

3C-SiC 광기전 특성 기반 광학식 수소센서의 제작과 그 특성

김강산 · 정귀상*

Fabrication of an Optical Hydrogen Sensor Based on 3C-SiC Photovoltaic Effect and Its Characteristics

Kang-San Kim and Gwiy-Sang Chung*

Abstract

This paper presents the optical hydrogen sensor based on transparent 3C-SiC membrane and photovoltaic effect. Gasochromic materials of Pd and Pd/WO₃ were deposited by sputter on 3C-SiC membrane for gas sensing area. Gasochromic materials change to transparency by exposure to hydrogen. The variations of light intensity by hydrogen generate the photovoltaic of P-N junction between N-type 3C-SiC and P-type Si. Single layer of Pd shows higher photovoltaic compared with Pd/WO₃. However, phase transition from α to β is shown at 6%. Pd/WO₃ structure show the more linear response to hydrogen range of 2% ~10%. Also, almost 2 times fast response and recovery characteristics are shown at Pd/WO₃. These fast performances are come from the fact that Pd promoted the chemical reaction between hydrogen and WO₃.

Keywords : Optical Hydrogen Sensor, 3C-SiC Membrane, Photovoltaic

1. 서론

수소에너지는 미래청정연료나 주요 공업의 원료로 각광을 받고 있으나, 공기중에 수소가 4% 이상 존재할 경우, 0.019 mJ의 낮은 인화에너지에 의해 작은 착화열에도 쉽게 폭발하는 수소가스의 특수성 때문에 다양한 수소센서가 개발되고 있다[1]. 여러 가지 수소센서 중에서도, 접촉식 수소센서의 경우 검지부로 전류가 흐르기 때문에 전기적 방전에 의한 폭발의 위험성을 내포하고 있다. 따라서, 일반적인 접촉식 수소센서의 경우 연료전지분야를 비롯한 고농도의 수소를 검지하기에는 한계점을 지닌다.

이러한 위험성을 극복하기 위해 1998년 수소의 흡착에 따른 Pd/WO₃의 광굴절률의 변화를 이용하여 수소센서에 응용하는 연구가 보고되었으며, 이후 유리기판 및 광섬유를 이용한 수소센서가 연구되고 있다[2-4].

수소검지물질로는 Pd의 상변이에 의한 불안정한 특성을 개선시키기 위해, Pd를 촉매로 사용한 Mg, WO₃ 등의 가스채색 물질이 주로 사용되고 있다[4]. 이러한 광학식 수소센서는 전기방전에 의한 폭발의 위험성이 없어 고농도 수소검지에 적합하고, 검지부와 출력

부 사이에 빛이 통하기만 하면 되기 때문에 원격적인 측정이 가능하며, 센서부의 크기를 광섬유의 직경 정도로 소형화가 가능한 장점이 있다[1]. 그러나, 광섬유의 경우 기계적 강도가 약하고, 습기에 노출될 경우 SiO₂+H₂O → Si-O-HH-O-Si로 분해되어 크랙이 발생한다. 또한, 수소에 노출될 경우 광섬유 자체의 흑화(darkening) 현상이 발생하여 특수한 코팅이 요구된다. 일반적인 광학식 센서의 경우에 출력이 주파수 및 광세기의 변화로 나타나는 데, 이러한 주파수 및 광학계측 장비는 높은 가격과 부피로 인해 휴대성을 제한하는 단점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 3C-SiC의 화학적 안정성과 멤브레인의 광투과 특성을 검지부에 이용하고, 3C-SiC와 Si에서 발생하는 광기전 특성을 측정부에 이용한 광학식 수소센서를 제안한다. 3C-SiC의 높은 화학적 안정성과 광투과 특성은 광섬유에서 발생하는 문제점을 해결할 수 있다. 또한, 3C-SiC/p-Si 접합은 차세대 광기전 물질로 연구되고 있으며, 광에 민감하게 반응하는 특성을 이용하여 측정부에 응용할 경우 광량의 변화에 따른 출력이 전압으로 나와 간단한 계측장비로도 측정이 가능하기 때문이다[5, 6].

