleşik tanelerden oluşan daha kompakt bir yüzey

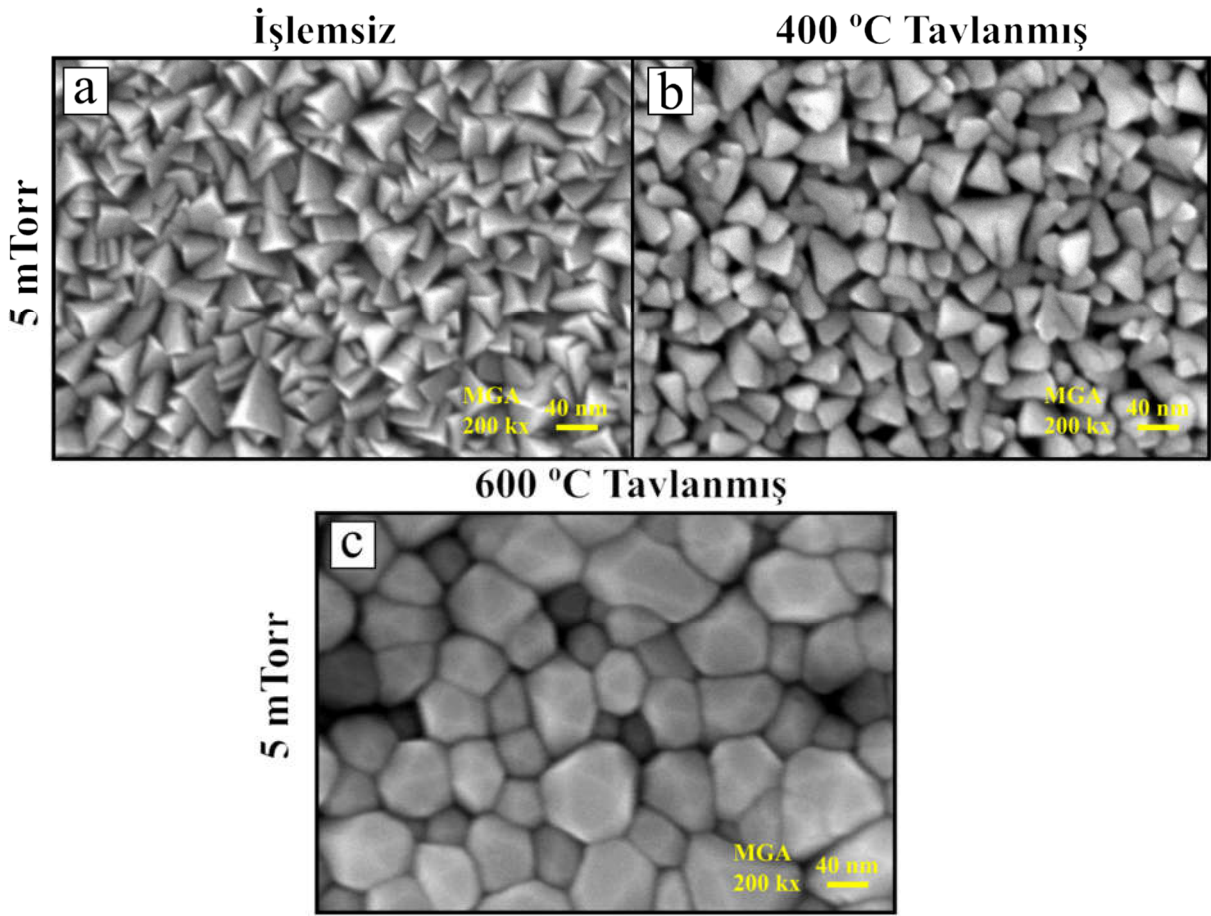
sergilemiştir. Bu durum, daha küçük kristalit boyutunun neden olduğu yapıdaki sıkı paketlenmiş atom sayısının artışına atfedilebilir. Nitekim XRD analizleri SEM incelemelerindeki bulguları desteklemiştir.



Şekil 63. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş NiO filmlerin işlemsiz ve tavlanmış koşullardaki SEM görüntüleri (a,b) 5 mTorr, (c,d) 10 mTorr, (e,f) 15 mTorr, (g,h) 20 mTorr

NiO filmlerin 400 °C’de tavlama işlemi sonrası yüzey morfolojilerinde ciddi bir değişiklik meydana gelmemiştir. Bu durum filmlerin 300 °C altık sıcaklığında biriktirilmesinden kaynaklanmış olabilir.

5 mTorr çalışma basıncında biriktirilen NiO filmlerin farklı tavlama sıcaklıklarında ve daha yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 64’te verilmiştir. Sem görüntülerinden artan tavlama sıcaklığı ile NiO filmlerin yüzey morfolojilerinin değiştiği, keskin köşeli nano-piramidal yapının giderek daha küresel bir forma dönüştüğü ve tane boyutunun arttığı tespit edilmiştir.

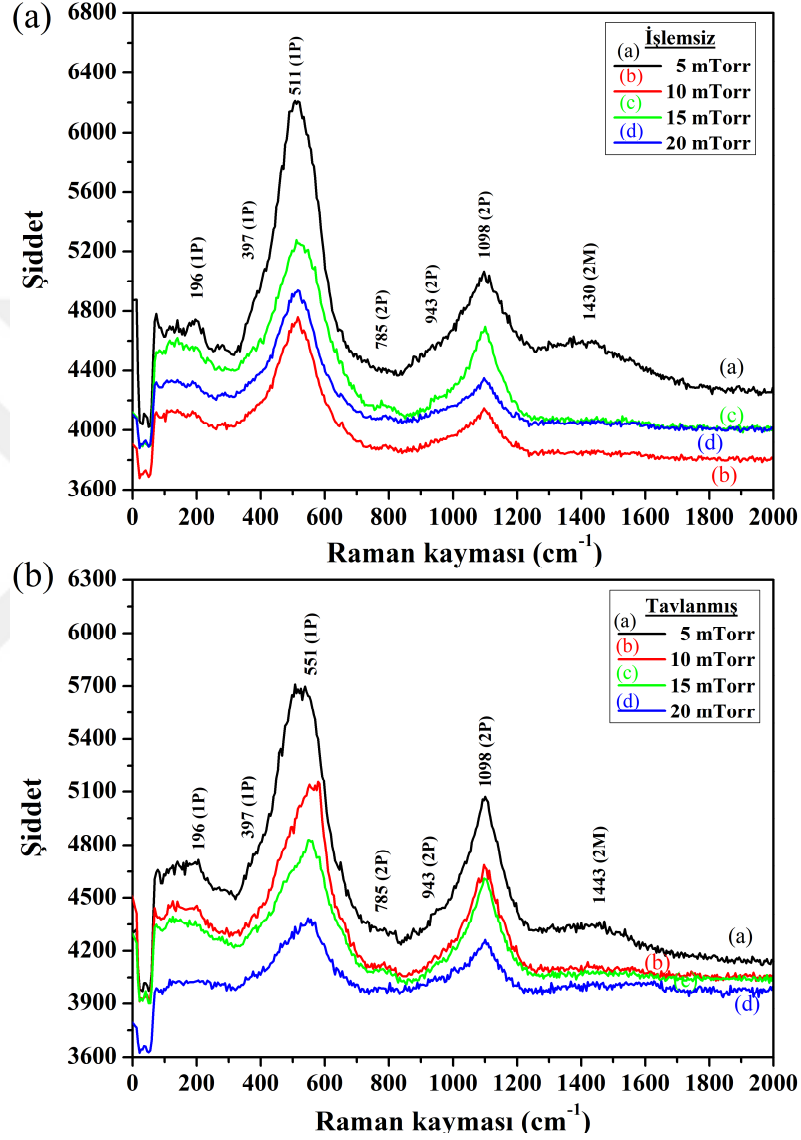


Şekil 64. 5mTorr çalışma basıncında biriktirilmiş NiO filmin işlemsiz ve farklı tavlama sıcaklıklarındaki SEM görüntüleri (a) işlemsiz, (b) 400 °C, (c) 600 °C

NiO İnce Filmlerin Mikro-Raman Analizleri

Cam altlık üzerinde biriktirilen NiO filmlerinin optik foton modları Raman spektroskopisi ile belirlenmiştir. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilen nikel oksit filmlerin işlemsiz ve tavllanmış örneklerinin Raman spektrumları Şekil 65a-b’de verilmiştir. NiO filmlerin tek (1P) fononlu enine optik (TO) ve uzunlamasına optik (LO) moduna karşılık gelen fonon tepelerinin spektral konumu, sırasıyla 397 cm^{-1} ve 511 cm^{-1} raman kaymalarında gözlemlenmiştir. Ayrıca, iki (2P) fononlu TO, TO + LO ve LO moduna karşılık gelen fonon

tepeleri sırasıyla 785 cm^{-1} , 943 cm^{-1} ve 1098 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir (Ravikumar *et al.* 2015, Aswathy *et al.* 2020, Aytan *et al.* 2017). 5 mTorr'da biriktirilen NiO filmin (1P) LO modunun tepe konumu, tavlama işlemi sonrası 530 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ancak 10, 15 ve 20 mTorr'da biriktirilen filmlerin tavllanmış örneklerinde (1P) LO modunun tepe konumu 551 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Tek fononlu (1P) LO modunun varlığı, kristal kafes içindeki düzensizlikten ve nikel boşlukları gibi noktasal kusurlardan kaynaklanmış olabilir.



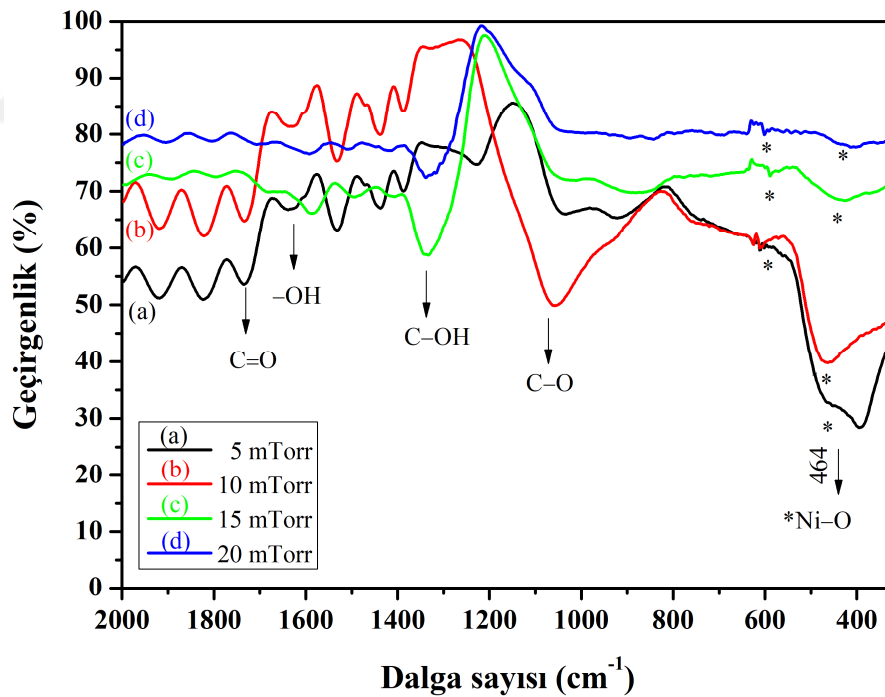
Şekil 65. NiO filmlerin Raman spektrumları, (a) işlenmemiş ve (b) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat hava ortamında tavllanmış

Mükemmel NiO kristalinde sahip bir yapıda 196 cm^{-1} Raman kaymalarında gözlemlenen ve (1P) moduna karşılık gelen tepe noktasına rastlanmaz. Bu, kafes kusurlarının ve stokiometrik olmayan bileşimin varlığından kaynaklanır. Öte yandan, 5 mTorr'da biriktirilen NiO filminin Raman spektrumunda $1430\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında iki magnon (2M) moduna karşılık gelen pikin varlığına rastlanmıştır. NiO'nin antiferromanyetik bir malzeme olduğu bilinmektedir. (2M) modunun varlığı bu olguyu desteklemiştir (George and Anandhan 2014,

Aytan *et al.* 2017). Bununla birlikte, (2 M) modu artan çalışma basıncıyla ortadan kalkmıştır. Bu NiO filmin antiferromanyetik yapıdan ferromanyetik yapıya dönüştüğünün bir göstergesidir. Ravikumar *et al.* (2015) daha küçük kristalitlerin ve daha düşük kusur seviyesinin antiferromanyetik spin korelasyon uzunluğunda bir azalmaya neden olduğunu rapor etmişlerdir. Bu nedenle, yüksek çalışma basıncında biriktirilen filmlerde 2M modunun kaybolması, XRD verilerinde desteklediği kristalit boyutundaki azalmaya atfedilebilir.

NiO İnce Filmlerin FT-IR Analizleri

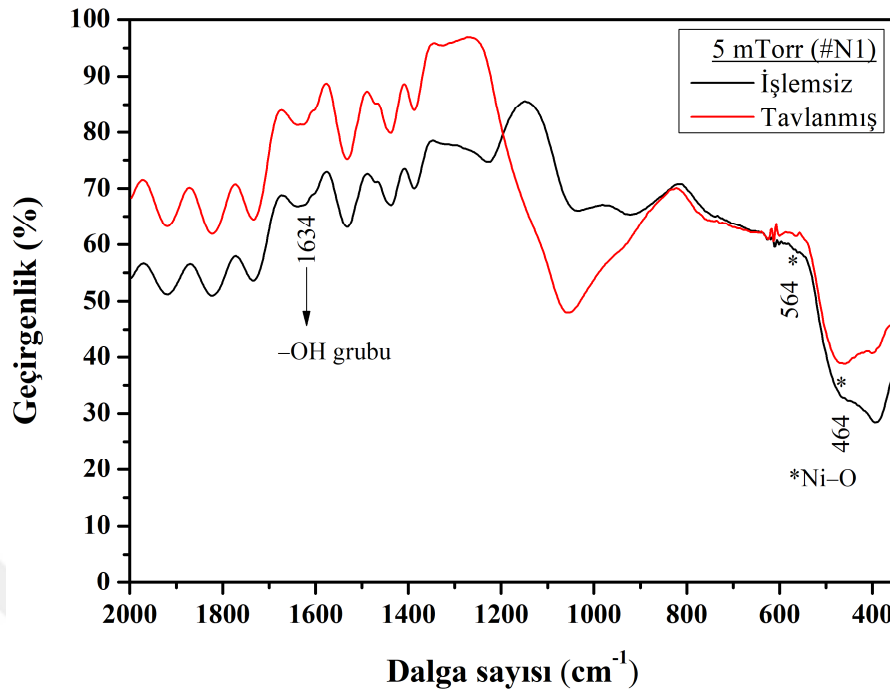
Şekil 66’da saçırma yöntemi ile farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş NiO filmlerin Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizi sonucu elde edilen spektrumları verilmiştir. NiO’den kaynaklanan absorpsiyon düşüşü $400-850\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenmiştir. FT-IR spektrumunda 464 cm^{-1} ve 564 cm^{-1} pikleri Ni-O gerilme titreşimlerine atfedilmiştir (Nagamuthu & Ryu 2019, Hajakbari, 2020). 1634 cm^{-1} ’deki bant, su moleküllerinin bükülme titreşimine temsil etmektedir. Bu pik NiO’in atmosferden su iyonlarını fiziksel olarak absorbe etmesinden kaynaklanmıştır. 1058 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} , 1734 cm^{-1} ’deki pikler ise karboksil gruplarının varlığından kaynaklanmıştır.



Şekil 66. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilen NiO filmlerin FT-IR spektrumları

#N1 parametresi ile 5 mTorr çalışma basıncında biriktirilen NiO filmin işlemsiz ve tavlama koşullardaki FT-IR spektrumları Şekil 67’de verilmiştir. Tavlama işlemi sonrası Ni-O gerilme titreşimlerini temsil eden 464 cm^{-1} ve 564 cm^{-1} pikler nispeten daha belirgin

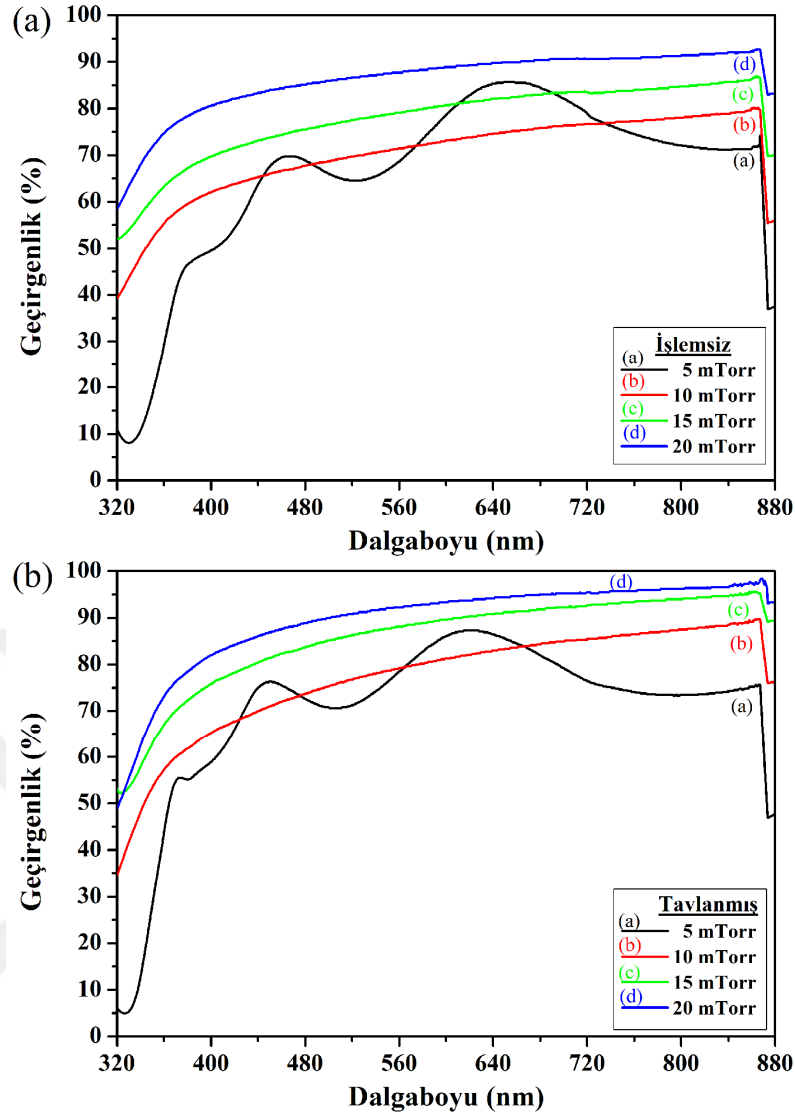
hale gelmiştir. Bu durum tavlama işlemi ile NiO filmlerin kafes yapısındaki kusur seviyesinin azalmasından kaynaklanmış olabilir.



Şekil 67. #N1 parametresi ile 5 mTorr çalışma basıncında biriktirilen NiO filmin işlemsiz ve tavllanmış koşullardaki FT-IR spektrumları

NiO İnce Filmlerin UV-Vis Spektrofotometri Analizleri

İşlemsiz ve tavllanmış NiO ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları Şekil 67’de verilmiştir. Şekil 68a’da gösterildiği gibi, çalışma basıncı 5’ten 20 mTorr’a yükseldikçe, işlenmemiş numunelerin geçirgenliği 550 nm dalga boyunda %66,5’ten %87,6’ya önemli ölçüde artmıştır. Şekil 68b’de görüldüğü gibi tavllanmış numunelerde benzer davranış sergilemişlerdir. Şöyle ki, artan çalışma basıncı ile 550 nm dalga boyunda filmlerin geçirgenliği %75,7’den %92,1’e yükselmiştir. 5 mTorr basıncında biriktirilen NiO filmin geçirgenlik spektrumu, her iki koşulda da dalgalı bir davranış sergilemiştir. Sonuç olarak, tavllanmış filmler işlemsiz filmlere göre daha geçirgen bir davranış sergilediği belirlenmiştir. Tavlama işlemi sonrası NiO filmlerinin optik geçirgenliğinin artmasının başlıca nedenleri, daha yüksek homojenlik, daha iyi kristal kalitesi ve daha az saçılma etkisi olabilir. Nitekim ince filmlerde tavlama işlemi, fazlalık oksijen atomların difüzyonuna, yerel kusurların azaltılmasına ve boyutsal kararlılığın iyileştirilmesine imkân sağlar (Yang *et al.* 2005, Oh *et al.* 2018). Öte yandan, renk merkezi olarak görev yapan Ni^{3+} iyonunun varlığının azalması NiO filmlerin optik geçirgenliğinin artmasına katkıda bulunduğu rapor edilmiştir (Atak and Coşkun 2017). Nitekim yapılan XPS analizleri daha yüksek geçirgenliğe sahip filmlerin daha düşük oranda Ni^{3+} iyonu içerdiğini doğrulamıştır.



