

# Atomik Tabaka Biriktirme Metodu ile Üretilen HfO<sub>2</sub> Tabanlı Sensörlerin Hidrojen Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi

Irmak KARADUMAN<sup>1</sup>, Özlem BARİN<sup>1</sup>, Dilber Esra YILDIZ<sup>2</sup>, Selim ACAR<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06500, ANKARA

<sup>2</sup>Hitit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 19030, ÇORUM

(Geliş / Received : 06.07.2015 ; Kabul / Accepted : 30.10.2015)

## ÖZ

Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenecek olmaları ve çevreye CO<sub>2</sub> gibi zararlı atıklar bırakmaları temiz, güvenilir ve geleceğin enerji kaynağı olan H<sub>2</sub> gazının çok geniş ve değişik alanlarda kullanılmasının önünü açmıştır. Bu durum uygulama alanlarının hızla genişlemesine ve araştırmacıların H<sub>2</sub> gaz sensörü üzerine yoğunlaşmasına neden olmuştur.

Bu çalışmada p-Si yarıiletken üzerine Atomik Tabaka Biriktirme (ALD) yöntemi ile HfO<sub>2</sub> ince film büyütülerek HfO<sub>2</sub>/p-Si yapı oluşturuldu. Üretilen numunenin farklı sıcaklıklarda (30°C-180°C) ve farklı gaz konsantrasyonlarında (1000ppm-4000ppm) zamana bağlı olarak hidrojen gazı için algılama özellikleri incelendi. Yapılan ölçümler sonucunda üretilen HfO<sub>2</sub>/p-Si ince filmlerin düşük sıcaklık hidrojen gaz sensörü olarak kullanılabilirliği görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** Gaz Sensör, ALD, Hidrojen

## Investigation of Hydrogen Gas Sensing Properties of HfO<sub>2</sub> Based Sensor Produced By Atomic Layer Deposition Method

### ABSTRACT

Fossil fuels can very quickly be exhausted condition and thus leave harmful residues such as CO<sub>2</sub> environment clean and reliable use of the H<sub>2</sub> gas as the energy source of the future are expanded in various fields. In this case, the new research on the rapidly expanding field of applications and H<sub>2</sub> gas sensor causes the increase.

In this study, HfO<sub>2</sub> thin films are grown on the p-Si by Atomic Layer Deposition (ALD) method and HfO<sub>2</sub>/p-Si thin film was produced. HfO<sub>2</sub>/p-Si structure is grown by Atomic Layer Deposition method and hydrogen gas sensing properties were investigated. Produced sample at different temperatures (30 °C-180 °C) and at different gas concentrations (1000ppm-4000ppm) as a function of time is investigated with measuring the electrical properties. Measurement results show that HfO<sub>2</sub>/p-Si thin films produced by ALD can be used as low temperatures hydrogen gas sensors.

**Keywords:** Gas Sensor, ALD, Hydrogen

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerji gereksinimi giderek artmakta ve fosil enerji kaynaklarının rezervleri hızla tükenmektedir. Buna karşın nüfusun artması ile birlikte teknoloji kullanımı ve araç sayısındaki artışa da bağlı olarak enerjiye olan ihtiyaç hızla artmaktadır. Geleneksel enerji üretim ve tüketiminin hem çevre hem de doğal kaynaklar üzerinde yerel ve küresel seviyede olumsuz etkilerinin olduğu anlaşılmıştır. Bu durum, yenilenebilir enerji ve yakıt kaynaklarına olan ilginin artmasına yol açmıştır [1-5]. Özellikle motor ve araç teknolojisi açısından yaygın kullanılabilir alternatif yakıtlar depolama ve çevreci

olması gibi özelliklerinin yanı sıra içten yanmalı motorlarda verimli bir şekilde kullanılabilmesi ve fosil yakıt türleri ile rekabet edebilir olmalıdır. Bu da ucuz ve bol miktarlarda üretilebilmesi, ısı değerlerinin yüksek olması, kolayca depolanabilmesi ve taşınabilmesi demektir. Sınırlı rezerve sahip olan petrol ürünlerinin yerine hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanılması, son yıllarda özellikle araç üreten şirketlerin ilgisini çekmektedir. Alternatif yakıt olarak tercih edilen hidrojen, havayı kirletmemesi ve elde edilebilirliğinin kolay olması nedeniyle önemi her geçen gün biraz daha artmaktadır ve bu yakıt ile çalışabilecek yeni teknolojiler ve cihazlar geliştirilmektedir [6-7]. Hidrojen (H) en hafif element olup, havadan 14,4 kez daha hafif bir gazdır. Havada 100 ppm (%0,01) oranında bulunur, kokusuz, renksiz, tatsız ve zehirsizdir. Yanıcı bir gazdır, hava veya oksijen ile karıştırıldığında çok geniş bir

\* Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta: karaduman.irmak@gmail.com

Digital Object Identifier (DOI) : 10.2339/2016.19.3 223-229

aralık için patlayıcı özelliğe sahiptir. Bu nedenle, hidrojen gazı sızıntısının algılanması son derece önemlidir ve bu durum araştırmacıları düşük konsantrasyonlu hidrojen gazı sızıntısını algılama yeteneğine sahip hidrojen sensörlerinin tasarlanmasına ve üretilmesine yöneltmiştir [8].

