

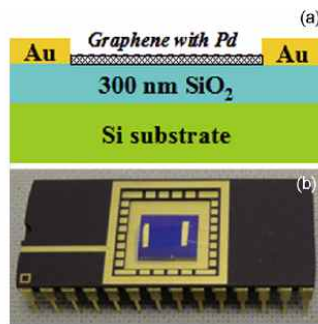
Graphene의 최신 연구동향 5

Gas Sensors Based on Graphene

그래핀은 매우 큰 표면적을 갖는 이차원 구조이기 때문에 가스 센서로 사용될 수 있는 잠재성이 높다[1]. 그래핀에 의한 가스 분자 식별 매커니즘은 다음과 같다. 그래핀 표면에 가스 분자들이 흡착, 탈착(전자 주게 또는 받게로 행동)할 때 그래핀에 전도도의 변화가 유발되어 특정 가스 분자를 검출할 수 있다[2]. 다양한 가스 분자들(수소, 이산화탄소, 암모니아, 산화질소 등)을 인식할 수 있는 고감도의 그래핀 응용 센서들이 보고되었다. 이러한 고감도는 그래핀이 전기적으로 매우 낮은 노이즈 물질이기 때문이다.

1. Hydrogen Sensing[3]

대기 중에서 CVD(chemical vapor deposition) 방법에 의하여 구리 호일에 합성된 대면적의 그래핀을 이용하여 수소 가스를 검출한 결과를 살펴보자. 아래 그림의 a는 그래핀에 Pd이 증착된 수소 가스 센서의 대략적인 그림이다. Si wafer 위에 300 nm의 두께로 산화층을 올린 다음 4 mm × 3 mm 그래핀을 전사시킨 후에 전자빔을 이용하여 Pd을 1 nm 코팅하였다. 그런 다음에 shadow mask와 전자빔을 이용하여 Ti/Au (5 nm/100 nm) 필름이 증착되었다. 그런 다음 wire bonding에 의하여 제작된 가스 센서 칩의 사진이 그림 b이다.

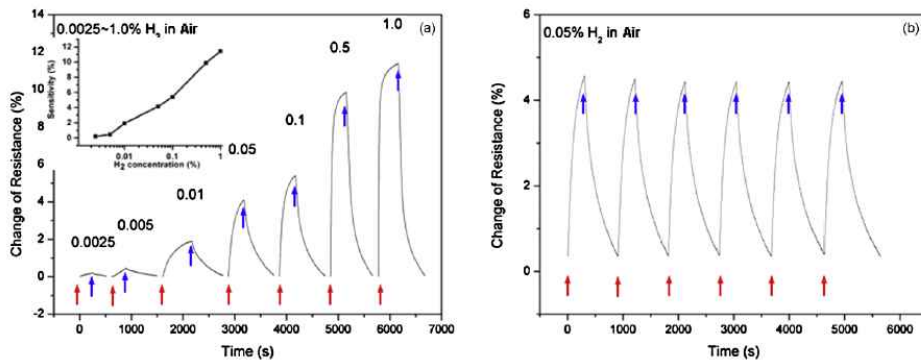


다음 그림은 제작된 센서 칩을 이용하여 수소 농도를 변화시켜가면서 저항의 변화를 측정된 결과이다. 센서의 선택도는 다음과 같이 정의된다.

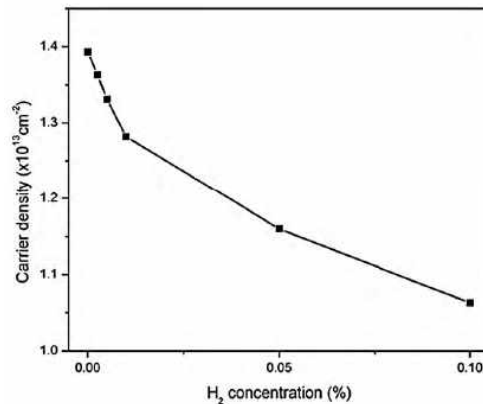
$$\text{Sensitivity} = (R_{\text{peak}} - R_0) / R_0 \times 100\%$$

여기서 R_{peak} 는 수소 가스가 존재할 때 가장 높은 저항 값을 나타내고 R_0 은 공기 중에서의 저항 값을 나타낸다. 그림에서 빨간색 화살표는 주어진 농도의 수소 가스를 흘릴 때 (즉, on 상태)를 나타내고 파란색 화살표는 공기만을 주입함으로써 수소 가

스를 흘리지 않을 때 (즉, off 상태)를 나타내고 있다. 그림 (a)는 수소 농도가 증가함에 따라 저항 값의 변화가 커짐을 알 수 있다. 이 때 각 농도에서의 최고 저항 값을 이용하여 위에 주어진 선택도 식에 따라 나타낸 그래프가 작은 그림이다. 수소 1% 농도에서의 선택도는 10% 이상임을 알 수 있다. 그림 (b)는 0.05% 농도의 수소를 이용하여 on/off 상태를 6회 실행한 결과를 보여준다. off 상태, 즉 수소를 끊기 시작한 상태로부터 시간이 흐르면 Pd에 부착되어 있던 수소가 탈착하여 공기와 함께 흘러감에 따라서 다시 on 상태(저항 값의 변화가 없어진 상태)로 전환된다. 6회 동안 거의 동일한 경향의 데이터를 얻을 수 있었다.

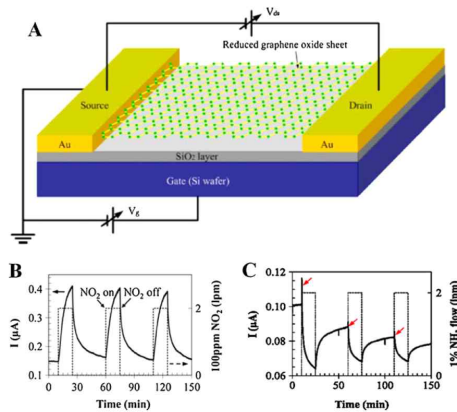


이러한 센싱 매커니즘은 수소화팔라듐(PdH_x)에 의해 유도된 그래핀의 carrier 밀도의 변화 때문이다. 그래핀 위에 증착된 Pd nanoparticle은 수소 가스에 노출되었을 때에 Pd 원자들이 PdH_x로 바뀌게 된다. 그래핀에 존재하는 PdH_x은 전기적으로 쌍극자 구조를 가지게 되어 수소 쪽이 부분적으로 양전하를 띠게 된다. 이런 현상은 계속해서 탄소와 Pd 사이의 계면에 전자들이 쌓이게 결과를 초래한다. 이렇게 쌓인 전자들은 그래핀에 있는 홀(hole)들을 중성화시킴으로써 p-type carrier 밀도를 감소시킨다. 아래 그림은 공기 중의 수소 농도가 증가함에 따라서 p-type carrier 밀도가 감소하는 것을 보여준다. 이렇게 낮아진 carrier 밀도가 수소 농도가 증가함에 따라 저항 값이 증가한 원인이다.



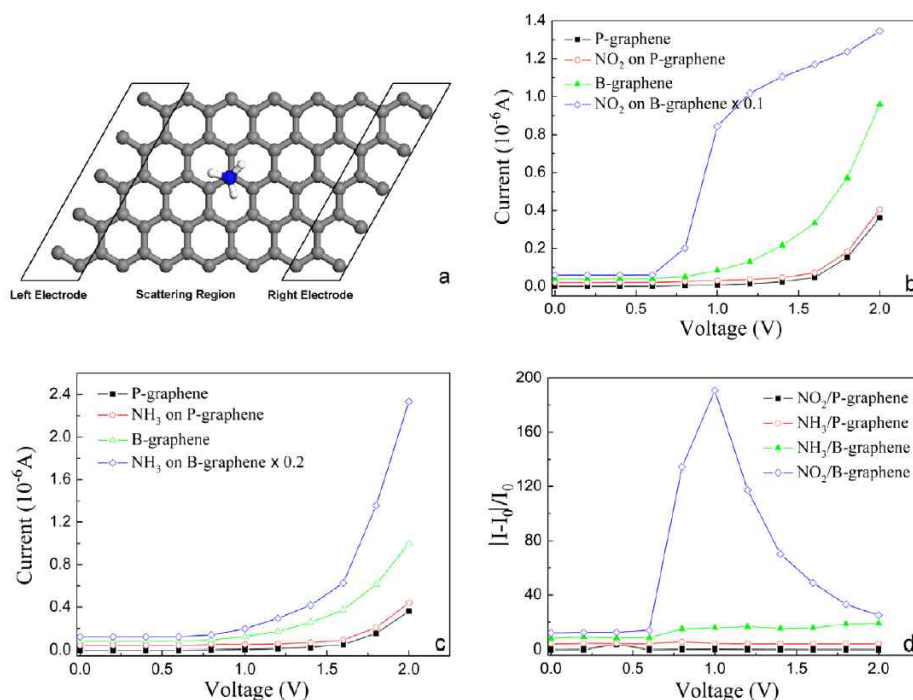
2. NO₂, NH₃ Sensing[4-6]