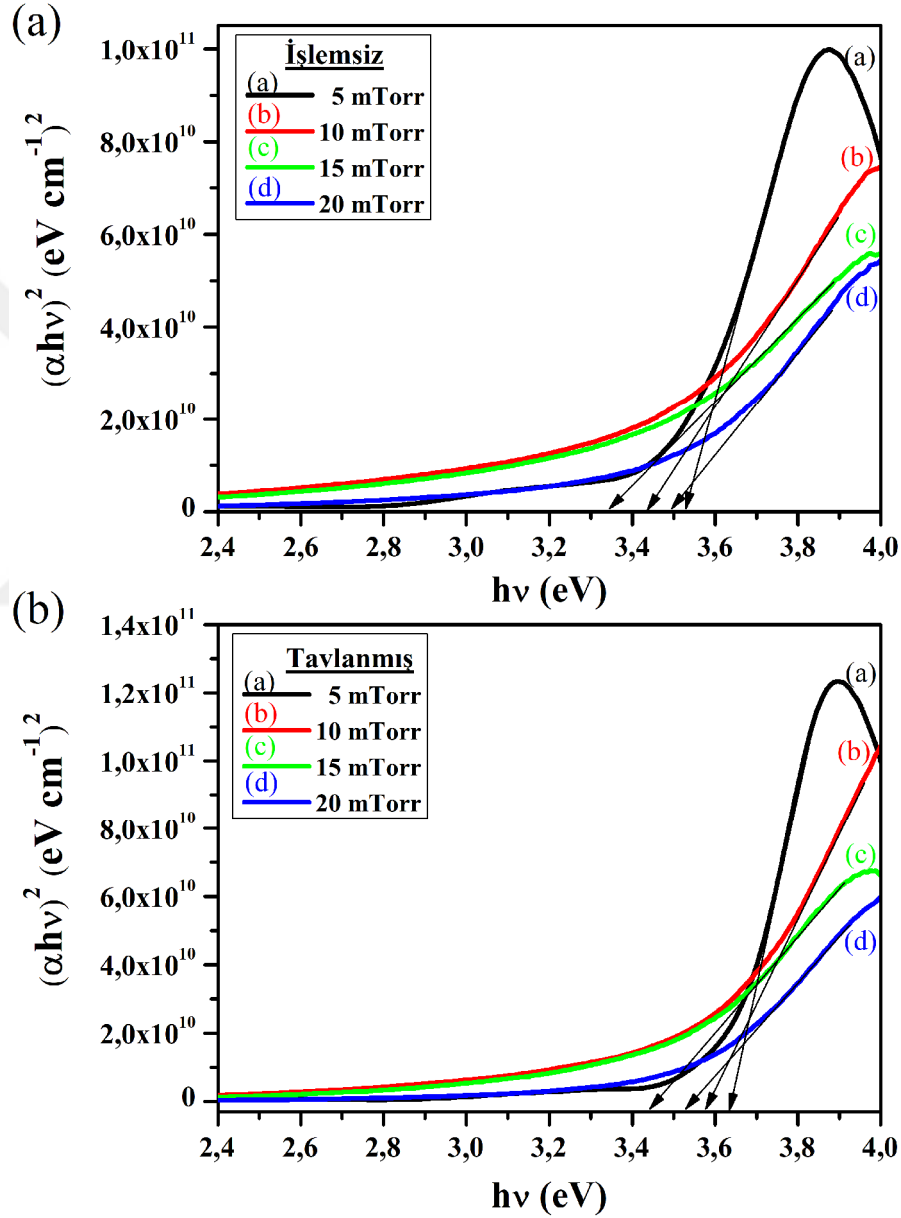
Şekil 68. NiO ince filmlerin UV-vis geçirgenlik spektrumları (a) işlemsiz ve (b) 400 °C’de 2 saat tavlanmış

NiO filmlerin optik absorpsiyon katsayısı (α), geçirim verilerinden Denklem 26 kullanılarak hesaplanmıştır. Burada t film kalınlığı ve T filmlerin geçirgenlik değeridir.

$$\alpha = t^{-1}[\ln(1/T)] \quad (26)$$

NiO filmlerin optik bant aralığı enerjisi Denklem 21 ile hesaplanmıştır. Bu çalışmada doğrudan geçişli NiO malzemesi için Denklem 21’deki ‘ k ’ değeri 1/2 olarak alınmıştır. NiO filmlerinin doğrudan optik bant aralığı değerleri, $(ah\nu)^2$ eğrilerine teğet olan çizgilerin foton enerji ($h\nu$) eksenini kestiği noktalarından belirlenmiştir. Şekil 69’da farklı basınçlarda biriktirilen NiO filmlerinin işlemsiz ve tavlanmış örneklerinin $(ah\nu)^2$ eğrileri ve belirlenmiş bant aralığı değerleri verilmiştir. Çalışma basıncı 5 mTorr’dan 15 mTorr’a yükseldiğinde işlemsiz örneklerin optik bant aralığı enerjisi, 3,52 eV’dan 3,33 eV’a düşmüştür. 20 mTorr’da biriktirilen filmler için bu değer tekrar 3,49 eV’a yükselmiştir. Öte yandan, tavlanmış filmlerin

bant aralığı enerjisi, 15 mTorr'a kadar artan çalışma basıncı ile 3,63 eV'dan 3,43 eV'a düşmüş, 20 mTorr'da ise 3,52 eV'a yükselmiştir. Tavlama işleminden sonra filmlerin optik bant aralığındaki artış, gelişmiş kristal yapı ve filmde doymamış bantların sayısındaki azalma ile ilişkilendirilebilir. Nitekim bazı çalışmalarda, tavlama işlemi ile NiO filmlerin kafes kusurlarının ve bant yapısındaki yerel kusur yoğunluğunun azalttığı böylece bant aralığı enerjisinin artırıldığı bildirilmiştir (Ai *et al.* 2008, Oh *et al.* 2018). İşlemsiz ve tavlanmış NiO ince filmlerin optik özellikleri Tablo 21'de özetlenmiştir.



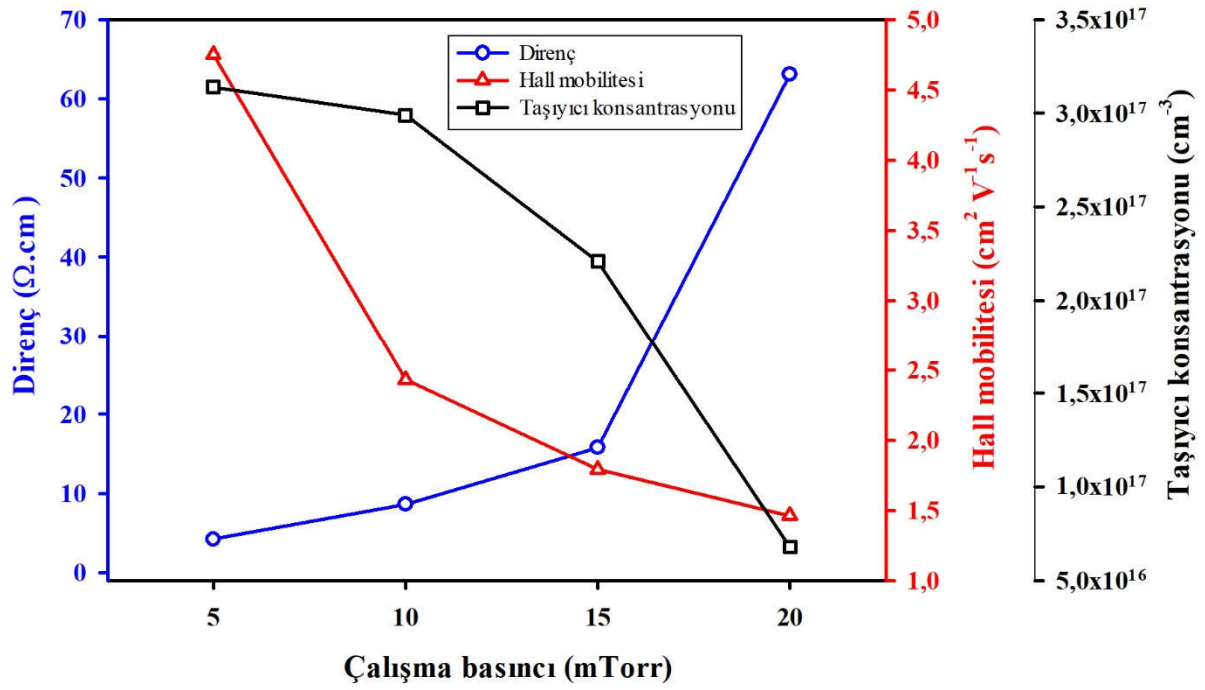
Şekil 69. Farklı çalışma basıncında biriktirilmiş NiO ince filmlerin Tauc grafiği (a) işlemsiz, (b) 400 °C'de 2 saat tavllanmış

Tablo 21. İşlemsiz ve Tavlanmış NiO Filmlerin Optik Geçirgenliği ve Optik Bant Aralığı Değerleri

Çalışma basıncı (mTorr)	Geçirgenlik (%), 550 nm		Optik bant aralığı (eV)	
	İşlemsiz	Tavlanmış	İşlemsiz	Tavlanmış
5	66,8	76,2	3,52	3,63
10	70,9	78,7	3,44	3,58
15	78,7	87,7	3,33	3,43
20	87,5	92,1	3,49	3,52

NiO İnce Filmlerin Hall Etkisi Ölçümleri

Farklı çalışma basınçlarında biriktirilen tavlanmış NiO filmlerinin hall mobilitesi, taşıyıcı konsantrasyonu ve öz direnci dâhil olmak üzere bazı elektriksel özellikleri Hall-Etkisi ölçümü ile belirlenmiştir (Şekil 70). Elektriksel ölçümler, NiO filmlerin p-tipi yarı iletken karakteristiğine sahip olduğunu göstermiştir. Bu filmlerdeki yük taşıyıcıların çoğunluğunun boşluklardan oluştuğu anlamına gelmektedir. 5 mTorr'dan 20 mTorr'a artan çalışma basıncı ile NiO filmlerin öz direnci $4,2 \Omega \cdot \text{cm}$ 'den $63,1 \Omega \cdot \text{cm}$ 'e yükselmiştir. Bunun aksine, taşıyıcı konsantrasyonu $3,14 \times 10^{17}$ 'den $6,78 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 'e düşmüştür. NiO filmlerinde, Ni^{3+} iyon, alıcı olarak hareket eder ve taşıyıcı konsantrasyonunu oluşturan bir nikel boşluğuna eşdeğerdir. Bu nedenle, taşıyıcı konsantrasyonundaki azalma, filmdeki Ni^{3+} iyonlarının varlığının az olmasından kaynaklanmıştır. XPS sonuçları, yüksek çalışma basıncında biriktirilen filmlerde Ni^{3+} iyonlarının varlığının Ni^{2+} iyonlarından daha düşük olduğunu göstermiştir. Bu, öz dirençteki değişimi desteklemiştir. Çalışma basıncı 5 mTorr'dan 20 mTorr'a yükseldiğinde Hall mobilitesi $4,75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 'den $1,46 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 'ye düşmüştür. Bu durum artan çalışma basıncı ile NiO filmlerin tane boyutunun azalmasından kaynaklanmış olabilir. Nitekim azalan tane boyutu ile yapıda daha fazla tane sınırı oluşur. Bu durum saçılma etkisini artırarak taşıyıcıların hareketliliğinde bir azalmaya neden olmuş olabilir. NiO filmlerin taşıyıcı mobilitesinin azalmanın bir diğer nedeni ise, yüksek çalışma basınçlarında saçılan nikel atomları ile oksijen atomları arasındaki çarpışma olasılığının artması sonucu altlık yüzeyinde biriktirilen filmin enerji potansiyelinin düşük olması olabilir. Literatürde, kristal boyutu, kusur seviyesi ve elemental bileşiminin NiO filmlerinin elektriksel özelliklerini değiştirmede son derece etkili olduğu bildirilmiştir (Hwang and Ho 2017; Akinkuade 2019). Hall etkisi ölçümünden elde edilen NiO ince filmlerin elektriksel özellikleri Tablo 22'de özetlenmiştir.



Şekil 70. Çalışma basıncının bir fonksiyonu olarak NiO filmlerin özdirenç, taşıyıcı konsantrasyonu ve hall mobilitesi değişim grafiği

Tablo 22. NiO İnce Filmlerin Çalışma Basıncına Bağlı Değişen Elektriksel Özellikleri

Çalışma basıncı, [mTorr]	Özdirenç, [Ω.cm]	Taşıyıcı konsantrasyonu, [cm ⁻³]	Hall mobilitesi, [cm ² / Vs]
5	4,2	3,14×10 ¹⁷	4,75
10	8,6	2,99×10 ¹⁷	2,43
15	15,8	2,21×10 ¹⁷	1,79
20	63,1	6,78×10 ¹⁶	1,46

NiO İnce Filmlerin Karakterizasyon Çalışmalarının Özeti

Saıtırma yöntemi ile farklı çalışma basınçlarında biriktirilen filmlerin karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen yapısal, morfolojik, optik özellikleri ve iletkenlik durumları Tablo 23'te verilmiştir. Artan çalışma basıncı ile NiO filmlerin kristal kalitesi düşmüş, tane boyutu ise önemli ölçüde azalmış ve daha sıkı istiflenmiş bir morfoloji elde edilmiştir. Düşük çalışma basıncında biriktirilen NiO filminden sıradışı bir yüzey geometrisi ile birlikte nispeten gözenekli bir morfoloji elde edilmiştir. Artan çalışma basıncı ile NiO filmlerin optik geçirgenliği artmış ancak iletkenliği düşmüştür. Gaz sensör uygulamalarında algılayıcı malzemenin hedef gaza karşı duyarlılığını artırmak için küçük tane boyutu, gözenekli film yapısı, iyi optik geçirgenlik, geniş yüzey alanı, farklı yüzey morfolojisi ve ılımlı iletkenlik gibi karakteristik özellikler istenmektedir (Dey 2018). Bu bağlamda, üstün yüzey morfoloji nedeniyle #N1 parameteresi ile üretilen NiO film ve/veya küçük tane boyutu, yüksek optik

geçirgenlik ve ılımlı iletkenlik nedeniyle #N4 parametresi ile üretilen NiO film ideal bir algılayıcı yüzey mazemesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Tablo 23. NiO Filmlerin Karakterizasyon Çalışmaları Sonucu Elde Edilen Bazı Karakteristik Özellikleri

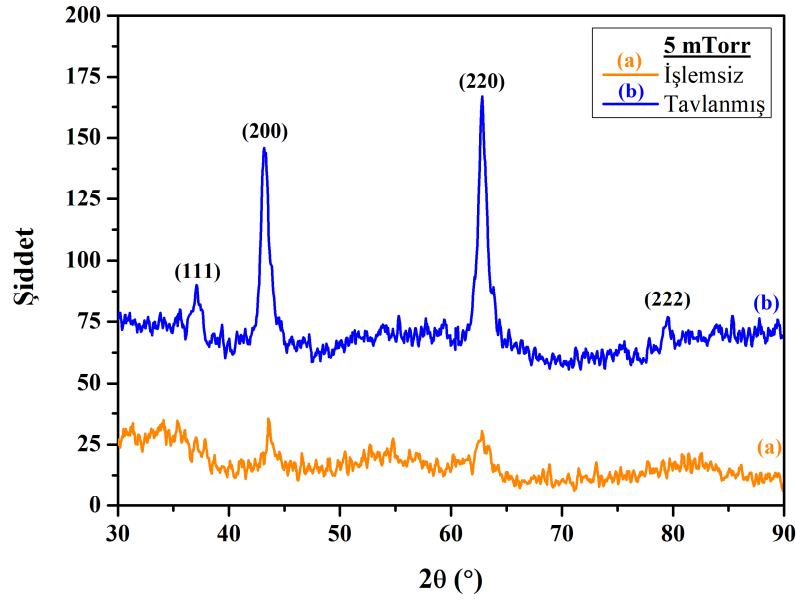
Parametre	Kristal kalitesi	Tane boyutu	Film morfolojisi	Gözenek seviyesi	Optik geçirgenlik	İletkenlik
#N1 (5 mTorr)	++++	++++	++++	+++	+	++++
#N2 (10 mTorr)	+++	++	++	++	++	+++
#N3 (15 mTorr)	+++	++	++	+	+++	++
#N4 (20 mTorr)	+	+	++	+	++++	++
İstenen	+++	+	++++	+++	++++	++

MgO İnce Filmlerin Biriktirme Hızı

MgO filmlerin birikme hızı, film kalınlığının biriktirme süresine oranı ile belirlenmiştir. Si altlıklar üzerine biriken filmlerin kalınlığı, dokunarak taramalı bir profilometre kullanılarak ölçülmüştür. 5 mTorr, 7,5 mTorr ve 10 mTorr çalışma basınçlarında 2 saat biriktirilen MgO ince filmlerin biriktirme hızı sırasıyla 9,16 Å/dk, 7,52 Å/dk ve 5,41 Å/dk olarak hesaplanmıştır. Artan çalışma basıncı ile birikme hızı kademeli olarak azalmıştır. Yüksek çalışma basınçlarında vakum odasındaki Ar gazının miktarı, düşük çalışma basıncındakinden daha yüksektir. Bu durum gaz atomlarının birbirleriyle çarpışma olasılığını artırmaktadır. Buna bağlı olarak hedef yüzeyi bombardıman eden Ar atomlarının enerjisi azalır. Bu durum birikme hızının düşmesine neden olmuş olabilir. Öte yandan, saçılan atomların ortalama serbest yolu, artan basınçla azalır. Bu, saçılan atomların enerjisinde bir azalmaya ve atomların geri saçılma olasılığının artmasına neden olmuş olabilir. Nihayetinde yüksek çalışma basıncında biriktirilen MgO filmlerin birikme hızı düşmüştür.

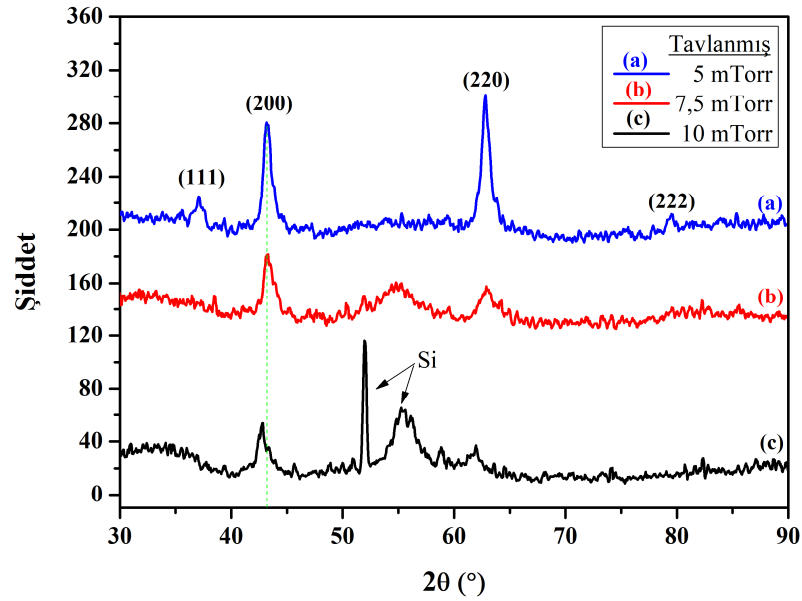
MgO İnce Filmlerin XRD Analizleri

5 mTorr çalışma basıncında biriktirilen MgO ince filmlerin işlemsiz ve 400 °C’de 2 saat tavllanmış örneklerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 71’de verilmiştir. Kırınım piklerinden, tavlama işlemi sonrası MgO filmlerin pik şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle (200) ve (220) MgO kırınım tepelerinin şiddetindeki artış, tavlama işlemiyle önemli ölçüde artan kristalleşme kabiliyetinden kaynaklanmış olabilir.



Şekil 71. 5 mTorr çalışma basıncında biriktirilen MgO ince filmin işlemsiz ve tavlanmış örneklerinin XRD desenleri

Şekil 72 çalışma basıncının bir fonksiyonu olarak tavlanmış MgO ince filmlerin XRD desenlerini göstermektedir. XRD analizleri, tüm biriktirme koşullarında MgO'nun (200) ve (220) kafes düzlemlerine karşılık gelen $2\theta=43,5^\circ$ ve $2\theta=62,8^\circ$ yansımalarında belirgin tepelerin varlığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte, düşük basınçta biriktirilen MgO'nun (111) ve (222) kafes düzlemlerine karşılık gelen $2\theta=37,4^\circ$ ve $2\theta=79,2^\circ$ yansımalarında iki tepe noktası daha ortaya çıkmıştır. Ayrıca, azalan çalışma basıncı ile MgO filme ait kırınım piklerinin şiddeti artmıştır. Bu durum, artan film kalınlığı ile birlikte kristalleşme hızındaki artışa atfedilebilir. Ayrıca, çalışma basıncı düştükçe silikon altlığı ait pik şiddeti kademeli olarak azalmıştır.



Şekil 72. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş ve 400 °C'de 2 saat tavlanmış MgO ince filmlerin XRD desenleri.

XRD verilerinden MgO filmlerin (200) düzlemine karşılık gelen ortalama kristalit boyutu (D) ve yarı maksimumdaki yarı genişliği (FWHM) Debye-Scherrer denklemi (Denklemler 20) ile hesaplanmıştır. Ortalama kristalit boyutu, artan çalışma basıncı ile 9,18 nm'den 6,72 nm'ye düşerken, FWHM 0,98'den 1,24'e artmıştır. Bu durum, düşük çalışma basınçlarında biriktirilen MgO filmin kristal kalitesinin daha iyi olduğunu göstermiştir. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilen MgO filmlerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 24'te verilmiştir.

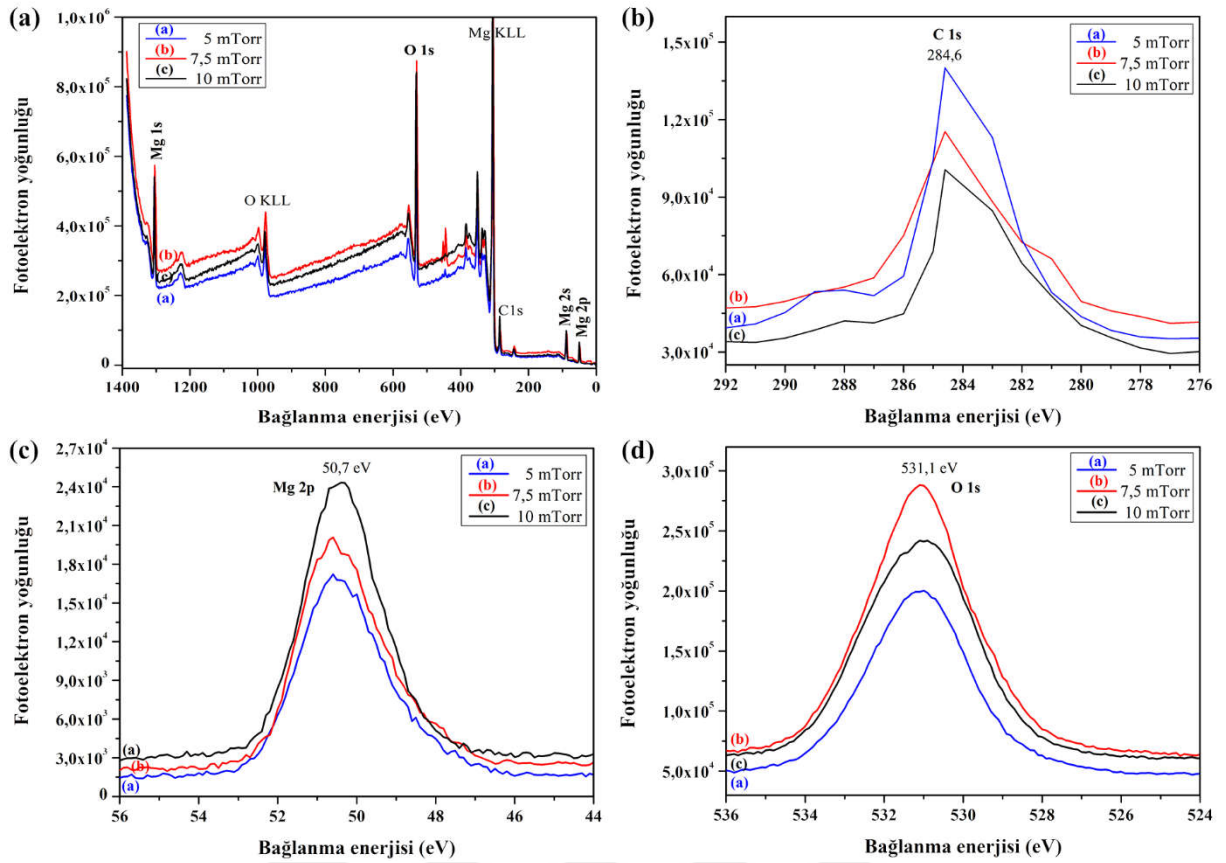
Tablo 24. Farklı Çalışma Basınçlarında Büyütülen MgO Filmlerin Fiziksel Özellikleri

Çalışma basıncı (mTorr)	Yönelim (hkl)	Derece (°)	FWHM	Kristalit boyutu (nm)	Biriktirme hızı (Å/min)
5	200	43,48	0,98	9,18	9,16
7,5	200	43,37	1,18	7,24	7,52
10	200	42,82	1,24	6,72	5,41

MgO İnce Filmlerin XPS Analizleri

Farklı çalışma basınçlarında biriktirilen MgO ince filmlerin bileşenlerinin kimyasal durumu XPS analiziyle incelenmiştir. Şekil 73a MgO ince filmlerin geniş tarama aralığındaki XPS spektrumlarını göstermektedir. XPS spektrumlarından magnezyumun 50,7 eV'da Mg 2p, 88,3 eV'da Mg 2s ve 1304 eV'da Mg 1s pozisyonları tespit edilmiştir. 304,4–308,8 eV aralığında bulunan ana Mg KLL Auger emisyon pikleri, polikristalin Mg'un oksidasyonunun bir göstergesidir. Ayrıca ~531 eV'luk bağlanma enerjisi seviyelerinde ana oksijen piki O 1s ve ~978 eV'da onun Auger emisyon piki olan O KLL tespit edilmiştir. 284,6 eV'luk bağlanma enerjisinde C–C bağı temsil eden zayıf tepe noktası C 1s'e karşılık gelir. Bu film yüzeyine adsorbe olan düşük miktarda amorf karbondan kaynaklanmıştır ve referans pik olarak kullanılmıştır (Şekil 73b). Şekil 73c ve d ise MgO filmin Mg 2p ve O 1s durumlarının yüksek çözünürlükte ve dar tarama aralığındaki XPS spektrumlarını göstermektedir.

