

ISSN 1225-8024(Print) ISSN 2288-8403(Online) 한국표면공학회지 J. Kor. Inst. Surf. Eng. Vol. 48, No. 6, 2015. http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.6.303

# Pd 나노입자가 코팅된 $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노와이어의 NO<sub>2</sub> 검출 특성

### 박성훈<sup>ª</sup>, 강우승<sup>b\*</sup>

<sup>8</sup>인하대학교 신소재공학과, <sup>b</sup>인하공업전문대학 금속재료과

## NO<sub>2</sub> Sensing Properties of β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires Sensor Coated with Pd Nanoparticles

Sunghoon Park<sup>a</sup>, Wooseung Kang<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science & Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea <sup>b</sup>Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College, Incheon 22212, Korea

(Received December 8, 2015 ; revised December 17, 2015 ; accepted December 18, 2015)

#### Abstract

Pd-functionalized  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires are synthesized by thermal evaporation of Bi powder using VLS mechanism followed by Pd coating and annealing. In this study, sensing properties of Pd-functionalized  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires sensor to selected concentrations of NO<sub>2</sub> gas were examined. Scanning electron microscopy showed that the nanowires with diameters in a range of 100 - 200 nm and lengths of up to a few tens of micrometers. Transmission electron microscopy and X-ray diffraction confirmed that the products corresponded to the nanowires of  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals and Pd nanoparticles. Pd-functionalized  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires sensor showed an enhanced sensing performance to NO<sub>2</sub> gas compared to as-synthesized  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires sensor. As synthesized and Pd-functionalized  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire sensors showed responses of 178% - 338% and 196% - 535% at 300°C, respectively, to 0.05 - 2 ppm NO<sub>2</sub>. In addition, the underlying mechanism of the enhancement of the sensing properties of  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires by Pd-functionalization is discussed.

Keywords :  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanowires, Pd, NO<sub>2</sub>, gas sensor

## 1. 서 론

1차원 구조의 나노 물질은 그 독특한 물리적 특 성으로 인하여 최근 수십 년 간 많은 관심을 받아 왔다<sup>1)</sup>. 특히, 이러한 구조를 기반으로 하는 반도체 물질은, 극대화된 부피 대 표면적과 광학적 및 전 기화학적 특징으로 인하여 수많은 응용 소자로 이 용되어져 왔다<sup>2,3)</sup>. 특히 산화물 반도체 의 경우, 각 종 화학 가스에 민감하게 반응하여 그 전기적 특성 이 변화하는데, 이러한 특징으로 인하여 각종 가스 센서의 응용이 활발히 연구되고 있다<sup>4.6)</sup>. 이러한 나

Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College E-mail : wkang651@inhatc.ac.kr 노 물질의 경우 그 형태에 따라서, 나노선<sup>7</sup>, 나노 튜브<sup>8</sup>, 나노 리본<sup>9</sup>, 그리고 나노 입자<sup>10</sup>) 등이 있는 데, 이 중 나노선의 경우, 용도와 물성에 따라 각종 물질의 합성이 쉽고 그 방법 또한 다양하여, 그 활 용에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 또한 기 존의 나노 박막 합성 기술과 융합하면, 단순히 나 노선의 합성에 머무르지 않고, 코어-쉘 구조<sup>11)</sup> 혹은, 각종 물질로의 기능화<sup>12</sup>를 시켜 기존 특성을 수십 -수백 배 뛰어넘는 기능성 재료로 응용이 가능하다. 이러한 기술을 접목시켜 최근에는 코어-쉘 발광 소 자, Au, Pt, Pd 등을 기능화한 나노선 화학 센서 등 이 연구되고 있으며 이러한 물질은 기존의 특성을 훨씬 뛰어넘는 특성을 나타내고 있다<sup>13-15</sup>.

