



## طراحی و ساخت حسگر هیدروژنی با استفاده از لایه نانومتری نیکل

قباد بهزادی پور<sup>۱\*</sup> و لیلا فکری اول<sup>۲</sup>

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

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۱/۲۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۱/۲۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۲/۱۰

### چکیده

ساختار فلز-اکسید-نیمرسانا یک روش مناسب و ارزان برای نمایش غلظت گاز هیدروژن می باشد که بر اساس تغییر در تابع کار فلز، مولکول های گاز هیدروژن را آشکار سازی می کند. حسگر هیدروژنی با استفاده از آنالیزهای XRD و AFM مشخصه یابی شده اند. تاثیر ضخامت لایه اکسید بر زمان پاسخ دهی و زمان برگشت پذیری حسگر بررسی شده است. بیشترین پاسخ دهی (% Response) و کمترین زمان پاسخ دهی حسگر به گاز هیدروژن برای لایه اکسید ۲۸ nm مشاهده شد. نتایج نشان می دهد که ساختار Ni/SiO<sub>2</sub>/Si یک حسگر با سرعت پاسخ دهی بالا برای آشکار سازی گاز هیدروژن در غلظت ۴٪ می باشد. مقایسه حسگرهای خازنی مختلف اطلاعات مفیدی را در مورد پارامترهای تاثیر گذار بر ساختار MOS بدست می دهد.

**واژه های کلیدی:** لایه نانومتری، لایه اکسید، آشکار سازی، ظرفیت الکتریکی.

### ۱- مقدمه

محدوده قابل اشتعال آن بین ۴-۷/۷۵٪ می باشد. دارای سرعت احتراق بالا، حساسیت انفجار و دمای اشتعال آن برابر ۵۶۰ °C می باشد. هیدروژن همچنین به عنوان یک عامل کاهنده قوی برای برخی عناصر و یک عامل نفوذ پذیر برای بعضی از مواد مورد نیاز کاربردهای خاص می باشد. به عنوان یک گاز بی رنگ، بی بو، بی مزه و قابل اشتعال است. این گاز توسط حواس انسانی قابل شناسایی نیست، بنابراین به حسگری نیاز است که با دقت و سرعت بالا مخلوطی از گاز

هیدروژن در مقایسه با گازهای دیگر مانند بخارات بنزین، پروپان، متان دارای خصوصیات غیر عادی می باشد. این خصوصیات شامل چگالی پایین ۰/۸۹۹۰ kg/m<sup>3</sup>، دارای ضریب پخش شدگی بالا در هوا ۰/۶۱ cm<sup>2</sup>/s و شنواری می باشد. هیدروژن با مقدار پایین انرژی ۰/۱۷ mJ قابلیت احتراق دارد و گرمای احتراق آن ۱۴۲ kJ/g می باشد و

\* عهده دار مکاتبات: قباد بهزادی پور

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

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

مبدل مورد نیاز می‌باشد. حسگرهای هیدروژنی بر اساس واکنش‌های خاص (مانند واکنش کاتالیزوری و قابلیت انحلال) بین هیدروژن و عناصر نجیب مانند پالادیم و پلاتین می‌باشند. 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. اگرچه پالادیم و پلاتین به طور وسیعی در آشکارسازی هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما این فلزات هنگامی که در معرض هیدروژن قرار می‌گیرند مستعد آسیب مکانیکی می‌شوند. به غیر از فعالیت کاتالیزوری در سطح خود آنها می‌توانند باعث جذب گاز هیدروژن به درون ماده شوند که باعث منبسط شدن ماده می‌شود. ظرفیت پالادیم برای جذب هیدروژن از پلاتین بیشتر است. دو فاز هیدرو اکسیدی غیر استکیومتری ( $\text{pdH } 0/03$ ) و ( $\text{pdH} < 0/83$ ) می‌توان زیر  $300^\circ\text{C}$  بدلیل جدایی گازها متمایز باشد [۹]. اگرچه پلاتین هیدروژن را در اندازه کوچک جذب می‌کند، با این حال باعث افزایش حجم می‌شود. این تغییرات حجم مربوط به تکرار جذب و دفع هیدروژن که باعث سست شدن ساختار فلز می‌شود و می‌تواند باعث شکستن، برجستگی و لایه لایه شدگی لایه فلزی شود که اثر شکنندگی نامیده می‌شود و نتیجه منفی بر پایداری حسگرهای هیدروژنی بر اساس فلزات نجیب را دارد. حسگرهای هیدروژنی به ۸ دسته کاتالیزوری، رسانندگی حرارتی، بر اساس مقاومت، بر اساس تابع کار، مکانیکی، اپتیکی و صوتی تقسیم‌بندی می‌شوند [۱۰-۱۷]. حسگرهای هیدروژنی بر اساس تابع کار اساساً دارای سه لایه فلز-اکسید-نیمرسانا (MOS: Metal-Oxide-Semiconductor) می‌باشند. گیت فلزی حساس به هیدروژن بوده و روی لایه اکسید نشانداده می‌شود. در ساختار خازن MOS اتم‌های هیدروژن از طریق فلز کاتالیزوری جذب شده و در فصل مشترک فلز-اکسید یک لایه دوقطبی ایجاد می‌کنند که تابع کار فلز را کاهش می‌دهد.

هیدروژن که در هوا قابلیت انفجار را دارد، تشخیص دهد. برای مثال نمایش غلظت هیدروژن در ساخت آمونیاک، متانول، آبیوشی هیدروکربن‌ها، گوگردزایی از تولیدات نفتی و در تولید سوخت موشک اهمیت دارد. همچنین تعیین غلظت هیدروژن در فرآیند متالورژیکی مورد نیاز می‌باشد [۱]. هیدروژن مایع به عنوان سوخت در کاربردهای فضایی مورد استفاده قرار می‌گیرد و حسگرهای هیدروژنی برای آشکارسازی هیدروژن در حین پرتاب شاتل و سایر کاربردهای فضایی مورد استفاده قرار گرفته است. حسگر هیدروژنی همچنین می‌تواند در کاربردهای بیوپزشکی به عنوان شاخص بعضی از بیماری‌های خاص و همچنین آشکارسازی آلودگی‌های محیطی مورد استفاده قرار گیرد [۲]. هیدروژن می‌تواند به عنوان یک حامل انرژی در رفع مشکل کاهش سوخت‌های فسیلی، و افزایش دمای جهان کمک کند. حسگرهای هیدروژنی وسایل مبدلی هستند که مولکول‌های گاز هیدروژن را آشکارسازی می‌کنند و یک سیگنال الکتریکی که متناسب با غلظت هیدروژن است، تولید می‌کنند [۳]. تعدادی از انواع مختلف حسگرهای هیدروژنی تجاری قابل دسترس و در حال توسعه وجود دارد که اصول بیشتر آنها در طول یک دهه شناخته شده است [۴-۵]. با توجه به نیازمندی‌های اقتصادی تحقیقات زیادی در زمینه افزایش حساسیت، زمان پاسخ‌دهی، قابلیت اعتماد، کاهش سایز، هزینه و توان مصرفی گزارش شده است [۶-۸]. حسگرهای هیدروژنی برای نشان دادن حضور هیدروژن و یا اندازه‌گیری غلظت هیدروژن استفاده می‌شوند. اندازه‌گیری میزان غلظت هیدروژن در سطح ppm برای آنالیز ناخالصی‌ها، محدوده قابل اشتعال پایین، میزان ۰/۴٪ هیدروژن در هوا که برای کاربردهای امنیتی مهم است و غلظت بالا برای نمایش و کنترل فرآیندها از اهمیت برخوردار است. 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

