

بررسی اثرات دما و ارتقاء دهنده ها بر حساسیت و انتخابگری نیمه هادیهای پایه دی اکسید قلع

علیداد نوروزی^۱ - عباسعلی خدادادی^۱ - فتح ا. پورفایاز^{۱*} - یدا... مرتضوی^۱ - شمس الدین مهاجر زاده^۲
۱- آزمایشگاه کاتالیست و مهندسی واکنشها- گروه مهندسی شیمی- دانشکده فنی- دانشگاه تهران
۲- گروه مهندسی برق و الکترونیک- دانشکده فنی- دانشگاه تهران
E-mail address: pourfayaz@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق، پارامترهای مؤثر بر روی افزایش حساسیت سنسور نسبت به گاز منواکسید کربن و هم چنین انتخابگری آن در محیطهایی که به غیر از منواکسید کربن گاز دیگری حضور دارد، مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج آزمایشها بیانگر آن است که با اضافه کردن پلاتین (Pt)، اکسیدسیریم (CeO₂) و آلومینا (Al₂O₃) حساسیت و انتخابگری نیمه هادیهای پایه دی اکسید قلع نسبت به غلظتهای مختلف (۷۰۰، ۱۴۰۰، ۲۸۰۰ ppm) از گازهای متان و مونواکسید کربن در هوا در محدوده دمایی ۲۵۰ تا ۴۵۰ °C تغییر می کنند.

دی اکسید قلع (SnO₂) یکی از اکسیدهای فلزی نیمه هادی می باشد. که نسبت به حضور گازهای قابل احتراق و سمی نظیر متان و مونواکسید کربن، حساسیت نشان می دهد. این حساسیت به صورت تغییرات هدایت الکتریکی نیمه هادی می باشد. تغییرات دما و اضافه کردن بعضی از افزودنیها بر حساسیت دی اکسید قلع نسبت به گازهای قابل احتراق مؤثر می باشد. نتایج این تحقیق نشان می دهد که با افزایش دما حساسیت دی اکسید قلع به CO و CH₄ افزایش پیدا می کند. اضافه کردن پلاتین منجر به افزایش انتخابگری نسبت به متان در دماهای بالاتر از ۳۵۰ °C می شود، افزودن اکسید سیریم حساسیت به متان را به طور کامل از بین می برد در حالی که حساسیت به مونواکسید کربن باقی می ماند. همچنین اضافه کردن آلومینا باعث افزایش مقاومت نیمه هادی و کاهش تغییرات حساسیت با دما شده است.

کلمات کلیدی: انتخابگری، حساسیت، دی اکسید قلع، گازهای قابل احتراق، نیمه هادی

مقدمه

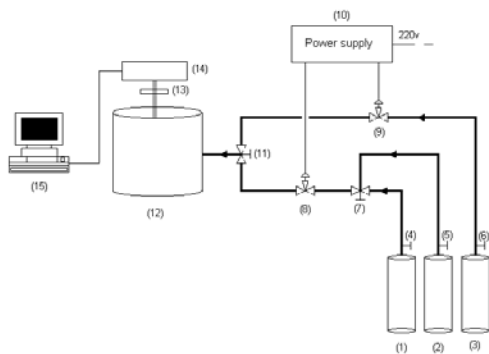
سطحی، واکنش بین ذرات و دفع مولکول ایجاد شده از سطح نیمه هادی می باشد. در مجاورت گازهای قابل احتراق، هدایت الکتریکی بعضی از اکسیدهای فلزی نیمه هادی تغییر می کند. میزان این تغییرات به عوامل مختلفی بستگی دارد که از آن جمله ترکیب اکسید فلزی نیمه هادی، نوع گاز، غلظت گاز و دما می باشد. هنگامی که گاز قابل احتراق به سطح اکسید فلز نیمه هادی می رسد طی یک واکنش اکسیداسیون، اکسیژن

