

بررسی خصوصیات الکتریکی، پاسخ‌دهی و برگشت‌پذیری نانوحسگر خازنی با ساختار فلز-اکسید-نیمه‌رسانا برای آشکارسازی گاز هیدروژن

قباد بهزادی پور* و لیلا فکری اول

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۶/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۸/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۹/۱۵

چکیده

خازن فلز-اکسید-نیمه‌رسانا بر اساس تغییر در تابع کار فلز، گاز هیدروژن را آشکارسازی می‌کند. نانوذرات پالادیم به روش شیمیایی سنتز شده و با استفاده از آنالیزهای TEM و طیف UV مشخصه‌یابی شده‌اند. تاثیر نانوذرات پالادیم به عنوان فلز کاتالیزوری بر روی زمان پاسخ‌دهی و زمان برگشت‌پذیری مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین میزان جذب و واجذب گاز هیدروژن در نانوذرات پالادیم بر حسب فشار گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهند که ساختار Pd/SiO₂/Si یک نانوحسگر خازنی با سرعت پاسخ‌دهی بالا برای آشکارسازی گاز هیدروژن می‌باشد. مقایسه میان غلظت‌های ۱ و ۲٪ هیدروژن در نیتروژن نشان می‌دهد که با افزایش غلظت گاز هیدروژن زمان پاسخ‌دهی از ۲ به ۱/۵ s کاهش یافته است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که پاسخ‌دهی نانوحسگر با استفاده از نانوذرات پالادیم بهبود یافته است.

واژه‌های کلیدی: نانوذره، غلظت، حسگر، نیمه‌رسانا.

۱- مقدمه

هیدروژن که در هوا قابلیت انفجار را دارد، تشخیص دهد. حسگرهای هیدروژنی وسایل مبدلی هستند که مولکول‌های گاز هیدروژن را آشکارسازی می‌کنند و یک سیگنال الکتریکی که متناسب با غلظت هیدروژن است، تولید می‌کنند. در کل هشت نوع حسگر هیدروژنی بر اساس کاتالیزوری، رسانندگی حرارتی، نوری، مکانیکی، تابع کار، مقاومتی، الکتروشیمیایی و صوتی وجود دارد [۱-۷]. برهمکنش هیدروژن با عنصر حساس آشکارساز می‌تواند

حسگرهای هیدروژنی از اهمیت فزاینده‌ای به علت پیشرفت و توسعه گاز هیدروژن که به عنوان یک حامل انرژی و یک واکنش‌دهنده شیمیایی است، برخوردار می‌باشند. هیدروژن یک گاز بی‌رنگ، بی‌بو، بی‌مزه و قابل اشتعال است که توسط حواس انسانی قابل شناسایی نیست. بنابراین به حسگری نیاز است که با دقت و سرعت بالا بتواند مخلوطی از گاز

* **عهده‌دار مکاتبات:** قباد بهزادی پور

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

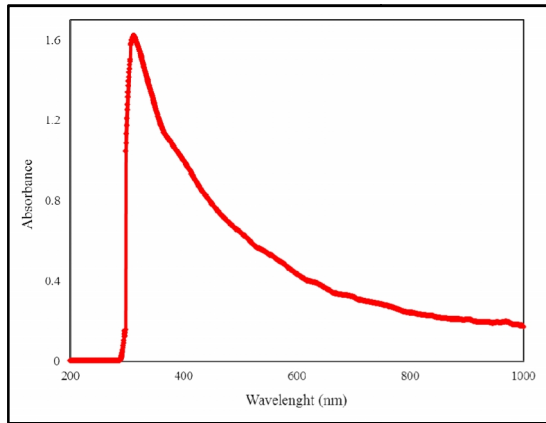
تلفن: ۴۴۸۰۴۸۴۵-۰۲۱، **دورنگار:** ۳۳۵۸۴۰۱۱-۰۲۱، **پست الکترونیکی:** ghabadbehzadi@yahoo.com

با نیمه‌رسانا برابر نمی‌باشد و در نتیجه ولتاژ نوار تخت مخالف صفر می‌باشد. مکانسیم حسگری در نانوحسگر خازنی بر اساس جذب اتم‌های هیدروژن در فلز گیت و تغییر تابع کار فلز و در نتیجه آن جابجایی ولتاژ نوار تخت به اندازه ΔV می‌باشد. در این مقاله طراحی و ساخت حسگر هیدروژنی بر اساس ساختار فلز-اکسید-نیمه‌رسانا با استفاده از نانوذرات پالادیم به عنوان فلز کاتالیزوری بررسی شده است. اثر نانوذرات پالادیم بر عملکرد حسگر خازنی و همچنین آنالیز نانوذرات تولید شده گزارش شده است. زمان پاسخ‌دهی و برگشت‌پذیری حسگر در دمای اتاق بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهند نانوحسگر خازنی بر پایه نانوذرات پالادیم دارای سرعت پاسخ‌دهی و برگشت‌پذیری بالایی می‌باشد.

