

مقاله پژوهشی

مقایسه میان حسگرهای هیدروژنی با ساختار خازنی با استفاده از لایه نازک نیکل و نانوذرات پالادیم برای نمایش غلظت ۱٪ هیدروژن

قباد بهزادی پور*^۱، لیلا فکری اول^۲ و حامد نظرپور فرد^۳

۱- گروه فیزیک، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- آزمایشگاه مرکزی ۲، دانشکده کشاورزی، دانشگاه لرستان، خرم آباد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۱۲/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۳/۰۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۳/۱۶

چکیده

در این مقاله دو حسگر هیدروژنی با ساختار خازن فلز-اکسید-نیمرسانا $\text{Pd/SiO}_2/\text{Si}$ و $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$ ساخته شده‌اند. میزان جذب و واجدب گاز هیدروژن در نانوذرات پالادیم در فشارهای مختلف گزارش شده است. منحنی‌های ظرفیت-ولتاژ برای حسگر $\text{Pd/SiO}_2/\text{Si}$ در دمای اتاق و حسگر $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$ در دمای 140°C در حضور نیتروژن خالص و ۱٪ هیدروژن-نیتروژن بررسی شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که برای حسگر $\text{Pd/SiO}_2/\text{Si}$ مدت زمان پاسخ‌دهی ۱/۴ s و برای حسگر $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$ مدت زمان پاسخ‌دهی ۹۰ s می‌باشد. مدت زمان برگشت‌پذیری برای حسگر بر اساس نانوذرات پالادیم ۱۴ s است و برای حسگر بر اساس لایه نازک نیکل ۴۰ min می‌باشد. همچنین مقایسه میان دو حسگر نشان می‌دهد که پاسخ‌دهی (R%) حسگر با ساختار نانوذرات پالادیم برابر ۸۸٪ و حسگر با ساختار لایه نازک نیکل برابر ۲۹٪ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پاسخ‌دهی، لایه نازک، نانوذرات، خازن.

۱- مقدمه

غلظت هیدروژن با استفاده از حسگر هیدروژنی در مناطق صنعتی مختلف مانند پردازش سوخت‌های فسیلی، سوخت‌های راکت و سنتز آمونیاک/متانول و کاربردهای مصرفی وجود دارد. تشخیص نشتی گاز هیدروژن نیز قبل از رسیدن به محدوده انفجار برای ایمنی راکتورهای هسته‌ای و صنایع وابسته به آن لازم است. حسگرهای هیدروژنی اولیه بر اساس طیف سنج جرم و کروماتوگرافی گازی ساخته شده‌اند. مکانیزم تشخیص طیف سنج جرم بر اساس انحراف

امروزه هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک در کاربردهای مختلف خودرویی و ثابت استفاده شده است. هیدروژن به عنوان یک گاز قابل اشتعال توسط حواس انسانی قابل تشخیص نیست، بنابراین حسگرهای هیدروژنی با دقت و سرعت پاسخ‌دهی بالا برای تعیین غلظت مولکول‌های هیدروژن در هوا ضروری است. همواره نیاز به نظارت بر

* عهده‌دار مکاتبات: قباد بهزادی پور

نشانی: تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شرق، گروه فیزیک

تلفن: ۰۲۱-۳۳۵۹۴۹۵۰، دورنگار: ۰۲۱-۳۳۵۸۴۰۱۱، پست الکترونیکی: ghobadbehzadi@yahoo.com