بیش از چهل سال پیش، موضوع رفتار اکسیدهای فلزی نیمه هادی در حضور گازها مورد توجه قرار گرفت [1]. واکنشهای همراه با انتقال بار که در سطح نیمه هادی رخ می دهد عامل این توجه بود. مراحل مختلفی ممکن است یک واکنش الکترونی همراه با انتقال بار در سطح نیمه هادی داشته باشد. این مراحل شامل جذب ذرات در سطح، انتقال بار الکتریکی، نفوذ

این افزودنیها در غلظتهای مختلف گازهای CO و متان (جزء عمده گاز شهری) و نیز در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است

سیستم آزمایشگاهی

سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در شکل (۱) نشان داده شده است. جزئیات راکتور نیز در شکل (۲) آمده است. این سیستم از بخشهای اصلی: سیستم توزیع گاز، راکتور و سیستم پردازش دادهها تشکیل شده است. بخش توزیع گاز شامل کپسولهای گاز، منیفلدهای گاز و کنترل کنندههای دبی جرمی گازها (Mass flow controller) می باشد. راکتور به شکل U بوده و قسمت تحتانی آن با خرده شیشه پر شده تا جریان گاز با عبور از روی آن به دمای حمام نمک مذاب برسد و دمای حمام با استفاده از یک حلقه بسته کنترل دما شامل ترموکوپل، دستگاه کنترل دما و منبع تغذیه تنظیم می شود. سیستم پردازش دادهها از یک مدار الکترونیکی، سیستم داده پردازش و کامپیوتر تشکیل شده است.



شکل (۱) سیستم آزمایشگاهی

- ۱ و ۲) کپسولهای گاز CO، C₂H₆ و هوا
 ۳ و ۴) شیر تنظیم فشار
 ۵ و ۶) شیر (۱۱) شیر ۳ طرفه
 ۷ و ۸) کنترل کنندههای دبی جرمی
 ۹ و ۱۰) منبع تغذیه برای تأمین ولتاژ

شبکه نیمه هادی را از سطح جامد بیرون می آورد و یک جای خالی اکسیژن که دهنده الکترون است در شبکه ایجاد می کند که به نوبه خود مقدار حاملهای الکترونیکی در نیمه هادی را اضافه کرده و هدایت الکترونیکی افزایش می یابد. تغییرات هدایت الکترونیکی نیمه هادی باعث می گردد که مقدار ولتاژی که از نیمه هادی عبور می کند، تغییر نماید. با اندازه گیری این تغییرات ولتاژ میتوان تغییرات هدایت الکترونیکی (یا مقاومت الکترونیکی) را تعیین نمود.

حضور افزودنیهایی مانند Pt، Pd و Ce بعنوان کاتالیست تا حدود زیادی پدیده اکسیداسیون گازهای محیط را تسهیل کرده و بر حساسیت سنسور به این گازها تاثیر بسزایی خواهد داشت [2-3].

هدایت الکترونیکی اکسیدهای فلزی مثل اکسیدهای آهن (F₂O₃)، روی (ZnO) و قلع (SnO₂) به مقدار زیادی به محیطهای گازی حساسیت نشان می دهند. هدایت آنها در هوای معمولی پایین است ولی زمانی که در معرض گازهای احیاء کننده قرار می گیرند بطور قابل ملاحظه ای افزایش پیدا می کند [4]. در ابتدا این پدیده برای آشکار سازی گاز CO بکار می رفت و بعدها بطور وسیعی برای تعیین نشت گاز طبیعی (گاز شهری) و LPG مورد استفاده قرار گرفتند [5]. با استفاده از خواص هدایتی اکسیدهای فلزی نیمه هادی SnO₂ میتوان این تغییرات را بررسی کرد [5-6].

یکی از اکسیدهای فلزی که در دهه های اخیر مورد توجه قرار گرفته است دی اکسید قلع (SnO₂) می باشد. این اکسید می تواند در دماهای بالاتر از ۲۰۰°C نسبت به حضور برخی از گازها مانند CO و CH₄ حساسیت نشان دهد [8].

