

이온빔 보조 증착법을 이용하여 제작된 SnO₂에 초박막 Pd가 첨가된 박막형 가스센서의 메탄가스 감지특성

조 정 · 조준식 · 윤기현* · 김현주** · 최원국 · 정형진 · 고석근

한국과학기술연구원, 박막기술연구센터

*연세대학교 세라믹공학과

**충주산업대학교 교양과학부

(1998년 3월 14일 접수)

The Sensitivity of Ultra Thin Pd-doped SnO₂ Gas Sensor Fabricated by Ion-Assisted Deposition for Methane Gas

Jung Cho, Jun-Sik Cho, Ki Hyun Yoon*, Hyunjoo Kim Lee**,
Won-Kook Choi, Hyung-Jin Jung and Seok-Keun Koh

Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST)

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Division of General Education, Chung Ju National University, Chung-Buk 380-702, Korea

(Received March 14, 1998)

요 약

이온빔 보조증착법을 이용하여 SnO₂ 박막을 증착한 후 이온빔 스퍼터링 법으로 금속 촉매인 Pd를 약 30 Å 정도로 다음 두 가지 다른 조건에서 증착하였다. 첫 번째는 Pd 증착시 진공에서 300°C로 기판을 가열한 후 증착하여 1시간 정도 열처리하였고 두 번째는 상온에서 증착한 후 공기 중에서 300°C로 1시간 열처리를 하였다. 진공에서 증착된 초박막 Pd의 메탄가스에 대한 감응성이 공기 중에서 열처리한 시편보다 4~5배 정도 높게 나타났다. 이는 XPS 분석으로부터 진공에서 열처리한 시편의 경우는 Pd와 PdO가 공존함을 알 수 있었다. 촉매가 PdO의 산화물 형태로 혼재되어 있는 공기중 열처리 센서보다 진공중에서 증착한 시편의 가스 감응성이 향상된 이유는 금속 Pd의 d 궤도 전자들이 흡착된 가스의 anti-bonding level로 전하를 이동하여 이것이 spill-over 효과와 동반하여 분해 및 수소 분리 반응을 용이하게 하였기 때문으로 여겨진다.

ABSTRACT

SnO₂ thin films were fabricated by reactive ion-assisted deposition (R-IAD) and metallic Pd layer with 30 Å in thickness as a catalyst was sub-surface diffused on SnO₂ thin film in two different ways by ion beam sputtering; the first it was *in-situ* deposited on pre-heated substrate at 300°C with cooling down for 1 hr and the second it was annealed at 300°C in the air atmosphere for 1 hr. The sensor with surface adsorbed Pd layer in vacuum showed 4~5 times higher sensitivity to CH₄ than that of the sensor annealed in the air. From the XPS analyses, sub-surface diffused Pd in vacuum existed in metallic Pd⁰, but the mixed phases of Pd and PdO were found in Pd layer annealed in the air. Therefore, the enhancement of the sensitivity of the *in-situ* Pd-doped sensor in vacuum is assumed to be resulted from the fact that the d orbitals of metallic Pd transfer electronic charge into anti-bonding levels of the adsorbate, facilitating dissociation or dehydrogenation with subsequent spill-over.

Key words : SnO₂ thin film, Reactive ion-assisted deposition, Ultra-thin Pd layer, Ion beam sputtering, Spill-over

1. 서 론

최근 산업체나 가정에서의 가연성 LNG가스를 난방 및 주방에서 그 사용이 급속히 늘어감에 따라 이들 가스

의 발생을 초기에 감지하여 각종 사고에 신속하게 대응할 필요성을 느끼게 되었다. 이러한 가스에 대한 감지특성이 뛰어난 물질 중에서 주석 산화물이 대표적인 것으로 알려져 있으며 H₂, CH₄, 그리고 C₂H₆ 등 가연성 가스