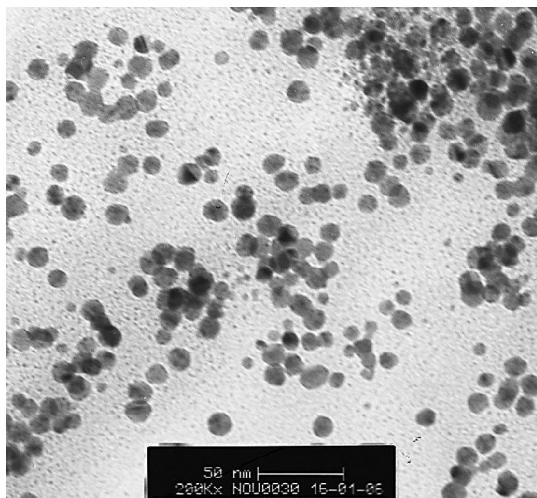
۲- فعالیت‌های تجربی

نانوذرات پالادیم به عنوان یک ماده کاتالیزوری در آشکارسازی و ذخیره هیدروژن از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشند. این نانوذرات به روش شیمیایی و با استفاده از کلرید پالادیم، آب مقطر، پکتین و ژلاتین سنتز شده است. ژلاتین به عنوان یک نگهدارنده و یک کاهنده برای تهیه نانوذرات پالادیم استفاده شده است [۲۲]. ابتدا ۰/۱ g کلرید پالادیم در دمای صفر درجه سانتی‌گراد به ۲۰۰ ml آب مقطر اضافه شده و به مدت ۲ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی حل شده است. حلالیت کلرید پالادیم در آب سرد بهتر می‌باشد [۲۳]. مقدار ۱ g ژلاتین و ۱ g پکتین در دمای اتاق در آب مقطر حل شده و به محلول کلرید پالادیم اضافه می‌گردد. محلول کلرید پالادیم، پکتین، ژلاتین و آب مقطر به دستگاه آنکوباتور در شرایط دمایی 50°C و زمان ۵ ساعت منتقل می‌شود تا به آرامی تبخیر شود. محلول سیاه رنگ شروع به بخار شدن می‌کند تا جایی که یک پودر مایل به خاکستری بر جای می‌ماند. نمای از حسگر MOS خازنی در شکل ۱ نشان داده شده است. حسگر بر روی سیلیکون (400) از نوع n با مقاومت ویژه $0.22 \Omega \cdot \text{cm}$ ایجاد شده‌اند.

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. با تغییر در خصوصیات ماده، حسگر می‌تواند در آشکارسازی و کمی کردن مقدار گاز هیدروژن مورد استفاده قرار گیرد [۸]. حسگرهای هیدروژنی بر اساس واکنش‌های خاص بین هیدروژن و عناصر نجیب مانند پالادیم، نیکل، پلاتین و یا ترکیباتی با نانوذرات، نانولوله‌های کربنی، گرافن، نانوسیم‌ها، نقاط کوانتومی، Pd/Mg و Pd/WO_3 می‌باشند [۹-۱۶]. در سال‌های اخیر حسگرهای هیدروژنی بر پایه نانوذرات پالادیم با روش‌های آشکارسازی مختلفی ساخته شده‌اند. برای حسگر هیدروژنی با آشکارسازی به روش هدایت الکتریکی، در دمای اتاق و غلظت هیدروژن $0.4/0.7$ - زمان پاسخ‌دهی کمتر از ۱ s و زمان برگشت‌پذیری برابر $10/2$ s می‌باشد [۱۷]. در گزارشی Yang و همکارانش نشان دادند برای حسگر هیدروژنی با پارامتر حسگری فرکانس در دمای 175°C زمان پاسخ‌دهی برابر ۱ s می‌باشد [۱۸]. حسگر هیدروژنی با ساختار نانولوله‌های کربنی/نانوذرات پالادیم در غلظت $0.1/0$ و در دمای اتاق مقدار زمان پاسخ‌دهی را ۷ s نشان می‌دهد [۱۹]. حسگر هیدروژنی مقاومتی با ساختار گرافن/پلاتین-نانوذرات پالادیم در دمای 40°C و غلظت $0.2/0$ مقدار زمان پاسخ‌دهی را ۷ s و زمان برگشت‌پذیری را ۱۸ s نشان می‌دهد [۲۰]. حسگرهای هیدروژنی خازنی بر اساس تابع کار اولین با توسط Lundstrom در سال ۱۹۷۵ گزارش شدند. در حسگرهای هیدروژنی با ساختار فلز-اکسید-نیمه‌رسانا (MOS: metal-oxide-semiconductor)، اتم‌های هیدروژن در فلز کاتالیزوری نفوذ کرده و جذب فصل مشترک لایه فلز-اکسید می‌شوند و در آنجا یک لایه دو قطبی ایجاد می‌کنند که تابع کار فلز را تغییر می‌دهد [۲۱]. تغییر در تابع کار فلز گیت باعث ایجاد جابجایی در ولتاژ نوار-تخت (V_{FB} : Flat-band voltage) می‌شود. ولتاژ نوار تخت مرز بین ناحیه انباشت و تخلیه می‌باشد. در حالت ایده‌آل این ولتاژ برابر صفر می‌باشد، اما در حالت واقعی تابع کار فلز



شکل ۲: طیف UV از نانوذرات پالادیم را در دمای اتاق.

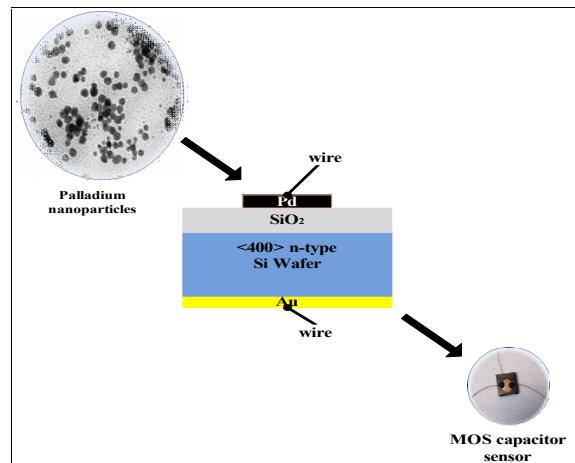


شکل ۳: تصویر TEM از نانوذرات پالادیم.

