

## 온벽 펄스 레이저 증착법을 이용해 합성한 Ga 도핑된 산화아연계 나노선 에탄올 가스 센서의 특성

정다운<sup>1,2</sup>, 김경원<sup>1,2</sup>, 이득희<sup>1,2</sup>, Pulak Chandra Debnath<sup>1</sup>, 김상식<sup>2</sup>, 이상렬<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 한국과학기술연구원 전자재료센터

<sup>2</sup> 고려대학교 전기전자전파공학과

### Sensing Characteristics of ZnO-based Ethanol Gas Sensor on Ga-doped Nanowires by Hot Walled Pulsed Laser Deposition

Da woon Jung<sup>1,2</sup>, Kyoungwon Kim<sup>1,2</sup>, Deuk Hee Lee<sup>1,2</sup>, Pulak Chandra Debnath<sup>1</sup>, Sangsig Kim<sup>2</sup>, and Sang Yeol Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791 Korea

<sup>2</sup> Department of Electrical Engineering, Korea University, Seoul 136-701 Korea

(Received March 23, 2011; Revised May 31, 2011; Accepted June 21, 2011)

**Abstract:** We have investigated the sensing properties of ethanol gas sensor with pure ZnO and Ga-doped ZnO nanowires on Au coated (0001) sapphire substrates grown by hot walled pulsed laser deposition. Randomly aligned ZnO nanowires arrays were grown on a Au-electrode patterned under ambient conditions. ZnO nanowires have various sizes and shapes with a different substrate position inside a furnace. The average of length and diameter of the ZnO nanowires were 8  $\mu\text{m}$  and 100 nm respectively, and confirmed by field emission scanning electron microscopy. Sensitivity change characterization of the gas sensor was found that measured sensitivities of the ethanol gas sensors were 83.3% and 68.3% at 300°C respectively.

**Keywords:** Hot walled pulsed laser deposition, ZnO, Ga-doped ZnO, Nanowire, Gas sensor

### 1. 서 론

전자산업 분야에서 센서의 이용은 계속해서 증가하고 있으며, 센서 기술의 발달 및 응용은 지금까지 연구 및 입증되어왔다. 주택 및 사무실의 각종 기기의 고성능화 및 보안 등 각 부문의 요구에 기인한다 [1, 2]. 이러한 센서의 이용은 에너지 절약, 자원 절약의 차원에서 매우 의의가 크며, 위험한 가스의 유출 여부를 판단하고 발광 다이오드, 가스 및 바이오 센서,

박막트랜지스터 등의 분야에도 나노선의 응용이 크게 확대될 것으로 기대된다 [3]. 이에 대응하기 위해 물질의 물리적, 화학적 성질을 이용한 가스센서가 있어야 한다. 이 가스센서는 가스의 누설감지, 농도의 측정 기록, 경보 등에 사용되고 있으며 가스센서는 그 작동방식을 고려할 때 촉매연소식, 전기용량식, 광학식, 전기화학식, 반도체식, 표면음향파식 등 크게 여섯 가지 형태로 분리된다. 이 중 반도체식 가스 센서는 전기화학식 가스 센서에 비해 작동원리가 간단하며, 제작 단가가 낮고, 크기가 작을 뿐만 아니라 그 제조 과정이 반도체 생산 공정과 호환성이 뛰어나다

a. Corresponding author: lsy@kist.re.kr

는 장점이 있다 [4]. 하지만 반도체식 가스 센서는 그 동작 원리 특성상 특정 가스에 대한 선택도가 매우 낮기 때문에 여러 가지 가스를 동시에 감지할 수 없다는 단점이 있다. 이러한 단점에도 불구하고 최근 반도체식 가스 센서에 대한 연구가 크게 각광을 받고 있는 것은 반도체 나노재료에 대한 활발한 연구와 깊은 연관성이 있다. 반도체식 가스 센서의 원리는 대기 중의 산소가 나노선의 결정립 표면에 흡착이 되면 표면에 전자 공핍층이 형성되고 그에 의해 결정립 사이에는 전위장벽이 형성된다. 한편 CO와 같은 환원성 가스가 유입되면 표면에 흡착된 산소의 농도가 줄어들게 되고 그에 따라 저자 공핍층의 두께가 줄어들어 전위장벽이 낮아져 전체 저항이 감소하게 된다. 이 때 변화된 저항값을 원래 저항값으로 나눈 값이 가스 감응도로 나타나게 된다 [5].