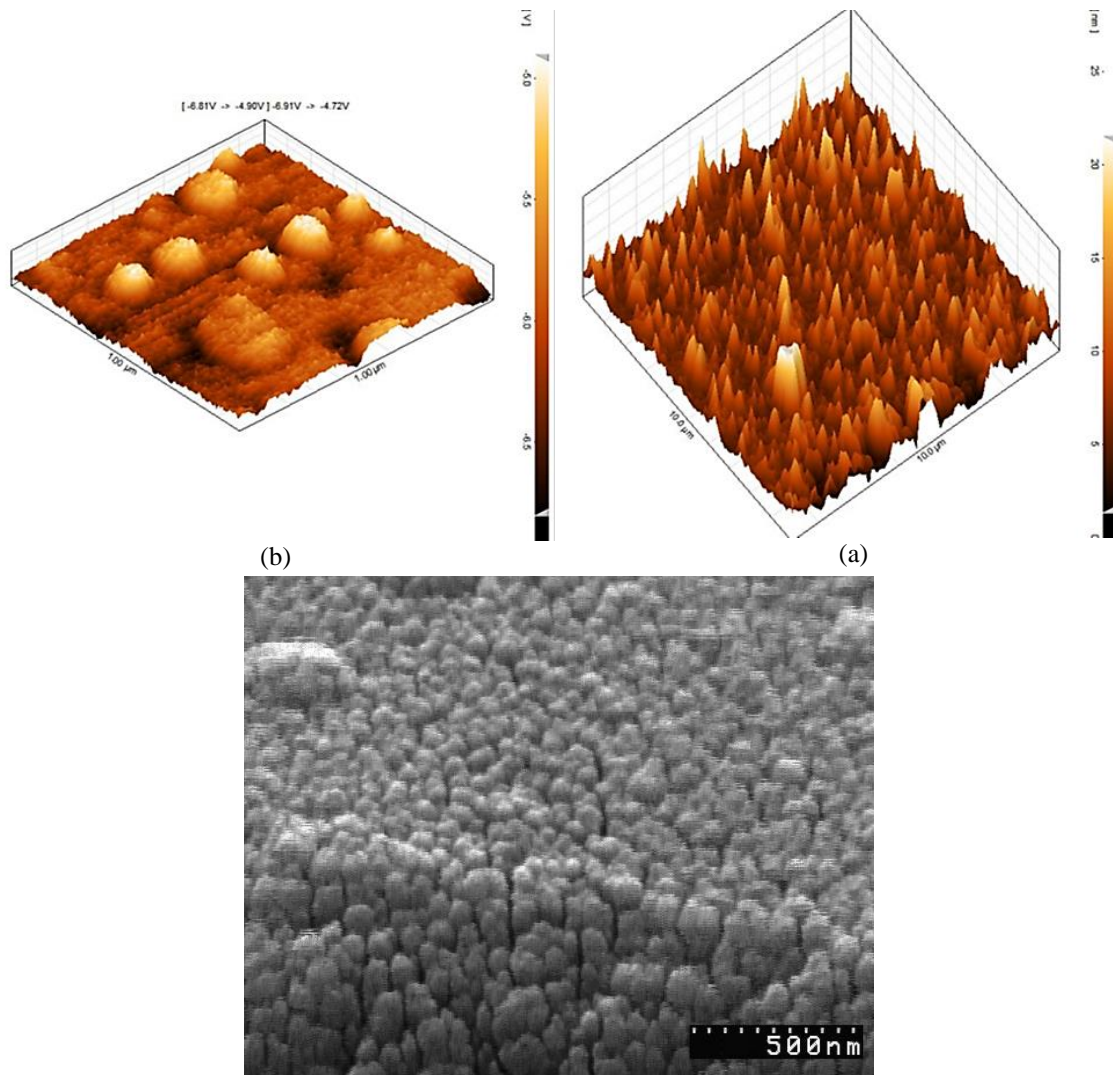
پالادیم را در دمای اتاق گزارش کردند. آنها نشان دادند در غلظت ۲٪ هیدروژن زمان‌های پاسخ‌دهی و برگشت‌پذیری حسگر به ترتیب ۲۰ s و ۳۵ s می‌باشد. زمان پاسخ‌دهی مدت زمان لازم برای رسیدن به ۹۰٪ مقدار سیگنال ماکزیمم است و زمان برگشت‌پذیری مدت زمان لازم برای رسیدن از مقدار ۹۰ به ۱۰٪ مقدار سیگنال مینیمم می‌باشد. همچنین در گزارشی دیگر در مرجع [۱۳] یک حسگر هیدروژنی مقاومتی بر اساس الکترودهای گرافن/نانوذرات پالادیم بررسی شده است. آن مقاله نشان می‌دهد که در غلظت ۲٪ هیدروژن، زمان پاسخ‌دهی حسگر ۶ s بوده است. Sun و همکارانش [۱۴] یک حسگر هیدروژنی بر اساس نانوذرات پالادیم و نانولوله‌های کربنی تک دیواره گزارش کردند که برای غلظت ۱٪ هیدروژن و در دمای اتاق زمان پاسخ‌دهی حسگر ۳ مشاهده شد. در این مقاله، مقایسه نانوذرات پالادیم و لایه نازک نیکل به عنوان فلز گیت بر روی عملکرد حسگر هیدروژنی بررسی شده است. دو نوع حسگر هیدروژنی بر اساس Ni/SiO₂/Si و Pd/SiO₂/Si ساخته شده‌اند. مشخصه‌های الکتریکی هر حسگر مانند درصد پاسخ‌دهی (R%)، زمان‌های پاسخ‌دهی/برگشت‌پذیری و همچنین ولتاژ نوار-تخت (Flat-Band Voltage: V_{FB}) برای ساختارهای مختلف مقایسه شده‌اند.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- ساخت لایه اکسید

دی‌اکسید سیلیکون به عنوان یک لایه عایق در وسایل با ساختار MOS استفاده می‌شوند. کیفیت لایه اکسید ولتاژ نوار-تخت را تعیین می‌کند. در آزمایشگاه روش اکسیداسیون خشک یکی از بهترین راه‌ها برای رشد لایه نازک اکسید با کیفیت بالا می‌باشد. یک روش استاندارد برای ایجاد لایه اکسید به روش اکسیداسیون خشک توسط [۱۵] Sze گزارش شده است.

مشخصه آنها از یک میدان مغناطیسی است [۱]. در سال‌های اخیر، بسیاری از پیشرفت‌ها بر روی نانومواد و حسگرهای گاز هیدروژن مبتنی بر فیلم‌های نازک انجام شده است. حسگرهای هیدروژنی برای نشان دادن حضور هیدروژن در محیط و یا اندازه‌گیری غلظت هیدروژن استفاده می‌شوند. اندازه‌گیری میزان غلظت هیدروژن برای آنالیز ناخالصی‌ها، محدوده قابل اشتعال پایین، میزان ۴٪ هیدروژن در هوا که برای کاربردهای امنیتی مهم است و غلظت بالا، برای نمایش و کنترل فرآیندها از اهمیت برخوردار است. برای مثال نمایش غلظت هیدروژن در ساخت آمونیاک، متانول، آبپوشی هیدروکربن‌ها، گوگردزدایی از تولیدات نفتی و در تولید سوخت موشک اهمیت و فرآیند متالورژیکی دارد [۲]. در کل هشت نوع حسگر هیدروژنی بر اساس کاتالیزوری، رسانندگی حرارتی، نوری، مکانیکی، تابع کار، مقاومتی، الکتروشیمیایی و صوتی وجود دارد [۳]. برهمکنش هیدروژن با عنصر حساس آشکارساز می‌تواند باعث تغییراتی در دما، ضریب شکست، خصوصیات الکتریکی، جرم و همچنین تغییرات مکانیکی شود. برای تبدیل این تغییرات به سیگنال‌های الکتریکی یک مبدل مورد نیاز می‌باشد. حسگرهای هیدروژنی بر اساس واکنش‌های خاص (مانند واکنش کاتالیزوری و قابلیت انحلال) بین هیدروژن و عناصر نجیب مانند نیکل، پالادیم و ترکیباتی از آنها می‌باشند [۴-۱۰]. هر دو واکنش (واکنش حرارتی، تغییر در حامل‌های بار) با تغییر در نتایج خصوصیات ماده حسگر (مقاومت، مقدار انبساط و غیره) می‌تواند در آشکارسازی و کمی کردن مقدار گاز هیدروژن مورد استفاده قرار گیرد. در حسگرهای هیدروژنی با ساختار فلز-اکسید-نیمرسانا MOS (Metal-Oxide-Semiconductor)، اتم‌های هیدروژن در فلز کاتالیزوری نفوذ کرده و جذب فصل مشترک لایه فلز-اکسید می‌شوند و در آنجا یک لایه دوقطبی ایجاد می‌کنند که تابع کار فلز را تغییر می‌دهد [۱۱]. Singh و همکارانش [۱۲] حسگر هیدروژنی با الکترودهای گرافن/نانوذرات