의 감지 특성이 뛰어난 물질로 알려져 있다.¹⁻³⁾ 이러한 가스센서의 가스검출 원리는 센서물질 표면에 가연성 가스 등이 접촉을 하게 되면 주위의 기체들과 주석 산화물 표면간에 산화환원 반응에 의해 감지막의 저항이 변하게 된다. 이와 같은 원리를 이용하여 가스센서로서 현재 벌크형이나 후막형 소자가 상용화되었거나 개발 중에 있다. 그 중 박막형 반도체 가스센서는 현재 각광받고 있는 소자의 한 형태로 가스의 흡착 및 탈착에 따른 반도체 표면의 전기저항 변화를 감지해 내는 방식으로 장치가 비교적 간단하며, 가격이 저렴하고, 가스 농도의 변화에 따른 응답속도가 빠르며, 낮은 온도에서의 가스 감응도가 높다는 등의 특징이 있다.⁴⁻⁵⁾

SnO_2 박막 표면에 소량의 귀금속, 예를 들어 Pt, Pd 및 Ag 등을 첨가함으로써 가스감응 특성이 증진될 수 있다고 보고되어지고 있으며,⁶⁾ 이러한 촉매를 일본의 Yamazoe⁷⁾와 독일의 Gopel⁸⁾ 등이 제안한 센서의 전자적인 기능(electronic sensitization)과 화학적 촉매 기능(spill-over effect) 등을 통하여 센서의 감도를 증진시키는데 이러한 촉매의 첨가로 인하여 최고감도를 보이는 작동온도(T_M)를 낮추며, 반응속도를 증진시켜 전자의 이동을 용이하게 하는 효과가 있다.

본 연구에서는 비화학 양론적 조성 조절이 가능한 이온보조 증착법을 이용하여 SnO_2 박막을 증착하였다. 이온보조 증착법은 저온에서 박막 성장이 가능하고, 표면의 미세구조의 조절이 용이하며, 결정성, 화학적 조성 등의 조절이 가능하고, 기판상에서 핵형성이 빠른 등의 장점을 갖고 있다. 이온보조 증착에서 에너지를 갖는 입자의 충돌에 의해 결정의 크기나 방향성, 결합 밀도, 전기 광학적 물성, 화학 조성 및 표면 거칠기 등의 조절이 가능하다.⁹⁾

이를 이용하여 제작된 박막센서의 특성을 조사함과 아울러 여기에 촉매 역할을 하는 초박막형 Pd를 진공 및 공기 중에서 각각 초박막 형태로 첨가시, 열처리 조건을 다르게 하여 메탄가스에 대한 센서의 감응특성을 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 이온빔 보조 증착법에 의한 SnO_2 박막의 증착

센서 물질인 SnO_2 박막은 알루미늄 기판위에 이온보조 증착법(reactive ion-assist deposition: R-IAD)을 이용하여 500~2000 Å의 두께로 증착하였다. 본 실험에서 사용한 이온보조 증착 기법은 Sn금속을 부분 이온 금속원(partially ionized metal beam source)으로 사용하여 0.2~0.5 Å/sec의 증착율로 상온에서 증착하면서, SnO_2 화합물 형성을 위하여 cold hollow cathode ion gun을

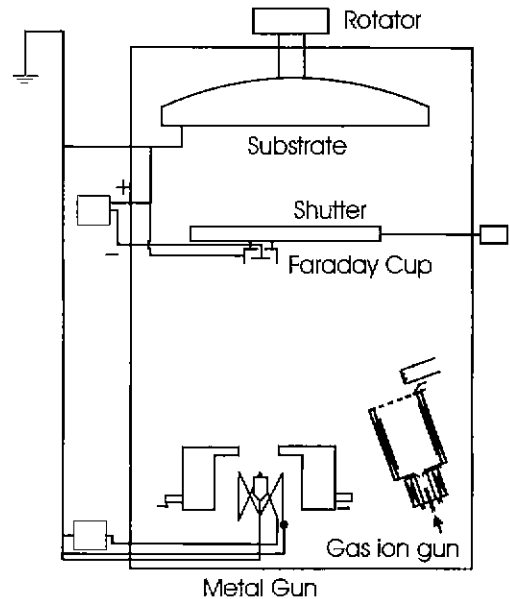


Fig. 1. Schematic diagram of reactive ion-assisted deposition system which consists of a partially ionized metal source for Sn evaporation and a cold hollow cathode gas ion gun for the generation of oxygen ion beam.

