

## 금속 산화물 가스 센서의 광 활성화 센싱 메커니즘

엄완식<sup>1</sup> · 신기윤<sup>1</sup> · 유동재<sup>1</sup> · 강석우<sup>1</sup> · 김은비<sup>1</sup> · 김현우<sup>1,2,+</sup>

### Light-activated mechanism for metal oxide gas sensors

Wansik Oum<sup>1</sup>, Ka Yoon Shin<sup>1</sup>, Dong Jae Yu<sup>1</sup>, Sukwoo Kang<sup>1</sup>, Eun Bi Kim<sup>1</sup>, and Hyoun Woo Kim<sup>1,2,+</sup>

#### Abstract

Light-activated metal oxide gas sensors have been investigated in recent decades. Light illumination enhances the sensing attributes, including the operational temperature, sensitivity, and selectivity. Unfortunately, high operating temperature is a major problem for gas sensors because of the huge energy consumption. Therefore, the importance of light-activated room-temperature sensing has increased. This paper reviews recent light-activated sensors and their sensing mechanisms with a specific focus on metal oxide gas sensors. Studies use the outstanding ZnO and SnO<sub>2</sub> sensors to research photoactivation when illuminated by various sources such as ultraviolet (UV), halogen lamp, or monochromatic light. Photon induction generates electron-hole pairs that increase the number of adsorption sites of gas molecules and ions improving the sensor's sensing properties.

**Keywords :** Gas sensors, Metal oxide semiconductors, ZnO, SnO<sub>2</sub>, Light activation, Adsorption.

#### 1. 서 론

운송, 산업 활동 등의 이유로 인한 대기 오염은 폐암, 천식, 알레르기, 심장 마비, 뇌졸중 및 다양한 호흡 문제의 발병을 유발시킬 수 있다 [1,2]. 주변 환경의 가스에 의한 오염을 감지하고 모니터링할 수 있는 가스센서의 중요성이 증가하고 있고 금속 산화물 반도체를 감지 재료로 사용하는 저항식 가스센서가 저렴한 가격, 우수한 감응도와 선택성, 빠른 반응속도, 작은 사이즈 등의 장점을 가져 관심을 받고 있다 [3].

저항식 가스센서는 열에 의해 유도된 전자와 정공의 반응에 기반한다. 산소 분자가 금속 산화물 표면에 흡착되면 전도대에서 전자가 추출되어 전자 결핍 영역 (Electron Deletion Layer) 이 형성되고 타겟 가스와의 반응에 의해 전하 캐리어의 농도가 변화하면서 전자 결핍 영역의 두께가 변화한다 [4,5]. 다만 높은

온도의 작용 온도를 가지는 필요성은 가연성 가스 감지에 대한 센서 적용의 한계, 빈번한 유지 보수의 요구, 추가적인 에너지 소비의 단점을 가진다.

지난 10년동안 UV기반 가스 감지 기술은 감응도 향상과 더불어 상온 가스 센싱에서의 유망한 역할로써 크게 발전해 왔고 많은 연구가 이루어졌다 [6-10]. Saura는 상온 가스 센싱에 필요한 전자, 정공 쌍을 생성하기 위해 UV조사를 제안하였고 [11] 광 여기(photo-excitation)으로 전하 캐리어의 밀도를 증가시키고 전자 공핍층의 두께를 감소시켰다. Han *et al.*의 연구에서는 팔라듐과 백금이 도핑된 TiO<sub>2</sub>를 사용하여 UV-LED가 표면의 수소 산화를 촉진시키고 실온 가스 감지 특성 및 self-cleaning 효과를 향상시킴을 보여주었다 [12].

본 논문에서는 UV에 의해 광 활성화된 저항식 가스센서의 전반적인 이해와 개발 및 센싱 거동을 설명하고자 한다. 본 논문은 대표적인 n-type 반도체인 ZnO, SnO<sub>2</sub>에 광 활성화 연구를 통해 상온 가스 센서의 가능성에 대해 보여준다.