본 연구에서는 서론에서 소개한 바와 같이 반도체식 센서의 장점인 감응도의 향상을 위해 ZnO에 Ga를 도핑하여 센싱의 감응도 변화에 기여하고자 한다. 두께와 길이의 조절이 가능한 hot wall pulsed laser deposition (HW-PLD) 공정법 및 포토리소공정법으로 비교적 쉽게 ZnO 나노선을 감지 전극에 증착할 수 있었다. 이를 이용하여 pure ZnO와 1 wt% Ga이 도핑된 (1GZO) 나노선 가스 감지 소자를 제작하여 에탄올가스 반응 특성을 확인하였고 이 결과로 pure ZnO 나노선에 불순물이 첨가되면 특성이 어떻게 변하는지 감응도와 회복시간을 통해 논의하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 나노선 성장

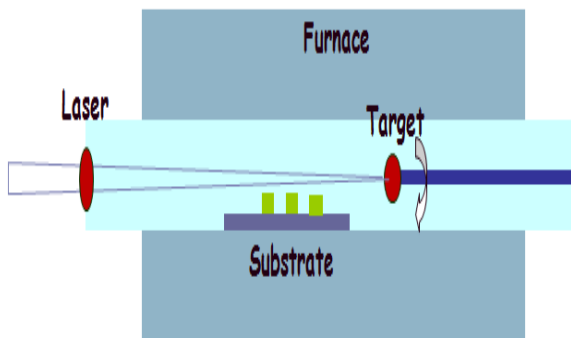


Fig. 1. Schematic diagram of hot wall pulsed laser deposition(hot wall-PLD) system.

Table 1. Deposition condition of nanowire.

Parameter	Condition
Target	Pure ZnO, 1 wt% Ga(1GZO)
Target-Substrate Distance	3 cm
Process pressure	1.2 Torr
Process temperature	800°C
Gas flow	Ar gas 90 sccm
deposition time	30 minute

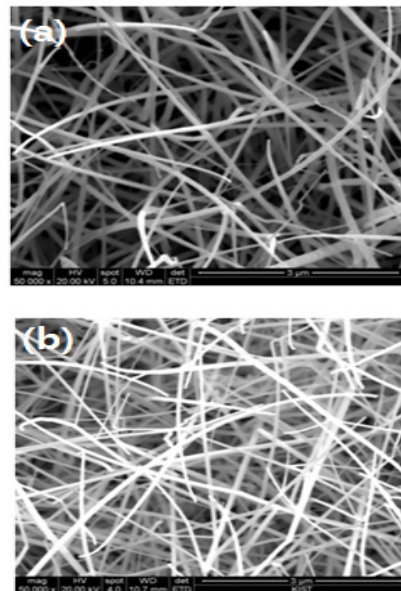


Fig. 2. FE-SEM image of (a) pure ZnO, and (b) 1 GZO nanowires.

그림 1은 나노선을 성장하기 위한 자체 제작된 HW-PLD 시스템의 기본 구조이고 VLS (vapor liquid solid) 공정방법중 하나이다. 타겟은 순수 ZnO 로만 구성된 타겟과, Ga이 1 wt% 도핑된 1인치 타겟을 사용하였다. 나노선을 잘 성장시키기 위해 촉매제로 금을 사용하였고 증착을 할 때 타겟과 기판의 거리, 공정온도, 증착시간 등에 따라 나노선의 성장이 좌우되므로 알맞은 조건을 사용하여 증착하였다. 나노선의 두께와 길이는 각각 100 nm, 8 μm이다. 나노선을 성장시키기 위한 최적의 증착조건은 표 1에 나타내었으며 FE-SEM (field emission scanning electron microscope)와 PL (photoluminescence)를 사용하여 나노선의 성장상태를 확인하였다.

## 2.2 가스센서 제작 및 작동

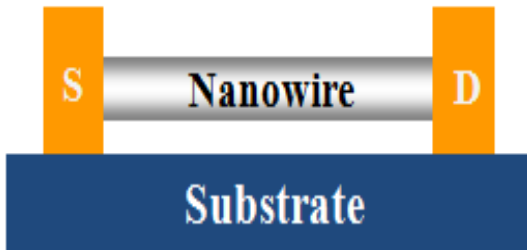


Fig. 3. Schematic of nanowire gas sensor.

전극을 증착하기 위하여 기판을 핫플레이트에 70°C의 온도에서 pure ZnO, 1 GZO 나노선 용액을 각각 기판위에 분산시킨 후 포토리소그래피 및 E-beam/thermal evaporator 공정을 이용하여 증착하였으며 전극물질은 금을 사용하였다.

가스감지특성을 측정하기 위해서 챔버안의 나노선 가스센서 소자를 설치하여 1 ppm 에탄올 가스에 대한 반응성을 측정하였다. 에탄올 가스의 농도는 질소가스와 에탄올가스의 양을 MFC (mass flow controller)로 조절하였다. 실험을 위해 제작한 챔버 안에는 히터를 설치하여 가스센서의 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 에탄올 가스를 300초 간 가스센서에 흘려준 후 500초 간 다시 질소 가스만 흘려주어 에탄올 가스의 탈착을 300°C에서 유도하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2의 pure ZnO 나노선과 1GZO 나노선의 3차원 FE-SEM 표면사진을 보면 나노선이 임의적인 방향으로 각각 잘 성장되었다는 것을 보여주고 있고 나노입자들이 성장하여 가스와 반응할 수 있는 표면적이 확대되어 나온 것을 알 수 있다. 그림 4의 그림 (a)는 ZnO의 나노선의 PL 스펙트럼으로 상온에서 325 nm의 He-Cd 레이저의 여기에 의해 얻은 것이다. 여기서 한 개의 강한 피크를 얻을 수 있었는데 약 380 nm에서 나타나는 피크는 ZnO에서 나올 수 있는 near-band-edge emission에 의해 방출된 에너지이다 [6,7]. 그림 (b)는 1GZO의 PL 스펙트럼으로 ZnO 보다 약간 더 넓은 피크를 보여주고 있다. 이것은 약 360 nm - 420 nm의 자외선 파장에 가까운 발광이 밴드갭에서 산소공공에 의해 전자 천이의 중재에 있어 영향

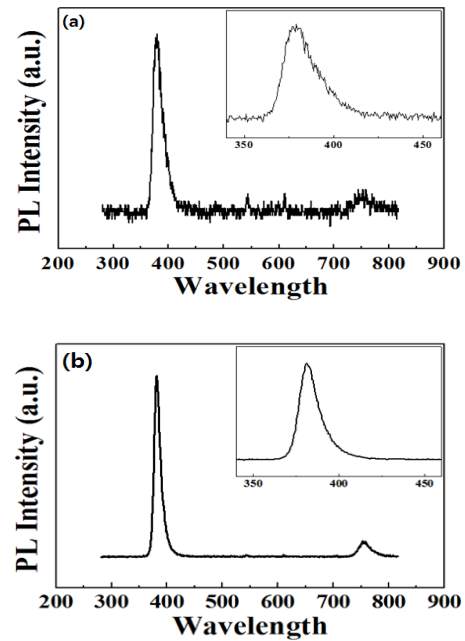


Fig. 4. Photoluminescence data of (a) pure ZnO, and (b) 1GZO.

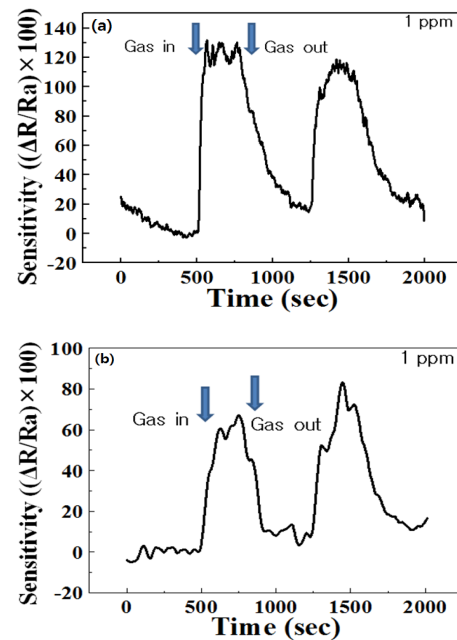


Fig. 5. The sensitivity of ethanol gas sensor for 1 ppm at 300°C of (a) pure ZnO and (b) 1GZO.

을 주는 것으로 보인다. 이 산소공공들이 1GZO 나노선의 N형의 전도에 기여한 것으로 생각된다 [8]. 또

한 두 물질의 피크만을 봤을 때 GZO가 ZnO보다 더 좁게 나타났다. 이것은 상대적으로 GZO가 ZnO 보다 결정성이 더 좋다는 것을 의미하는데 피크가 넓은 것이 oxygen vacancy가 많고 shallow defect이 많기 때문이다. 그렇기 때문에 ZnO가 Ga 보다 전도도가 낮고 Ga이 ZnO와 반응이 덜 이루어진 것으로 생각된다.

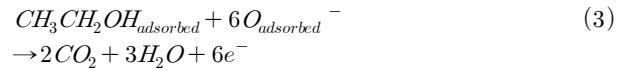
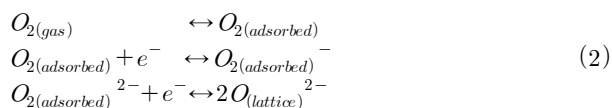
감도는 식 (1)과 같이 공기중의 저항값과 가스중의 저항값의 차와 공기 중의 저항값의 비로 정의된다.

$$S = \frac{|R_g - R_a|}{R_a} \times 100\% \quad (1)$$

여기서 S는 감응도,  $R_a$ 는 공기중의 저항,  $R_g$ 는 가스중의 저항을 말한다.

그림 5는 나노선으로 제작된 가스센서의 에탄올 가스에 따른 반응시간, 감도 및 회복시간에 대한 특성을 보여주고 있다. 그림 (a)는 pure ZnO의 감응도를 보여주고 있는데 750초와 1,500초에서 각각 100% 이상으로 1GZO 가스센서 보다 높은 감응도를 보여주고 있고 회복시간도 각각 500초 미만으로 나타났다. 회복시간은 pure ZnO 가스센서가 1GZO 가스센서 보다 감응도가 높은 만큼 회복시간은 더 느린 것으로 보인다. 그림 (b)는 1GZO 가스센서의 감응도를 나타내는데 750초에서 약 68.3%의 감응도, 1,500초에서는 83.3%의 감응도를 보여주고 있고 회복시간도 그림 (b)에서 보는 바와 같이 300초 미만으로 나타났다.

ZnO 나노선 침입형(interstitial) Zn 원자나 O원자의 공공(vacancy)에 의해 자유전자의 생성으로 n형 반도체의 거동을 보인다. n형 반도체인 ZnO 나노막대는 에탄올 가스에 반응하여 전도전자수가 감소하여 저항이 증가하는 양상을 보인다 [9]. 이것은 NO와 NO<sub>2</sub>의 분해된 분자들은 챔버 안에서 전자 또는 정공의 농도에 영향을 줄 수 있다. 다시 말해서 ZnO 나노선 센서의 주요한 원리는 NO는 나노선 표면에서 산소이온과 반응하여 NO<sub>2</sub>로 변환시킬 수 있다는 것이다. 이렇게 흡착된 NO분자들은 전자들을 강하게 끌어들이어 전도도의 감소를 야기시킨다 [10-12]. 에탄올 가스의 산소의 흡탈작 반응 및 화학적 반응식은 식 (2), (3)과 같다 [13].



상온에서도 이와 같은 가스 감지 특성을 보였지만, 높은 온도에서 반응 가스의 탈착이 잘 이루어졌으므로 상대적으로 높은 온도에서 실험을 진행하였고 이에 따라 보다 안정적인 재현성 있게 동작하는 가스센서의 반응 특성을 얻을 수 있었다.

#### 4. 결론

온백레이저증착 공정법으로 pure ZnO와 1GZO 나노선을 성장시켰다. FE-SEM으로 나노선이 잘 성장된 것을 확인할 수 있었다. 성장된 나노선들로 가스센서를 제작하였고 가스센서를 300°C에서 에탄올 가스 1 ppm을 측정하였다. 이러한 결과를 통하여 ZnO 나노막대를 이용하여 안정적인 에탄올 가스 감지가 가능함을 알 수 있었고 1 wt%의 Ga를 도핑한 가스센서의 경우 ZnO 나노선으로 제작된 가스센서 보다 약 15% 낮은 감응도를 보였는데 감도가 좋아질 것이라 예상되었으나 ZnO에 3족인 Ga이 도핑이 되면 전자 3개를 얻기 때문에 전도도가 증가한다. 전도도가 좋아진다는 의미는 저항이 낮아진다는 것인데 식 (1)에 의해 감응도가 떨어지는 것이다. ZnO 나노선 및 1GZO 나노선을 이용하면 에탄올 가스센서를 얻을 수 있고 도핑물질에 따라 다른 가스들도 감지할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

This research was supported by a grant (code # : 2010K000384) from 'Center for Nanostructured Materials Technology' under '21st Century Frontier R&D Programs' of the Ministry of Education, Science and Technology, Korea.

#### REFERENCES

- [1] A. Kolmakov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, and M. Moskovits, *Nano. Lett.*, **667**, 5 (2005).
- [2] M. C. McApline, H. Ahmad, D. Wang, and J. R. Heath, *Nature Mater.*, **379**, 6 (2007).

- [3] K. W. Kim, P. C. Debnath, S. S. Kim, and S. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 113109 (2011).
- [4] K. S. Yoo, *J. Kor. Sensor. Soc.*, **5**, 5 (1996).
- [5] N. Yamazoe and K. Shimano, *Sensor. Actuat.*, **B138**, 100 (2009).
- [6] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7983 (1996).
- [7] A. Janotti and C. G. V. D. Walle, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 122102 (2005).
- [8] L. Binet and D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids.*, **59**, 1241 (1998).
- [9] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2552 (1999).
- [10] K. W. Kim, Y. W. Song, S. P. Chang, I. H. Kim, S. S. Kim, and S. Y. Lee, *Thin Solid Films.*, **518**, 1190 (2009).
- [11] G. H. Lu, L. E. Ocola, and J. Chen, *Adv. Mater.*, **21**, 2487 (2009).
- [12] P. C. Chen, S. Sukcharoenchoke, K. Ryu, L. G. D. Arco, A. Badmaev, C. Wang, and C. Zhou, *Adv. Mater.*, **22**, 1900 (2010).
- [13] Z. Yang, Y. Huang, G. Chen, Z. Guo, S. Cheng, and S. Huang, *Sensor. Actuat.*, **B140**, 549 (2009).
- [14] W. T. Lim, J. S. Wright, B. P. Gila, J. L. Johnson, A. Ural, T. Anderson, F. Ren, and S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 072109 (2008).
- [15] T. J. Hsueh and S. J. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 053111 (2007).
- [16] L. V. Thonga, N. D. Hoaa, D. T. T. Lea, D. T. Vieta, P. D. Tamb, A. T. Leb, and N. V. Hieua, *Sensor. Actuat.*, **B146**, 361 (2010).