이용하여 산소이온의 에너지와 전류밀도를 조절하여 Sn 금속과 산소 이온과의 기판에 도달하는 입자의 arrival ratio를 조절함으로써 제작하였다. 위의 장치에 대한 개략 도는 Fig. 1에 자세히 나타내었다. 그리고 실험 조건 및 증착과정은 참고문헌^{10,11)}에 상세하게 기술하고 있다.

2.2. SnO_2 박막위에 초박막형 Pd 도핑

SnO_2 박막의 가스 감응성을 증가시키기 위하여 증착된 SnO_2 박막 위에 촉매로서 Pd를 도핑하였다. Pd doping은 Ar 이온빔 스퍼터링법을 사용하여 20초간 두 가지 조건에서 약 30 Å으로 초박막(ultra thin film) 형태로 증착하였는데, 첫째로 300°C로 진공중에서 예열된 $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 기판위에 증착되어 1시간 정도 유지시킨 후 서냉하였다. 두 번째 조건은 상온에서 증착된 초박막 Pd를 공기 중에서 300°C로 1시간 정도 후열처리한 후 서냉하였다. 이온빔 스퍼터링 조건은 우선 사용 기체로 Ar 가스를 분당 2 ml로 일정하게 흘려주면서 이때의 진공도를 $1\sim 2 \times 10^{-4}$ torr가 되게 유지한 후 이온건을 작동시켜 이온전압(ion beam potential)을 1200 V로 인가한 후 스퍼터링을 하였다. 이때 방전 전압(discharge voltage)은 약 470 V였다. 본 연구에서 이상과 같이 촉매 Pd의 열처리 조건에 따라 Pd 산화상태를 조절하여

SnO₂ 박막의 가스 감응도에 미치는 영향을 조사하였다.

2.3. 알루미늄 기판에 전극과 heater 제작

SnO₂ 박막의 가스감응도 측정을 위하여 증착된 SnO₂ 박막 위에 Ar 이온빔 스퍼터링법과 DC 스퍼터링법으로 마스크를 사용하여 백금 상부전극과 히터를 각각 제작하였다. 상부전극의 모양은 각각 세 개의 직사각형 구조를 가진 IDT(interdigital transducer) 구조로 0.5 mm의 선폭과 0.3 mm의 전극 간격을 갖고 있으며 두께는 1500 Å으로 고정하였다. 히터는 0.5 mm의 선폭으로 제작되었으며 2000 Å의 두께로 제작하였다. 이때 초기저항은 평균 15~20 Ω 정도였으며 여기에 7.2 V의 전압을 가했을 때 열전쌍을 이용하여 측정한 소자의 작동온도는 420°C 정도로 비교적 안정한 작동온도를 보였다. 이러한 전극과 히터의 상세한 모양을 Fig. 2에 나타내었다.

2.4. 조성과 성분 분석

2.4.1. XPS

박막 표면의 화학적 조성을 알아보기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석을 행하였다. 본 실험에서 사용한 XPS분석은 Mg Kα radiation(hν=15 kV, 400 W)을 source로 사용하고 PHI 5700 ESCA로 스펙트럼을 얻었다. 대전효과를 상쇄시키기 위하여 flood gun을 사용하였다. 초박막형으로 증착된 Pd의 열처리 조건에 따른 화학적 결합상태를 알아보기 위하여 Pd 3d와 O 1s의 core-level spectra를 depth profiling을 통하여 분석하였다.

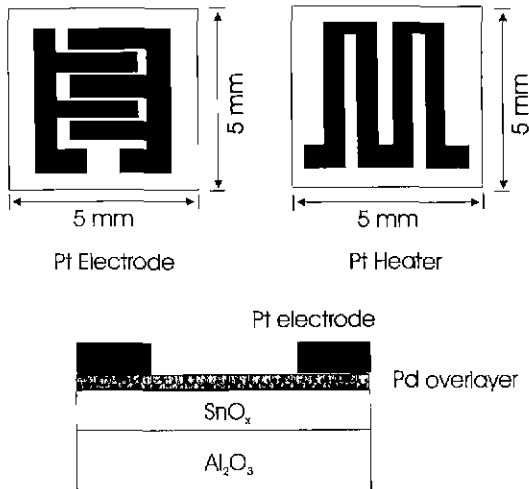


Fig. 2. Structure of SnO₂-based thin film gas sensor; Pt conductance electrode (left upper), Pt heater (right upper), and cross-sectional view (bottom).