در این تحقیق اثرات دما و مواد ارتقاء دهنده بر تغییرات هدایت الکترونیکی دی اکسید قلع بررسی شده است. افزودنیهای مورد استفاده شامل پلاتین، اکسید سیریم و آلومینا می باشد. اثر

۱۲) راکتور

۱۳) مدار الکترونیکی

۱۴) سیستم داده پردازی

۱۵) کامپیوتر

مقاومت سنسور از طریق معادله زیر محاسبه می گردد.

$$R_s = \frac{R_r \cdot V_s}{V_0 - V_s} \quad (1)$$

V_0 : ۴ ولت، V_s : ولتاژی که توسط کامپیوتر ثبت

می شود، R_s مقاومت سنسور، R_r : مقاومت معلوم (۱، ۱۰، ۱۰۰،

۱۲۰۰، ۱۰۰۰۰، ۵۰۰۰۰ کیلو اهم)

روش انجام آزمایش

برای انجام آزمایش، باید گاز را با غلظت معین و دردمای

مشخص از روی المان عبور داد، ابتدا دمای حمام مذاب به

مقدار مورد نظر رسانده می شود. با توجه به نوع آزمایش نوع

گاز مشخص می شود. این گاز، مونوکسید کربن در هوا و یا متان

در هوا می باشد. در این آزمایشها گازها با غلظتهای ۲۸۰۰ و

۱۴۰۰ و ۷۰۰ ppm استفاده می شوند. همچنین ولتاژ مربوط به

المان (V_0) روی عدد ۴ ولت تنظیم می گردد. با باز کردن شیر

سه طرفه شماره (۷) در شکل (۱) جریان گاز مورد نظر برقرار

می شود. و با رسیدن گاز به سطح المان، ولتاژ نمایش داده شده

به وسیله کامپیوتر تغییر می کند پس از رسیدن به حالت

یکنواخت با استفاده از مقدار عددی این ولتاژ به کمک رابطه (۱)

مقاومت محاسبه می شود. البته قبل از برقراری جریان گاز

مقاومت المان در جریان هوا محاسبه می گردد. این کار با

اندازه گیری ولتاژ دو سر المان در شرایطی که در دمای مورد

نظر و در جریان هوا قرار دارد و با کمک رابطه (۱) انجام

می شود. سپس میزان افت مقاومت که آن را حساسیت المان

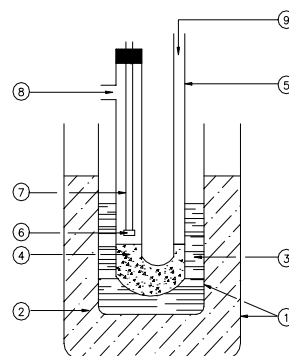
می نامیم از رابطه زیر به دست می آید:

$$\%S = \frac{R_{air} - R}{R_{air}} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه R_{air} مقاومت المان در هوا و دمای مورد

