KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO-OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORGANİK BUHARLARIN TESPİTİNE YÖNELİK GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI ELEKTRİKSEL BUHAR SENSÖRÜ

OLGAY YILMAZ

KOCAELİ 2013

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO-OPTİK SİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORGANİK BUHARLARIN TESPİTİNE YÖNELİK GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI ELEKTRİKSEL BUHAR SENSÖRÜ

OLGAY YILMAZ

Doç.Dr. Ersin Kayahan **Danışman, Kocaeli Üniv.**	.....
Prof.Dr. Arif Demir **Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**	.....
Prof.Dr. Kadir mer **Jüri Üyesi, Marmara Üniv.**	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 24.06.2013

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Günümüzde, ülkemizde çıkan yasalarla birlikte iş güvenliği büyük bir önem kazanmıştır. Bu iş güvenliği denetimlerinin yapılabilmesi için yardımcı cihazlara gereksinim duyulmaktadır. Fabrika ve laboratuvar gibi organik buhar salınımı olan kapalı mekanlarda bu organik buharların zararlı düzeye ulaşmadan sınırlanması gerekmektedir. Bu sınırlama düzeyinin bilinmesi için buhar sensörüne ihtiyaç duyulmaktadır. Gözenekli Silisyum teknolojisinin gelişmesiyle hem daha az maliyetli hem de daha seçici buhar sensörü elde edilebileceği öngörülmektedir. Bu yönü ve bir çok kullanım alanı olması sebebiyle gözenekli Silisyum gelecek vadeden teknolojiler arasındadır. Bu tez çalışmasında gelişen bu teknolojinin buhar sensörü özelliği üzerinde duruldu.

Çalışma sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, birlikte çalışmaktan her zaman onur duyduğum tez danışmanım ve hocam Sayın Doç. Dr. Ersin Kayahan'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Marmara üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyeleri Sayın Prof. Dr. Kadir Esmer ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih Dumludağ hocalarıma tüm paylaşımları için teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca Latarum yönetim kurulu üyesi ve Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Arif Demir ile Latarum müdürü Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Elif Kaçar'a, son olarak Kocaeli Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Biyomalzeme Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Özcan Gündoğdu'ya sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmanın tamamı TUBİTAK-111T357 no'lu proje katkısı ile gerçekleştirilmiştir. Katkısından dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Bana maddi ve manevi her türlü desteği veren, zorlandığım noktalarda destekleriyle dik durmamı sağlayan, zaman zaman hedeflerimi hatırlatarak bana içimdeki çalışma azmimi körükleyen aileme ve Ahu Özge Kubal'a bundan sonrada hep yanımda olmaları dileğiyle en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Temmuz – 2013 Olgay Yılmaz

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 3
1.1. Sensörler 3
1.1.1. Buhar Sensörü 4
1.2. Yarıiletkenler 5
1.2.1. Silisyum 9
1.2.1.1. Silisyumun Kimyasal Özellikleri 9
1.2.1.2. Silisyumun Mekanik ve Isıl Özellikleri 10
1.2.1.3. Silisyumun Elektriksel Özellikleri 11
1.3. Gözenekli Silisyum 12
1.3.1. Gözenekli Silisyumun Tarihi 13
1.3.2. Üretim Yöntemleri 14
1.3.2.1. Anodizasyon 14
1.3.2.2. Leke Aşındırma Yöntemi 17
1.3.3. Gözenekli Silisyum Formasyonu 17
1.3.4. Gözenekli Silisyum Karakterizasyon Yöntemleri 18
1.3.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 18
1.3.4.2. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) 20
1.4. Isısal Buharlaştırma 21
1.5. Organik Buharlar 22
1.5.1. Metanol 22
1.5.2. n- Hekzan 23
1.5.3. Benzen 24
1.5.4. Aseton 25
1.5.5. Trikloretilen 26
2. MATERYAL VE YÖNTEM 28
2.1. Gözenekli Silisyum Üretim Hücresi Tasarımı 28
2.1.1. Gözenekli Silisyum Üretimi 29
2.2. Isısal Buharlaştırma Yöntemi ile Metalik Elektrot Kaplama 29
2.3. Elektriksel Ölçüm Sistemi 31
2.3.1.Algılama Bölümü 32
2.3.2. Buhar Bölümü 33
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 37
3.1. Üretilen Gözenekli Silisyumların Parametreleri 37
3.2. SEM Görüntüleri 37
3.3. FTIR Grafikleri 39

3.4. Elektriksel Ölçümler (Sensör Ölçümleri)..... 39
3.4.1.Metanol 40
3.4.2. n-Hekzan 43
3.4.3. Aseton 45
3.4.4.Benzen..... 48
3.4.5.Trikloretilen..... 50
3.5. Düşük Konsantrasyon Ölçümü..... 52
3.6.Üretim Sonrası Durulamanın Sensör Duyarlılığına Etkisi..... 53
4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER..... 55
KAYNAKLAR 57
KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER..... 63
ÖZGEÇMİŞ 64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Buhar sensörü akım- zaman grafiği örneği. 5
Şekil 1.2. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerin enerji bant yapıları 6
Şekil 1.3. p-tipi yarıiletken enerji bant diyagramı 8
Şekil 1.4. n-tipi yarıiletken enerji bant diyagramı 8
Şekil 1.5. Gözenekli Silisyumun yapısı 13
Şekil 1.6. Zamana bağlı fotolüminesans grafikleri 15
Şekil 1.7. Anodizasyon hücresi 16
Şekil 1.8. Çift hücreli anodizasyon hücresi 16
Şekil 1.9. Lekelendirme (stain) yöntemi ile gözenekli Silisyum üretim düzeneği. 17
Şekil 1.10. Silisyum HF reaksiyonu bağ yapıları 18
Şekil 1.11. Taramalı elektron mikroskobunun görünümü 20
Şekil 1.12. Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR görünümü 21
Şekil 2.1. Tasarlanan anodizasyon üretim hücresi 28
Şekil 2.2. Tasarlanan anodizasyon (üretim) hücresinin fotoğrafı 28
Şekil 2.3. Gözenekli Silisyum üretim süresinde meydana gelen reaksiyon 29
Şekil 2.4. Edwards auto 500 cihazının görünümü 30
Şekil 2.5. Tasarlanan IDE maskesinin görünümü 30
Şekil 2.6. IDE kaplanmış gözenekli Silisyum 31
Şekil 2.7. Tasarlanan elektriksel ölçüm sisteminin şematik gösterimi 31
Şekil 2.8. Elektriksel ölçüm sistemi elektrik bölümü görünümü 32
Şekil 2.9. Sensör test odasının görünümü 33
Şekil 2.10. Havalandırma kutusunun görünümü 33
Şekil 2.11. Buhar bölümü genel görünümü (Hacimsel çözüm) 35
Şekil 2.12. Düşük konsantrasyonlarda buhar elde etme yöntemi 36
Şekil 3.1. 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü 38
Şekil 3.2. 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü 38
Şekil 3.3. X31 kodlu gözenekli Silisyumunun FTIR grafiği 39
Şekil 3.4. X20 kodlu gözenekli Silisyumun Metanol buharı ile elektriksel ölçümü 40
Şekil 3.5. X23 kodlu gözenekli Silisyumun Metanol buharı ile elektriksel ölçümü 40
Şekil 3.6. X26 kodlu gözenekli Silisyumun Metanol buharı ile elektriksel ölçümü 41
Şekil 3.7. X27 kodlu gözenekli Silisyumun Metanol buharı ile elektriksel ölçümü 41
Şekil 3.8. X28 kodlu gözenekli Silisyumun Metanol buharı ile elektriksel ölçümü 42
Şekil 3.9. X31 kodlu gözenekli Silisyumun Metanol buharı ile elektriksel ölçümü 42
Şekil 3.10. X20 kodlu gözenekli Silisyumun Hekzan buharı ile elektriksel ölçümü 43
Şekil 3.11. X23 kodlu gözenekli Silisyumun Hekzan buharı ile elektriksel

ölçümü 43
Şekil 3.12. X26 kodlu gözenekli Silisyumun Hekzan buharı ile elektriksel ölçümü 44
Şekil 3.13. X28 kodlu gözenekli Silisyumun Hekzan buharı ile elektriksel ölçümü 44
Şekil 3.14. X31 kodlu gözenekli Silisyumun Hekzan buharı ile elektriksel ölçümü 45
Şekil 3.15. X20 kodlu gözenekli Silisyumun Aseton buharı ile elektriksel ölçümü 45
Şekil 3.16. X23 kodlu gözenekli Silisyumun Aseton buharı ile elektriksel ölçümü 46
Şekil 3.17. X26 kodlu gözenekli Silisyumun Aseton buharı ile elektriksel ölçümü 46
Şekil 3.18. X28 kodlu gözenekli Silisyumun Aseton buharı ile elektriksel ölçümü 47
Şekil 3.19. X31 kodlu gözenekli Silisyumun Aseton buharı ile elektriksel ölçümü 47
Şekil 3.20. X20 kodlu gözenekli Silisyumun Benzen buharı ile elektriksel ölçümü 48
Şekil 3.21. X23 kodlu gözenekli Silisyumun Benzen buharı ile elektriksel ölçümü 48
Şekil 3.22. X26 kodlu gözenekli Silisyumun Benzen buharı ile elektriksel ölçümü 49
Şekil 3.23. X28 kodlu gözenekli Silisyumun Benzen buharı ile elektriksel ölçümü 49
Şekil 3.24. X31 kodlu gözenekli Silisyumun Benzen buharı ile elektriksel ölçümü 50
Şekil 3.25. X20 kodlu gözenekli Silisyumun Trikloretilen ile elektriksel ölçümü 50
Şekil 3.26. X23 kodlu gözenekli Silisyumun Trikloetilen ile elektriksel ölçümü 51
Şekil 3.27. X26 kodlu gözenekli Silisyumun Trikloretilen ile elektriksel ölçümü 51
Şekil 3.28. X28 kodlu gözenekli Silisyumun Trikloretilen ile elektriksel ölçümü 52
Şekil 3.29. X31 kodlu gözenekli Silisyumun Trikloretilen ile elektriksel ölçümü 52
Şekil 3.30. Düşük konsantrasyon Metanol buharı elektriksel ölçümü 53
Şekil 3.31. Düşük konsantrasyon Hekzan buharı elektriksel ölçümü 53
Şekil 3.32. Saf su ve Etanolle durulamanın etkisi 54

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Si ve Ge yarıiletkenlerinin bant özellikleri……..9
Tablo 1.2. Mekanik ve ısıl özellikler 10
Tablo 1.3. Elektriksel özellikler 12
Tablo 1.4. Metanolun fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 23
Tablo 1.5. n-Hekzanın fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 24
Tablo 1.6. Benzenin fiziksel ve kimyasal özellikleri 25
Tablo 1.7. Asetonun fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 26
Tablo 1.8. Trikloretilenin fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 27
Tablo 2.1. Ölçülecek organik bileşikli gazların Antonie eşitlik katsayıları 34
Tablo 3.1. Kullanılan gözenekli Silisyumların üretim parametreleri..... 37

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

A, B, C : Antoine eşitliği katsayıları
E : Elektrik alan (V/m)
Eg : Yasak enerji aralığı (eV)
I : Çıkan ışık yoğunluğu (Wm^{-2})
I_o : Giren ışık yoğunluğu (Wm^{-2})
n : Elektron konsantrasyonu (cm^{-3})
p : Boşluk konsantrasyonu (cm^{-3})
P : Kısmi buhar basıncı (torr)
T : Sıcaklık (^oC)
V : Yüklü parçacıkların hızı (m/s)
α : Soğurma katsayısı (m^2mol^{-1})
μ : Mobilite ($m^2/(V \cdot s)$)
μ_e : Elektron mobilitesi ($m^2/(V \cdot s)$)
μ_h : Boşluk mobilitesi ($m^2/(V \cdot s)$)
σ : Öz iletkenlik (Sm^{-1})

Kısaltmalar

FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
HF : Hydroflouric Acid (Hidroflorik Asit)
IDE : İnter Digital Electrode (Metal Elektrot)
LED : Light Emitted Diode (Işık Yayan Diyot)
NPS : Nano Porous Silicon (Nano Gözenekli Silisyum)
ppm : Parts per Million (Milyonda Bir)
ppb : Parts per Billion (Milyarda Bir)
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SOI : Silicon on insulator (Yalıtkan Silisyum)

ORGANİK BUHARLARIN TESPİTİNE YÖNELİK GÖZENEKLİ SİLİSYUM TABANLI ELEKTRİKSEL BUHAR SENSÖRÜ

ÖZET

Kapalı ve açık mekânlardaki hava kalitesinin analizi ve çevresel kontrolü için, kullanımı kolay ve ucuz maliyetli cihazlarla hava kirliliğine yol açan gazların tespiti ve taranması her geçen gün önemini arttırmaktadır. Kimyasal sensörler, analitik kimyanın kullandığı geleneksel aletlerden daha ucuza gaz karışımlarını analiz edebilmektedir. Genellikle, yarıiletken metal-oksit tabanlı buhar sensörleri kullanılmaktadır ve yerel uygulamalar için ticari olarak piyasada bulunmaktadır.

Buhar sensörlerinin büyük bir pazarı olmasına rağmen, sensörlerin özellikle duyarlılıklarını, seçiciliğini ve kararlılıklarını geliştirmek için daha fazla araştırmalar yapılmasına ve yeni nesil teknolojik malzemelere gereksinim duyulmaktadır.
Kimyasal sensörler buhar moleküllerin alıcı yüzeyinde meydana getirdikleri değişikliklerin ölçülebilir sinyallere dönüştürüldüğü aletlerdir. Sensörler, alıcılar tarafından tespit edilen tanımanın sinyale dönüştürülmesinde kullanılan metotlara göre optik veya elektriksel sensörler olarak iki ana gruba ayrılabilir

Bu tez çalışmasında buhar sensörlerinin önemli problemi olan kararsızlık ve zayıf seçicilik problemleri, geniş alan/hacim oranına sahip yüzey aktif gözenekli Silisyum ile çözülmeye çalışılacaktır. Önerilen bu çalışma üç temel aşamada gerçekleştirilecektir:

1-Gözenekli Silisyum üretimi: Anodizasyon zamanı ve durulama parametrelerine bağlı gözenekli Silisyum üretimi yapılıp, en uygun ve en etkili gözenekli yüzey üretim parametreleri araştırılacaktır.

2-Gözenekli Silisyum yüzeyinin elektrot kaplanması: Isıl buharlaştırma yöntemi ile gözenekli yüzeye Alüminyum elektrot kaplanacaktır.

3- İnsan sağlığına zararlı organik bileşikli buharların (Benzen, Aseton, Metanol, Trikloretilen, Hekzan) modifiye edilmiş gözenekli Silisyum yüzeyine ad/absorblanması ile gözenekli Silisyumun elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin tespiti yapılacaktır.

Anahtar Kelimeler : Anodizasyon zamanı, Gözenekli Silisyum, Organik buharlar.

SENSING ORGANIC VAPORS USING ELECTRICAL VAPOR SENSORS BASED ON POROUS SILICON

ABSTRACT

The measurement and identification of major air polluting vapors and their environmental control in a cheap and easy manner in open and closed spaces is gaining more and more importance in recent years. Chemical sensors are able to analyse mixture of gases cheaper than the ones used in analytical chemistry. Semiconducting metal-oxide based gas sensors are commonly used and available commercially. Although, they have a huge market potential, further research is needed in order to increase their stability and gas type selectivity and identification.
Chemical sensors or transformers are the type of devices whose surfaces respond to gas molecules and turning this response into measurable signals. There are two main classes according to the route this signal production takes place and these are optical and electrical.

This thesis is about producing solutions towards traditional problems of selectivity and stability of present gas sensors with NPS based material which has a rather large area/volume ratio. The study will be carried out in three mains stages as follows:

1-) NPS production: Different experimental parameters such as anodisation time and rinsing will be investigated thoroughly with the aim of producing the most efficient and optimum porous surfaces.

2-) Metal electrode coating of NPS surface: The nanoporous silicon surface will be coated with aluminium with thermal evaporation techniques.

3-) Organic vapours harmful to human health such as Benzene, Acetone, Methanol, Trichloroethylene or Hexane as well as various others will be used in order to determine simultaneously the electrical of NPS structures and their repeatability will be examined closely

Keywords : Anodization time, Porous Silicon, Organic vapors.

GİRİŞ

İnsan sağlığının ve çevrenin korunması amacıyla bazı kimyasal maddelerin niceliklerinin algılanması ve sınıflandırılması için kimyasal sensör tasarımlarının yapılması, günümüzde devam etmekte olan ve disiplinler arası çalışma gerektiren önemli bir konudur. Uçucu organik bileşiklere, belirli seviyelerin üzerinde uzun süre maruz kalındığında insan sağlığı açısından zararlı etkileri mevcuttur. Çalışılan ortamda uçucu buharların konsantrasyonu kontrol altında tutulmalı, her zaman konsantrasyon değerleri bilinmeli, konsantrasyon değerleri insan sağlığını tehdit eden seviyelere ulaştığında gerekli ikazlar yapılmalı ve gereken önlemler alınmalıdır [1].

Endüstri sektörünün, petro-kimya, madencilik, kozmetik ve otomotiv gibi üretim alanlarında açığa çıkabilecek zararlı buharların kontrolünde buhar sensörünün kullanımı artmıştır. Savunma ve güvenlik açılarından olduğu kadar, çevre açısından da özellikle hava kalitesinin denetlenmesi de günümüzde giderek önem kazanmaktadır. Bu denetlemelerin yapılabilmesi için en gereksinim duyulan aygıtlar, buhar sensörlerinin tasarlanması ve üretilmesi ile ilgili olan aygıtlardır. Buhar sensörleri, kapalı ortamların hava kalitesinin denetlenmesinin yanında (büyük mağazalar, metro, gemiler , denizaltılar v.b.), özellikle günümüzün en büyük çevre sorunu olan sera etkisinin izlenmesi için son derece önemli olan açık ortamlardaki hava bileşenlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu denetlemelerde özellikle , nem , CO_2, CO, SO_2, O_2 gibi [1] gazların yanı sıra ortama kasıtlı olarak bırakılabilecek bir takım zehirli gazlar da (Cl_2 v.b.) da [2] tespit edilmektedir. Bu işlevleri yerine getirmek için farklı yeni nesil kimyasal buhar sensörlerine gereksinim vardır.

Yarıiletken buhar sensörleri, kompakt, duyarlı, düşük maliyetli ve düşük güç tüketimi özellikleri ile çok ilgi çekmektedirler [3,4]. Yarıiletken sensör mekanizması, yarıiletken yüzeylerin yüzey iletkenliği ve yüzey potansiyeli etkileriyle buhar molekül ve atomlarının etkileşmesiyle oluşmaktadır [5].

Yüzey iletkenliği, serbest elektron konsantrasyonundaki yüzey ve buhardan emilen türler arasındaki yük transferi yüzünden değişmektedir [6]. Bu yüzden yüksek duyarlılık için geniş yüzey alanı/hacim oranı gerekmektedir. Gözenekli Silisyumda geniş yüzey alanı/hacim oranı özelliği ile bu konuda iyi bir örnek oluşturmaktadır [7].

Gözenekli Silisyum, süngerimsi yapısı ve üstün elektro-optik özelliklerinden dolayı kimyasal sensör uygulamalarında yeni nesil algılayıcı malzeme olarak kullanılabilir. Yüksek yüzey alan/hacim oranına sahip olmaları (200-500 m^2/cm^3) ve birçok buhar ve gaz ile güçlü etkileşim içine girmeleri gözenekli silisyumu biyolojik ve kimyasal sensör uygulamalarında ideal malzeme yapar. Ayrıca, gözenekli Silisyum oldukça ucuz, kolay elde edilebilen ve mevcut Silisyum teknolojisi ile çok kolay uyumlu hale getirilebilen bir malzemedir. Gözenekli Silisyumun bir farklı avantajı da, aşındırma işleminden gelen yüzeydeki Si-H bağlarının gözenekli Silisyum yüzeyini gaz moleküllerine karşı oldukça reaktif yapması ve farklı gaz molekülleriyle etkileşebilir olmasıdır [8].

Lüminesans özellikleri, geniş yüzey alanı ve Silisyum bazlı teknolojilere uyumluluk özellikleriyle, gözenekli Silisyum çok çeşitli sensör uygulamalarında kullanılabilmektedir. Örnek olarak , biyokimya [9-11], mikroakışkan akış [12], sıcaklık ve basınç [13], manyetik [14-16], kimyasal yük [17] ve gaz –buhar sensörü uygulamaları verilebilmektedir.

Bu tez çalışmasında gözenekli Silisyumun gaz- buhar sensörü özelliği test edildi. Silisyum tabaka anodizasyon tekniği ile gözenekli Silisyum haline getirildi. Oluşturulan gözenekli Silisyumun SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile yüzey yapısına bakıldı, FTIR (Fourier Dönüşümlü İnfrared Sperktroskopi) ile de yapısı incelendi. Üretilen gözenekli Silisyuma termal buharlaştırma yöntemi ile Alüminyum IDE (İnter Digital Electrode) kaplandı. Kontaklar, alındıktan sonra akım –zaman grafikleri ile buhar sensörü özelliği test edildi. Üretim parametreleri değiştirilerek daha duyarlı ölçümlere sahip sensör oluşturulmaya çalışıldı.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Sensörler

Bir sensör sıklıkla bir sinyale veya bir uyarıcıya tepki veren ve sinyali alan bir aygıt olarak tanımlanmaktadır. Sensörler doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılabilmektedir. Yaşayan organizmalarda bulunan doğal sensörler, elektrokimyasal karaktere sahip sinyaller ile tepki verirler. Yani fiziksel yapıları sinir liflerindeki gibi iyon iletimine dayanır. Yapay sensörler ise bir çeşit giriş fiziksel özelliğe tepki verip elektronik devreler ile uyumlu bir elektrik sinyaline dönüştürürler [18]. Beş duyu organımız doğal sensörlerdir. Alınan bilgiyi sinyale çevirip sinirlerle beyine ulaştırıp görüntüyü, tadı, kokuyu, hissi, duymayı sağlarlar. Yapay sensörlerin birçok çeşidi mevcuttur. Algılayabilme yeteneklerine göre isimlendirilmektedirler. Isı sensörü, sıcaklık sensörü, basınç sensörü, hız sensörü, gaz sensörü vb.

Sensörler ilk olarak savunma alanında kimyasal ve biyolojik harp maddelerinin tespiti ve mayın, patlayıcı gibi maddelerin bulunması için kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde, endüstri, sağlık, tarım, çevre, savunma ve güvenlik gibi çok değişik sektörlerde kullanılmaktadır. Ayrıca güvenlik geçiş kontrolleri, havaalanı, tünel, metro vb. gibi topluma açık yerlerin güvenliği, toplu ulaşım araçlarının güvenliği, uyuşturucu maddelerinin bulunması, yangın, alev veya duman tespiti gibi güvenlik alanları dışında kazazedeler veya kayıp insanların bulunması gibi insani yardım alanlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sensör Parametreleri 5 ana grup altında toplanmaktadır.

Duyarlılık; Duyarlılık/hassasiyet küçük değerleri ayırt edebilme özelliğidir.

Seçicilik; sensörün, diğer uyarıcıların varlığında dahi özellikle istenen bir uyarıcıya tepki verme özelliğidir.

Kararlılık; sensörün farklı ortamlarda tepkilerinin tutarlı olması anlamına gelmektedir.

Geri dönüşlülük; sensörün, ortamın koşullarını algıladıktan sonra üzerinde oluşacak değişimlerin tekrar başlangıç haline gelmesidir.

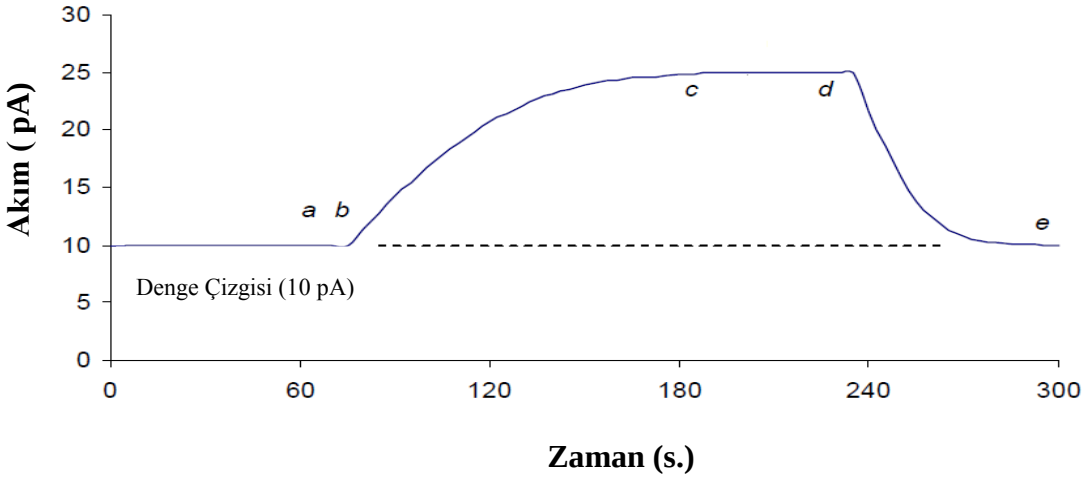
Cevap süresi; sensörün ölçülen ortam koşullarında meydana gelebilecek bir değişimi mümkün olan en kısa sürede algılayıp anlamlandırmasıdır.