#### 2. UV 조사로 인한 광 활성화 메커니즘

UV가 조사될 시 광자와 금속 산화물 표면의 상호 작용에 의해 생성된 전자와 정공이 가스 센싱 감도에 영향을 끼친다. Fig. 1은 UV가 가스센서의 표면에 인가되었을 때 표면에서의 상호 작용을 나타낸다. 낮은 온도에서 공기는 분자 형태로 금속 산화물 표면에 흡착이 되고 높은 온도에서는 Fig. 1(a)와 같이 금속

<sup>1</sup> 한양대학교 신소재공학과 (Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University)

222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Republic of Korea

<sup>2</sup> 한양대학교 산업과학연구소 (The Research Institute of Industrial Science, Hanyang University)

222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Republic of Korea

<sup>+</sup>Corresponding author: hyounwoo@hanyang.ac.kr

(Received: Oct. 18, 2021, Revised : Oct. 26, 2021, Accepted : Oct. 27, 2021)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

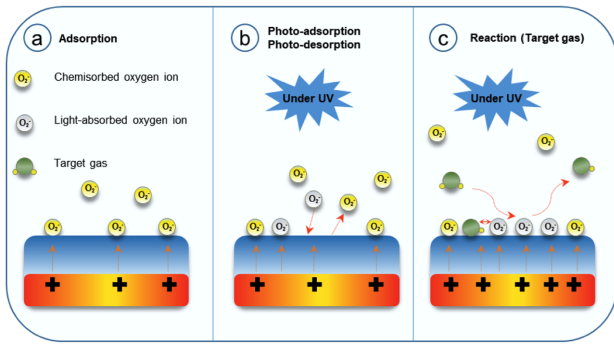


Fig. 1. Light-activated gas sensing mechanism under UV illumination.

산화물의 전도대로부터 전자를 받아들여  $O^2-$  또는  $O^-$ 의 이온 형태로 표면에 흡착된다 [13]. 하지만 어두운 조건에서는 표면의 적은 비율만이  $O_2$ 와 상호작용을 하기 때문에 전도도의 변화에 대한 영향이 줄어든다. 전자를 여기시키기에 충분한 에너지의 광자가 조사될 시 전도대에 전하 캐리어의 수를 증가시켜서 표면에 더 많은 활성 영역을 제공한다 (Fig. 1(b)). 따라서 더 많은 전자를 제공하여 표면에 더 많은 가스의 흡착을 가능하게 한다. 일반적으로 타겟 가스는 여기된 전자 및 정공과 산소 이온과 반응하고 이는 전도도의 변화를 유발시킨다 (Fig. 1(c)).

### 3. 광 활성 금속 산화물 반도체 가스센서

#### 3.1 ZnO 광활성 센서

ZnO는 3.36 eV의 넓은 밴드 갭을 가진 n형 반도체이다 [14]. 또한 전도 전자의 이동도가 크고 열적, 전기화학적으로 안정하며 대기압에서의 뛰어난 반응성을 가져 산화, 환원가스의 센서로의 응용 연구가 계속되고 있다 [15-17].

Fan은 실온에서 UV 광을 조사한 ZnO센서와 조사하지 않은 ZnO센서를 대상으로  $H_2$  가스 감응 테스트를 실시하였다 [18]. 광자가 인가되지 않은 어두운 지역에서는 특별한 감지 거동을 보이지 않았지만, 광이 조사되었을 때는  $H_2$  가스에 대한 향상된 감도를 보였다. 향상된 센싱 감도는 광자의 인가로 형성된 산소 이온에 기인된다.  $O_2$  분자는 ZnO의 표면에 흡착되면서 ZnO로부터 전자를 가져와 산소 이온( $O^{2-}$ ) 형태로 흡착이 된다:  $O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ . UV가 조사되면, 전자, 정공 쌍이 형성되고 정공이 산소 이온과 결합하여  $O_2$  분자의 형태로 ZnO의 표면에서 탈착된다:  $2h^+ + O^{2-} \rightarrow O_2$ . 동시에 다른  $O_2$  분자가 UV에 의해 형성된 전자( $e^-(h\nu)$ )와 결합하여 산소 이온 ( $O^{2-}(h\nu)$ )을 형성한다:  $O_2 + 2e^-(h\nu) \rightarrow O^{2-}(h\nu)$ .  $O^{2-}(h\nu)$  이온은 반응성이 높고 ZnO의 표면에 상대적으로 느슨하게 흡착되어 있기 때문에,  $H_2$ 가스와 ZnO의 표면과 접촉 시  $H_2$ 가스에 전자를 공급하고 환원시킨다:  $2H_2 + O^{2-}(h\nu)$

$\rightarrow 2H_2O + 2e^-$ . 따라서 전하 캐리어의 농도가 증가하여 ZnO의 저항은 낮아지게 된다.  $H_2$ 가스 감지 후 센서가 공기에 의해 회복될 때, 산소 분자는 흡착되면서  $e^-(h\nu)$ 와 결합하고 저항은 다시 증가한다.