حسگرها بر اساس تابع کار به سه دسته دیود شاتکی فلز-عایق-نیمرسانا (MIS: Metal-Insulator-Semiconductor) و ترانزیستور اثر میدانی فلز-اکسید-نیمرسانا (Metal-Oxide-Semiconductor Filed Effect Transistor) تقسیم بندی می شوند. حسگر MOS خازنی در مقایسه با دیود شاتکی و ترانزیستور دارای لایه اکسید ضخیم تری می باشد. اساس حسگر گازی MOS بر پایه جابجایی نمودار C-V برای اندازه گیری غلظت هیدروژن می باشد. مقایسه میان ۵۳ حسگر گاز هیدروژن برای کاربردهای ثابت و متحرک در مرجع [۱۸] گزارش شده است. این مرجع نشان می دهد حسگر خازنی دارای زمان پاسخ دهی ۲ s و طول عمر ۸۷۶۰۰ h و محدوده اندازه گیری ۰/۰۲-۰/۴ می باشد. در مرجع [۱۹] حسگر هیدروژنی بر اساس ساختار خازنی Ni/SiO<sub>2</sub>/Si در محدوده اندازه گیری ۰/۰۱-۰/۰۵ گزارش شده است. این مرجع بیان می کند که در غلظت ۰/۰۰۵ مقدار پاسخ دهی حسگر ۱۸٪ می باشد. حسگر هیدروژنی با سرعت پاسخ دهی ۲۲ s بر اساس ساختار Ni/SiO<sub>2</sub>/Si با ضخامت لایه اکسید ۲۴ Å در مرجع [۲۰] بررسی شده است. گزارشات مختلف از حسگرهای هیدروژنی بر اساس ساختار MOS خازنی نشان می دهند که ضخامت لایه اکسید بر سرعت پاسخ دهی حسگر تاثیر گذار می باشد. در این مقاله طراحی و ساخت حسگر هیدروژنی بر اساس ساختار فلز-اکسید-نیمرسانا با استفاده از لایه نانومتری نیکل به عنوان فلز کاتالیزوری بررسی شده است. اثر ضخامت لایه اکسید بر پاسخ دهی حسگر MOS خازنی برای چهار نوع حسگر با ضخامت های مختلف گزارش شده است. زمان پاسخ دهی و برگشت پذیری حسگر در دمای ۱۴۰ °C بررسی شده است.

سیلیکون استفاده شده خالص می باشد. دستگاه اندازه گیری شامل یک LCR متر مدل (GPS3135 B) می باشد که قابلیت اتصال به کامپیوتر را دارد. برنامه اجازه می دهد که داده ها از طریق کابل اتصال RS232 به کامپیوتر منتقل شوند. دستگاه LCR متر تابعی را برای اندازه گیری ظرفیت الکتریکی با استفاده از روش های

Ni/SiO<sub>2</sub>/Si نشان داده شده است. این حسگر روی یک سیلیکون نوع n با جهت گیری <۴۰۰> و مقاومت ویژه (۰/۲۲ cm) ساخته شده است. دی اکسید سیلیکون به عنوان یک لایه عایق در وسایل با ساختار MOS استفاده می شوند. در حقیقت کیفیت لایه اکسید یک فرآیند بسیار مهم در تکنولوژی MOS می باشد. کیفیت لایه اکسید علاوه بر آنکه ولتاژ نوار-تخت (flat-band voltage) را تعیین می کند، همچنین ظرفیت کلی خازن را نیز مشخص می نماید. در آزمایشگاه روش اکسیداسیون خشک یکی از بهترین راه ها برای رشد لایه نازک اکسید با کیفیت بالا می باشد. بعد از تمیز کردن و یفرها، نمونه ها به کوره رسوب بخار شیمیایی حرارتی (TCVD: Thermal Chemical Vapor Deposition) منتقل شدند. سپس گاز نیتروژن با شار (۲/۵ Lit/min) وارد کوره گردید و دمای کوره تا دمای ۱۰۰۰ °C با نرخ (۵/۵ °C/min) افزایش یافت. در دمای ۱۰۰۰ °C گاز نیتروژن مسدود شد و گاز اکسیژن با شار (۲/۵ Lit/min) وارد کوره گردید. اکسیداسیون خشک برای چهار نمونه در زمان های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ min انجام شد. روی لایه اکسید با استفاده از روش تفنگ الکترونی یک فیلم ۱۰۰ nm از نیکل لایه نشانی شده است. شکل خاص ماسک به دو علت می باشد. اول آنکه، برای جلوگیری از اثرات لبه هنگامی که خازن تحت میدان کاربردی قرار می گیرد، فیلم نیکل با لبه ها فاصله داشته باشد. دوم آنکه، لبه های ماسک برای اتصال به سیم ها، کشیده شده است. جهت ایجاد تماس اهمی یک لایه ۱۰۰ nm از طلا در پشت حسگر لایه نشانی شده است. در شکل ۲ آنالیز XRD از ویفر سیلیکونی نشان داده شده است. تک پیک مشاهده شده در شکل ۲ نشان می دهد که