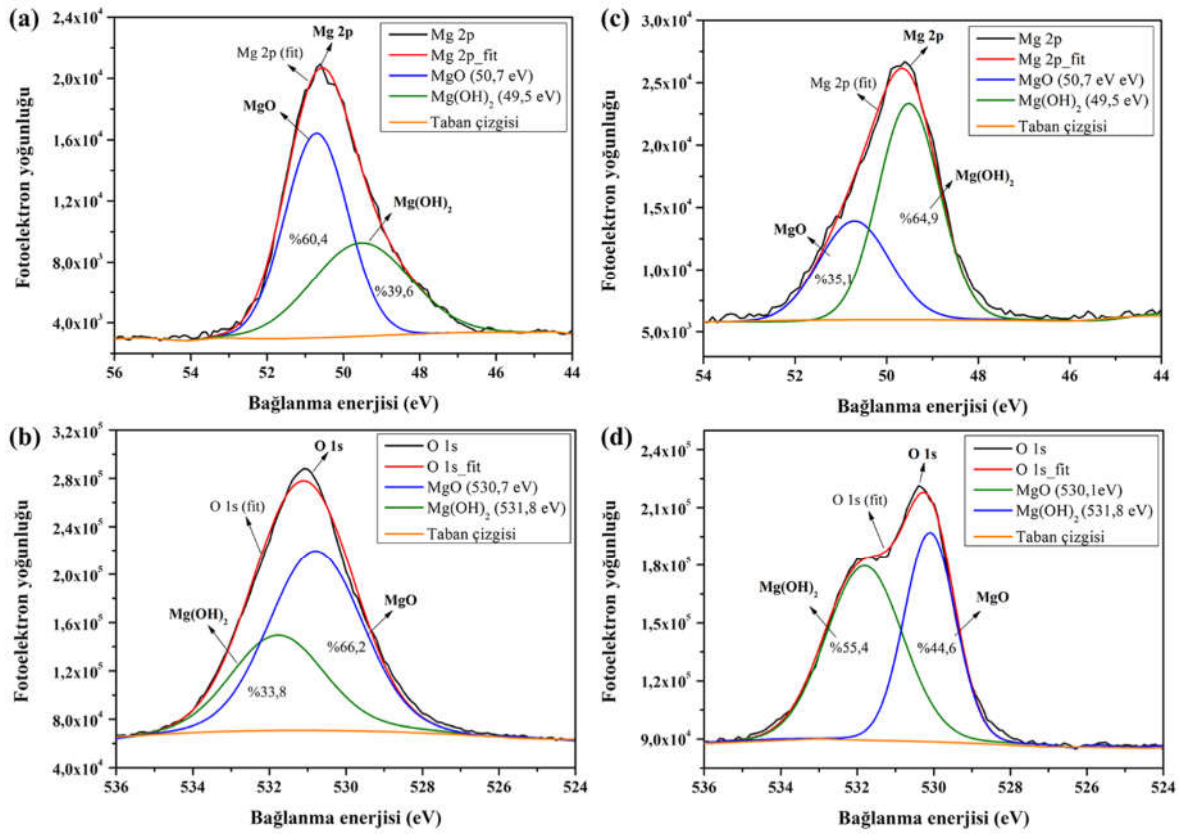
MgO ince filmlerden magnezyum ve oksijen (Mg–O) arasındaki bağı temsil eden Mg 2p için bağlanma enerjisi ~50,7 eV olarak belirlenmiştir (Şekil 73c). Mg (metal) atomunun 2p seviyesi bağlanma enerjisinin ~49,8 eV olduğu dikkate alındığında, Mg'un oksidasyonunun gerçekleştiği saptanmıştır (Alfonso *et al.* 2013). Ayrıca XPS analizleri Mg 2p tepe profili, Mg'in büyüme süreci boyunca tek bir kimyasal halde bulunduğu ve oksidasyonun ise karakteristik bağlanma enerjisinde gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 73. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş ve 400 °C’de tavlanmış MgO filmlerin a) genel XPS spektrumları, (b) C 1s spektrumları, (c) Mg 2p spektrumları ve (d) O 1s spektrumları

Farklı çalışma basınçlarında biriktirilen MgO filmlerin oksijen bileşen durumu, Şekil 73d’de verilmiştir. Birçok yazar MgO’in oksijen spektrumunda 530,5 ve 532-533,5 eV bağlanma enerjilerinde O 1s’e ve peroksit karşılık gelen iki tepe noktasının varlığını rapor etmişlerdir (Corneille *et al.* 1994, Denny *et al.* 2020). Ancak bu çalışmada magnezyumun oksidasyonuna karşılık gelen 531,1 eV seviyesinde yalnızca bir belirgin pikin varlığına rastlanmıştır. Ayrıca en yüksek oksijen seviyesi ise 7,5 mTorr basınçta biriktirilen filmde elde edilmiştir. Taleatu *et al.* (2014) herhangi bir omuz piki olmaksızın 530,8 eV’de yalnızca bir O 1s simetrik tepe noktası içeren filmler üretmişlerdir. O 1s spektrumundaki omuz pikinin varlığı filmlerin biriktirme prosedürleri ve/veya koşullarındaki farklılıktan kaynaklanabilir.

#M2 parametresi ile oksijensiz ve ilave oksijenle biriktirilen filmlerin kimyasal bileşen durumu yüksek çözünürlüklü Mg 2p ve O 1s XPS spektrumlarından Gaussian uyum fonksiyonu ile analiz edilmiştir (Şekil 74). Oksijensiz (Şekil 74a) ve oksijenli (Şekil 74c) koşullarda biriktirilen filmlerin Mg 2p spektrumları kıyaslandığında Mg–O bağına karşılık gelen pik (50,7 eV) yoğunluğunun oksijensiz durumda biriktirilen filmlerde daha büyük oranda MgO bileşiğinin oluştuğu saptanmıştır. Bunun aksine oksijenli biriktirmede 49,5 eV’luk bağlanma enerjisine karşılık gelen hidroksil gruplarının oluşumunun oksijensiz biriktirilen filmlere göre daha fazla olduğu belirlenmiştir.



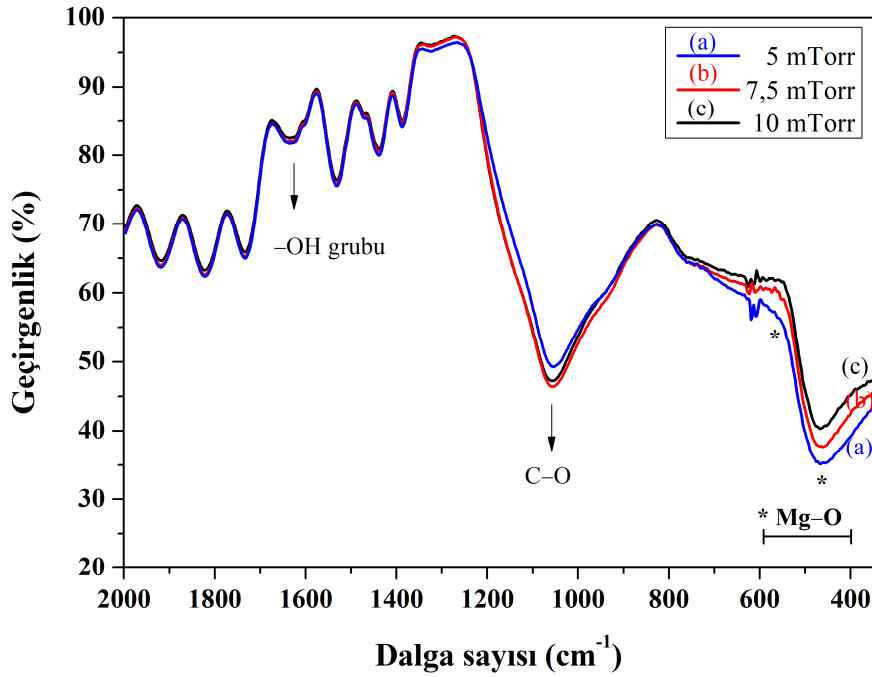
Şekil 74. #M2 parametresi ile oksijensiz biriktirilmiş MgO filmin (a) Mp 2p ve (b) O 1s spektrumları, #M2 parametresi ile oksijenli biriktirilmiş filmin (c) Mp 2p ve (d) O 1s spektrumları

Oksijensiz (Şekil 74b) ve oksijenli (Şekil 74d) koşullarda biriktirilen filmlerin O 1s spektrumlarından filmlerin oksidasyon durumu karşılaştırılmıştır. Oksijensiz biriktirilen filmin O 1s spektrumunda tek bir pike rastlanırken, oksijenli biriktirilen filmin O 1s spektrumunda 530 eV enerji seviyelerindeki pikin yanı sıra daha yüksek enerji seviyelerinde (531,8 eV) bir omuz pikin varlığına rastlanmıştır. Burada esas pik (530,1 eV) kafesteki oksijeni temsil ederken, omuz piki (531,8 eV) yüzeye adsorbe olmuş oksijeni temsil etmektedir. Nitekim oksijenli biriktirmede kafesteki Mg–O bağ oluşumu azalırken, yüzeyde adsorbe olmuş oksijen seviyesi artmıştır (Şekil 74d). MgO hedef kullanılarak biriktirilen MgO filmlerde ilave oksijen yapıdaki oksijen kusur seviyesini artırdığı sonucuna varılmıştır.

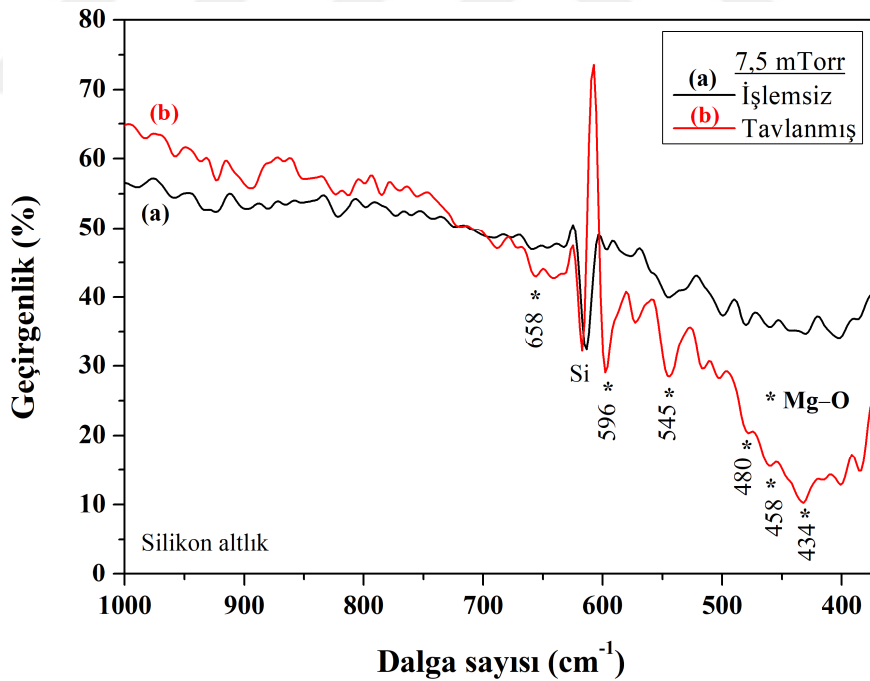
MgO İnce Filmlerin FT-IR Analizleri

Saştırma yöntemi ile farklı çalışma basınçlarında cam altlık üzerine biriktirilmiş MgO filmlerde Mg–O bağ oluşumunu doğrulamak için FT–IR analizi uygulanmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 75’te verilmiştir. MgO’den kaynaklanan absorpsiyon düşüşü 400-700 cm^{-1} arasında gözlemlenmiştir. FT–IR spektrumunda 434 cm^{-1} ve 545 cm^{-1} ‘deki pikler Mg–O gerilme titreşimlerini temsil etmektedir (Todan *et al.* 2014). 1634 cm^{-1} ’deki pik, su moleküllerinin bükülme titreşimine temsil eder ve atmosferdeki su moleküllerine fiziksel olarak

MgO filmin yüzeyine adsorbe olmasından kaynaklanır. 1058 cm^{-1} 'deki pik ise karboksil gruplarından olan C-O bağıını temsil etmektedir.



Şekil 75. Farklı çalışma basınçlarında cam altlık üzerine biriktirilmiş ve ardından tavllanmış MgO filmlerin FT-IR spektrumları



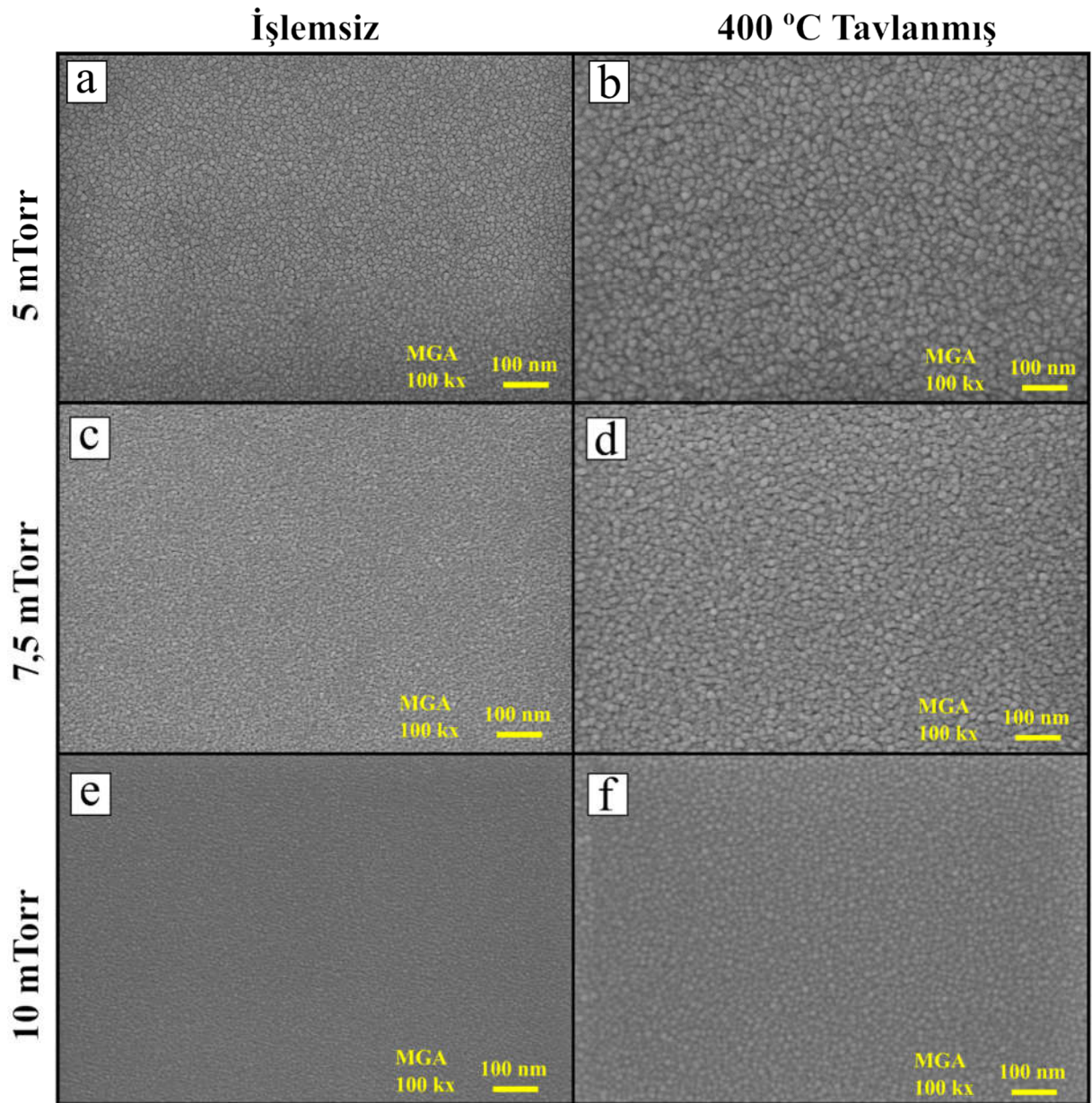
Şekil 76. #M2 parametresi ile 7,5 mTorr çalışma basıncında silikon altlık üzerine biriktirilen MgO filmin işlemsiz ve tavllanmış koşullardaki FT-IR spektrumları

7,5 mTorr çalışma basıncında #M2 parametresi ile silikon altlık üzerine biriktirilen MgO filmin işlemsiz ve tavllanmış koşullardaki FT-IR spektrumları Şekil 76'da verilmiştir. Kristalin silikon altlık üzerine biriktirilen MgO filmler ile yapılan FT-IR analizleri, filmlerin bağ oluşuna ait piklerin daha açık bir şekilde görülmesine imkân sağlamıştır. Tavlama işlemi

sonrası ise Mg–O gerilme titreşimlerini temsil eden 434 cm^{-1} , 458 cm^{-1} , 480 cm^{-1} , 545 cm^{-1} , 596 cm^{-1} ve 658 cm^{-1} 'deki pikler nispeten daha belirgin hale gelmiştir. 615 cm^{-1} 'deki pik ise silikon altlığına ait titreşimi temsil etmektedir.

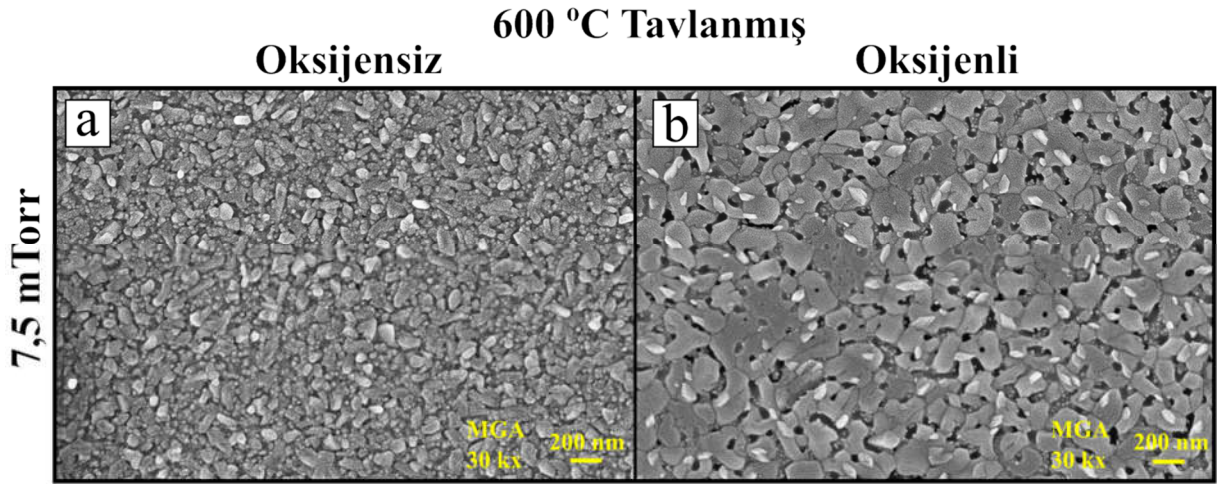
MgO İnce Filmlerin SEM Analizleri

Şekil 77'de farklı çalışma basınçlarında biriktirilen MgO ince filmlerin işlemsiz ve 400 °C de 2 saat hava ortamında tavllanmış örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. MgO filmlerin yüzey görüntülerinden biriktirme esnasında uygulanan çalışma basıncının ince filmlerin yüzey morfolojisi üzerinde ciddi bir değişikliğe neden olmadığı gözlemlenmiştir (Tamboli *et al.* 2014). Ancak tavlama işleminden sonra ince taneli küresel yapı, artan kristalleşmenin etkisi ile nispeten daha iri taneli yassı küresel yapıya dönüşmüştür. Bu durum, tavlama işlemi ile daha fazla aktive olan çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasından kaynaklanmış olabilir. Nitekim XRD verileri de tavlamadan sonra kristalleşmedeki gelişmeyi doğrulamıştır. Ayrıca MgO filmlerin yüzey görüntülerinden çalışma basıncı arttıkça tane boyutunun küçüldüğü gözlemlenmiştir. Mevcut literatürde çeşitli yöntemler ile üretilen MgO ince filmleri için benzer görüntüler elde edilmiştir (Lee *et al.* 2003, Nisatharaju *et al.* 2014, Li *et al.* 2018).