Gaz sensörünün temel algılama mekanizması yüzeye gönderilen kuru hava ile hedef gaz arasındaki kimyasal reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar algılama yüzeyindeki taşıyıcıları değiştirmekte, böylece sensor sinyali elde edilebilmektedir [9-10]. Farklı üretim metodları, katkılama, farklı kontak materyalleri, farklı metal oksit yüzeylerinin kullanılması gaz sensörlerinin duyarlıklarına etki etmektedir. Phanichphant, RF magnetron saçtırma, reactive RF saçtırma, electrospinning, spray pyrolysis ve hidrotermal solüsyon tabanlı yöntemlerle metal oksit malzemelerini büyütmüş ve hidrojen gazına karşı gaz algılama özelliklerini incelemiştir. Yaptığı çalışma sonucu spray pyrolysis metodu ile büyüttüğü numunelerde maksimum duyarlık elde ettiğini rapor etmiştir [11]. Adamyan ve ark., sol jel metodu ile kalay oksit ince filmler üretmişler ve 130°C'de 5000 ppm hidrojen gazı için maksimum duyarlık elde ettiklerini bildirmişlerdir [12]. Steinebach ve ark. ürettikleri NiO numunelerinin 650°C'de 10,000 ppm hidrojen gazı için maksimum duyarlık elde ettiklerini bildirmişlerdir [13]. Yapılan literatur çalışmaları göstermektedir ki farklı üretim metodları farklı duyarlıklara yol açmaktadır [14-16]. ALD metodu ince film üretim tekniklerinden birisidir. Bu teknik atomik ölçekte yüksek hassasiyette uygun yüzeyler üretebilmekte ve hassas film kalınlığı kontrolü yapabilmektedir. Bu nedenle ince film teknolojisinde büyük avantajlar sağlayan bir üretim tekniğidir [17]. ALD metodu, gaz fazındaki öncül maddelerin çok yüksek sıcaklıklara çıkmadan yüzeye tutunabilmeleri nedeniyle düşük sıcaklıkta yüksek kalitede ince filmlerin üretilmesine olanak sağlamaktadır [18-19]. Çoğu gaz sensörlerinin çalışma sıcaklığı oldukça yüksektir. Çalışma sıcaklığının yüksek olması, yüksek güç tüketimine ve yüksek maliyete sebep olmaktadır. Son yıllardaki çalışmalarda oda sıcaklığında duyarlık gösteren, düşük güç tüketimi yapan sensörlerin geliştirilmesi hedeflenmektedir [20].

Bu çalışmada, ALD metodu ile üretilen HfO<sub>2</sub> numunesinin H<sub>2</sub> gazına karşı gaz algılama özellikleri incelendi. Üretilen numunenin farklı sıcaklıklarda (30°C-180°C) ve farklı gaz konsantrasyonlarında (1000ppm-4000ppm) zamana bağlı olarak elektriksel karakterizasyonu yapıldı. Ölçüm sonuçlarından, numunenin duyarlılığının, sıcaklık ve gaz konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği görüldü.

## 2. DENEYSEL SİSTEM(EXPERIMENTAL SETUP)

(100) yönelimli, 0,5 mm kalınlıktaki ve 5-10 Ω.cm öz dirençli p tipi silisyum (Si) alttaş kullanıldı. p-Si alttaş üzerine ALD metodu ile HfO<sub>2</sub> metal oksit büyütüldü. Temizleme işleminde kullanılacak tüm

beherler ve tutucular deiyonize su (18 MΩ.cm) ile temizlenip saf (%99,999) azot gazı ile kurutuldu. Daha sonra silisyum yaprak, trikloretilen (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), aseton (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) ve methanol (CH<sub>3</sub>OH) ile temizlendi. Kimyasal aşındırma için birbiri ardına H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (3:1:1) HF ve HNO<sub>3</sub>, HF, H<sub>2</sub>O (6:1:3) uygulandı ve tekrar Si yaprak deiyonize su (18 MΩ.cm) ile yıkandı.

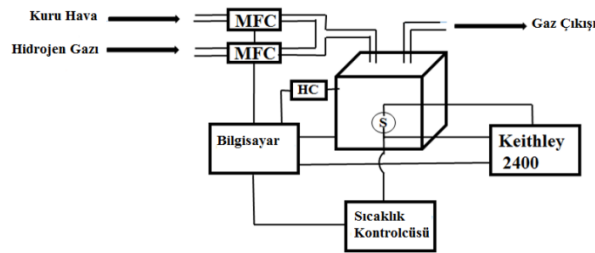
Kimyasal temizlik işlemi sonrası Si yarıiletken Savannah 100 ALD sistemi (Cambridge Nanotech Inc.) kullanılarak, 10 nm kalınlıkta HfO<sub>2</sub> metal oksit malzeme ile kaplandı. ALD, ardışık doygun yüzey reaksiyonları tabanlı bir kimyasal buhar biriktirme metodudur. Her seferinde bir öncül madde yüzeye gönderilir ve tek tabaka ile yüzey doygun hale getirilir. Bu özelliği ile diğer kimyasal buhar metodlarından ayrılır. ALD metodu, tüketim bölgesi etkilerini ve film kalınlığının kontrol edilebilir olduğundan dolayı film kalitesini arttırmaktadır. Savannah 100 sisteminde döngü başına 1,01Å kalınlık oluşmaktadır. Öncül maddelerden HfO<sub>2</sub> kaynağı olarak Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> kullanılmıştır. Sistem çalışması 4 döngüden meydana gelmektedir. İlk olarak yüzeye Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> gönderilir (0,2 saniye boyunca). İkinci döngüde H<sub>2</sub>O gönderilir (0,015 saniye boyunca). Üçüncü ve dördüncü döngüler sırasıyla devam eder. Bu şekilde bir periyotta sabit bir kalınlık elde edilmesi sağlanır. İstenilen kalınlıkların elde edilmesi için uygun döngü sayısı ile üretim yapılır [21].