نظر، R مقاومت المان در حضور گاز و در همان دمای که

R_{air} به دست آمده است) و S درصد حساسیت می باشد



شکل ۲) جزئیات راکتور

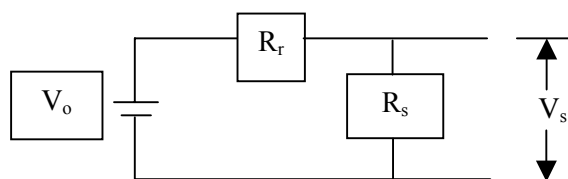
۱) ظرف استیل ۵) لوله U شکل ۹) ورودی گاز

۲) عایق حرارتی ۶) حسگر

۳) نمک مذاب ۷) سیم پلاتین

۴) خرده شیشه ۸) خروجی گاز

سنسور که در داخل راکتور قرار گرفته توسط سیم های پلاتینی به یک مدار الکترونیکی وصل شده و از آنجا به یک مبدل A/D می رود و سپس تغییرات ولتاژ بر حسب زمان در کامپیوتر توسط نرم افزار تهیه شده در آزمایشگاه کاتالیست هم نمایش داده می شود و هم ذخیره می گردد. مدار الکترونیکی شامل مقاومت معلوم (R_r) است که قابل تغییر بوده و بصورت سری با مقاومت سنسور در مدار قرار گرفته است. شکل (۳) مدار سیستم اندازه گیری هدایت را نمایش می دهد. ولتاژ V_s پس از یک مرحله تقویت توسط A/D به کامپیوتر انتقال داده می شود.

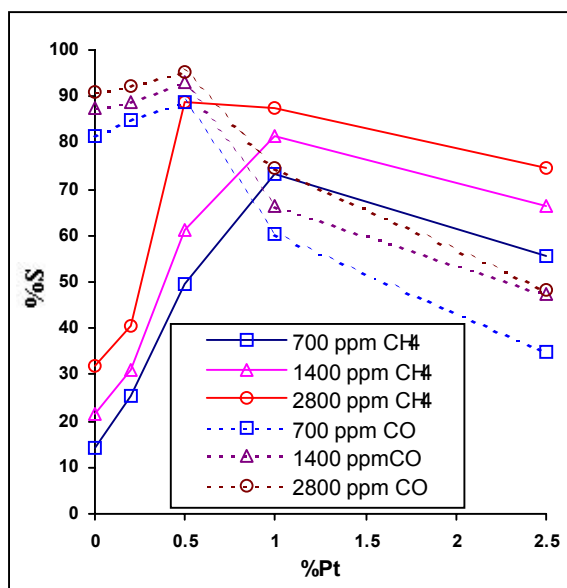


شکل ۳) مدار الکترونیکی سیستم

نتایج و بحث

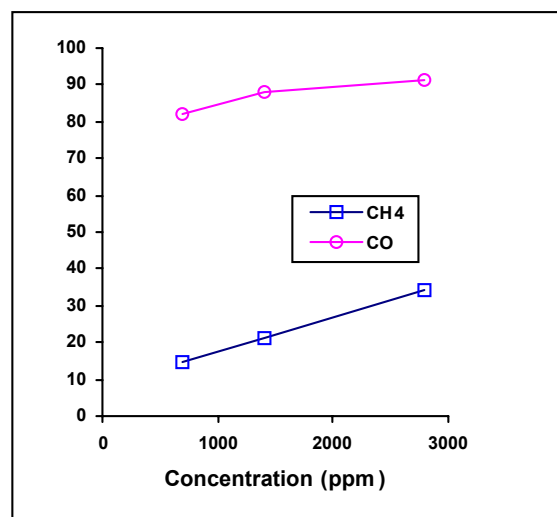
در شکل (۴) میزان حساسیت دی‌اکسید قلع نسبت به غلظتهای مختلف گازهای متان و مونوکسید کربن در هوا و در دمای 400°C نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که دی‌اکسید قلع نسبت به هر دو حساسیت نشان داده است ولی حساسیت نسبت به مونوکسید کربن بیشتر از متان می‌باشد. علت این است که مولکول مونوکسید کربن فعال‌تر از متان می‌باشد. فعال بودن مونوکسید کربن باعث می‌شود که با سرعت بیشتری اکسید شود. و این باعث کاهش بیشتر مقاومت (نسبت به متان) می‌گردد. در واقع با گرفته شدن اکسیژن از سطح، الکترونیهای بیشتری در باند هدایت ایجاد می‌شوند. در نتیجه هدایت الکتریکی افزایش پیدا می‌کند و در نهایت تعادلی بین جذب اکسیژن از هوا و واکنش آن با گاز در سطح ایجاد می‌شود. با