Şekil 77. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş MgO filmlerin işlemsiz ve tavlanmış koşullardaki SEM görüntüleri (a,b) 5 mTorr, (c,d) 7,5 mTorr, (e,f) 10 mTorr

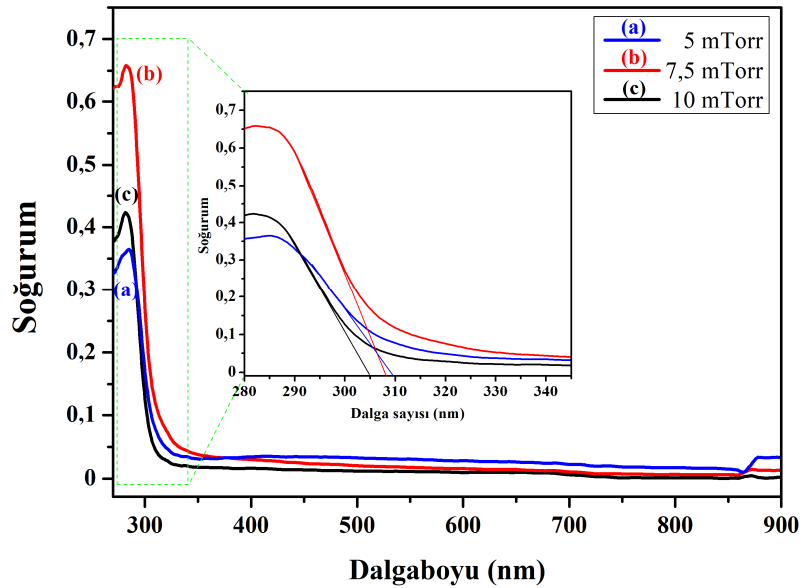
Şekil 78’de #M2 parametresi ile 7,5 mTorr çalışma basıncında oksijensiz ve 0,5 sccm ilave oksijenle biriktirile filmlerin 600 °C’de 1 saat hava ortamında tavlama sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Oksijensiz biriktirilen filmin sıkı istiflenmiş, aynı zamanda düzensiz yassı küresel bir yapıdan oluştuğu tespit edilmiştir. Oksijenli biriktirilmiş filmin morfolojisinin ise iri gözenekli bir yapıdan oluştuğu belirlenmiştir. İlave oksijen ile biriktirilmiş filmdeki gözenekli morfoloji yapıdaki oksijen kusur seviyesinin artmasından kaynaklanmış olabilir. Nitekim XPS analizleri (Şekil 74b ve d) ilave oksijenle biriktirilmiş filmin oksijen kusur seviyesinin oksijensiz biriktirilen filme göre daha yüksek olduğunu göstermiştir.



Şekil 78. 7,5 mTorr çalışma basıncında #M2 parametresi ile (a) oksijensiz ve (b) oksijenli biriktirilen filmlerin 600 °C’de tavlama sonrası SEM görüntüleri

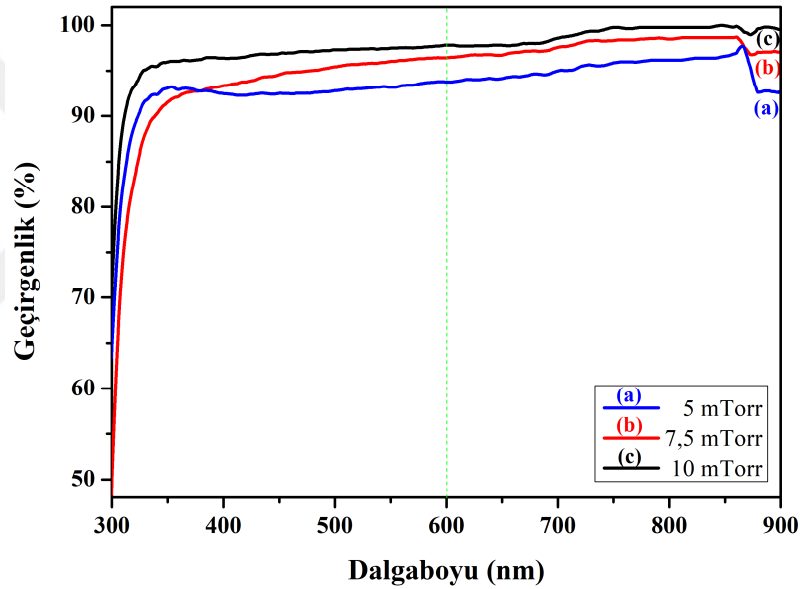
MgO İnce Filmlerin Uv–Vis Spektrofotometri Analizleri

Cam altlıklar üzerine biriktirilen tavllanmış MgO filmlerinin optik özellikleri, 300-900 nm dalga boyu aralığında UV–Vis spektrofotometri yöntemi ile analiz edilmiştir. Farklı çalışma basınçları altında cam altlıklar üzerinde biriktirilmiş ardından tavllanmış MgO filmlerinin absorptans (soğurum) spektrumları Şekil 79’da verilmiştir. Saçtırma yöntemiyle üretilen MgO filmlerin optik özellikleri çalışma basıncı parametresinden önemli ölçüde etkilemiştir. Şekil 79’daki detay grafiğinden, azalan çalışma basıncı ile filmlerin absorpsiyon kenarlarının kırmızı ötesi dalga boyuna doğru kaydığı saptanmıştır. MgO filmlerinin absorptans eşiğinin yaklaşık 310 nm’lik bir dalga boyuna karşılık geldiği belirlenmiştir. Ayrıca en yüksek absorpsiyon 7,5 mTorr basınca biriktirilen filmde elde edilmiştir.



Şekil 79. Farklı çalışma basınçlarında cam altlık üzerinde biriktirilmiş ve ardından tavllanmış MgO filmlerin soğurum spektrumları

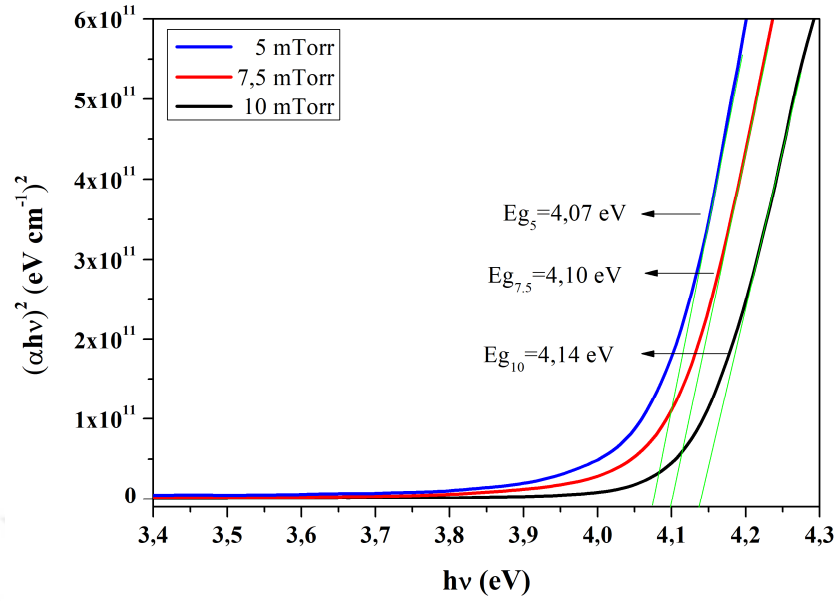
Şekil 80, çalışma basıncının bir fonksiyonu olarak MgO filmlerin geçirgenlik spektrumlarını göstermektedir. Grafikten MgO filmlerin görünür ışık bölgesinde (400-700 nm) oldukça yüksek geçirgenlik sergilediği belirlenmiştir. Çalışma basıncı 5mTorr'dan 10mTorr'a yükseldikçe filmlerin optik geçirgenliği 600 nm dalga boyunda %93'ten %97'ye yükselmiştir. Oksit filmlerin optik geçirgenliği, homojenite, kristal kalitesi, film kalınlığı gibi filmin yapısal özelliklerinin yanı sıra magnezyum eksikliği veya oksijen boşluğu gibi kafes kusurlarına bağlıdır (Nam and Han, 2003; Ahmed *et al.* 2016). Nitekim bu çalışmada MgO filmlerin geçirgenliğindeki artış yüksek çalışma basıncındaki yavaş birikme hızından kaynaklanan düşük film kalınlığına ve daha homojen bir yapının oluşmasına bağlanabilir. Çünkü yapıdaki kusur seviyesi arttıkça ışığın saçılma etkisi artacak ve bu da geçirgenliğin azalmasına neden olacaktır. Ayrıca XPS analizlerinden elde edilen verilere göre yüksek çalışma basıncında biriktirilen filmlerde oksijen seviyesinin daha yüksek olması geçirgenliğin artmasına katkı sunmuş olabilir.



Şekil 80. Farklı çalışma basınçlarında cam altlık üzerinde biriktirilmiş ve ardından tavlanmış MgO filmlerin geçirgenlik spektrumları

Yarı iletken teknolojisinde malzemenin enerji bandı aralığı, filmin optik karakteristik yapısının belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Chowdhury ve Kumar, 2006; Şenaslan *et al.* 2021). MgO filmlerin optik enerji bant aralığı Tauc'ın denklemi (Denklem 4) kullanılarak belirlenmiştir. İlgili denklemde, MgO doğrudan geçişli bir malzeme olduğundan “k” katsayısı 1/2 olarak alınmıştır. Şekil 81, çalışma basıncının bir fonksiyonu olarak MgO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı foton enerjisi ($h\nu$) eğrilerini göstermektedir. MgO filmlerinin optik bant aralığı, 5 mTorr'dan 10 mTorr'a artan çalışma basıncı ile 4,07 eV'den 4,14 eV'a yükselmiştir. MgO filmlerin enerji bant aralığının artan çalışma basıncı ile artması Mg–O bağının bağlanma enerjisi ile ilişkilendirilebilir. Nitekim MgO'nun Mg 2p XPS analizleri artan çalışma basıncıyla Mg–O bağlanma enerjisinin arttığını göstermiştir. MgO filmler için elde edilen bant aralığı değerleri

literatürdeki ilgili çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. (Ahmed *et al.* 2016; Güney and İskenderoğlu, 2018; Visweswaran *et al.* 2020)



Şekil 81. Çalışma basıncının bir fonksiyonu olarak tavllanmış MgO filmlerin bant aralığı enerjisi.

MgO Filmlerin Karakterizasyon Çalışmalarının Özeti

Saıtırma yöntemi ile farklı çalışma basınçlarında biriktirilen filmlerin karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen yapısal, morfolojik ve optik özellikleri Tablo 25'te verilmiştir. Artan çalışma basıncı ile MgO filmlerin kristal kalitesi düşmüş, tane boyutu önemli ölçüde azalmış ve daha sıkı istiflenmiş bir morfoloji elde edilmiştir. Düşük çalışma basıncında biriktirilen MgO filmlerden nispeten daha gözenekli bir morfoloji elde edilmiştir. Artan çalışma basıncı ile MgO filmlerin optik geçirgenliği ve soğurumu artırmıştır, ancak en yüksek soğurum #M2 parametresiyle biriktirilen filmde elde edilmiştir. Yapılan optmizasyon çalışmaları doğrultusunda, sensör uygulamalarında kullanılmak üzere küçük tane boyutu, iyi biriktirme hızı, üstün optik özellikleri nedeniyle #M2 parametresi ile üretilen MgO filmler tercih edilmiştir.

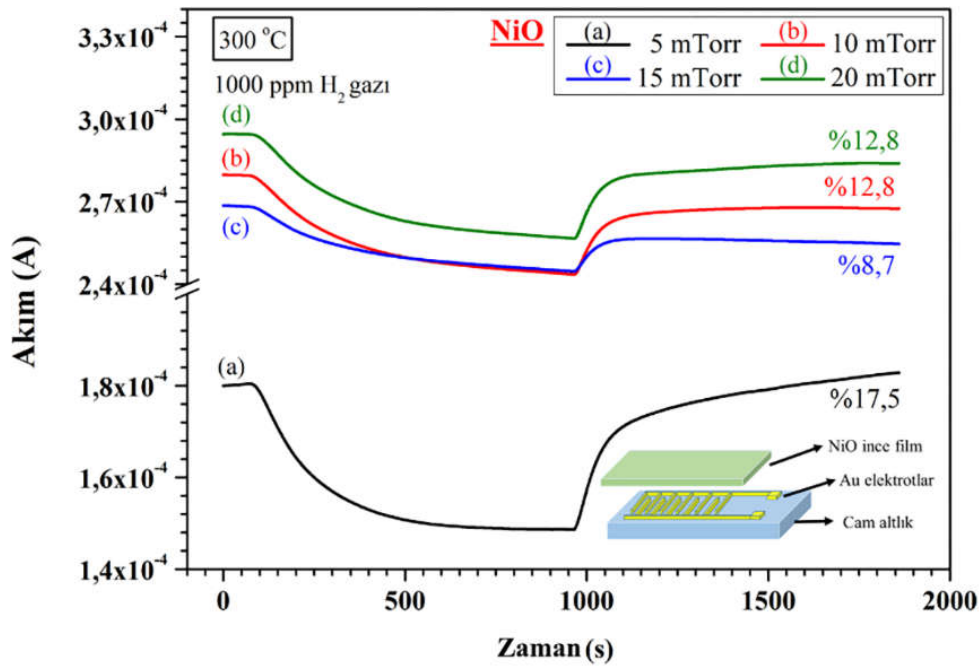
Tablo 25. MgO Filmlerin Karakterizasyon Çalışmaları Sonucu Elde Edilen Bazı Karakteristik Özellikleri

Parametre	Kristal kalitesi	Tane boyutu	Film morfolojisi	Gözenek seviyesi	Optik geçirim	Optik soğurum
#M1 (5 mTorr)	+++	+++	++	++	+++	++
#M2 (7,5 mTorr)	++	++	++	+	++++	++++
#M3 (10 mTorr)	+	+	++	+	++++	+++
İstenen	+++	+	++++	+++	++++	++++

Metal Oksit Filmlerin Gaz Sensör Uygulamaları

Metal oksit filmlerden üretilen sensörlerin sensör performansı bir gaz ölçüm test düzeneği ile gerçekleştirilmiştir. Gaz ölçüm testleri 300 °C sıcaklıkta ve 1000 ppm H₂ gazı ortamında 18060 saniye süreyle (60 s akım sabitleme, 900 s H₂ gazı akışı, 900 s kuru hava akışı) gerçekleştirilmiştir. Sabit 1 volt gerilim uygulanan sensörlerin akım değişimleri altlık üzerine desenlenen altın kontak ve elektrotlardan bir dijital multimetre yardımı ile belirlenmiştir.

NiO tabanlı gaz sensörlerinde film biriktirme basıncının sensör performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilen NiO filmler ile üretilen sensörlerin H₂ gazına karşı akım-zaman grafiği Şekil 82’de verilmiştir. Grafikten indirgeyici hidrojen gazına maruz kalan NiO tabanlı sensörlerde akım düşme eğilimi göstermiştir. Bu durum NiO filmlerin p-tipi yarı iletken özellik sergilediğinin bir göstergesidir. Ayrıca, 15 mTorr’a kadar artan çalışma basıncı ile biriktirilen filmlerin sensör duyarlılığı %17,5’ten %8,7’ye düşmüştür. 20 mTorr çalışma basıncında biriktirilen filmde elde edilen sensörde ise sensör duyarlılığı tekrar artarak %12,8’e ulaşmıştır. Ancak H₂ gazına karşı en yüksek sensör tepkisi 5 mTorr basınçta üretilen NiO filmde elde edilmiştir.

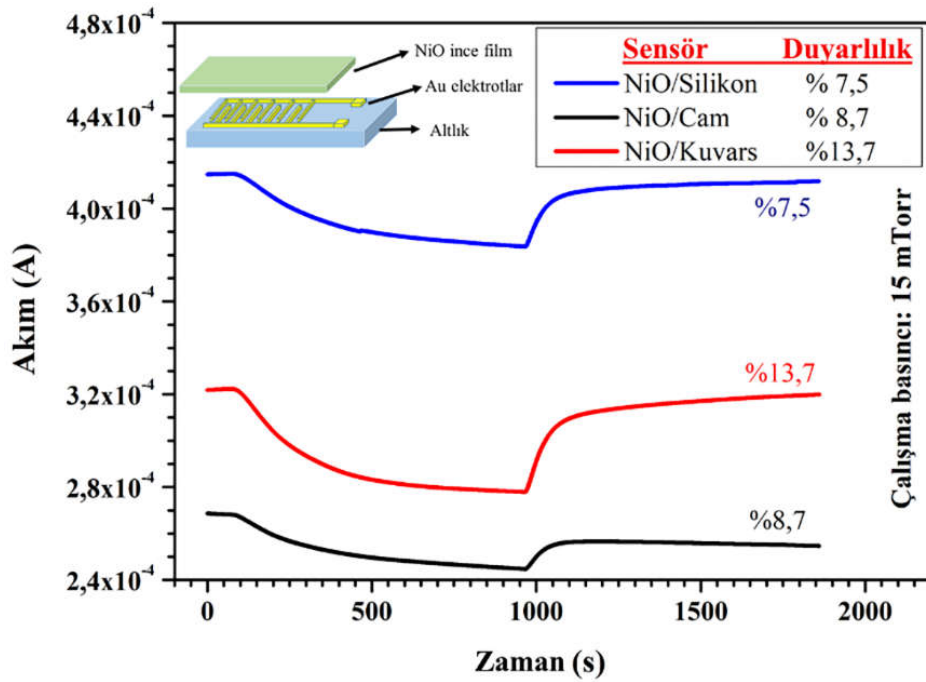


Şekil 82. Farklı çalışma basınçlarında biriktirilmiş NiO filmlerden elde edilen gaz sensörlerinin akım-zaman grafiği

Metal oksit esaslı gaz sensörlerinin performansı yüzey pürüzlülüğü, gözenek seviyesi, film morfolojisi ve tane boyutu gibi yapısal özelliklerden doğrudan etkilenmektedir (Saruhan *et al.* 2021). Nitekim 5 mtorr basınçta üretilen NiO filmin iyi algılama performansı film morfolojisinden kaynaklanmış olabilir. Şöyle ki, yüksek basınçta biriktirilen NiO filmlerde daha çok küresel bir morfoloji oluşurken, düşük basınçta biriktirilen filmde keskin köşeli

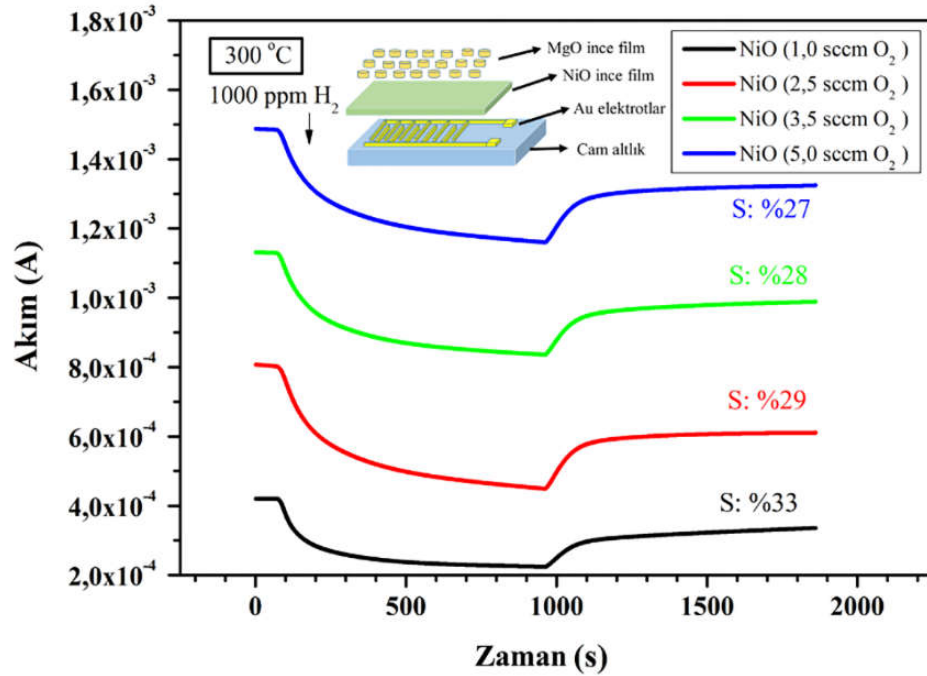
piramidal bir morfoloji elde edilmiştir. Ayrıca düşük basınçta biriktirilen NiO filmlerin yüzeyi diğer koşullara göre çok daha pürüzlü ve nispeten daha gözeleliydi. Nitekim düşük basınçta (5 mTorr) biriktirilen filmin algılama performansının yüksek olması, test esnasında H₂ gazlarının piramidal morfolojiden ötürü daha geniş bir yüzey alanında kimyasal etkileşime girebilmesi ve artan yüzey pürüzlülüğü nedeni ile gazın film yüzeyinde daha uzun süre adsorbe olmasından kaynaklanmış olabilir. Öte yandan 20 mTorr koşulunda biriktirilen NiO filmin algılama kabiliyetindeki artış ise daha küçük tane boyutu, yüksek optik geçirgenlik ve ılımlı iletkenliğe sahip olmasından kaynaklanmış olabilir.

NiO tabanlı gaz sensörlerinde kullanılan altlığın sensör performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Cam, kuvars ve silikon altlık üzerine 15 mTorr çalışma basıncında biriktirilen NiO filmlerin akım-zaman grafiği Şekil 83'te verilmiştir. En yüksek sensör tepkisi kuvars altlık üzerine üretilen sensörden elde edilirken, en düşük sensör tepkisi silikon altlık üzerine üretilen sensörden elde edilmiştir. Cam altlıklı sensör ise silikon olana göre nispeten daha iyi bir algılama performansı göstermiştir. Altlıklar içerisinde kuvars ve silikon kristalin bir yapıya sahipken, cam doğası gereği amorf yapı sergiler. Her ne kadar silikon altlık üzerine biriktirilen filmlerde daha iyi bir kristal yapı elde edilse de, iyi bir sensör performansı elde edilememiştir. Bu durum sensör duyarlılığının algılayıcı yüzey filminin kristal kalitesinden daha çok yüzey morfolojisi ve tane boyutundan etkilendiğini göstermiştir. NiO filmler için özellikle yüzey morfolojisi sensör performansı üzerinde etkin rol oynamıştır.



