



산소 분위기 열처리에 따른 ZnO 나노선의 상온 영역에서의 수소가스 검출 특성 향상

강우승*

인하공업전문대학 금속재료과

Enhanced Hydrogen Gas Sensing Properties of ZnO Nanowires Gas Sensor by Heat Treatment under Oxygen Atmosphere

Wooseung Kang*

Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College, Incheon 22212, Korea

(Received April 14, 2017 ; revised April 19, 2017 ; accepted April 19, 2017)

Abstract

ZnO nanowires were synthesized and annealed at various temperatures of 500-800°C in oxygen atmosphere to investigate hydrogen gas sensing properties. The diameter and length of the synthesized ZnO nanowires were approximately 50-100 nm and a few 10s μm , respectively. H_2 gas sensing performance of the ZnO nanowires sensor was measured with electrical resistance changes caused by H_2 gas with a concentration of 0.1-2.0%. The response of ZnO nanowires at room temperature to 2.0% H_2 gas is found to be two times enhanced by annealing process in O_2 atmosphere at 800°C. In the current study, the effect of heat treatment in O_2 atmosphere on the gas sensing performance of ZnO nanowires was studied. And the underlying mechanism for the sensing improvement of the ZnO nanowires was also discussed.

Keywords : ZnO nanowires, Gas sensor, Annealing, Oxygen atmosphere

1. 서 론

수소 가스는 각종 산업 및 연구 분야를 비롯하여 다양한 목적으로 사용되고 있다. 특히 최근에는 화석 연료를 대체할 차세대 연료로 연구되고 있으며, 연료 전지 및 수소 연료 자동차 등에 적용되어 일상생활에 더욱 깊이 연관되고 있다[1-3]. 그러나 이렇듯 다양한 용도로 사용되는 것에 반하여, 이 물질은 폭발성과 인화성이 매우 강한 물질이기도 하여, 상온 영역에서도 약 5% 이상의 농도가 되면 약간의 스파크에도 폭발할 수 있는 위험한 물질이므

로 취급 시 매우 높은 주의가 필요한 물질이다[4]. 그리고 무색, 무취, 무미의 특성을 지니고 있어, 누출이 되더라도 인식하기에 매우 어려운 물질이며, 수소 분자의 분자량이 2에 불과한 매우 가벼운 물질로, 확산이 급격히 일어나는 특징을 갖고 있다. 따라서 이 물질의 사용 시에는 누출에 대비한 장치가 매우 중요하며, 수소 검출을 위한 센서가 마련되어야 한다.

나노선과 나노튜브와 같은 1차원 구조 나노물질은 다른 물질에 비하여 독특한 특성을 갖는 물질로, 이를 활용한 다양한 연구가 진행되어 왔다. 이 물질은 매우 넓은 표면적을 지니고 있으며, 100 nm가 되지 않는 매우 작은 직경을 가지고 있는데 반해, 수십 μm 이상의 길이를 나타낸다[5]. 또한, 한 가닥의 나노선은 매우 높은 결정성을 나타냄과 동시에, 합성 시 성분의 조정이 용이한 특성을 가지고

*Corresponding Author: Wooseung Kang(Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College)

Tel: +82-32-890-2184 ; Fax: +82-32-870-2517

E-mail: wkang651@inhac.ac.kr

있다. 이러한 특성을 바탕으로 나노선의 경우는 고 휘도 발광다이오드[6], 태양전지[7], 연료 전지의 전극[8], 광센서[9], 바이오센서[10], 그리고 화학 가스 센서[11] 등에 적용을 위한 연구가 진행되고 있다. 나노선의 제조는 vapor-liquid-solid (VLS) 합성법이 개발되어 수많은 물질이 합성되었고, 이에 따른 다양한 종류의 응용 소자의 개발 또한 이루어져 왔다. 이 중 화학 가스 센서의 경우, 나노선이 보유한 특성이 매우 유리한 조건으로 적용되는 소자이다. 이 종류의 센서는 민감도의 향상을 위해 높은 표면적이 요구되고, 소스와 드레인의 연결 용이성을 위해 높은 종횡비가 요구된다. 1차원 나노물질 즉, 나노선의 경우 이러한 요구 조건을 충족하기 때문에 가스 센서의 용도로 매우 적합한 물질이다. 또한, 다양한 물질로 합성이 가능함에 따라 다양한 종류의 선택적 검출에도 우수한 특성을 나타내는데, ZnO와 같은 물질의 경우 수소 가스에 매우 민감한 반응성을 나타내는 물질로 알려져 있다[12]. 다만, 이러한 산화물 반도체의 경우에는 다른 종류의 가스 센서에 비하여 매우 높은 민감도를 갖고 있음에 반해 선택도는 다소 떨어지는 것으로 알려져 있으며, 이의 개선을 위한 많은 연구가 진행되고 있다[13]. 또한, 가스의 검출을 위해 가열을 해야 하는 것으로 알려져 있는데 일반적으로 ZnO를 이용한 수소 가스 검출의 경우는 200-300°C 정도의 작업 온도가 요구된다[14]. 본 연구에서는 VLS 법을 통하여 ZnO 나노선을 합성하고 가스 검출 특성을 확인함에 있어, 산소 분위기에서 열처리를 통하여 향상되는 가스 검출 특성을 연구하였다. 가스 검출의 특성을 상온 영역에서 측정하여 열처리된 ZnO 나노선의 상온에서의 수소 가스 검출 특성을 조사하였다. 또한 이러한 가스 검출 특성이 나타나는 원리에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

ZnO 나노선은 VLS 법을 통하여 합성되었다. 먼저 기판으로 사용될 실리콘 웨이퍼에 3 nm의 Au를 스퍼터링으로 코팅하였다. 이후 알루미늄 보트에 산화아연과 흑연이 1:1 (vol%)로 혼합된 분말을 담고 그 위에 실리콘 기판을 얹어 놓았다. 기판은 코팅면을 아래방향으로 하여 알루미늄 보트에 있는 분말을 향하도록 했다. 이 보트를 석영 수평로의 중앙에 장입하고 밀봉한 후, 1.0 mTorr의 진공을 만들었다. 이 상태에서 분당 10°C의 승온 속도로 900°C로 로를 가열하였다. 이후, 로의 온도가 900°C에 이르면, 2 sccm의 산소와 98 sccm의 질소를 공급하여 로 내의 압력을 1.0 Torr로 만들었다. 이 상태에

서 1시간 동안 반응시키고, 반응이 끝나면 가스의 공급을 중단하여 로의 압력을 다시 1.0 mTorr로 만들고 로를 냉각시켰다. 로의 온도가 상온으로 되면 진공을 제거하고 시편을 꺼내었다.

합성된 ZnO 시편을 산소 분위기에서 열처리를 하였다. 먼저 수평 진공로에 합성된 ZnO 나노선 시편을 넣고 밀봉하였다. 로 내부의 진공을 1.0 mTorr로 만든 후, 500°C에서 800°C까지 분당 10°C의 온도로 승온시켰다. 이후 원하는 온도에 이르면, 100 sccm의 산소를 공급하며 1.0 Torr로 진공을 만든 후, 2시간 동안 유지시켰다. 이후 열처리가 끝나면, 가스의 공급을 중단하여 다시 1.0 mTorr의 진공을 만든 후 상온까지 로냉시켰다. 로의 온도가 상온에 이르면, 진공을 제거하고 시편을 꺼냈다.

합성된 시편의 재료적 특성을 파악하기 위하여 다음과 같은 분석을 수행하였다. 먼저, 시편의 형상을 파악하기 위하여 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy, SEM, Hitach-4200SE) 분석을 하였고, 결정학적 특성을 파악하기 위하여 X-선 회절 (X-ray Diffraction, XRD, Philips X'pert Pro MRD) 분석을, 나노와이어 하나의 형상 및 결정성을 확인하기 위하여 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscopy, TEM, Jeol-2100F) 분석을 수행하였다. 이후 나노선을 이용하여 가스 검출 특성을 측정하는 실험을 수행하였다. 이를 위해 30 μm 간격을 갖는 interdigital electrode (IDE) 패턴을 제작하였다. 합성된 나노선 시편을 5 ml IPA에 넣고 1분간 초음파 교반하였다. 이 현탁액을 미리 제작된 IDE 칩에 0.5 ml 씩 떨어뜨리며 건조하였다. 가스 검출 장치 내부에 IDE 칩을 장착 후 밀봉하여 외부에 가스가 누출되지 않도록 하였다. 외부와 연결된 전극은 IDE 칩과 연결되었으며, 다른 한 쪽은 소스미터 (Keithley sourcemeter 2601)와 연결하여 전기적 특성을 측정하였다. 이를 통하여 가스의 공급에 따라 변화하는 센서의 저항을 측정하고 이 저항 변화를 통하여 가스의 검출 특성을 파악하였다. 센서의 반응성은 R_a/R_g 로 계산하였는데, 이 때 R_a 와 R_g 는 각각, 센서에 공기가 공급되었을 때와 센서에 검출 가스가 공급되었을 때의 저항을 의미한다. 실험을 위해 수소가스는 각각 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1.0%, 2.0%를 공급하였다. 검출 가스와 회복 가스인 100% 합성 공기가스는 각각 200초와 600초씩 공급하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 나노선은 SEM으로 Fig. 1(a)와 같이 관찰되었다. 나노선의 직경은 약 50-100 nm, 길이는 수

십 μm 정도로 나타나 합성된 나노선이 매우 높은 종횡비를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 나노선의 XRD 분석 결과는 Fig. 1(b)에 나타냈는데, 이 회절 패턴에는 (100), (002), (101) 피크를 비롯하여 (102), (110), (103), (112), (004) 등의 피크 등이 확인되어 합성된 물질이 ZnO로 구성되어 있음을 확인하였다 (JCPDS No. 89-1397). Fig. 2(a)-(c)는 나노선의 TEM 분석을 수행한 사진이다. Fig. 2(a)는 합성된 나노선의 저배율 TEM 이미지이다. 이 이미지에서 나타난 바에 따르면 SEM 사진에서 관측된 것과 같이 나노선의 직경은 약 50-100 nm로 합성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 해당 나노선의 고분해능 TEM 사진을 나타낸 그림이다. 이 그림에 나타난 바와 같이 ZnO 나노선은 0.261 nm의 (002) 면과 0.248 nm의 (101) 면으로 합성되어 있음을 알 수 있었다. 또한, Fig. 2(c)에 나타난 [010]의 정대축을 갖는 제한시야 전자회절 (selected area electron diffraction, SAED) 패턴으로부터 ZnO 나노선이 단결정으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3(a)-(e)는 각각 단순 합성된 ZnO 나노선과 이 나노선을 500°C, 600°C, 700°C, 800°C에서 열처리 하였을 때 2.0% 수소 가스의 검출 반응 특성을 조사한 그래프이다. 이 그래프를 분석한 결과, 나노선의 수소 가스 검출 특성은 나노선을 열처리함에 따라, 그리고 그 온도가 증가함에 따라 더욱 개선

됨을 알 수 있었다. 나노선의 초기 저항은 나노선이 고온에서 열처리됨에 따라서 더욱 감소함을 알 수 있었는데, 이는 나노선의 열처리 온도가 높아지면 나노선 내의 결함 농도가 증가하기 때문으로 판단할 수 있으며, 이는 나노선의 수소 가스 검출 특성을 높이는 결정적인 요인으로 작용한다고 추정할 수 있다. 나노선이 특정한 가스를 검출하기 위해서는 표면 공핍층의 형성, 전위 에너지 장벽과 이에 따른 공간 전하 영역의 확장, 물질 자체의 촉매적 특성, 그리고 물질 내부의 가스 흡착을 위한 활성화 영역 형성 등이 요구된다[15]. 이 중, ZnO의 경우 수소 검출에 강한 촉매 반응을 나타내는 물질로 알려져 있기 때문에 수소 검출을 위한 물질로 많은

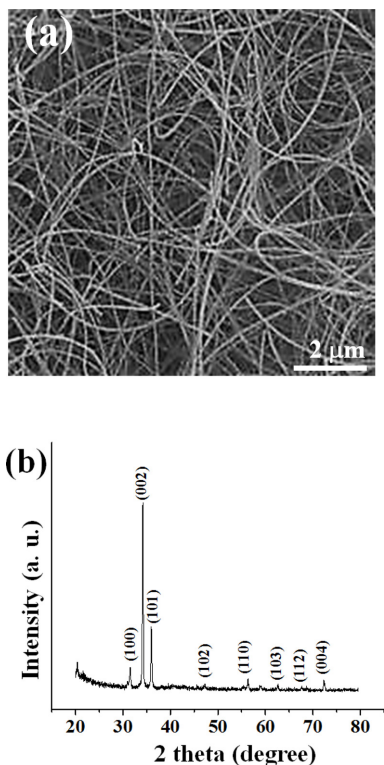


Fig. 1. (a) SEM image of ZnO nanowires, and (b) XRD Pattern of ZnO nanowires.

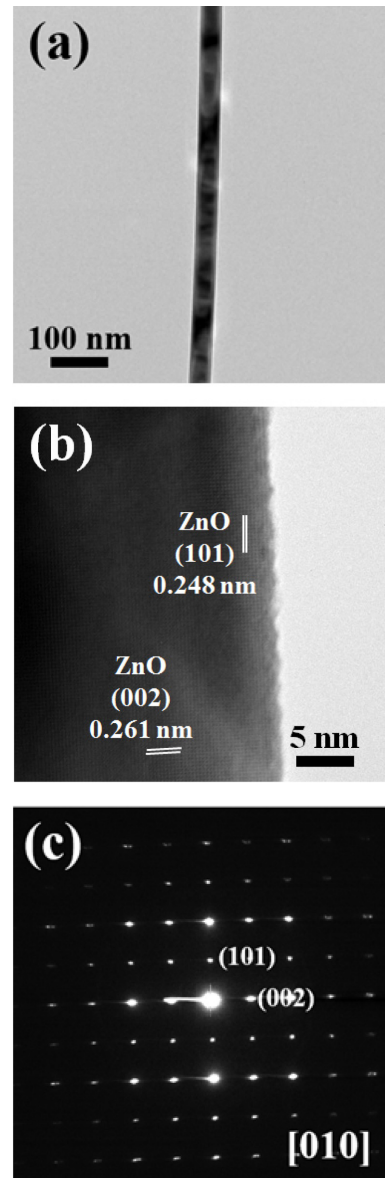


Fig. 2. (a) Low magnification of TEM image of ZnO nanowire, (b) high resolution TEM image of ZnO nanowire, and (c) selected area electron diffraction (SAED) pattern of ZnO nanowire.

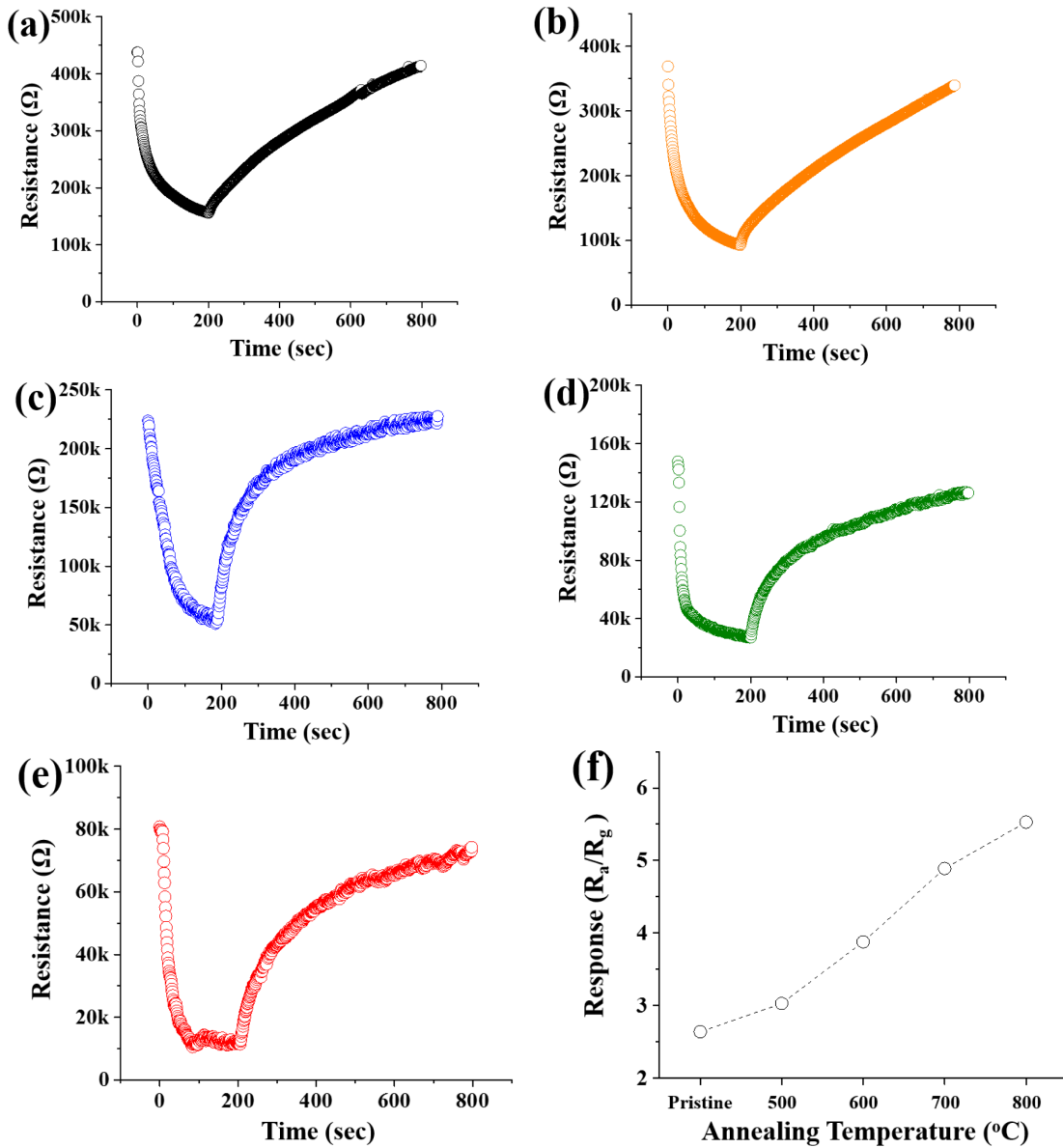


Fig. 3. Dynamic responses under 2.0% H₂ concentration of (a) pristine, (b)-(e) heat treated ZnO nanowires gas sensor at 500°C, 600°C, 700°C, and 800°C, respectively, and (f) the electrical responses of the samples in (a)-(e).

연구가 이루어져 있다. 일반적으로 ZnO의 경우 n-type 특성을 나타내는 반도체 물질로 분류되며, 이는 과 포화된 산소에 의해 Zn 결핍이 나타나기 때문으로 알려져 있다[16]. 산소 분위기에서 열처리된 ZnO의 경우 산소 농도의 증가와 캐리어 농도의 증가가 이루어지게 된다 [17]. 센서가 공기 중에 노출되면, 공기 중의 산소 분자는 센서 물질로부터 전자를 공급받아 산소 이온으로 변화하며 나노선 표면에 흡착하게 된다. 높은 캐리어 농도를 갖는 열처리된 ZnO 나노선의 경우, 충분한 캐리어를 보유하기 때문에 산소의 흡착이 원활하게 이루어지며, 이로 인해 더욱 많은 입자의 산소 이온이 나노선 표면에 존재하게 된다. 반면 수소 가스가 공급되었을 때, 높은 농도의 산소 가스는 수소 가스와 반응

하여 외부로 배출되고 동시에 전자는 다시 센서 물질로 돌아와 캐리어로 작용하게 되며, 그 결과 나노선의 저항은 감소하게 된다. 캐리어 농도가 높은 열처리된 나노선의 경우 이러한 산소의 흡착과 방출에 따른 전자의 이동 양이 증가하기 때문에 더욱 높은 저항의 변화를 나타내고, 이에 따라 가스의 검출 특성이 향상된다고 할 수 있다.

이러한 가스 검출 특성의 증가는 Fig. 3(f)에 나타난 결과를 바탕으로 정리할 수 있는데, 나노선의 열처리 온도가 높아짐에 따라 증가된 가스 검출 특성은 열처리 하지 않았을 때 검출 반응성이 2.64에 불과 했었으나, 800°C에서 열처리 했을 때 5.53으로 증가 하여 약 2배 이상의 성능 개선이 나타났음을 확인할 수 있었다. Fig. 4(a)-(c)는 단순 합성

된 나노선과 800°C에서 나노선을 열처리 하였을 때의 수소 가스 검출 특성을 나타낸 그래프이다. 이를 위해 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1.0%, 2.0%의 수소를 각각 200초씩 센서에 차례로 주입하였으며, 그 사이에는 회복을 위해 합성 공기 가스를 600초씩 센서로 주입하였다. 그 결과 각각의 농도의 수소 가스가 주입되었을 경우, 단순 합성된 ZnO 나노선의 가스 검출 반응 결과는 1.33, 1.48, 1.7, 2, 2.64로 나타났으며, 800°C로 열처리 한 ZnO 나노

선의 경우에는 1.42, 1.72, 2.24, 3.04, 5.53으로 그 결과가 나타났다. 저 농도 수소가 공급되었을 때에는 나노선의 검출 반응 특성은 열처리에 대한 영향성이 대체로 낮게 나타났으나, 수소가스의 공급 농도가 증가하면 그 특성은 더욱 크게 차이가 남을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO 나노선을 VLS 법을 통하여 성장시키고, 이 물질을 바탕으로 산소분위기의 특정 온도에서 열처리를 하여 상온에서의 수소 가스 검출 특성을 조사하였다. 이를 위하여 500°C부터 800°C까지 나노선을 열처리 하였고, 이에 따른 수소 가스 검출 특성을 조사하였으며, 그 결과 열처리에 의해 그 검출 반응 특성이 개선됨을 알 수 있었다. 2.0%의 수소가스를 공급하였을 때, 단순 합성된 나노선의 경우 검출 반응성이 2.64에 불과하던 것이 800°C에서 열처리함에 따라 5.53으로 증가하여 약 2배 이상의 성능 개선을 나타내었다. 이는 단순 합성된 나노선에 비해, 열처리된 나노선의 캐리어가 증가하여 산소 이온의 흡착과 탈착에 따른 전자의 이동 양이 증가하였기 때문으로 판단된다. 따라서 가스의 공급에 따른 저항 변화 역시 증가하고 나노선의 가스 검출 특성을 향상시키는 것으로 생각할 수 있다.

References

- [1] W. Cheng, Y. Ju, P. Payamyar, D. Primc, J. Rao, C. Willa, D. Koziej, M. Niederberger, Large-area alignment of tungsten oxide nanowires over flat and patterned substrates for room-temperature gas sensing, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 340-344.
- [2] S. Kim, Y.-I. Lee, Y.-M. Choi, H.-R. Lim, J.-H. Lim, N.V. Myung, Y.-H. Choa, Thermochemical hydrogen sensor based on chalcogenide nanowire arrays, *Nanotechnol.* 26 (2015) 145503.
- [3] X. Li, Y. Liu, J.C. Hemmingers, R.M. Penner, Catalytically activated palladium@platinum nanowires for accelerated hydrogen gas detection, *ACS Nano* 9 (2015) 3215-3225.
- [4] J. Fang, L. Levchenko, X. Lu, D. Mariotti, K. Ostrikov, Hierarchical bi-dimensional alumina/palladium nanowire nano-architectures for hydrogen detection, storage and controlled release, *Int. J. Hydrog. Energ.* 18 (2015) 6165-6172.
- [5] J. Chen, K. Wang, L. Hartman, W. Zhou, H₂S Detection by Vertically Aligned CuO Nanowire

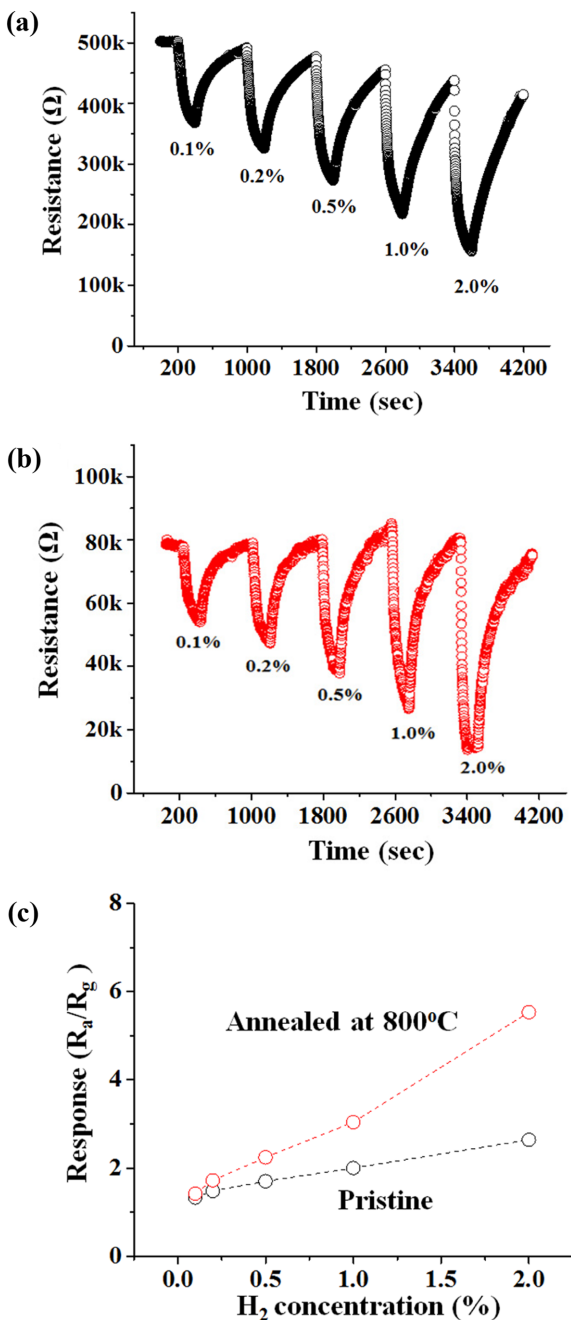


Fig. 4. Dynamic responses of (a) pristine, (b) ZnO nanowires gas sensor annealed at 800°C, and (c) the electrical responses of the above samples as a function of hydrogen concentration of 0.1-2.0%.

- Array Sensors, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008)16017-16021.
- [6] C. Pan, L. Dong, G. Zhu, S. Niu, R. Yu, Q. Yang, Y. Liu, Z.L. Wang, High-resolution electroluminescent imaging of pressure distribution using a piezoelectric nanowire LED array, *Nat. Photon.* 7 (2013) 752-758.
- [7] E. Garnett, P. Yang, Light trapping in silicon nanowire solar cells, *Nano Lett.* 10 (2010) 1082-1087.
- [8] C.W. Xu, H. Wang, P.K. Shen, S.P. Jiang, Highly Ordered Pd Nanowire Arrays as Effective Electrocatalysts for Ethanol Oxidation in Direct Alcohol Fuel Cells, *Adv. Mater.* 19 (2007) 4256-4259.
- [9] D.J. Sirbuly, A. Tao, M. Law, R. Fan, P. Yang, Multifunctional Nanowire Evanescent Wave Optical Sensors, *Adv. Mater.* 19 (2007) 61-66.
- [10] G.-J. Zhang, Y. Ning, Silicon nanowire biosensor and its applications in disease diagnostics: A review, *Anal. Chim. Acta* 749 (2012) 1-15.
- [11] L. Wang, S. Wang, M. Xu, X. Hu, H. Zhang, Y. Wang, W. Huang, A Au-functionalized ZnO nanowire gas sensor for detection of benzene and toluene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 17179-17186.
- [12] J.J. Hassan, M.A. Mahdi, C.W. Chin, H. Abu-Hassan, Z. Hassan, A high-sensitivity room-temperature hydrogen gas sensor based on oblique and vertical ZnO nanorod arrays, *Sens. Actuators B* 176 (2013) 360-367.
- [13] B. Mondal, B. Basumatari, J. Das, C. Roychaudhury, H. Saha, N. Mukherjee, ZnO-SnO₂ based composite type gas sensor for selective hydrogen sensing, *Sens. Actuators B* 194 (2014) 389-396.
- [14] Z. Wen, L. Zhu, Z. Zhang, Z. Ye, Fabrication of gas sensor based on mesoporous rhombus-shaped ZnO rod arrays, *Sens. Actuators B* 208 (2015) 112-121.
- [15] S. Park, G.-J. Sun, H. Kheel, W.I. Lee, S. Lee, S.-B. Choi, C. Lee, Synergistic effects of codecoration of oxide nanoparticles on the gas sensing performance of In₂O₃ nanorods, *Sens. Actuators B* 227 (2016) 591-599.
- [16] A. Simimol, N.T. Manikandanath, A.A. Anappara, P. Chowdhury, H.C. Barshilia, Tuning of deep level emission in highly oriented electrodeposited ZnO nanorods by post growth annealing treatments, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 074309.
- [17] Q. Zhao, X.Y. Xu, X.F. Song, X.Z. Zhang, D.P. Yu, C.P. Li, L. Guo, Enhanced field emission from ZnO nanorods via thermal annealing in oxygen, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 033102.