در شکل (۵) حساسیت نمونه‌های دی‌اکسید قلع پلاتین‌دار نسبت به متان و مونوکسید کربن در دمای 400°C نشان داده شده است. محور افقی درصد پلاتین را در نمونه نشان می‌دهد. در مورد مونوکسید کربن مشاهده می‌شود که در ابتدا اضافه کردن پلاتین منجر به افزایش حساسیت نسبت به مونوکسید کربن می‌شود (تا حدود ۰/۵٪ پلاتین) بعد از آن افزایش مقدار پلاتین حساسیت را نسبت به مونوکسید کربن کاهش می‌دهد. به نظر می‌رسد که علت این است که با افزایش پلاتین جذب اکسیژن افزایش می‌یابد و در نتیجه تعادل بین جذب اکسیژن از هوا گرفتن اکسیژن به وسیله مونوکسید کربن در غلظت بالاتری از اکسیژن جذب شده انجام می‌گیرد. و چون هر چه اکسیژن جذب شده بیشتر باشد مقاومت الکتریکی بالاتر خواهد بود و در رابطه (۲) $(R_{\text{air}} - R)$ کمتر می‌شود. یعنی حساسیت کاهش



شکل ۵: حساسیت Pt/SnO₂ به غلظتهای مختلف CO و CH₄ در 400°C

می‌یابد (با افزایش پلاتین، R_{air} هم زیاد می‌شود و مخرج بزرگتر می‌گردد)

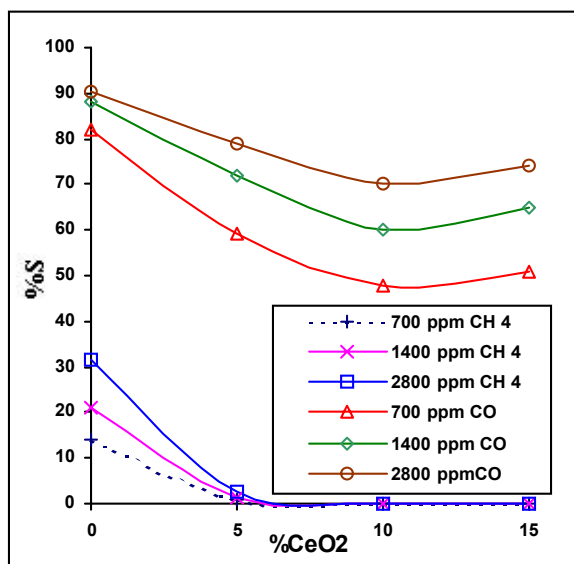


شکل ۴: حساسیت SnO₂ به غلظتهای مختلف از CH₄ و CO در هوا در 400°C

افزایش غلظت گاز، میزان حساسیت در مورد هر دو گاز متان و مونوکسید کربن افزایش پیدا می‌کند که علت آن اکسید شدن گاز بیشتری در مدت کوتاهی در سطح دی‌اکسید قلع می‌باشد.

دماهای بالا (بالتر از 700°C) است که هدایت اکسید سیریم قابل توجه می‌شود. به این ترتیب اکسید سیریم سدی در مقابل حرکت الکترونها در شبکه دی اکسید قلع ایجاد می‌کند (تماس دانه‌ای SnO_2 را کاهش می‌دهد) و باعث افزایش مقاومت المان می‌گردد.

در شکل (۶) حساسیت نمونه‌های مختلف دی اکسید قلع حاوی اکسید سیریم نسبت به متان و مونوکسید کربن و در دمای 400°C نشان داده شده است. از روی شکل پیدا است که اضافه کردن بیش از ۵٪ اکسید سیریم، حساسیت نسبت به متان را کاملاً از بین برده است. البته حساسیت نسبت به مونوکسید کربن نیز در مقایسه با دی اکسید قلع بدون هیچگونه اضافه شونده‌ای، کاهش یافته است. نکته دیگر این که اضافه کردن بیش از ۱۰٪ اکسید



شکل ۶: حساسیت $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ به غلظت‌های مختلف CH_4 و CO در 400°C

سیریم چندان تأثیری بر حساسیت ندارد. احتمالاً اکسید سیریم مانع اکسیداسیون کامل متان می‌گردد (این اثر در واکنش‌های کاتالیستی مثل تبدیل اکسایشی اتان به اتیلن دیده شده است [9]).