#### 3.2 SnO<sub>2</sub> 광 활성화 센서

SnO<sub>2</sub>는 ZnO과 마찬가지로 ~3.6eV의 넓은 밴드 갭을 가지며 뛰어난 안정성을 가지며 가스센싱 소자로 널리 사용되는 물질이다 [19,20]. 광자의 인가로 인해 높은 작동 온도를 가진 SnO<sub>2</sub> 센서 실온 센싱을 가능하게 하고 반응 속도를 증가시키고 가스 선택성을 증가시키는 연구가 보고되었다.

Jeong의 연구에서는 SnO<sub>2</sub> 센서에 UV-LED를 인가하여 실온에서의 오존( $O_3$ ) 센싱의 가능성을 보였다[21]. Ao의 연구는 할로겐 램프 조사로 SnO<sub>2</sub>센서의  $H_2$  가스 감응도를 향상시키고 반응 속도를 증가시켰다 [22]. Faglia는 SnO<sub>2</sub>센서에 단색광을 조사하면 가스 선택성이 향상됨을 발견하였다 [23]. 센싱 메커니즘은 ZnO의 경우와 같이 광자의 인가에 의해 여기된 전자와 정공 쌍으로 인한 산소 이온의 흡·탈착 과정에 의해 이루어졌다.

### 3. 결 론

광 활성화 가스 센서는 기존의 금속 산화물 반도체의 높은 전력 소모와 잦은 유지 보수 등의 문제를 가지는 고온 센싱의 유망한 대안으로 보여져 왔다. 본 논문에서는 저항식 금속 산화물 반도체 가스 센서의 원리와 메커니즘을 설명하고 광 활성화로 인한 산소 이온의 흡·탈착 과정과 이에 따른 메커니즘을 설명하였다. 광 조사로 인해 센서 작동 온도의 감소와 더불어 감도 향상과 반응 속도의 증가 및 가스 선택성 증가의 결과를 가진 연구가 있으며 금속 산화물 가스 센서에 광 활성화를 이용하여 가스 센서 발전의 새 창을 열 수 있을 것이다.

### 감사의 글

이 논문은 산업통상자원부 제조·공정·물류 산업지능화 산업기술거점센터 (20013726) 연구비 지원으로 수행되었다.

### REFERENCES

- [1] M. Kampa and E. Castanas, "Human health effects of air pollution", *Environ. Pollut.*, Vol. 151, No. 2, pp. 362-367, 2008.
- [2] K. Katsouyanni, "Ambient air pollution and health", *Br. Med. Bull.*, Vol. 68, No. 1, pp. 143-156, 2003.
- [3] G. Neri, "First fifty years of chemoresistive gas sensors",