Şekil 83. Farklı altlıklar üzerine biriktirilen NiO filmlerden elde edilen gaz sensörlerinin akım-zaman grafiği

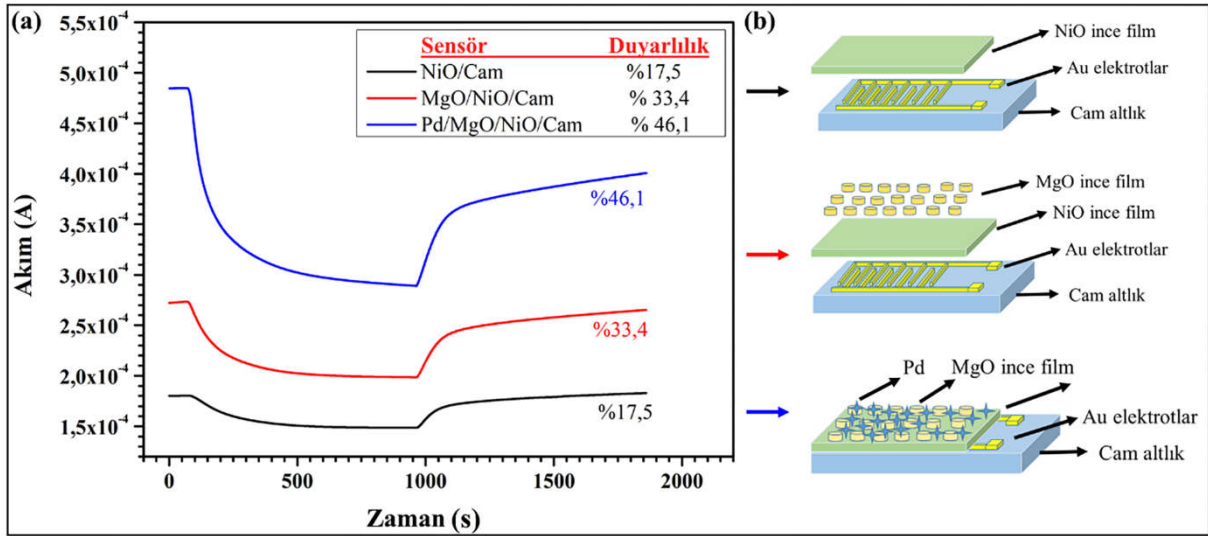
NiO esaslı sensörlerin duyarlılığını artırmak için MgO ve TiO₂ ikincil film katmanını ile hetero-bağlantılı farklı sensörler dizayn edilmiştir. Bu bağlamda, en iyi sensör tepkilerinin elde dildiği 5 mTorr ve 20 mTorr çalışma basıncı ile farklı oksijen seviyelerinde (1-5 sccm O₂) ayrı ayrı biriktirilen NiO filmlerden (#N5, #N6, #N7 parametreli) bir dizi sensör üretilmiştir. Sensörlerin üretim aşamasında, NiO filmlerin üzerine bir gölge maske yardımı ile hetero-bağlantılar oluşturacak şekilde ikincil MgO (#M2 parametresi) film katmanını biriktirilmiştir. Üretilen MgO/NiO sensörlerin H₂ gazı ortamında zamana karşı akım değişim grafikleri Şekil 84'te verilmiştir. Grafikten, NiO filmlerin biriktirme esnasında kullanılan oksijen miktarı arttıkça sensörlerin duyarlılığının %33'ten %27'e düştüğü tespit edilmiştir. Ancak tek katmanlı NiO filmdeki %17,5'lik sensör duyarlılığı ikincil MgO film katmanını ile yaklaşık iki kat artarak %33'e ulaşmıştır.



Şekil 84. Farklı oksijen seviyelerinde biriktirilmiş NiO filmlere ikincil MgO film katmanının sensör performansına etkisini gösteren akım-zaman değişim grafikleri

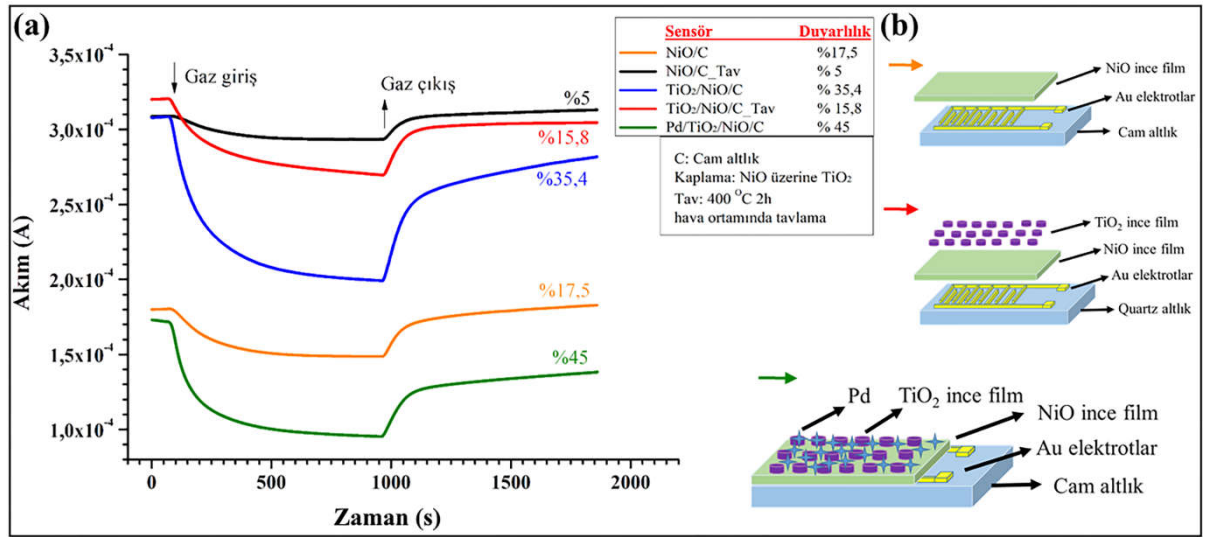
İkili MgO/NiO sensörler arasında en iyi duyarlılığa sahip olan sönöre Pd ile yüzey modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Pd katkılı ve hetero-bağlantılı Pd/MgO/NiO sensörün akım-zaman değişim grafiği Şekil 85'te verilmiştir. Pd katkısı ile NiO filmin sensör duyarlılığı % 46,1'e yükselmiştir. Pd katkısı ile sensör duyarlılığı iki katmanlı MgO/NiO sensöre göre 1,4 kat artmış, tek katmanlı NiO sensöre göre 2,6 kat artmıştır. Sensör performansındaki artış, film yüzeyleri ile H₂ gazı arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonda bir katalizör görevi gören Pd metalinin film yüzeylerini aktifleştirmesinden kaynaklanmıştır. Şöyle ki, moleküler yapıdaki hidrojen Pd metal yüzeyine yaklaştığında hızlı bir şekilde iki atomik hidrojene (H₂ → 2H⁺) ayrılarak iyon durumuna geçer. Ayrılmış hidrojen iyonları algılayıcı film katmanını üzerinde

adsorbe olmuş oksijen iyonları ile daha fazla reaksiyona girme imkânı bulur (Liu *et al.* 2014). Nitekim bu durum sensör duyarlılığının önemli ölçüde artmasına neden olmuştur.



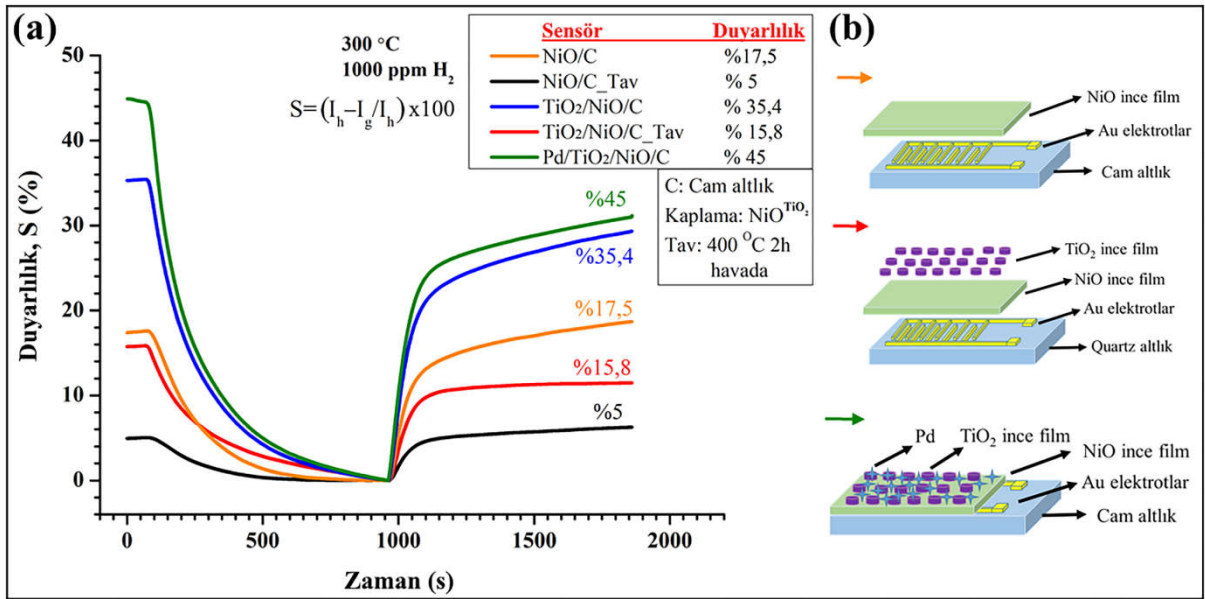
Şekil 85. (a) NiO tabanlı sensörlerde ikincil MgO film katmanının ve Pd katkısının etkisini gösteren akım-zaman grafiği, (b) test edilen sensörlerin yapısal şematik resmi

NiO tabanlı sensörlere ikincil TiO_2 film katmanının etkisini incelemek için n-p hetero-bağlantılı n- TiO_2 /p-NiO sensörler üretilmiştir. Algılayıcı yüzey katmanının oluşturulması için NiO filmlerden en iyi sensör performansına sahip #N1 parametresi, TiO_2 filmlerden ise ilk olarak rutil fazın elde edildiği #T1 parametresi seçilmiştir. Ayrıca tavlama işleminin etkisini incelemek için üretilen tek katmanlı NiO ve iki katmanlı TiO_2 /NiO sensörlerden bir kısmı 400 °C’de hava ortamında 2 saat tavlannmıştır. Tek katmanlı NiO ve iki katmanlı TiO_2 /NiO sensörlerin H_2 gazı altındaki akım değişimlerini gösteren grafik şekil 86’da verilmiştir. İndirgeyici H_2 gazı ortamında sensörler düşme eğilimli bir akım davranışı sergilemişlerdir. Bu durum n-tipi yarı iletken özelliğe sahip ikincil TiO_2 film katmanının NiO sensörün p-tipi karakteristiğini değiştirmede göstermiştir. Ayrıca NiO tabanlı sensörün duyarlılığı TiO_2 ile hetero-bağlantı sonrası %17,5’ten %35,4’e yükselmiş, Pd katkısı ile %45 seviyesine ulaşmıştır. Ancak tavlama işlemi tek katmanlı NiO ve iki katmanlı TiO_2 /NiO sensörlerin tepkisini ciddi şekilde düşürmüştür. Grafikte anlaşılabacağı üzere tavlama işlemi sonrası filmlerin akım değerleri yükselmiş ve filmler daha metalik bir davranış sergilemişlerdir. Bu durum tavlama işlemi ile yapı içerisindeki fazlalık oksijenin difüzyon yolu ile yüzeye taşınmasının bir sonucu olarak yarı iletken yapının iletken yapıya dönüşmesinden kaynaklanmış olabilir. Dahası tavlama işlemi ile tane boyutunun artması ve daha sıkı bir morfolojisinin oluşması sensör performansının düşmesine neden olmuş olabilir.



Şekil 86. (a) NiO tabanlı sensörlerde ikincil TiO₂ film katmanının, Pd katkısının ve tavlama işleminin etkisini gösteren akım-zaman grafiği, (b) test edilen sensörlerin yapısal şematik resmi

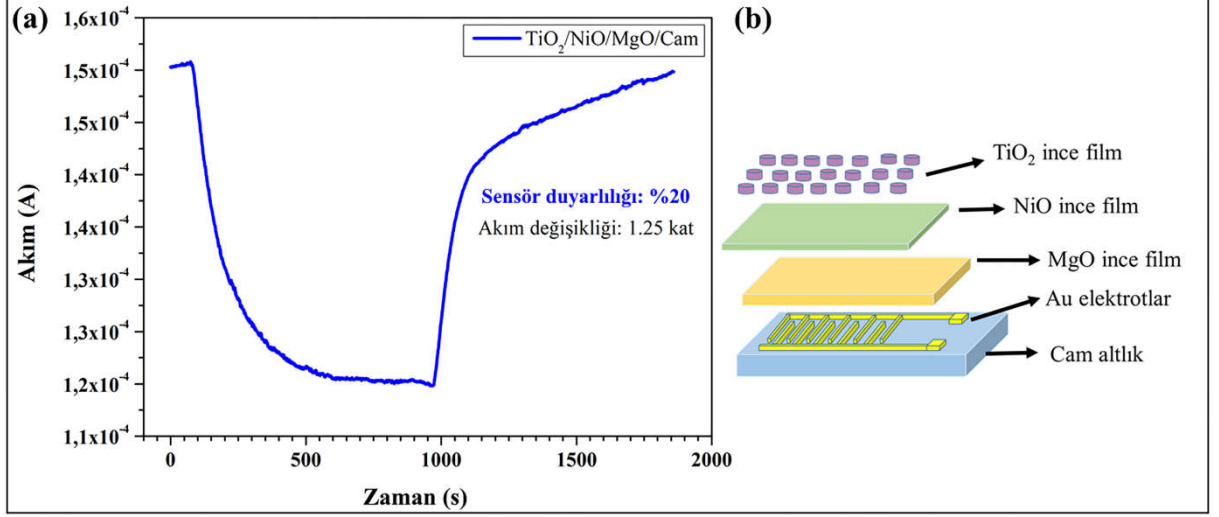
İndirgeyici bir gaz (H₂) ortamı için n-tipi NiO esaslı sensörlerin sensörün duyarlılığı $S = (I_{hava} - I_{gaz} / I_{hava}) \times 100$ bağıntısı ile hesaplanmıştır. Tek katmanlı NiO ve iki katmanlı TiO₂/NiO sensörlerin akım değişim verilerinden elde edilen sensör duyarlılıkları Şekil 87'deki grafikte verilmiştir.



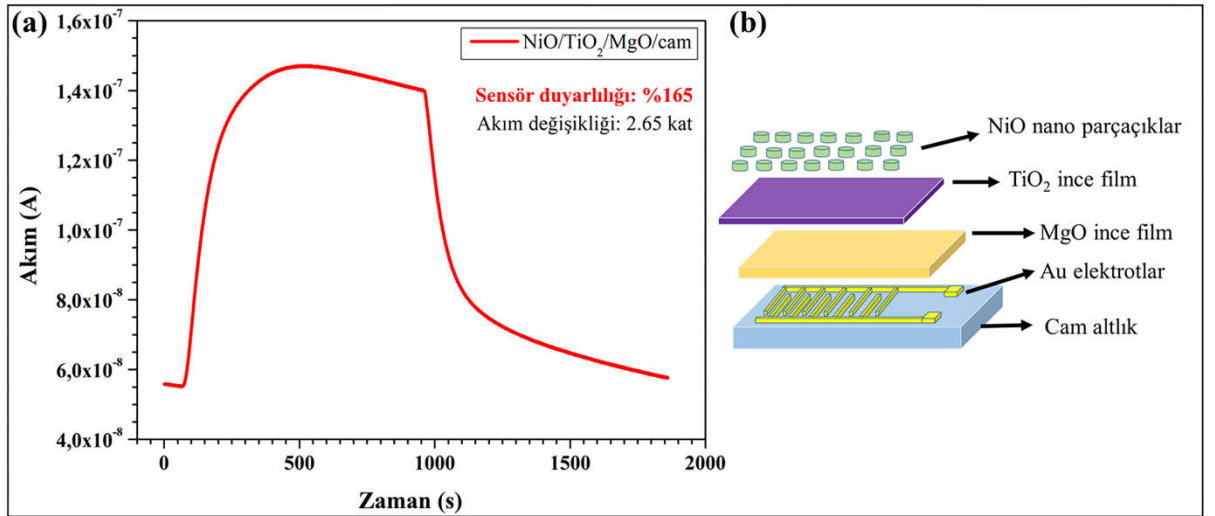
Şekil 87. (a) NiO tabanlı sensörlerde ikincil TiO₂ film katmanının, Pd katkısının ve tavlama işleminin sensör duyarlılığı üzerindeki etkisini gösteren grafik, (b) test edilen sensörlerin yapısal şematik resimleri

NiO (#N1 parametrelili), TiO₂ (#T1 parametrelili), MgO (#M2 parametrelili) filmlerden oluşan üç katmanlı metal oksit esaslı sensörler üretilmiştir. Yüksek dielektrik sabitine sahip MgO film birçok elektronik uygulamada istenmeyen elektriksel kaçakları önlemek için koruyucu film katmanı (buffer layer) olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle üçlü katmanlı sensör üretiminde MgO film taban katmanı olarak seçilerek sensör performansı üzerindeki etkisi

araştırılmıştır. Üç katmanlı $\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{MgO}$ esaslı sensörün zamana karşı akım değişim grafiği Şekil 88’de verilmiştir. Grafikten sensörün indirgeyici H_2 gazı ortamında azalan akım eğilimiyle p-tipi yarı iletken rolü oynadığı belirlenmiştir. Üç katmanlı $\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{MgO}$ sensör (%20), tek katmanlı NiO sensörden (%17,5) daha iyi bir duyarlılık göstermesine rağmen iki katmanlı TiO_2/NiO (%33) sensörden daha düşük duyarlılık göstermiştir.



Şekil 88. (a) Üç katmanlı $\text{TiO}_2/\text{NiO}/\text{MgO}$ esaslı sensörün akım-zaman grafiği, (b) test edilen sensörün yapısal şematik resmi

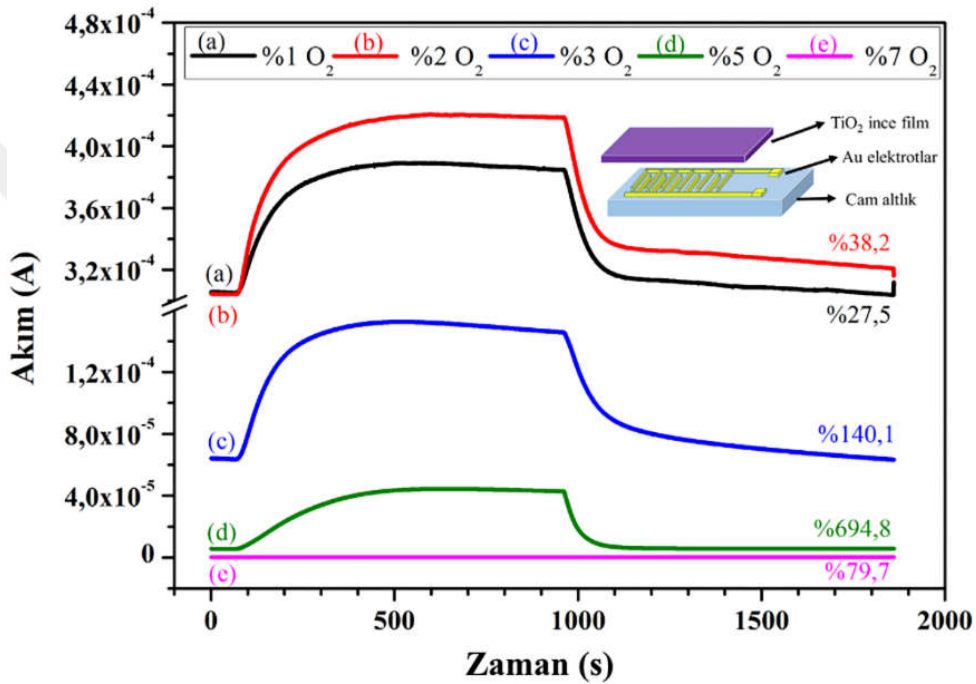


Şekil 89. (a) Üç katmanlı $\text{NiO}/\text{TiO}_2/\text{MgO}$ esaslı sensörün akım-zaman grafiği, (b) test edilen sensörün yapısal şematik resmi

NiO ara katmanı TiO_2 (#T2 parametrelili) ile yer değiştirilerek üretilen üç katmanlı $\text{NiO}/\text{TiO}_2/\text{MgO}$ esaslı sensörün akım değişim grafiği Şekil 89’da verilmiştir. Grafikten sensörün indirgeyici H_2 gazı ortamında artan akım eğilimiyle n-tipi yarı iletken davranışı sergilediği tespit edilmiştir. Ayrıca sensör tabanında MgO filmin kullanımı nanoamper seviyelerinde akım çeken, daha az iletken ve yüksek dirençli bir sensörün elde edilmesini sağlamıştır. $\text{NiO}/\text{TiO}_2/\text{MgO}$ sensörün (%169) duyarlılığı, iki katmanlı NiO/TiO_2 sensöre

(%35,4) göre yaklaşık 4,8 kat artmıştır. Bu durum NiO (3,63 eV)/TiO₂ (3,22 eV)/MgO (4,10 eV) filmlerin temas yüzeyleri arasında oluşan enerji bandı bükülmesinden kaynaklanmış olabilir. Nitekim Rebholz *et al.* (2015) yapısal bir yüzey bandı bükülmesinin iletim mekanizması ve yüzey türlerinin konsantrasyonu üzerinde büyük bir etkisi olduğunu, bu durumun sensörün elektrik direncini etkileyerek algılama performansı önemli ölçüde değiştirdiğini rapor etmişlerdir.