산화 비스무트(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 α-, β-, γ-, 그리고 δ-의 다 양한 결정학적 구조를 갖는 반도체 물질이다. 이러

<sup>\*</sup>Corresponding Author : Wooseung Kang

한 결정성은 합성 혹은 열처리시의 온도에 따라 결정되는데, 이들 중 α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 p-형 반도체 특성 을 갖고 있으며, β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 n-형 반도체 특성을 가 진다<sup>16)</sup>.이러한 특징들로 인하여 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 각종 가 스 센서, 광전지, 연료 전지를 비롯하여 광촉매와 광학 코팅제 등으로 널리 응용되고 있다<sup>17-19)</sup>. 특히 이러한 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 나노선 구조로 합성하면, 극대화 된 부피 대 표면적 비와 다른 구조에 비해 우수한 Debye length 등의 특징을 갖게 된다. 그리고 이러 한 특징은 1차원 나노선이 각종 화학 가스등의 흡 착을 용이하게 하며 이에 따라 전기적 특성 변화가 나타나는 현상으로 인하여 화합물 가스로의 이용에 매우 유리하게 된다. 따라서 최근에는 SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 각종 나노선을 합성하여 가스 센서로 응 용하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 코어-쉘, 혹은 금속 기능화, 열처리 등의 각종 후처리를 통 하여 그 검출 특성을 증진시키는 방법 또한 연구되 고 있다<sup>20-22)</sup>.

β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 NO<sub>2</sub> gas 검출에 있어 우수한 특성을 나타내는 물질로 알려져 있다. 이 물질을 이용한 가 스 센서의 제작에 있어 코어 쉘 구조<sup>23)</sup> 그리고 산 화중석과의 화합물 구조<sup>24)</sup> 등이 연구되었다. 일반 적으로 산화물 반도체 나노선을 이용한 가스 검출 센서의 경우, 표면에 귀금속 나노입자를 코팅하면 스필오버효과라 불리는 촉매 특성에 의해 가스 검 출 특성이 향상되는 결과를 나타낸다. 그러나 이 물 질의 경우 아직 Pt 나노입자를 코팅한 정도만 보고 되었을 뿐<sup>25)</sup>, 많은 연구가 이루어지지 않았다. 따라 서 본 연구에서는 이 나노선 표면에 Pd 나노입자 를 코팅하는 방법을 통해 가스 검출 특성의 향상을 측정하였다.

β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선을 합성하는 방법에는 여러 가지가 있는데, MOCVD를 이용한 VLS 합성법을 비롯하 여<sup>26)</sup>, 열 산화법<sup>27)</sup>, 수열 합성법<sup>28)</sup>, 졸 겔법<sup>29)</sup> 등이 있다. Shen et. al 은 Bi(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>를 전구체로 사용 하여 VLS 법으로 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선을 합성하였다<sup>30</sup>. 그러나 이러한 방법은 고가의 전구체를 사용하여야 하는 단점이 있고, 실리콘 기반의 마이크로 전자 소 자와의 통합에 있어 어려움을 나타내고 있다. 본 연 구에서는 Bi 분말을 사용하여 열 기화 법으로 나노 선을 합성하는 연구를 진행하였다. 이러한 합성법 을 이용하면 기존의 전구체를 사용하는 것보다 훨 씬 쉽고 낮은 단가로 나노선의 합성이 가능할 뿐만 아니라, 다량의 고 순도 단결정의 합성이 가능하다 . 또한, 이렇게 합성된 나노선을 기반으로 하여 NO2 가스 검출 특성을 측정하였다. 더불어 상기 합성된 나노선에 Pd 입자를 기능화 하여 기존의 단순 합 성된 나노선에 비하여 NO<sub>2</sub> 가스 검출 능력의 향상 정도를 측정하였다. 이러한 산화물 나노선을 이용 한 가스 센서를 만들기 위해서는 나노선의 전자 이 동도를 증진시키기 위하여 고온을 유지시켜야 하는 데, 본 실험에서는 가스 검출을 위해 300°C 의 온 도를 유지하였고, 이러한 고온에서 안정한 결정 특 성을 유지하기 위해, 고온에서 안정한 β 상의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 사용하였다.