در مورد متان نیز روندی مانند مونوکسید کربن دنبال می‌شود، در ابتدا پلاتین متان و اکسیژن را جذب می‌کند و سرعت واکنش بین آنها را افزایش می‌دهد در نتیجه حساسیت بالا می‌رود اما با افزایش درصد پلاتین جذب اکسیژن افزایش بیشتری پیدا می‌کند به طوری که همانند قبل غلظت تعادلی اکسیژن جذب شده در سطح افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه حساسیت کمتر می‌شود. اما در مورد متان افت حساسیت با افزایش درصد پلاتین نسبت به مونوکسید کربن کمتر است. به نظر می‌رسد علت این باشد که متان هنگام اکسید شدن اکسیژن بیشتری را نسبت به مونوکسید کربن مصرف می‌کند در نتیجه غلظت تعادلی اکسیژن جذب شده بر روی سطح در این مورد کمتر خواهد بود. دلیل دیگری که به نظر می‌رسد این است که برای جذب یک مولکول مونوکسید کربن یک اتم پلاتین درگیر می‌شود ولی برای جذب متان دو اتم پلاتین درگیر می‌شوند. در نتیجه اتمهای کمتری از پلاتین صرف جذب اکسیژن می‌شود و به همین علت غلظت تعادلی اکسیژن (تعادل میان جذب اکسیژن از هوا و واکنش اکسیژن با گاز) در سطح در مورد متان کمتر خواهد بود.

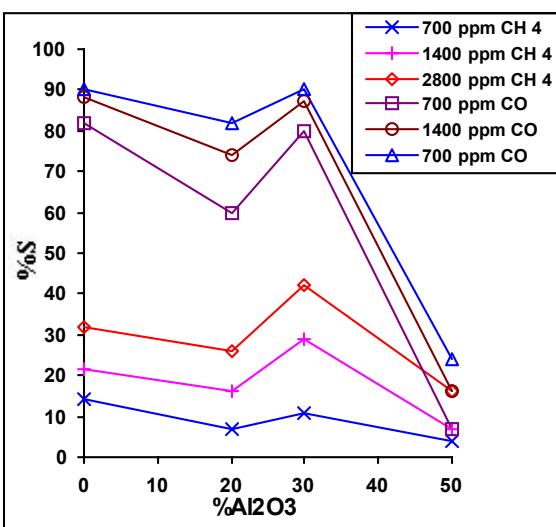
به هر حال توجه به شکل ۵ مشاهده می‌شود که اضافه کردن حدود یک درصد پلاتین به دی اکسید قلع، انتخابگری آن نسبت به متان را در دمای 400°C افزایش می‌دهد

اضافه کردن اکسید سیریم مقاومت الکتریکی نیمه هادی را افزایش می‌دهد. میزان مقاومت در هوای حاوی متان تقریباً با میزان مقاومت در هوا یکسان است ولی در محیط شامل مونوکسید کربن، مقاومت کمتر است و همچنین در محیط مونوکسید کربن تغییرات هدایت با افزایش درصد اکسید سیریم کمتر می‌باشد.

چگونگی تأثیر اکسید سیریم هنگام اضافه شدن به دی اکسید قلع ناشناخته است. به نظر می‌رسد که اضافه شدن آن به شبکه دی اکسید قلع تحرک الکترونها را کاهش می‌دهد. زیرا هدایت اکسید سیریم کمتر از قلع است و فقط در

طبیعی است که اضافه کردن آن به دی‌اکسید قلع، هدایت الکتریکی را کاهش می‌دهد.