Üretilen numunenin kalınlık ölçümleri için elipsometri sistemi kullanılmıştır (J.A.Woolam Co, Inc., V-VASE). 200-400 nm dalga boyu aralığında ölçümler yapılmıştır. Silisyumun brewster açısı 74° olduğundan dolayı, 65°-70° ve 75°'lik açılarda ölçümler alınmıştır. Literatürde HfO<sub>2</sub> malzemenin kırılma indisi 2,11 olarak verilmektedir. Yapılan ölçümler sonucunda numunenin kalınlığı, 10 nm; kırılma indisi, 2 olarak tesbit edildi [22-25].

Numune için gerekli metal kontaklar termal buharlaştırma sistemi kullanılarak oluşturuldu. Omik kontak için yüksek saflıktaki (%99,999) alüminyum (Al), termal buharlaştırma sistemindeki tungsten flaman üstüne konuldu. 10<sup>-6</sup>Torr basınca ulaşıldığında flaman üzerinden akım geçirilerek numune yüzeyine 2000 Å kalınlığında alüminyum buharlaştırıldı. Daha sonra tavlama sistemi kullanılarak 450 °C'de 5 dk süreyle tavlandı ve böylece omik kontak yapıldı.

Gaz sensör ölçüm sistemi; Keithley 2400 akım gerilim ölçüm sistemi, LakeShore 325 sıcaklık kontrol ünitesi, test hücresi (S), nem kontrolcüsü (HC) ve MKS serisi gaz akış kontrolcülerinden (MFC) oluşmaktadır. Zamana ve gaz konsantrasyonuna bağlı direnç ölçüm sistemi bilgisayar kontrollüdür. LakeShore 325 sıcaklık kontrol ünitesi PID sistemle sıcaklık kontrolü yapabilmektedir. Gaz akış kontrolcüsü, vakumlanabilir hücreye giren gazın akış hızını yüksek duyarlılıkta ayarlanmasını sağlamaktadır. Gaz akış kontrolcüsünün birinden kuru hava diğerinden etkisi incelenecek gaz geçmektedir ve bu kontrolcüler sayesinde gazın akış hızı istenilen seviyede sabit tutulmaktadır. Hücre

içerisine giren gaz miktarı milyonda bir (ppm) cinsinden istenilen düzeyde ve yüksek hassasiyette olmak üzere zamana bağlı olarak istenilen zaman aralıklarında açılıp kapanmakta bu esnada ise akım gerilim sistemi ölçüm yapabilmektedir. Program sayesinde bu ölçümlerin akım-zaman grafikleri bilgisayar ekranına eş zamanlı olarak aktarılmaktadır. Ölçümlere başlanmadan önce numuneyi kararlı hale getirebilmek için 30 dakika boyunca hücre içerisine kuru hava gönderildi. Kuru havanın akış hızı, aynı koşullar altında farklı konsantrasyon davranışlarını gözlemleyebilmek için daima sabit tutuldu. Şekil 1'de ölçüm sisteminin şematik diyagramı verildi.



Şekil 1. Ölçüm Sisteminin Şematik Diyagramı (The Schematic Diagram of Measurement Setup)

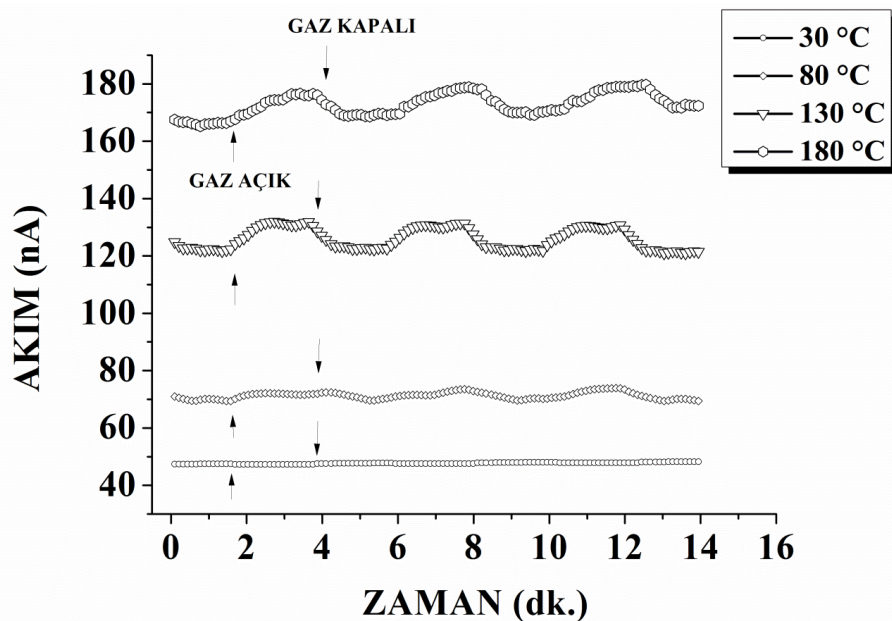
### 3. SONUÇ VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Bir gaz sensörünün çalışma sıcaklığı, sensörün duyarlık tespitindeki başlıca faktörlerden birisidir. Sıcaklığın artırılması yüzey reaksiyonları ve kayda değer bir duyarlık elde etmek için gereklidir [26]. Ancak çok