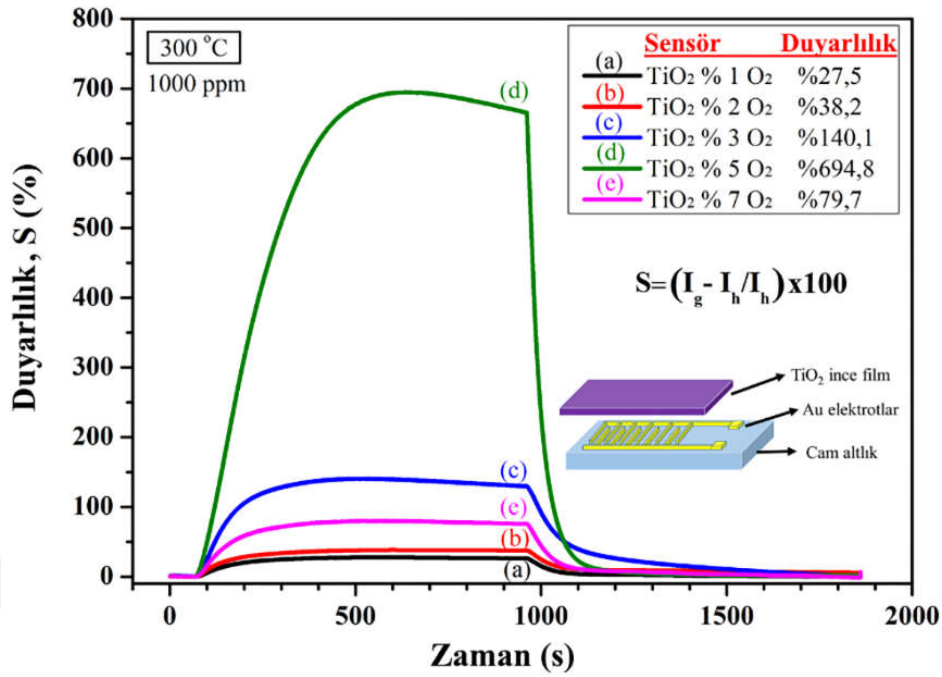
Ayrıca 3 katmanlı NiO/TiO₂/MgO sensörde TiO₂ film katmanını anataz-rutil fazın bir arada bulunduğu #T2 parametresi ile biriktirilmiştir. Gaz ölçümlerinden anataz-rutil bir arada olduğu fazın, rutil faza göre daha iyi bir duyarlılık sergilediği saptanmıştır.



Şekil 90. Farklı oksijen kısmi basınçlarında biriktirilen TiO₂ filmler ile üretilen sensörlerin zamana karşı akım değişim grafiği

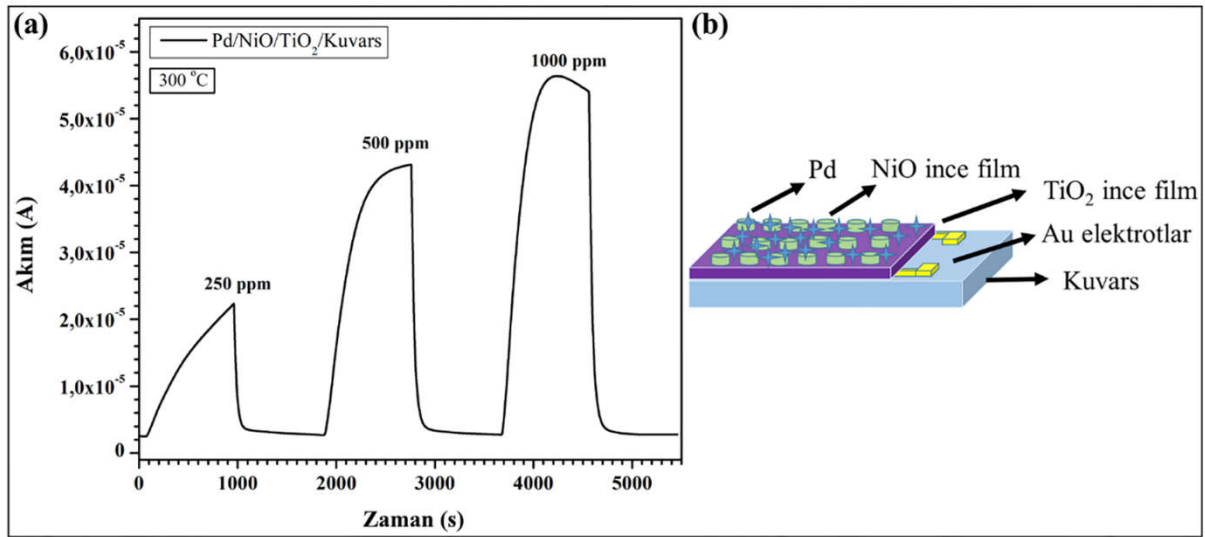
TiO₂ filmlerde oksijen kısmi basıncının sensör performansı üzerindeki etkisi incelemek için farklı oksijen seviyelerinde biriktirilen TiO₂ filmler ile sensörler üretilmiştir. Şekil 90'da %1–%7 O₂ kısmi basınçlarında üretilen TiO₂ esaslı sensörlerin H₂ gazı ortamındaki zamana karşı akım değişim grafiği verilmiştir. Grafikten artan O₂ kısmi basıncı ile sensörlerin başlangıç akım değerlerinin daha düşük seviyeye indiği görülmektedir. Nitekim sensörlerin iletkenliği artan oksijen seviyesi ile azalmıştır. Şekil 91'de ise bu sensörlere ait sensör duyarlılık grafikleri verilmiştir. Grafikten %5 seviyesine kadar artan oksijen kısmi basıncı ile üretilen sensörlerde duyarlılığın önemli ölçüde arttığı, oksijen seviyesi % 5'i aştığında ise duyarlılığın tekrar düştüğü görülmektedir. H₂ gazına karşı en yüksek duyarlılık (%694,8) #T6 parametresi ile %5 oksijen kısmi basıncında biriktirilen TiO₂ filmden elde edilmiştir. Sensör duyarlılığındaki artış,

artan O₂ kısmi basıncı ile azalan tane boyutuna, artan kafes oksijen miktarına ve ılımlı kusur seviyesinden kaynaklanan boşluklu film morfolojisine atfedilebilir.



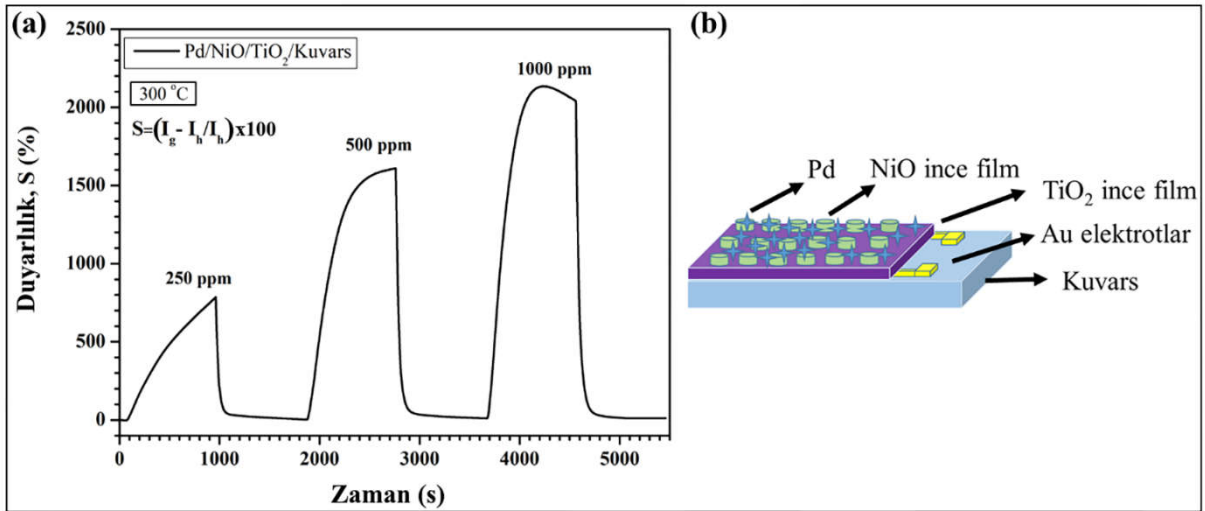
Şekil 91. Farklı oksijen kısmi basınçlarında biriktirilen TiO₂ filmlerden üretilen sensörlerin H₂ gazına karşı duyarlılık davranışı

N-tipi yarı iletken (TiO₂) filmlerde üretilen sensörlerin p-tipi (NiO) sensörlere göre daha iyi duyarlılık gösterdiği yapılan gaz analizleri sonucunda belirlenmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda TiO₂ filmler ve NiO filmler arasından en iyi algılama performansı gösteren filmlerden bir sensör oluşturulmuştur. Sensörün algılayıcı yüzey katmanını kuvaz altlık üzerine birincil katman olarak TiO₂ film (#T6 parametresi), gölge maske yardımı ile ikincil katman olarak NiO filmin (#N1) biriktirilmesi ile elde edilmiştir. Ardından Pd katkısı ile yüzey modifikasyon işlemi uygulanarak Pd/NiO/TiO₂/Kuartz sensörü üretilmiştir. Üretilen sensör 300 °C sıcaklıkta 250–1000 ppm değişen H₂ gazı seviyelerinde gaz ölçüm testine tabi tutulmuştur. Farklı H₂ seviyelerinde sensörün sergilemiş olduğu zamana karşı akım değişimleri Şekil 92'deki grafikte verilmiştir. Akım-zaman grafiğinden artan hidrojen seviyesi (ppm) ile akım seviyesi kademeli olarak artmıştır. 250 ppm seviyesinde sensör henüz tam doyum seviyesine ulaşmadığı için akım artma eğilimli bir davranış sergilemiştir. 500 ppm seviyesinde akım nispeten doğrusal bir davranış sergilerken, 1000 ppm seviyesinde ise akım maksimum seviyesine ulaşmış ardından düşme eğilimi göstermiştir. Bu durum 1000 ppm seviyesinde sensörün doyuma ulaştığının bir göstergesidir. Ayrıca sensör tüm hidrojen gazı seviyelerinde oldukça iyi bir geri dönüş sağlamıştır.



Şekil 92. 300 °C sıcaklıkta farklı seviyelerindeki H₂ gazına karşı Pd/NiO/TiO₂/Kuartz sensörün akım değişim grafiği

Pd/NiO/TiO₂/Kuartz sensörün farklı H₂ seviyelerindeki sensör tepki davranışı Şekil 93'te verilmiştir. Grafigikten artan hidrojen seviyesi (ppm) ile sensörün duyarlılığının kademeli olarak arttığı belirlenmiştir. Pd/NiO/TiO₂/Kuartz sensör 250 ppm H₂ gazı seviyesinde %778'lik, 500 ppm H₂ gazı seviyesinde %1600'lük ve 1000 ppm H₂ gazı seviyesinde ise %2135'lik bir duyarlılık göstermiştir. Artan gaz konsantrasyonu ile sensör duyarlılığındaki artış eğilimi daha fazla gaz-yüzey etkileşiminden kaynaklanmıştır.



Şekil 93. 300 °C sıcaklıkta farklı seviyelerindeki H₂ gazına karşı Pd/NiO/TiO₂/Kuartz sensörün duyarlılık davranışı

Pd/NiO/TiO₂/Kuvars sensör (%2135) H₂ gazına karşı p-tipi NiO sensöre (%17,5) göre 122 kat, rutil n-tipi TiO₂ sensöre (%27,5) göre 78 kat, anataz+rutil n-tipi TiO₂ sensöre (%38,2) göre 56 kat ve anataz n-tipi TiO₂ sensöre (%694,8) göre 3 kat daha fazla duyarlılık göstermiştir.

Gaz sensörlerinde algılayıcı yüzeyin film yapısı, dopant etkisi ve yüzey modifikasyonu gibi etmenlerin sensör duyarlılığı üzerindeki etkisi aşağıdaki ifadeler ile açıklanmıştır. Gaz

sensörünün duyarlılığı, filmin kalınlığı, tane boyutu, gözeneklilik ve çalışma sıcaklığı gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Daha küçük tane boyutu, yüksek yüzey-hacim oranı sayesinde gaz adsorpsiyonu için faydalı olan çok sayıda aktif bölge sağlar ve böylece sensör duyarlılığını artırma eğilimi gösterir (Saruhan *et al.* 2021). Sensör duyarlılığını etkileyen en önemli etmenlerden biriside algılayıcı yüzey malzemesinin morfolojisidir. Nitekim gözenekli film yapısı sensörün duyarlılığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Gaz molekülleri, gözenekli filmlerde tanelere kolaylıkla ulaşabilir, bu gaz molekülleri ve taneler arasındaki etkileşimi artırarak sensör duyarlılığının artmasına neden olur (Dey 2018). Sensörün yüksek çalışma sıcaklığı adsorpsiyon, desorpsiyon sürecini iyileştirir ve yüzeyin aktivitesini artırır. Ayrıca kalıcı olarak adsorbe olan gaz türleri yüzeyden kolayca uzaklaştırarak sensörde hızlı bir toparlanma (iyileşme süresi) sağlar. Hetero-bağlantı (p-n bağlantı) oluşturma işleminin gaz algılama özelliklerini geliştirmedeki en önemli rolü, n-tipi malzemelerden p-tipi malzemelere elektron transferi sayesinde tükenme tabakasını genişletilmesidir (Liu *et al.* 2012). Sensör indirgeyici hedef gazlara (H_2 gibi) maruz kaldığında, adsorbe olan oksijen türleri ve p-tipi malzemeler tarafından yakalanan elektronlar, yüzey etkileşimleri yoluyla n-tipi malzemelere geri beslenir ve sensörün direncinin azalmasına neden olur (Sun *et al.* 2012). Bu sayede, sensör duyarlılığı önemli ölçüde iyileşir. Pd ile yüzey modifikasyon işleminde ise Pd metali yüzeyinde hidrojeni aktif bir şekilde ayrıştırır ve gaz adsorpsiyonuna yardımcı olur. Ayrışmış hidrojen daha sonra Pd kafesinde çözünür ve Pd'un iş fonksiyonunu düşürür. İş fonksiyonundaki azalma, Pd'den algılayıcı film katmanlarına elektron transferine yol açar, bu da p-tipi malzemenin direncinde artışa, n tipi malzemenin direncinde azalmaya neden olur (Ling *et al.* 2014). Bu sayede sensör duyarlılığı artar. Bu çalışmada üretilen Pd/NiO/TiO₂ sensörün daha önce üretilen bazı H_2 gaz sensörleri ile karşılaştırılabilmesi için mevcut sensörlere ait algılama özellikleri Tablo 26'da verilmiştir. Üretilen Pd/NiO/TiO₂ sensörün H_2 gazına karşı mevcut sensörlerin birçoğundan daha iyi bir algı performansını gösterdiği sanucuna varılmıştır.

Tablo 26. Çeşitli Metal Oksit Esaslı Gaz Sensörlerinin Hidrojen Algılama Özellikleri

Malzeme	Yapı	Duyarlılık Tanımı	Duyarlılık	Gaz seviyesi (ppm)	Çalışma sıcaklığı (°C)	Referans
TiO ₂	Nanotüp	$(I_g - I_a)/I_a$	28	1000	150	Şennik <i>et al.</i> 2010
TiO ₂	İnce film	$(R_a - R_g)/R_a \times 100\%$	4%	1	RT	Hazra <i>et al.</i> 2013
TiO ₂ *	İnce film	$(I_a - I_g)/I_a \times 100\%$	55%	10000	150	Hazra <i>et al.</i> 2013
TiO ₂	Film	R_a/R_g	4.8	20000	400	Peng <i>et al.</i> 2016
TiO ₂	İnce film	R_a/R_g	10^4	1000	RT	Krško <i>et al.</i> 2017

Tablo 26. (Devamı)

Pd-TiO ₂	Nanoçubuk	$(I_g - I_a)/I_a$	250	1000	30	Sennik <i>et al.</i> 2016
Pt-TiO ₂	Topak	R_a/R_g	6000	1000	RT	Chen <i>et al.</i> 2016
PdAu-TiO ₂	Nanotel	$(I_g - I_a)/I_a \times 100$	350%	5	RT	Ren <i>et al.</i> 2016
Ni-TiO ₂	Nanotüp	$(R_a - R_g)/R_g \times 100\%$	25%	20000	25	Li <i>et al.</i> 2014
Co-TiO ₂	Gözenekli	R_a/R_g	4082	1000	RT	Li 2017
Cr-TiO ₂	Nano-toz	$(R_a - R_g)/R_a$	1,5	3000	250	Lyson-Sypien <i>et al.</i> 2012
NiO	İnce film	I_g/I_a	40%	30000	210	Birlis <i>et al.</i> 2007
NiO	İnce film	I_g/I_a	%50	10000	185	Fasaki <i>et al.</i> 2008
NiO	İnce film	$(R_g - R_a)/R_a$	55	5000	600	Steinebach 2010
Pd:NiO	İnce film	$(R_g - R_a)/R_a$	0.13	0.7	130	Kandyla <i>et al.</i> 2014
NiO/TiO ₂	İnce film	R_a/R_g	7	10000	200	Kosc <i>et al.</i> 2013
TiO ₂ /ITO	İnce film	$(R_a - R_g)/R_a$	57	800	RT	Monamary 2018
TiO ₂ /SnO ₂	Nano kompozit	$(R_a - R_g)/R_a$	0,93	1000	300	Lyson-Sypien <i>et al.</i> 2013
MgO/ZnO	İnce film	R_a/R_g	260	300	140	Vijayalakshmi <i>et al.</i> 2014
NiO/ SnO ₂	Nanofiber	R_a/R_g	32,5	1000	320	Wang <i>et al.</i> 2010
CuO-TiO ₂	İnce film	R_a/R_g	1,5	125	300	Rydosz <i>et al.</i> 2018
SnO ₂ -TiO ₂	İnce film	R_a/R_g	4,5	314	400	Nowak <i>et al.</i> 2020
Pt-TiO ₂ -MoS ₂	Nano kompozit	$(R_g - R_a)/R_a$	43,1	500	100	Luo and Zhang 2018
Pd/TiO ₂	2D gözenekli	R_a/R_g	9	1000	230	Wang <i>et al.</i> 2021
Pd/NiO/TiO ₂	İnce film	$(I_g - I_a)/I_a \times 100$	%2135	1000	300	Mevcut çalışma

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, TiO_2 , NiO ve MgO ince filmler çeşitli çalışma basıncı ve oksijen kısmi basıncı altında reaktif magnetron saçtırma tekniği ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Filmlerin yapısal, morfolojik, optik, elektriksel ve gaz algılama özellikleri incelenmiş elde edilen genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- TiO_2 ince filmlerin biriktirilmesi esnasında azalan çalışma basıncı ile film birikme hızı artmış ve kristal kalitesi iyileşmiştir. XRD analizleri artan oksijen kısmi basıncı ile filmlerin rutil fazdan anataz faza dönüştüğünü, yüksek oksijen kısmi basınçlarında biriktirilen filmlerin ise kristal kalitesinin düştüğünü göstermiştir.
- TiO_2 filmlerin XPS analizleri filmlerde Ti^{4+} iyonunun varlığını ve artan oksijen kısmi basıncı ile yapıdaki oksijen seviyesinin arttığını göstermiştir.
- Raman analizleri, rutil, anataz+rutil ve anataz fazların Ti-O bağına karşılık gelen titreşim modlarını doğrulamıştır.
- SEM analizleri ile düşük çalışma basıncı ve düşük oksijen kısmi basıncında biriktirilen filmlerde daha sıkı ve iri taneli bir morfolojinin elde edildiğini, artan basınç seviyesi ile filmlerdeki gözenekliliğin arttığı ve tane boyutunun azaldığını göstermiştir.
- TiO_2 filmlerin Uv-Vis spektrofotometri analizleri anataz fazlı filmleri optik geçirgenliğinin ve enerji bandı aralığının rutil fazlı filmlerden daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur.
- NiO filmlerin XRD sonuçları, tavlama işlemi ile kristal kalitesinin iyileştiği ve ayrıca filmlerin (111) baskın yönelimine sahip polikristalin kübik bir yapıda olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca NiO filmlerde artan çalışma basıncı ile mikro gerinim ve dislokasyon yoğunluğu azaldığı belirlenmiştir.
- NiO filmlerin XPS analizleri filmde Ni^{2+} ve Ni^{3+} iyonlarının varlığını doğrulamış ve artan çalışma basıncı ile $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ oranının düştüğünü göstermiştir.
- Raman analizleri ile, Ni-O bağına karşılık gelen titreşim modları ve artan çalışma basıncı filmlerin kusur seviyesinin azaldığı belirlenmiştir.
- İşlemsiz NiO filmlerin geçirgenliği, artan çalışma basıncı artmış, tavllanmış filmler ise işlemsizlere göre daha yüksek geçirgenlik sergilemiştir. Görünür aralıkta (550 nm)

%92'ye ulaşan en yüksek geçirgenlik, 20 mTorr koşunda biriktirilen filmde elde edilmiştir.

- Tavlama işlemi NiO filmlerin optik bant aralığı enerjisini daha yüksek seviyelere taşımıştır.
- NiO filmlerin elektriksel özellikler, değişen kristal kalitesi, tane boyutu ve kafes kusurlarından etkilenmiştir. NiO filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu ve Hall mobilitesi, çalışma basıncı arttıkça artmış, öz direnci ise azalmıştır. En düşük öz direnç ($4,2 \Omega \text{ cm}$) 5 mTorr'da biriktirilen filmde elde edilmiştir.
- Yüksek basınçta biriktirilen NiO filmlerin, yüksek geçirgenlikleri, mütavazi iletkenlikleri ve düşük kusur seviyeleri nedeniyle optoelektronik cihazlarda, düşük çalışma basıncı ile biriktirilen filmlerin ise iyi iletkenlik ve sıradışı morfolojileri nedeniyle gaz sensörü uygulamalarında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.
- MgO filmlerin XRD analizleri, azalan çalışma basıncı ile filmlerin kristal kalitesinin arttığını, tavlama işlemi ile ise kristalleşmenin önemli ölçüde iyileştiğini ortaya koydu.
- MgO filmlerin XPS analizleriyle ilave oksijen ile biriktirilen MgO filmde oksijen kusur seviyesinin arttığı belirlenmiştir.
- Sem analizleri ile MgO filmlerde morfolojinin daha çok nano-küresel yapıda olduğu ancak ilave oksijen ile biriktirilen filmde nano-boşluklu bir yapının oluştuğu gözlemlenmiştir.
- Uv-Vis spektroskopisi, çalışma basıncının MgO filmlerinin optik özellikleri üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Üretilen MgO filmlerden görünür aralıkta oldukça yüksek bir optik geçirgenlik (%97) elde edilmiştir. MgO filmlerin optik bant aralığı enerjisi ise artan çalışma basıncı ile artmıştır.

Yapısal, optik, elektriksel ve morfolojik incelemeler doğrultusunda optimize edilen metal oksitince filmler gaz sensör uygulamalarında algılayıcı yüzey malzemesi olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Optimize edilen filmlerden tek katmanlı ve çok katmanlı film yapısına sahip p-tipi, n-tipi, p-n ve n-p hetero-eklemli gaz sensörleri üretilmiştir. Üretilen sensörler içerisinde en iyi duyarlılığa sahip sensörler Pd ile yüzey modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Üretilen gaz sensörlerinden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Film biriktirme esnasında kullanılan çalışma basıncı ve oksijen seviyesi sensör duyarlılığını önemli ölçüde etkilemiştir. Sabit oksijen kısmi basıncında biriktirilen NiO filmlerin artan çalışma basıncı (5mTorr–20mTorr) ile H_2 gazı karşı duyarlılığı 15mtorr

basınca kadar önce azalmış, 20mtorr basınçta tekrar artma eğilimi göstermiştir. Ancak tek katmanlı NiO sensörler içerisinde %17,5 duyarlılıkla en iyi sensör performansı #N1 parametresi ile 5 mtorr basınçta biriktirilen filmde elde edilmiştir.