با استفاده از روش حجمی، جذب هیدروژن در نانوذرات بررسی شده است. سیستم اندازه گیری روش حجمی در شکل ۴ 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. این تغییرات فشار ناشی از جذب و واجذب هیدروژن به وسیله نانوذرات پالادیم می‌باشد. در روش حجمی نسبت H/Pd با استفاده از قانون سیورت اندازه گیری می‌شود.

در علم مواد و متالورژی قانون سیورت قانونی برای پیش‌بینی حلالیت گازها در فلزات می‌باشد [۲۶]. این قانون بیان می‌کند

از اکسیداسیون خشک در ساخت حسگر برای ایجاد لایه اکسید استفاده شده است. با استفاده از روش لایه‌نشانی چرخشی یک لایه ۱۰۰ nm از نانوذرات پالادیم بر روی لایه اکسید نشانده شده است. در سمت دیگر زیرلایه به اندازه ۱۰۰ nm طلا به عنوان تماس اهمی با استفاده از روش تبخیر شیمیایی (CVD) لایه‌نشانی شده است و سپس سیم‌ها به فلز گیت و لایه طلا متصل شده است.



شکل ۱: نمایی از حسگر MOS خازنی.

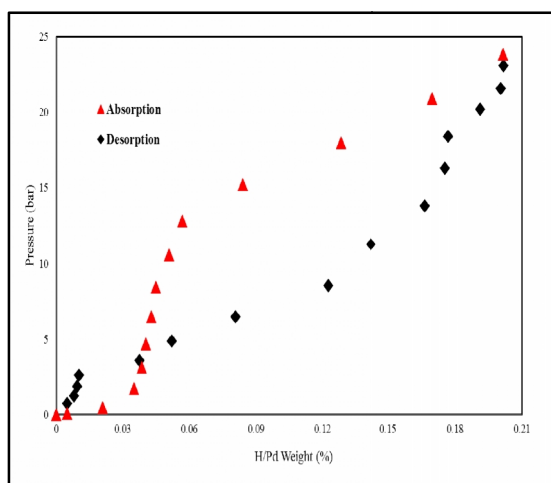
۳- نتایج و بحث

برای مطالعه کلرید پالادیم بعد از واکنش با پکتین و ژلاتین و تصدیق اینکه نانوذرات پالادیم حاصل شده است، آنالیز UV گرفته شد. شکل ۲ طیف UV از نانوذرات پالادیم را در دمای اتاق نشان می‌دهد. رفتار منحنی UV از نانوذرات پالادیم مشابه با نتایج Mallikarjuns و همکارانش می‌باشد [۲۴]. مقایسه نتایج ما با نتایج Mallikarjuns نشان می‌دهد که طیف UV با طیف حاصل از نانوذرات پالادیم مطابقت دارد. طیف UV تصدیق می‌کند که کلرید پالادیم به نانوذرات پالادیم تبدیل شده است. در شکل ۳ تصویر میکروسکوپ TEM از نانوذرات پالادیم نشان داده شده است. اندازه نانوذرات با استفاده از نرم‌افزار Live Simagis [۲۵] اندازه گیری شده است و قطر میانگین آنها ۱۰ nm می‌باشد.

می‌یابد. برای مقایسه بهتر نمودار واجذب هیدروژن از نانوذرات پالادیم در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود نسبت H/Pd به تدریج کاهش می‌یابد. برخلاف حالت جذب، منحنی واجذب به طور یکنواخت کاهش می‌یابد و با کاهش فشار از ۲۳/۱۱ به ۰/۷۵ نسبت H/Pd از ۰/۲۰۱ به ۰/۰۰۴ کاهش می‌یابد. در شکل ۵ زمان جذب هیدروژن ۱۴۰ s و زمان واجذب آن ۱۵۰ می‌باشد. هنگامی که ولتاژ کاربردی به MOS خازنی مثبت است، الکترون‌ها در نیمه‌رسانا نوع n جذب فصل مشترک نیمه‌رسانا-اکسید (Si-SiO₂) می‌شوند. در ناحیه انباشت، MOS خازنی مانند یک خازن با دی‌الکتریک SiO₂ رفتار می‌کند [۳۱]. ظرفیت در ناحیه انباشت برای خازن Pd/SiO₂/Si از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$C_{ox} = \frac{(\epsilon_{ox}\epsilon_0 A)}{t_{ox}} \quad (2)$$

جایی که ϵ_{ox} ضریب گذردهی نسبی لایه اکسید می‌باشد و در حدود ۳/۹ می‌باشد، t_{ox} ضخامت لایه اکسید، ϵ_0 ضریب گذردهی خلاء و A سطح مقطع گیت نانوذرات پالادیم می‌باشد. ظرفیت الکتریکی اندازه‌گیری شده برای خازن MOS با لایه اکسید به ضخامت ۱۰ nm برابر ۳۲۷ nF است.

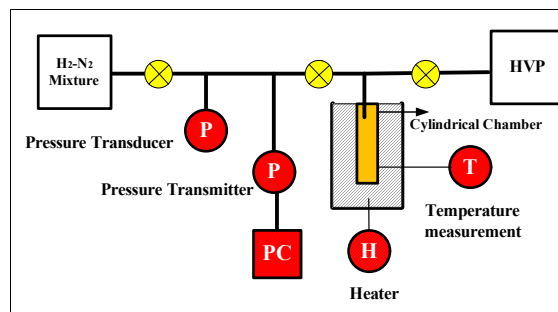


شکل ۵: نمودار جذب و واجذب هیدروژن در نانوذرات پالادیم بر حسب تابعی از فشار.