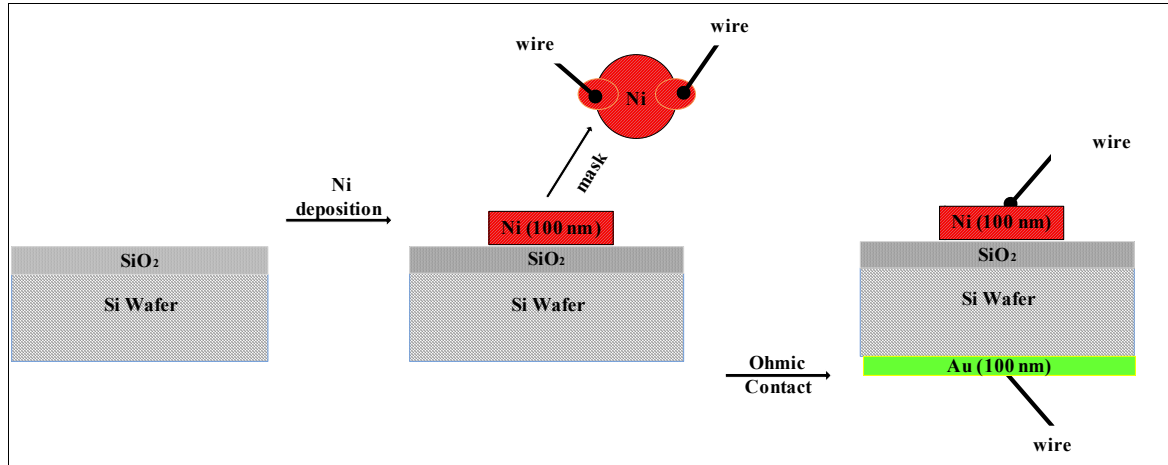
## ۲- فعالیت های تجربی

### ۲-۱- ساخت حسگر هیدروژنی با ساختار

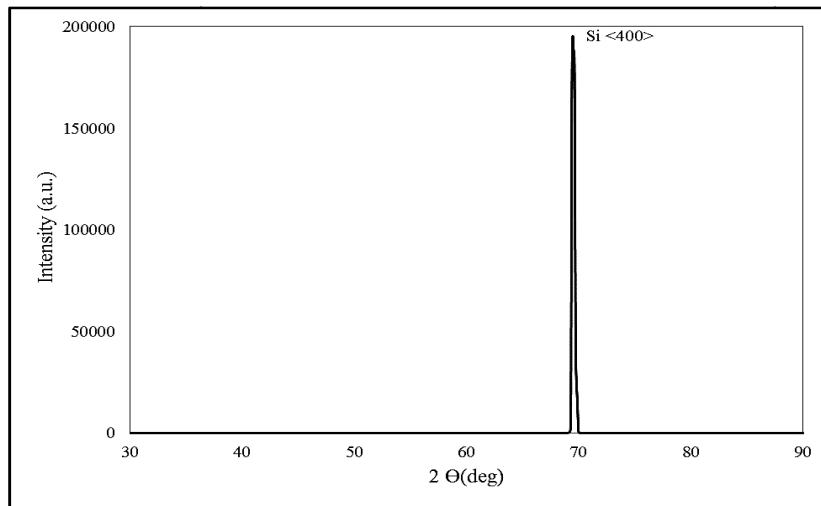
Ni/SiO<sub>2</sub>/Si

در شکل ۱ فرآیند ساخت حسگر هیدروژنی با ساختار

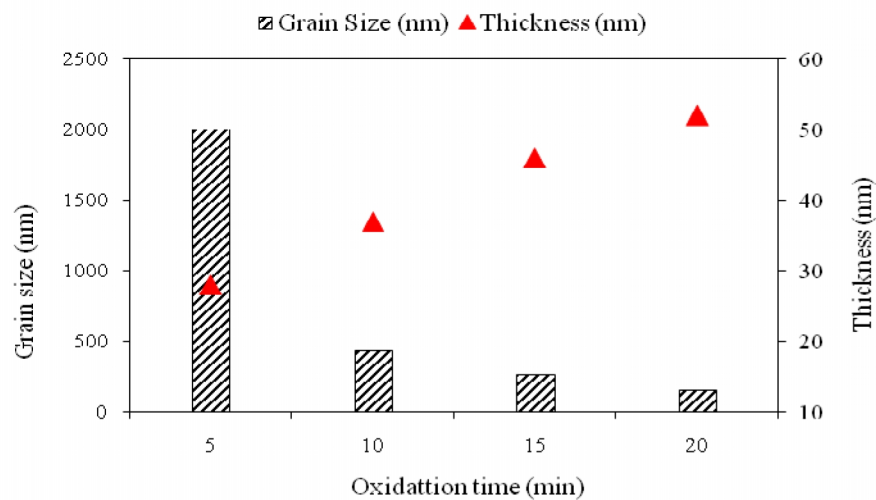




شکل ۱: فرآیند ساخت حسگر هیدروژنی.



شکل ۲: آنالیز XRD از ویفر سیلیکونی.



شکل ۳: ضخامت لایه اکسید و اندازه دانه‌ها بر حسب تابعی از زمان اکسیداسیون.

۲/۹۴ nm می‌باشد. شکل ۴ نشان می‌دهد با بالا رفتن زمان اکسیداسیون هر دو پارامتر اندازه دانه‌ها و متوسط زبری کاهش یافته‌اند. با افزایش زمان اکسیداسیون از ۵ به ۲۰ min چگالی قله‌ها ۲ برابر افزایش می‌یابد. ظرفیت تئوری خازن MOS با ساختار Ni/SiO<sub>2</sub>/Si از طریق رابطه زیر بدست می‌آید:

$$C_{ox} = (q \cdot A) / t_{ox} \quad (1)$$

که در این رابطه  $t_{ox}$  ضریب گذردهی نسبی لایه اکسید،  $q$  ضریب گذردهی خلاء،  $t_{ox}$  ضخامت لایه اکسید و  $A$  سطح منطقه‌ای است که بر آن لایه نانومتری نیکل لایه‌نشانی شده است که در حدود  $95 \text{ mm}^2$  می‌باشد و برای تمامی حسگرها هم اندازه می‌باشد. ظرفیت محاسبه شده برای خازن MOS با ضخامت لایه اکسید  $28 \text{ nm}$  برابر با  $123 \text{ nF}$  می‌باشد. شکل ۵ منحنی‌های C-V برای خازن MOS با ضخامت لایه اکسید  $28$ ،  $40$ ،  $46$  و  $53 \text{ nm}$  در حضور نیتروژن خالص و دمای  $140^\circ \text{C}$  و در فرکانس اندازه‌گیری  $100 \text{ kHz}$  را نشان می‌دهد. هر چهار منحنی با افزایش ولتاژ بایاس یک رفتار را از خود نشان می‌دهند. شکل ۵ نشان می‌دهد که با افزایش در ولتاژ بایاس ظرفیت اندازه‌گیری شده افزایش می‌یابد تا آنکه به یک مقدار ثابت برسد. مقدار ظرفیت اندازه‌گیری شده برای لایه اکسید با ضخامت  $28$ ،  $40$ ،  $46$  و  $53 \text{ nm}$  به ترتیب برابر با  $60/6$ ،  $55/6$ ،  $48/5$  و  $47/7 \text{ nF}$  می‌باشد.