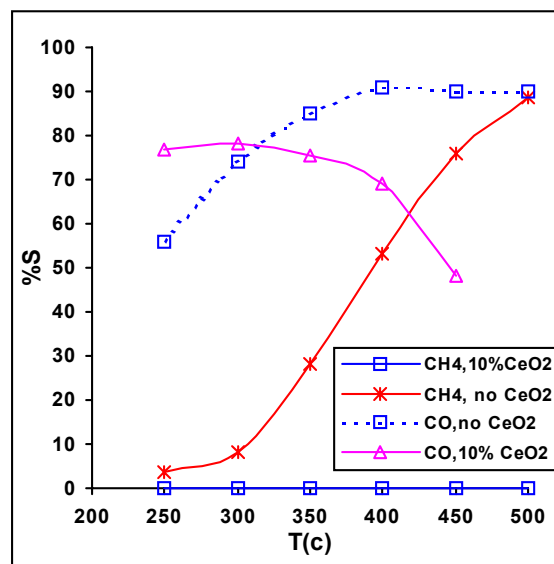
در شکل (۸) حساسیت نمونه‌های دی‌اکسید قلع دارای آلومینا نسبت به متان و مونوکسید کربن در دمای 400°C نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود با اضافه کردن ۵۰ درصد آلومینا حساسیت به شدت کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد که با اضافه کردن آلومینا، ذرات آن در میان دانه‌های دی‌اکسید قلع قرار می‌گیرند. زمانی که مقدار آلومینا کمتر است (کمتر از ۵۰ درصد) هنوز جاهایی در شبکه وجود دارد که دانه‌های دی‌اکسید قلع در کنار هم قرار دارند. و در نتیجه می‌توانند خواص نیمه هادی از خود نشان دهند و هدایت الکتریکی داشته



شکل ۸: حساسیت $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ به غلظت‌های مختلف CH_4 و CO در هوا در 400°C

باشند. اما هنگامی که میزان آلومینا زیاد باشد (بیش از ۵۰ درصد) خواص عایق بودن آلومینا غالب می‌شود و در نتیجه میزان حساسیت به شدت کاهش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که مخلوط شامل ۳۰ درصد آلومینا حساسیت بهتری نسبت به مخلوط ۲۰ درصد آلومینا دارد.

در شکل (۷) تغییرات حساسیت دی‌اکسید قلع شامل ۱۰٪ اکسیدسیریم با دما داده شده است مشاهده می‌شود که نسبت به متان در دماهای مختلف حساسیتی وجود ندارد و همچنین حساسیت نسبت به مونوکسید کربن نیز با افزایش دما کاهش یافته است. به نظر می‌رسد علت آن سوختن مونوکسید کربن در سطح المان می‌باشد به طوری که مولکولهای مونوکسید کربن در همان لایه سطحی می‌سوزند در نتیجه اثر آن بر مقاومت بطن جامد کمتر می‌شود در مورد اکسید قلع خالص، این اتفاق در دماهای بالای 500°C رخ می‌دهد. ممکن است نقش کاتالیزوری اکسیدسیریم باعث شده است که در دماهای پایین‌تر این پدیده رخ دهد



شکل ۷: اثر دما بر حساسیت $10\% \text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ به CH_4 و CO از ۲۸۰۰ ppm در هوا

اضافه کردن آلومینا باعث افزایش زیاد مقاومت مطلق المان می‌شود. به نظر می‌رسد آنچه که منجر به افزایش مقاومت المان در اثر اضافه کردن آلومینا شده است، از این واقعیت ناشی می‌شود که آلومینا خود یک عایق الکتریکی است. بنابراین

درصد آلومینا حساسیت بیشتری (نسبت به ۲۰ و ۵۰ درصد) نسبت به دو گاز دارد.