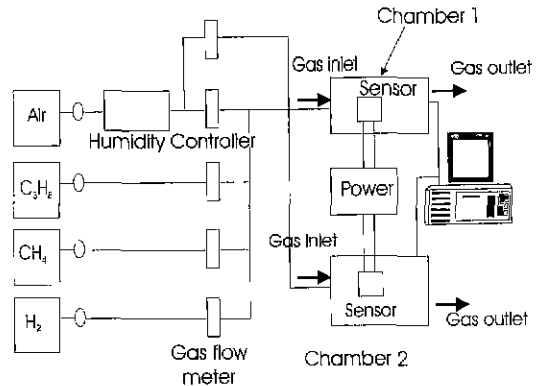


Fig. 3. The schematic diagram of the conventional continuous gas flowing system for measuring gas sensitivity.

2.5. 가스감응 특성 측정

제조한 센서소자를 절연된 소자 케이스에 납땀하여 디바이스를 제작한 후 조건에 따라 각 변수별로 가스 감응특성을 측정하였다. 가스농도에 따른 가스감응특성 및 특정 가스농도에서의 가스감응 특성 측정 실험을 위한 간단한 장치(Fig. 3 참조)에 장착하여 측정하였다. 본 실험실에서 제작된 일면 가스유출방식(gas flowing system)은 수분을 제거한 고순도 공기를 먼저 일정 농도로 밀폐된 측정용기 내부로 주입시킨 후 원하고자 하는 반응성 기체를 고순도 공기와 비율로 정밀하게 주입시킨 후 가스 감응특성을 측정하는 방식이다. 가스 감응도(S)는 R₀/R_g 비율(R₀: 공기중에서의 센서 저항, R_g: 메탄가스 분위기에서의 센서 저항)로 정의하였다. 준비된 시편들은 일단 200°C에서 1~2시간 정도 방치한 후 측정을 시작하였고 공기는 항상 건조 고순도 공기 상태에서 시작하였다. 이런 과정을 거치면 히터막의 저항이 안정되며 실험하기 전에 각 시편의 초기저항(감지막 및 히터)을 기록한 후 열전쌍의 전압을 온도로 환산하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pd/SnO₂ 박막의 Sensitivity

Fig. 4는 메탄가스에 대한 순수한 SnO₂와 Pd 열처리 조건 변화에 따라 가스 감응도를 측정한 그림이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 순수한 SnO₂의 가스 감응성 측정 결과 500°C에서 가장 높은 1.24정도의 감응특성을 나타냈다. 한편 Pd를 표면확산시킨 SnO₂ 박막을 공기 중에서 300°C로 열처리한 시편의 가스 감응 특성은 300°C까지는 거의 변화가 없으나 400°C 이상에서 감응도가 최고 S=1.56 정도를 보였고 순수한 SnO₂에 비하여 보다

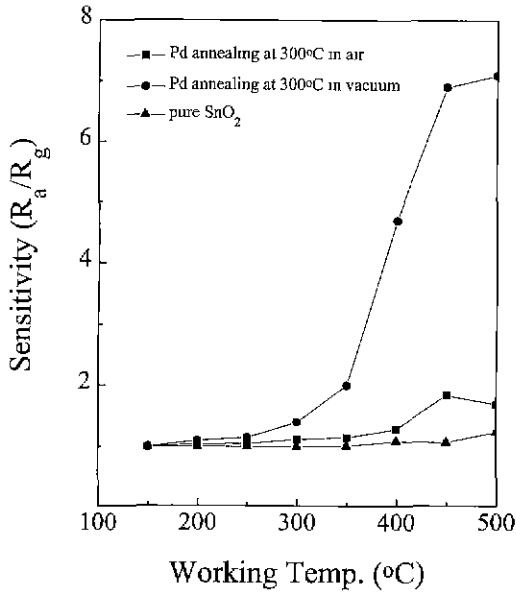


Fig. 4. The variation of sensitivity of the sensor at various temperatures at 3000 ppm of CH₄.