که حلالیت گاز دو اتمی در فلز متناسب با جذر فشار جزئی از گاز می‌باشد [۲۷]. غلظت اتم‌های حل شده در فلز (C) از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$C = (K \times p)^{1/2} \quad (1)$$

که در این رابطه K ثابت تعادل و p فشار جزئی گاز در فصل مشترک با فلز می‌باشد. شکل ۵ منحنی فشار بر حسب غلظت از جذب و واجذب هیدروژن را در نانوذرات پالادیم در دمای ۲۸۷ K نشان می‌دهد.



شکل ۶: سیستم اندازه‌گیری به روش حجمی.

دو دانشمند به نام‌های Lewis و Frazier نشان دادند که منحنی فشار بر حسب غلظت برای نمونه بالکی پالادیم دارای سه منطقه می‌باشد [۲۸، ۲۹]. این مناطق فاز α ، فاز مخلوط $\alpha+\beta$ و فاز β (فاز هیدرید) می‌باشند. برای نتایج ما منحنی فشار بر حسب غلظت از جذب هیدروژن توسط نانوذرات پالادیم دارای دو ناحیه متفاوت می‌باشد. دانشمندی به نام Kishore و همکارانش نشان دادند که منحنی فشار بر حسب غلظت برای نانوذرات پالادیم با قطرهای مختلف دارای دو ناحیه متفاوت می‌باشد [۳۰].

از شکل ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش در فشار از صفر تا ۱۲ bar، نسبت H/Pd از ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۵۷ افزایش یافته است. همانطور که در مرجع [۲۸] گزارش شده است این ناحیه متناسب با فاز آلفا می‌باشد. هنگامی که فشار از ۱۲ تا ۲۴ bar افزایش می‌یابد، نسبت H/Pd به صورت خطی افزایش

آرایش اتم‌ها در سطح مواد و سطح کریستال می‌باشد [۳۶]. مقدار بارهای به دام افتاده در لایه اکسید وابسته به جهت گیری نیمه‌رسانا می‌باشد. برای یک MOS خازنی با سطح (۱۰۰)، مقدار کل بارهای به دام افتاده در لایه اکسید $10^{-9} \times 3/2$ coulomb/cm² می‌باشد [۳۳]. از معادله ۴ برای خازن Pd/SiO₂/Si، ولتاژ نوار-تخت صفر نمی‌باشد و برابر ۰/۹۹ V می‌باشد. مقادیر تجربی از منحنی C-V برای خازن Pd/SiO₂/Si با ضخامت لایه اکسید ۱۰ نانومتر در حضور نیتروژن در دمای ۲۸۷ K و فرکانس ۱۰۰ kHz در شکل ۶ نشان داده شده است. مقدار تئوری ولتاژ نوار-تخت ۰/۹۹ V و مقدار آزمایشگاهی آن ۰/۷ V می‌باشد. دلیل اصلی این اختلاف ناشی از بارهای به دام افتاده در داخل لایه اکسید می‌باشد [۳۷]. از معادله ۴ می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش بارهای به دام افتاده مقدار ولتاژ نوار-تخت کاهش می‌یابد. با افزایش در مقدار بارهای به دام افتاده در داخل لایه اکسید از $10^{-9} \times 3/2$ به $10^{-9} \times 4/21$ coulomb/cm² مقدار ولتاژ نوار-تخت از ۰/۹۹ V به ۰/۷ V کاهش یافته است.

شکل ۶ منحنی C-V از حسگر Pd/SiO₂/Si در ولتاژ بایاس‌های مختلف هنگامی که در معرض غلظت ۲٪ گاز هیدروژن قرار می‌گیرد را نشان می‌دهد. همانطوری که از شکل ۶ مشاهده می‌شود منحنی C-V در ناحیه تخلیه در ولتاژهای منفی به شدت افت می‌کند. هنگامی که حسگر MOS خازنی در معرض هیدروژن قرار می‌گیرد، ولتاژ نوار-تخت از ۰/۷ V به ۰/۵ V کاهش می‌یابد. بنابراین از معادله ۴ مقدار تابع کار بعد از جذب هیدروژن از مقدار ۵/۶۰ eV به ۵/۴۰ eV کاهش می‌یابد. در یک واکنش شیمیایی در سطح پالادیم اتم‌های هیدروژن جذب فصل مشترک اکسید-پالادیم (Pd-SiO₂) می‌شوند و یک لایه دو قطبی ایجاد می‌کند. این لایه دو قطبی تابع کار فلز پالادیم را کاهش می‌دهد [۳۸]. تغییر در تابع کار پالادیم باعث یک جابجایی در ولتاژ نوار-تخت خازن Pd/SiO₂/Si 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

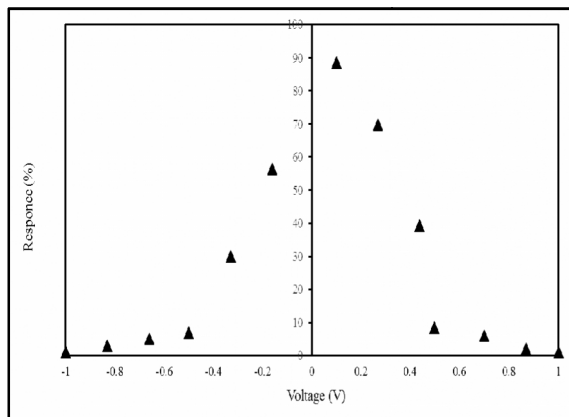
هنگامی که MOS خازنی تحت بایاس منفی قرار می‌گیرد این میدان، حامل‌های بار متحرک را از فصل مشترک نیمه‌رسانا-اکسید (Si-SiO₂) دفع می‌کند و یک لایه تهی را ایجاد می‌نماید. ظرفیت ناحیه تهی با ظرفیت لایه اکسید به صورت دو خازن متوالی می‌باشد، در نتیجه ظرفیت کلی خازن MOS کاهش می‌یابد [۳۲]. ظرفیت کلی خازن MOS در ناحیه تهی از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$C_T = \left(\frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_{ox}\epsilon_0 A} + \frac{X_d}{\epsilon_s \epsilon_0 A} \right)^{-1} \quad (3)$$