نتیجه گیری

در این تحقیق اثرات دما و افزودنیهای مختلف بر حساسیت و انتخابگری نیمه هادیهای پایه دی اکسید قلع نسبت به متان و مونوکسید کربن، مورد بررسی قرار گرفته است. در دمای 400°C دی اکسید قلع به تنهایی نسبت به گازهای متان و مونوکسید کربن حساسیت نشان می دهد ولی میزان این حساسیت نسبت به مونوکسید کربن بیشتر است.

اضافه کردن پلاتین به دی اکسید قلع مقاومت مطلق نمونه را افزایش می دهد. در صورتی که پلاتین اضافه شده تا حدود ۰/۵ درصد می باشد حساسیت به مونوکسید کربن بالا می رود ولی اگر پلاتین اضافه شده یک درصد یا بیشتر باشد حساسیت به مونوکسید کربن کاهش می یابد. حساسیت به متان با اضافه کردن پلاتین تا حدود ۰/۵ درصد، افزایش می یابد ولی اگر درصد پلاتین ۱ درصد یا بیشتر باشد حساسیت به متان کاهش می یابد. ولی مقدار این کاهش کمتر از مونوکسید کربن است در نتیجه انتخابگری نسبت به متان ایجاد می شود.

افزودن اکسید سیریم (CeO_2) به دی اکسید قلع مقاومت مطلق المان را افزایش می دهد. همچنین به طور کلی حساسیت را کاهش می دهد به طوری که نمونه حاوی ۱۰ درصد اکسید سیریم نسبت به متان در دماهای مختلف هیچ حساسیتی ندارد. در حالی که نسبت به مونوکسید کربن حساسیت قابل ملاحظه دارد. به این ترتیب این نمونه نسبت به مونوکسید کربن در حضور متان انتخابگری کامل دارد. حساسیت دی اکسید قلع دارای ۱۰ درصد اکسید سیریم به مونوکسید کربن با افزایش دما کاهش پیدا می کند

افزودن آلومینا به دی اکسید قلع مقاومت مطلق نمونه را به مقدار زیادی افزایش می دهد. در صورتی که دی اکسید قلع حاوی ۵۰ درصد آلومینا باشد حساسیت آن نسبت به متان و مونوکسید کربن به شدت کاهش پیدا می کند ولی افزودن ۲۰ و ۳۰ درصد آلومینا تغییرات کمتری ایجاد کرده است. نمونه ۳۰

مراجع

- [1] W. Gopel & G. Rinhardt "Metal oxide sensor: new devices" in sensors update, John Wiley, (1996), 49 – 120
- [2] D. O. Simone, T. Kennelly, N. L. Brungard, R. J. Farrauto, "Reversible poisoning of palladium catalysts for methane oxidation". *Appl. Catal.* 70(1991) 87-100
- [3] T. S. Stefanik, H. L. Tuller, "Cerium-based gas sensors". *Journal of the European ceramic society* 21(2001) 1967-1970
- [4] M. Egashira et al. "Oxygen desorption and conductivity change of Pd-doped Tin(IV) oxide gas sensors", *Depar. Of Mater.Sci & Eng., Faculty of Eng., Nagasaki University, Japan* 1986
- [5] Yamazoe, N. ; Kurokawa, Y. ; Seiyama, T. *Proc. Intern. Mtg. Chem. Sensors, 1983, P.35*
- [6] Xiaohua Zhou et al. "Tin oxide-based methane gas sensor promoted by alumina-supported Pd catalyst" *Sensors and Actuators B* 45 (1997) 271-277
- [7] D. S Vlachos et al. "Characterization of the catalyst-semiconductor interaction mechanism in metal-oxide gas sensors" *Sensors and Actuators B* 44 (1997) 458-461
- [8] S. M. Sze, "Semiconductor Sensors", *John Willy and Sons Inc., (1994)*, 383- 408.
- [9] Y. Mortazavi, R.R. Hudgins, P.L. Silveston, "periodic operation of the oxidative coupling of methane on Ce/Li/MgO catalyst" *Studies in surface science and catalysis*, 73(1992) 119-121.