낮은 온도인 420°C에서 최대값을 보이고 있다. 반면에 진공중에서 열처리한 시편의 경우 공기 중에서 열처리한 시편보다는 *in-situ*로 진공에서 처리한 시편의 감응도가 300°C부터 어느 정도 가스 응답성을 보이기 시작하면서 400°C 이상에서는 급격하게 증가하여 공기 중에서 열처리한 시편보다 4~5배 이상 높은 감응도를 나타냄을 알 수 있었다. 이는 공기 중에서 열처리한 박막보

다 진공중에서 증착한 박막의 경우가 높은 감응도를 보여주고 있고 이와 같은 현상은 표면에서 흡착된 촉매 Pd 입자들이 열처리 상태에 따라 다른 산화 상태로 존재하며, 이러한 촉매의 다른 화학적 상태가 메탄가스와 의 화학적 반응에 직접적인 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 또한 메탄가스의 농도에 따라 센서 소자의 응답특성 및 가스 감응도를 알아보기 위하여 500~5000 ppm의 메탄가스 농도에 대한 응답시간 특성을 조사하였다. Fig. 5에서 처럼 작동온도를 메탄 가스 응답성이 가장 높게 나타나면서 장시간 작동시 비교적 안정한 온도인 420°C로 고정시키고 가스농도를 500 ppm 단위로 증가시키면서 반응 시간에 따른 센서의 저항변화를 나타내었다. Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 공기 중에서 열처리한 센서의 경우 처음 1000 ppm까지 감응성이 별로 나타나지 않았으나, 2000 ppm 이상에서는 측정된 저항값이 더큰 폭의 차이를 보이기 시작하였고, 5000 ppm의 경우 공기 중에서 열처리한 시편은 9 kΩ에서 6 kΩ으로 감소하였다. 그러나 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 진공중에서 열처리한 시편의 경우는 공기 중에서 열처리한 시편에 비하여 더 낮은 메탄 농도인 1000 ppm에서도 매우 좋은 감응도를 나타내기 시작하여 2000 ppm 이상에서는 처음 공기 중에서의 저항 7.5 kΩ에서 1.87 kΩ까지 감소하고 이후 곧 포화되는 특성을 보였다. 그리고 메탄 가스에 대한 반응시간도 공기중에서 열처리한 시편에 비하여 약 5~10초 정도 빠른 응답성을 보였으며 빠른 속도로 메탄가스와 반응하여 센서의 저항을 감소시키는 것으로 나타났다. 이와 같이 진공중에서 열처리한 센서

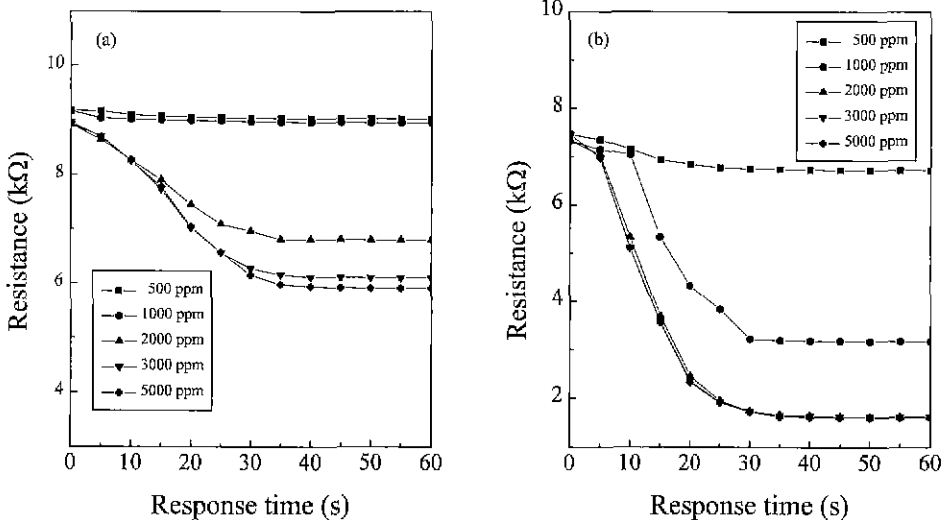


Fig. 5. The variations of resistance and response time of the sensors annealed in air (a) *in-situ* deposited in vacuum and (b) for 500~5000 ppm CH₄.