Geri dönüşüm süresi; sensörün, ortamın koşullarını algıladıktan sonra üzerinde oluşacak değişimlerin tekrar başlangıç haline gelmesi için gerekli süredir.

Güç; sensörlerin çalıştığı zaman harcadığı enerji miktarıdır. Sensörlerin minimum seviyede enerji harcaması tercih edilir.

1.1.1. Buhar Sensörü

Bir buhar sensörü bir kimyasal buharının bir veya daha fazla karakteristik özelliğini algılayabilen cihazlar olarak tanımlanmaktadır. Buhar sensörü performansını anlatırken birkaç sözcük kullanılmaktadır. Bunlar konsantrasyon seviyesi, tepki, hassasiyet, gürültü sinyali, denge gibi kelimelerdir. Gazların konsantrasyonu genelde ppm (milyonda bir parça) ile belirtilmektedir. Bazen ppb (milyarda bir parça) birimi de kullanılmaktadır. Sensör'ün ortam koşullarındayken verdiği sinyallerinin sabitlendiği duruma denge durumu denmektedir. Sensör denge durumundayken algılanması istenen buharın ortama salınmasından sonra sensör'ün organik buhara tepki verdiği ana kadar geçen zaman tepki süresini bize göstermektedir. Aşağıdaki şekilde bir sensör algılamasının akım – zaman grafiği örneği verilmiştir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Buhar sensörü akım- zaman grafiği örneği, (a) organik buhar ortama salındı, (b) sensör tepki vermeye başladı, (c) organik buharlı ortamda dengeye geldi, (d) organik buhar kesildi, (e) sensör tekrar ilk dengesine ulaştı.

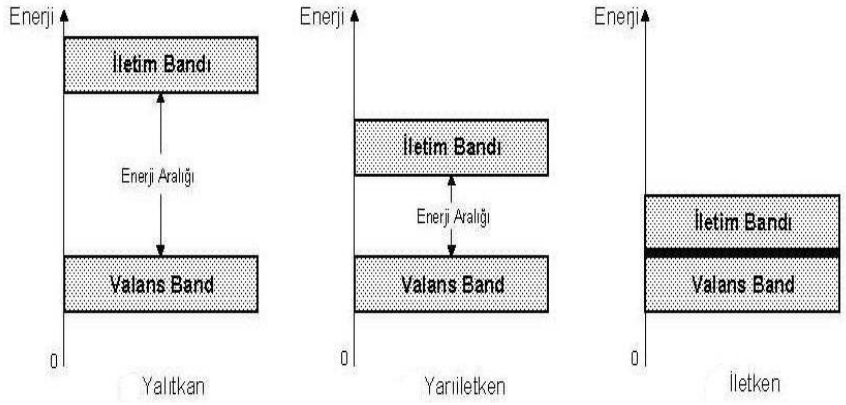
Şekilde görüldüğü üzere a noktasına kadar ortam sadece normal ortam koşullarına alışı denge durumuna ulaşmaktadır. Şekildeki akım-zaman eğrisinin a noktasında ortama belirlenmiş bir oranda organik buhar eklenmektedir. Ama sensör b noktasında tepki vermeye başlamaktadır. Şekildeki a noktasından b noktasına geçen süre ise, tepki süresi olarak adlandırılmaktadır. Algılama işlemin yaptıktan sonra bu sefer organik buhar dolu ortamda akım dengeye gelmektedir. Şekilde d noktasında sensör, organik buhar ortamından tekrar eski normal hava koşullarına döndürülmektedir. Şekilden e noktasında da ilk başta normal şartlarda verdiği akım değerine geri dönmektedir. Buda geri dönüşlülük olarak adlandırılmaktadır.

1.2. Yarıiletkenler

Periyodik cetvelin 3A grubu ile 5A grubu arasında yer alırlar. 4A grubundaki yarıiletkenler tek atomlu yarıiletkenler , 3A ve 5A grubundakiler ise birleşik yarıiletkenlerdir.

Normal halde yalıtkan olarak bulunurlar. Isı, ışık ve manyetik etki altında bırakıldığında veya gerilim uygulandığında bir miktar valans (değerlik) elektronu serbest hale geçer, yani iletkenlik özelliği kazanır. Etkiler ortadan kalktığında elektronlar eski yerlerine döner ve tekrar yalıtkan özellik göstermeye başlar. Yarıiletkenler, katkı maddeleri ile katkılanarak iletkenlikleri arttırılabilir.

Katılarda enerji bantları arasındaki fiziksel işlemler kuantum teorisiyle açıklanabilmektedir. Elektronların dalga fonksiyonu, katının yapısına bağlı olup, atomların yan yana gelmesiyle, üst üste binme ilkesine göre oluşur. Elektronlar için Schrödinger dalga denkleminin periyodik olarak değişen potansiyel altındaki çözümü, elektronların sadece izin verilen bölgelerde bulunabileceğini gösterir. Pauli Dışlama İlkesi'nin bir uygulaması olarak birbirine yeterince yakın olan atomların enerji seviyeleri birbirlerinden yasak enerji aralığı oluşturacak şekilde bölünürler ve elektronların izinli seviyeleri birbirlerinden yasak enerji aralığı oluşacak şekilde ayrılırlar [19]. T= 0 ^{0}K 'de tam dolu olan seviye valans bandı olarak tanımlanır. Bu banttaki elektronlar iletime katılmazlar. Valans bandının üstündeki ilk boş seviyede iletim bandı olarak adlandırılır. Şekil 1.2.'da gösterildiği gibi iletkenlerde yasak enerji bant aralığı yok denecek kadar az iken, yalıtkanlarda oldukça fazla, yarıiletkenlerde ise belli bir enerji seviyesi aralığındadır. Birbirinden yasak enerji bant aralığıyla ayrılan elektronların bulunduğu en düşük ve en yüksek enerji seviyeleri, katının elektronik ve optik özelliklerini belirler [19].



Şekil 1.2. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerin enerji bant yapıları

Bir atomun valans bandında bulunan elektronlarının iletim bandına geçebilmesi için, en az yasak enerji bant aralığının enerji miktarı kadar enerjiyi dışarıdan alması gerekmektedir. Yarıiletkenlerde ısı, ışık, gerilim gibi etkilerle valans bandındaki elektronlar iletim bandına geçerler. İletim bandına geçen elektron geride bir boşluk bırakır. Dışarıdan elektrik veya manyetik alan uygulandığında bu boşluklar pozitif yük gibi davranırlar. Bu boşluklar ve iletim bandına geçen elektronların hareketlerinin toplamı yarıiletkendeki elektrik akımını göstermektedir.

Yarıiletkenler; organik, inorganik, katkısız (saf) ve katkılı yarıiletkenler olmak üzere 4 gruba ayrılırlar.

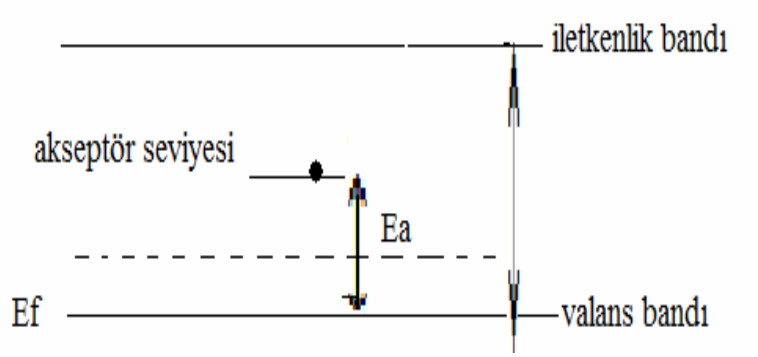
Organik Yarı iletkenler; karbon ve hidrojen atomlarından meydana geldikleri için organik yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Organik yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklıkla üstel bir artış göstermektedir. İletkenlik mekanizmaları yarıiletkenlerinkine benzerdir. En çok bilinen organik yarıiletken antrasen (anthracene) (C6H4: (CH)2:C6H2) dir [20].

İnorganik yarıiletken malzemelere örnek olarak Silisyum (Si), Germanyum (Ge) ve Galyum Arsenik (GaAs) verilebilir. Bunlar aynı zamanda katkısız, katkılı ve bileşik yarıiletkenler sınıfındaki bazı yarıiletkenleri de kapsar. Bu tür malzemelerin başlıcaları, bileşik yarıiletkenler, alaşım yarıiletkenler, oksit yarıiletkenler ve kompleks yarıiletkenler olarak da sınıflandırılır [20].

Katkısız Yarıiletkenlerde mutlak sıfırda yük taşıyıcısı yoktur ve yalıtkandırlar. Sıcaklık ile yük taşıyıcıları oluşur. İletim bandındaki elektronların yoğunluğu ile valans bandındaki boşlukların yoğunluğu birbirine eşittir.

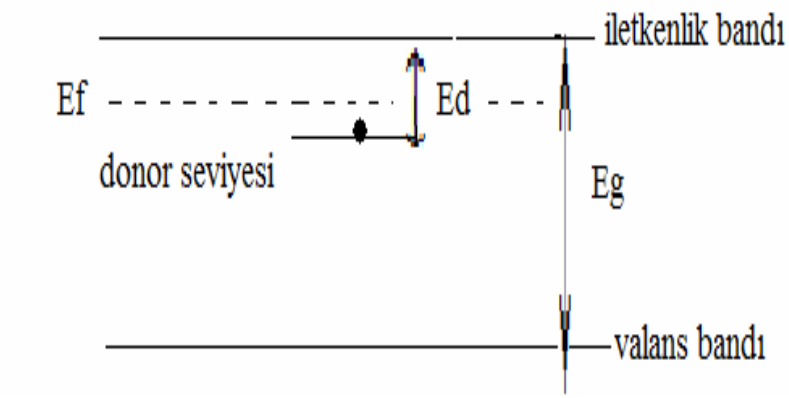
Katkılı yarıiletkenler; iletkenli katılarla sağlanan yarıiletken türüdür. Elektriksel özellikleri katkı atomuna ve atomların konsantrasyonuna bağlıdır.

4A grubu elementlerinden olan silisyum ve germanyuma 3A grubu elementlerinden birisi (B, Al, Ga, In, Tl) katkılanırsa, yapılan kovalent bağlar sonucu 4A grubu elementinin bir elektronu (akseptör) bağ yapamayacaktır. Eğer bir elektron bu boşluğu doldurursa, bu elektron iletkenlik bandında bulunmak için yeterli enerjiye sahip olmadığından iletkenlik bant enerjisinden daha aşağıda bulunur (Şekil 1.3). Bu tür yarıiletkenlere p- tipi yarıiletken denir .



Şekil 1.3. p-tipi yarıiletken enerji bant diyagramı

Silisyum ve Germanyuma 5A grubu elementleri (N, P, As, Sb, Bi) katkılanırsa, bu atomların valans bandındaki elektronlardan biri (donor) açıkta kalır. Bu donor elektronu gevşekçe bağlı olduğundan (çok düşük sıcaklıklar haricinde) atomdan ayrılacaktır. Donor elektronunu kaybeden atom pozitif olarak yüklenir. İletkenlik bandına donor elektronunu çıkarmak için gerekli olan enerji , elektronların kovalent bağ yapması için gerekli olan enerjiden çok daha az olacaktır (Şekil 1.4). Eğer donor elektronu küçük bir termal enerji bile kazansa iletkenlik bandına çıkabilir. Bu tip yarıiletkenler n- tipi yarıiletken olarak adlandırılır [21].



Şekil 1.4. n-tipi yarıiletken enerji bant diyagramı

Silisyum ve Germanyum için belli ölçülmüş akseptör ve donor enerji seviyeleri Tablo 1.1' de verilmiştir.

Tablo 1.1. Si ve Ge yarıiletkenlerinin bant özellikleri

	E_g(eV)	E_d(eV)		E_a (eV)			Taşıyıcı kons.
	T = 0 K	P	As	B	Al	ε	300 K(m^{-3})
Si	1,08	0,045	0,049	0,045	0,057	11,7	2×10^{16}
Ge	0,66	0,012	0,013	0,010	0,010	15,8	2×10^{19}

1.2.1. Silisyum

Yeryüzünde en çok bulunan elementlerden biridir. Yerkabuğunun % 25.7 'si bu elementten oluşmaktadır. Doğada siliksat asidi ($mSiO_2.nH_2O$) ve tuzları halinde bulunur. Silisyum oksit doğada kum ve kuartz şeklinde bulunur. Camın ana maddesi kum olarak bilinse de kumda bulunan Silisyum camın asıl hammaddesidir.

Silisyumun keşfi 1824 yılında İsveçli kimyager Jöns Jakob Berzelius tarafından gerçekleştirilmiştir. Daha öncesinde kullanılsa da ne olduğu tam olarak bilinmiyordu.

Kolay işlenmesi ve katkı maddesi ile elektriksel özelliklerinin değiştirilebilmesi, doğada bol bulunduğu için ucuz oluşu Silisyum'un mikro elektronikte çok kullanılmasına neden olmuştur.

1.2.1.1. Silisyumun Kimyasal Özellikleri

Silisyum, periyodik cetvelin 4A grubundadır. Valans bandında 4 elektronu bulunur. Elektron dağılımı aşağıdaki gibi gösterilir :

Si: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$

Silisyum en çok kullanılan ve en çok bilinen yarıiletken elementtir. 3A grubu katkılandığında n-tipi , 5A grubu katkılandığında p- tipi yarıiletken haline gelirler. Oksijen ile kuvvetli bağ oluştururlar. Bu özellikleriyle elektronik başta olmak üzere bir çok alanda kullanılırlar.

1.2.1.2. Silisyumun Mekanik ve Isıl Özellikleri

Silisyumun ısıl ve mekanik özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 1.2. Mekanik ve ısıl özellikler [22]

Atom kütlesi (g/mol)	28,085
Atomik yoğunluk (atom/cm^3)	$5x10^{22}$
Erime noktası (^oC)	1410
Kaynama noktası (^oC)	2355
Elastik uyum (m^2/N)	
S_{11}	$7,68x10^{-12}$
S_{22}	$12,56x10^{-12}$
S_{33}	$-2,14x10^{-12}$
Buhar basıncı (1000^oC) (Pa)	$1,33x10^{-5}$
Yoğunluk (25^oC) (g/cm^3)	2,32
Erime ısısı (kcal/mol)	12,1
Buharlaşma ısısı (kcal/mol)	71
Öz ısı (300^oC) (cal/mol^oC)	4,8
Yanma ısısı Si→SiO_2 (kcal/mol)	203
Isıl iletkenliği (cal/cm.s.^oC)	0,20

Tablo 1.2. Mekanik ve ısıl özellikler (devam)

Kristal yapısı	Elmas
Örgü sabiti (A)	5,43

1.2.1.3. Silisyumun Elektriksel Özellikleri

Mobilite birim elektrik alanda sürüklenme hızı şeklinde tanımlanır.

$$\mu = V / E \tag{1.1}$$

ile ifade edilir.

Bir yarıiletkende iletkenliğe hem elektronlar hemde boşluklar olmak üzere her iki yük taşıyıcısı da katkıda bulunurlar .

$$\sigma = (ne\mu_e + pe\mu_h) \tag{1.2}$$

σ öziletkenliği, n ve p ise sırasıyla elektron ve boşlukların konsantrasyonunu ifade eder.

Örgü bozuklukları ve katkılıma, bir yarıiletkenin elektrik özelliklerini aşırı derecede etkiler. Örneğin Silisyum yarıiletkenine $1/10^5$ oranında Bor katıldığı zaman, saf Silisyumun oda sıcaklığındaki elektrik iletkenliği 10^3 kat artar.

Saf Silisyumda birim hacimde ($1/cm^3$) elektron ve boşluk yoğunlukları birbirine eşittir .

$$n_i = p_i = [\ 1{,}5 \times 10^{33} T^3 \exp(1{,}21/kT)]^{1/2} \tag{1.3}$$

Bu eşitlikte kT eV cinsindendir [23].

Silisyumun bazı elektriksel özellikleri Tablo 1.3' de verilmiştir.

Tablo 1.3. Elektriksel özellikler [22]

Enerji bant aralığı, eV (25°)	1,21
$\frac{dE_g}{dT}$, (eV/K)	$-2{,}4\times10^{-4}$
Mobilite, (cm^2/V.s)	
Elektron	1500
Boşluk	600
İş fonksiyonu, (eV)	4,8
Dielektrik sabiti (K)	11,8
Yabancı atom iyonizasyon enerjisi, (eV)	
Bor	0,045
Arsenik	0,049
Fosfor	0,044

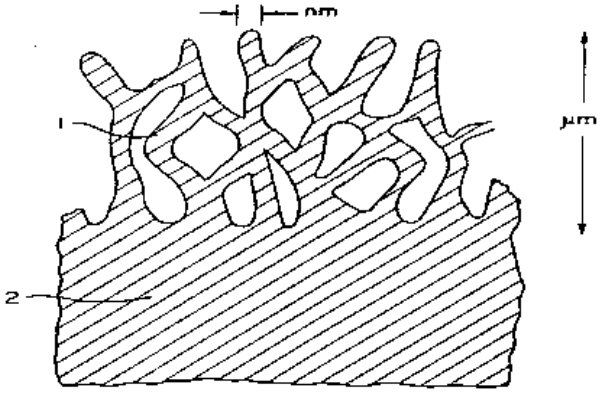
1.3. Gözenekli Silisyum

Belli yöntemlerle, kristal Silisyum yüzeyinde, çok küçük kanal veya gözeneklerin oluşturulduğu yapılar gözenekli Silisyum diye adlandırılmaktadır. Gözeneklerin çapları μm seviyesinde başlayıp derinlere inildikçe nm boyutlarına ulaşmaktadır. Baskın olan gözeneklerin çaplarına göre 3 çeşide ayrılır. Bunlar mikro gözenek (< 2 nm), mezo gözenek (2-50 nm) ve makro gözenek (> 50 nm) olarak

adlandırılmaktadır. Bu gözenekler Silisyum yüzeyinin %90'lık kısmını kaplamaktadır. Bu gözenekler sayesinde yüzey alanı hacim oranı 10'dan yüzlerce m^2/cm^3'lere çıkabilmektedir. Bu özelliği başta fotolüminesans olmak üzere gözenekli Silisyumun birçok özelliğini ortaya çıkarmıştır. Gözeneklere dolan sıvı veya gazlar çeşitli fiziksel özellikleri etkilerler. Bu hassas özelliklerden bir tanesi de, elektriksel iletkenliktir [24]. Gözenekli Silisyum yapılar; yüksek gözeneklilik ile LED, yansıma önleyici kaplama ve lineer olmayan optik gibi, orta derecede gözeneklilik ile mikro işleme , sensörler ve SOI gibi ve düşük gözeneklilik ile de mikro kapasitörler ve pul (wafer) bağlama vb. uygulamalar için büyük potansiyel oluşturmaktadırlar.

1.3.1. Gözenekli Silisyumun Tarihi

Gözenekli Silisyum ilk olarak, 1956 yılında Uhlir tarafından rapor edilmiştir [25]. Uhlir, Silisyumu Hidroflorik Asit (HF) ile parlatırken siyah ,kahverengi, kırmızı renk aldığını fark edip raporlamıştır. Sonrasında daha detaylı çalışmalar, Turner [26] ve Archer [27] tarafından yapılmıştır. Turner ise bu gözenekli yapıyı bir süngere benzetip, 'Hidrojenlerle kaplı ve Silisyum kolonlarla birbirlerine bağlı ve içerisinde boşluklar vardır.' diyerek tanımlamıştır [28]. Şekildeki gibi görselleştirmiştir.



Şekil 1. 5. Gözenekli Silisyumun yapısı; (1) gözenekli Silisyum, (2) Silisyum alttaş

Gözenekli Silisyumun bilinen ilk özelliği yalıtım özelliğiydi. Bu özellik 1980'lerde SOI (silicon-on-insulator) olarak devre teknolojisinde kullanılmaya başlandı [29,30]. Bunun yanında kimyasal algılama mikro yapıları [31] ve yüzey mikro işlemesinde de kullanılmıştır [32]. 1990 yılında Canham tarafından gözenekli Silisyumun görünür

fotolüminesans özelliğini yayınlamasıyla [33], gözenekli Silisyum şimdiki geniş kullanım alanının başlangıcını yapmıştır. Sonrasında Lehmann ile Gösele kuantum ilkesi ile gözenekli Silisyum bant aralığının genişlediğini rapor etmektedir [34]. Şimdiye kadar gözenekli Silisyum; güneş hücreleri [35], foto-diyotlar [36], biyo-malzemeler [37-43], mikro işleme [44-49] ve sensör teknolojileri [50-65] gibi birçok alanda uygulamaya sahiptir.

1.3.2. Üretim Yöntemleri

Üretim yöntemleri; anodizasyon ve leke aşındırma yöntemi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

1.3.2.1. Anodizasyon

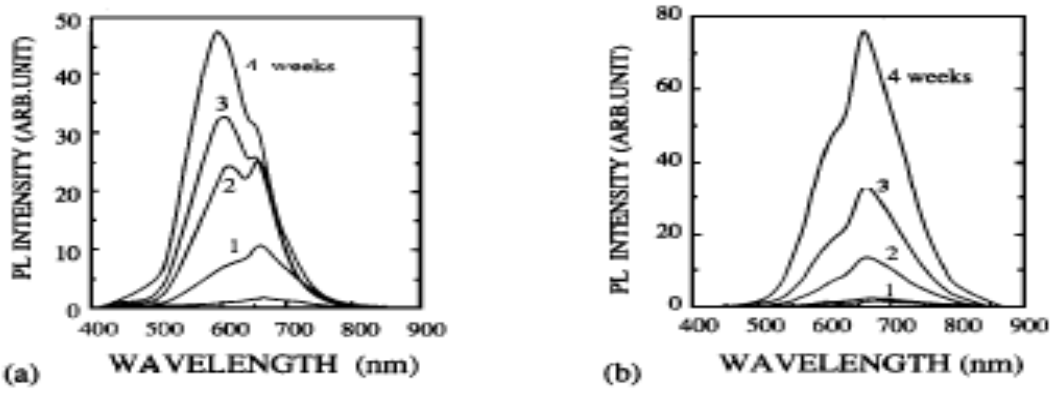
Gözenekli Silisyum üretiminde en çok kullanılan teknik, anodizasyon tekniğidir. Bu teknikte kullanılan çözelti içerisinde HF olduğu için, öncelikle üretim yapılacak hücrenin tamamının HF'ten etkilenmeyen malzemeler olması gerekmektedir. Bu malzemelerin en başında ve en çok kullanılanı ise teflondur. Diğer dayanıklı malzemeler ise polipropilen ve vitondur.

Hem iletkenliği hem de HF'ten etkilenmediği için katot olarak Platin tel kullanılmaktadır. Genelde anot için Silisyumun mat kısmına Alüminyum, Gümüş veya Altın gibi iletken metaller kaplanır. Akım gözeneklilik parametrelerinden biridir. Bu sebeple iletkenlik ne kadar iyi olursa, gözeneklilikte o derece iyi olacaktır. Anodizasyon çözeltisi; HF ile Su (H_2O), Etanol (C_2H_6O) veya Sodyum Nitrit ($NaNO_{2)}$'in belli oranlarda karışımından elde edilir. Bu yardımcı kimyasallardan Etanol yüzey gerilimini azaltarak gözenek oluşumunu daha etkin hale getirdiğinden genelde Etanol tercih edilir [37]. Anodizasyon çözeltisi, hem yardımcı kimyasal çeşidi yönünden hem de karışma oranı yönünden tekniğin parametrelerinden biridir. Anodizasyon işlemi esnasında p-tipi c-Si ile çözelti arasında ileri beslenmiş Schottky diyot, n-tipi c-Si de ise geri beslenmiş Schottky diyot oluşur [66]. Bu sebepten dolayı n-tipi c-Si nin elektro kimyasal aşındırılması esnasında ışık kullanılması zorunlu hale gelmiştir [66]. Silisyumun tipi ve ışıklandırma, bu işlem için bu yönleriyle bir parametre özelliği taşımaktadır. Yüksek anodizasyon akımı ile düşük HF konsantrasyonu elektro-parlatma işlemi için kullanılır [67]. Düşük anodizasyon

akımı ve yüksek HF konsantrasyonunda ise Silisyum yüzeyi aşınır ve düzgün olmayan renkli bir durum alır. Bu durumda gözenekli Silisyum oluşmuş demektir [68].

Akım yoğunluğu ile gözeneklilik artmakta ve aşırı akım yoğunluğunda bu işlem elektro parlatma işlemine dönüşmektedir [69]. Aşırı akım yoğunluğu, gözenekli Silisyum'un c-Si alt taşından ayrılması için de kullanılabilir [66].