برای یک خازن MOS ایده‌آل ولتاژ نوار-تخت در ولتاژ بایاس صفر ولت اتفاق می‌افتد. ولتاژ نوار-تخت اندازه‌گیری شده به ترتیب برای ضخامت‌های لایه اکسید  $28$ ،  $40$ ،  $46$  و  $53 \text{ nm}$  برابر  $1$ ،  $1/3$ ،  $1/5$  و  $2/7$  می‌باشد. ولتاژ نوار-تخت توسط رابطه زیر تعریف می‌شود [۲۳-۲۱].

$$\Delta V_{FB} = \frac{W_{MS}}{q} - \frac{(Q_{tot})t_{ox}}{\epsilon_{ox}\epsilon_0 A} \quad (2)$$

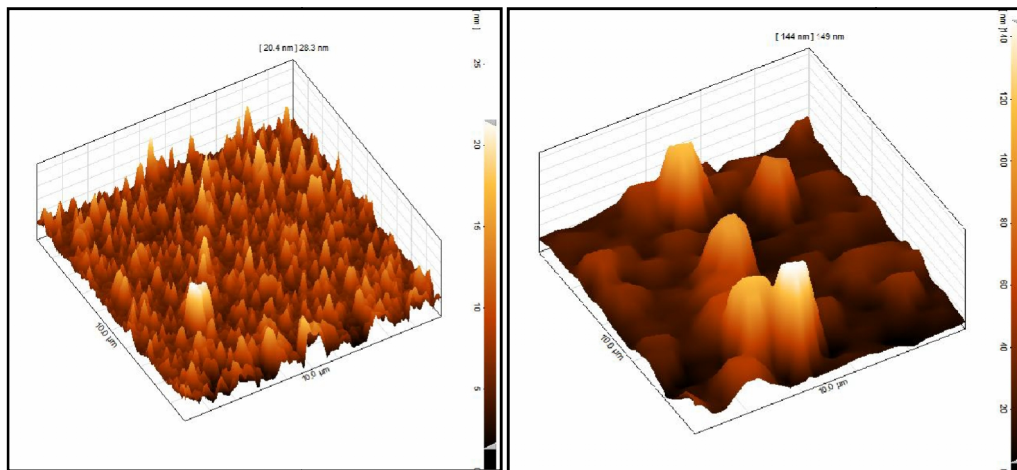
در این رابطه  $W_{MS}$  اختلاف میان تابع کار فلز و تابع کار

سری و موازی فراهم می‌کند. محدوده اندازه‌گیری ظرفیت الکتریکی دستگاه LCR متر از  $0.0001 \text{ pF}$  تا  $9999/99 \text{ mF}$  با دقت اندازه‌گیری  $0.05\%$  می‌باشد. دستگاه LCR متر قادر است که ظرفیت الکتریکی را با دقت بالا در محدوده فرکانسی  $50 \text{ Hz}$  تا  $100 \text{ kHz}$  اندازه‌گیری کند. فرکانس LCR متر برای اندازه‌گیری ظرفیت الکتریکی  $100 \text{ kHz}$  می‌باشد.

### ۳- نتایج و بحث

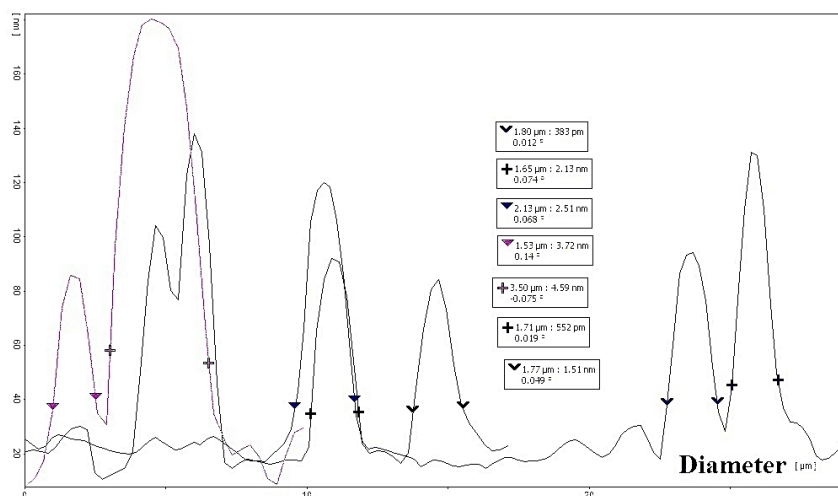
در شکل ۳ ضخامت لایه اکسید بر حسب زمان اکسیداسیون نشان داده شده است. ضخامت لایه اکسید با استفاده از آنالیز Dektak-3 اندازه‌گیری شده است. برای اندازه‌گیری ضخامت لایه اکسید با استفاده از آنالیز Dektak-3 روی لبه و یفر یک پله ایجاد شده است. برای زمان‌های اکسیداسیون  $5$ ،  $10$ ،  $15$  و  $20 \text{ min}$  ضخامت لایه اکسید به ترتیب برابر با  $28$ ،  $40$ ،  $46$  و  $53 \text{ nm}$  می‌باشد. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان اکسیداسیون ضخامت لایه اکسید افزایش می‌یابد.