그래핀은 매우 큰 표면적/부피 값을 가지기 때문에 가스 검출 후보로서 매력적이다. 이러한 센서는 크기를 줄일 수 있고 소비저력도 감소시킬 수 있는 장점을 가지고 있다[4]. 다음 A 그림은 낮은 온도에서 열처리하여 환원시킨 산화그래핀(reduced graphene oxide; rGO)으로 제작한 센서의 개략도이다[5]. 금 전극 사이에 친수성의 산화 그래핀을 균일하게 증착 시킨 후에 열처리를 하여 산화시켰다. 맨 아래층의 Si 기판이 back electrode로 사용되었다. 이렇게 제작된 field effect transistor (FET) 장치는 대기중에서 p-type 반도체 특성을 나타낸다. 그림 B는 이산화질소(NO₂)를 검출한 결과이다. 상온, 대기압에서 진행한 결과로 NO₂ 100 ppm를 반복적으로 흘렸을 때 흐르는 전류의 크기가 재현성이 있음을 확인할 수 있다. 전류가 증가하는 원인은 다음과 같다. 강한 산화제인 이산화질소가 rGO 표면에 흡착함으로써 전자가 rGO로부터 흡착된 이산화질소로 흐르게 된다. 이러한 전자의 흐름은 rGO에 증가된 홀(hole) 농도와 증가된 전기전도도를 유발하게 되어 센서로 작동한다. 그림 C는 1% 암모니아(NH₃)를 검출한 결과를 보여준다. 전자 주게인 암모니아는 rGO에 흡착함에 따라서 rGO의 hole의 농도가 감소함으로써 전기전도도가 감소하게 된다. 그러나 암모니아는 이산화질소의 경우와는 달리 전류 값이 초기 상태로 완벽하게 복원되지 않는 데 자세한 연구는 조금 더 필요한 상태이다.



그래핀에 dopant를 도입하여 가스를 검출하는 것이 순수한 그래핀을 이용하여 가스를 검출하는 것보다 성능이 우수하다는 것이 보고되었다[6]. 다음 a 그림은 작은 가스 분자들을 검출할 수 있는 그래핀 센서의 개략도를 보여주고 있다. 양쪽 전극 사이에 분자들이 흡착됨으로써 전기적 특성이 변화하게 된다. 그림 b, c는 각각 P-graphene과 B-graphene(pristine-graphene과 boron-doped graphene)를 이용하여 이산화질소와 암모니아를 검출한 결과들이다. P-그래핀은 명확한 비선형 I-V 특성

을 보여준다. B-그래핀은 P-그래핀보다 약 3배 정도 더 전도도가 좋는데 이는 boron doping으로 인하여 hope-type carrier들이 증가되었기 때문이다. P-그래핀에 이산화질소를 흘렸을 경우에는 전류가 거의 변화하지 않았다. 하지만 B-그래핀에 흘린 경우에는 매우 큰 전류 증가를 확인할 수 있다. 이러한 결과는 B-그래핀이 매우 증가된 선택도를 가짐을 보여준다. 그림 c에서는 암모니아 검출에 대한 결과로써 B-그래핀이 더 선택성을 가짐을 알 수 있다. 그림 d는 걸어준 전압들 중에서 어떤 전압에서 가장 큰 선택도를 얻을 수 있는지를 보여준다. B-그래핀을 이용하여 1.0 V에서 이산화질소 검출 시 P-그래핀보다 약 100배의 선택도 증가를 확인할 수 있고 암모니아의 경우는 이산화질소보다는 성능이 떨어지지만 그래도 약 10배 가까운 선택도 증가를 보여준다.



이 연구는 적당한 dopant or defect을 그래핀에 도입하는 것이 가스 분자 검출을 위한 센서의 선택도를 증가시킴에 있어서 매우 중요한 하나의 인자임을 보여주는 것이다.

References

- [1] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katselson, and K. S. Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nature Materials*, 6, 652, 2007.

- [2] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A. K. Mishra, N. H. Kim, and J. H. Lee, "Recent advances in graphene-based biosensors," *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 4637, 2009.
- [3] W. Wu, Z. Liub, L. A. Jauregui, Q. Yu, R. Pillai, H. Cao, J. Bao, Y. P. Chen, and S.-S. Pei, "Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing," *Sensors and Actuators B*, 150, 296, 2010.
- [4] T. Gan and S. Hu, "Electrochemical sensors based on graphene materials," *Microchim Acta*, 175, 1, 2011.
- [5] G. Lu, L. E. Ocola, and J. Chen, "Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors," *Nanotechnology*, 20, 445502, 2009.
- [6] Y. H. Zhang, Y. B. Chen, K. G. Zhou, C. H. Liu, J. Zeng, H. L. Zhang, and Y. Peng, "Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study," *Nanotechnology*, 20, 185504, 2009.