- TiO_2 tabanlı sensörlerde rutil faz düşük duyarlılık gösterirken, artan anataz faz yoğunluğu ile sensör duyarlılığı kademeli olarak artmıştır. TiO_2 filmler için %5'e kadar artan oksijen kısmı basıncı ile sensör duyarlılığı önemli ölçüde artmış ancak oksijen seviyesi %7'e ulaştığında sensör duyarlılığı keskin bir şekilde düşmüştür.
- Tek katmanlı TiO_2 sensörler içerisinde %694,8 duyarlılıkla en iyi sensör performansı, #T6 parametresi ile %5 oksijen kısmı basıncında biriktirilen filmde elde edilmiştir.
- Hava ortamında uygulanan tavlama işlemi sensörlerin duyarlılığını olumsuz yönde etkilemiştir.
- MgO katkısı n-tipi TiO_2 ve p-tipi NiO sensörlerin iletkenlik karakteristiğini değiştirmemiş ancak sensörlerin duyarlılığının iyileşmesine büyük katkı sunmuştur.
- N-tipi TiO_2 tabanlı sensörler p-tipi NiO tabanlı sensörler göre H_2 gazına karşı çok daha iyi tepki göstermiştir.
- Hetero-bağlantılı (katmanlı) yapı oluşturma tek katmanlı sensörlerin duyarlılığını önemli ölçüde artırmıştır.
- Algılayıcı yüzey katmanlarına uygulanan Pd katkısı ile yüzey modifikasyonu işlemi sensör performansının iyileşmesine büyük katkı sunmuştur.
- Hetero-bağlantılı yapılar içerisinde H_2 gazına karşı en iyi sensör duyarlılığı Pd/NiO/ TiO_2 /kuvars sensöründen elde edilmiştir. Pd/NiO/ TiO_2 /kuvars sensör (%2135) H_2 gazına karşı p-tipi NiO sensöre (%17,5) göre 122 kat, rutil n-tipi TiO_2 sensöre (%27,5) göre 78 kat, anataz+rutil n-tipi TiO_2 sensöre (%38,2) göre 56 kat ve anataz n-tipi TiO_2 sensöre (%694,8) göre 3 kat daha fazla duyarlılık göstermiştir.

Öneriler

Üretilen sensörlerin hangi gazlara ne ölçüde duyarlı olduğunu tespit etmek için farklı gaz ortamlarında seçicilik testleri yapılabilir. Çalışma sıcaklığının optimizasyonu yapılabilir. Farklı metal ve/veya metal oksit katkılarının sensör duyarlılığı üzerine etkisi incelenebilir. Ayrıca hangi katkı malzemesinin hangi gaza karşı daha duyarlı olduğu tespit edilebilir. Üretilen sensörler bir elektronik devreye entegre edilerek endüstriyel ve tıbbi uygulamalarda test edilebilir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, K., Rabah, M., Khaled, M., Mohamed, B. and Mokhtar, M., 2016. Optical and structural properties of Mn doped MgO powders synthesized by Sol-gel process. *Optik*, 127(20), 8253-8258.
- Ai, L., Fang, G., Yuan, L., Liu, N., Wang, M., Li, C., ... and Zhao, X., 2008. Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering. *Applied Surface Science*, 254(8), 2401-2405.
- Akinkuade, S. T., Meyer, W. E. and Nel, J. M., 2019. Effects of thermal treatment on structural, optical and electrical properties of NiO thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 575, 411694.
- Alfonso, J. E., Cardenas, M. and Marco, J. F., 2013. Influence of fabrication parameters on crystallization, microstructure, surface composition, and optical behavior of MgO thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 26(7), 2463-2466.
- Anonymous, 2022a. <https://www.iqair.com/world-air-quality-report> (01.05.2022)
- Anonymous, 2022b. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2005-149/pdfs/2005-149.pdf> (01.05.2022)
- Anonymous, 2022c. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality> (01.05.2022)
- Anonymous, 2022d. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/260127> (02.05.2022)
- Anonymous, 2022e. <https://www.figarosensor.com/product/> (02.05.2022)
- Anonymous, 2022f. <https://www.mksinst.com/n/wafer-surface-cleaning> (03.05.2022)
- Anonymous, 2022g. <https://www.linkam.co.uk/> (04.05.2022)
- Ansari, Z. A., Ansari, S. G., Ko, T. and 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(1), 105-114.
- Arshak, K., Moore, E., Lyons, G. M., Harris, J. and Clifford, S., 2004. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sensor review*.
- Aswathy, N. R., Varghese, J. and Vinodkumar, R., 2020. Effect of annealing temperature on the structural, optical, magnetic and electrochemical properties of NiO thin films prepared by sol-gel spin coating. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(19), 16634-16648.
- Atak, G. and Coşkun, Ö. D., 2017. Annealing effects of NiO thin films for all-solid-state electrochromic devices. *Solid State Ionics*, 305, 43-51.
- Aytan, E., Debnath, B., Kargar, F., Barlas, Y., Lacerda, M. M., Li, J. X., ... and Balandin, A. A., 2017. Spin-phonon coupling in antiferromagnetic nickel oxide. *Applied Physics Letters*, 111(25), 252402.
- Baba, S., Mori, I. and Nakano, T., 2000. Precise determination of the refractive index of sputtered MgO thin films in the visible light range. *Vacuum*, 59(2-3), 531-537.

- Bai, H. and Shi, G., 2007. Gas sensors based on conducting polymers. *Sensors*, 7(3), 267-307.
- Bandara, J. and Weerasinghe, H., 2005. Solid-state dye-sensitized solar cell with p-type NiO as a hole collector. *Solar energy materials and solar cells*, 85(3), 385-390.
- Banerjee, A. N., 2011. The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures. *Nanotechnology, science and applications*, 4, 35.
- Bao, Y., Wei, P., Xia, X., Huang, Z., Homewood, K. and Gao, Y., 2019. Remarkably enhanced H₂ response and detection range in Nb doped rutile/anatase heterophase junction TiO₂ thin film hydrogen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 301, 127143.
- Bayrakli, I., 2017. Breath analysis using external cavity diode lasers: a review. *Journal of biomedical optics*, 22(4), 040901.
- Bonomo, M., 2018. Synthesis and characterization of NiO nanostructures: a review. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(8), 1-26.
- Boo, J. H., Lee, S. B., Yu, K. S., Koh, W. and Kim, Y., 1999. Growth of magnesium oxide thin films using single molecular precursors by metal-organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 341(1-2), 63-67.
- Brattain, W. H. and Bardeen, J., 1953. Surface properties of germanium. *The Bell System Technical Journal*, 32(1), 1-41.
- Brilis, N., Foukaraki, C., Bourithis, E., Tsamakis, D., Giannoudakos, A., Kompitsas, M., ... and Boudouvis, A., 2007. Development of NiO-based thin film structures as efficient H₂ gas sensors operating at room temperatures. *Thin Solid Films*, 515(24), 8484-8489.
- Broza, Y. Y. and Haick, H., 2013. Nanomaterial-based sensors for detection of disease by volatile organic compounds. *Nanomedicine*, 8(5), 785-806.
- Caceres, D., Colera, I., Vergara, I., Gonzalez, R. and Roman, E., 2002. Characterization of MgO thin films grown by rf-sputtering. *Vacuum*, 67(3-4), 577-581.
- Chan, K. Y. and Teo, B. S., 2005). Sputtering power and deposition pressure effects on the electrical and structural properties of copper thin films. *Journal of materials science*, 40(22), 5971-5981.
- Chang, J. E., Lee, D. S., Ban, S. W., Oh, J., Jung, M. Y., Kim, S. H., ... and Jheon, S., 2018. Analysis of volatile organic compounds in exhaled breath for lung cancer diagnosis using a sensor system. *Sensors and actuators B: chemical*, 255, 800-807.
- Chava, R. K., Oh, S. Y. and Yu, Y. T., 2016. Enhanced H₂ gas sensing properties of Au@ In₂O₃ core-shell hybrid metal-semiconductor heteronanostructures. *CrystEngComm*, 18(20), 3655-3666.
- Chavali, M. S. and Nikolova, M. P., 2019. Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN applied sciences*, 1(6), 1-30.
- Chen, H. I., Hsiao, C. Y., Chen, W. C., Chang, C. H., Chou, T. C., Liu, I. P., ... and Liu, W. C., 2018. Characteristics of a Pt/NiO thin film-based ammonia gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 256, 962-967.
- Chen, K. W., Tsai, J. H. and Chen, C. H., 2019. NiO functionalized Co₃O₄ heteronanocomposites with a novel apple-like architecture for CO gas sensing applications. *Materials Letters*, 255, 126508.
- Chen, K., Chen, S., Pi, M. and Zhang, D., 2019. SnO₂ nanoparticles/TiO₂ nanofibers heterostructures: In situ fabrication and enhanced gas sensing performance. *Solid-State Electronics*, 157, 42-47.

- Chen, T., Liu, T., Li, T., Zhao, H. and Chen, Q., 2021. Exhaled breath analysis in disease detection. *Clinica Chimica Acta*, 515, 61-72.
- Chen, W. P., Xiong, Y., Li, Y. S., Cui, P., Guo, S. S., Chen, W., ... and Zhang, Z., 2016. Extraordinary room-temperature hydrogen sensing capabilities of porous bulk Pt–TiO₂ nanocomposite ceramics. *international journal of hydrogen energy*, 41(4), 3307-3312.
- Cho, H. J., Chen, V. T., Qiao, S., Koo, W. T., Penner, R. M. and Kim, I. D., 2018. Pt-functionalized PdO nanowires for room temperature hydrogen gas sensors. *ACS sensors*, 3(10), 2152-2158.
- Chowdhury, A. and Kumar, J., 2006. Morphology, surface topography and optical studies on electron beam evaporated MgO thin films. *Bulletin of Materials Science*, 29(5), 513-521.
- Chowdhury, N. K. and Bhowmik, B., 2021. Micro/nanostructured gas sensors: The physics behind the nanostructure growth, sensing and selectivity mechanisms. *Nanoscale Advances*, 3(1), 73-93.
- Comini, E., Baratto, C., Concina, I., Faglia, G., Falasconi, M., Ferroni, M., ... and Sberveglieri, G., 2013. Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 179, 3-20.
- Corneille, J. S., He, J. W. and Goodman, D. W., 1994. XPS characterization of ultra-thin MgO films on a Mo (100) surface. *Surface Science*, 306(3), 269-278.
- Das, S. and Pal, M., 2020. Non-invasive monitoring of human health by exhaled breath analysis: A comprehensive review. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(3), 037562.
- Denny, Y. R., Firmansyah, T., Gustiono, V. and Lee, S. S., 2020. Effect of substrate temperature on the electronic properties of MgO thin films on Si (100) grown by electron beam evaporation. In *Key Engineering Materials*, 841, 243-247.
- Dey, A., 2018. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 229, 206-217.
- Dhandayuthapani, T., Sivakumar, R. and Ilangovan, R., 2016. Growth of micro flower rutile TiO₂ films by chemical bath deposition technique: Study on the properties of structural, surface morphological, vibrational, optical and compositional. *Surfaces and Interfaces*, 4, 59-68.
- Dhawale, D. S., Gujar, T. P. and Lokhande, C. D., 2017. TiO₂ nanorods decorated with Pd nanoparticles for enhanced liquefied petroleum gas sensing performance. *Analytical chemistry*, 89(16), 8531-8537.
- Diskin, A. M., Španěl, P. and Smith, D., 2003. Time variation of ammonia, acetone, isoprene and ethanol in breath: a quantitative SIFT-MS study over 30 days. *Physiological measurement*, 24(1), 107.
- Du, D., Hu, Z., Liu, Y., Deng, Y. and Liu, J., 2014. Preparation and characterization of flower-like microspheres of nano-NiO as electrode material for supercapacitor. *Journal of alloys and compounds*, 589, 82-87.
- Eranna, G., 2011. Metal oxide nanostructures as gas sensing devices. CRC press, 316 p, Boca Raton, Florida.
- Eun, J. H., Lee, J. H., Kim, S. G., Um, M. Y., Park, S. Y. and Kim, H. J., 2003. The protection of MgO film against hydration by using Al₂O₃ capping layer deposited by magnetron sputtering method. *Thin Solid Films*, 435(1-2), 199-204.

- Fasaki, I., Giannoudakos, A., Stamataki, M., Kompitsas, M., György, E., Mihailescu, I. N., ... and Harissopulos, S., 2008. Nickel oxide thin films synthesized by reactive pulsed laser deposition: characterization and application to hydrogen sensing. *Applied Physics A*, 91(3), 487-492.
- Fields, L. L., Zheng, J. P., Cheng, Y. and Xiong, P., 2006. Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt. *Applied Physics Letters*, 88(26), 263102.
- Fomekong, R. L., Kelm, K. and Saruhan, B., 2020. High-temperature hydrogen sensing performance of Ni-doped TiO₂ prepared by co-precipitation method. *Sensors*, 20(21), 5992.
- Gao, X., Li, F., Wang, R. and Zhang, T., 2018. A formaldehyde sensor: Significant role of pn heterojunction in gas-sensitive core-shell nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 258, 1230-1241.
- George, G. and Anandhan, S., 2014. Synthesis and characterisation of nickel oxide nanofibre webs with alcohol sensing characteristics. *Rsc Advances*, 4(107), 62009-62020.
- Ghoshal, U. C., 2011. How to interpret hydrogen breath tests. *Journal of neurogastroenterology and motility*, 17(3), 312.
- Güney, H. and İskenderoğlu, D., 2018. Synthesis of MgO thin films grown by SILAR technique. *Ceramics International*, 44(7), 7788-7793.
- Hajakbari, F., 2020. Characterization of nanocrystalline nickel oxide thin films prepared at different thermal oxidation temperatures. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 10(1), 97-103.
- 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.
- He, L., Jia, Y., Meng, F., Li, M. and Liu, J., 2009. Development of sensors based on CuO-doped SnO₂ hollow spheres for ppb level H₂S gas sensing. *Journal of materials science*, 44(16), 4326-4333.
- Heiland, G., 1954. Zum Einfluß von adsorbiertem Sauerstoff auf die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxydkristallen. *Zeitschrift für Physik*, 138(3), 459-464.
- Huang, J. H. and Wong, M. S., 2011. Structures and properties of titania thin films annealed under different atmosphere. *Thin Solid Films*, 520(5), 1379-1384.
- Hwang, J. D. and Ho, T. H., 2017. Effects of oxygen content on the structural, optical, and electrical properties of NiO films fabricated by radio-frequency magnetron sputtering. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 71, 396-400.
- Jamal, M. S., Shahahmadi, S. A., Chelvanathan, P., Alharbi, H. F., Karim, M. R., Dar, M. A., ... and Akhtaruzzaman, M., 2019. Effects of growth temperature on the photovoltaic properties of RF sputtered undoped NiO thin films. *Results in Physics*, 14, 102360.
- Jensen, H., Soloviev, A., Li, Z. and Søgaard, E. G., 2005. XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. *Applied Surface Science*, 246(1-3), 239-249.
- Ji, H., Zeng, W. and Li, Y., 2019. Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review. *Nanoscale*, 11(47), 22664-22684.

- Kaloumenou, M., Skotadis, E., Lagopati, N., Efstathopoulos, E. and Tsoukalas, D., 2022. Breath Analysis: A Promising Tool for Disease Diagnosis—The Role of Sensors. *Sensors*, 22(3), 1238.
- Kandyla, M., Chatzimanolis-Moustakas, C., Guzewicz, M. and Kompitsas, M., 2014. Nanocomposite NiO: Pd hydrogen sensors with sub-ppm detection limit and low operating temperature. *Materials Letters*, 119, 51-55.
- Kasapoğlu, A. E., Habashyani, S., Baltakesmez, A., İskenderoğlu, D. and Gür, E., 2021. The effect of the change in the amount of Sb doping in ZnO nanorods for hydrogen gas sensors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(41), 21715-21725.
- Kim, E., Han, Y., Kim, W., Choi, K. C., Im, H. G. and Bae, B. S., 2013. Thin film encapsulation for organic light emitting diodes using a multi-barrier composed of MgO prepared by atomic layer deposition and hybrid materials. *Organic Electronics*, 14(7), 1737-1743.
- Kim, H. J. and Lee, J. H., 2014. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 192, 607-627.
- Kim, I. D., Rothschild, A. and Tuller, H. L., 2013. Advances and new directions in gas-sensing devices. *Acta Materialia*, 61(3), 974-1000.
- Kim, J. Y., Lee, J. H., Kim, J. H., Mirzaei, A., Kim, H. W. and Kim, S. S., 2019. Realization of H₂S sensing by Pd-functionalized networked CuO nanowires in self-heating mode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 299, 126965.
- Kim, S. G., Choi, K. H., Eun, J. H., Kim, H. J. and Hwang, C. S., 2000. Effects of additives on properties of MgO thin films by electrostatic spray deposition. *Thin Solid Films*, 377, 694-698.
- Korotcenkov, G. and Cho, B. K., 2009. Thin film SnO₂-based gas sensors: film thickness influence. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 142(1), 321-330.
- Korotcenkov, G. and Cho, B. K., 2017. Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 244, 182-210.
- Korotcenkov, G., 2008. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 61(1-6), 1-39.
- Kosc, I., Hotovy, I., Rehacek, V., Griesseler, R., Predanocy, M., Wilke, M. and Spiess, L., 2013. Sputtered TiO₂ thin films with NiO additives for hydrogen detection. *Applied surface science*, 269, 110-115.
- Krško, O., Plecenik, T., Roch, T., Grančič, B., Satrapinskyy, L., Truchlý, M., ... and Plecenik, A., 2017. Flexible highly sensitive hydrogen gas sensor based on a TiO₂ thin film on polyimide foil. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 240, 1058-1065.
- Laha, P., Mahapatra, S. K., Banerjee, I. and Bhoraskar, V. N., 2021). Irradiation effects of 6 mev-electrons on optical and electrical properties of TiO₂/Al₂O₃ multilayer thin films. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 176(3-4), 211-221.
- Landau, O., Rothschild, A. and Zussman, E., 2009. Processing-microstructure-properties correlation of ultrasensitive gas sensors produced by electrospinning. *Chemistry of Materials*, 21(1), 9-11.
- Lee, J. H., Eun, J. H., Park, S. Y., Kim, S. G. and Kim, H. J., 2003. Hydration of rf magnetron sputtered MgO thin films for a protective layer in AC plasma display panel. *Thin Solid Films*, 435(1-2), 95-101.

- Lee, J., Lee, Y. H., Choi, J. S., Park, K. S., Chang, K. S. and Yoon, M., 2015. Hydrothermal synthesis of defective TiO₂ nanoparticles for long-wavelength visible light-photocatalytic killing of cancer cells. *RSC advances*, 5(121), 99789-99796.
- Lei, G., Lou, C., Liu, X., Xie, J., Li, Z., Zheng, W. and Zhang, J., 2021. Thin films of tungsten oxide materials for advanced gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 341, 129996.
- Li, J., Hu, W., Wang, K., Gao, B., Li, Y., Wu, S., ... and Fan, H., 2018. Au doping effect on the secondary electron emission performance of MgO films. *Materials*, 11(11), 2104.
- Li, Z., Ding, D., Liu, Q., Ning, C. and Wang, X., 2014. Ni-doped TiO₂ nanotubes for wide-range hydrogen sensing. *Nanoscale research letters*, 9(1), 1-9.
- Li, Z., Haidry, A. A., Wang, T. and Yao, Z. J., 2017. Low-cost fabrication of highly sensitive room temperature hydrogen sensor based on ordered mesoporous Co-doped TiO₂ structure. *Applied Physics Letters*, 111(3), 032104.
- 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.
- Ling, C., Xue, Q., Han, Z., Zhang, Z., Du, Y., Liu, Y. and Yan, Z., 2014. High hydrogen response of Pd/TiO₂/SiO₂/Si multilayers at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 205, 255-260.
- Liu, B., Cai, D., Liu, Y., Wang, D., Wang, L., Wang, Y., ... and Wang, T., 2014. Improved room-temperature hydrogen sensing performance of directly formed Pd/WO₃ nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193, 28-34.
- Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D. and Ning, H., 2012. A survey on gas sensing technology. *Sensors*, 12(7), 9635-9665.
- Liu, X., Pan, K., Wang, L., Dong, C., Xiao, X. and Wang, Y., 2015. Butane detection: W-doped TiO₂ nanoparticles for a butane gas sensor with high sensitivity and fast response/recovery. *RSC advances*, 5(117), 96539-96546.
- Lo, H. H., Gopal, N. O. and Ke, S. C., 2009. Origin of photoactivity of oxygen-deficient TiO₂ under visible light. *Applied Physics Letters*, 95(8), 083126.
- Lontio Fomekong, R. and Saruhan, B., 2019. Synthesis of Co³⁺ doped TiO₂ by co-precipitation route and its gas sensing properties. *Frontiers in Materials*, 252.
- Lu, F., Liu, Y., Dong, M. and Wang, X., 2000. Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H₂ and CH₄. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 66(1-3), 225-227.
- Luo, Y. and Zhang, C., 2018. Pt-activated TiO₂-MoS₂ nanocomposites for H₂ detection at low temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 747, 550-557.
- Lyson-Sypien, B., Czapla, A., Lubecka, M., Gwizdz, P., Schneider, K., Zakrzewska, K., ... and Radecka, M., 2012. Nanopowders of chromium doped TiO₂ for gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 175, 163-172.
- Lyson-Sypien, B., Czapla, A., Lubecka, M., Kusior, E., Zakrzewska, K., Radecka, M., ... and Kleebe, H. J., 2013. Gas sensing properties of TiO₂-SnO₂ nanomaterials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 187, 445-454.
- Mahajan, S. and Jagtap, S., 2020. Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: A review. *Applied materials today*, 18, 100483.