جایی که ϵ_s ضریب گذردهی ویفر سیلیکونی و X_d پهنای ناحیه تهی می‌باشد که وابسته به ولتاژ کاربردی منفی می‌باشد. با افزایش ولتاژ کاربردی منفی پهنای لایه تهی افزایش می‌یابد. تجمع حامل‌های اقلیت در فصل مشترک افزایش می‌یابد به گونه‌ای که نیمه‌رسانا وارد ناحیه معکوس می‌شود و گفته می‌شود که نیمه‌رسانا نوع n به نوع p تبدیل شده است. ماکزیمم پهنای ناحیه تهی (X_{dmax}) قبل از آن که وارد ناحیه معکوس گردد برای یک MOS خازنی $30 \mu m$ می‌باشد [۳۳]. ظرفیت محاسبه شده برای MOS خازنی قبل از ناحیه معکوس ۲۹ nF می‌باشد. ولتاژ نوار-تخت از طریق رابطه زیر بدست می‌آید [۳۴]:

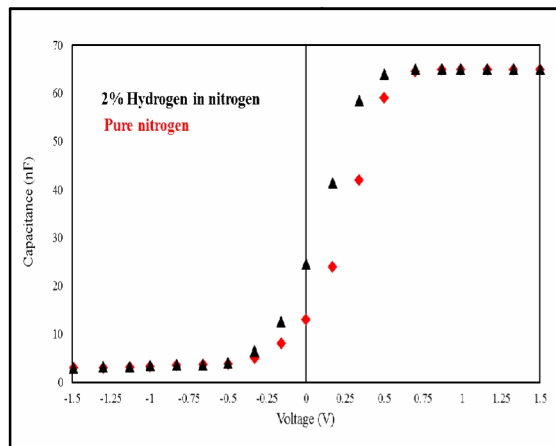
$$V_{FB} = \frac{W_{MS}}{q} - \frac{Q_{tot}}{C_{ox}} \quad (4)$$

جایی که W_{MS} اختلاف بین تابع کار فلزگیت و نیمه‌رسانا می‌باشد و Q_{tot} کل بارهای به دام افتاده در لایه اکسید می‌باشد. این بارهای به دام افتاده دارای چهار منبع اصلی می‌باشند. این بارها شامل بارهایی هستند که در فصل مشترک گیر افتاده‌اند (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}) می‌باشند [۳۵]. برای پالادیم تابع کار از مقدار ۵/۲۲ eV به ۵/۶۰ eV و برای نیمه‌رسانا از ۴/۶۰ تا ۴/۸۵ eV تغییر می‌کند. این تغییرات ناشی از ناخالصی، دما،



شکل ۷: پاسخ‌دهی حسگر MOS خازنی را بر حسب تابعی از ولتاژ بایاس در دمای ۲۸۷ K و فرکانس ۱۰۰ kHz.

پاسخ‌دهی و برگشت‌پذیری به غلظت ۱ و ۲٪ مخلوط هیدروژن در نیتروژن در ولتاژ بایاس ۰/۱ و در دمای ۲۸۷ K و فرکانس ۱۰۰ kHz و فشار ۱ bar در شکل ۸ نشان داده شده است. مدت زمان سپری شده برای رسیدن به ۹۵٪ از حالت پایدار ($t_{95\%}$) برای غلظت ۱ و ۲٪ مخلوط هیدروژن در نیتروژن به ترتیب ۲ و ۱/۵ ثانیه اندازه‌گیری شد. در حالت برگشت‌پذیری مدت زمان سپری شده از ۹۵ به ۱۰٪ حالت پایدار ($t_{10\%}$) غلظت ۱ و ۲٪ مخلوط هیدروژن در نیتروژن به ترتیب ۱۰ و ۱۱ s اندازه‌گیری شد. سرعت پاسخ‌دهی غلظت ۲٪ مخلوط هیدروژن در N_2 از ۱٪ بیشتر می‌باشد. دلیل اصلی این اختلاف ناشی از مقدار اتم‌های هیدروژن نفوذ کرده در فصل مشترک ($Pd-SiO_2$) است، که با افزایش غلظت H_2 تعداد این اتم‌ها افزایش یافته است. مکانیسم حساسیت این مطالعه تجمع اتم‌های هیدروژن در فصل مشترک ($Pd-SiO_2$) می‌باشد. با افزایش تعداد اتم‌های هیدروژن در فصل مشترک ($Pd-SiO_2$)، لایه دو قطبی قوی‌تر شده، در نتیجه تابع کار فلز بیشتر کاهش می‌یابد. تغییر در تابع کار پالادیم باعث ایجاد یک جابجایی بزرگ در ولتاژ نوار-تخت می‌شود که در نتیجه آن پاسخ‌دهی MOS خازنی افزایش می‌یابد. در شکل ۹ مکانیسم حسگری، تله‌های فصل مشترک اکسید-فلز و همچنین لایه دو قطبی ایجاد شده را نشان می‌دهد. تله‌های فصل مشترک اکسید-فلز با حباب نشان داده شده‌اند.