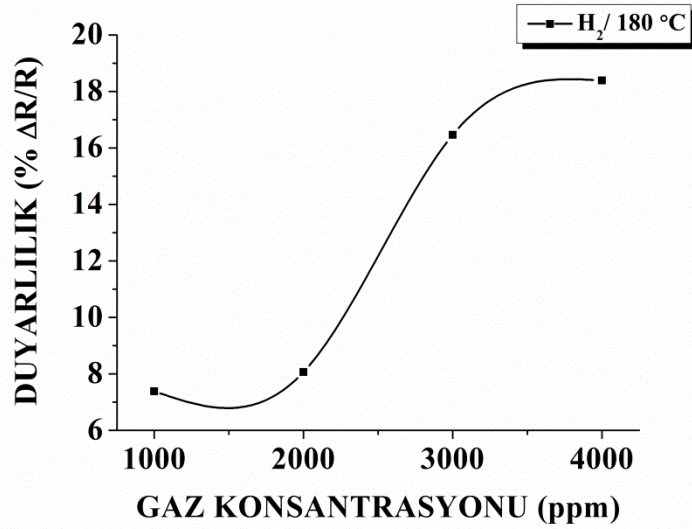
yüksek sıcaklıklar malzeme yapısını bozabilmekte ve sensörün çalışması ile ömrünü etkileyebilmektedir [27]. Bu sebeple gaz algılama özellikleri incelenen sensör malzemelerinin çalışma sıcaklıklarının tespit edilmesi gereklidir.  $HfO_2$  yapısının gaz algılama özelliklerinin incelenmesi için ilk olarak optimum çalışma sıcaklığı tespit edilmesi için  $30^\circ C$  ile  $180^\circ C$  sıcaklık aralığında 1000 ppm  $H_2$  gaz konsantrasyonunda gaz algılama özellikleri incelendi. Şekil 2'de farklı sıcaklıklarda numunenin hidrojen gazına karşı gösterdiği akım-zaman grafiği verildi.

$30^\circ C$  sıcaklıkta numune hidrojen gazına karşı hiçbir değişim gözlenmedi. Ölçüm sıcaklığı  $80^\circ C$ 'ye çıkartıldığında hidrojen gazına bağlı olarak çok küçük değişimler gözlemlendi.  $130^\circ C$  sıcaklıkta numune akımında değişimler gözlenmeye başlanırken,  $180^\circ C$  sıcaklıkta ise kabul edilebilir akım değişimleri gözlemlendi.

Sıcaklığa bağlı duyarlık grafiği şekil 3'te verildi. Sıcaklık arttıkça duyarlık arttı ve  $180^\circ C$ 'de maksimum duyarlık elde edildi. Sıcaklığının artması ile diğer sensör parametrelerinde de iyileşme gözlemlendi. Sıcaklık artışı ile yapıdaki elektronlar enerji kazanmakta ve akım iletimi meydana gelmektedir. Bu yüzden sıcaklık arttıkça duyarlıkta artış gözlenmektedir. Çalışma sıcaklığının etkisi ile kimyasal olarak adsorblanan moleküler oksijen tipi  $O_2^-$ ,  $O^-$  veya  $O_2^{2-}$  şeklinde olup yüzeydeki taşıyıcı elektron sayısını değiştirmektedir [28]. Ayrıca hidrojen gazının algılanmasının ardından akım değerinin başlangıç değere düşmesi, yapının yüzeyinin kuru hava ile yıkanarak yüzeyden hidrojen atomlarının temizlenebilmiş olduğunu gösterdi [29]. Bu nedenle farklı konsantrasyonlardaki dinamik gaz sensör ölçümleri  $180^\circ C$ 'de yapıldı.