بعد از ایجاد لایه اکسید روی و یفر با استفاده از آنالیز AFM مدل (DS 95-50-E scanner) خصوصیات سطح اکسید مورد آنالیز قرار گرفته است. اندازه اسکن با دقت زیر  $0.1 \text{ nm}$  در محدوده  $50 \times 50 \mu\text{m}$  می‌باشد. برای یک مقایسه بهتر در شکل ۳ همچنین اثر زمان اکسیداسیون بر اندازه دانه‌ها نیز بررسی شده است. در شکل ۴ قسمت (c) اندازه دانه‌ها برای زمان اکسیداسیون  $5 \text{ min}$  با استفاده از نرم‌افزار DME اندازه‌گیری شده است. همانطور که از شکل ۴ مشاهده می‌شود اندازه متوسط دانه‌ها در حدود  $2 \mu\text{m}$  می‌باشد. اندازه دانه‌ها برای زمان اکسیداسیون  $5$ ،  $10$ ،  $15$  و  $20 \text{ min}$  به ترتیب  $263$ ،  $437$  و  $154 \text{ nm}$  می‌باشد. نتایج نشان می‌دهند که بالا رفتن زمان اکسیداسیون اندازه دانه‌ها کاهش یافته است. در شکل ۴ تصویر AFM در محدوده  $10 \times 10 \mu\text{m}$  از سطح اکسید در زمان‌های اکسیداسیون  $5$ ،  $10$ ،  $15$  و  $20 \text{ min}$  ارائه شده است. برای زمان‌های اکسیداسیون  $5$ ،  $10$ ،  $15$  و  $20 \text{ min}$  متوسط زبری به ترتیب  $10$ ،  $3/01$ ،  $3/99$  و



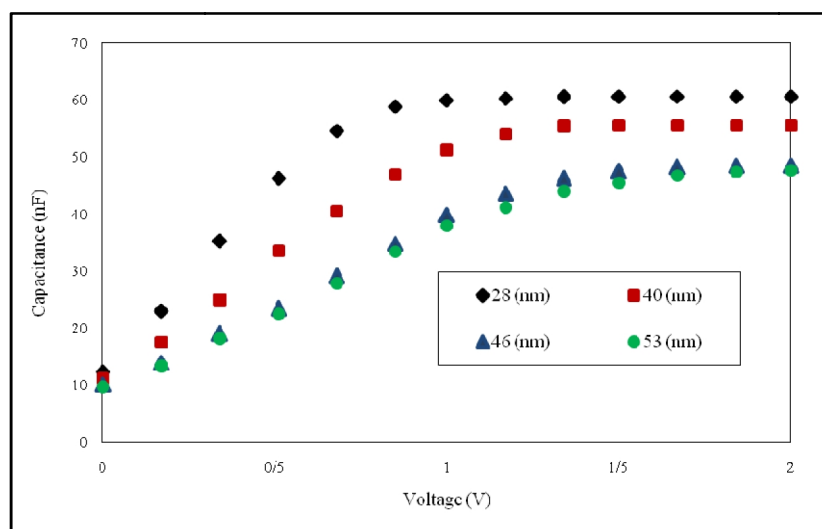
(ب)

(الف)

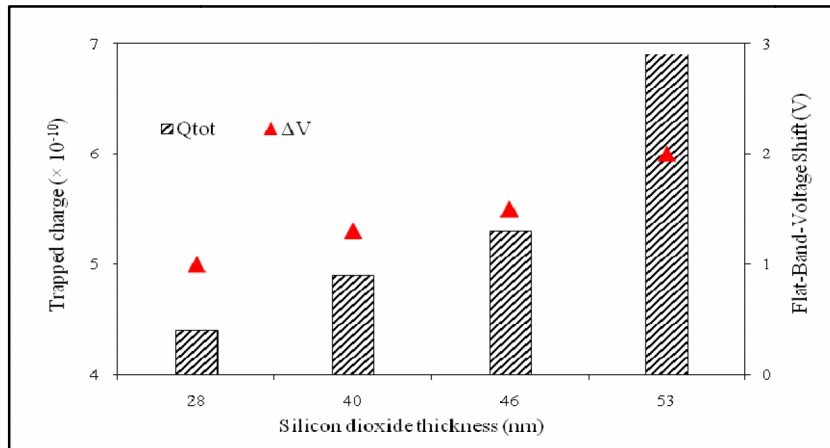


(ج)

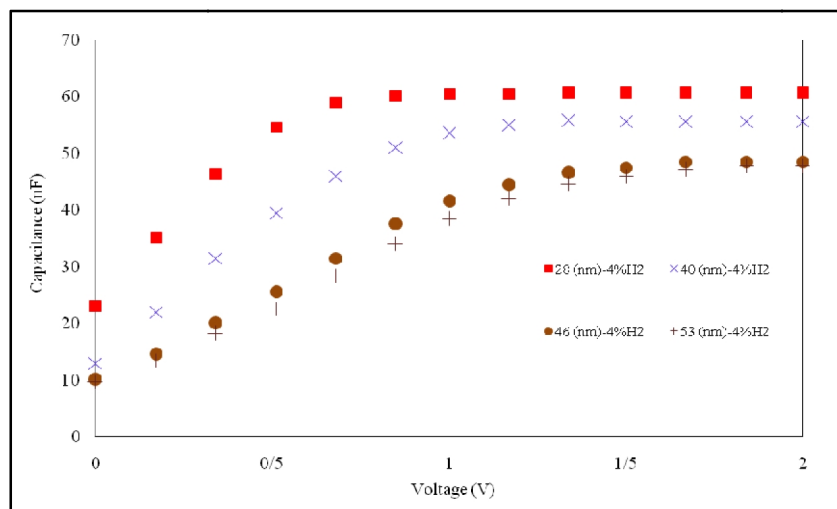
شکل ۴: تصویر AFM از سطح اکسید برای نمونه‌های با زمان اکسیداسیون، (الف) ۵، (ب) ۲۰ و (ج) اندازه‌گیری دانه‌ها برای زمان اکسیداسیون ۵ min.



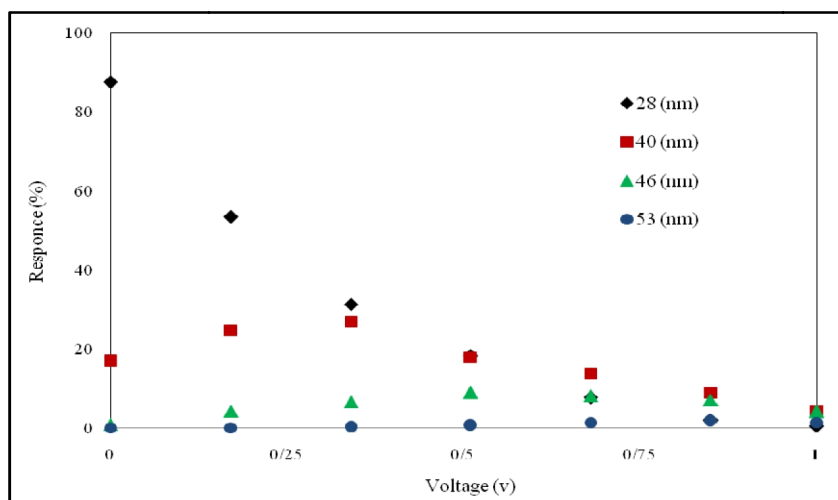
شکل ۵: ظرفیت الکتریکی اندازه‌گیری شده بر حسب تابعی از ولتاژ بایاس در حضور نیتروژن خالص.