شکل ۸: مقادیر تجربی از منحنی C-V برای خازن $Pd/SiO_2/Si$ با ضخامت لایه اکسید ۱۰ nm در حضور نیتروژن خالص و ۲٪ مخلوط هیدروژن در نیتروژن در ۲۸۷ K و فرکانس ۱۰۰ kHz.

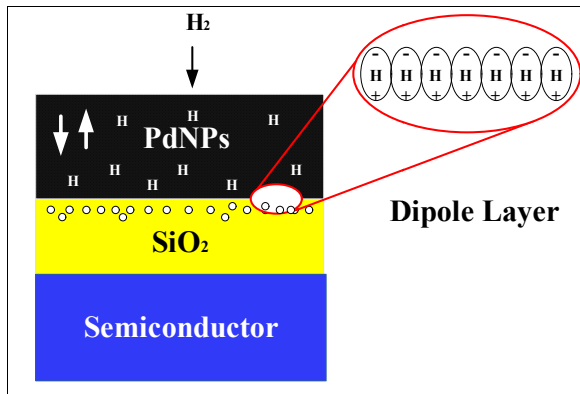
می‌شود اما برای فلزاتی مانند آلومینیم و مس در حضور هیدروژن لایه دو قطبی ایجاد نمی‌شود. دلیل این رفتار ناشی از آن است که فعالیت کاتالیزوری برای فلزاتی چون پالادیم، پلاتین، نیکل و کبالت می‌باشد [۳۹].

پاسخ خازن $Pd/SiO_2/Si$ به گاز هیدروژن توسط تغییر در ظرفیت الکتریکی در ولتاژ بایاس‌های مختلف اندازه‌گیری شده است. پاسخ‌دهی حسگر خازنی $Pd/SiO_2/Si$ از طریق رابطه زیر بدست می‌آید [۴۰]:

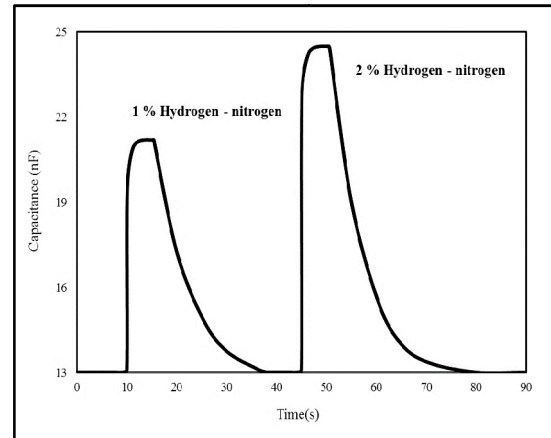
$$R(\%) = \frac{C_H - C_N}{C_N} \times 100 \quad (5)$$

جایی که C_H ظرفیت حسگر خازنی MOS در غلظت ۲٪ مخلوط هیدروژن در نیتروژن و C_N ظرفیت الکتریکی در نیتروژن خالص می‌باشد. شکل ۷ پاسخ‌دهی حسگر MOS خازنی را بر حسب تابعی از ولتاژ بایاس کاربردی در دمای ۲۸۷ K و فرکانس ۱۰۰ kHz را نشان می‌دهد.

برای حسگر MOS خازنی با گیت نانوذرات پالادیمی، بالاترین پاسخ‌دهی ۸۸/۵٪ می‌باشد. مقایسه نتایج ما با نتایج گزارش شده توسط Fekri و Lu و نشان می‌دهد که پاسخ‌دهی گیت با نانوذرات پالادیم بالاتر از گیت نیکل و پلاتین می‌باشد و دمای کاربردی نیز حذف شده است [۴۰، ۴۱].



شکل ۹: مکانسیم حسگری از ایجاد لایه دوقطبی در فصل مشترک اکسید-فلز.



شکل ۸: پاسخ‌دهی و برگشت پذیری به غلظت ۱ و ۲٪ مخلوط هیدروژن در نیتروژن و در دمای ۲۸۷ K و فرکانس ۱۰۰ kHz و فشار ۱ بار.

در جدول ۱ حسگرهای هیدروژنی با ساختارهای مختلف بر اساس پالادیم و پارامترهای حسگری متفاوت با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همانطور که از جدول ۱ مشاهده می‌شود زمان پاسخ‌دهی نانوحسگر خازنی در دمای اتاق (RT) نسبت به دیگر پارامترهای حسگری مانند مقاومت الکتریکی، جریان الکتریکی و ولتاژ پایین‌تر می‌باشد، در نتیجه سرعت پاسخ‌دهی آن بالاتر می‌باشد [۴۴-۵۰]. حسگر هیدروژنی با ساختار $Pd/TiO_2/SiO_2/Si$ بر اساس پارامتر فیزیکی جریان الکتریکی، زمان برگشت‌پذیری ۴ s را نشان می‌دهد [۴۶]. مقایسه میان نتایج ما و حسگر هیدروژنی مقاومتی بر اساس نانولوله‌های کربنی چند دیواره و نانوذرات پالادیم [۴۷] نشان می‌دهد که زمان پاسخ‌دهی و زمان برگشت‌پذیری نانوحسگر خازنی در دمای اتاق کمتر می‌باشد. زمان پاسخ‌دهی و زمان برگشت‌پذیری برای حسگر مقاومتی بر اساس نانولوله‌های کربنی چند دیواره و نانوذرات پالادیم به ترتیب ۱۵ و ۲۰ s می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله حسگر خازنی با ساختار فلز-اکسید-نیمه‌رسانا برای آشکارسازی گاز هیدروژن بررسی شده است. در این حسگر در یک روش جدید از نانوذرات پالادیم به عنوان گیت فلزی استفاده شده است. مدت زمان پاسخ‌دهی حسگر