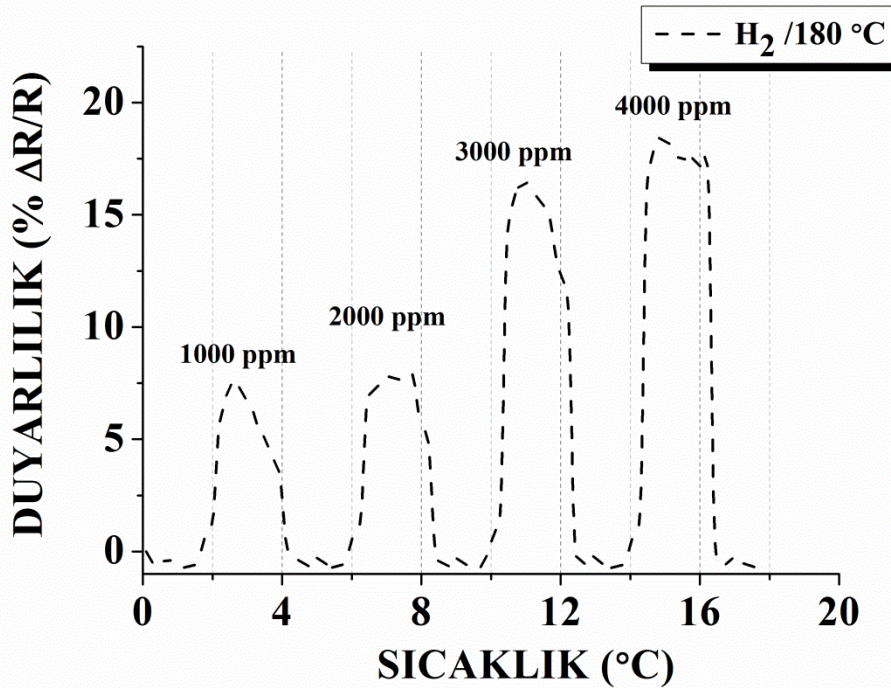
Şekil 2. Farklı Sıcaklıklarda 1000 ppm  $H_2$  gazı için akım-zaman grafiği (Current-Time Graphs for 1000 ppm  $H_2$  gas at different temperatures)



Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda 1000 ppm hidrojen gaz konsantrasyonu için duyarlık grafiği (Response graph as a function of operating temperature for 1000 ppm hydrogen gas concentration)

Şekil 4'te numunenin farklı gaz konsantrasyonlarında hidrojen gazına karşı gösterdiği duyarlık-zaman grafiği verildi. 1000 ppm hidrojen gaz konsantrasyonu için duyarlık %7 iken 4000 ppm hidrojen gaz konsantrasyonunda %17'ye yükseldi. Gaz

Kimyasal sensörün gaza karşı etkisi genellikle yüzeydeki algılayıcı film tabakası ile gazın etkileşimine bağlı olduğundan algılayıcı film tabakasının artan yüzey alanı ile sensörün hassasiyet değeri ve tepki hızı gelişecektir. Bununla birlikte sensör özelliklerine



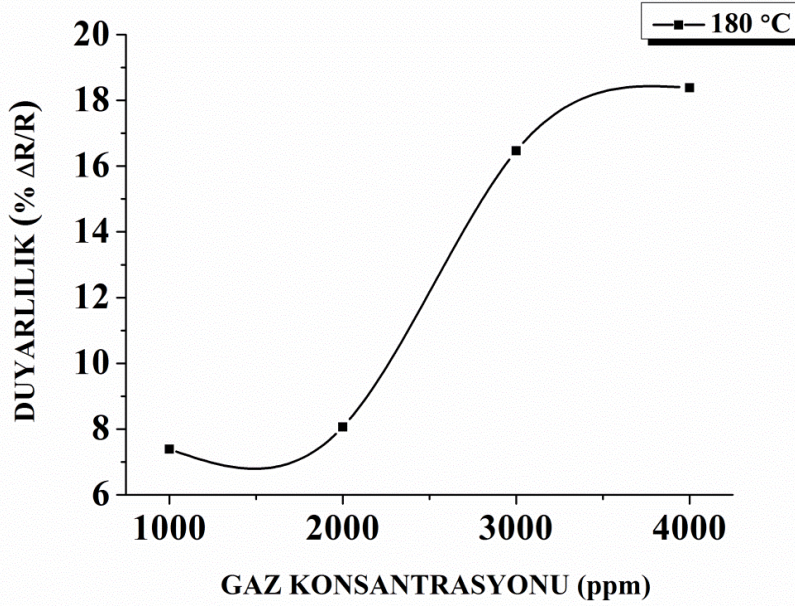
Şekil 4. 180°C'de farklı gaz konsantrasyonları için duyarlık-zaman grafiği (Response-time graphs for different gas concentrations at 180°C)

konsantrasyonu arttıkça duyarlılıkta artış olduğu görüldü. Gaz konsantrasyonu arttıkça daha fazla oksijen molekülü hidrojen gazı ile reaksiyona girmekte ve duyarlılıkta artmaya neden olmaktadır.

partiküllerin boyut dağılımı ve tane sınırları da etki etmektedir [30]. Şekil 5'te ise 180°C'de farklı Gaz konsantrasyonları için duyarlık-gaz konsantrasyonu grafiği verildi. Gaz konsantrasyonu arttıkça duyarlılık

artmakta ve daha çok hidrojen molekülü yüzeye tutunan oksijen molekülleri ile etkileşime girmektedir

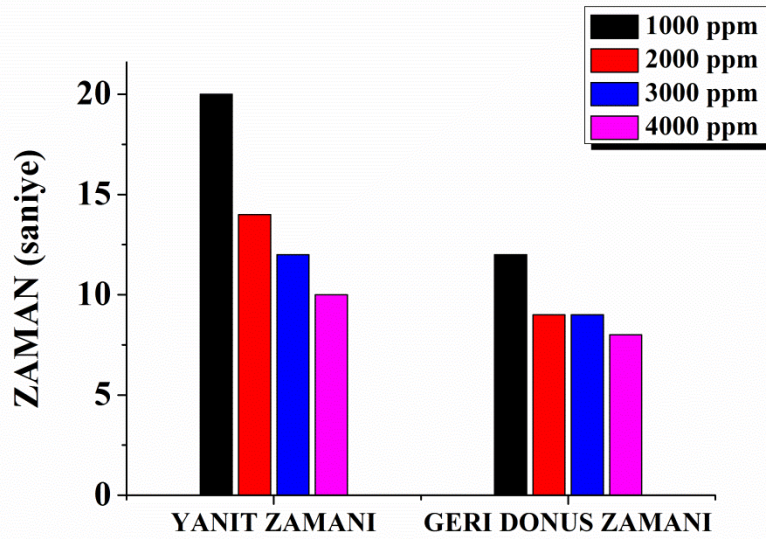
Bütün bu parametreler sensörü karakterize etmek için kullanılırlar. İdeal bir sensör, yüksek duyarlık, dinamik