شکل ۶: اندازه بارهای به دام افتاده در فیلم اکسید و تغییرات ولتاژ نوار-تخت بر حسب تابعی از ضخامت لایه اکسید.



شکل ۷: منحنی‌های C-V از حسگرهای MOS خازنی در بایاس‌های مختلف اعمال شده، مقایسه حسگر در نیتروژن خالص و مخلوط ۴٪ هیدروژن-نیتروژن.



شکل ۸: حساسیت چهار نوع حسگر ساخته شده بر حسب تابعی از ولتاژ بایاس اعمال شده.



می شود، ناحیه خطی منحنی های C-V به سمت ناحیه ولتاژ منفی کشیده می شوند و معنی آن این است که ولتاژ نوار-تخت کاهش یافته است. این جابجایی ولتاژ ناشی از جذب اتم های هیدروژن در فصل مشترک Ni/SiO<sub>2</sub> است که مشابه فصل مشترک Pd/SiO<sub>2</sub> است. اتم های هیدروژن که جذب لایه اکسید می شوند، قطبیده می شوند و یک لایه دوقطبی را ایجاد می کنند که آن هم باعث تغییر در تابع کار فلز نیکل می شود (V<sub>FB1</sub>) [۲۷-۲۱، ۲۱].

دانشمندی به نام Lundstrom [۲۸] نشان داد که فلزاتی همانند پلادیم، پلاتین، نیکل و کبالت با فعالیت کاتالیزوری، مولکول هیدروژن را به اتم های هیدروژن تبدیل کرده و یک لایه دوقطبی را در فصل مشترک فلز-عایق ایجاد می کند. جابجایی ولتاژ نوار-تخت قسمت دوم و قسمت اول معادله ۲ به ترتیب مربوط به بارهای به دام افتاده در لایه اکسید و تابع کار فلز می باشد. شکل های ۶ و ۷ به وضوح نشان می دهند که در غیاب هیدروژن قسمت دوم معادله ۲ بخش موثر است و هنگامی که حسگر در معرض هیدروژن قرار می گیرد، قسمت اول معادله ۲ بخش تاثیر گذار می باشد. پاسخ دهی حسگرها به هیدروژن به وسیله تغییر ظرفیت الکتریکی در ولتاژهای مختلف و در مخلوط ۴٪ هیدروژن-نیتروژن مشخصه یابی شده است. حساسیت به وسیله رابطه زیر تعریف می شود:

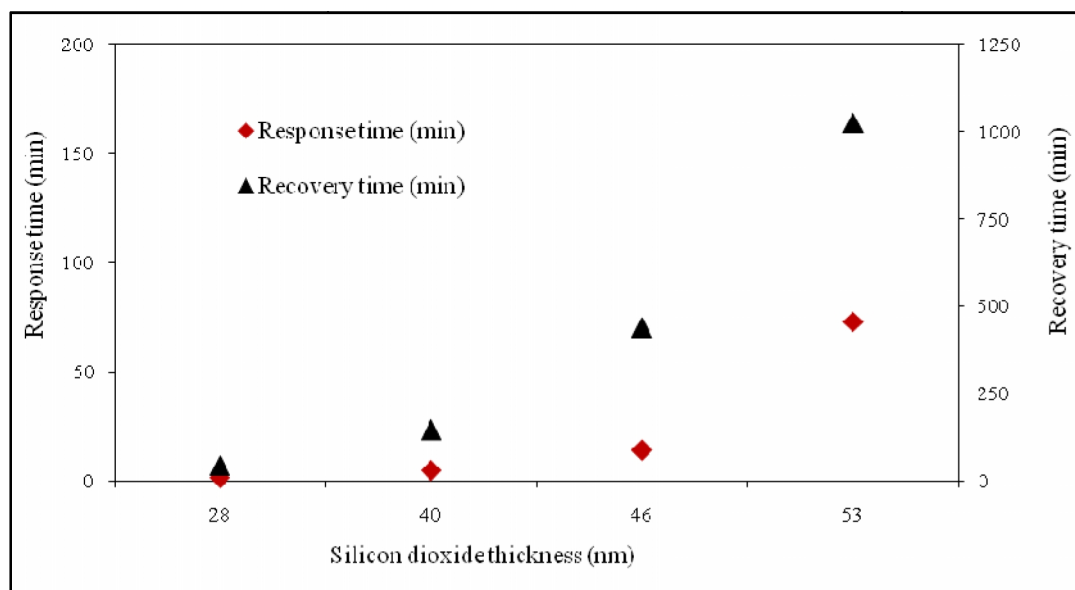
$$R(\%) = (C_H - C_N) / C_N \times 100 \quad (3)$$

جایی که CN ظرفیت در نیتروژن خالص و CH ظرفیت در مخلوط ۴٪ هیدروژن-نیتروژن می باشد. شکل ۸ حساسیت چهار نوع حسگر ساخته شده بر حسب تابعی از ولتاژ بایاس اعمال شده را نشان می دهد.

شکل ۸ نشان می دهد که بالاترین پاسخ دهی برای لایه اکسید ۲۸ nm می باشد و برابر با ۸۷/۵٪ می باشد. پاسخ دهی با افزایش در ولتاژ بایاس کاهش می یابد. برای نمونه های دیگر با ضخامت لایه اکسید ۴۰، ۴۶ و ۵۳ nm