این مکانسیم مشابه آنچه است که توسط Lu و همکارانش گزارش شده است [۴۲]. مقایسه حسگر MOS خازنی با گیت نانوذرات پالادیم با حسگر MOS خازنی با گیت پالادیم که توسط Dwivedi و همکارانش گزارش شده است نتایج خوبی را نشان می‌دهد [۴۳]. اول آن که با افزایش در غلظت هیدروژن، زمان پاسخ‌دهی کاهش و زمان برگشت‌پذیری افزایش می‌یابد. دوم آن که نتایج ما نشان می‌دهد زمان پاسخ‌دهی برای غلظت ۱٪ مخلوط هیدروژن در نیتروژن ۲ s می‌باشد در حالی که در مرجع [۴۳] زمان پاسخ‌دهی برای حسگر MOS خازنی با گیت پالادیم در فرکانس ۱۰۰ kHz و در غلظت ۱۱۸۴۰ ppm معادل با (۱/۲٪) و در دمای اتاق در حدود ۱۳ s می‌باشد.

مقایسه زمان برگشت‌پذیری برای نتایج ما و نتایج Dwivedi نشان می‌دهد که انتخاب نانوذرات پالادیم به عنوان فلز گیت زمان برگشت‌پذیری از ۲۱۰ s به ۱۰ s کاهش یافته است [۴۳]. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که برای MOS خازنی با گیت نانوذرات پالادیم سرعت پاسخ‌دهی و برگشت‌پذیری افزایش یافته است. در گزارشی Autran و همکارانش نشان دادند برای یک MOS خازنی نوع n با یک لایه بسیار نازک از پالادیم و ضخامت لایه اکسید ۱۰ nm، ۱۰٪ و ۹۰٪ t_{10} در دمای اتاق را به ترتیب ۵۰ و ۶۷۰ s اندازه‌گیری نمود [۳۷].

جدول ۱: مقایسه نانوحسگر هیدروژنی بر اساس نانوذرات پالادیم با دیگر حسگرهای هیدروژنی.

Structure	Temperature Range (°C)	Concentration Limit (%)	Physical Sensing	Response Time	Recovery Time	Reference
Pd/SiO ₂ /Si	RT	1-2	Capacitance	1.5 s	11 s	This work
Pd-SiO ₂ thin film	25-80	1	Current	10 s	4 s	[44]
Pd-SnO ₂ thin film	150-220	0.005-0.05	Voltage	50 s	50 s	[45]
Pd/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	RT	0.05-1	Current	13 s	4 s	[46]
MWCNTs/PdNPs	RT	6-30	Resistance	15 s	20 s	[47]
Graphene/PdNPs	RT	0.001-0.1	Resistance	240 s	1200 s	[48]
ZnOnanorods /PdNPs	RT	0.01	Resistance	18.8 s	130 s	[49]
Carbon nanowire/ PdNPs	RT	0.001-5	Resistance	<70 s	5 s	[50]

مراجع

- [1] T. Hubert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, *Sens. Actuators B*, **157**, 2011, 329.
- [2] Y. Li, D. Deng, N. Chen, X. Xing, X. Liu, X. Xiao, Y. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, **710**, 2017, 216.
- [3] D. Zhang, Y. Sun, C. Jiang, Y. Zhang, *Sens. and Actuators B*, **242**, 2017, 15.
- [4] Y. Zou, Q. Wang, C. Xiang, C. Tang, H. Chu, S. Qiu, E. Yan, F. Xu, L. Sun, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 2016, 5396.
- [5] S. Raghun, P.N. Santhosh, S. Ramaprabhu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 2016, 20779.
- [6] K. Hassan, G.S. Chung, *Sens. and Actuators B*, **239**, 2017, 824.
- [7] I. Sta, M. Jlassi, M. Kandyla, M. Hajji, P. Koralli, F. Krout, M. Kompitsas, H. Ezzaouia, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 2016, 3291.
- [8] S. Linke, M. Dallmer, R. Werner, W. Moritz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 2012, 17523.
- [9] J. Dai, M. Yang, X. Yu, H. Lu, *Optical Fiber Technology*, **19**, 2013, 26.
- [10] P.R. Ohodnicki, J.P. Baltrus, T.D. Brown, *Sens. and Actuators B*, **214**, 2015, 159.
- [11] N.A. Isaac, P. Ngene, R.J. Westerwaal, J. Gaury, B. Dam, A. Schmidt-Ott, G. Biskos, *Sens. and Actuators B*, **221**, 2015, 290.
- [12] J.H. Yoon, B.J. Kim, J.S. Kim, *Materials Chemistry and Physics*, **133**, 2012, 987.
- [13] A. Sangera, A. Kumara, S. Chauhana, Y. K. Gautamb, R. Chandra, *Sens. and Actuators B*, **213**, 2015, 252.
- [14] Y.K. Gautam, R. Jain, S.K. Tanwar, R.D. Agrawal, R. Chandra, *Sens. and Actuators B*, **176**, 2013, 453.
- [15] A. Boudiba, C. Zhang, P. Umek, C. Bittencourt, R. Snyders, M.G. Olivier, M. Debliquy, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 2013, 2565.
- [16] D. Zilli, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, *Sens. and Actuators B*, **157**, 2011, 169.
- [17] B. Xie, S. Zhang, F. Liu, X. Peng, F. Song, G. Wang, M. Han, *Sensors and Actuators A*, **181**, 2012, 20.
- [18] L. Yang, C. Yin, Z. Zhang, J. Zhou, H. Xu, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **60**, 2017, 16.
- [19] S. Ju, J. M. Leeb, Y. Junga, E. Lee, W. Lee, S.J. Kim, *Sens. and Actuators B*, **146**, 2010, 122.
- [20] R. Kumar, D. Varandani, B.R. Mehta, V.N. Singh, Z. Wen, X. Feng, K. Mullen, *Nanotechnology*, **22**, 2011, 275719.
- [21] I. Lundstrom, M. Shivaraman, M. Svensson, L. Lundkvist, *Appl. Phys. Letter*, **26**, 1975, 55.