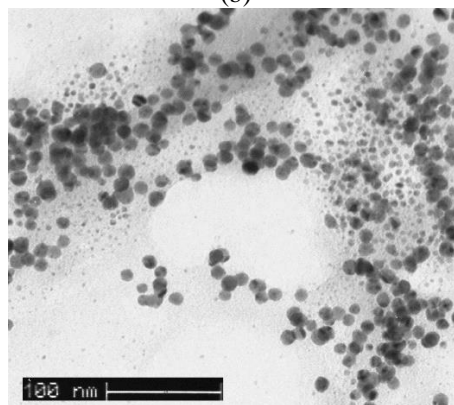
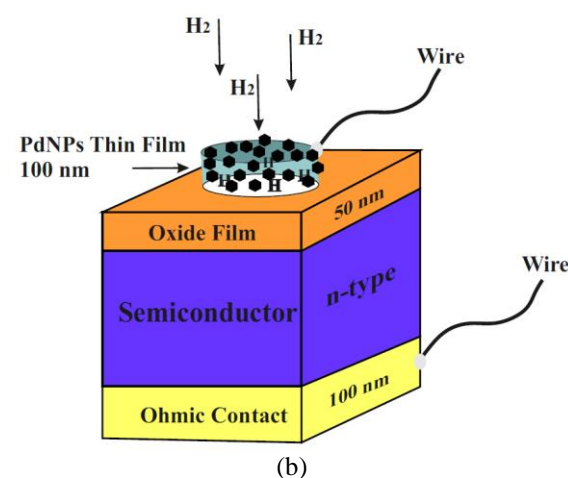
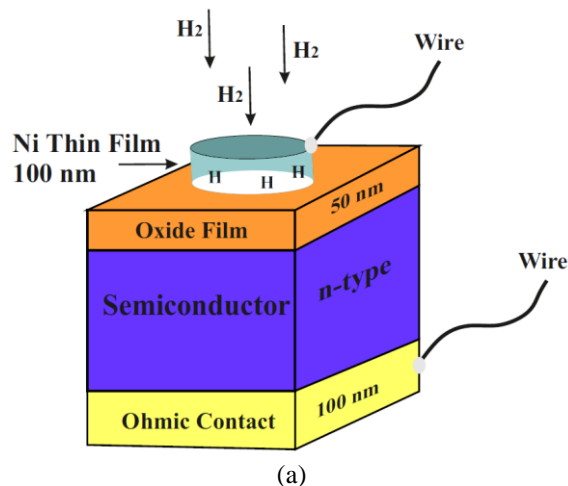
شکل ۱: تصویر AFM از سطح لایه اکسید در رنج (a) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ، (b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ و (c) تصویر SEM حاصل از سطح لایه اکسید.

اکسیداسیون خشک برای دو نمونه در مدت زمان ۲۰ min انجام می‌شود. ضخامت لایه اکسید برای مدت زمان ۲۰ min برابر با ۵۰ nm می‌باشد. بعد از ایجاد لایه اکسید بر روی ویفر با استفاده از آنالیز سطحی AFM (DS 95-50-E scanner) خصوصیات سطح اکسید مورد آنالیز قرار گرفته است. در شکل ۱ تصاویر AFM و تصویر SEM از سطح لایه اکسید نشان داده شده است. اندازه اسکن با دقت زیر ۰/۱ nm در رنج $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ می‌باشد. اندازه دانه‌ها برای زمان اکسیداسیون ۲۰ min برابر ۲۶۳ nm و متوسط زبری سطح برابر با ۲/۹۹ nm می‌باشد.

در این روش برای ایجاد لایه اکسید از محدوده دمایی ۷۰۰ تا 1200°C و در زمان‌های مختلف بررسی شده است. جهت ایجاد لایه اکسید با کیفیت بالا، نرخ افزایش دمای کوره $(5/5^\circ\text{C}/\text{min})$ و شار اکسیژن $(2/5 \text{ Lit}/\text{min})$ به صورت تدریجی انتخاب شد. بعد از تمیز کردن ویفرها، دو نمونه به کوره رسوب بخار شیمیایی حرارتی منتقل می‌شوند. سپس گاز نیتروژن با شار $(2/5 \text{ Lit}/\text{min})$ وارد کوره می‌گردد و دمای کوره تا دمای 1000°C با نرخ $(5/5^\circ\text{C}/\text{min})$ افزایش می‌یابد. در دمای 1000°C گاز نیتروژن مسدود می‌شود و گاز اکسیژن با شار $(2/5 \text{ Lit}/\text{min})$ وارد کوره می‌گردد.