سیلیکون است و q بار الکترون، Q<sub>tot</sub> کل بارهای به دام افتاده در لایه اکسید و C<sub>ox</sub> ظرفیت الکتریکی لایه اکسید می باشد. انرژی پتانسیل یک الکترون در یک رسانا در مقایسه با انرژی یک الکترون در فضای آزاد را تابع کار فلز می گویند. برای نیکل تابع کار از ۵/۰۴ تا ۵/۳۵ eV افزایش می یابد و برای سیلیکون تابع کار از ۴/۶۰ تا ۴/۸۵ eV تغییر می کند و علت این تغییرات ناشی از غلظت آلاینش ها، دما و جهت گیری کریستال می باشد [۲۴]. برای ساختار Ni/SiO<sub>2</sub>/Si یک مقدار نوعی از بخش اول معادله ۲ برابر با ۰/۵ V می باشد. یک روش استاندارد برای مطالعه طبیعت و خصوصیات این نوع بارها و محاسبه چگالی آنها اندازه گیری C-V از MOS خازنی در فرکانس بالا و تحت بایاس تنش های حرارتی می باشد. تحت تاثیر ولتاژ بایاس و دما یک جابجایی در منحنی C-V خازن MOS (برای حالت ایده ال و واقعی منحنی های C-V) قابل مشاهده می باشد. مقدار اندازه گیری شده از معادله ۲ برای ضخامت های لایه اکسید ۲۸، ۴۰، ۴۶ و ۵۳ nm برابر با ۰/۵، ۰/۸، ۱ و ۱/۵ V می باشد. بار کل Q<sub>tot</sub> از طریق معادله ۲ به دست می آید. لایه اکسید بدلیل بارهای به دام افتاده در داخل آن دارای رسانندگی الکتریکی می باشد. برای محیط های اتلاف ضریب گذردهی مختلط از طریق رابطه زیر بدست می آید. شکل ۶ اندازه بارهای به دام افتاده شده در لایه اکسید و همچنین جابجایی ولتاژ نوار-تخت را بر حسب تابعی از ضخامت لایه اکسید در ولتاژ بایاس نوار-تخت نشان می دهد.

همانطور که از شکل ۶ مشاهده می شود با افزایش ضخامت لایه اکسید از ۲۸ به ۵۳ nm مقدار بارهای به دام افتاده از ۱۰<sup>-۱۰</sup> × ۴/۴ تا مقدار ۱۰<sup>-۱۰</sup> × ۶/۹ coulomb/cm<sup>2</sup> افزایش می یابد. نتایج نشان می دهند که بارهای به دام افتاده به عنوان یک پارامتر مهم باعث جابجایی ولتاژ نوار-تخت می شوند. شکل ۷ منحنی های C-V از حسگرهای MOS خازنی در بایاس های مختلف اعمال شده در حضور غلظت ۴٪ هیدروژن را نشان می دهد. همانطور که از شکل ۷ مشاهده



شکل ۹: زمان پاسخ‌دهی ( $t_{90\%}$ ) را برای چهار نوع حسگر  $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$ .

جدول ۱: مقایسه حسگرهای هیدروژنی بر اساس ساختار MOS خازنی.

Structure	Temperature Range ( $^{\circ}\text{C}$ )	Oxide thickness	Physical sensing parameter	Response time	Response	Reference
Ni/SiO <sub>2</sub> /Si	140 $^{\circ}\text{C}$	28 nm	Capacitance	84 s	87.5%	This work
Ni/SiO <sub>2</sub> /Si	140 $^{\circ}\text{C}$	53 nm	Capacitance	282 s	2%	This work
Ni/SiO <sub>2</sub> /Si	150 $^{\circ}\text{C}$	24 Å	Capacitance	16 s	90%	[20]
Ni/SiO <sub>2</sub> /Si	150 $^{\circ}\text{C}$	148 Å	Capacitance	875 s	40%	[20]
Ni/SiO <sub>2</sub> /Si	140 $^{\circ}\text{C}$	14.4 nm	Capacitance	44 s	35%	[19]
Pt/SiO <sub>2</sub> /Si	120 $^{\circ}\text{C}$	100 Å	Capacitance	-	91.3%	[29]
Pd/SiO <sub>2</sub> /Si	Room temperature	50 Å	Capacitance	20 s	-	[30]
Pd/SiO <sub>2</sub> /Si	Room temperature	100 Å	Capacitance	50 s	-	[30]

از ۲۸ به ۵۳ nm پاسخ‌دهی از مقدار ۸۷/۵ به ۲٪ کاهش یافته است. نتایج ما مطابقت خوبی را با نتایج مرجع [۲۰] نشان می‌دهد. شکل ۹ زمان پاسخ‌دهی ( $t_{90\%}$ ) را برای چهار نوع حسگر  $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$  را نشان می‌دهد. همه داده‌ها در مخلوط ۴٪ هیدروژن-نیتروژن و دمای  $140^{\circ}\text{C}$  و فرکانس ۱۰۰ kHz جمع‌آوری شده‌اند. شکل ۹ به وضوح نشان می‌دهد که زمان پاسخ‌دهی ( $t_{90\%}$ ) برای ضخامت ۲۸ nm برابر ۸۴ s و برای ۵۳ nm برابر ۴۳۸۰ s می‌باشد. این اختلاف

بالاترین پاسخ‌دهی به ترتیب در ولتاژهای ۰/۳۴، ۰/۵۱ و ۰/۸۵ V اتفاق می‌افتد و نشان می‌دهد با افزایش ضخامت لایه اکسید پاسخ‌دهی کاهش یافته است. Lu [۲۰] حساسیت یک نوع حسگر MOS خازنی با ضخامت‌های لایه اکسید ۲۴ و ۱۴۸ Å (در ۴٪ هیدروژن، دمای  $150^{\circ}\text{C}$  و فرکانس ۴۰۰ kHz) را بررسی کرد و نشان داد که با افزایش ضخامت لایه اکسید پاسخ‌دهی از مقدار ۹۰ تا ۴۰٪ کاهش یافته است. برای نتایج ما با افزایش ضخامت لایه اکسید

مربوط به حساسیت حسگر به هیدروژن می باشد که ناشی از توسعه لایه دو قطبی در فصل مشترک Ni/SiO<sub>2</sub> می باشد. برای یک مقایسه بهتر نمودار زمان پاسخ دهی برای چهار نوع حسگر مختلف نیز در شکل ۹ نشان داده شده است. زمان پاسخ دهی، زمان سپری شده از وقتی است که هیدروژن قطع می شود تا زمانی که حساسیت به ۱۰٪ مقدار خود کاهش می یابد. همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است زمان پاسخ دهی با افزایش در ضخامت لایه اکسید افزایش یافته است.

در جدول ۱ حسگرهای هیدروژنی بر اساس ساختار MOS خازنی با ضخامت های مختلف از لایه اکسید با یکدیگر مقایسه شده اند. همانطور که از جدول ۱ مشاهده می شود با افزایش ضخامت لایه اکسید زمان پاسخ دهی افزایش و پاسخ دهی (Response%) کاهش می یابد. برای ساختار Pd/SiO<sub>2</sub>/Si با افزایش ضخامت لایه اکسید از ۵۰ به ۱۰۰ Å زمان پاسخ دهی حسگر از ۲۰ به ۵۰ s افزایش می یابد. دلیل اصلی این رفتار آن است که با کاهش ضخامت لایه اکسید، لایه دو قطبی ایجاد شده در فصل مشترک Ni/SiO<sub>2</sub> و Pd/SiO<sub>2</sub> قوی تر می گردد. در نتیجه تابع کار فلز بیشتر کاهش یافته و جابجایی نمودار C-V افزایش می یابد.