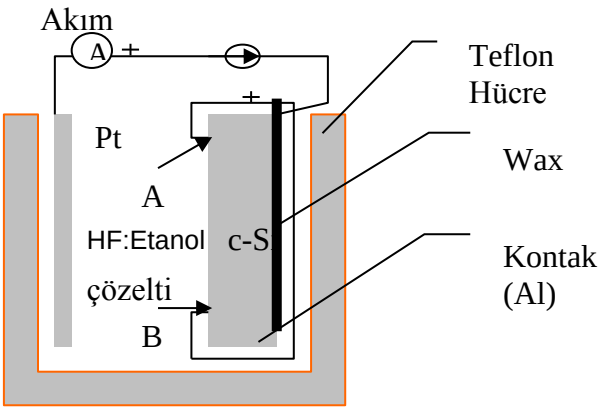
Bu üretim yönteminin diğer parametresi ise durulama işlemidir. Durulama işlemi DI:su ve Etanolle yapılabilmektedir. Su ile durulanan numunelerde erken yaşlanma problemi oluyorken daha stabil elektriksel ölçümler alınmaktadır. 1965 yılında gözenekli Silisyum'un açık havada uzun periyotta yaşlandığı belirlenmiştir [70]. Bununda doğal oksidasyondan kaynaklandığı belirtilmiştir. Doğal oksidasyon; nem, sıcaklık gibi çevre koşullarına bağlıdır [71]. Su ile durulamanın yaşlanmaya etkisi aşağıdaki fotolüminesans grafikleriyle örneklendirilmiştir [71].



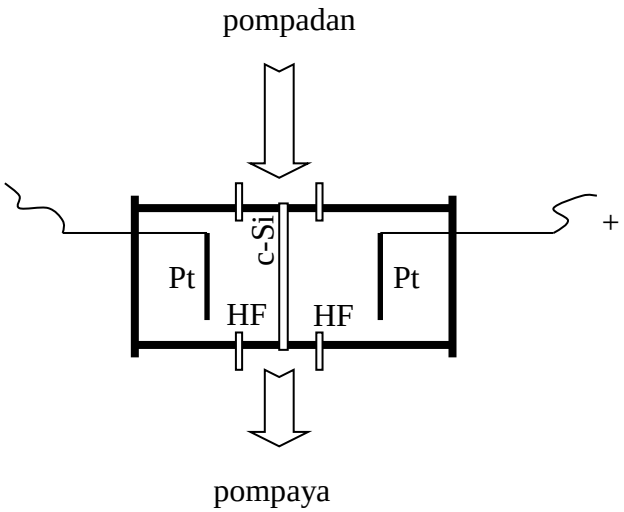
Şekil 1.6. Zamana Bağlı fotolüminesans grafikleri a) Su olmadan durulama, (b) su ile durulama

Üretim hücresi tasarımı için herkes ihtiyacına göre tasarım geliştirebilmektedir. Şekil 2.3'da temel anodizasyon üretim hücrelerinden biri örnek olarak verilmiştir [72]. Genelde tek taraflı hücreler olmakla birlikte, şekil 2.4'de olduğu gibi çift taraflı hücrelerde mevcuttur [37]. Tek taraflı hücrelerde, Silisyumun parlak yüzeyinde gözenekli hale gelmesi istenmeyen kısımlar HF'ten etkilenmeyen bal mumu ile kaplanıp daldırılır. Ama balmumu ne kadar etkilenmese de çözeltide kirlilik oluşturup gözenekli Silisyum performansını etkileyecektir. İki taraflı hücre de

balmumu kullanılmadığından bu sorun çözülmüştür. Fakat ikisinde de ciddi bir homojen aydınlatma sorunu ortaya çıkar. Aydınlatmada bir parametre olduğundan performansı etkileyecektir.



Şekil 1.7. Anodizasyon hücresi



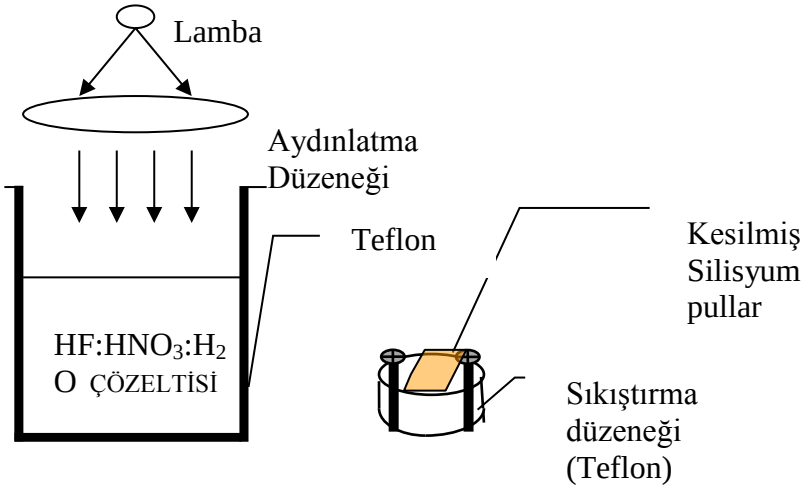
Şekil 1.8. Çift hücreli anodizasyon hücresi

Anodizasyon işlemi esnasında üretim yüzeyi üzerinde baloncuklar (H_2 gazı) meydana gelir [66]. Bu baloncukların gözenekli Silisyum kalınlığında düzensizliğe sebep olduğu görülmüştür [73]. Bu problemi çözmek amacı ile üretim hücresi bir ultrasonik osilatör içine konulabilir.

1.3.2.2. Leke Aşındırma Yöntemi

Bu yöntemde anodizasyondan farklı olarak elektrota ihtiyaç duyulmaz. Sadece aydınlatma ile gözenekli Silisyum elde edilmektedir. Bu sebeple ince bir gözenekli Silisyum yapısı oluşmaktadır.

Bu yöntemde başka bir değişiklikte çözeltinin $HF:HNO_3:H_2O$ olması olarak verilebilir. Bu değişiklere rağmen yapılan çalışmalarda fotolüminesans özelliklerinin aynı olduğu görülmüştür [74-75]. Aynı çözeltinin buhar fazı da bize aynı fotolüminesas özelliklerini vermektedir. Bu da gözenekli Silisyum oluştuğunu göstermektedir [76]. Şekil 2.5'de bir leke aşındırma yöntemi örneği verilmektedir.



Şekil 1.9. Lekelendirme (stain etch) yöntemi ile gözenekli Silisyum üretim düzeneği

1.3.3.Gözenekli Silisyum Formasyonu

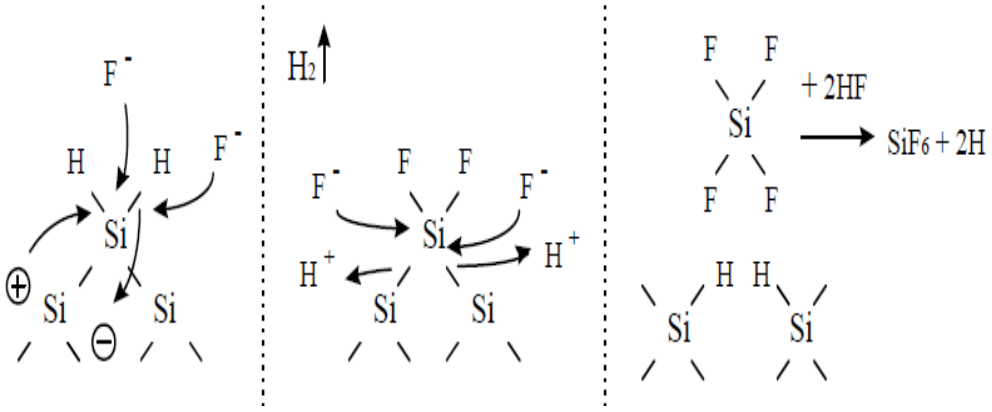
Silisyum, hava veya su ortamında oksit tabaka oluşturmaya eğilimli bir yapıdadır. Çevresel koşullara bağlı olarak oksidasyon hızı artar veya azalır. Oksidasyon sonrası Silisyumun kimyasal formülü aşağıdaki gibi olur.

$$Si + O_2 \longrightarrow SiO_2 \qquad (2.1)$$

SiO_2 elektriksel olarak yalıtkan özelliktedir. Bu yüzden gözenekli Silisyum hazırlamak için, ek bir solüsyon ile oksidayonu çözüp elektrokimyasal oksidasyona hazır hale getirmek gerekmektedir. Silisyum ile Flor arasındaki bağlar, Silisyum ile

Oksijen arasındaki bağlardan daha kuvvetli yapıdadır. Silisyum flor bağ entalpisi, gözenekli Silisyum yapmak için, ana kimyasal reaksiyonu yürütmektedir. Bu kimyasal reaksiyon HF çözeltisi eklenerek sağlanmaktadır.

$$SiO_2 + 6\ HF \longrightarrow (SiF_6)^{-2} + 2\ H^+ + 2\ H_2O \qquad (2.2)$$



Şekil 1.10. Silisyum HF reaksiyonu bağ yapıları

Bu reaksiyon bazı endüstriyel alanlarda kullanılan bir kimyasal reaksiyondur. Normal cam tabakadan buzlu cam tabakası oluşturmada ve mikro elektronikte oksit tabakayı Silisyumdan ayırmak için kullanılmaktadır. Hidroflorik asit, reaksiyondan çıkan Silisyum-Flor iyonunun suda yüksek derecede çözünebilir olmasından dolayı en kullanışlı ek solüsyondur. HF'in başka avantajı da elektrokimyasal korozyon reaksiyonunu durdurmasıdır.

1.3.4. Gözenekli Silisyum Karakterizasyon Yöntemleri

1.3.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için, vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik merceklerle inceltilen elektron demeti ile incelenerek malzemeyi analiz etme imkanı sunmaktadır. Mikroskopta oluşturulan resimler, elektron demetinin malzeme ile etkileşiminden ortaya çıkan ışımalar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulur. Genelde yüzey yapılarını incelemekte kullanılmaktadır. İncelenen yapıların element analizi de yapılabilmektedir. İncelenebilecek örnek çeşitleri oldukça geniş spektrumludur.

Taramalı elektron mikroskobunda vakum sistemi oldukça önemlidir. Basınç elektron tabancasının çalışmasını engellemeyecek kadar düşük olmalıdır. Ayrıca iyi bir vakum yoksa yüzeyde pislikler birikecek ve bu pislikler elektron tabancasının haznesinde birikip performansı etkileyecektir. Çünkü bu tür yüzeyler voltaj ölçümlerinin hassasiyetini azaltmaktadır.

SEM 'de 3 çeşit elektron tabancası kullanılmaktadır. Hairpin tungsten, LaB6, alan emisyonlu elektron tabancaları kullanılmaktadır.

Görüntüyü sağlamada yardımcı olan elektronlar; geri saçılan ve ikincil elektronlardır.

Geri saçılan elektronlar, gelen elektronlar ile incelenen numunedeki atomların çekirdekleri ile arasındaki elastik (enerji transferi olamayan) çarpışmalardan dolayı oluşur (Rutherford saçınımı). Numunedeki atomların atom numarası ne kadar büyük olursa o kadar çok sayıda geri saçılan elektron elde edilir. Elastik çarpışmada, gelen elektronların enerji kaybı çok küçüktür (<1eV). Geri saçılan elektronlar ile elde edilen görüntüler, incelenen numunedeki atomların atom numaraları hakkında bilgi verir. Atom numarası küçük olan elementler daha az sayıda elastik elektron yansıtır(düşük parlaklık) ve atom numarası büyüdükçe elastik bir şekilde yansıtılan elektronların sayısı artar (yüksek parlaklık). Atom numarasına bağlı olarak ortaya çıkan bu durum SEM fotoğrafında bir kontrast meydana getirir. Elektronlar gelen İkincil elektronlar ile iletkenlik bandındaki zayıf bağlı elektronlar veya valans elektronları arasındaki elastik olmayan (enerji transferine yol açan) çarpışmadan dolayı meydana gelir. Transfer edilen enerji elektronların bağlanma enerjilerini yenmeye yeterli büyüklüktedir. Böylece incelenen numuneden elektron koparılmış olur. İkincil elektronlar düşük enerjili elektronlardır. Detektöre 100-300V arasında bir pozitif voltaj uygulanması ile kolaylıkla toplanabilirler. Bu yolla ikincil elektronların %50-100 arasındaki kısmı toplanabilir. Böylece incelenen bölgenin 3 boyutlu görüntüsü elde edilmiş olur. Çukurda kalan bölgelerden kaynaklanan ikincil elektronlar sayısı, tümseklerden kaynaklanan elektronların sayısından farklıdır. Bundan dolayı fotoğrafta değişik bölgeler için kontrast görülür. Aşağıda kullanılan elektron mikroskobunun görüntüsü verilmektedir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Taramalı elektron mikroskobunun görünümü

1.3.4.2. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR)

İsminden de anlaşılacağı gibi, FTIR infrared bölgesini inceleyen bir soğurma spektroskopidir.

Spektrumun infrared bölgesi; yakın (14000-4000 cm^{-1}), orta (4000-400 cm^{-1}), uzak (400-10 cm^{-1}) olmak üzere 3 bölüme ayrılmaktadır. Yakın bölge harmonik titreşimlerin uyarılmasına karşılık gelirken, orta bölge temel titreşim ve ilgili dönme-titreşim yapısını incelemek için kullanılıp moleküler spektroskopi olarak da bilinir. Uzak bölge ise, düşük bir enerji bölgesindedir ve mikrodalga bölgesini de kısmen içerdiği için dönü spektroskopisini de içermektedir.

FTIR çalışma mekanizması, infrared radyasyonun incelenecek numunenin üzerine gönderilmesi ile başlar. Radyasyonun bir kısmı numune tarafından absorbe edilirken, bazıları da numunenin arka tarafına geçmektedir. Bu etkileşim Beer-Lambert bağlantısı ile tanımlanır.

$$I=I_0e^{-\alpha x} \qquad (2.3)$$

Elde edilen spektrumdaki tepe noktaları her madde için özeldir. Bu nedenle onlara moleküler parmak izleri de denmektedir. Bu şekilde numunedeki maddeleri tespit etmede FTIR oldukça kullanışlı bir spektroskopi yöntemidir. FTIR yöntemi ile

bilinmeyen malzemelerin yapısını analiz edebilir, kalitesine ve yoğunluğuna karar verilebilir ve karışımın bileşenlerinin miktarına karar verilebilmektedir.

Bu yöntemde fourier dönüşümü kullanılması kaynak ve dedektör arasındaki uyumu sağlayıp tüm frekansları aynı anda kaydedilmesi için gereklidir.

Bu tez çalışmasında, Perkin Elmer 100 FT-IR Spectrometer System kullanılarak infrared spektrumlar elde edilmiştir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR görünümü

1.4. Isısal Buharlaştırma

Saf filmler elde edebilme ve değişkenleri çok olsada kontrol edilebilme özellikleriyle en yaygın kullanılan biriktirme yöntemidir. Bu yöntemde öncelikle 10^{-6} torr basınca kadar havası mekanik ve difüzyon pompalar ile boşaltılmış bir vakum ortamı sağlanmalıdır. Yüzeye kaplanacak madde, metal filamanın üzerine konup yüksek akım veya elektron ışını ile ısıtılarak buharlaştırılır. Filamanın sıcaklığını azaltan en önemli faktör, hava kaybıdır. Hava kaybı ile ısıda kaybolmaktadır.

Kaplanacak maddenin buharlaşma noktasının üstünde bir sıcaklığa çıkıldığında kaynaktan her yöne atom veya moleküller dağılır. Buhar halindeki bu atomlar, kaynaktan belli bir yüksekliğe konulmuş yüzeylere kaplanırlar. Eğer bir yüzeye belli şekilde bir kaplama yapılması isteniyorsa, yüzey, kaplanmak istenen şekli içeren bir maske üzerine konur ve öyle kaplanır. Eğer maske ile numune arasında boşluk kalırsa istenen kaplama elde edilemez.

Filaman, kaplanması istenen malzemenin erime sıcaklığından daha yüksek bir erime sıcaklığına sahip bir malzeme olmalıdır. Genelde Mo, W, Ta, C, Pt gibi metaller filaman olarak kullanılmaktadır. Elimizdeki malzemeye göre filamanı seçmek gerekmektedir. Filaman sıcaklığı, yüksek akımla 1600 ^{o}C'ye, elektron ışını ısıtması ile 2500 ^{o}C – 3000 ^{o}C'ye kadar çıkabilmektedir.

Bu biriktirme yönteminde, vakum ortamı için iki tür pompaya birden ihtiyaç vardır. Başlangıçtaki atmosfer basıncından, 10^{-2} torr basınca kadar inmek mekanik pompa ile sağlanabilmektedir. Sonrasında difüzyon pompası aktif hale gelir ve basıncı 10^{-6} torr'a indirmektedir. Böylelikle vakum ortamı elde edilmiş olup, buharlaştırma için gerekli ilk şart sağlanmış olmaktadır.

1.5. Organik Buharlar

Günlük yaşantımızın bazı zaman dilimlerinde sağlığımıza zararlı organik buharlarla karşı karşıya kalmaktayız. Bazılarımız meslekleri gereği bu tür zararlı organiklere maruz kalırken, bazılarımız günlük kullandığımız ürünlerin içeriği nedeniyle, bazılarımızda bulundukları ortam sebebiyle bu tür insan sağlığına zararlı organikleri solumak durumunda kalmaktadır. Bu zararlı organiklerin bazıları çok düşük konsantrasyonlarda bile etkili olabilmektedir. Zararlı organikler meslek hastalıklarının çoğuna sebebiyet vermektedir.

1.5.1. Metanol

Tiner, vernik, antifiriz, kolonya, ispirto gibi ürünlerin üretiminde kullanılan, karakteristik bir kokusu olan yanıcı, renksiz bir kimyasaldır.

Metil alkol; CH_3OH formülü ile gösterilen, berrak, süspansiyon halinde safsızlıklar içermeyen, su ile her oranda karışabilen sıvı bir organik bileşiktir. Kimyasal ve fiziksel özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 1.4. Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül ağırlığı	32,04 g/mol
Yoğunluğu	0,7918 g/cm^3
Erime Noktası	-97,6 ^{o}C
Kaynama Noktası	64,7 ^{o}C
Parlama Noktası	11 ^{o}C
Alev Alma Sıcaklığı	385 ^{o}C
Patlama Limiti	36 %

Metanolün toksik etkisi parçalanma ürünleri olan formaldehit ve formik asitten ileri gelmektedir. Metanol zehirlenmesinde tedavi amacıyla hastaya düzenli aralıklarla Etanol verilmektedir. Verilen etil alkol, metanolün vücutta parçalanmasına neden olan enzimatik ve/veya oksitatif reaksiyonlarda öncelik alarak, metanolün parçalanmadan vücuttan atılmasını sağlar. Metanol insan vücudunda birikim yapmaz. Metanol zehirlenmesi etkilerinin sonuçları; beyin fonksiyonlarının etkilenmesi, beyin hücrelerinin ölmesi, ani körlük, karaciğer yetmezliği ve ölüm olarak sayılmaktadır [77].

Çalışma ortamında bulunabilecek maksimum miktarı 200 ppm, 6000 ppm seviyesi ise sağlığı tehdit edici düzey olarak belirtilmektedir.

1.5.2. n- Hekzan

n-Hekzan ham petrolden üretilir. Saf Hekzan renksizdir. Tekstil, mobilya, ayakkabı ve baskı işlerinde temizleyici olarak kullanılır. Deri, ayakkabı ve çatı için kullanılan yapıştırıcıların içeriğinde yer alırlar. Kolayca buharlaşabilir. Bu yüzden her an soluduğumuz havada mevcuttur. Amerika'nın Chicago eyaletinde yapılan en son ölçümlerde havada 2 ppb Hekzan saptanmıştır. Çabuk buharlaştığı için havadan sızıntı veya atıklarla suya toprağa rahatça karışabilir. Solunduğu zaman doğruca kan akışına karışır ve bütün organları dolaşır. Uzun periyotta solunduğunda karaciğer enzimlerini bozar ve sinir sistemine zarar verir. 2 -3 gün vücutta dolaştıktan sonra

üriner sistemle vücuttan dışarı atılır. Vücutta tutunmaz. Tablo 1.5'te fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 1.5. n- Hekzanın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül ağırlığı	86,18 g/mol
Yoğunluğu	0,6603 g/cm^3
Erime Noktası	-95 ^oC
Kaynama Noktası	69 ^oC
Parlama Noktası	-22 ^oC
Alev Alma Sıcaklığı	225 ^oC
Patlama Limiti	7,5 %

Günde sekiz saat çalışmayla maruz kalınabilecek maksimum miktar 50 ppm olarak verilmiştir. Sağlığı tehdit edecek minimum miktar ise 500 ppm olarak belirlenmiştir [78].

1.5.3. Benzen

Benzen çabuk parlayabilen, çok uçucu renksiz ve tatlı kokuya sahip renksiz bir kimyasaldır. İnsanlar havada 60 ppm benzeni burunlarıyla algılamaya başlar, 100 ppm benzeni kesinlikle tanırlar. Tadarak ise 4 ppm benzeni algılarlar. Benzen toprakta, havada, suda bulunabilir. Endüstriyel ve doğal kaynaklarla elde edilebilir. İlk olarak 1800'lerde kömür katranından elde edilmiştir. Günümüzde ise çoğu petrolden elde edilir. Deterjan, vernik, kauçuk, böcek zehiri gibi kimyasalların yapımında kullanılır. Benzen bulunan doğal kaynaklar ise volkanlar, orman yangınları, ham petrol ve gaz yağı ve sigara dumanı olarak verilebilmektedir.

Bu kadar yaygın bulunma alanı olunca her gün bir miktar benzene mutlaka maruz kalıyoruz. Günlük hayatta havada ölçülen benzen değeri 0,02 ile 34 ppb aralığındadır. Sigara dumanı dolayısıyla bazı kapalı mekanlarda daha yoğun miktara maruz kalınabilmektedir. Ortalama sigara içen bir kişi (günde 32 sigara) günde 1,8 mg benzen almaktadır. Bu içmeyenlerin aldığı benzen miktarında 10 kat fazladır.

Yüksek miktarda benzeni soluduğumuzda ciğer yollarına ve kan dolaşımımıza, besin veya içecekle aldığımızda mide ve kan dolaşımına, benzenden üretilmiş birşeyi ellediğimizde de bir miktar ten ve yine kan dolaşımımıza benzen almış oluruz. Benzen karaciğer ve kemik iliğindeki bazı ürünleri metabolitlere dönüştürür. Zararlı etkilerin çoğuna bu metabolitler neden olmaktadır. Bu metabolitler 48 içinde Üriner sistemle atılır [79].

Günde 8 saat çalışma ile sağlık için izin verilen maksimum miktarı 1 ppm olarak verilmektedir. Ortamda bulunabilmesine izin verilen miktar ise 0,1 ppm olarak verilmektedir. Aşağıdaki tabloda fiziksel ver kimyasal özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 1.6. Benzenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül ağırlığı	78,11 g/mol
Yoğunluğu	0,8787 g/cm^3
Erime Noktası	5,5 ^{o}C
Kaynama Noktası	80,1 ^{o}C
Parlama Noktası	-11 ^{o}C
Alev Alma Sıcaklığı	498 ^{o}C
Patlama Limiti	8 %

1.5.4. Aseton

Aseton bariz kokuya ve tada sahiptir. 100 ppm Aseton burun tarafından, 20 ppm aseton ise tat duyusu ile algılanabilmektedir. Plastik, fiberler ve diğer kimyasalların yapımında kullanılır. Asetonu evlerimizde oje çıkarıcı, boya çıkarıcı, bir çok sıvı veya pasta cila ve yağlar, belli temizleyici ve deterjanların içeriği olarak günlük hayatımızda kullanmaktayız. İsopropil alkole maruz kalan birisi etkileri azaltmak için Aseton kullanabilir. Çünkü Aseton vücutta isopropil alkolü değişime uğratır. Asetonun havada bulunan konsantrasyonu genellikle düşüktür (7 ppb). Asetonun düşük seviyeleri yağların yakılmasında yer almaktadır. Vücutta bulunan düşük seviyede Aseton yağları yakıp enerji sağlar. Bunun bir zararı yoktur.

Meslek yaşantısında sürekli 100 ppm asetona maruz kalınma durumunda, burun, boğaz, ciğer ve gözlerde rahatsızlıklar hissedilmeye başlanmaktadır. 12000 ppm konsantrasyonlarda 2 dakikadan sonra baş ağısı, baş dönmesi, sersemlik, kararsızlık gibi etkiler görülmeye başlanmaktadır. 4 saat sonra ise bilinç kaybı yaşanmaktadır.

Aseton için, çalışma koşullarında 750 ppm maksimum limit belirlenmiştir [80].

Tablo 1.7. Asetonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül ağırlığı	58,08 g/mol
Yoğunluğu	0,78998 g/cm^3
Erime Noktası	-95,35 ^{o}C
Kaynama Noktası	56,2 ^{o}C
Parlama Noktası	-20 ^{o}C
Alev Alma Sıcaklığı	465 ^{o}C
Patlama Limiti	12,8 %

1.5.5. Trikloretilen

Trikloretilen alev almayan renksiz bir kimyasal olarak bilinmektedir. Genellikle metal parçalarından yağları temizlemek için kullanılır. Ayrıca yapıştırıcılarda, tinerlerde, daktilo düzeltme sıvılarında, leke çıkarıcılarda kullanılmaktadır. Trikloretilen doğal olarak çevrede bulunmaz. Fakat kimyasal üretimi, kullanımı ve yıkımı sonucunda yeraltı su kaynaklarının yüzeyinde tespit edilmektedir. Suda çözünmesi çok azdır. Bu sebeple suyun yüzeyinde uzun süre kalmaktadır. Suyun yüzeyinden buharlaştığı için havada genelde buhar halinde bulunmaktadır. Toprakta parçacıklara tutunduğu için uzun süre kalabilmektedir.