2. 실험

본 연구에서는 p-형 Si(100) 기판에 n-형 다결정 3C-SiC를

울산대학교 전기공학부 (School of Electrical Eng., University of Ulsan)

*Corresponding author: gschung@ulsan.ac.kr

(Received : Mar. 30, 2012, Revised : May 23, 2012, Accepted : May 29, 2012)

APCVD 로 약 2 μm 두께로 성장시켰다. 패터닝 공정 후, TMAH 에서 약 16시간의 이방성 식각을 통해 3C-SiC 멤브레인을 제작하였고, 수소검지 물질로 Pd와 Pd/WO₃ 를 각각 스퍼터로 증착하였다. Pd 의 경우 100 W 에서 20초간 100 nm 증착했으며, WO₃ 는 Ar 과 O₂ 의 비율을 9 : 1로 조절하여 50 W 에서 60초간 60 nm 증착했다. 제작된 샘플은 LED 를 연결하여 검지부와 광원을 일체화 하였다. 측정부로 사용된 3C-SiC 의 두께는 약 0.3 μm 였으며 P-Si 에 증착했다. Al 전극을 SiC 표면과 Si 뒷면에 형성하여 광량의 변화에 따른 광기전 특성을 Keithly probe station 을 통해 측정하였다. 수소반응 특성은 암실에서 진행되었고, 100 % 수소와 질소를 각각 희석하여 반응 특성을 분석 하였다. 광학식 수소센서의 수소검지 범위는 2 % ~ 10 % 였으며, Fig. 1은 사용된 측정 시스템과 검지부와 광원이 일체화된 광학식 수소센서의 도식도를 나타낸다.

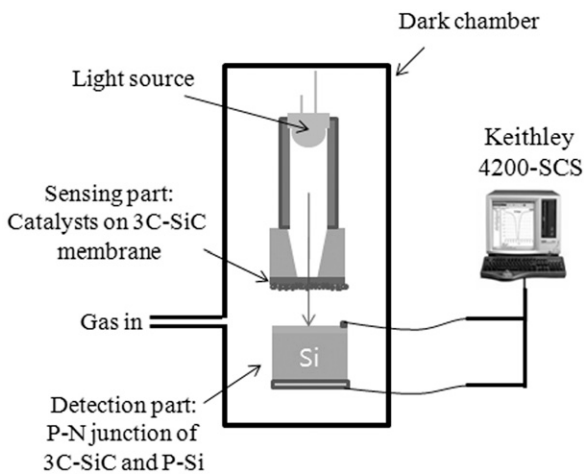


Fig. 1. Schematic diagram of measurement system and optical hydrogen sensor structure.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)와 (b)는 각각 Pd와 Pd/WO₃ 를 검지물질로 사용했을 때, 수소 농도에 따른 응답특성을 나타낸 것이다. Pd 의 경우, 약 4 % ~ 6 % 에서 큰 변화를 보였으며 6 % 이후로는 포화되는 현상을 보였다. 반면, Pd/WO₃ 의 경우 수소 농도의 증가에 따라 출력 특성이 선형적으로 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 Pd 의 상전이에 의한 것으로 (a)의 경우, 약 4 % 까지는 α 상으로 존재하며, 6 % 이후에서는 β 로의 상변이가 나타났음을 알 수 있다. 이러한 결과는 2002년에 보고된 Pd 의 상전이 결과와 유사한 경향을 보인다[7]. 그러나, (b)의 경우에는 Pd 의 상전이에 의한 광량의 변화보다는 수소분해를 위한 촉매로 사용되어 WO₃ 의 반응성을 향상시켰기 때문에 수소의 농도에 따른 출력의 변화가 선형적임을 알 수 있다.

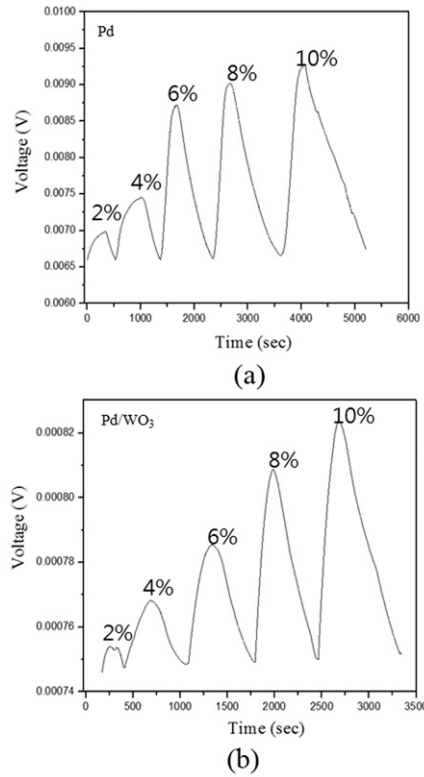


Fig. 2. Photovoltaic variations of optical hydrogen sensors coated with (a) Pd and (b) Pd/WO₃ according to hydrogen concentration.

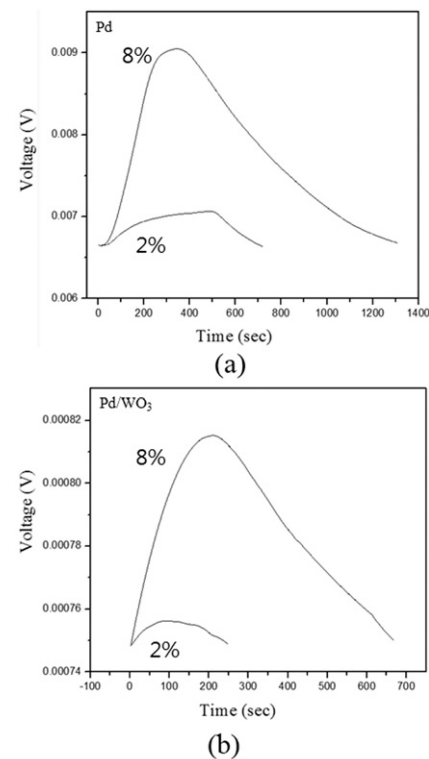


Fig. 3. 1-cycle response with catalysts and hydrogen concentration ; (a) Pd and (b) Pd/WO₃.

Fig. 3은 촉매 물질과 수소 농도에 따른 한주기 응답특성을 나타낸다. Pd/WO₃의 경우 적층구조로 사용되어 낮은 투과율을 보이기 때문에 단일층인 Pd에 비해 낮은 광기전 특성을 보였으나, 상대적으로 빠른 응답 특성을 나타내었다. 이것은 Pd가 수소의 분해를 향상시키고 WO₃의 반응을 증가시켰기 때문에 빠른 응답특성을 나타낸 것으로 보인다[5].

Fig. 4는 수소농도에 따른 Pd와 Pd/WO₃의 응답(최대전압의 90%) 및 회복시간(초기전압의 90%)을 나타낸 것이다. 응답시간과 회복시간은 수소 농도의 증가에 따라 증가했으며 10%의 수소농도에서 Pd와 Pd/WO₃의 경우 각각 약 300초, 900초 그리고 180초, 500초로 측정되었다. 동일 농도에서 Pd/WO₃의 구조가 더욱 빠른 응답을 보였으며 이러한 이유는 WO₃의 수소와의 화학적 반응이 Pd의 상전이보다 빠르게 나타나기 때문이다.

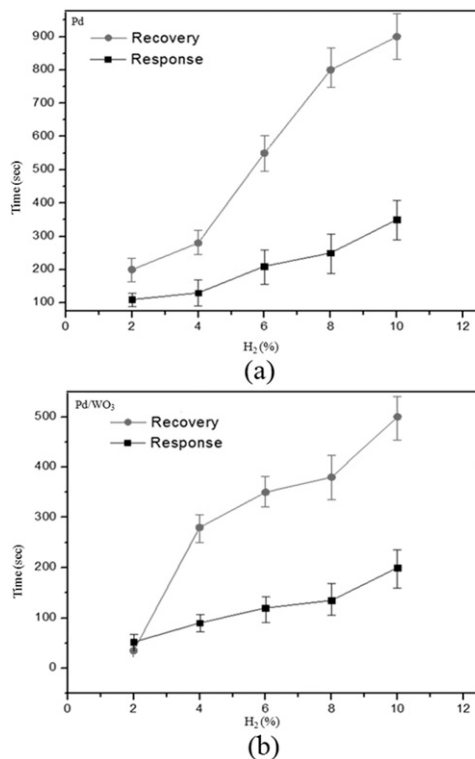


Fig. 4. Response and recovery time of Pd and Pd/WO₃ with hydrogen concentration.