Şekil 5. 180°C'de duyarlık-gaz konsantrasyonu grafiği (Response-gas concentrations graphs at 180°C )

Yanıt ve geri dönüş zamanları gaz algılama uygulamalarının temel parametrelerindedir [31]. Şekil 6'da farklı gaz konsantrasyonları için yanıt ve geri dönüş zamanları verildi. Grafikten açıkça görülmektedir ki numunenin algılama ve geri dönüş mekanizmaları oldukça hızlıdır ve artan konsantrasyonla zaman azalmaktadır. Bu numunenin hidrojen gazını hızlı bir şekilde algılayabildiğinin bir göstergesidir. Numunenin duyarlılığının, sıcaklık ve gaz konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği açıkça görülmektedir.

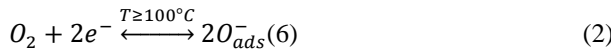
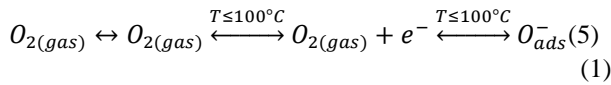
algılama aralığı, seçicilik ve stabilite, tepki süresi ile uzun bir ömüre sahip olmalıdır [32]. Ancak sensörlerin kullanım alanlarına ve uygulama alanlarına bağlı olarak bu özelliklerin tamamına ihtiyaç duyulmaz. Genellikle uygulama alanına göre bu özelliklerden bir kısmı seçilir ve onların iyileştirilmesi üzerinde durulur. Örneğin endüstri alanında kullanılan bir gaz sensörünün milyarda bir (ppb) seviyesinde bir hassasiyete sahip olması gerekmezken, ondan beklenen asıl özellik tepki süresinin saniyeler mertebesinde kısa olmasıdır. Çevre



Şekil 6. Farklı gaz konsantrasyonları için yanıt ve geri dönüş zamanları (Response and recovery times for different gas concentrations)

uygulamalarında kullanılan gaz sensörleri, gaz konsantrasyonlarının değişimine göre daha uzun sürdüğü için düşük tepki süresine sahip olmaları beklenmez ve dakikalarla ölçülebilecek bir tepki süresi makul görünürken, dedeksiyon limitinin düşük olması istenecektir. Sağlık uygulamalarında kullanılan sensörlerin hastalık tayinlerinde kullanılmalarından dolayı duyarlıklarının yüksek ve dedeksiyon limitlerinin de çok düşük olması gerekmektedir [33-35]. Hidrojen gazı yüksek patlama değerine sahip olduğu için hızlı yanıt ve geri dönüş zamanlarına ihtiyaç vardır [36]. Bu çalışmada üretilen numunenin hidrojen gazı algılama ve geri dönüş zamanlarının oldukça hızlı olduğu görülmektedir.

Metal-okisit-yarıiletken gaz sensörleri, hedef gaz ile sensör yüzeyindeki etkileşimleri ile tanımlanırlar. Daha iyi bir yüzey alanı oluşturulması, daha güçlü etkileşimlerin olmasını sağlayarak daha yüksek duyarlılık elde edilmesini sağlayacaktır [37]. Temel algılama prensibi yüzey ile gaz molekülü arasındaki yük alışverişine dayalıdır. Elektronlar iletkenlik bandından adsorbe edilmiş oksijenlere transfer olurlar. Bunun sonucunda yüzeye oksijen tutunur ve bu bir yük azalma bölgesi (uzay yük bölgesi) oluşturur. Bu azalma bölgesi iletkenlik bandındaki elektronların yoğunluğuna ve oksijen moleküllerinin sayısına bağlıdır. Oksijen yarıiletken için bir yüzey tuzağıdır. Oksijenin yüzeye tutunma reaksiyonu aşağıdaki gibidir [28]:



İndirgeyici bir gaz, potansiyel engelinde (tanecikler arasında) bir azalma meydana getirir. O<sup>-</sup> iyonları, gönderilen gaz ile reaksiyona girerek elektriksel dirençte bir değişim meydana getirir [28]. Hidrojen molekülleri, oksijen molekülleri ile reaksiyona girerek ortama elektron salar. Reaksiyon aşağıdaki gibidir [29].