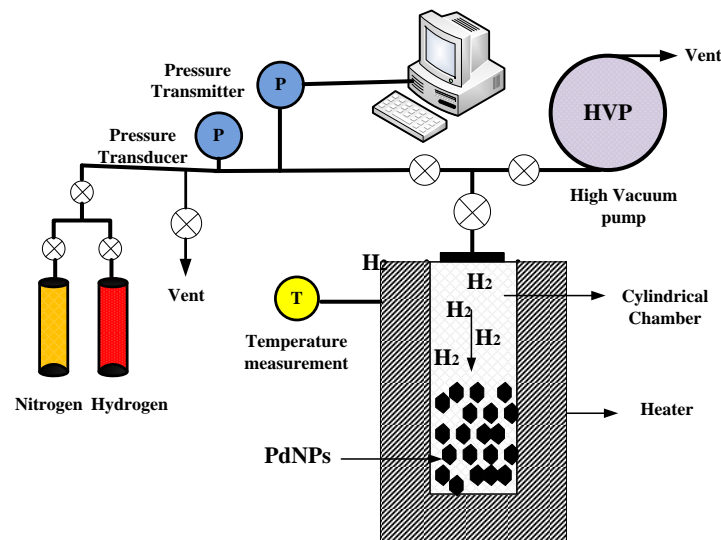
این حسگرها بر روی سیلیکون نوع n و با مقاومت ویژه $(0/22 \Omega \text{ cm})$ ساخته شده‌اند. بر روی لایه اکسید یکی از نمونه‌ها با استفاده از روش تفنگ الکترونی یک فیلم 100 nm از نیکل لایه‌نشانی شده است. یک لایه 100 nm از نانوذرات پالادیم با استفاده از روش لایه‌نشانی چرخشی بر روی سطح اکسید نمونه دیگر لایه‌نشانی شده است. برای ایجاد تماس اهمی بین سیم الکتروود با پشت نیم‌رسانا با استفاده از روش تبخیر حرارتی یک لایه 100 nm از طلا لایه‌نشانی شده است. ساختارهای MOS از سه لایه فلز-اکسید-نیم‌رسانا تشکیل شده‌اند. در آزمایشگاه روش اکسیداسیون خشک یکی از بهترین راه‌ها برای رشد لایه نازک اکسید با کیفیت بالا می‌باشد. بر روی لایه اکسید رشد یافته، یک لایه فلزی به عنوان گیت لایه‌نشانی می‌شود. مولکول‌های گاز هیدروژن در سطح گیت به اتم‌های هیدروژن تبدیل شده و در داخل لایه نفوذ می‌کنند تا در فصل مشترک فلز-اکسید یک لایه دو قطبی را ایجاد نمایند. با افزایش تعداد اتم‌های جذب شده و رسیدن به حالت اشباع در صورتی که لایه گیت دارای چسبندگی مناسب نباشد، لایه گیت به صورت پوسته پوسته درآمده و از سطح اکسید جدا می‌شود. نتایج آزمایشات تجربی نشان می‌دهد که لایه‌های نازک ایجاد شده با استفاده از نیکل و نانوذرات پالادیم به روش تفنگ الکترونی و لایه‌نشانی چرخشی چسبندگی خوبی را با سطح ایجاد نموده است. ضخامت لایه گیت باید به گونه‌ای باشد تا در غلظت ۱٪ به حالت اشباع نرسد که برای این منظور ضخامت 100 nm برای نمونه‌ها لایه‌نشانی شد. با استفاده از روش حجمی، جذب هیدروژن در نانوذرات پالادیم بررسی شده است. سیستم اندازه‌گیری روش حجمی در شکل ۳ نشان داده شده است.

در ابتدا، با استفاده از یک پمپ خلاء توان بالا گازهای محیطی که در داخل محفظه استوانه‌ای وجود دارند خارج می‌شوند. نیتروژن به عنوان گاز حامل، هیدروژن را به محفظه استوانه‌ای منتقل می‌کند و یک مبدل فشار تغییرات فشار را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل می‌کند.



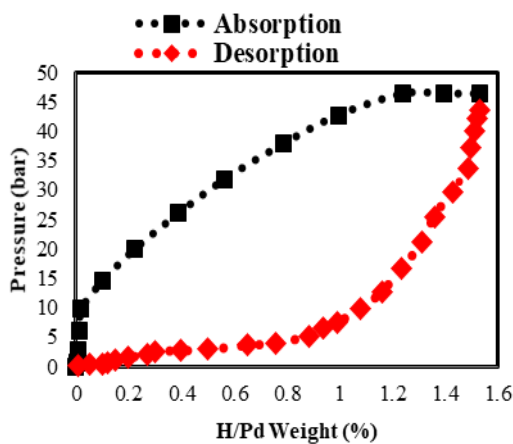
شکل ۲: نمایی از حسگرهای (a) Ni/SiO₂/Si، (b) Pd/SiO₂/Si و (c) تصویر TEM حاصل از نانوذرات پالادیم.

۲-۲- ساخت ساختارهای Ni/SiO₂/Si و Pd/SiO₂/Si در شکل ۲ فرآیند ساخت حسگرهای هیدروژنی با ساختارهای Ni/SiO₂/Si و Pd/SiO₂/Si و تصویر TEM حاصل از نانوذرات پالادیم نشان داده شده است.



شکل ۳: سیستم اندازه‌گیری به روش حجمی.

ظرفیت ناحیه تهی با ظرفیت لایه اکسید به صورت دو خازن متوالی می‌باشد، در نتیجه ظرفیت کلی خازن MOS کاهش می‌یابد [۱۸]. ظرفیت کلی خازن MOS در ناحیه تهی از رابطه زیر بدست می‌آید:



شکل ۴: نمودار جذب و واجذب هیدروژن در نانوذرات پالادیم بر حسب تابعی از فشار.