Ufak miktarlar solunduğunda baş ağrısına, ciğer rahatsızlığına, baş dönmesine, zayıf koordinasyona ve zor konsantre olmaya neden olmaktadır. Yüksek miktarlarda solunduğu zaman kalp ritim düzensizliklerine, sersemleme haline ve ölüme yol açabilmektedir. Uzun süreçte maruz kalınırsa böbrek, ciğer ve karaciğerde sorunlara neden olmaktadır. Temas halinde ciltte kısa zamanlı yanıklar meydana gelmektedir. Kanserojen etkisi de kanser araştırmalarında ciddi şekilde rapor edilmiştir [81].

Trikloretilenin çalışma şartları altında (8 saat) maksimum bulunma miktarı 100 ppm olarak belirlenmiştir.

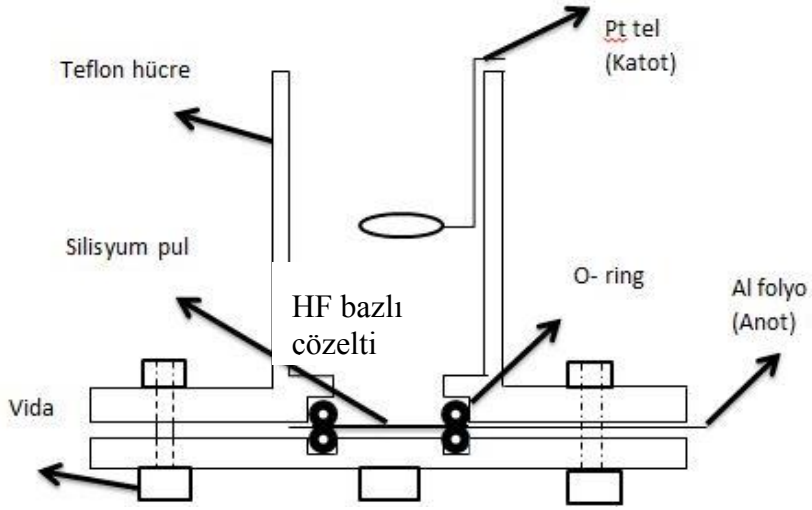
Tablo 1.8. Trikloretilenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül ağırlığı	131,4 g/mol
Yoğunluğu	1,465 g/cm^3
Erime Noktası	-87,1 ^{o}C
Kaynama Noktası	86,7 ^{o}C
Parlama Noktası	----- ^{o}C
Alev Alma Sıcaklığı	----- ^{o}C
Patlama Limiti	----- %

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Gözenekli Silisyum Üretim Hücresi Tasarımı

Aşağıda tez çalışması için geliştirilen üretim hücresi tasarımı verilmektedir.



Şekil 2.1. Tasarlanan anodizasyon üretim hücresi

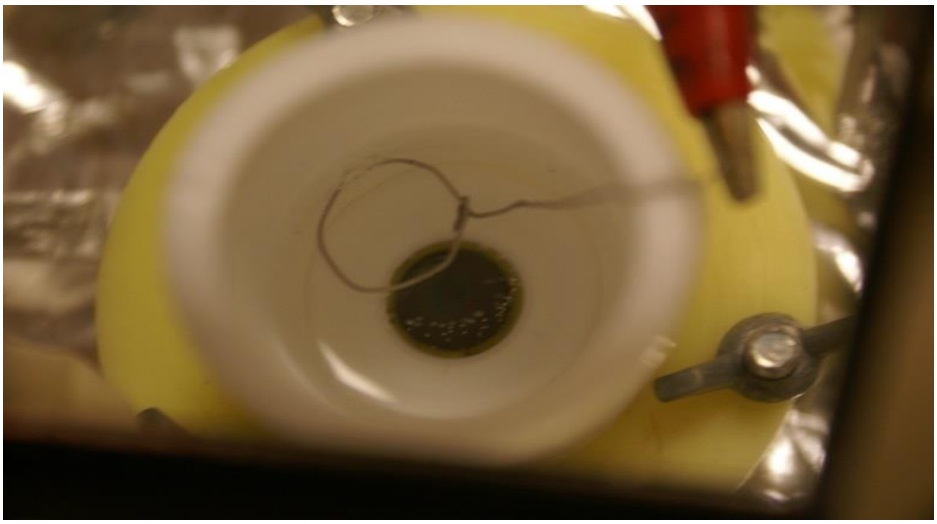
Hücrenin tamamında HF dayanıklı olduğundan teflondan yapıldı. Balmumu ile kirlilik olmasın diye gözenekli hale getirilecek alan viton O- ring ile sağlandı. Bu sebepten gözenekli yüzey alanı O-ring çapıyla hesaplandı. Kontak için Silisyum pul altına Alüminyum folyo konuldu. Alüminyum altına da bir o-ring konularak sızdırmazlık sağlandı. Katot olarak Platin tel kullanıldı. (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Tasarlanan anodizasyon (üretim) hücresinin fotoğrafı

2.1.1. Gözenekli Silisyum Üretimi

Çalışmalarımızda, Bor katkılanmış p-tipi kristal Silisyum pullar <111> kullanıldı. Pullar 20x20 mm boyutunda kesildi. Ardından 1:24 oranında HF:DI-su çözeltisinde 3 dk. boyunca bekletildi. Bu yıkamanın amacı, Silisyumda zamanla meydana gelen doğal oksidasyonun ve üstünde oluşmuş olabilecek kirliliklerin temizlenmesidir. Kesilen pullar temizlendikten sonra Etanol ile yıkanıp üretim hücresine yerleştirildi. Hücre 1:3 oranında hazırlanmış HF:Etanol anodizasyon çözeltisi hücreye doldurulduu (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Gözenekli Silisyum üretim süresinde meydana gelen reaksiyon

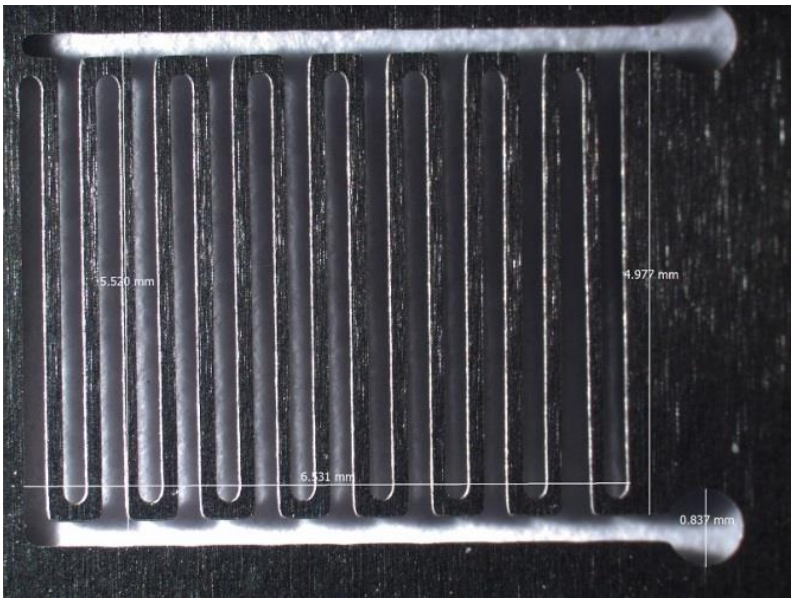
Akım, 10 mA seviyesinde sabit tutulup, anodizasyon zamanı 5, 10, 15, 30 ve 60 dk. olarak değiştirildi. Sonrasında da X31 kodlu sensör DI:su ile, X20 kodlu sensör kobalt tuzu ile, diğerleri ise Etanol ile durulandı.

2.2. Isısal Buharlaştırma Yöntemi ile Metalik Elektrot Kaplama

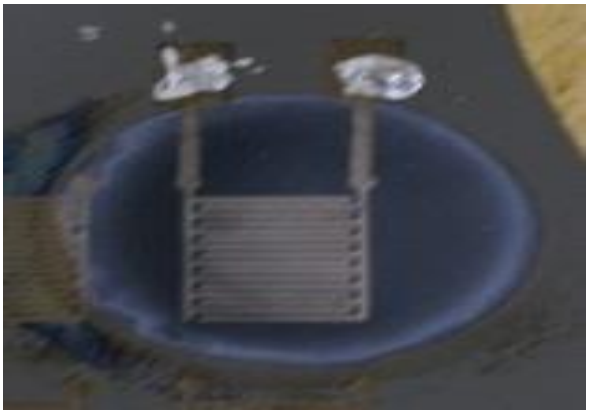
Bu çalışmada, metal elektrot kaplaması için EDWARDS Auto500 ısısal buharlaştırma sistemi kullanıldı (Şekil 2.4). Metal elektrotlar yaygın olarak bilinen inter-digital electrode (IDE) yapısı şeklindedir. IDE kaplaması için, tasarlanan maske kullanıldı (Şekil 2.5). Gözenekli Silisyum yüzeyine, 0,2 g, %99,999 saflıkta Alüminyum kaplandı. Filaman olarak Tungsten kullanıldı.



Şekil 2.4. Edwards auto 500 cihazı



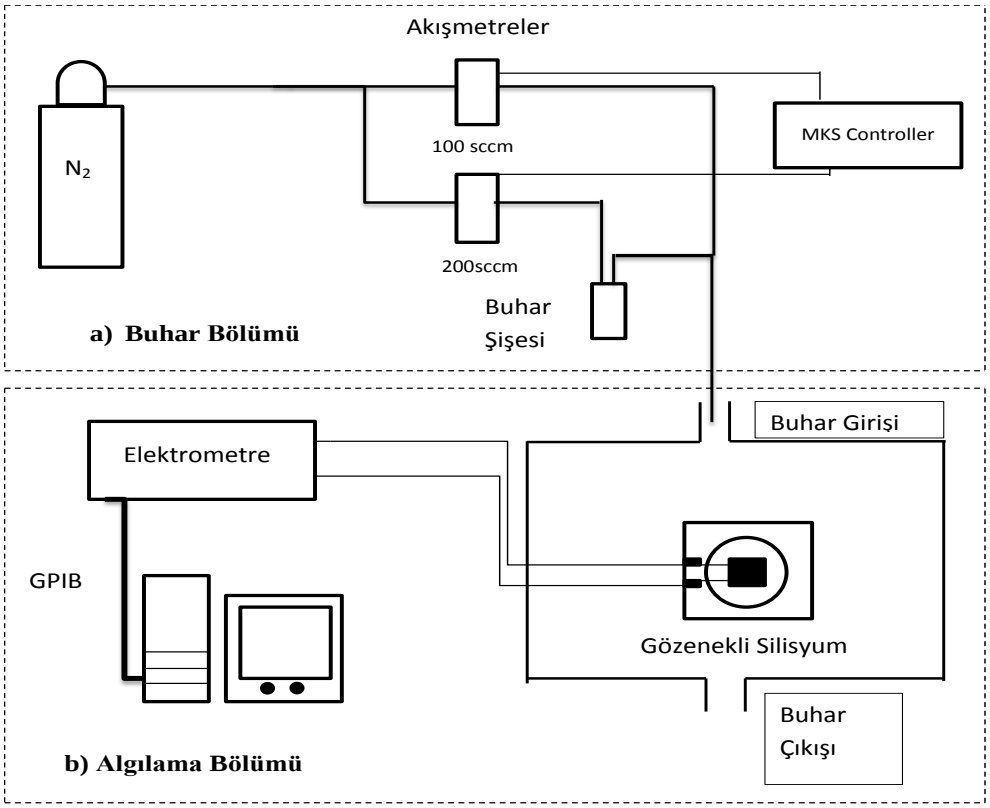
Şekil 2.5. Tasarlanan IDE maskesinin mikroskop görüntüsü



Şekil 2.6. IDE kaplanmış gözenekli Silisyum

2.3. Elektriksel Ölçüm Sistemi

Tasarlanan elektriksel organik buhar ölçüm sistemi, birbiriyle bağlantılı iki ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar buhar ve algılama kısmı olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.7).



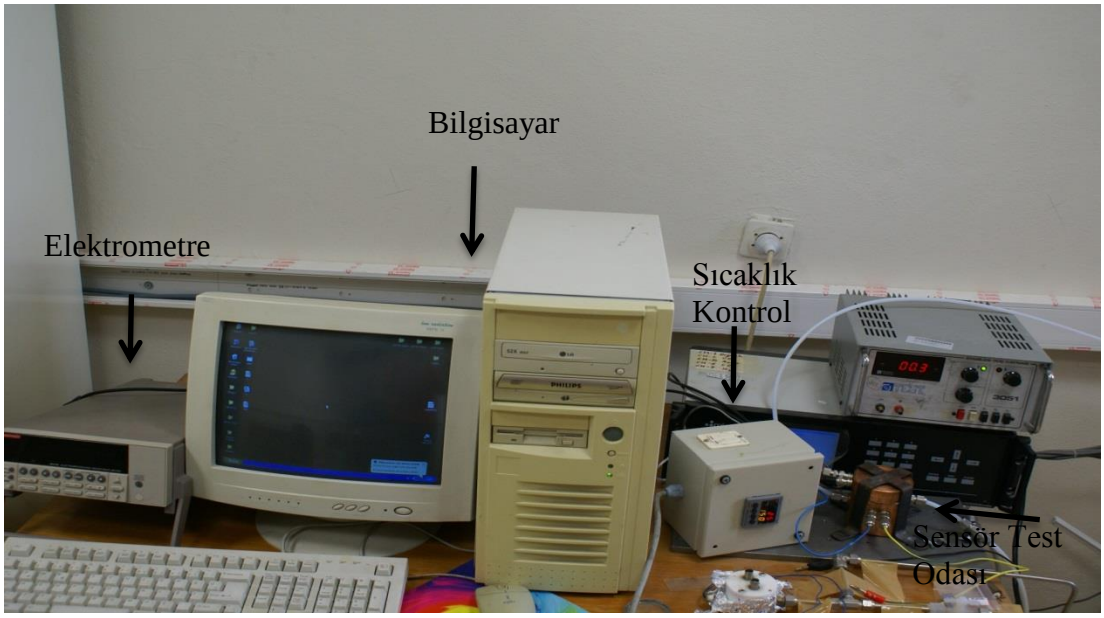
Şekil 2.7. Tasarlanan elektriksel ölçüm sisteminin şematik gösterimi

Bu iki bölümünün hortum bağlantılarının hepsi teflon borularla sağlandı. Buharla çalışıldığı için, swagelock sızdırmaz hortum bağlantıları ile bağlantı yapılarak

bağlantı noktalarından kaçaklar engellendi. Buhar sensör ölçümlerinin düşük konsantrasyon (1000 ppm altı) ölçümlerinin gürültü (noise) arasında kaybolmasını önlemek için, son gözenekli Silisyum ölçümü sırasında hortum bağlantılarına vanalar koyularak her birimden kontrollü buhar geçişi sağlandı.

2.3.1. Algılama Bölümü

Elektronik bölüm; bilgisayar, elektrometre, sıcaklık kontrolü ve sensör test odasından oluşmaktadır (Şekil 2.8).

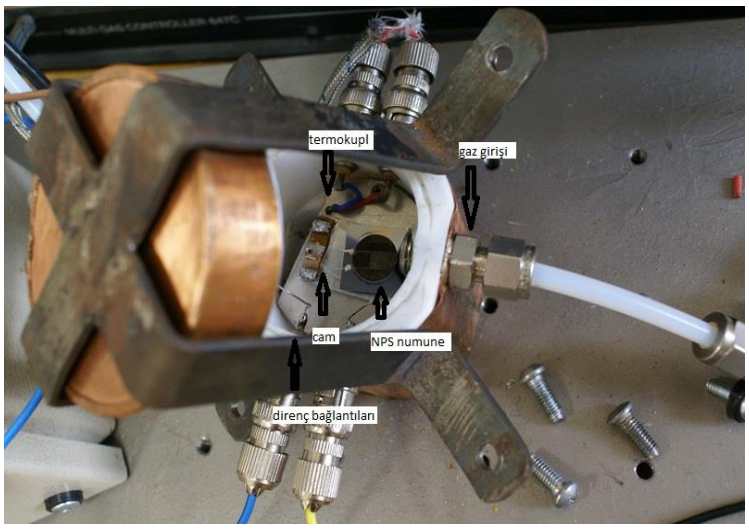


Şekil 2.8. Algılama bölümü genel görünümü

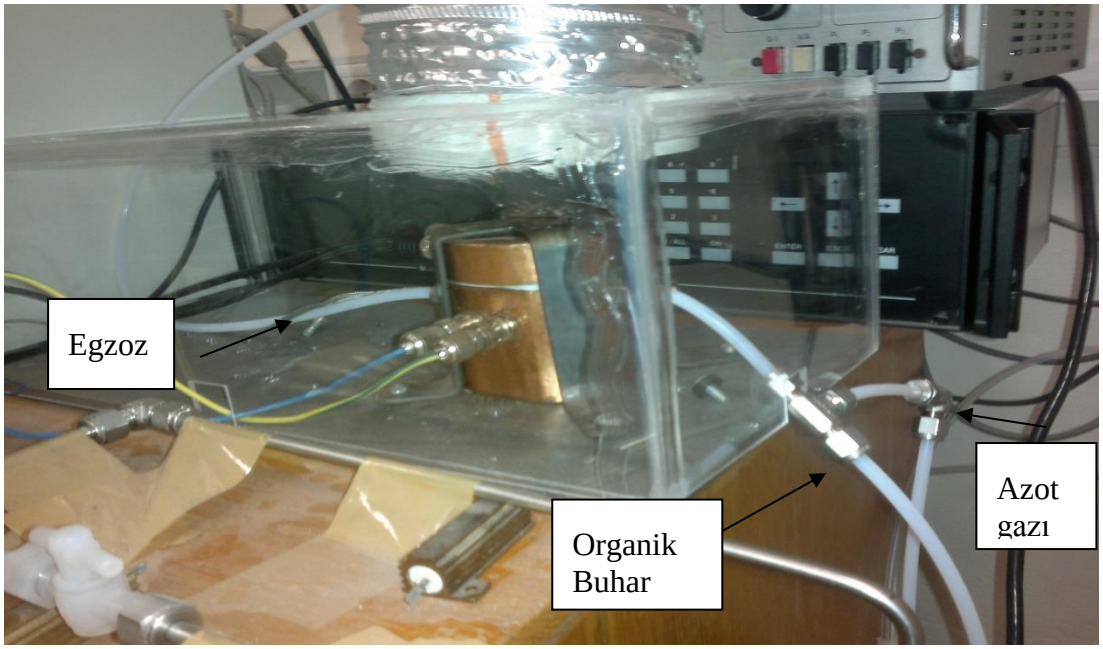
Gözenekli Silisyumun yüzeyine kaplanan IDE'den elektrometreye iletken sıvı gümüş boyası ile kontak alındı. Diğer bütün elektriksel bağlantılar lehim ile yapıldı. Bu çalışmada elde edilen elektriksel sinyaller Keithley 6517A elektrometre cihazı ile ölçüldü. Elde edilen ölçümlerin akım- zaman grafiği çizildi (Şekil 1.1).

Sensör test odasının tamamı teflondan tasarlandı. Sensör test odasına bir adet buhar girişi ve bir adet buhar çıkışı (egzoz) konuldu. Kapak kısmına elektrometrenin BNC kablo bağlantıları monte edildi. Gelen akım sinyallerine dış ortamdaki elektromanyetik dalga sinyallerinden etkilenmemesi için (Faraday kafesi) teflon test odasının dış yüzeyi tamamen bakır levha ile sarıldı (Şekil 2.9). Olası zararlı organik

buhar sızıntılarına karşı, sensör test odasının dışına fleksiglass malzemeden bir kabin hazırlandı. Bu kabin Alüminyum boru ile havalandırmaya bağlandı (Şekil 2.10).



Şekil 2.9. Sensör test odasının görünümü



Şekil 2.10. Havalandırma kabininin görünümü

2.3.2. Buhar Bölümü

Buhar bölümü, ölçümler için ihtiyaç olan organik buhar konsantrasyonunun ayarlandığı bölümdür. Taşınılan gazın konsantrasyon hesaplamaları için, sıcaklığa

bağlı olarak bazı sıvıların atmosfer basıncı altında kaç ppm (parts per million) olabileceğini söyleyebilen Antoine kanunundan faydalanılmaktadır. Antoine kanununa, göre sıcaklığa bağlı olarak sıvının buhar basıncı;

$$\log P = A-(B/(T+C)) \quad (2.4)$$

formülüyle bulunabilir [83]. Burada A,B,C ilgilenilen sıvı için sabitlerdir T ise santigrat derece cinsinden gaz sıvısının bulunduğu ortamın sıcaklığıdır [83]. P ise torr biriminden ilgilenilen buharın kısmi basıncını ifade eder. Buhar basıncının birimi paskal birimine çevrilip 10 ile çarpılması ise ilgilenilen gaz için ortamda kaç ppm olduğu bulunmuş olmaktadır.

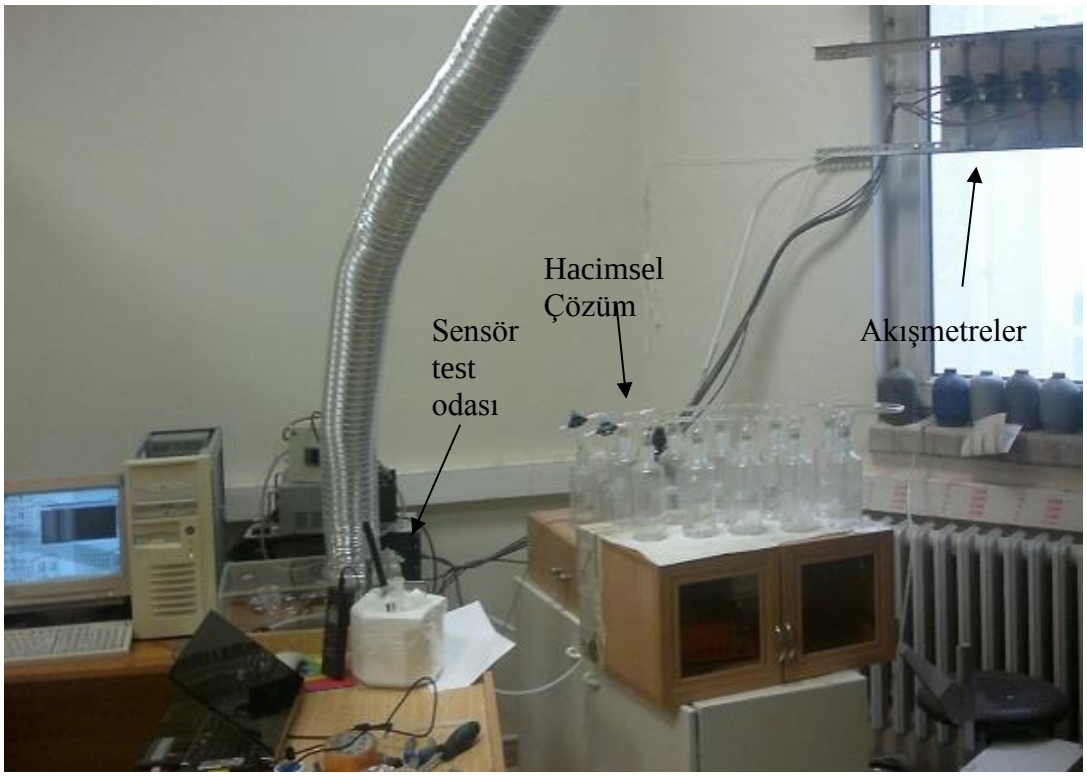
Uçucu organik bileşikler esasen aromatikler, alifatikler, ketonlar, klorlu bileşikler ve alkoller olarak gruplandırılmaktadır. Bu tez çalışmasında; organik bileşik gruplarını temsilen, aromatikler grubundan benzen, alifatikler grubundan hekzan, ketonlar grubundan aseton, klorlu bileşikler grubundan trikloretilen ve alkoller grubundan metanol incelendi. Ölçümler ve hesaplamalar oda sıcaklığında alındı (24^{o}C).