Capone ve ark., katılanmamış saf HfO<sub>2</sub> yapıların n tipi özellik sergilediğini rapor etmişlerdir [38]. Böylelikle ortamdaki taşıyıcı konsantrasyonundaki (elektron artışı) artışa ek olarak tanecikler arasındaki enerji bariyer yüksekliğini azaltmakta böylelikle daha yüksek duyarlıklar elde edilmesine yol açmaktadır. Sıcaklık arttıkça hidrojen molekülleri ile oksijen molekülleri arasındaki reaksiyon hızlanmakta ve daha yüksek duyarlıklar elde edilmesine neden olmaktadır. Grafiklerden açıkça görülmektedir ki gaz sensörünün duyarlılığı, sıcaklık ve gaz konsantrasyonu ile değişmektedir. Ancak çok yüksek sıcaklıklar malzemenin yüzeyini bozmakta ve yüksek güç tüketimine yol açmaktadır. İstenilen duyarlılık ve seçiciliğin sağlanması, algılayıcı malzemenin seçimi ve üretim yöntemlerine de bağlı olarak değişim gösterebilmektedir [39].

#### 4. SONUÇLAR(CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, ALD metodu ile HfO<sub>2</sub>/p-Si yapısı üretilmiş ve hidrojen gazına karşı gaz algılama özellikleri araştırıldı. Üretilen numunenin farklı sıcaklıklarda (30°C-180°C) sabit 1000 ppm hidrojen gazına karşı ölçümleri alındı. 180°C’de maksimum duyarlılık elde edildi. 180°C’de 1000ppm’den 4000 ppm’ farklı hidrojen gaz konsantrasyonlarında ölçümler alındı ve 4000 ppm hidrojen gazı için maksimum duyarlılık gözlemlendi. Numunenin algılama hızları ve geri dönüş mekanizmaları da oldukça hızlı oldu. Ayrıca hidrojen gazının algılanmasının ardından akım değerinin başlangıç değere düşmesi, yapının yüzeyinin kuru hava ile yıkanarak yüzeyden hidrojen atomlarının temizlenebilmiş olduğunu gösterdi. Elde edilen bulgulardan, ALD metodu ile üretilen HfO<sub>2</sub> metal oksit malzemelerin düşük sıcaklık gaz sensörü uygulamalarında kullanılabileceği görüldü.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma TÜBİTAK 114F074 kodlu proje ve Gazi Üniversitesi BAP 05/2015-02 kodlu proje tarafından desteklenmiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Çolak Z., ‘Anodik Oksidasyon Yöntemi İle Üretilen Titanyum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Algılama Özelliklerinin İncelenmesi’, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze, (2008)
- [2] Erman C., ‘Hidrojenin Ek Yakıt Olarak Kullanılmasının Dizel Motora Etkilerinin İncelenmesi’, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, (2007)
- [3] Solmaz R., ‘Hidrojen Gazı Eldesi ve Metanol Elektrokimyasal Reaksiyonu İçin Katalitik Elektrot Geliştirilmesi’, *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana, (2009)
- [4] Choudhuri A.R., ‘Investigation on the Flame Extinction Limit of Fuel Blends’, *Combustion and Propulsion Research Laboratory*, the University of Texas at El Paso, USA, (2005)
- [5] McCarty R.D., Hord J., Roder H.M., ‘Selected Properties of Hydrogen (Engineering Design Data)’ *National Bureau of Standards Monograph 168*, US Government Printing Office, Washington, (1981)
- [6] Kuznetsov M., ‘Effect of Pressure and Temperature on Flame Acceleration and DDT Limits for Methane-Air Mixtures’, *Proc. European Combustion Meeting (ECM2005)*, April 3-6, (2005)
- [7] Lv Y., Zhang B., Wu Y., ‘Effect of Ni content on microstructural evolution and hydrogen storage properties of Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>3</sub>La (x = 5, 10, 15, 20 at.%) alloys’, *J. Alloys Comp.* 641: 176–180, (2015)
- [8] Prezhdo V.V., Vashchenko E.V., Prezhdo O.V., Pushko A., ‘Structure and properties of hydrogen bonded complexes of pyridine-N-oxide and its derivatives’, *J. Mol. Struct.* 510: 69–83, (1999)
- [9] Licznerski B.W., Nitsch K., Teterycz H., Wisniewski K., ‘The influence of Rh surface doping on anomalous