### 2. 실험방법

Pd 기능화된 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선의 합성을 위해서는 다음 2단계의 과정이 필요하다. 먼저, Bi 분말을 사 용하여 Si 기판 위에 열 기화 법으로 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 선을 합성 하였다. 이 나노선은 VLS 메커니즘으로 합성되었는데, 이러한 메커니즘을 사용하기 위하여 Si 기판 위에 3 nm 두께의 Au를 코팅하였다. Au를 코팅하기 위하여 Si 기판 위에 10 mA로 1분간 DCsputtering을 수행하였다. 알루미나 도가니에 1g의 Bi 분말을 넣고 그 위 5 mm 위치에 Au 코팅된 Si 기판을 아래를 향하게 하여 도가니 위에 얹어 놓는 다. 이후 알루미나 도가니를 수평 관상로에 장입하 고 1 mTorr로 진공을 잡는다. 그리고 시편이 장입 된 로를 분당 10℃ 의 온도로 650℃가 될 때까지 승온시킨다. 이후 해당 온도까지 온도가 상승하면 100 sccm의 N<sub>2</sub>와 0.5 sccm의 O<sub>2</sub>가스를 주입하며 1 시간 동안 유지한다. 이 때, throttle valve를 이용하 여 로 내부의 압력을 1 Torr로 유지시킨다. 이후, 주입하던 가스의 공급을 중단하고, 1 mTorr의 압력 하에서 시편을 로냉 시킨다. 로의 온도가 상온까지 냉각되면 로의 진공을 제거하고, 시편을 꺼내면 Au 코팅되었던 부분에 연녹색의 불투명한 막이 합성되 어 있음을 확인할 수 있다. 이렇게 합성된 나노선 의 표면에 Pd 나노 입자를 기능화하기 위하여 시편을 10 mmol PdCl<sub>2</sub> 용액에 넣고 1.2 mW의 UV (λ = 365 nm)를 30 분간 조사한다. 이후 시편을 꺼 내어 흐르는 DI Water에 1분간 세척한 후 질소 건 으로 건조한다. 이 시편을 진공로에 넣고 1 mTorr 의 진공을 만든 후 500°C의 온도로 1시간동안 열 처리 한 후 상온으로 냉각한다. 시편을 꺼내면 기 존의 연한 녹색에 약간 검붉은 색이 감도는 것을 확인할 수 있다. 합성된 나노선의 물성을 파악하기 위하여 다음의 분석법이 사용되었다. 먼저, 합성된 나노선의 형상을 파악하기 위하여 주사 전자 현미 경(SEM, Hitachi S-4200SE)이 사용되었다. 그리고 합성된 나노선의 결정성을 파악하기 위하여 투과 전자 현미경(TEM, JEOL 2100F)을 사용하였다. 또

한, 합성된 나노선 박막의 결정학적 방향을 확인하 기 위하여 0.5°의 glancing angle X선 회절 분석기 (XRD, Philips X'pert MRD Diffractometer)를 사용 하였다.

합성된 나노선의 가스 검출 특성을 측정하기 위 해서 다음과 같은 실험을 수행하였다. 먼저 SiO<sub>2</sub>/Si 기판에 Interdigital Electrode(IDE) 패턴을 형성하였 다. 이 패턴을 형성하기 위하여, 포토리쏘그래피 공 정을 행하였고 evaporator를 사용해 Ni (10 nm 두 께) 접착 층과 Au (50 nm 두께) 전극 층을 증착하 였다. IDE 패턴의 전극과 전극 사이의 간격은 30 µm 가 되도록 형성하였다. 이후 합성된 나노선을 10 ml 의 2 propanol에 넣고 1분간 초음파 교반하여 나노 선이 분산된 콜로이드 용액을 형성 하였다. 이렇게 만들어진 콜로이드 액을 마이크로 피펫을 사용하여 IDE 패턴이 형성된 기판에 한두 방울 떨어뜨린 후 건조하였다. 이후 나노선에 의하여 패턴과 패턴이 연결된 IDE 칩을 얻을 수 있었다. 이 칩의 가스 검 출 특성을 파악하기 위하여, 칩을 관상로 안에 넣 은 후, sourcemeter에 연결하였다. 이후 관상로를 300℃ 까지 가열하여 검출 특성을 파악하였다. 가 스 농도별 검출 특성을 파악하기 위하여 공기와 시 료 가스가 연결된 가스 공급 시스템을 관상로에 연 결하였고, 공급된 가스에 따른 저항의 변화를 측정 하기 위하여 sourcemeter(Keithley sourcemeter-2612A) 를 연결하였다. 또한 이러한 가스 공급의 제어와 저 항의 측정을 위하여 해당 시스템을 PC에 연결하였 다. 저항을 측정하기 위하여, 1 volt의 전압을 유지 하였고, 0.5 초마다 저항을 측정하였다. Pd 나노입 자 기능화된 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선 센서의 가스에 대한 반 응성은 R<sub>0</sub>/R<sub>1</sub>로 정의하였다. 여기에서 R<sub>0</sub>는 특정 농 도의 반응 가스가 주입될 때의 저항이고, Ra는 순 수한 공기가 주입될 때의 저항이다. 모든 가스는 각 각 200 sccm씩 주입되었으며, 관상로의 다른 한편 은 외부와 연결되어 로 내부의 압력은 상압으로 유 지되었다.

#### 3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 단순 합성된 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선 형상을 나타낸 주사 전자 현미경 사진이다. 이 사진에 의 하면, 합성된 나노선의 두께는 약 100-200 nm 정 도이며, 길이는 수 - 수십 μm임을 확인할 수 있었 다. 합성된 나노선의 표면 상태는 매우 매끈한 형 태임을 확인 가능하다. 한편, 그림 1(b)는 상기 나 노선에 Pd 나노입자를 코팅한 후의 주사 전자 현 미경 사진을 나타낸 것으로, 그림 1(a)의 단순 합성



Fig. 1. (a) SEM image of β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires (b) SEM image of Pd-functionalized β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. Inset is a magnified image of Pd-functionalized β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires.



Fig. 2. XRD Patterns of Pd-functionalized  $\beta\mbox{-Bi}_2\mbox{O}_3$  nanowires.

된 나노선에 비하여 표면에 울퉁불퉁한 형태로 입 자가 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 이것은 조 사된 자외선에 의해 PdCl<sub>2</sub> 용액에 담근 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나 노선 표면에 Pd 나노 입자가 응집되었기 때문이다. 그림 2는 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선의 XRD 패턴을 분석한 사진이다. 그림 1(a) 에서와 같이 합성된 나노선의 결정 방향을 확인할 수 있다. 이 분석을 위하여 X 선은 0.5°의 glancing angle로 주사하였다. 그 결과 합성된 나노선이 (200), (201), (220), (112), (122), (222) 등의 회절 피크를 나타냄을 확인 할 수 있었 다. 반면 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선 외에도, 표면에 코팅되어 있 는 Pd 나노입자의 회절 또한 확인이 가능하였다. 그러 나 나노선에 비하여 그 양이 매우 적기 때문에, 회절 패턴의 강도는 나노선에 비하여 매우 낮게 나타났다.

이 나노선으로 투과 전자 현미경 촬영을 수행하였 는데, 이를 통하여 합성된 나노선의 결정 구조와, 코 팅된 나노입자의 결정 구조를 파악하였다. 그림 3(a) 는 나노선의 TEM 저배율 확대 사진을 나타낸 사진 이다. 이 사진으로 합성된 나노선과 그에 코팅되어 있는 Pd 입자를 확인 하였으며, 이 입자의 크기가



Fig. 3. (a) Low magnification TEM image of  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. (b) High magnification TEM Image of  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. Inset is SAED Patterns of Pd-functionalized  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires.

약 5-30 nm의 범위를 갖고 있음을 알 수 있었다. 그림 3(b)는 나노선의 TEM 고배율 확대 사진을 나 타낸 것이다. 이 사진에서는 나노선과 나노입자의 격자 패턴을 확인할 수 있었는데, 이를 통하여 합 성된 물질의 결정 형태와 결정 방향을 확인할 수 있었다. 합성된 나노선은 단결정으로 형성되었으며, 이 나노선의 표면에 코팅된 나노입자의 경우, 결정 성을 나타내는 격자는 나타나 있으나, 단결정이 아 닌 다결정으로 합성되었음을 알 수 있었다. 이 사 진에 따르면 합성된 나노선의 인접하는 두 격자 면 간의 거리는 0.274 nm이며, 이 격자면의 지수는 (220)임을 나타낸다. 그림 3(b)의 상단에 삽입된 패 턴의 경우 나노선 [010] 축의 제한시야 전자 빔 회 절 분석법(SAED, Selected Area Electron Diffraction) 을 나타낸 사진이다. 이 사진에는 각각의 규칙적인 패턴과 환상으로 이루어진 점들이 중첩되어 있는 것이 나타나는데, 이 규칙적인 강한 패턴으로 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선이 단결정으로 합성되었음을 확인할 수 있었으며, 환상의 회절 패턴을 통하여 기능화 된 입 자들이 매우 다양한 방향으로 성장된 결정임을 확 인 가능하였다. 이는 나노입자가 다결정으로 이루 어 졌을 뿐만 아니라, 나노선 표면에 형성된 각 입 자의 결정 방향이 모두 다르기 때문인 것으로 보인다. 그림 4는 단순 합성된 나노선과 이를 바탕으로 Pd를 코팅한 나노선의 NO2 가스 검출 특성을 나타 낸 그래프이다. 이 실험을 위하여, 300℃의 온도를 유지하고 검출하고자 하는 특정한 농도의 NO2 가 스를 주입하였다. 가스의 농도는 50 ppb, 100 ppb, 500 ppb, 1 ppm, 2 ppm으로 공급하였으며, 주입된 가스의 농도는 합성 산소를 사용하여 제어하였다. 이 센서의 반응을 확인하기 위하여 5분 동안 NO2 가스를 주입하였고, 10분 동안 합성 공기를 주입하 여 회복을 하였다. 각각의 가스는 200 sccm의 주입 속도로 공급하였고, 공급된 가스는 체임버 끝의 배



Fig. 4. (a) Dynamic responses of the  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires NO<sub>2</sub> gas sensors. (b) Dynamic responses of the Pdfunctionalized  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires NO<sub>2</sub> gas sensors. (c) Responses of the  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires and Pdfunctionalized  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires gas sensors as a function of the NO<sub>2</sub> gas concentrations. (d) Response and recovery time of  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires sensor and Pd-functionalized  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires sensor as a function of NO<sub>2</sub> concentrations.

기관을 통하여 외부로 배출되도록 하여 압력이 일 정하게 유지되도록 하였다. 공급되는 가스는 특정 농도의 가스가 시편에 효율적으로 분사되도록, 1/4 인치 직경의 튜브를 통하여 시편 앞 0.5 cm 전면에 서 분사하도록 하였다. 실험이 진행되는 동안 IDE 칩은 sourcemeter와 연결하여 시간에 따른 저항의 변화를 측정하였다. 저항 값의 측정은 반응과 회복 의 90% 지점에서 측정하였다. 또한, 반응성은 R。/R。\* 100 (%) 로 계산하였다. 그림 4(a)는 단순 합성된 나노선의 농도에 따른 검출 특성을 나타낸 그래프이다. 공급된 가스의 농도가 50 ppb에서 2 ppm 으로 변화함에 따라서 나노선의 저항은 공 기 중에 있을 때 보다 각각 178%, 213%, 261%, 292%, 338% 증가함을 알 수 있었다. 그림 4(b)는 이 나노선에 Pd를 코팅한 후 측정한 가스 검출 센 서의 그래프이다. 이 그래프의 분석 결과, 그림 4(a) 와 같은 농도의 가스를 공급하면 저항의 변화는 각 각 196%, 232%, 322%, 395%, 535%로 나타났다. 따라서, 기능화한 금속의 유무에 따라 두 센서의 반 응성은 1.09배 에서 1.58배 까지 증가함을 알 수 있 었다. 그림 4(c)는 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선의 반응성을 바탕 으로 나타낸 농도에 따른 반응성 그래프이다. 이를 통하여 공급되는 가스의 농도 변화에 따른 센서의 저항이 비교적 선형적으로 증가하였음을 확인할 수 있다. 이 그래프에 나타난 각 농도별 반응성 값을 선형 함수 그래프로 나타내었다. 함수는 R = A[C]" +B 로 나타내었으며, 각각 R=저항값, A, B=상 수, n = 지수, 그리고 [C] = 반응 가스의 농도를 나 타낸다. 이 함수를 구한 결과 단순 합성된 나노선 의 경우 R = 0.074[C] + 202.70으로 계산되었고, Pd 기능화 된 나노선의 경우 R=0.17[C]+214.05로 계 산되었다. 두 종류의 센서의 기울기 값인 A를 비교 하면 단순 합성된 나노선에 비하여 Pd 입자가 기 능화 된 나노선의 경우 그 기울기가 2.30 배 더 큰 것을 알 수 있었다. 이는 NO2 가스의 농도 증가에 따라 반응하는 센서의 민감도가 단순 합성된 나노 선에 비하여 Pd를 기능화 한 나노선 센서가 그 만 큼 더 높다는 것을 나타낸다. 그림 4(d)는 그림 4(a), (b)를 바탕으로 확인한 센서의 반응과 회복 속도를 나타낸 그래프이다. 반응과 회복 모두 100초 내외 의 속도를 나타내었으나, Pd 나노입자를 코팅하였 을 때 회복 속도가 다소 빨라진 것을 확인하였다. 이는 Pd의 스필오버효과에 의한 회복 속도의 개선 이라 추정할 수 있다.

β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선이 NO<sub>2</sub> 가스를 검출하는 메커니즘 은 다음과 같은 과정을 거치게 된다<sup>31)</sup>.

$$NO_2(g) + e^- \rightleftharpoons NO_2^-(ads)$$
 (1)

$$NO_2(g) + e^- \rightleftharpoons NO(g) + O^-(ads)$$
 (2)

NO2 가스가 공급되면 위의 두 반응이 나노선의 표면에서 일어나게 된다. 그리고 각각의 반응에 의 해 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선의 표면에 존재하던 전자를 흡착 하여 나노선 표면에 전자의 이탈에 의한 공핍층을 형성시킨다. 이러한 전자의 이탈에 의한 공핍층이 형성되는 이유는 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선이 n-형의 반도체 성질을 갖기 때문이며, 나노선의 캐리어가 전자로 이루어지기 때문이다. 이 결과 발생된 표면 공핍층 으로 인하여 나노선의 저항은 증가하게 되며, 공급 되는 가스의 농도가 더욱 높아질수록 위의 반응이 더욱 활발하게 이루어져 공핍층의 두께는 더욱 증 가하게 된다. 따라서 농도가 증가함에 따라 나노선 의 저항 역시 증가하게 된다. 반면 NO2 가스의 공 급을 중단하고, 공기를 주입하게 되면, 나노선 표면 으로부터 전자를 흡착하던 가스 화학종들이 제거되 고 따라서 공핍층이 감소하게 된다. 이러한 이유로 나노선의 저항이 다시 원상태로 낮아지는 회복 반 응이 일어나게 된다.

한편, 이러한 나노선에 Pd를 기능화 하게 되면, 그 검출 반응이 훨씬 증대되게 된다. 그 이유로는 표면에 흡착된 Pd 입자가 촉매의 역할을 해서 나 노선 표면에서의 스필오버(spillover) 현상을 일으키 기 때문이다<sup>32)</sup>. 이 경우 Pd 입자가 코팅된 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선 표면에서는 NO<sub>2</sub> 가스가 흡착과 탈착이 매 우 민감하고 강하게 일어나게 된다. 따라서 같은 농 도의 가스가 공급되었을 때 더욱 많은 양의 NO<sub>2</sub> 가스가 나노선 표면에 흡착되게 되고 이로 인하여 더욱 민감한 반응성을 나타내게 되는 것이다.

### 4. 결 론

본 연구에서는 VLS법을 통하여 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노선을 합성하였다. 그리고 비교 목적으로 합성된 나노선에 PdCl<sub>2</sub> 용액과 UV조사 공정을 이용하여 Pd 나노입자 를 코팅하였다. 이렇게 준비된 재료를 바탕으로 NO<sub>2</sub> 가스센서를 제작하여 Pd 나노입자가 코팅된 경우 어 느 정도의 검출 특성의 향상이 나타났는지에 대한 연구를 수행하였다. 그 결과 기존의 단순 나노선 이 었을 때 보다 Pd 나노 입자가 코팅된 β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노 선인 경우 0.05-2ppm NO<sub>2</sub> 가스 농도범위에서 약 1.58 배의 반응성과 2.3배 정도의 민감도가 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 센서 표면에 코팅된 나노 입자의 촉매 작용으로 인하여 스필오버(Spillover) 효 과가 나타나기 때문으로 판단된다.