소자의 경우 공기 중에서 처리한 소자에 비하여 상대적으로 더 낮은 메탄 농도에서도 좋은 감응도를 보이고 또한 빠른 응답속도를 보여주고 있다. 하지만 두 가지 모두 2000 ppm 이상의 농도에 대하여 포화기 이루어지는 특성을 보여주고 있어서 센서소자 제작시 직선적인 응답특성을 이용하게 되는 회로구성에 있어서 단점을 보여주리라 생각되며 이러한 포화 특성을 개선하기 위해서는 센서 모체의 박막 두께를 증대시키고 Pd의 양을 조절하면 더 바람직한 방향이 제시되리라 생각된다.

3.2. XPS 분석

Fig. 4와 5에서 본 것과 같이 메탄에 대하여 각각 열처리 조건에 따라 다른 응답특성을 측재로 사용한 Pd의 산화상태 의존성을 알아보기 위하여 Pd의 화학적 결합상태를 XPS를 이용하여 조사하였다. 금속 Pd(Pd⁰) 및 Pd 산화상태(Pd²⁺, Pd⁴⁺)에 대한 결합 에너지는 여러 곳에서 보고되고 있으나,^{12,13)} 이중 Peuckert¹⁴⁾에 의해 조사된 결합 에너지가 가장 신뢰할 만하다. 그에 의하면 초고진공 내에서 Pd금속을 산화시켜 PdO를 형성시킨 후 초고진공에서 온도를 증가시키면서 열적 탈착(thermally desorption)시키면서 XPS를 이용하여 PdO의 산화상태를 조사하였다. 상온에서부터 온도를 증가시키면서 470 K 근처에서 PdO는 일부가 금속 Pd로 환원하면서 XPS상에서 두 가지 상이 동시에 존재함을 알 수 있으며 770 K가 되면 PdO가 완전히 Pd로 환원된다. 이때 정확히 측정된 PdO의 spin-orbit splitting에 의한 singlet Pd(3d_{3/2})와 triplet Pd(3d_{5/2}) doublet의 결합 에너지는 각각 337 eV, 342.3 eV로 금속 Pd의 335.3 eV, 340.6 eV에 비하여 1.7 eV높게 측정되었다. Fig. 6(a)에서 보면 공기중에서 열처리한 센서의 경우 Pd

3d_{5/2}의 경우 각각 335.5 eV, 337 eV 근처에서 확실한 두 개의 peak으로 이루어진 spectrum을 얻었고 이는 Peuckert의 보고에 의하면 각각 금속의 Pd와 Pd 산화물 PdO의 core-level 전자들에 의한 peak임을 알 수 있다. 이에 비하여 Fig. 6(b)의 경우 진공에서 열처리한 센서의 Pd 산화상태를 알아보면 single peak만이 존재하고 그 결합 에너지 위치는 표면에서 335.35 eV로써 금속 Pd의 성질을 띄고 있다고 본다. Depth profiling spectra를 이용하여 SnO₂층이 보일 때까지 spectra를 얻어보면 약간 높은 336.28 eV 정도의 결합 에너지 쪽으로 Peak가 이동하고 있는 것을 볼 수 있는데 이것은 Pd가 진공중에서 SnO₂층에 가깝게 갈수록 금속 성질을 잃게 되고 substrate인 주석 산화물의 영향을 받아 이와 같이 높은 쪽으로 이동하고 있다고 본다. 이러한 결과는 Fryberger¹²⁾ 등의 결과와 거의 일치한다. 그들은 SnO₂ (110) 결정 표면에 온도를 800 K까지 증가시키면서 진공에서 Pd를 8.4 monolayer(ML)까지 진공흡착시켰다. 이때 Pd의 coverage가 증가하더라도 이와 같은 온도에서 Pd는 산화물을 형성하지 않았을 뿐만 아니라, low coverage에서는 SnO₂의 영향으로 336 eV 근처의 결합 에너지를 보이다가 8.4 ml까지 coverage가 증가하면 입자간 응집에 의해 금속 Pd로만 존재한다고 보고하고 있다. 이와 더불어 진공중 Pd의 열처리에서 측재 Pd가 금속의 성질만을 띄고 있음은 Fig. 6(c)에서 다시 한번 확인할 수 있다. Fig. 6(c)에서 보는 바와 같이 표면에서는 532 eV와 530.49 eV 근처에서 두 개의 peak으로 이루어진 O1s spectrum을 얻을 수 있었다. 기보고된 논문¹⁰⁾에 의하면 530.49 eV 근처의 peak은 SnO₂의 O₂⁻²에 기인한 것으로 depth profile하면서 peak의 강도가 증가하고, 반폭치가 작아지는 것으로써 이를 입증할 수 있다.