- Maruyama, T. and Arai, S., 1993. The electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by chemical vapor deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 30(3), 257-262.
- Maziarz, W., 2019. TiO₂/SnO₂ and TiO₂/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors. *Applied Surface Science*, 480, 361-370.
- Mezher, S. J., Dawood, M. O., Abdulmunem, O. M. and Mejbek, M. K., 2020. Copper doped nickel oxide gas sensor. *Vacuum*, 172, 109074.
- Miekisch, W., Schubert, J. K. and Noeldge-Schomburg, G. F., 2004. Diagnostic potential of breath analysis—focus on volatile organic compounds. *Clinica Chimica Acta*, 347(1-2), 25-39.
- Miller, D. R., Akbar, S. A. and Morris, P. A., 2014. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: a review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 250-272.
- Mirzaei, A., Leonardi, S. G. and Neri, G., 2016. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. *Ceramics international*, 42(14), 15119-15141.
- Mohammad-Yousefi, S., Rahbarpour, S. and Ghafoorifard, H., 2019. Describing the effect of Ag/Au modification on operating temperature and gas sensing properties of thick film SnO₂ gas sensors by gas diffusion theory. *Materials Chemistry and Physics*, 227, 148-156.
- Mokoena, T. P., Swart, H. C. and Motaung, D. E., 2019). A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: Future perspectives. *Journal of Alloys and Compounds*, 805, 267-294.
- Monamary, A., Vijayalakshmi, K. and Renitta, A., 2018. Influence of post-deposition annealing and the ITO underlayer on the properties of hybrid TiO₂/ITO nanocomposite for enhanced hydrogen sensing at room temperature. *Ceramics International*, 44(1), 993-1001.
- Nagamuthu, S. and Ryu, K. S., 2019. Synthesis of Ag/NiO honeycomb structured nanoarrays as the electrode material for high performance asymmetric supercapacitor devices. *Scientific reports*, 9(1), 1-11.
- Nair, P. B., Justinictor, V. B., Daniel, G. P., Joy, K., Ramakrishnan, V. and Thomas, P. V., 2011. Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 257(24), 10869-10875.
- Nakate, U. T., Patil, P., Na, S. I., Yu, Y. T., Suh, E. K. and Hahn, Y. B., 2021. Fabrication and enhanced carbon monoxide gas sensing performance of p-CuO/n-TiO₂ heterojunction device. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 612, 125962.
- Nam, K. H. and Han, J. G., 2003. Microstructure and optical properties of MgO films synthesized by closed-field unbalanced magnetron sputtering with additional electron emission. *Surface and Coatings Technology*, 171(1-3), 51-58.
- Nasiri, N. and Clarke, C., 2019a. Nanostructured chemiresistive gas sensors for medical applications. *Sensors*, 19(3), 462.
- Nasiri, N. and Clarke, C., 2019b. Nanostructured gas sensors for medical and health applications: Low to high dimensional materials. *Biosensors*, 9(1), 43.

- Nezar, S., Saoula, N., Sali, S., Faiz, M., Mekki, M., Laoufi, N. A. and Tabet, N., 2017. Properties of TiO₂ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates. *Applied Surface Science*, 395, 172-179.
- Nikolic, M. V., Milovanovic, V., Vasiljevic, Z. Z. and Stamenkovic, Z., 2020. Semiconductor gas sensors: Materials, technology, design, and application. *Sensors*, 20(22), 6694.
- Nisatharaju, S., Ayyappa, R. and Balamurugan, D., 2014. Structural, morphological and optical characterization of spray deposited MgO thin films. *Asian Journal of Applied Sciences*, 7, 780-785.
- Nowak, P., Maziarz, W., Rydosz, A., Kowalski, K., Ziabka, M. and Zakrzewska, K., 2020. SnO₂/TiO₂ thin film nn heterostructures of improved sensitivity to NO₂. *Sensors*, 20(23), 6830.
- Oh, S., Park, Y. S., Ko, P. J. and Kim, N. H., 2018. Effects of rapid thermal treatment on characteristics of magnetron-sputtered NiO thin films for supercapacitor applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(9), 6213-6219.
- Pathakoti, K., Manubolu, M. and Hwang, H. M., 2018. Nanotechnology applications for environmental industry. In *Handbook of nanomaterials for industrial applications*, Elsevier, 894-907 p, Amsterdam, Netherlands.
- Patil, S. and Puri, V., 2011. Oxidation temperature dependent properties of MgO thin film on alumina. *Applied surface science*, 258(4), 1535-1540.
- Patil, S. L., Chougule, M. A., Sen, S. and Patil, V. B., 2012. Measurements on room temperature gas sensing properties of CSA doped polyaniline–ZnO nanocomposites. *Measurement*, 45(3), 243-249.
- Pauling, L., Robinson, A. B., Teranishi, R. and Cary, P., 1971. Quantitative analysis of urine vapor and breath by gas-liquid partition chromatography. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 68(10), 2374-2376.
- Peng, X., Wang, Z., Huang, P., Chen, X., Fu, X. and Dai, W., 2016. Comparative study of two different TiO₂ film sensors on response to H₂ under UV light and room temperature. *Sensors*, 16(8), 1249.
- Phillips, M., Herrera, J., Krishnan, S., Zain, M., Greenberg, J. and Cataneo, R. N., 1999. Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 729(1-2), 75-88.
- Pinna, N., Neri, G., Antonietti, M. and Niederberger, M., 2004. Nonaqueous synthesis of nanocrystalline semiconducting metal oxides for gas sensing. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(33), 4345-4349.
- Pjević, D., Obradović, M., Marinković, T., Grce, A., Milosavljević, M., Grieseler, R., ... and Schaaf, P., 2015. Properties of sputtered TiO₂ thin films as a function of deposition and annealing parameters. *Physica B: Condensed Matter*, 463, 20-25.
- Ponmudi, S., Sivakumar, R., Sanjeeviraja, C., Gopalakrishnan, C. and Jeyadheepan, K., 2019. Tuning the morphology of Cr₂O₃: CuO (50: 50) thin films by RF magnetron sputtering for room temperature sensing application. *Applied Surface Science*, 466, 703-714.
- Poonguzhali, R. V., Kumar, E. R., Pushpagiri, T., Steephen, A., Arunadevi, N. and Baskoutas, S., 2021. Lemon juice (natural fuel) assisted synthesis of MgO nanorods for LPG gas sensor applications. *Solid State Communications*, 325, 114161.
- Potlog, T., Ghimpu, L., Suman, V., Pantazi, A. and Enachescu, M., 2019. Influence of RF sputtering power and thickness on structural and optical properties of NiO thin films. *Materials Research Express*, 6(9), 096440.

- Powell, C. F., Oxley, J. H., Blocher Jr, J. M., and Klerer, J., 1966. Vapor deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 113(10), 266C.
- Predanocy, M., Hotový, I. and Čaplovičová, M., 2017. Structural, optical and electrical properties of sputtered NiO thin films for gas detection. *Applied Surface Science*, 395, 208-213.
- Rana, S. V. and Malik, A., 2014. Hydrogen breath tests in gastrointestinal diseases. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 29(4), 398-405.
- Ravikumar, P., Kisan, B. and Perumal, A., 2015. Enhanced room temperature ferromagnetism in antiferromagnetic NiO nanoparticles. *Aip Advances*, 5(8), 087116.
- Rebholz, J., Dee, C., Weimar, U. and Barsan, N., 2015. A self-doping surface effect and its influence on the sensor performance of undoped SnO₂ based gas sensors. *Procedia Engineering*, 120, 83-87.
- Ren, S. and Liu, W., 2016. One-step photochemical deposition of PdAu alloyed nanoparticles on TiO₂ nanowires for ultra-sensitive H₂ detection. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(6), 2236-2245.
- Rezaie, A., Buresi, M., Lembo, A., Lin, H., McCallum, R., Rao, S., ... and Pimentel, M., 2017. Hydrogen and methane-based breath testing in gastrointestinal disorders: the North American Consensus. *The American journal of gastroenterology*, 112(5), 775.
- Rideout, V. L., 1978. A review of the theory, technology and applications of metal-semiconductor rectifiers. *Thin Solid Films*, 48(3), 261-291.
- Righettoni, M., Amann, A. and Pratsinis, S. E., 2015. Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemo-resistive gas sensors. *Materials Today*, 18(3), 163-171.
- Rydosz, A., Czapla, A., Maziarz, W., Zakrzewska, K. and Brudnik, A., 2018. CuO and CuO/TiO₂-y thin-film gas sensors of H₂ and NO₂. *XV International Scientific Conference on Optoelectronic and Electronic Sensors (COE)*, 1-4 p, Warsaw, Poland.
- Sahner, K. and Tuller, H. L., 2010. Novel deposition techniques for metal oxide: Prospects for gas sensing. *Journal of electroceramics*, 24(3), 177-199.
- Salunkhe, P., AV, M. A. and Kekuda, D., 2020. Investigation on tailoring physical properties of Nickel Oxide thin films grown by dc magnetron sputtering. *Materials Research Express*, 7(1), 016427.
- Saruhan, B., Lontio Fomekong, R. and Nahirniak, S., 2021. Influences of semiconductor metal oxide properties on gas sensing characteristics. *Frontiers in Sensors*, 2, 657931.
- 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.
- Sennik, E., Kilinc, N. and Ozturk, Z. Z., 2014). Electrical and VOC sensing properties of anatase and rutile TiO₂ nanotubes. *Journal of alloys and compounds*, 616, 89-96.
- Shahidi, S., Moazzenchi, B. and Ghoranneviss, M., 2015. A review-application of physical vapor deposition (PVD) and related methods in the textile industry. *The European Physical Journal Applied Physics*, 71(3), 31302.
- Shankar, P. and Rayappan, J. B. B., 2015. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review. *Science Letters Journal*, 4(4), 126.
- Shao, F., Hoffmann, M. W., Prades, J. D., Zamani, R., Arbiol, J., Morante, J. R., ... and Hernandez-Ramirez, F., 2013. Heterostructured p-CuO (nanoparticle)/n-SnO₂

- (nanowire) devices for selective H₂S detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181, 130-135.
- Shaver, P. J., 1967. Activated tungsten oxide gas detectors. *Applied Physics Letters*, 11(8), 255-257.
- Šícha, J., Musil, J., Meissner, M. and Čerstvý, R., 2008. Nanostructure of photocatalytic TiO₂ films sputtered at temperatures below 200 °C. *Applied Surface Science*, 254(13), 3793-3800.
- Sola Martinez, R. A., Pastor Hernandez, J. M., Yanes Torrado, O., Canovas Diaz, M., de Diego Puente, T. and Vinaixa Crevillent, M., 2021. Exhaled volatile organic compounds analysis in clinical pediatrics: a systematic review. *Pediatric Research*, 89(6), 1352-1363.
- Sowmya, B., John, A. and Panda, P. K., 2021. A review on metal-oxide based pn and nn heterostructured nano-materials for gas sensing applications. *Sensors International*, 2, 100085.
- Steinebach, H., Kannan, S., Rieth, L. and Solzbacher, F., 2010. H₂ gas sensor performance of NiO at high temperatures in gas mixtures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 151(1), 162-168.
- Suh, J. M., Shim, Y. S., Kwon, K. C., Jeon, J. M., Lee, T. H., Shokouhimehr, M. and Jang, H. W., 2019. Pd-and Au-decorated MoS₂ gas sensors for enhanced selectivity. *Electronic Materials Letters*, 15(3), 368-376.
- Sun, Y. F., Liu, S. B., Meng, F. L., Liu, J. Y., Jin, Z., Kong, L. T. and Liu, J. H., 2012. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. *Sensors*, 12(3), 2610-2631.
- Şenaslan, F., Çelik, A. and Taşdemir, M., 2022. Production of high-transparent MgO films by radio-frequency sputtering method. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 12(1), 320-326.
- Şenaslan, F., Taşdemir, M. and Çelik, A., 2021. Effect of working pressure and post-annealing on structural, optical and electrical properties of p-type NiO thin films produced by RF magnetron sputtering technique. *Applied Physics A*, 127(10), 1-9.
- Şennik, E., Alev, O. and Öztürk, Z. Z., 2016. The effect of Pd on the H₂ and VOC sensing properties of TiO₂ nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 229, 692-700.
- Şennik, E., Colak, Z., Kılınç, N. and Öztürk, Z. Z., 2010. Synthesis of highly-ordered TiO₂ nanotubes for a hydrogen sensor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9), 4420-4427.
- Taguchi, N., 1971. U.S. Patent No. 3,631,436. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Taleatu, B. A., Omotoso, E., Lal, C., Makinde, W. O., Ogundele, K. T., Ajenifuja, E., ... and Mola, G. T., 2014. XPS and some surface characterizations of electrodeposited MgO nanostructure. *Surface and Interface Analysis*, 46(6), 372-377.
- Tamboli, S. H., Jatrakar, A., Yadav, J. B., Puri, V., Puri, R. K. and Cho, H. H., 2014. Ageing and vapor chopping effect on the properties of MgO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 588, 321-326.
- Tan, W., Tan, J., Fan, L., Yu, Z., Qian, J. and Huang, X., 2018. Fe₂O₃-loaded NiO nanosheets for fast response/recovery and high response gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 256, 282-293.

- Tao, Y., Cao, X., Peng, Y. and Liu, Y., 2010. A novel cataluminescence gas sensor based on MgO thin film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 148(1), 292-297.
- Todan, L., Dascalescu, T., Preda, S., Andronesco, C., Munteanu, C., Culita, D. C., ... and Zaharescu, M., 2014. Porous nanosized oxide powders in the MgO-TiO₂ binary system obtained by sol-gel method. *Ceramics International*, 40(10), 15693-15701.
- Tomaszewski, H., Poelman, H., Depla, D., Poelman, D., De Gryse, R., Fiermans, L., ... and Marin, G. B., 2002. TiO₂ films prepared by DC magnetron sputtering from ceramic targets. *Vacuum*, 68(1), 31-38.
- Tong, X., Shen, W. and Chen, X., 2019. Enhanced H₂S sensing performance of cobalt doped free-standing TiO₂ nanotube array film and theoretical simulation based on density functional theory. *Applied Surface Science*, 469, 414-422.
- Tsai, S. Y., Hon, M. H. and Lu, Y. M., 2011. Fabrication of transparent p-NiO/n-ZnO heterojunction devices for ultraviolet photodetectors. *Solid-State Electronics*, 63(1), 37-41.
- Turgut, E., Çoban, Ö., Sarıtaş, S., Tüzemen, S., Yıldırım, M. and Gür, E., 2018. Oxygen partial pressure effects on the RF sputtered p-type NiO hydrogen gas sensors. *Applied Surface Science*, 435, 880-885.
- Turner, C., Španěl, P. and Smith, D., 2006. A longitudinal study of ammonia, acetone and propanol in the exhaled breath of 30 subjects using selected ion flow tube mass spectrometry, SIFT-MS. *Physiological Measurement*, 27(4), 321.
- Ukoba, K. O., Eloka-Eboka, A. C. and Inambao, F. L., 2018. Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 2900-2915.
- Usha, K. S., Sivakumar, R., Sanjeeviraja, C., Sathe, V., Ganesan, V. and Wang, T. Y., 2016. Improved electrochromic performance of a radio frequency magnetron sputtered NiO thin film with high optical switching speed. *RSC Advances*, 6(83), 79668-79680.
- Vajhadin, F., Mazloum-Ardakani, M. and Amini, A., 2021. Metal oxide-based gas sensors for the detection of exhaled breath markers. *Medical Devices & Sensors*, 4(1), e10161.
- Varghese, B., Reddy, M. V., Yanwu, Z., Lit, C. S., Hoong, T. C., Subba Rao, G. V., ... and Sow, C. H., 2008. Fabrication of NiO nanowall electrodes for high performance lithium ion battery. *Chemistry of Materials*, 20(10), 3360-3367.
- Vasilescu, A., Hrinczenko, B., Swain, G. M. and Petcu, S. F., 2021. Exhaled breath biomarker sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 182, 113193.
- Vijayalakshmi, K., Karthick, K., Raj, P. D. and Sridharan, M., 2014. Influence of thickness of MgO overlayer on the properties of ZnO thin films prepared on c-plane sapphire for H₂ sensing. *Ceramics International*, 40(1), 827-833.
- Vishinkin, R. and Haick, H., 2015. Nanoscale sensor technologies for disease detection via volatolomics. *Small*, 11(46), 6142-6164.
- Visweswaran, S., Venkatachalapathy, R., Haris, M. and Murugesan, R., 2020. Characterization of MgO thin film prepared by spray pyrolysis technique using perfume atomizer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(17), 14838-14850.
- Walker, J. M., Akbar, S. A. and Morris, P. A., 2019. Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nano-heterostructures: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 286, 624-640.

- Wang, C., Dong, R., Wang, X., Lian, A., Chi, C., Ke, C., ... and Li, E., 2014. Exhaled volatile organic compounds as lung cancer biomarkers during one-lung ventilation. *Scientific reports*, 4(1), 1-8.
- Wang, C., Xu, J., Yang, B., Xia, F., Zhu, Y. and Xiao, J., 2018. Effect of MgO doping on the BiVO₄ sensing electrode performance for YSZ-based potentiometric ammonia sensor. *Solid-State Electronics*, 147, 19-25.
- 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.
- Wang, D., Yang, J., Bao, L., Cheng, Y., Tian, L., Ma, Q., ... and Wang, X., 2021. Pd nanocrystal sensitization two-dimension porous TiO₂ for instantaneous and high efficient H₂ detection. *Journal of Colloid and Interface Science*, 597, 29-38.
- Wang, P., Dong, T., Jia, C. and Yang, P., 2019. Ultrasensitive acetone-gas sensor based ZnO flowers functionalized by Au nanoparticle loading on certain facet. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 288, 1-11.
- Wang, Q., Kou, X., Liu, C., Zhao, L., Lin, T., Liu, F., ... and Lu, G., 2018. Hydrothermal synthesis of hierarchical CoO/SnO₂ nanostructures for ethanol gas sensor. *Journal of colloid and interface science*, 513, 760-766.
- Wang, Y. H., Rahman, K. H., Wu, C. C. and Chen, K. C., 2020. A review on the pathways of the improved structural characteristics and photocatalytic performance of titanium dioxide (TiO₂) thin films fabricated by the magnetron-sputtering technique. *Catalysts*, 10(6), 598.
- Wang, Y., Qu, F., Liu, J., Wang, Y., Zhou, J. and Ruan, S., 2015. Enhanced H₂S sensing characteristics of CuO-NiO core-shell microspheres sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 209, 515-523.
- Wang, Y., Zhou, Y., Meng, C., Gao, Z., Cao, X., Li, X., ... and Liu, L., 2016. A high-response ethanol gas sensor based on one-dimensional TiO₂/V₂O₅ branched nanoheterostructures. *Nanotechnology*, 27(42), 425503.
- Wang, Z., Li, Z., Sun, J., Zhang, H., Wang, W., Zheng, W. and Wang, C., 2010. Improved hydrogen monitoring properties based on p-NiO/n-SnO₂ heterojunction composite nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(13), 6100-6105.
- Wu, S., Chen, H., Du, X. and Liu, Z., 2016. Effect of deposition power and pressure on rate deposition and resistivity of titanium thin films grown by DC magnetron sputtering. *Spectroscopy Letters*, 49(8), 514-519.
- Xiao, X., Zhou, X., Ma, J., Zhu, Y., Cheng, X., Luo, W. and Deng, Y., 2019. Rational synthesis and gas sensing performance of ordered mesoporous semiconducting WO₃/NiO composites. *ACS applied materials and interfaces*, 11(29), 26268-26276.
- Xuping, Z., Haokang, Z., Qing, L. and Hongli, L., 2000. An all-solid-state inorganic electrochromic display of WO₃ and NiO films with LiNbO₃ ion conductor. *IEEE Electron Device Letters*, 21(5), 215-217.
- Yamazoe, N., Sakai, G. and Shimanoe, K., 2003. Oxide semiconductor gas sensors. *Catalysis Surveys from Asia*, 7(1), 63-75.
- Yang, J. L., Lai, Y. S. and Chen, J. S., 2005. Effect of heat treatment on the properties of non-stoichiometric p-type nickel oxide films deposited by reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 488(1-2), 242-246.
- Yang, S., Lei, G., Xu, H., Lan, Z., Wang, Z. and Gu, H., 2021. Metal oxide based heterojunctions for gas sensors: A review. *Nanomaterials*, 11(4), 1026.

- Ye, M., Liu, H. Y., Lin, C. and Lin, Z., 2013. Hierarchical Rutile TiO₂ Flower Cluster-Based High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells via Direct Hydrothermal Growth on Conducting Substrates. *Small*, 9(2), 312-321.
- Yin, X. T., Zhou, W. D., Li, J., Lv, P., Wang, Q., Wang, D., ... and Țălu, Ș., 2019. Tin dioxide nanoparticles with high sensitivity and selectivity for gas sensors at sub-ppm level of hydrogen gas detection. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(15), 14687-14694.
- Zappa, D., Galstyan, V., Kaur, N., Arachchige, H. M. M., Sisman, O. and Comini, E., 2018. "Metal oxide-based heterostructures for gas sensors"-A review. *Analytica Chimica Acta*, 1039, 1-23.
- Zhang, B., Fu, W., Meng, X., Ruan, A., Su, P. and Yang, H., 2018. Synthesis of actinomorphic flower-like SnO₂ nanorods decorated with CuO nanoparticles and their improved isopropanol sensing properties. *Applied Surface Science*, 456, 586-593.
- Zhang, L., Khan, K., Zou, J., Zhang, H. and Li, Y., 2019. Recent advances in emerging 2D material-based gas sensors: potential in disease diagnosis. *Advanced Materials Interfaces*, 6(22), 1901329.
- Zhang, S., Yang, M., Liang, K., Turak, A., Zhang, B., Meng, D., ... and Yang, M., 2019. An acetone gas sensor based on nanosized Pt-loaded Fe₂O₃ nanocubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 290, 59-67.
- Zhang, Y., Shen, Y., Xie, X., Du, W., Kang, L., Wang, Y., ... and Wang, B., 2020. One-step synthesis of the reduced graphene oxide@ NiO composites for supercapacitor electrodes by electrode-assisted plasma electrolysis. *Materials and Design*, 196, 109111.
- Zhang, Y., Wang, S., Chen, L., Fang, Y., Shen, H. and Du, Z., 2017. Solution-processed quantum dot light-emitting diodes based on NiO nanocrystals hole injection layer. *Organic Electronics*, 44, 189-197.
- Zhao, T., Qiu, P., Fan, Y., Yang, J., Jiang, W., Wang, L., ... and Luo, W., 2019. Hierarchical branched mesoporous TiO₂-SnO₂ nanocomposites with well-defined n-n heterojunctions for highly efficient ethanol sensing. *Advanced Science*, 6(24), 1902008.
- Zhu, L., Zeng, W., Yang, J. and Li, Y., 2018. Fabrication of hierarchical hollow NiO/ZnO microspheres for ethanol sensing property. *Materials Letters*, 230, 297-299.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Fatih ŞENASLAN
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Sivas Lisesi
Lisans:	Süleyman demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Yüksek lisans:	Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Doktora:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
—	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1. Effect of working pressure and post-annealing on structural, optical and electrical properties of p-type NiO thin films produced by RF magnetron sputtering technique, Applied Physics A 2. Production of high-transparent MgO films by radio-frequency sputtering method, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi	