SnO_2 산화물 반도체의 가스감도의 CO 가스 농도의존성 해석

서울대학교 무기재료공학과
송 국현, 박 순자

Analysis of Dependency of CO Gas Sensitivity on Gas Concentration in Tin Dioxide Semiconductor

Kug-Hyun Song and Soon-Ja Park
Department of Inorganic Materials Engineering,
College of Engineering, Seoul National University

가스센서에서의 가스감도의 농도의존성은 센서의 특성평가를 위한 중요한 요소인 바, 상용 센서에서 가스농도와 소자저항을 각각 독립 및 종속변수로 하여 로그함수로 도시할 경우 그 기울기(m)는 대략 -0.5 이다. 통상 m 값은 -0.3 ~-0.6 의 범위이다. 이러한 기울기를 설명하기 위한 연구가 진행되었으나, 대개의 경우 보편적인 실험치와 일치하지 않고 또한 m 값의 변화를 소자 물성변화의 관계로서 설명하지 못하고 있다.

본연구에서는 hydroxide법으로 SnO_2분말(α-stannic acid)을 제작하고 이의 하소온도를 변화에 따른 가스감도(소자저항)의 농도의존성을 조사하였다. 300℃, RH 50%의 공기중에서 CO가스의 농도를 0.25 ~ 1.0 vol % 로 변화시키며 소자저항의 변화를 관찰하였다. 소자분말의 하소온도가 500℃에서 1100℃로 변화됨에 따라, 농도와 저항의 로그함수의 기울기는 -0.9에서 -0.2로 점진적으로 변화되었다.(그림 1) Bornard는 하소온도에 따라 CO가스에 대한 기울기가 변화됨을 보고하였으나 이의 원인을 설명하지 못하였다. 본 연구에서는 기울기변화를 설명하기 위해 여러 연구자의 이론을 검토하였으나, Madou 등의 설명이 가장 합리적이라고 판단되었다. Madou 등의 이론에 의해 해석한 결과, 기울기 변화는 소자표면의 산소흡착종의 반응속도의 변화로 표현될 수 있는데,(그림 2) 이는 본 연구자들이 제의한 하소온도 저하에 따른 표면활성의 증가라는 설명과 일치한다고 할 수 있다. 또한 Madou 등의 식을 유도하기 위해 사용된 가정의 타당성에 대하여 검토하였다.

참고 문헌

1. H. Windishmann and P. Mark, "A Model for the Operation of a Thin-film SnO_x Conductance-Modulation Carbon Monoxide Sensor", J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. and Tech., 126(4), 627 (1979).
2. S. Strässler and A. Reis, "Simple Models for n-Type Metal Oxide Gas Sensors", Sensors and Actuators, 4, 465 (1983).

3. H. Ogawa and A. Abe, "Electrical Properties of Tin Oxide Ultrafine Particle Films", J.Electrochem. Soc., 128(9), 2020 (1981).
4. E. Bornard, "Influence of the Annealing Temperature of Non-doped Sintered Tin Dioxide Sensors on Their Sensitivity and Time to Carbon Monoxide", Sensors and Actuators, 4, 613 (1983).
5. M.J. Madou and S.R. Morrison, Chemical Sensing with Solid State Devices, Academic Press, p 67 (1989).
6. K.H. Song and S.J. Park, " Gas Sensing Characteristics of Tin Dioxide with Small Crystallites", J. Materials Sci : Materials in Electronics, will be published.

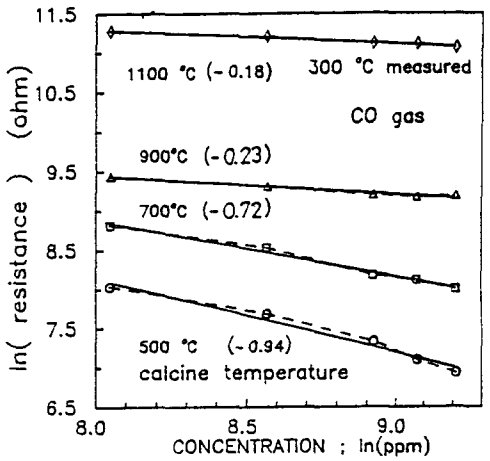

Fig. 1. Dependency of resistance on gas consentration with the calcining temperature variation. The Digits in parentheses represent slopes of curves.

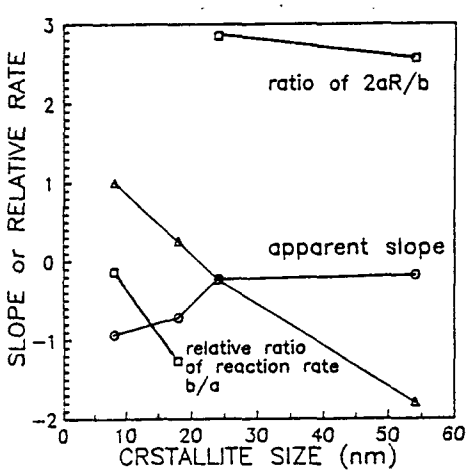

Fig. 2. Resistance response characteristics according to CO gas consentration variation. The slopes shown in fig.1(apparent slope) were modified into the values of 2aR/b and b/a, respectively. R represents the resistance of element and a,b are the functions of reaction constants shown as the following equations. Crystallite sizes represent those at calcining temperatures of 500 - 1100℃.

$$e^- + O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2^- \quad (1)$$

$$e^- + O_2^- \xrightarrow{k_2} 2\,O^- \quad (2)$$

$$R^* + O^- \xrightarrow{k_4} R^*O^- \quad (3)$$

k_1, k_2, k_4: 각 반응의 정반응속도상수
k_{-1}: (1)반응의 역방향 반응속도상수
R^* : 환원성가스
기울기 : $S = d(\log R)/ d(\log P_{R^*})$

$$= -1/2 \{1+ 1/(1- 2\,aR/b)\} \quad (4)$$

R : 소자의 저항

$$a = k_{-1} N_s \quad (5)$$

N_s: 표면흡착종의 밀도

$$b = \alpha (k_1[O_2] - k_2 N_s) \quad (6)$$

α: 상수