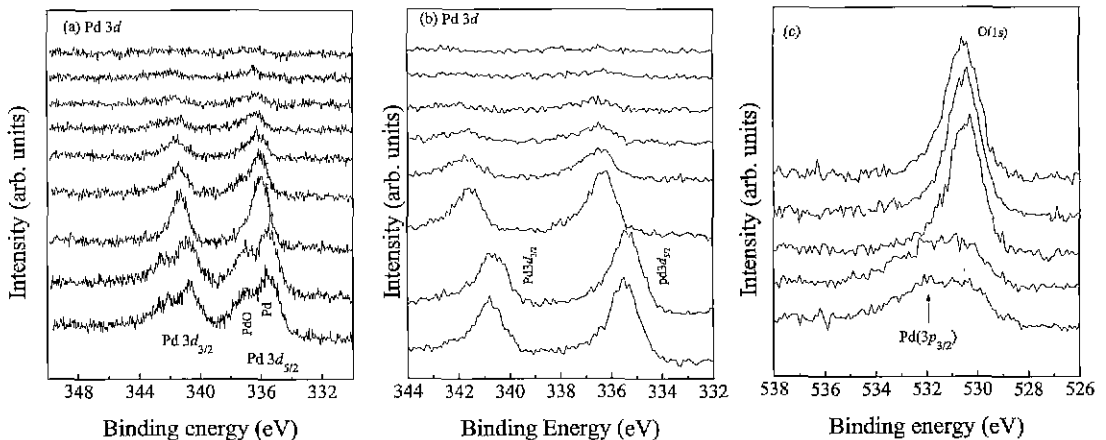


Fig. 6. XPS depth profile spectra of Pd 3d core-level of the (a) the sensors annealed in air, (b) *in-situ* deposited in vacuum and (c) those of O1s core-level *in-situ* deposited in vacuum.

이에 비하여 532 eV 근처의 peak은 Pd 3P_{3/2}의 결합에너지와 일치하고 있으며 기보된 PdO의 O1s와 관련된 533.8 eV와는 많은 차이를 보이고 있다. 따라서 진공중에서 열처리된 센서에 doping된 Pd는 금속상태 Pd(Pd⁰) 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다. Koh¹⁵⁾ 등에 의하면 반도체식 가스센서 소자의 경우 이러한 촉매의 산화 상태 정도에 의해 H₂ 또는 hydrocarbon gas의 경우 그 감응도가 다르게 나타나며, Pd가 금속 상태로 doping된 경우가 PdO상태로 완전히 촉매가 산화된 상태보다 훨씬 감응도가 높다고 알려져 있다. 그러한 이유는 PdO의 경우 산소를 모두 흡착된 가스에게 전달하여 수소의 spill-over 효과를 감소시키나, Pd 금속의 경우 d 궤도 전자가 charge-transfer를 통해 흡착된 gas와 anti-bonding 결합을 하고 이것과 가스의 분해 또는 spill-over가 동반되어 dehydrogenation 좀더 용이하게 하여 결국 가스의 감응도를 향상 시킨다고 알려져 있다. 본 연구의 경우도 진공 중에서 열처리된 Pd의 경우가 전체적으로 Pd금속의 상태로 존재하여, 대기 중에서 열처리되어 부분적으로 PdO 상태로 존재하고 있는 센서에 비하여 메탄가스에 대한 가스 감응도가 향상된 것으로 판단된다.