برای رسیدن به ۹۵٪ از حالت پایدار ($t_{95\%}$) برای غلظت ۱ و ۲٪ مخلوط هیدروژن در نیتروژن به ترتیب ۲ و ۱/۵ s اندازه گیری شد. مدت زمان برگشت پذیری حسگر از ۹۵ به ۱۰٪ حالت پایدار ($t_{10\%}$) غلظت ۱ و ۲٪ مخلوط هیدروژن در نیتروژن به ترتیب ۱۰ و ۱۱ s اندازه گیری شد. مقایسه میان گیت با نانوذرات پالادیم و استفاده از لایه نازک پالادیم به عنوان گیت فلزی نشان می دهد که پاسخ دهی و برگشت پذیری گیت نانوذرات پالادیمی سریع تر می باشد [۵۱]. 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 حسگری مشابه با آنچه است که توسط Rakesh و Lewis گزارش شده است [۵۲، ۵۳]. مقایسه نتایج ما با Rakesh و همکارانش نشان می دهد که پاسخ دهی حسگر با استفاده از نانوذرات پالادیم بهبود می یابد [۵۲].

سپاسگزاری

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

- [36] CRC Handbook of Chemistry and Physics Version, CRC Press, Florida, 2008.
- [37] J.L. Autran, D. Munteanu, *Journal of non-crystalline solids*, **322**, 2003, 219.
- [38] I. Lundstrom, *Sens. and Actuators*, **1**, 1981, 403.
- [39] I. Lundstrom, T. Distefano, *Surface Science*, **59**, 1976, 23.
- [40] C. Lu, Z. Chen, *Sens. and Actuators B*, **122**, 2007, 556.
- [41] L. Fekri, S.M. Elahi, E. Darabi, S.A. Sebt, *Sens. and Actuators B*, **216**, 2015, 367.
- [42] C. Lu, Z. Chen, *Int. J. hydrogen energy*, **35**, 2010, 12561.
- [43] D. Dwivedi, R. Dwivedi, *Sens. and Actuators B*, **71**, 2000, 161.
- [44] C. Lo, S.W. Tan, C.Y. Wei, J.H. Tsai, W.S. Lour, *Int. J. hydrogen energy*, **38**, 2013, 313.
- [45] N.V. Duy, T.H. Toan, N.D. Hoa, N.V. Hieu, *Int. J. hydrogen energy*, **28**, 2015, 12572.
- [46] C. Ling, Q. Xue, Z. Han, Z. Zhang, Y. Du, Y. Liu, Z. Yan, *Sens. and Actuators B*, **205**, 2014, 255.
- [47] M. Han, D. Jung, G. S. Lee, *Chem. Physics Lett.*, **610**, 2014, 261.
- [48] D. Phan, G. Chung, *Int J Hydrogen Energy*, **39**, 2014, 620.
- [49] T.R. Rashid, D.T. Phan, G.S. Chung, *Sens. and Actuators B*, **209**, 2015, 919.
- [50] J. Seo, Y. Lim, H., *Sens. and Actuators B*, **247**, 2017, 564.
- [51] G. Jordan, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **32**, 1985, 1158.
- [52] K.J. Rakesh, S. Krishnan, M. Yoshimura, *Nanoscale Res. Lett.*, **4**, 2009, 1191.
- [53] F.A. Lewis, "The palladium hydrogen system", Academic press, New York, 1967.
- [22] H. Firouzabadi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **347**, 2011, 38.
- [23] A.F. Holleman, E. Wiberg, "Inorganic Chemistry", Academic Press: San Diego, 2001.
- [24] K. Mallikarjuns, N. John Sushma, G. Narasimha, K. Venkateswara Rao, L. Manoj, B. Raju, "Synthesis and spectroscopic characterization of palladium nanoparticles by using broth of edible mushroom extract", *International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET)*, IEEE, India, 2011.
- [25] G. Zhang, H. Zhou, J. Hu, M. Liu, Y. Kuang, *Green Chem.*, **11**, 2009, 1428.
- [26] A. Sieverts, *Zeitschrift für Metallkunde*, **21**, 1929, 37.
- [27] C.K. Gupta, "Chemical metallurgy: principles and practice", Wiley-VCH, 2003.
- [28] F.A. Lewis, *Platinum Metals Rev*, **26**, 1982, 121.
- [29] G.A. Frazier, R. Glosser, *Journal of Less-Common Metals*, **74**, 1980, 89.
- [30] S. Kishore, J.A. Nelson, J.H. Adair, P.C. Eklund, *Journal of Alloys and Compounds*, **389**, 2005, 234.
- [31] E.H. Nicollian, "MOS Physics and Technology", Wiley, New York, 1982.
- [32] W.S. Ruska, "Microelectronic processing", McGraw-Hill, New York, 1987.
- [33] S.M. Sze, "Physics of semiconductor devices", Wiley, New York, 1987.
- [34] H. Bentarzi, "Transport in metal-oxide-semiconductor structure", Springer, New York, 2011.
- [35] B. Deal, *J. Electrochem, Soc: Reviews and News*, **121**, 1974, 198.