۵۳ nm مقدار بارهای به دام افتاده از  $10^{-1} \times 4/4$  تا مقدار  $10^{-1} \times 6/9$  coulomb/cm<sup>2</sup> افزایش یافته است. منحنی های C-V از حسگرهای MOS خازنی با ضخامت های مختلف لایه اکسید نشان می دهند هنگامی که حسگر در معرض هیدروژن قرار می گیرد ناحیه خطی منحنی C-V به سمت ولتاژ منفی جابجا می شوند. این جابجایی ولتاژ نوار-تخت ناشی از جذب اتم های هیدروژن در فصل مشترک Ni/SiO<sub>2</sub> است که شبیه Pd/SiO<sub>2</sub> می باشد. در نیتروژن خالص قسمت دوم معادله ۲ بخش تاثیر گذار روی تغییرات ولتاژ نوار-تخت است و هنگامی که حسگر در معرض هیدروژن قرار می گیرد قسمت اول معادله ۲ بخش با اهمیت در تغییر ولتاژ نوار-تخت می باشد. نتایج نشان می دهد که پاسخ دهی حسگر از ۲ تا ۸۷/۵٪ افزایش یافته است. زمان پاسخ دهی حسگر برای لایه اکسید ۲۸ nm برابر ۸۴ s است در حالی که برای لایه اکسید ۵۳ nm برابر ۴۳۸۰ s می باشد. پارامتر زمان بازگشت پذیری با بالا رفتن ضخامت لایه اکسید افزایش یافته است. نتایج حاصل اطلاعات خوبی را در مورد رابطه بین حساسیت، ضخامت لایه اکسید، بارهای به دام افتاده و جابجایی ولتاژ نوار-تخت را برای حسگر MOS خازنی با ساختار Ni/SiO<sub>2</sub>/Si را بدست می دهد.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله زمان پاسخ دهی و برگشت پذیری برای چهار حسگر ساخته شده با ضخامت های مختلف لایه اکسید در مخلوط ۴٪ هیدروژن-نیتروژن با هم مقایسه شده اند. اندازه گیری ظرفیت الکتریکی در ولتاژهای بایاس مختلف و برای ضخامت های مختلف لایه اکسید در حضور نیتروژن خالص نشان می دهد که با افزایش در ضخامت لایه اکسید ولتاژ نوار-تخت افزایش یافته است. این نشان می دهد که بارهای به دام افتاده در لایه اکسید نقش بسیار مهمی را در اندازه گیری دارند. با استفاده از معادله ولتاژ نوار-تخت (معادله ۲) اندازه بارهای به دام افتاده در اکسید اندازه گیری شده است. با افزایش در ضخامت لایه اکسید از ۲۸ به

## سپاسگزاری

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

## مراجع

- [1] C. Schwandt, D.J. Frey, *Ionics*, 6, 2000, 3.
- [2] C.A. Grimes, K.G. Ong, O.K. Varghese, X. Yang, G. Mor, M. Paulose, E.C. Dickey, C. Ruan, M.V. Pishko, J.W. Kendig, A.J. Mason, *Sensors*, 3, 2003, 69.
- [3] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *Pure Appl. Chem.*, 63, 1991, 1247.
- [4] G.W. Hunter, *NASA Technical Memorandum 105878*, Nov. 1992.
- [5] V.A. Aroutiounian, *Int. J. Altern. Energy Ecol.*, 3, 2005, 21.
- [6] <http://www.hysafe.org/download/1200/BRHS> Chap5 V1p2.pdf, 2010.
- [7] W.J. Buttner, M.B. Post, R. Burgess, C. Rivkin, *int. J. hydrogen energy*, 36, 2011, 2462.

- [19] C. Lu, Z. Chen, K. Saito, *Sens. and Actuators B*, **122**, 2007, 556.
- [20] C. Lu, Z. Chen, *Int. J hydrogen energy*, **35**, 2010, 12561.
- [21] S.M. Sze, "Physics of semiconductor devices", Wiley, New York, 1981.
- [22] N. Bhagirath, E. Kanhere, E. Bhattacharya, *Thin Solid Films*, **519**, 2010, 982.
- [23] H. Bentarzi, "Transport in Metal-Oxide- Semiconductor structure", Springer, New York, 2011.
- [24] W.M. Haynes, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", publisher, place, 2008.
- [25] M.A. Formoso, G.J. Maclay, *Sens. and Actuators B*, **2**, 1990, 11.
- [26] M. Fleischer, B. Ostrick, R. Pohle, E. Simon, *Sens. and Actuators B*, **80**, 2001, 169.
- [27] I. Lundstrom, *Sens. and Actuators*, **1**, 1981, 403.
- [28] I. Lundstrom, T. Distefano, *Surface Science*, **59**, 1976, 23.
- [29] V. Kumar, I. Rawal, V. Mishra, R. Dwivedi, R. Das, *Materials Chemistry and Physics*, **146**, 2014, 418.
- [30] G. Jordan, *IEEE transactions on electron devices*, **32**, 1985, 1158.
- [8] L. Boon-Brett, G. Black, P. Moretto, J. Bousek, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 2010, 7652.
- [9] Y. Fukai, "The Metal-Hydrogen System", Springer, place, 2005.
- [10] T. Hubert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, *Sens. Actuators B*, **157**, 2011, 329.
- [11] 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.
- [12] K. Hassan, *Procedia Engineering*, **168**, 2016, 235.
- [13] S. Kabcuma, D. Channeib, A. Tuantranontc, A. Wisitsoraatc, *Sens. and Actuators B*, **226**, 2016, 76.
- [14] D. Zhang, Y. Sun, C. Jiang, Y. Zhang, *Sens. and Actuators B*, **242**, 2017, 15.
- [15] L. Yang, C. Yin, Z. Zhang, J. Zhou, H. Xu, *Materials science in semiconductor processing*, **60**, 2017, 16.
- [16] Y. Lmai, D. Tadaki, T. Ma, Y. Kimura, A. Hirano, M. Niwano, *Sens. and Actuators B*, in press, 2017.
- [17] Y.N. Zhang, H. Peng, X. Qian, Y. Zhang, G. An, Y. Zhao, *Sens. and Actuators B*, **244**, 2017, 393.
- [18] L. Boon-Brett, J. Bousek, G. Black, P. Moretto, P. Castello, T. Hubert, *Int. J Hydrogen Energy*, **35**, 2010, 373.