### References

- J. Guo, J. Zhang, M. Zhu, D. Ju, H. Xu, B. Cao, Sens. Actuators B 199 (2014) 339.
- S. K. Kim, K. D. Song, T. J. Kempa, R. W. Day, C.M. Lieber, H. G. Park, ACS Nano 8 (2014) 3707.
- F. Qian, H. Wang, Y. Ling, G. Wang, M.P. Thelen, Y. Li, Nano Lett. 14 (2014) 3688.
- D. Meng, T. Yamazaki, T. Kikuta, Sens. Actuators B 190 (2014) 838.
- N. D. Chinh, N. V. Toan, V. V. Quang, N. V. Duy, N.D. Hoa, N.V. Hieu, Sens. Actuators B 201 (2014) 7.
- E. N. Dattoli, A. V. Davydov, K. D. Benkstein, Nanoscale 4 (2012) 1760.
- L. Liao, Y. C. Lin, M. Bao, R. Cheng, J. Bai, Y. Liu, Y. Qu, K. L. Wang, Y. Huang, X. Duan, Nature 467 (2010) 305.
- M. M. Shulaker, G. Hills, N. Patil, H. Wei, H. Y. Chen, H.-S. P. Wong, S. Mitra, Nature 501 (2013) 526.
- 9. T. Kato, R. Hatakeyama, Nature Nanotechnol. 7 (2012) 651.
- 10. S. V. Aert, K. J. Batenburg, M. D. Rossell, R. Erni, G. V. Tendeloo, Nature, 470 (2011) 374.
- J. Tang, Z. Huo, S. Brittman, H. Gao, P. Yang, Nature Nanotechnol. 6 (2011) 568.
- G. Y. Chai, O. Lupan, E. V. Rusu, G. I. Stratan, V. V. Ursaki, V. Sontea, H. Khallai, L. Chow, Sens. Actuators A 176 (2012) 64.
- N. Singh, R. K. Gupta, P. S. Lee, ACS Appl. Mater. Interfaces 3 (2011) 2246.
- M. W. G. Hoffmann, J. D. Prades, L. Mayrhofer, F. H. Ramires, T. T. Jarvi, M. Moseler, A. Waag, H. Shen, Adv. Func. Mater. 24 (2014) 595.
- 15. I. S. Hwang, J. K. Choi, H. S. Woo, S. J. Kim, S. Y. Jung, T. Y. Seong, I. D. Kim, J. H. Lee,

ACS Appl. Mater. Interfaces 3 (2011) 3140.

- S. K. Blower, C. Greaves, Acta Cryst. C44 (1988) 587.
- 17. L. Li, Y. W. Yang, G. H. Li, L. D. Zhang, Small 2 (2006) 548.
- X. Xia, J. Tu, Y. Zhang, X. Wang, C. Gu, X.B. Zhao, H.J. Fan, ACS Nano 6 (2012) 5531.
- M. Muruganandham, R. Amutha, G. J. Lee, S. H. Hsieh, J. J. Wu, M. Sillanpaa, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 12906.
- 20. L. Liao, H. X. Mai, Q. Yuan, H. B. Lu, J. C. Li, C. Liu, C. H. Yan, Z. X. Shen, T. Yu, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 9061.
- 21. Q. Wan, T. H. Wang, Chem. Commun. 1 (2005) 3841.
- A. Kolmakov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, M. Moskovits, Nano Lett. 5 (2005) 667.
- 23. S. Park, S An, H. Ko, C. Jin, C. Lee, Bull. Korean Chem. Soc. 33 (2012) 3368.
- 24. L. Wu, J. Xia, J. Wu, Q. Li, Ionics 21 (2015) 3239.
- 25. S. Park, S. An, H. Ko, C. Lee, J. Nanosci. Nanotechnol. 15 (2015) 1605.
- C. Bedoya, G. G. Condorelli, G. Anatasi, A. Baeri, F. Scerra, I.L. Fragala, J.G. Lisoni, D. Wouters, Chem. Mater. 16 (2004) 3176.
- 27. S. Park, S. An, H. Ko, C. Lee, J. Nanosci. Nanotechnol. 14 (2014) 1.
- M. Ge, Y. Li, L. Liu, Z. Zhou, W. Chen, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 5220.
- L. Armelao, P. Colombo, M. Fabrizio, J. Sol-Gel Sci. Technol. 13 (1998) 213.
- G. Shen, P. Chen, K. Ryu, C. Zhou, J. Mater. Chem. 19 (2009) 828.
- X. Gou, R. Li, G. Wang, Z. Chen, D. Wexler, Nanotechnol. 20 (2009) 495501.
- R. K. Joshi, Q. Ju, F. Alvi, N. Joshi, A. Kumar, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 16199.