- Chemosensors*, Vol. 3, No. 1, pp. 1-20, 2015.
- [4] J. H. Kim, A. Mirzaei, H. W. Kim, and S. S. Kim, "Improving the hydrogen sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanowire-based conductometric sensors by Pd-decoration", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 285, No. 15, pp. 358-367, 2019.
- [5] A. Mirzaei, J. H. Kim, H. W. Kim, and S. S. Kim, "How shell thickness can affect the gas sensing properties of nanostructured materials: Survey of literature", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 258, No. 1, pp. 270-294.
- [6] S. Mishra, C. Ghanshyam, N. Ram, R. P. Bajpai, and R. K. Bedi, "Detection mechanism of metal oxide gas sensor under UV radiation", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 97, pp. 387-390, 2004.
- [7] K. Anothainart, M. Burgmair, Karthigeyan, M. Zimmer, and I. Eisele, "Light enhanced NO<sub>2</sub> gas sensing with tin oxide at room temperature: conductance and work function measurements", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 93, pp. 580-584, 2003.
- [8] D. Ito and M. Ichimura, "Room-temperature hydrogen sensing properties of SnO<sub>2</sub> thin films fabricated by the photochemical deposition and doping methods", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 45, No. 9A, pp. 7094-7096, 2006.
- [9] V. M. Arakelyan, K. S. Martirosyan, V. E. Galstyan, G. E. Shahnazaryan, and V. M. Aroutiounian, "Room temperature gas sensor based on porous silicon/metal oxide structure", *Phys. Status Solidi*, Vol. 4, No. 6, pp. 2059-2062, 2007.
- [10] C. Ge, C. Xie, M. Hu, Y. Gui, Z. Bai, and D. Zeng, "Structural characteristics and UV-light enhanced gas sensitivity of La-doped ZnO nanoparticles", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 141, No. 1-2, pp. 43-48, 2007.
- [11] J. Saura, "Gas-sensing properties of SnO<sub>2</sub> pyrolytic films subjected to ultraviolet radiation", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 17, No. 3, pp. 211-214, 1994.
- [12] C. H. Han, D. W. Hong, S. D. Han, J. Gwak, and K. C. Singh, "Catalytic combustion type hydrogen gas sensor using TiO<sub>2</sub> and UV-LED", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 125, No. 1, pp. 224-228, 2007.
- [13] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, and M. Nagatani, "A new detector for gaseous components using semiconductive thin films", *Anal. Chem.*, Vol. 34, No. 11, pp. 1502-1503, 1962.
- [14] K. Pradeev raj, K. Sadaiyandi, A. Kennedy, S. Sagadevan, Z. Z. Chowdhury, M. R. B. Johan, F. A. Aziz, R. F. Rafique, R. T. Selvi, and R. Rathina bala, "Influence of Mg doping on ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic evaluation and antibacterial analysis", *Nanoscale Res. Lett.*, Vol. 13, No. 229, 2018.
- [15] S. J. Chang, T. J. Hsueh, I. C. Chen, and B. R. Huang, "Highly sensitive ZnO nanowire CO sensors with the adsorption of Au nanoparticles", *Nanotechnology*, Vol. 19, pp. 175502-175507, 2008.
- [16] C. Y. Liu, C. F. Chen, and J. P. Leu, "Fabrication and CO sensing properties of mesostructured ZnO gas sensors", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 156, No. 1, pp. J16-J19, 2009.
- [17] T. J. Hsueh, Y. W. Chen, S. J. Chang, S. F. Wang, C. L. Hsu, Y. R. Lin, T. S. Lin, and I. C. Chen, "ZnO nanowire-based CO sensors prepared at various temperatures", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, No. 12, pp. J393-J396, 2007.
- [18] S. W. Fan, A. K. Srivastava, and V. P. Dravid, "UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, pp. 142106(1)-142106(3), 2009.
- [19] B. Babu, R. Koutavarapu, J. Shim, and K. Yoo, "SnO<sub>2</sub> quantum dots decorated NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoplates: 0D/2D heterojunction for enhanced visible-light-driven photocatalysis", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Vol. 107, No. 1, pp. 104834.
- [20] M. S. Choi, H. G. Na, J. H. Bang, A. Mirzaei, S. Han, H. Y. Lee, S. S. Kim, H. W. Kim, and C. Jin, "SnO<sub>2</sub> nanowires decorated by insulating amorphous carbon layers for improved room-temperature NO<sub>2</sub> sensing", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 326, pp. 128801(1)-128801(11), 2021.
- [21] C. C. Jeng, P. J. H. Chong, C. C. Chiu, G. J. Jiang, H. J. Lin, R. J. Wu, and C. H. Wu, "A dynamic equilibrium method for the SnO<sub>2</sub>-based ozone sensors using UV-LED continuous irradiation", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 195, pp. 702-706, 2014.
- [22] D. Ao, and M. Ichimura, "UV irradiation effects on hydrogen sensors based on SnO<sub>2</sub> thin films fabricated by the photochemical deposition", *Solid-State Electron.*, Vol. 69, pp. 1-3, 2012.
- [23] G. Faglia, C. Baratto, E. Comini, and G. Sberveglieri, "A selective semiconductor gas sensor based on surface photovoltage", *Proc. SPIE 4936, Nano- and Microtechnology: Materials, Processes, Packaging, and Systems*, pp. 186-193, Melbourne, Australia, 2002.