Tablo 2.1. İncelenen organik bileşikli buharların Antonie eşitlik katsayıları (mmHg) [84]

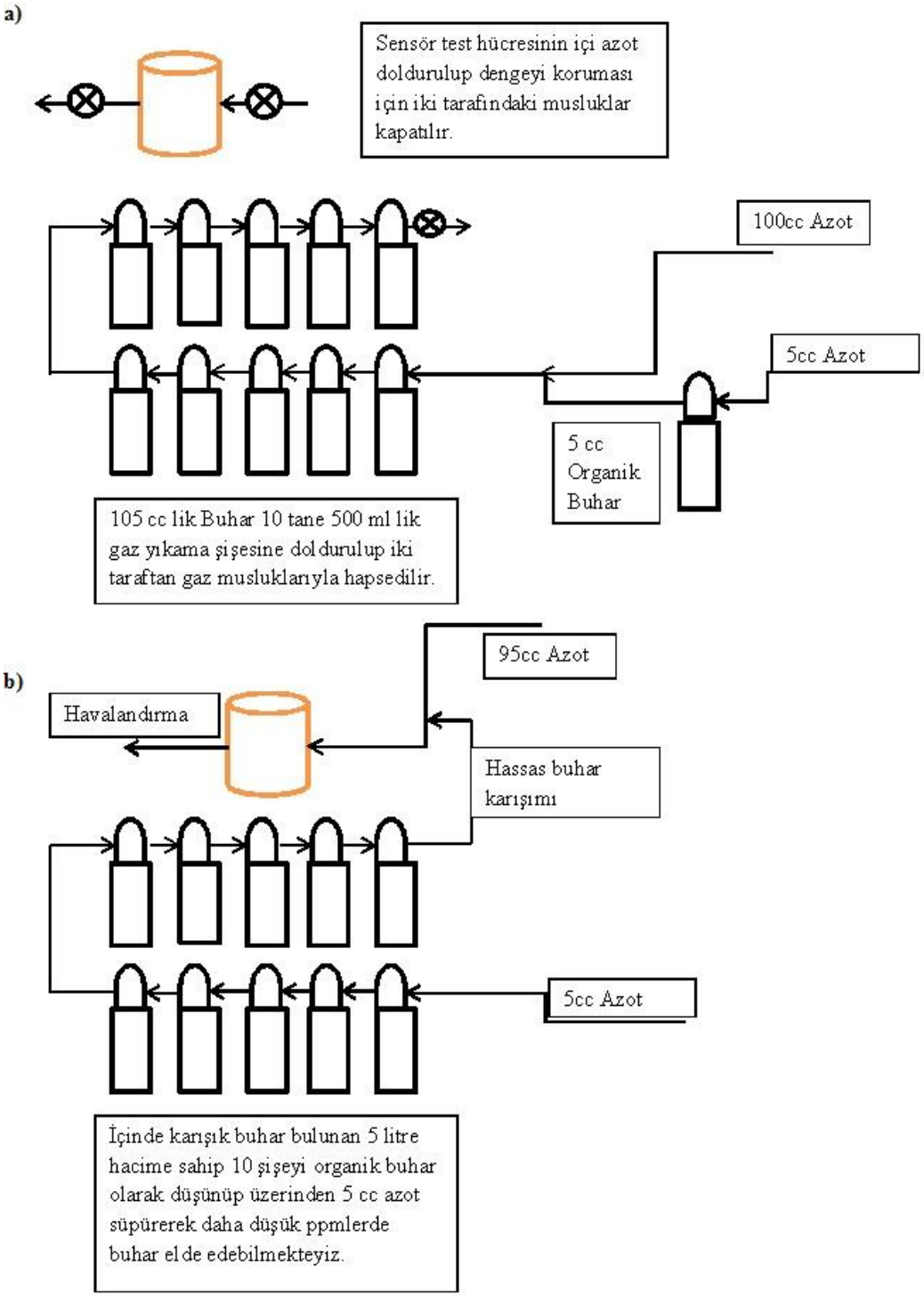
Türler	**Organik Buharlar**	**A**	**B**	**C**
Uçucu Klorlu Bileşikler	Trikloretilen (Trichloroethylene)	7.0281	1315.1	230
Aromatikler	Benzen (Benzene)	6.90565	1211.033	220.790
Alifatikler	n-Hekzan (n-Hexane)	6.87024	1168.72	224.21
Ketonlar	Aseton (Acetone)	7.2316	1277.03	237.23
Alkoller	Metanol (Methanol)	8.0724	1574.99	238.87

Buharların Antoine eşitliği ile ppm hesapları yapıldıktan sonra, bu değerleri daha da düşürüp sensör hassasiyetini test etmek için ortamdaki buhar konsantrasyonu kontrollü olarak daha da seyreltildi. Bunu yapabilmek için, verilen ortam gazı ile organik buharı süpüren ortam gazının hacimsel oranı kullanıldı.

Bu çalışmada MKS Controller cihazına bağlanan iki akışmetre (flowmeter) ile kontrollü hale getirildi. Kullanılan sistemde, ortam gazı ve taşıyıcı gaz olarak Azot gazı kullanıldı. Azot gazı iki ayrı akışmetre'ye bağlandı. Bu akışmetrelerden biri direk test odasına girip , ortam gazı olarak kullanıldı. Diğer Azot gazı ise, gaz yıkama şişelerinin içindeki organik kimyasalların buharlarını süpürerek test odasına taşıdı. Bu iki Azot arasındaki hacim oranı konsantrasyonu verir. Elimizdeki akışmetrelerin kapasiteleri düşük konsantrasyon ölçümlerinde yetersiz olduğundan , yeni hacimsel bir çözüm düşünüldü. Bu şekilde çok düşük konsantrasyon seviyelerine kadar inilmesi planlandı. Düşünülen çözümün şematik görünümü Şekil 2.12' te verilmektedir.



Şekil 2.11. Buhar bölümü genel görünümü (Hacimsel çözüm)



Şekil 2.12. Düşük konsantrasyonlarda buhar elde etme yöntemi; a) buhar biriktirme b) seyreltme

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Üretilen Gözenekli Silisyumların Parametreleri

Bu çalışmada kullanılan gözenekli Silisyumların üretim parametreleri aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 3.1).

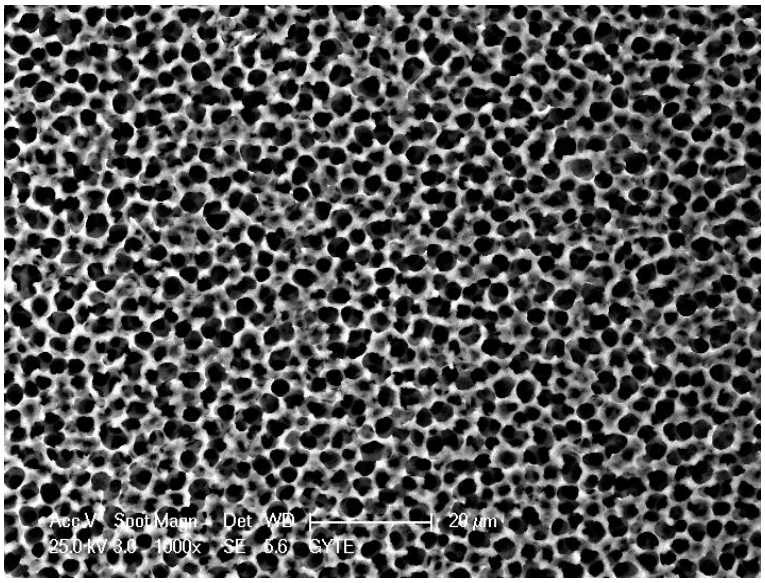
Tablo 3.1. Kullanılan gözenekli Silisyumların üretim parametreleri

Numune Adı	Anodizasyon Zamanı (dakika)	Akım (mA)	Çözelti Oranı	Kaplama	Yıkama
X 20	15	10	1(HF)x3(Eth)	Kobalt	Kobalt
X 23	15	10	1(HF)x3(Eth)	Yok	Etanol
X 26	30	10	1(HF)x3(Eth)	Yok	Etanol
X 27	5	10	1(HF)x3(Eth)	Yok	Etanol
X 28	60	10	1(HF)x3(Eth)	Yok	Etanol
X 31	15	10	1(HF)x3(Eth)	Yok	DI-Su

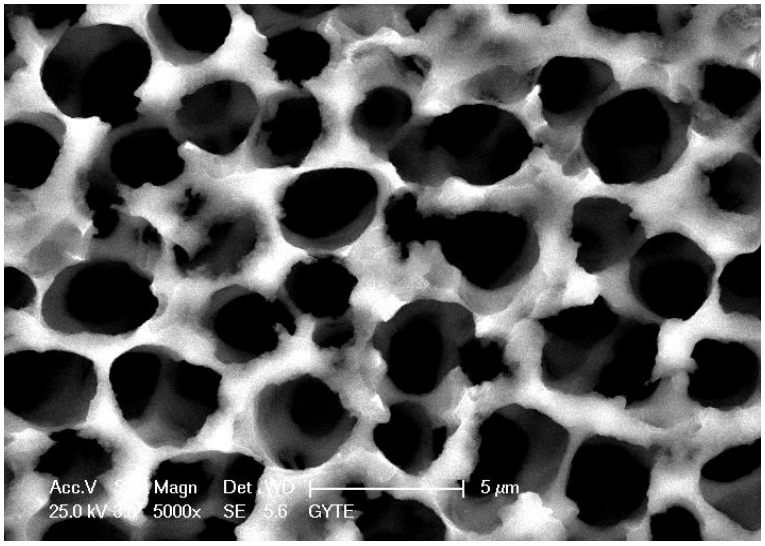
Üretim parametrelerinden sadece anodizasyon zamanı ve yıkama parametreleri değiştirilip elektriksel ölçümler alındı. Değişiklikler gözlendi.

3.2. SEM Görüntüleri

Bu çalışmada oluşan gözenekli Silisyum'un yüzeyinin yapısını incelemek için taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Yüzeyde oluşan gözeneklerin 3-4 μm civarında olduğu ve gözeneklerin düzgün şekilde dağıldığı görüldü (Şekil 3.1- 3.2).



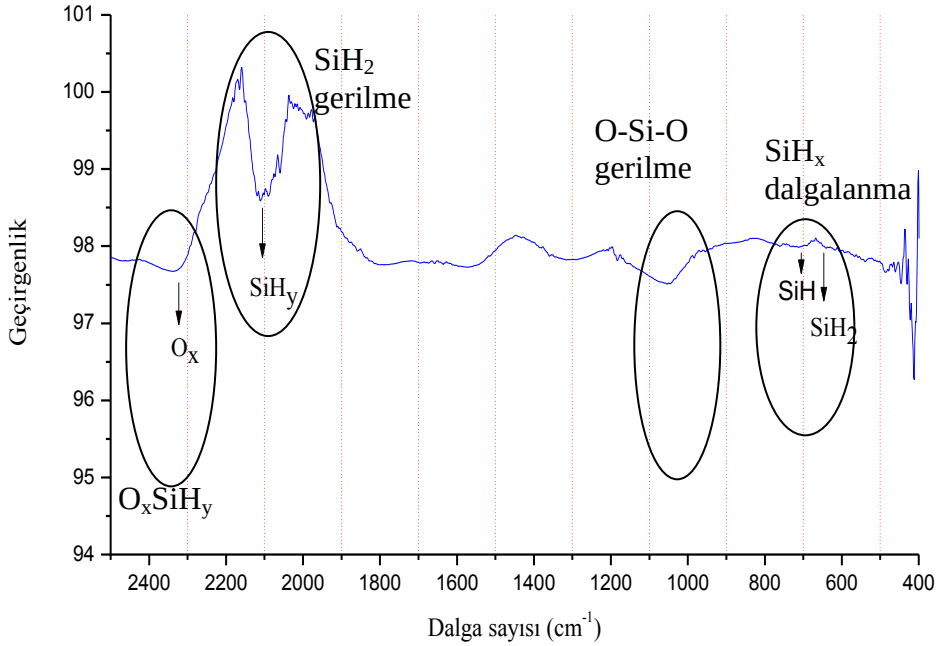
Şekil 3.1. 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 3.2. 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü

3.3. FTIR Grafikleri

Gözenekli Silisyumun yüzey kimyasal yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için üretilen gözenekli Silisyumların FTIR spektrumları alındı (Şekil 3.3). Burada gözenekli Silisyum yüzeyinde H ve O atomlarının bulunduğu sonucu elde edildi. Diğer gözenekli Silisyumların benzer FTIR grafiklerine sahip olduğu gözlemlendi.

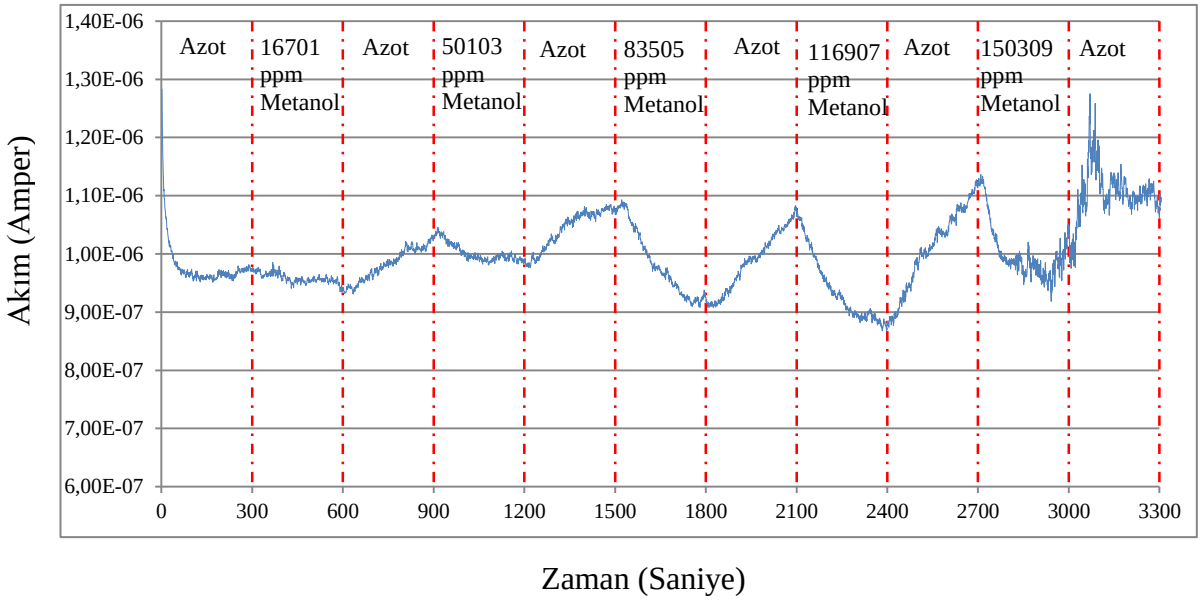


Şekil 3.3. X31 kodlu gözenekli Silisyumunun FTIR grafiği

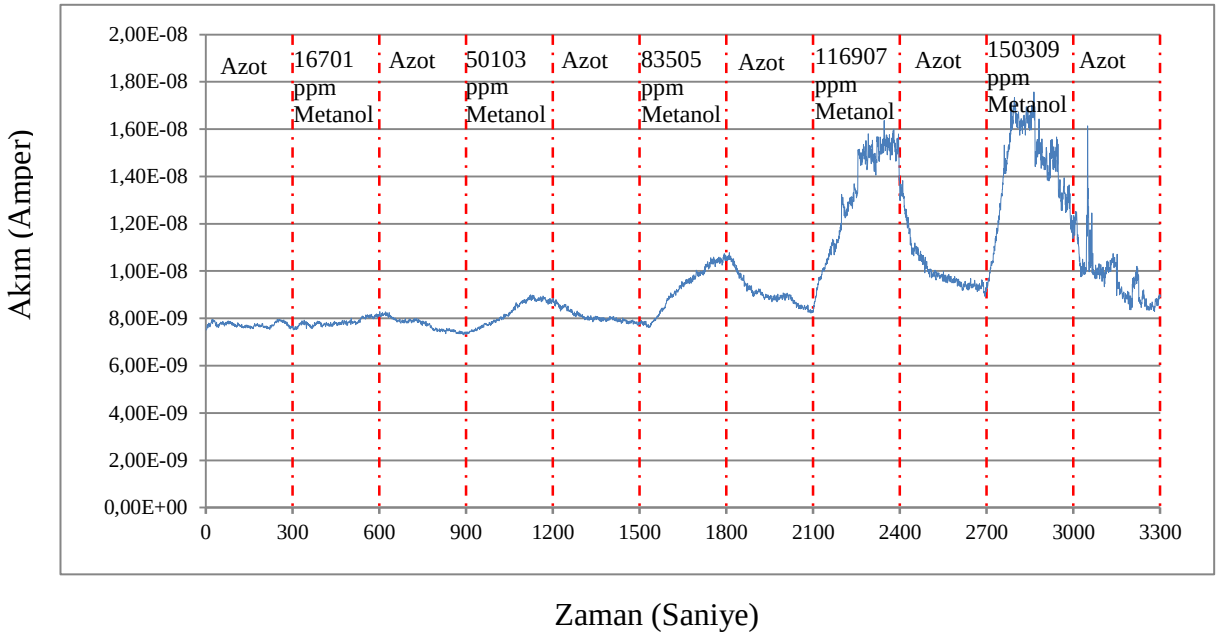
3.4. Elektriksel Ölçümler (Sensör Ölçümleri)

Elektriksel olarak yapılan organik buhar ölçüm sistemiyle elde ettiğimiz grafikler aşağıdaki verilmektedir.

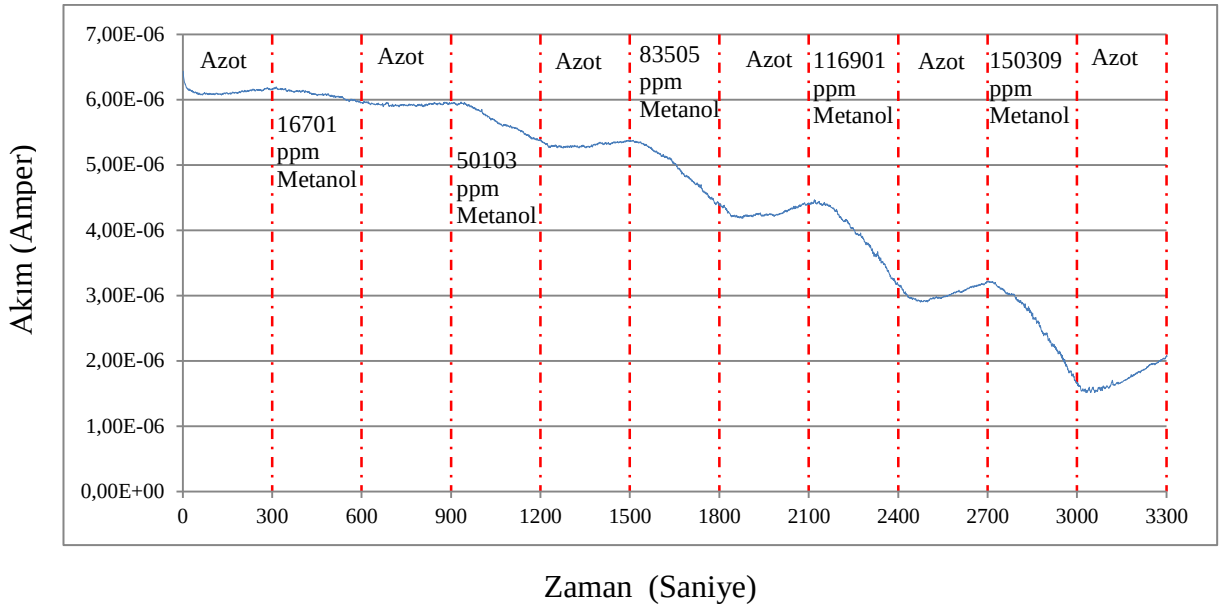
3.4.1. Metanol



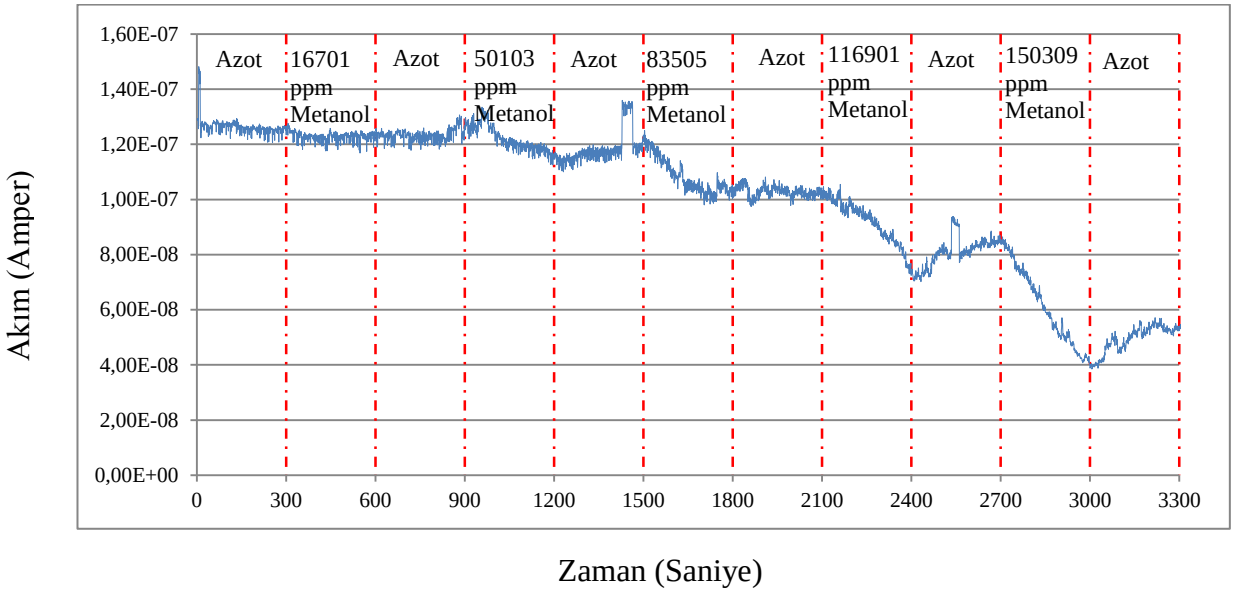
Şekil 3.4. X20 kodlu gözenekli Silisyumun Metanol buharı ile elektriksel ölçümü



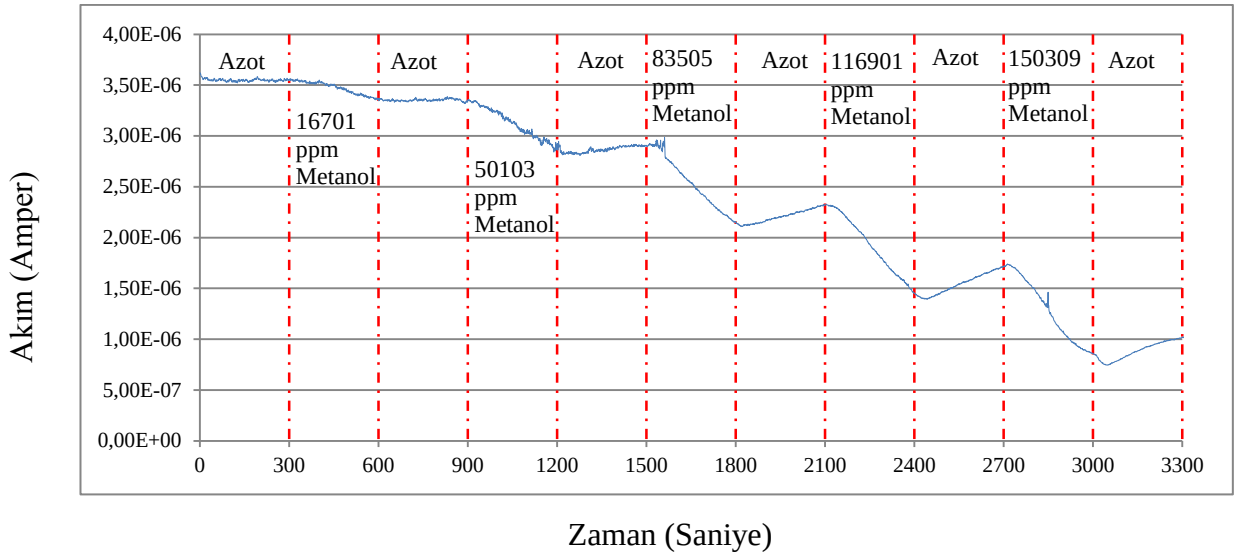
Şekil 3.5. X23 kodlu gözenekli Silisyumun Metanol buharı ile elektriksel ölçümü



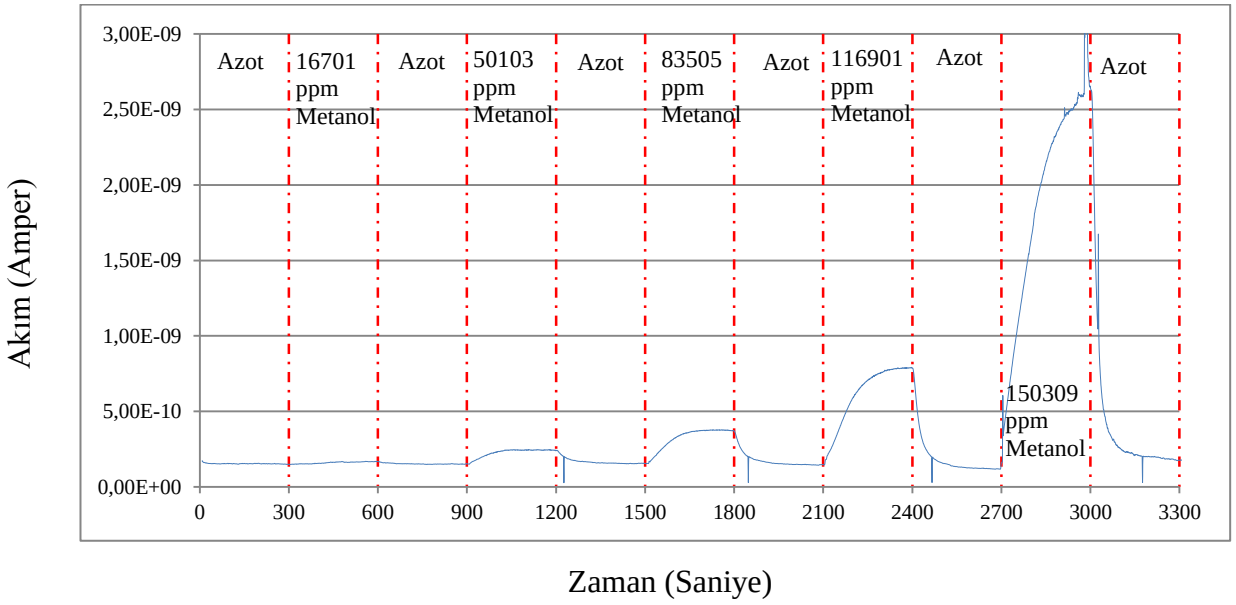
Şekil 3.6. X26 kodlu gözenekli Silisyumun Metanol buharı ile elektriksel ölçümü