این تغییرات فشار ناشی از جذب و واجذب هیدروژن بوسیله نانوذرات پالادیم می‌باشد. در روش حجمی نسبت H/Pd با استفاده از قانون سیورت اندازه‌گیری می‌شود. در علم مواد و متالورژی قانون سیورت قانونی برای پیش‌بینی حلالیت گازها در فلزات می‌باشد [۱۶]. این قانون بیان می‌کند که حلالیت گاز دو اتمی در فلز متناسب با جذر فشار جزئی از گاز می‌باشد [۱۷]. شکل ۴ منحنی فشار بر حسب غلظت از جذب و واجذب هیدروژن را در نانوذرات پالادیم در دمای اتاق نشان می‌دهد. با افزایش فشار از ۰/۵ به ۴۶ bar نسبت H/Pd از ۰/۰۰۵ به ۱/۵۳٪ افزایش یافته است. در فرآیند واجذب با کاهش فشار از ۴۶ bar به ۰/۲ bar نسبت H/Pd از ۱/۵۳٪ به ۰/۰۱٪ کاهش یافته است. زمان جذب ۱۳۰ s و زمان واجذب ۲۵۰ s می‌باشد.

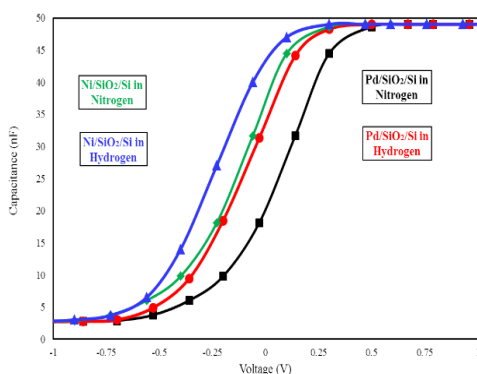
۳- نتایج و بحث

ظرفیت الکتریکی اندازه‌گیری شده برای خازن MOS با لایه اکسید به ضخامت ۵۰ nm برابر ۶۹ nF است. هنگامی که MOS خازنی تحت بایاس منفی قرار می‌گیرد این میدان، حامل‌های بار متحرک را از فصل مشترک نیم‌رسانا-اکسید (Si-SiO₂) دفع می‌کند و یک لایه تهی را ایجاد می‌نماید.

$$C_{ox} = \epsilon_{ox} \epsilon_0 A/t_{ox} \quad (1)$$

$$C_d = \epsilon_s \epsilon_0 A/X_d \quad (2)$$

$$C_T = (1/C_{ox} + 1/C_d)^{-1} \quad (3)$$



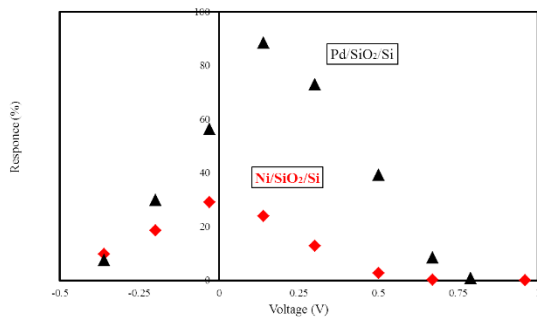
شکل ۵: مقادیر تجربی از منحنی C-V حسگر Pd/SiO₂/Si در دمای اتاق و حسگر Ni/SiO₂/Si در دمای ۱۴۰ °C در حضور نیتروژن خالص و غلظت ۱٪ هیدروژن-نیتروژن در فرکانس ۱۰۰ kHz.

مقدار تجربی ظرفیت اندازه گیری شده برابر با ۴۹ nF است که کوچکتر از مقدار تئوری آن (۶۹ nF) است. این اختلاف ناشی از ضریب گذردهی لایه اکسید می باشد. ضریب گذردهی لایه اکسید به فرکانس میدان کاربردی وابسته است. برای ساختار MOS در دمای اتاق، با افزایش فرکانس از ۱ kHz به ۱۰۰ kHz، ضریب گذردهی از ۳/۹ به ۲/۷۵ کاهش می یابد. دلیل این کاهش مربوط به این حقیقت است که با افزایش فرکانس میدان کاربردی از ۱ kHz به ۱۰۰ kHz دو قطبی ها ثابت زمانی کوچکتری دارند تا خودشان را با جهت میدان الکتریکی همسو کنند. مقدار تجربی ولتاژ نوار-تخت در حضور نیتروژن خالص برای حسگر Pd/SiO₂/Si برابر ۰/۵ V است و برای حسگر Ni/SiO₂/Si برابر ۰/۳ V می باشد. دلیل اصلی این اختلاف ناشی از بارهای به دام افتاده در داخل لایه اکسید می باشد [۲۲]. از معادله (۴) می توان نتیجه گرفت که با افزایش بارهای به دام افتاده مقدار ولتاژ نوار-تخت کاهش می یابد. با افزایش در مقدار بارهای به دام افتاده در داخل لایه اکسید از 2×10^{11} (cm⁻²) به 8×10^{11} (cm⁻²) مقدار تغییرات ولتاژ نوار-تخت برابر ۰/۲ V می باشد. همانطوری که از شکل ۵ مشاهده می شود برای هر دو حسگر منحنی C-V در ناحیه تخلیه در ولتاژهای منفی به شدت افت می کند.

جایی که ϵ_s ضریب گذردهی ویفر سیلیکونی و X_d پهنای ناحیه تهی می باشد که وابسته به ولتاژ کاربردی منفی می باشد. با افزایش ولتاژ کاربردی منفی پهنای لایه تهی افزایش می یابد. تجمع حامل های اقلیت در فصل مشترک افزایش می یابد به گونه ای که نیم رسانا وارد ناحیه معکوس می شود و گفته می شود که نیم رسانا نوع n به نوع p تبدیل شده است. ولتاژ نوار-تخت از طریق رابطه زیر بدست می آید [۱۹]:

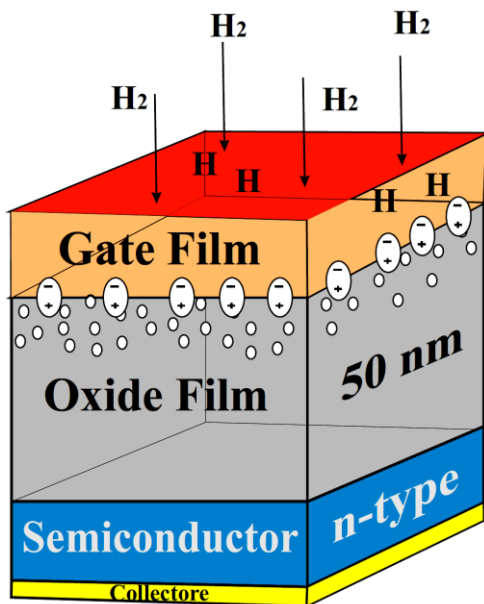
$$V_{FB} = (W_{MS}/q - Q_{tot}/C_{ox}) \quad (۴)$$

جایی که W_{MS} اختلاف بین کار فلز گیت و نیم رسانا می باشد و Q_{tot} کل بارهای به دام افتاده در لایه اکسید می باشد. این بارهای به دام افتاده دارای چهار منبع اصلی می باشند. این بارها شامل بارهایی هستند که در فصل مشترک گیر افتاده اند (Q_{it})، بارهایی که در اکسید ثابت هستند (Q_f)، بارهای یونی متحرک در اکسید (Q_m) و بارهای به دام افتاده در اکسید (Q_{ot}) می باشند [۲۰]. برای پالادیم تابع کار از مقدار ۵/۲۲ eV به ۵/۶۰ eV، برای نیکل از مقدار ۵/۰۴ eV به ۵/۳۵ eV و برای نیم رسانا از ۴/۶۰ eV تا ۴/۸۵ eV تغییر می کند. این تغییرات ناشی از ناخالصی، دما، آرایش اتم ها در سطح مواد و سطح کریستال می باشد [۲۱]. مقدار بارهای به دام افتاده در لایه اکسید وابسته به جهت گیری نیم رسانا می باشد. برای یک MOS خازنی با سطح (۱۰۰)، مقدار کل بارهای به دام افتاده در لایه اکسید 2×10^{11} (cm⁻²) می باشد [۱۵]. از معادله (۲) برای حسگر Pd/SiO₂/Si، ولتاژ نوار-تخت صفر نمی باشد و برابر ۰/۷ V می باشد و برای حسگر Ni/SiO₂/Si، ولتاژ نوار-تخت برابر ۰/۵ V است. مقادیر تجربی از منحنی C-V برای حسگر Pd/SiO₂/Si در دمای اتاق و حسگر Ni/SiO₂/Si در دمای ۱۴۰ °C در حضور نیتروژن خالص و غلظت ۱٪ هیدروژن-نیتروژن در فرکانس ۱۰۰ kHz در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۶: پاسخ‌دهی حسگرهای خازنی را بر حسب تابعی از ولتاژ بایاس.

مقایسه میان حسگرهای Pd/SiO₂/Si و Ni/SiO₂/Si نشان می‌دهد که زمان پاسخ‌دهی و زمان برگشت‌پذیری گیت با نانوذرات پالادیم بسیار سریع‌تر از گیت نیکل می‌باشد. مکانیسم حساسیت حسگر هیدروژنی با ساختار خازنی در شکل ۷ نشان داده شده است. مکانیسم حساسیت حسگر ناشی از تجمع اتم‌های هیدروژن در فصل مشترک Pd/SiO₂ و Ni/SiO₂ می‌باشد.



شکل ۷: مکانیسم حساسیت حسگر هیدروژنی با ساختار خازنی.

شکل ۷ به خوبی لایه دو قطبی ایجاد شده به همراه تله‌های فصل مشترک اکسید-گیت را نشان می‌دهد. با افزایش تعداد اتم‌های هیدروژن در فصل مشترک Pd/SiO₂ و Ni/SiO₂ لایه

هنگامی که حسگر MOS خازنی در معرض هیدروژن قرار می‌گیرد، ولتاژ نوار-تخت کاهش می‌یابد. دلیل این امر تغییر در تابع کار فلز می‌باشد. در یک واکنش شیمیایی در سطح فلز اتم‌های هیدروژن جذب فصل مشترک Pd/SiO₂ و Ni/SiO₂ می‌شوند و یک لایه دو قطبی ایجاد می‌کند. این لایه دو قطبی تابع کار فلز پالادیم را کاهش می‌دهد. تغییر در تابع کار فلز باعث یک جابجایی در ولتاژ نوار-تخت با توجه به معادله (۴) می‌شود. برای دیگر فصل مشترک‌های فلز-اکسید مانند Pt-SiO₂، Ni-SiO₂، Co-SiO₂ و غیره لایه دو قطبی ایجاد می‌شود اما برای فلزاتی مانند آلومینیوم و مس در حضور هیدروژن لایه دو قطبی ایجاد نمی‌شود. دلیل این رفتار ناشی از آن است که فعالیت کاتالیزوری برای فلزاتی چون پالادیم، پلاتین، نیکل و کبالت می‌باشد [۲۳]. پاسخ‌دهی حسگرهای خازنی از طریق رابطه زیر بدست می‌آید [۲۴].

$$R(\%) = [(C_H - C_N) / C_N] \times 100 \quad (5)$$

جای که C_H ظرفیت حسگرهای خازنی MOS در غلظت ۱٪ مخلوط هیدروژن-نیتروژن و C_N ظرفیت الکتریکی در نیتروژن خالص می‌باشد. شکل ۶ پاسخ‌دهی حسگر Pd/SiO₂/Si و حسگر Ni/SiO₂/Si را بر حسب تابعی از ولتاژ بایاس کاربردی را نشان می‌دهد. برای حسگر Pd/SiO₂/Si بالاترین پاسخ‌دهی ۸۸٪ و برای حسگر Ni/SiO₂/Si برابر ۲۹٪ می‌باشد. مقایسه میان حسگرهای Pd/SiO₂/Si و Ni/SiO₂/Si نشان می‌دهد که پاسخ‌دهی گیت با نانوذرات پالادیم بالاتر از گیت نیکل می‌باشد و دمای کاربردی نیز حذف شده است. مدت زمان سپری شده برای رسیدن به ۹۰٪ از حالت پایدار ($t_{90\%}$) در غلظت ۱٪ مخلوط هیدروژن-نیتروژن برای حسگر Pd/SiO₂/Si برابر با ۱/۴ s و برای حسگر Ni/SiO₂/Si برابر ۹۰ s می‌باشد. در حالت برگشت‌پذیری مدت زمان سپری شده از ۹۰٪ به ۱۰٪ حالت پایدار ($t_{10\%}$) برای حسگر Pd/SiO₂/Si برابر با ۱۴ s و برای حسگر Ni/SiO₂/Si برابر ۴۰ min اندازه‌گیری شد.