4. 결론

본 연구에서는 3C-SiC 멤브레인과 광기전 특성을 이용해 광학식 수소센서를 제작했다. 검지물질로는 Pd와 Pd/WO₃를 사용하였고, 2%~10% 범위의 수소를 검지하였다. Pd 단일 물질로 사용할 경우에 상변이에 의한 출력값의 변화량이 고농도에서 감소하는 것을 확인할 수 있었고, Pd/WO₃의 구조에서는 선형적인 반응이 나타남을 알 수 있었다. 응답 및 회복시간의 경우, Pd/WO₃ 구조에

서 빠른 특성을 보여 WO₃와 수소의 반응성을 Pd가 향상시킨 것으로 보인다.

본 연구에서 제안된 광학식 수소센서는 기존의 광학식 센서와는 달리 출력을 전압으로 얻기 때문에 상대적으로 간단한 계측장비로 인해 소형화가 가능하며 검지부에 전류가 흐르지 않아 고농도의 수소농도 및 VOC 센서에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부) 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지역혁신인력양성사업입니다.

REFERENCES

- [1] S. D. Han, "Review and new trends of hydrogen gas sensor technologies", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 19, pp. 67-86, 2010.
- [2] D. K. Benson, C. E. Tracy, G. A. Hishmeh, P. A. Cizek, S. H. Lee, and D. P. Haberman, "Low-cost, fiber-optic hydrogen gas detector using guided-wave, surface-plasmon resonance in chemochromic thin films", *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 1999.
- [3] D. Nau, A. Seidel, R. B. Orzekowsky, S. H. Lee, S. Deb, and H. Giessen, "Hydrogen sensor based on metallic photonic crystal slabs", *Opt. Lett.*, vol. 35, pp. 3150-3152, 2010.
- [4] V. Palmisano, M. Filippi, A. Baldi, M. Slaman, H. Schreuders, and B. Dam, "An optical hydrogen sensor based on Pd-capped Mg thin film wedge", *Int. Hyd. energy*, vol. 35, pp. 12574-12578, 2010.
- [5] B. S. Richards, A. Lambert, R. P. Corkish, C. A. Zorman, M. Mehregany, M. Ionescu, and N. A. Green, "3C-SiC as a future photovoltaic material", *3rd world conf. Photovoltaic energy conversion*, pp. 2738-2741, 2003.
- [6] K. S. Kim, R. K. Gupta, G. S. Chung, and F. Yakuphanoglu, "Effects of illumination on capacitance characteristics of Au/3C-SiC/p-Si/Al diode", *J. Alloy. Comp.*, vol. 509, pp. 10007-10013, 2011.
- [7] K. Kalli, A. Othonos, and C. Christofides, "Characterization of reflectivity inversion, α - and β -phase transitions and nanostructure formation in

hydrogen activated thin Pd films on silicon based substrates”, *J. Appl. Phys*, vol. 91, pp. 3829-3840.



김 강 산 (Kang-San Kim)

- 2012년 3월 울산대학교 전기공학부 박사 과정 졸업
- 현재 울산대학교 전기공학부 BK연구원
- 주관심분야 : Sensor, Graphene, SiC-MEMS



정 귀 상 (Gwi-Sang Chung)

- 1992년 3월 TUT(공학박사)
- 2004년 2월 UC Berkeley 연구교수
- 2009년 8월 Stanford Univ. 방문교수
- 현재 울산대학교 전기공학부 교수
- 주관심분야 : Wireless Sensor Nodes, Energy Harvesting, Graphene