Şekil 3.7. X27 kodlu gözenekli Silisyumun Metanol buharı ile elektriksel ölçümü

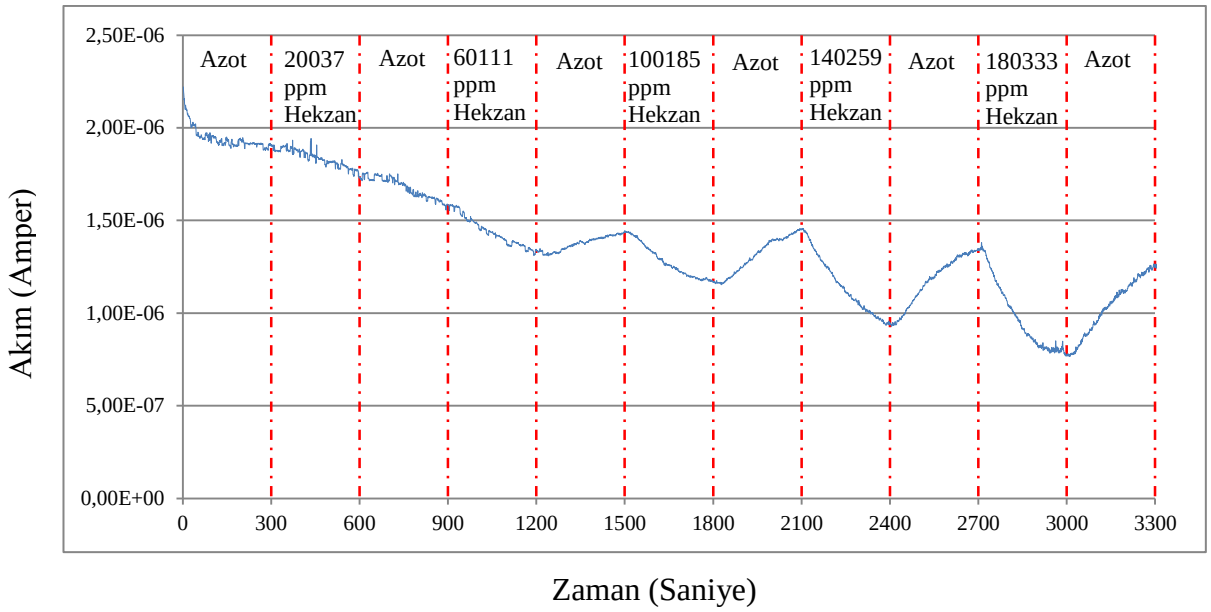


Şekil 3.8. X28 kodlu gözenekli Silisyumun Metanol buharı ile elektriksel ölçümü

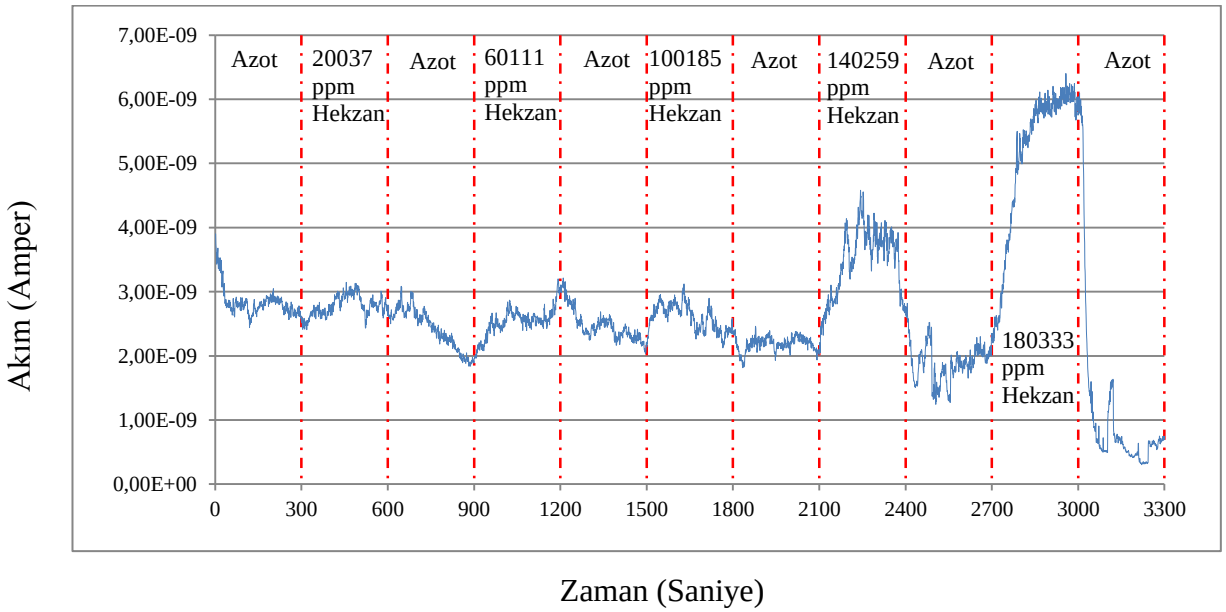


Şekil 3.9. X31 kodlu gözenekli Silisyumun Metanol buharı ile elektriksel ölçümü

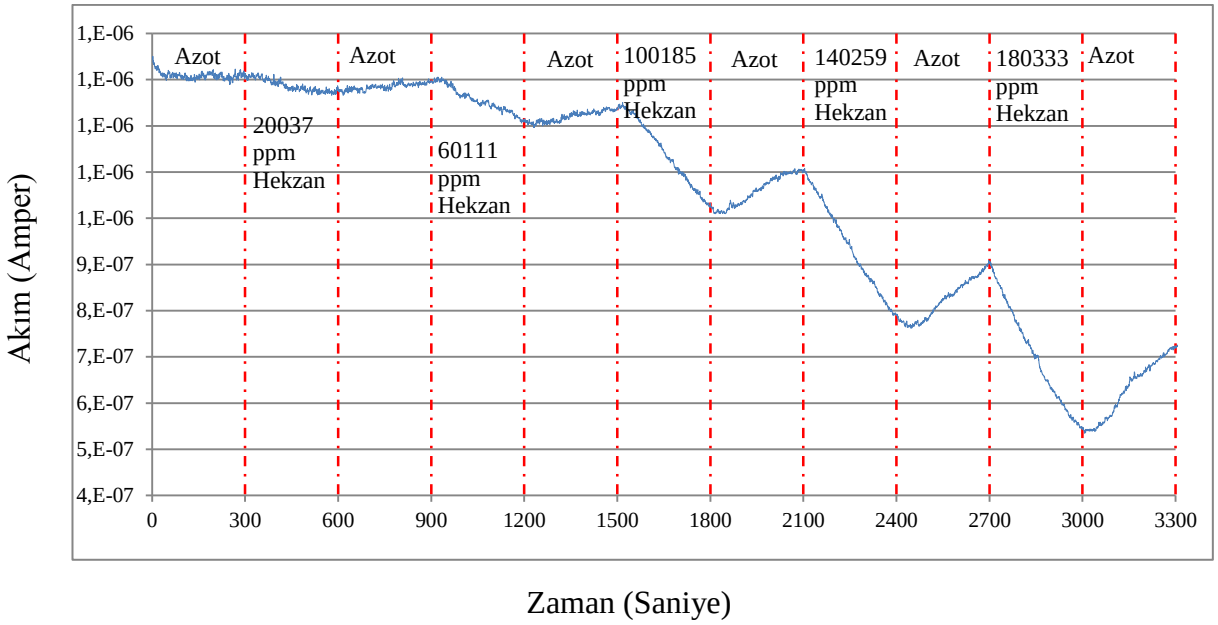
3.4.2. n-Hekzan



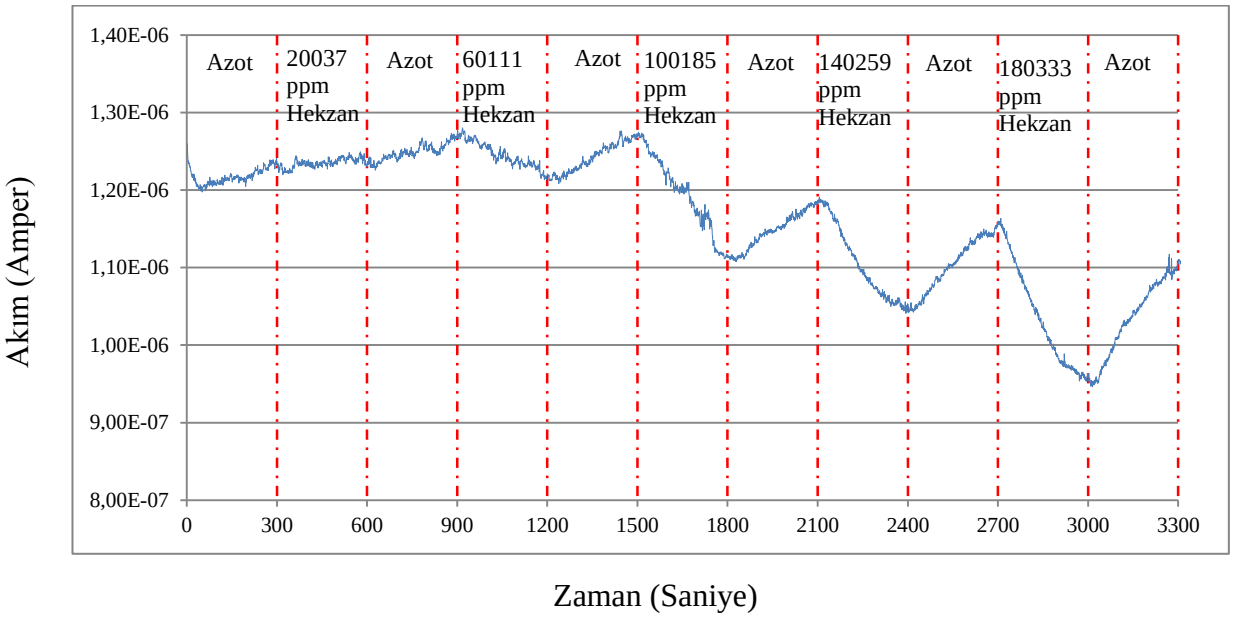
Şekil 3.10. X20 kodlu gözenekli Silisyumun Hekzan buharı ile elektriksel ölçümü



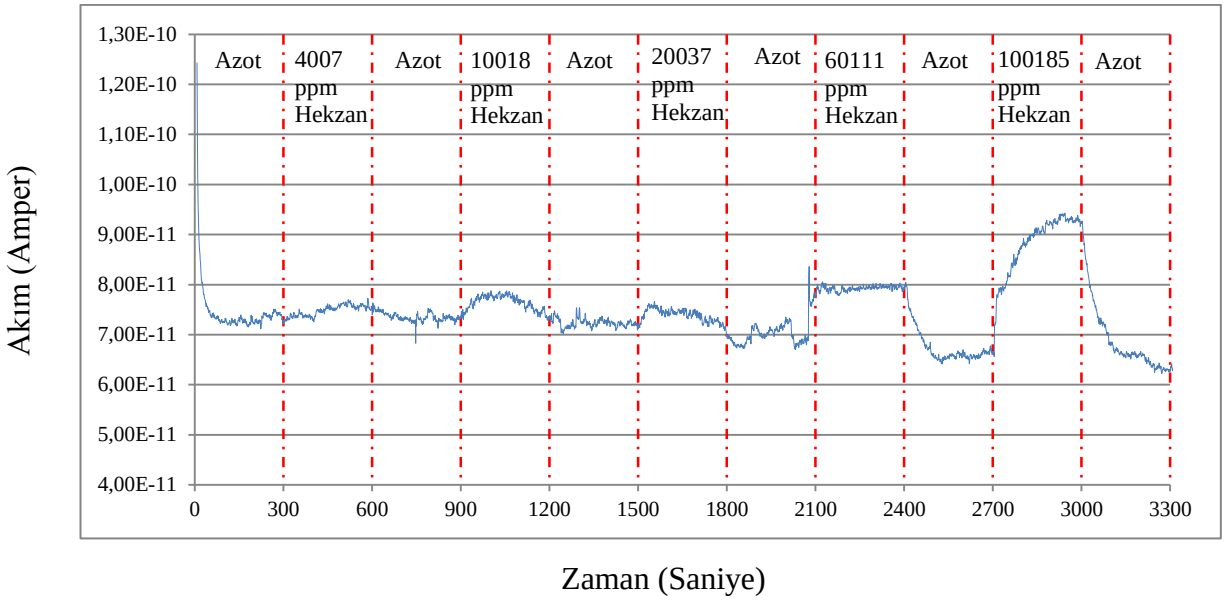
Şekil 3.11. X23 kodlu gözenekli Silisyumun Hekzan buharı ile elektriksel ölçümü



Şekil 3.12. X26 kodlu gözenekli Silisyumun Hekzan buharı ile elektriksel ölçümü

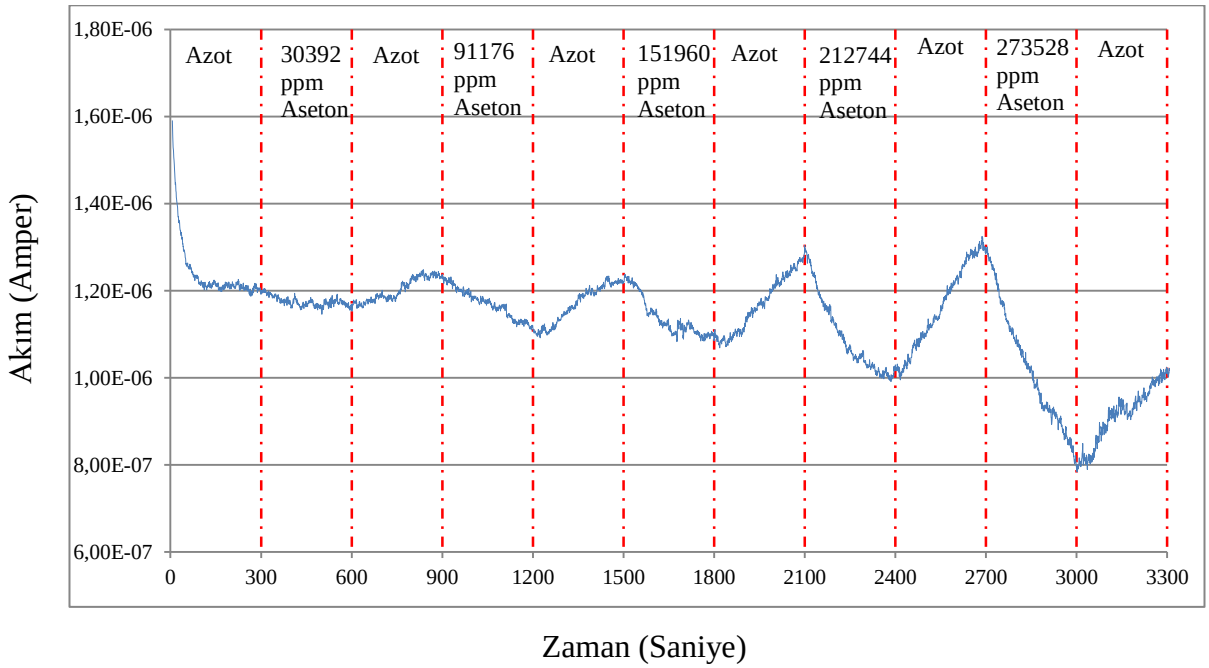


Şekil 3.13. X28 kodlu gözenekli Silisyumun Hekzan buharı ile elektriksel ölçümü

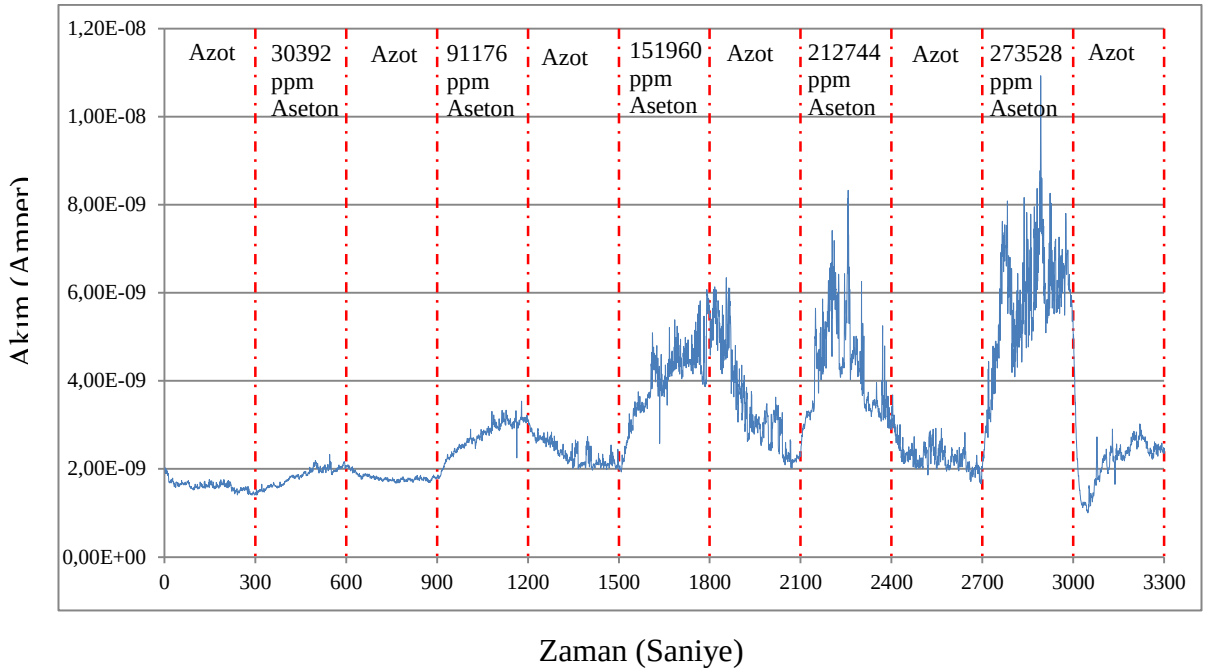


Şekil 3.14. X31 kodlu gözenekli Silisyumun Hekzan buharı ile elektriksel ölçümü

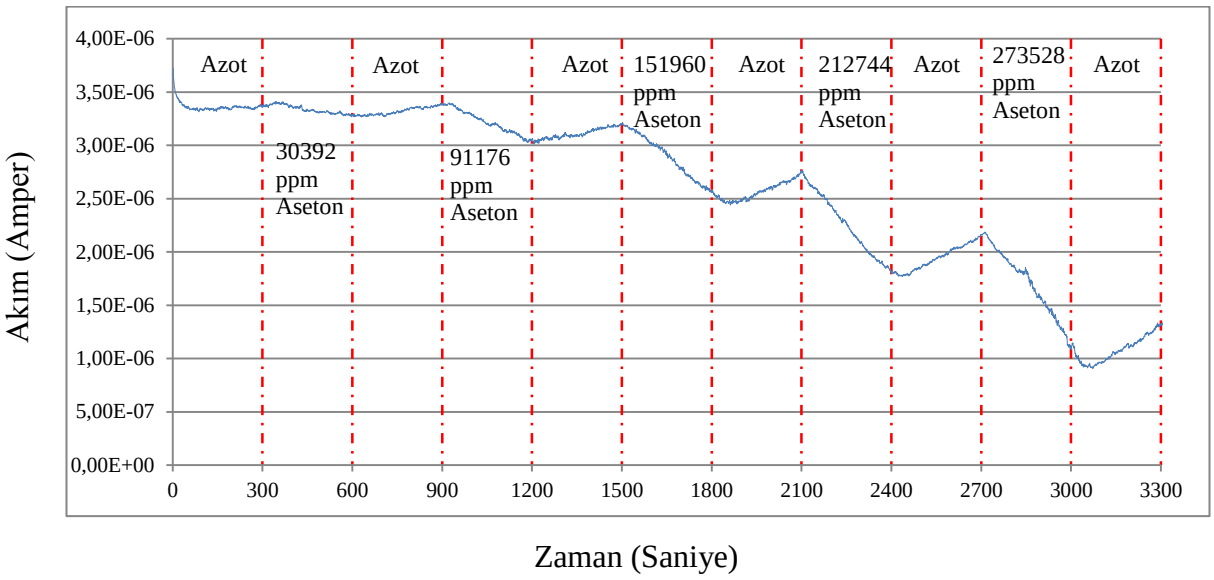
3.4.3. Aseton



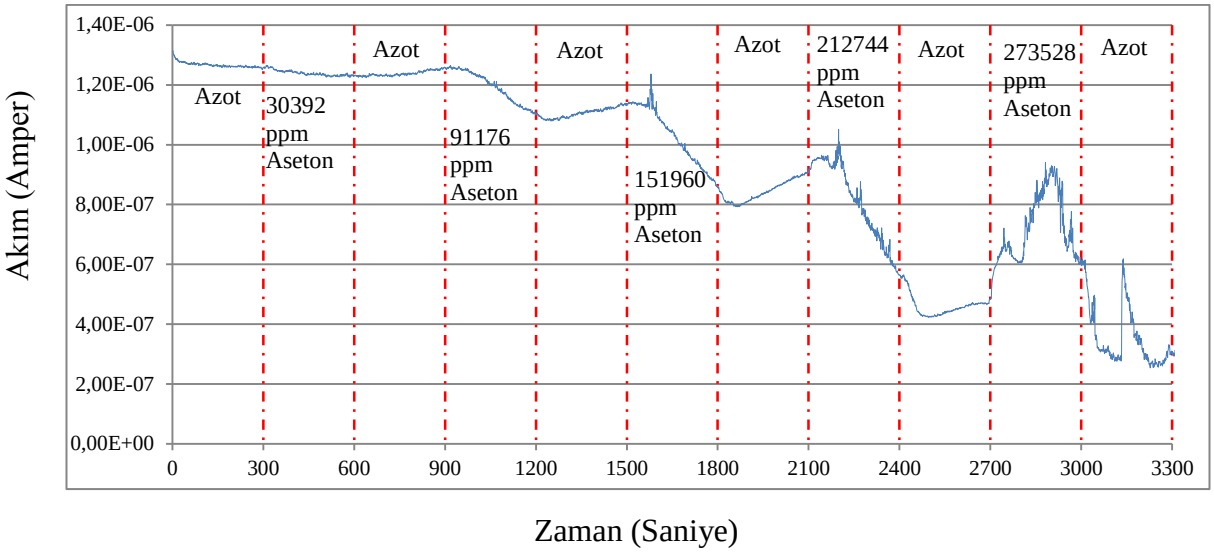
Şekil 3.15. X20 kodlu gözenekli Silisyumun Aseton buharı ile elektriksel ölçümü



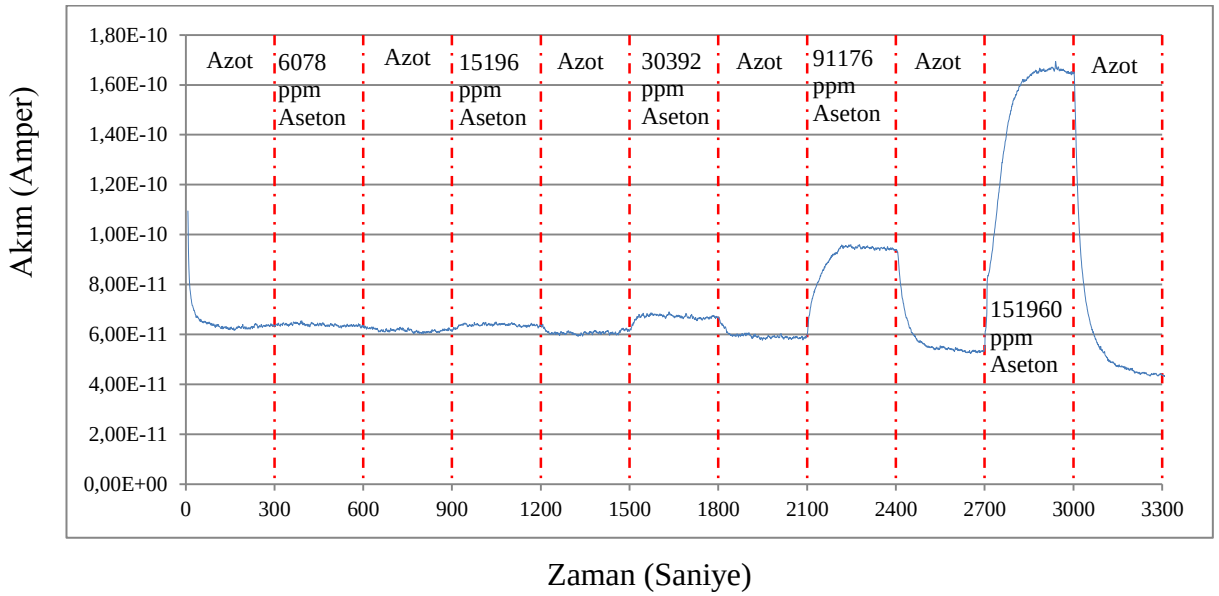
Şekil 3.16. X23 kodlu gözenekli Silisyumun Aseton buharı ile elektriksel ölçümü