جدول ۱: مقایسه حسگرهای هیدروژنی بر اساس الکترودهای نانوذرات پالادیم و فیلم نازک نیکل.

مرجع	زمان برگشت پذیری (s)	زمان پاسخدهی (s)	ساختار حسگر	محدوده آشکارسازی (%)	محدوده دمایی (°C)	مواد الکترودها
This work	۱۴	۱/۴	MOS	۱	RT	PdNPs
This work	۴۰ min	۹۰	MOS	۱	140	Ni
[۲۶]	< ۵۰	< ۵۰	Schottky	۰/۱	RT	Pd/Graphite /GaN
[۲۷]	۱۷	۳۳	Schottky	۱	RT	Pd/AlGaO _x /AlGaN
[۲۸]	۱	۸	MOSFET	۰/۰۰۰۱	۱۵۰	Pd
[۲۹]	۳	۱	Current	۰/۰۲-۰/۰۵	RT	Pd/Ni
[۳۰]	۱۲ min	۱۸۰	Resistance	۰/۰۰۱-۰/۱	RT	Pd-Ni/graphene

مقایسه زمان برگشت پذیری برای نتایج ما و آنچه که در مرجع [۲۵] گزارش شده است، نشان می‌دهد که انتخاب نانوذرات پالادیم به عنوان فلز گیت زمان برگشت پذیری از ۲۱۰ s به ۱۰ s کاهش یافته است. دلیل اصلی سریع‌تر شدن پاسخدهی حسگر با گیت نانوذرات پالادیم آن است که برای این حسگر هیدرید پالادیم بیشتر تشکیل شده است. مکانسیم حسگری آن است که با کاهش اندازه دانه‌ها تابع کار بیشتر تغییر کرده و در نتیجه لایه دوقطبی قوی تری ایجاد شده است. نتایج نشان می‌دهند که زمان پاسخدهی برای حسگر خازنی با گیت نانوذرات سریع‌تر شده است. در جدول (۱) مقایسه میان حسگرهای هیدروژنی بر اساس الکترودهای نانوذرات پالادیم (Pd) و فیلم نازک نیکل (Ni) در دمای اتاق (Room Temperature: RT) و دماهای بالاتر نشان داده شده است. همانطور که از جدول (۱) مشاهده می‌شود، برای حسگری با ساختار Schottky و الکترودهای Pd/Graphite/GaN در دمای اتاق و در غلظت ۰/۱٪ هر دو مقدار زمان پاسخدهی و برگشت پذیری < ۵۰ s می‌باشد [۲۶].

دو قطبی قوی‌تر شده، در نتیجه تابع کار فلز بیشتر کاهش می‌یابد. تغییر در تابع کار باعث ایجاد یک جابجایی بزرگ در ولتاژ نوار-تخت می‌شود که در نتیجه آن پاسخدهی حسگرهای خازنی افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهند با کاهش اندازه دانه‌ها در فلز گیت تابع کار بیشتر تغییر کرده و بنابراین لایه دوقطبی قوی تری ایجاد شده است و در نتیجه زمان پاسخدهی برای حسگر خازنی با گیت نانوذرات سریع‌تر شده است.

مقایسه حسگر Pd/SiO₂/Si با حسگر MOS خازنی با لایه نازک پالادیم که در مرجع [۲۵] گزارش شده است نتایج خوبی را نشان می‌دهد. اول آنکه با افزایش در غلظت هیدروژن، زمان پاسخدهی کاهش و زمان برگشت پذیری افزایش می‌یابد. دوم آنکه نتایج ما نشان می‌دهد زمان پاسخدهی برای غلظت ۱٪ مخلوط هیدروژن-نیتروژن ۱/۴ s می‌باشد در حالیکه در مرجع [۲۵] زمان پاسخدهی برای حسگر MOS خازنی با گیت پالادیم در فرکانس ۱۰۰ kHz و در غلظت ۱/۲٪ و در دمای اتاق در حدود ۱۳ s می‌باشد.

نانوذرات پالادیمی سریع تر می باشد. دلیل اصلی این رفتار ناشی از افزایش هیدرید پالادیم در نانوذرات پالادیم می باشد. محتمل ترین مکانیسم حسگری این مطالعه آن است که تغییر تابع کار برای دانه های کوچک بسیار بیشتر از دانه های بزرگ می باشد که باعث ایجاد یک لایه دو قطبی قوی تر برای نانوذرات پالادیم می شود. این مکانیسم مشابه با آنچه است که در مراجع [۳۲، ۳۳] گزارش شده است.

سپاسگزاری

مولفین لازم می دانند که تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شرق جهت حمایت این طرح اعلام نمایند.