- properties of thick-film SnO<sub>2</sub> gas sensors', *Sens. Actuators B* 79: 157–162, (2001)
- [10] Al-Kuhaili M.F., Durrani S.M.A., Bakhtiari I.A., 'Carbon monoxide gas-sensing properties of CeO<sub>2</sub>-ZnO thin films', *Appl. Surf. Sci.*, 22(5): 3033–3039, (2008)
- [11] Phanichphant S., 'Semiconductor Metal Oxides as Hydrogen Gas Sensors', *Procedia Engineering* 87: 795 – 802, (2014)
- [12] Adamyan A.Z., Adamyan Z.N., Aroutiounian V.M., Arakelyan A.H., Touryan K.J., Turner J.A., 'Sol-gel derived thin-film semiconductor hydrogen gas sensor', *International Journal of Hydrogen Energy* 32: 4101 – 4108, (2007)
- [13] Steinebach H., Kannan S., Rieth L., Solzbacher F., 'H<sub>2</sub> gas sensor performance of NiO at high temperatures in gas mixtures', *Sens. Actuators B*, 162–168, (2010)
- [14] Karaduman I., Yıldız D.E., Sincar M.M., Acar S., 'UV light activated gas sensor for NO<sub>2</sub> detection', *Mater. Sci. Semi. Processing*, 28: 43-47, (2014)
- [15] Blauw A. M., Van Anh T.D., Calama M.C., Brongersma S.H., 'Metal Oxide ALD Films for Low Power Sensor Applications', *ECS Trans.* 50(13): 137-140, (2013)
- [16] Karaduman I., Demir M., Yıldız D.E., Acar S., 'CO<sub>2</sub> gas detection properties of a TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure under UV light irradiation', *Physica Scripta* 90(5): 055802, (2015)
- [17] Pinna N., Knez M., 'Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials', *WILEY*, 41-51, (2012)
- [18] Hwang C.S., Yoo C.Y., 'Atomic Layer Deposition for Semiconductors', *Springer*, 15-47, (2014)
- [19] Kääriäinen T., Cameron D., Kääriäinen M.L., Sherman A., 'Atomic Layer Deposition', *WILEY*, (2013)
- [20] Moon S.E., Lee H.K., Choi N.J., Kang H.T., Lee J., Ahn S.D., Kang S.Y., 'Low power consumption micro C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH gas sensor based on micro-heater and ink jetting technique', *Sens. Actuators B*, 217: 146–150, (2015)
- [21] Demir M., Barin Ö., Karaduman I., Yıldız D.E., Acar S., 'Low Concentration of CO Gas Sensor by Atomic Layer Deposition', *Journal of Physical Science and Application* 4 (8): 488-492, (2014)
- [22] Kukli K., Ritala M., Sajavaara T., Keinonen J., Leskela M., 'Atomic Layer Deposition of Hafnium Dioxide Films From Hafnium Tetrakis(ethylmethanamide) and water', *Chem. Vap. Deposition* 8:5, 199-204, (2002)
- [23] Martinez F.L., Toledano-Luque M., Carabe J., Bohne W., Rohrich J., Strub E., Martil I., 'Optical properties and structure of HfO<sub>2</sub> thin films grown by high pressure reactive sputtering', *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40: 5256–5265, (2007)
- [24] Gao J., He G., Zhang J.W., Deng B., Liu Y.M., 'Annealing temperature modulated interfacial chemistry and electrical characteristics of sputtering-derived HfO<sub>2</sub>/Si gate stack', *J. Alloys and Compounds* 647: 322-330, (2015)
- [25] Bennett N.S., Cherkaoui K., Wong C.S., O'Connor É., Monaghan S., Hurley P., Chauhan L., McNally P.J., 'Structural and optical properties of post-annealed atomic-layer-deposited HfO<sub>2</sub> thin films on GaAs', *Thin Solid Films* 569: 104–112, (2014)
- [26] Choi G., Satyanarayana L., Park J., 'Effect of process parameters on surface morphology and characterization of PE-ALD SnO<sub>2</sub> thin films for gas sensing', *App. Surf. Science* 252: 7878–7883, (2006)
- [27] Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang D., Gao R., 'Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors', *Sensors* 10: 2088-2106, (2010)
- [28] Geistlinger H., 'Accumulation layer model for Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin-film gas sensors based on the volkenstein theory of catalysis' *Sens. Actuators B* 18-19: 125–31, (1994)
- [29] Soleimanpour A. M., Khare S.V., Jayatissa A.H., 'Enhancement of Hydrogen Gas Sensing of Nanocrystalline Nickel Oxide by Pulsed-Laser Irradiation', *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4: 4651–4657, (2012)
- [30] Gu H., Wang Z., Hu Y., 'Hydrogen Gas Sensors Based on Semiconductor Oxide Nanostructures', *Sensors* 12: 5517-5550, (2012)
- [31] Lima Y.T., Sonb J.Y., Rhee J.-S 'Vertical ZnO nanorod array as an effective hydrogen gas sensor' *Ceramics International* 39: 887–890, (2013)
- [32] Babaei M., Alizadeh N., 'Methanol selective gas sensor based on nano-structured conducting polypyrrole prepared by electrochemically on interdigital electrodes for biodiesel analysis', *Sens. Actuators B* 183: 617–626, (2013)
- [33] Patil D.R., Patil L.A., Amalnerkar D.P., 'Ethanol Gas Sensing Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO Thick Film Resistor', *Bull. Mater. Sci.*, 30:6, 553-559, (2007)
- [34] Korotcenkova G., Cho B.K., 'Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey)', *Sens. Actuators B* 156: 527–538, (2011)
- [35] Durrani S.M.A., 'CO-sensing properties of hafnium oxide thin films prepared by electron beam evaporation', *Sens. Actuators B* 120: 700–705, (2007)
- [36] Villatoro J., Luna-Moreno D., Monzon-Hernandez D., 'Optical fiber hydrogen sensor for concentrations below the lower explosive limit', *Sens. Actuators B*, 110: 23–27, (2005)
- [37] Lyson-Sypien B., 'Nanopowders of chromium doped TiO<sub>2</sub> for gas sensors' *Sens. Actuators B* 175: 163–72, (2012)
- [38] Capone S., Leo G., Rella R., Siciliano P., Vasanelli L., 'Physical characterization of hafnium oxide thin films and their application as gas sensing devices' *J. Vac. Sci. Technol. A* 16:6, (1998)
- [39] Gupta R.B., 'Hydrogen Fuel Production, Transport, and Storage', *CRC Press*, 495-5, (2008)