Şekil 3.17. X26 kodlu gözenekli Silisyumun Aseton buharı ile elektriksel ölçümü

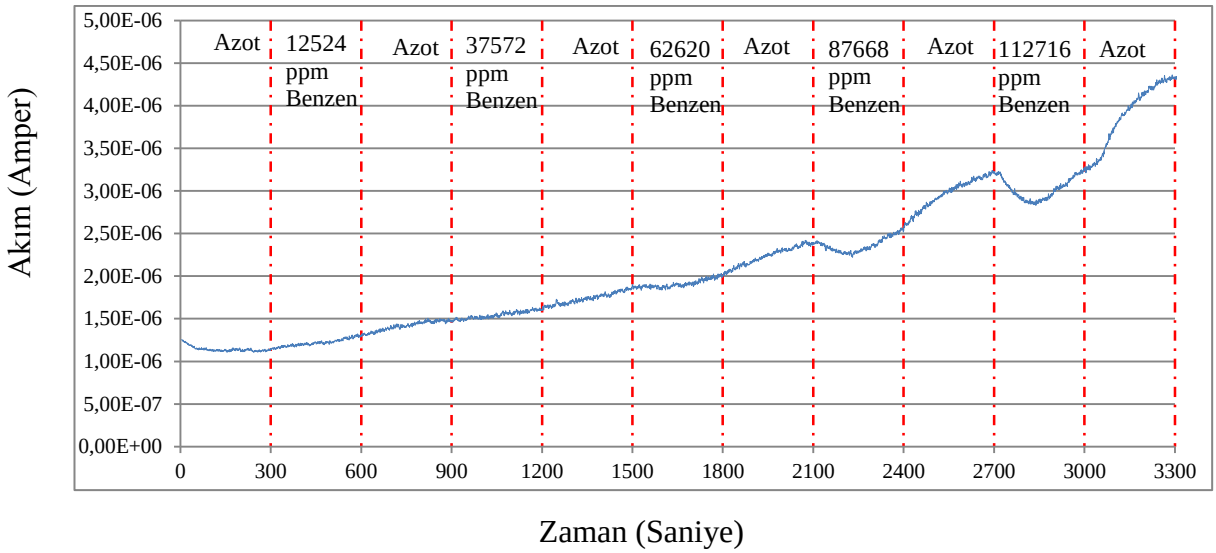


Şekil 3.18. X28 kodlu gözenekli Silisyumun Aseton buharı ile elektriksel ölçümü

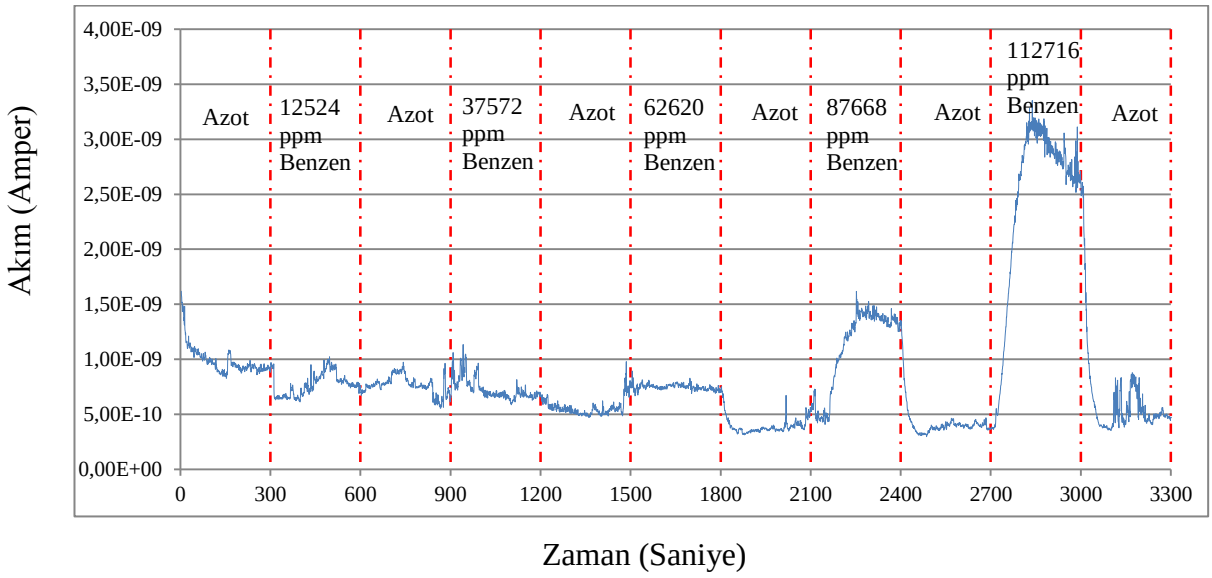


Şekil 3.19. X31 kodlu gözenekli Silisyumun Aseton buharı ile elektriksel ölçüm

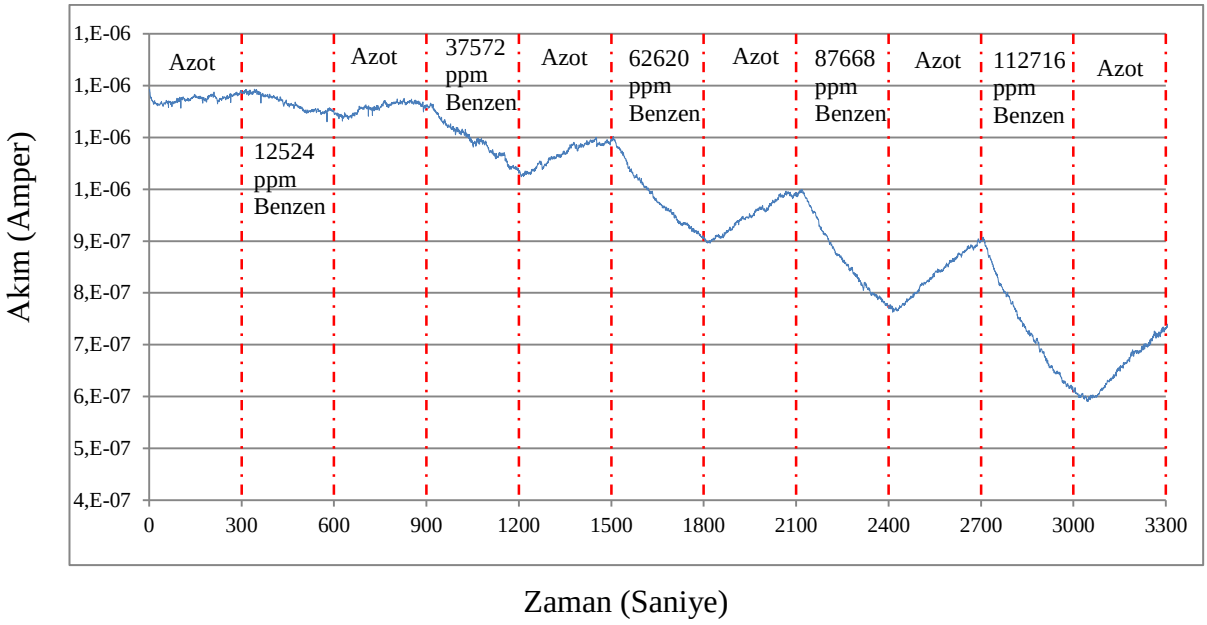
3.4.4.Benzen



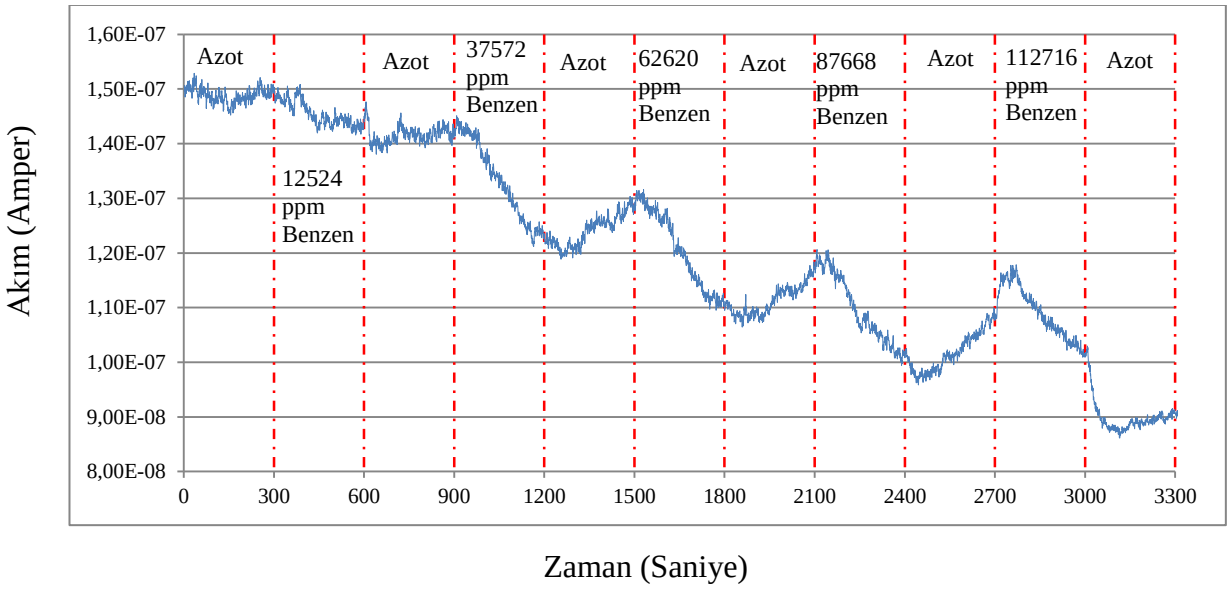
Şekil 3.20. X20 kodlu gözenekli Silisyumun Benzen buharı ile elektriksel ölçümü



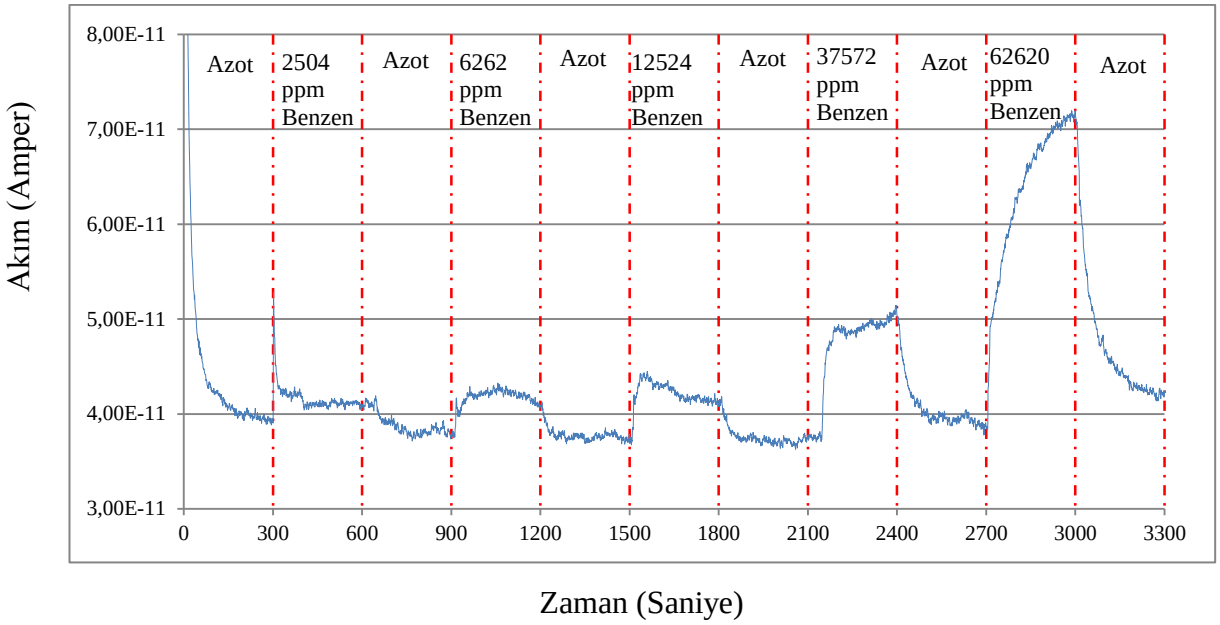
Şekil 3.21. X23 kodlu gözenekli Silisyumun Benzen buharı ile elektriksel ölçümü



Şekil 3.22. X26 kodlu gözenekli Silisyumun Benzen buharı ile elektriksel ölçümü

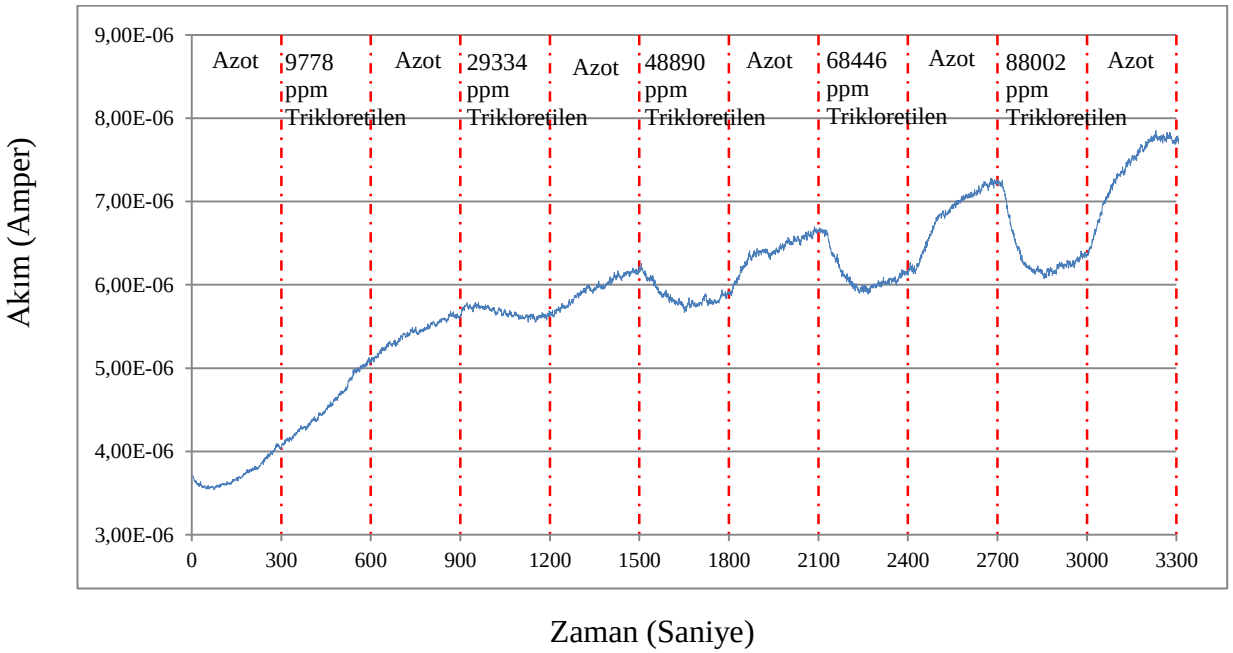


Şekil 3.23. X28 kodlu gözenekli Silisyumun Benzen buharı ile elektriksel ölçümü

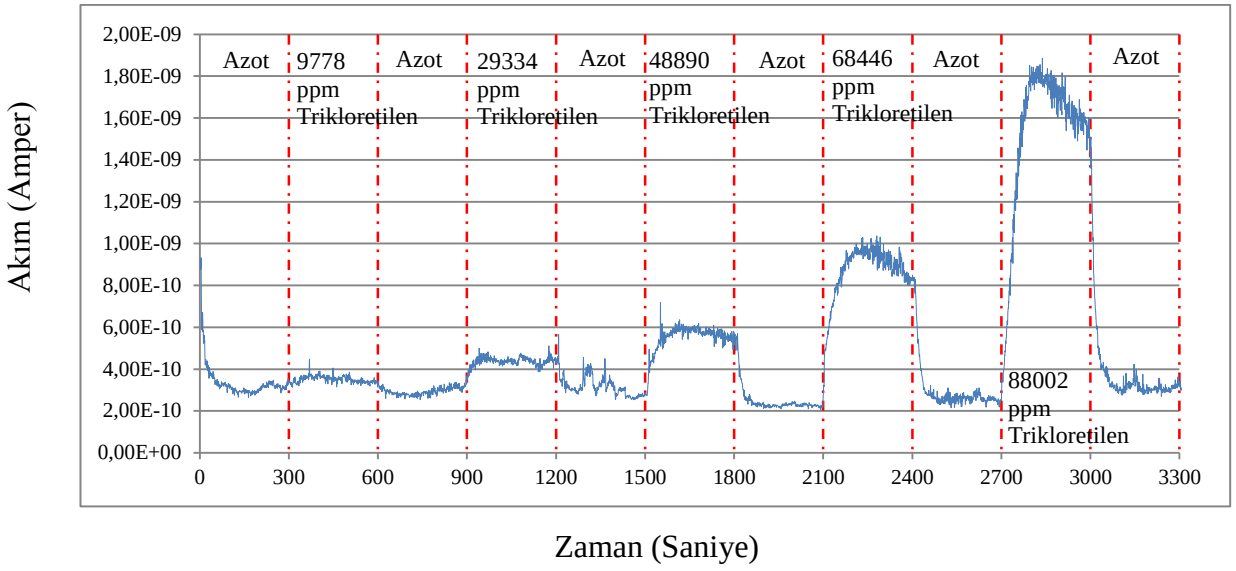


Şekil 3.24. X31 kodlu gözenekli Silisyumun Benzen buharı ile elektriksel ölçümü

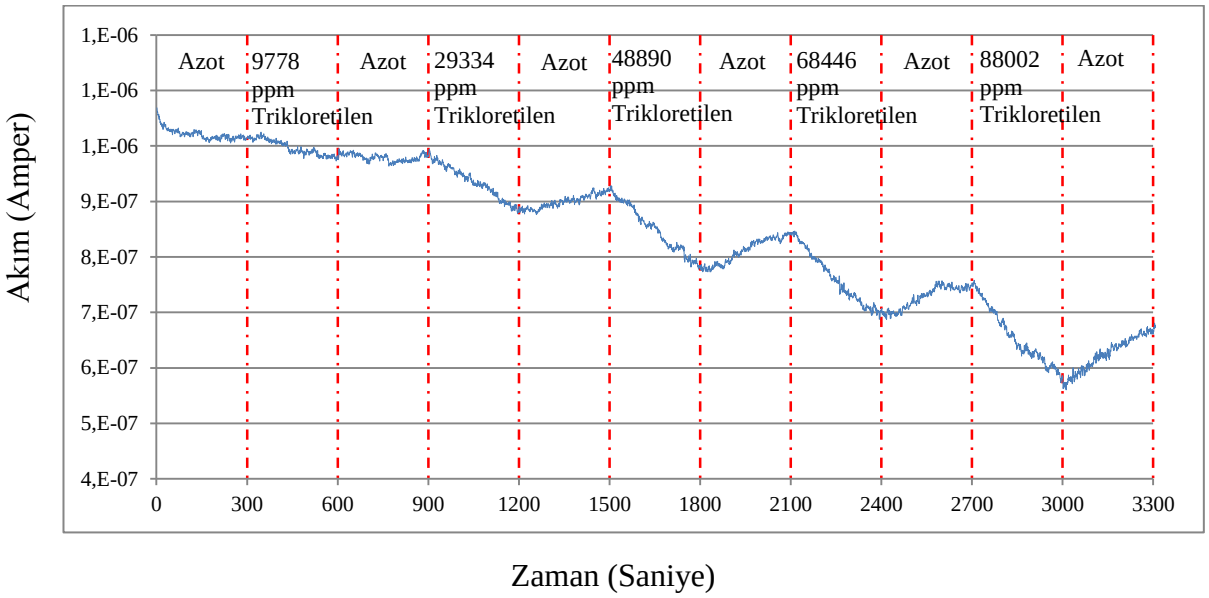
3.4.5. Trikloretilen



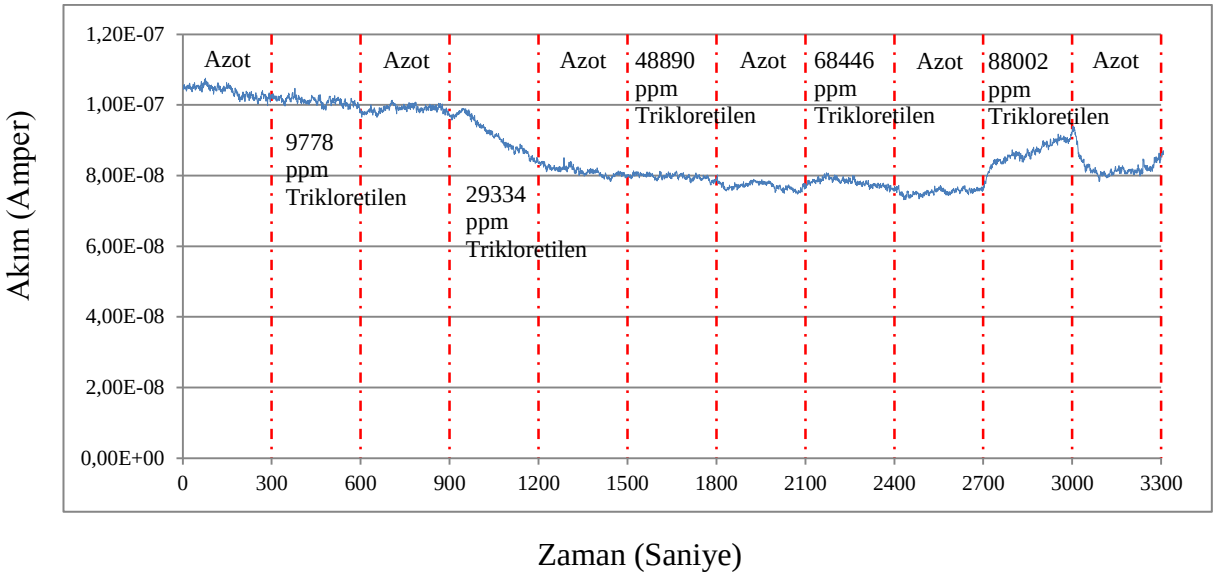
Şekil 3.25. X20 kodlu gözenekli Silisyumun Trikloretilen ile elektriksel ölçümü



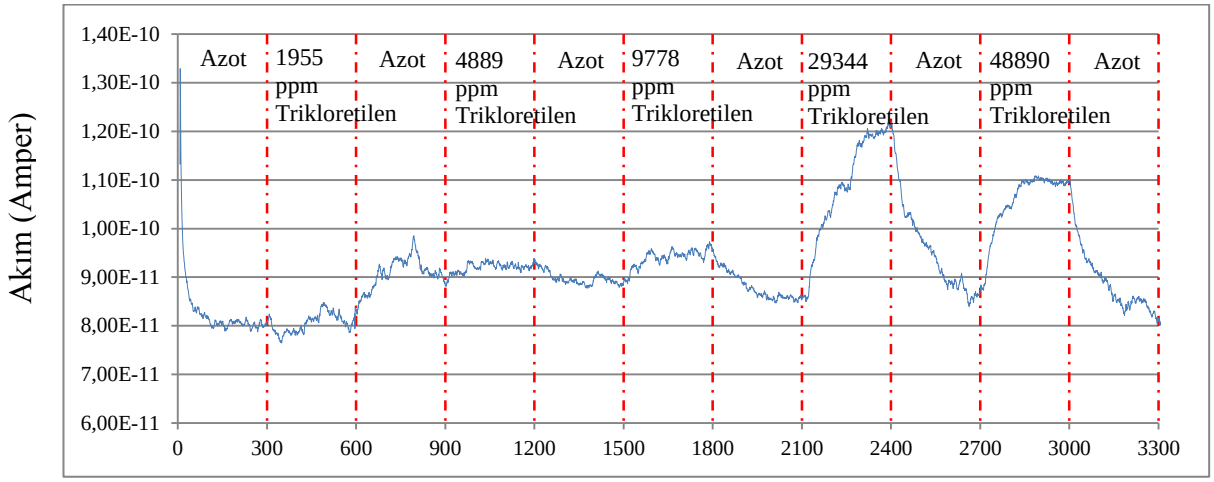
Şekil 3.26. X23 kodlu gözenekli Silisyumun Trikloetilen ile elektriksel ölçümü