4. 결 론

이온보조증착법을 이용하여 SnO₂ 박막을 제작하고 이온빔 스퍼터링을 이용하여 Pd 촉매를 각각 진공중 및 공기중 300°C에서 열처리하여 doping한 후 메탄가스 감응특성을 측정하여 보았다. 400°C 이상에서 감응 특성을 잘 나타내기 시작하였고, 공기 중에서 열처리한 시편 보다는 *in-situ*로 진공에서 처리한 시편의 감응도가 거의 4~5배 이상 크게 나타남을 알 수 있다. XPS를 이용하여 각각의 다른 조건에서 doping된 촉매의 산화상태를 조사한 결과 공기 중에서 열처리한 경우 Pd와 PdO가 혼합된 상태인 것에 비하여 진공중에서 열처리한 경우는 단지 Pd가 금속 형태로만 존재하였다. 따라서 PdO에 비하여 Pd 금속 상태의 촉매는 3d 궤도의 전자가 흡착된 메탄가스의 anti-bonding level로 charge-transfer되고, spill-over 효과를 동반하여 dehydrogenation을 효과적으로 가속화하여 감응도를 증대시킬 수 있었다. 즉 기존의 Pd의 doping과는 달리 진공하에서 열처리하여 촉매 Pd를 금속상태로만 존재하는 surface doping을 통하여 가스 감지 특성을 향상시킬 수 있는 새로운 doping 공정을 개발할 수 있었다.

REFERENCES

1. R. Lalauze and C. Pijolat, "A New Approach to Selec-

2. I. Kocemba and T. Paryjczak, "Metal Films on a SnO₂ Surface as Selective Gas Sensors," *Thin Solid Films*, **272**, 15-17 (1996).
3. C. A. Papadopoulos and J. N. Avaitisiotis, "A Model for the Gas Sensing Properties of Tin Oxide Thin Films with Surface Catalysts," *Sensors and Actuators*, **B28**, 201-210 (1995).
4. V. Demarne, A. Grisel and F. Lavy, "Electrical Transport Properties of Thin Polycrystalline SnO₂ Film Sensors," *Sensors and Actuators*, **B7**, 704-708 (1992).
5. D. S. Vlachos, C. A. Papadopoulos and J. N. Avaitisiotis, "Dependence of Sensitivity of SnO₂ Thin Film Gas Sensors on Vacancy Defects," *J. Appl. Phys.*, **80**, 6050-6054 (1996)
6. W. P. Kang and C. K. Kim, "Catalyst-adsorptive Oxide-semiconductor Gas Sensors," *Sensors and Actuators*, **B13-14**, 682-684 (1993).
7. S. Matsushima, Y. Tetaoka, N. Miura and N. Yamazoe, "Electronic Interaction between Metal Additives and Tin Dioxide in Tin-dioxide Based Gas Sensors," *Jpn. J. appl Phys.*, **27**, 1798-1802 (1988).
8. W. Gopel, "Solid-state Chemical Sensors: Atomistic Models and Research Trends," *Sensors and Actuators*, **16**, 167-193 (1989).
9. J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel and H. R. Kaufman, *Handbook of ion beam processing technology*, pp. 373-414, Noyes Publications, N.J. (1989).
10. W. K. Choi, S. K. Koh and H.-J. Jung, "Chemical Shifts and Optical Properties of Tin Oxide Films Grown by a Reactive Ion Assisted Deposition," *J. Vac Sci. Technol.*, **A14**, 359-366 (1996)
11. W. K. Choi, S. K. Song, J. S. Cho, Y. S. Yoon, D. Choi, H. J. Jung and S. K. Koh, "H₂ Gas-sensing characteristics of SnO₂ Sensors Fabricated by a Reactive Ion-assisted Deposition with/without an Activator Layer," *Sensors and Actuators*, **B40**, 21-27 (1997).
12. T. B. Fryberger, J. W. Erickson and S. Semancik, "Chemical and Electronic Properties of Pd/SnO₂(110) Model Gas Sensors," *Surface and Interface Analysis*, **14**, 83-89 (1989).
13. A. Bausewein, B. Hacker, M. Fleischer and H. Meixner, "Effects of Palladium Dispersions on Gas-sensitive Conductivity of Semiconducting Ga₂O₃ Thin Film Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 317-323 (1997).
14. M. Peuckert, "The Study on Surface and Bulk Palladium Oxide, Its Thermal Stability and a Comparison with Other Noble Metal Oxides," *J. Phys. Chem.*, **89**, 2481-2486 (1985)
15. D. Kohl, *Gas Sensors: Principles, Operation and Development*, pp 43-88, Kluwer Academic Publishers (1992).