مراجع

- [1] T. Hubert, L.B. Brett, G. Black, U. Banach, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **157**, 2011, 329.
- [2] R. Ramachandran, R.K. Menon, *International Journal of Hydrogen Energy*, **23**, 1998, 593.
- [3] T. Hubert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **157**, 2011, 329.
- [4] C. Wu, Z. Zhu, S. Huang, R. Wu, *Journal of Alloys and Compounds*, **776**, 2019, 965.
- [5] E. Sanchez, P. Normile, J. Toro, R. Caballero, J. Colino, *Applied Surface Science*, **470**, 2019, 212.
- [6] I. Yoo, S. Kalanur, H. Seo, *Journal of Alloys and Compounds*, **788**, 2019, 936.
- [7] V. Bhati, S. Ranwa, M. Fanetti, M. Valant, M. Kumar, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **255**, 2018, 588.
- [8] Q. Li, C. Xia, Y. Zhang, *Energy*, **165**, 2018, 709.
- [9] L. Sun, M. Chen, X. Peng, B. Xie, M. Han, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 2016, 1341.
- [10] E. Lee, J. Lee, J. Noh, W. Kim, W. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 2012, 14702.
- [11] I. Lundstrom, M. Shivaraman, M. Svensson, L. Lundkvist, *Applied Physics Letters*, **26**, 1975, 55.
- [12] V. Singh, S. Dhall, A. Kaushal, B.R. Mehta, *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 2017, 1025.
- [13] R. Kumar, S. Malik, B.R. Mehta, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **209**, 2015, 919.
- [14] Y. Sun, H.H. Wang, *Applied Physics Letters*, **90**, 2007, 213107.
- [15] S.M. Sze, "Physics of semiconductor devices", Wiley, New York, 1987.
- [16] A. Sieverts, *Zeitschrift für Metallkunde*, **21**, 1929, 37.
- [17] C.K. Gupta, "Chemical metallurgy: principles and practice", Wiley, New York, 2003.
- [18] W.S. Ruska, "Microelectronic processing", McGraw-Hill, 1987.
- [19] H. Bentarzi, "Transport in Metal-Oxide-Semiconductor structure; Mobile ions effects on the oxide properties", Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [20] B. Deal, *Journal of Electrochemical Society: reviews and news*, **121**, 1974, 198.
- [21] D.R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics version", CRC Press, Boca-Raton, Florida, 2008.
- [22] J.L. Autran, D. Munteanu, *Journal of Non-Crystalline Solids*,

Chen و همکارانش [۲۷] یک حسگر هیدروژنی با ساختار Schottky و الکترودهای Pd/AlGaO_x/AlGaN در دمای اتاق و غلظت ۱٪ هیدروژن بررسی کردند و نشان دادند که زمان پاسخ دهی حسگر ۳۳ s و زمان برگشت پذیری آن ۱۷ s می باشد. مرجع [۲۸] نشان می دهد زمان پاسخ دهی و برگشت پذیری حسگر هیدروژنی با ساختار MOSFET و الکترودهای پالادیمی در دمای ۱۵۰ °C و غلظت ۰.۰۰۱٪ به ترتیب برابر ۸ s و ۱ s می باشد. Lee و همکارانش [۲۹] حسگر هیدروژنی را بر اساس الکترودهای Pd/Ni در دمای اتاق و غلظت ۰.۰۵-۰.۰۲٪ هیدروژن معرفی کردند. آنها نشان دادند زمان پاسخ دهی حسگر برابر ۱ s و زمان برگشت پذیری آن برابر ۳ s می باشد. همچنین در گزارشی دیگر از محققان [۳۰] حسگر هیدروژنی با الکترودهای Pd-Ni/graphene در دمای اتاق و غلظت ۰.۰۱-۰.۰۰۱٪ بررسی شده است. در آن تحقیق مقدار زمان پاسخ دهی و برگشت پذیری برای حسگر به ترتیب ۱۸۰ s و ۱۲ min گزارش شده است.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله مقایسه میان حسگرهای Pd/SiO₂/Si و Ni/SiO₂/Si برای آشکارسازی گاز هیدروژن بررسی شده است. حسگر خازنی Pd/SiO₂/Si با گیت نانوذرات پالادیم در مقایسه با حسگر خازنی Ni/SiO₂/Si با گیت لایه نازک نیکل دارای زمان پاسخ دهی و برگشت پذیری سریع تری می باشد. مدت زمان سپری شده برای رسیدن به ۹۰٪ از حالت پایدار (t_{90%}) در غلظت ۱٪ مخلوط هیدروژن-نیتروژن برای حسگر Pd/SiO₂/Si برابر با ۱/۴ s و برای حسگر Ni/SiO₂/Si برابر ۹۰ s می باشد. در حالت برگشت پذیری مدت زمان سپری شده از ۹۰٪ به ۱۰٪ حالت پایدار (t_{10%}) برای حسگر Pd/SiO₂/Si برابر با ۱۴ s و برای حسگر Ni/SiO₂/Si برابر ۴۰ min اندازه گیری شد. مقایسه میان گیت با نانوذرات پالادیم و استفاده از لایه نازک پالادیم [۳۱] به عنوان گیت فلزی نشان می دهد که پاسخ دهی و برگشت پذیری گیت

- [29] E. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 2012, 14702.
- [30] D.T. Phan, G.S. Chung, *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 2014, 20294.
- [31] G. Jordan, *IEEE transactions on electron devices*, **32**, 1985, 1158.
- [32] K.J. Rakesh, S. Krishnan, M. Yoshimura, *Nanoscale Research Letters*, **4**, 2009, 1191.
- [33] F.A. Lewis, "The palladium hydrogen system", Academic Press, London and New York, 1967.
- [23] I. Lundstrom, T. Distefano, *Surface Sciences*, **59**, 1976, 23.
- [24] C. Lu, Z. Chen, K. Saito, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **122**, 2007, 556.
- [25] D. Dwivedi, R. Dwivedi, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **71**, 2000, 161.
- [26] K. Zdansky, *Nanoscale Research Letters*, **6**, 2011, 490.
- [27] H.I. Chen, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **246**, 2017, 408.
- [28] L. Stibler, C. Svensson, *Review of Scientific Instruments*, **46**, 1975, 1206.