Şekil 3.27. X26 kodlu gözenekli Silisyumun Trikloretilen ile elektriksel ölçümü



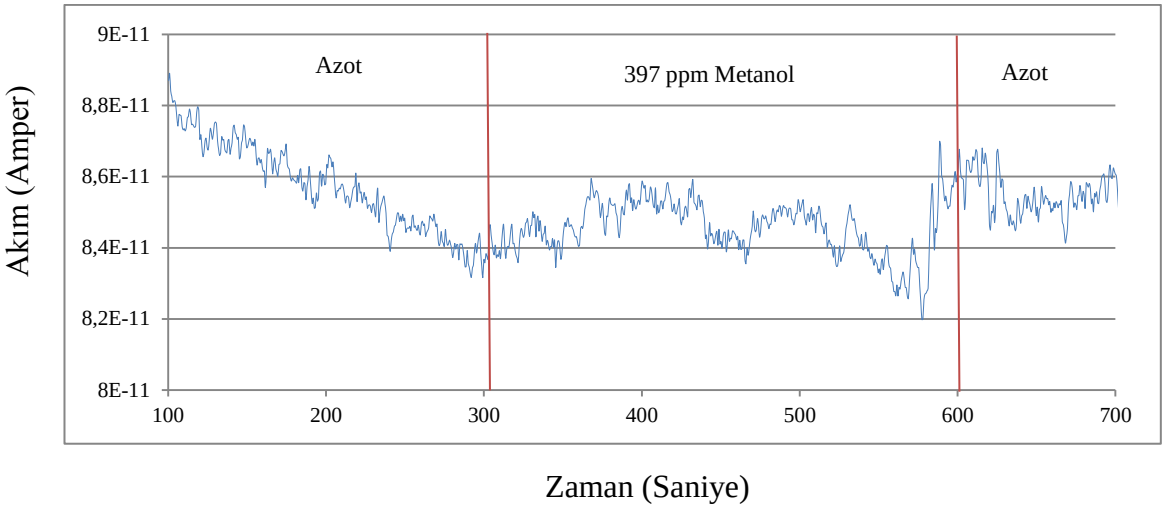
Şekil 3.28. X28 kodlu gözenekli Silisyumun Trikloretilen ile elektriksel ölçümü



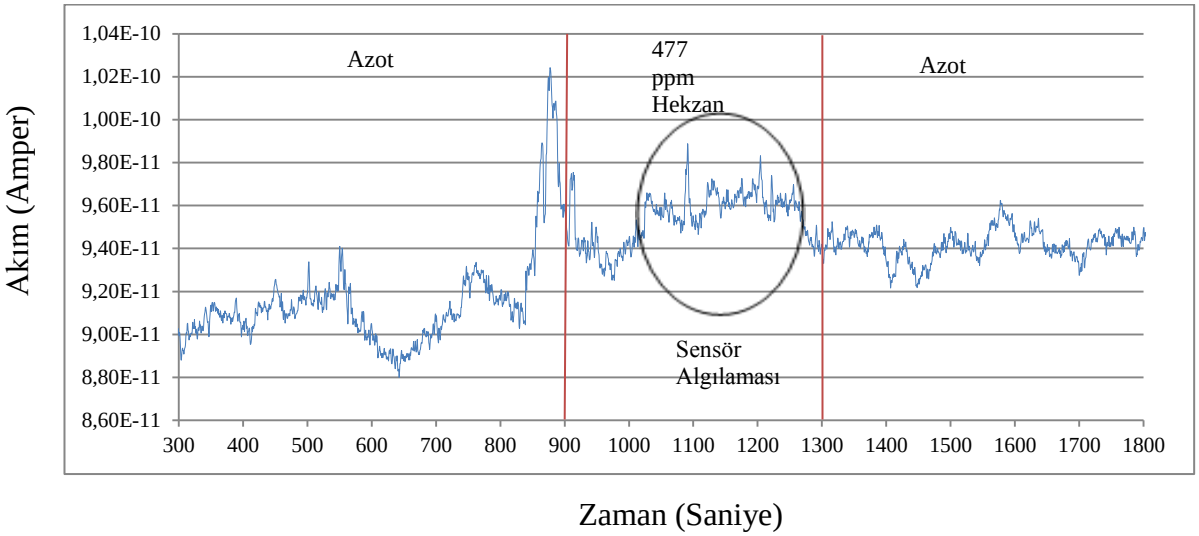
Şekil 3.29. X31kodlu gözenekli Silisyumun Trikloretilen ile elektriksel ölçümü

3.5. Düşük Konsantrasyon Ölçümleri

Düşük konsantrasyonlu buhar ölçümleri için tasarlanan hacimsel metot kullanılarak elde edilen sensör davranışı ölçümleri aşağıdaki iki grafikte verilmiştir.



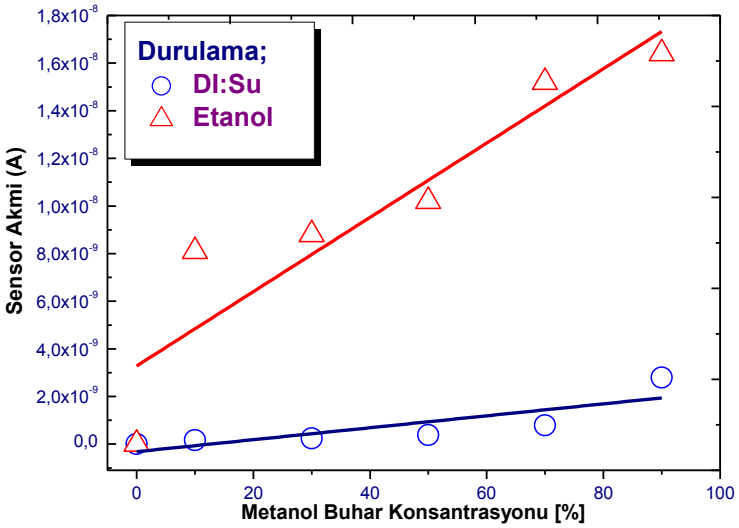
Şekil 3.30. Düşük konsantrasyon Metanol buharı elektriksel ölçümü



Şekil 3.31. Düşük konsantrasyon Hekzan buharı elektriksel ölçümü

3.6. Üretim Sonrası Durulamanın Sensör Duyarlılığına Etkisi

Şekil 3.36'da görüldüğü gibi, gözenekli Silisyum durulaması da sensör özelliği bakımından bir parametredir. Grafiğe bakıldığında Etanol ile durulamanın saf suya göre daha fazla Metanol hassasiyeti sağladığı görüldü. Bu durum gözenekli Silisyumun yüzey kimyasında meydana gelen değişiklerle anlaşılabilmektedir [68].Yapılan çalışmaya göre, su ile durulanan gözenekli Silisyumlarda Si-H bağları daha fazladır. Bu sebeple sensör duyarlılığı daha düşüktür. Metanol moleküllerinin gözenekli Silisyum yüzeyinde absorbe edilmesi, H sınırlaması ile yüzey pasivasyonunun miktarına ve Metanol moleküllerinin polaritesine bağlıdır [85].



Şekil 3.32. Saf su ve Etanolle durulamanın etkisi

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Gözenekli Silisyum, süngerimsi yapısı ve üstün elektro-optik özelliklerinden dolayı kimyasal sensör uygulamalarında yeni nesil algılayıcı malzeme olarak kullanılabilir. Gözenekli Silisyum oldukça ucuz, kolay elde edilebilen ve mevcut Silisyum teknolojisi ile çok kolay uyumlu hale getirilebilen bir malzemedir. Ayrıca, gözenekli Silisyumun kimyasal aşındırma işleminden sonra yüzeyinde oluşan Si-H bağları gözenekli Silisyum yüzeyini organik buharlara karşı oldukça reaktif yapar ve organik buharların algılanmasında kolaylık sağlar.

Gözenekli Silisyum üretimi için öncelikle üretim hücresi ve sensör davranışlarını incelemek için ise sensör test odası tasarlandı. Üretilen gözenekli Silisyum yüzeyi elektrot olarak kullanmak için Alüminyum ile kaplandı.

Yapılan SEM çalışmaları neticesinde gözenekli Silisyum yüzeyinin 3-4 μm büyüklüğünde gözeneklerin olduğu görüldü.

Yapılan FTIR spektrometresi çalışmaları neticesinde üretilen gözenekli Silisyum yüzeyinde Hidrojen ve Oksijen atomlarının bulunduğu görüldü.

Sensör davranışlarını incelemek için gözenekli Silisyum algılayıcı tabakası sensör test odasına konularak farklı organik buharlar altında zamana ve konsantrasyona bağlı olarak akım-voltaj eğrileri alındı. Yapılan inceleme neticesinde gözenekli Silisyum yüzeyinin Benzen, Aseton, Metanol, Trikloretilen, Hekzan buharlarına karşı duyarlı olduğu tespit edildi. Gözenekli Silisyumun incelenen organik buharlara karşı sensör özelliği gösterir.

Anodizasyon işleminden sonra durulamanın sensör karakteristiğini değiştirdiği gözlendi. Etanol ile durulamanın sensör hassasiyetini arttırdığı tespit edildi. Kobalt tuzu çözeltisi ile durulama sonrasında elektriksel sinyal ters yönde değişmiştir. Bu durum gelecekte multi-parametrik sensör yapımında kullanılabilir.

Var olan akış metrelerin ölçüm limitlerini arttırmak amacıyla (düşük ppm konsantrasyonlarda ölçüm yapabilmek için) hacimsel yaklaşım düzeneği kuruldu. Çok düşük konsantrasyonlarda dahi gözenekli Silisyum yüzeyinin sensör davranışı gösterdiği gözlemlendi. Bu çalışmanın devamı olarak farklı metallerle seçiciliği arttırılmış gözenekli Silisyum yüzeyi ile düşük konsantrasyonlu organik buharların tespit edilmesi çalışması yapılabilir. Ayrıca ticarileştirilerek ekonomik katı sağlanabilir.

KAYNAKLAR

[1] Hong Y. B., Gyeong M. C., Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO-CuO thin films fabricated by spin coating method, *Sensor Actuat. B-Chem*., 1999, **55**, 47.

[2] Alexey A. T., Gregory P. H., Brent T. M., John W. A., Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases, *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2003, **93,** 126.

[3] Salehi A., Gholizade M., Gas sensing properties of indium-doped SnO_2 thin films with variations in indium concentration, *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2003, **89**, 173–179.

[4] Menini P., Parret F., Guerrero M., Soultanica K., Erades L., Maisonnant A., et al., Co response of nanostructured SnO_2 gas sensor doped with palladium and platinum, *Sensor Actuat. B-Chem*., 2004, **103**, 111–114.

[5] Polishchuk V., Souteyrand E., Marin J. R., Strikha V. I., Skryshevsky V. A., A study of hydrogen detection with palladium modified porous silicon, *Anal Chim. Acta*, 1998, **375**, 205–210.

[6] Ali N. K., Hashim M. R., Abdulaziz A., Effects of surface passivation in porous silicon as H_2 gas sensor, *Solid-State Electron*., 2008, **52**, 1071-1074.

[7] Seals L., Gole J. L., Tse L. A., Hesketh P. J., Rapid, reversible, sensitive porous silicon gas sensor, *J. Appl. Phys*., 2002, **91**, 2519–2523.

[8] Canham L., *Properties of porous silicon*, INSPEC, London, England, 44-86, 1997.

[9] Francia D. G., Ferrara L. V., Manzo S., Chiavarini S., Towards a label free optical porous silicon DNA sensor, *Biosens. Bioelectron*, 2005, 2**1**, 661–665.

[10] Rendina I., Rea I., Rotiroti L., Stefano D. L., Porous silicon-based optical biosensors and biochips, *Physica E*, 2007, **38**, 188–192.

[11] Benilov A., Cabrera M., Skryshevsky V., Martin J. R., Porous silicon localization for implementation in matrix biosensors, *Mat. Sci. Eng. B–Adv*., 2007, **139**, 221–225.

[12] Pagonis D. N., Petropoulos A., Kaltsas G., Nassiopoulou A. G., Tserepi A., Novel microfluidic flow sensor based on a microchannel capped by porous silicon, *Phys. Status Solidi A*, 2007, **204**, 1474–1479.

[13] Pramanik C., Saha H., Gangopadhyay U., An integrated pressure and temperature sensor based on nanocrystalline porous silicon, *J. Micromech. Microeng*., 2006, **16**, 1340–1348.

[14] Granitzer P., Rumpf K., Krenn H., Ferromagnetic nanostructures incorporated in quasi-one-dimensional porous silicon channels suitable for magnetic sensor applications, *J. Nanomater*., 2006, **2006**, 1–7.

[15] Belkacem W., Mliki N., Belhi R., Saikaly Y., Nanostructures cobalt on porous silicon substrate: structure and magnetic behaviour, *Phys. Status Solidi A*., 2007, **204**, 3321–3332.

[16] Mery E., Alekseev S. A., Zaitsev V. N., Barbier D., Covalent grafting ion exchange groups on porous silicon for microsystems applications, *Sensors and Actuat. B-Chem*., 2007, **126**, 120–125.

[17] Ozdemir S., Gole J. L., The potential of porous silicon gas sensors, *Curr. Opin. Solid St. M*., 2007, **11**, 92-100.

[18] Gürdal O., *Algılayıcılar ve Dönüştürücüler*, 2nd ed., Nobel, Ankara, 23-26, 2000.

[19] Aksoy, F., Kimyasal Püskürtme Yöntemiyle Elde Edilen InP İnce Filmlerinin Elektrik Optik Ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2005, 167928.

[20] Wilson J., Hawkes J. F. B., *Katıhal Fiziği*, 2nd ed., İstanbul Yayınları, Istanbul, 50-57, 2000.

[21] Neamen D. A., *Yarıiletken Fiziğine Giriş*, 1st ed., Aktif, Istanbul, 164-167, 2007.

[22] Ferendeci A. M., *Physical fountation of solid state and electron devices*, chap.7, 1991.

[23] Kittel C., *Introduction to solid state physics*, 6th edition, BilgeTek , 375, 1996.

[24] Pancheri L., Oton C. J., Gaburro Z., Soncini G., Pavesi L., Improved reversibility in aged porous silicon NO_2 sensors, *Sensors and Actuat. B-Chem*., 2004, **97**, 45-48.

[25] Uhlir A., Electrolytic shaping of germanium and silicon, *Bell Labs. Tech. J*., 1956, **35**, 333.

[26] Turner D. R., Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions, *J. Electrochem. Soc*., 1958, **105**, 402.

[27] Archer R. J., Stain films on silicon, *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, **14**, 104.

[28] Gösele U., Lehmann V., *Porous silicon quantum sponge structures: Formation mechanism, preparation methods and some properties*, Porous Silicon, Editors:

Zhe Chuan Feng, Raphael Tsu, World Scientific Publishing Co., Singapore, ISBN: 981-02-1634-3, 17, 1994.

[29] Lin T. L., Chen S. C., Kao Y. C., Wang K. L., Iyer S., 100-μm-wide Silicon-on-insulator structures by Si molecular beam epitaxy growth on porous silicon, *Appl. Phys. Lett*., 1986, **48**, 1793.

[30] Bomchil G., Halimaoui A., Herino R., Porous silicon: The material and its applications in silicon-on-insulator Technologies, *Appl. Surf. Sci*., 1989, **41/42**, 604.

[31] Anderson R. C., Muller R. S., and Tobias C. W., Investigations of porous Si for vapor sensing, *Sensors and Actuat. A-Phys*., 1990, **21-23**, 835.

[32] Lang W., Steiner P., Richter A., Marusczyk K., Weimann G., Sandmaier H., *Sensors and Actuat. A-Phys*., 1994, **43**, 239.

[33] Canham L. T., Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett*., 1990, **57**, 1046.

[34] Lehmann V., Gösele U., Porous silicon formation: A quantum wire effect, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**, 856.

[35] Tsuo Y. S., Heben M. J., Wu X., Xiao Y., Moore C. A., Verlinden P., Ded S. K., *MRS Bull*., 1993, **283**, 405.

[36] Zheng J. P., Jiao K. L., Shen W. P., Anderson W. A., Kwok H. S., *MRS Bull*., 1993, **283**, 371.

[37] Halimaoui A., Editors: Vial J. C., Derrien J., *Porous Silicon Science and Technology*, , Springer-Verlag, Berlin, 33, 1995.

[38] Fauthauer R. W., George T., Ksendzov A., Vasquez R. P., Visible luminescence from silicon waters subjected to stain etches, *Appl. Phys. Lett*., 1992, **60**, 995.

[39] Shih S., Jung K. H., Shieh T. Y., Sarathy J., Campbell J. C., Kwong D. L., Photoluminescence and formation mechanism of chemically etched silicon, *Appl. Phys. Lett*., 1992, **60**, 1863.

[40] Kelly M. T., Chun J. K. M., Bocarsly A. B., High efficiency chemical etchant for the formation of luminescent porous silicon, *Appl. Phys. Lett*., 1994, **64**, 1693.

[41] Kompan M. E., Shabanov I. Y.., Mechanism of self-formation of nanostructures of porous silicon with zero-current water etching, *Semiconductors+*, 1995, **29**, 971.

[42] Coffer J. L., Editors: Canham L. T., *Properties of Porous Silicon*, INSPEC, IEE, London, 23, 1997.

[43] Noguchi N., Suemune I., Selective formation of luminescent porous silicon by photosynthesis, *J. Appl. Phys*., 1994, **75**, 4765.

[44] Andersen O. K., Frello T., Veje E., Photoinduced synthesis of porous silicon without anodization, *J. Appl. Phys*., 1995, **78**, 6189.

[45] Ngan M. L., Lee K. C., Cheah K. W., *Porous Semiconductors Science and Technology `98*, Extended abstract, 20, Mallorca, 16-20 Mart 1998.

[46] Schoisswohl M., Cantin J. L., von Bardeleben H. J., Amato G., Electron paramagnetic resonance study of luminescent stain etched porous silicon, *Appl. Phys. Lett*., 1995, **66**, 3660.

[47] Chen Q., Zhu J., Fan C. G., Zhang Y. H., Photoluminescence in porous silicon obtained by hydrothermal etching, *Phys. Lett. A*, 1996, **220**, 293.

[48] Chen Q., Li X. G., Jia Y. B., Zhu J., Zhang Y. H., The role of SiO_2 in the blue luminescence in hydrothermally prepared porous silicon, *J. Phys.-Condens. Mat*., 1997, **9**, L151.

[49] Hummel R. E., Chang S. S., Novel technique for preparing porous silicon, *Appl. Phys. Lett*., 1992, **61**, 1965.

[50] Hummel R. E., Chang S. S., Ludwig M., Morrone A., Composition and Structure of Spark Eroded Porous Silicon, *MRS Bull*., 1993, **283**, 45.

[51] Hummel R. E., Stora M. E., Shepherd N., Yu S., *Porous Semiconductors Science and Technology `98*, Extended abstract, 76, Mallorca, 16-20 March 1998.

[52] Li K. H., Tsai C., Sarathy J., Campbell J. C., Chemically induced shifts in the photoluminescence spectra of porous silicon, *Appl. Phys. Lett*., 1993, **62**, 3192.

[53] Vincent G., Optical properties of porous silicon superlattices, *Appl. Phys. Lett*., 1994, **64**, 2367.

[54] O'Halloran G. M., Kuhl M., Trimp P. J., French P. J., The effect of additives on the absoprtion properties of porous silicon, *Sensors and Actuat. A-Phys*., 1997, **61**, 415.

[55] Föll H., Christophersen M., Carstensen J., Hasse G., Formation and application of porous Si, *Mat. Sci. Eng. R*, 2002, **39**, 93.

[56] Canham L. T., Silicon optoelectronics at the end of the rainbow, *Phys. World*, 1992, **5**, 41.

[57] Halimaoui A., Editors : Canham L.T., *Properties of Porous Silicon*, INSPEC, IEE, London, 12, 1997.

[58] Malone C., Jorne J., Effect of irradiant wavelength during porous silicon formation, *Appl. Phys. Lett*., 1997, **70**, 3537.

[59] Koyama H., Nakagawa T., Ozaki T., Koshida N., Post-anodization filtered illumination of porous silicon in HF solutions: An effective method to improve luminescence properties, *Appl. Phys. Lett*., 1994, **65**, 1656.

[60] Koyama H., Koshida N., Photo-assisted tuning of luminescence from porous silicon, *J. Appl. Phys*.,1993, **74**, 6365.

[61] Smith R. L., Collins S. D., Porous silicon formation mechanisms, *J. Appl. Phys*., 1992, **71**, R1.

[62] Föll H., Carstensen J., Christophersen M., Hasse G., A new view of silicon electrochemistry, *Phys. Status Solidi A*, 2000, **182**, 7.

[63] Theunissen M. J. J., Appels J. A., Verkuijlen W. H. C. G., Application of Preferential Electrochemical Etching of Silicon to Semiconductor Device Technology, *J. Electrochem. Soc*., 1970, **117**, 959.

[64] Theunissen M. J. J., Etch channel formation during anodic dissolution of n-type silicon in aqueous hydrofluoric acid, *J. Electrochem. Soc*., 1972, **119**, 351.

[65] Beale M. I. J., Chew N. G., Uren M. J., Cullis A. G., Benjamin J. D., Microstructure and formation mechanism of porous silicon, *Appl. Phys. Lett*., 1985, **46**, 86.

[66] Lehmann V., *Micro porous silicon:Formation mechanism and preparation method*, Editors: Daniel C. Bensahel et al., Optical properties of low dimensional Silicon structures, Kluwer Aced. Press, Hollands, 2, 1993.

[67] Aydınlı A., Timofeev F., Simirnitski V. B. and et al., Düşük boyutlu yarıiletken yapıların optik özellikleri, *Tbag-1244*, Ankara, 1997.

[68] Kayahan E., Gözenekli silisyumun mikro yapısı ve optik özellikleri, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli 2003, 135976.

[69] Peter L. M., *Fundamental aspects of the semiconductors-solution interface*, Editors: Jean-Clode Vial et al, Porous silicon: science and technology Springer-Verlag, , France, 1, 1995, ISBN:3-540-58936-8.

[70] Beckmann K. H., Investigation of the chemical properties of stain films on silicon by means of infrared spectroscopy, *Surf. Sci*., 1965, **3**, 314.

[71] Maruyama T., Ohtani S., Photoluminescence of porous silicon exposed to ambient air, *Appl. Phys. Lett*., 1994, **65**, 1346.

[72] Nasır M. I., , Elemantel Analysis of Metallised Porous Silicon Using Nuclear Techniques, PhD Thesis, The University of Birmingham, School of Physics and Space Research, U.K., 1994.

[73] Hossain S. M., Das J., Chakraborty S., et al., , Electrode desing and planar uniformity of anodically etched large area porous silicon, *Semicond. Sci. Tech*., 2002, **17**, 55-59.

[74] Hybertsen M. S., *Mechanism for light emission from nanoscale silicon*, Editors : Jean-Clode Vial et al., Porous silicon science and technology, Springer-Verlag, 67, France, 1995, ISBN:3-540-58936-8.

[75] Kalem Ş., Rosenbauer M., Optical and structural investigation of stain etched silicon, *Appl. Phys. Lett*., 1995, **67**, 2551.

[76] Kalem Ş., Yavuzçetin O., Altıner C., , Effect of light exposure and ultrasound on the formation of porous silicon, *J. Porous Mat*., 2000, **7**, 381-383.

[77] Altınay B., Metanol hakkında genel bilgi, Uzmanlık Tezi, TAPDK.

[78] U.S. Department of Health and Human Services, *Toxicological profile for n-Hexane*, July 1999.

[79] U.S. Department of Health and Human Services, *Toxicological profile for Benzene*, August 2007.

[80] U.S. Department of Health and Human Services, *Toxicological profile for Acetone*, May 1994.

[81] U.S. Department of Health and Human Services, *Toxicological profile for Trichloroethylene*, September 1997.

[82] Gülbağ A., Yapay sinir ağı ve bulanık mantık tabanlı algoritmalar ile uçucu organik bileşiklerin miktarsal tayini, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Entitüsü, Sakarya 2006, 181811.

[83] http://www.engr.umd.edu/~nsw/ench250/antoine.dat (Ziyaret tarihi: 16 Mayıs 2013)

[84] Dhanekar S., Islam S. S., Islam T., Shukla Harsh A. K., Organic vapour sensing by porous silicon: Influence of molecular kinetics in selectivity studies, *Physica E*, 2010, **42**, 1648.

KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER

[1] **Yılmaz O.**, Dumludag F., Kayahan E., Methanol Vapors Sensing with Porous Silicon, *Acta Phys. Pol. A*, 2013 (Kabul edildi).

[2] **Yılmaz O.**, Dumludag F., Kayahan E., Methanol Vapors Sensing with Porous Silicon, *International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress 2013*, Antalya, Turkey, 24-28 April 2013.

ÖZGEÇMİŞ

Olgay Yılmaz, 09.10.1985'te İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2002 yılında Halit Armay Lisesi'nden mezun oldu. 2002 yılında başladığı Gaziantep Üniversitesi Fizik Mühendisliği bölümünü 2009 yılında bitirdi. 2011 yılında Askerlik görevini tamamladı. Şu an Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektro-Optik Sistem Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans öğrencisi olarak öğrenim görmeye devam etmektedir.