

스퍼터링법으로 제조된 Pd-doped SnO₂ 박막의 수소가스 감도 특성

차경현 · 김영우 · 박희찬 · 김광호

부산대학교 공과대학 무기재료공학과

(1993년 6월 10일 접수)

The Hydrogen Gas Sensing Characteristics of the Pd-doped SnO₂ Thin Films Prepared by Sputtering

K.H. Cha, Y.W. Kim, H.C. Park and K.H. Kim

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

(Received June 10, 1993)

요 약

r.f. 마그네트론 스퍼터링 방법으로 SiO₂/Si 기판위에 SnO₂ 및 Pd-doped SnO₂ 박막을 제조하였다. 박막의 두께 및 Pd의 doping이 수소가스 감도특성에 미치는 영향이 조사되었다. SnO₂ 박막내에 Pd가 doping됨에 따라 수소 가스에 대한 소자의 최적 작동온도가 300°C에서 250°C로 낮아졌으며 가스감도도 향상되었다. 한편, 가스감도는 박막의 두께에 크게 의존하였다. 박막의 두께가 감소함에 따라 감도는 증가하여 undoped SnO₂ 박막과 Pd-doped SnO₂ 박막에 대하여 각각 730 Å과 300~400 Å의 박막 두께에서 최대감도를 나타내었다. 박막의 두께가 이보다 더욱 작아지면 가스감도는 다시 감소함을 나타내었다.

ABSTRACT

Pd-doped SnO₂ thin films for hydrogen gas sensing were fabricated by reactive rf magnetron sputtering and were studied on effects of film thickness and Pd doping content. Pd doping caused the optimum sensor operation temperature to reduce down to ~250°C and also enhanced gas sensitivity, compared with undoped SnO₂ film. Gas sensitivity depended on the film thickness. The sensitivity increased with decreasing the film thickness, showing maximum sensitivities at the thickness of 730 Å and 300~400 Å for the undoped SnO₂ and the Pd-doped SnO₂ film, respectively. Further decrease of the film thickness beyond these thickness ranges, however, resulted in the reduction of sensitivity again.

1. 서 론

최근 각 가정 및 산업체에서 도시가스와 같은 폭발성 연료가스의 사용량이 급격히 증가하고 있으며 이의 사용에 따른 폭발사고의 위험도 크게 증가하고 있다. 이런 폭발사고를 방지하기 위해서는 소량의 가스 누출량도 즉시 감지하여 전기적 신호를 통해 경보를 울려줄 수 있는 고성능 가스센서¹⁻³⁾의 개발 및 보급이 절실히 요구되고 있다.

가스센서용 산화물 반도체 소자로서는 SnO₂⁴⁾, ZnO⁵⁾, Fe₂O₃⁶⁾ 등의 산화물이 사용되고 있는데, 이 가운데서 가스센서용 반도체 소자로는 SnO₂가 가장 많이 사용되고 있다. 이러한 SnO₂ 물질에 Pt, Pd 등의 소량의 귀금속을

첨가하면 소자의 감도특성을 증가시키는데 효과적이라고 알려져 있다⁷⁾.

고성능 가스센서는 우선 고감도 및 고신뢰도를 갖추어야 하며 손쉽게 운반하고 설치가 용이하도록 소형화 되어야 한다는 점이다. 최근 이러한 요구들에 부합되기 위한 가스센서의 제조 및 특성연구가 기존의 소결방식을 벗어나서 박막화⁸⁻¹⁰⁾된 가스센서의 연구로 진행되고 있으며 이런 연구들의 궁극적 목표는 silicon chip에 소형화된 고성능 가스센서의 제조에 있다고 믿어진다.

차세대 센서가 소형화되고 고감도 및 고신뢰도의 특성을 갖추어야 한다고 볼 때 박막형 센서는 이를 잘 만족시켜 줄 수 있기 때문에 세라믹 박막의 가스센서 특성에 대한 연구가 필요하다. 특히 가스센서에 있어서

근본적인 문제가 되고 있는 가스들 사이의 선택(selectivity)능력을 크게 개선시키기 위해서 단위 microchip에 여러 종류의 센서 재료를 박막화시키고 이를 hybrid화하여 연결하고자 하는 차세대 센서 개발에 있어서 반드시 필요한 기초 연구과정이 되고 있다.

또한 가스센서를 치밀한 박막으로 만든다면 대기중의 산소가 박막의 표면에서만 흡착²⁾하는 관계로 주로, 표면적/체적의 비율(surface to volume ratio) 즉, 박막두께(film thickness)에 의해서 주로 감도크기가 결정된다. 따라서 film type 센서는 제조변수를 단순화시킬 수 있을 뿐만 아니라 재현성 및 신뢰도를 증진시킬 수 있으며, 특히 박막의 두께를 매우 얇게 하고 박막내의 전자농도를 조절함으로써 감도를 극대화시킬 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 SnO₂ 박막의 두께에 따른 가스감도 크기의 변화를 조사하였으며 SnO₂ 박막에 촉매로서 doping된 Pd가 가스센서 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. SnO₂ 박막의 제조

본 실험에서 SnO₂ 박막을 제조하기 위하여 사용한 r.f. 마그네트론 스퍼터링 장치는 진공을 형성시키는 진공시스템, 13.56 MHz의 r.f. 전원 공급기, 반응가스 주입부, 스퍼터링 타겟, 기판 홀더로 구성되며 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 순수한 SnO₂와 Pd가 첨가된 SnO₂ 박막을 제조하기 위하여 스퍼터링 타겟을 제조하였다. 타겟을 제조하기 위하여 99.9% Sn분말과 99.9% Pd분말을 사용하여, Sn분말에 0.5 wt%, 2wt%에 해당하는

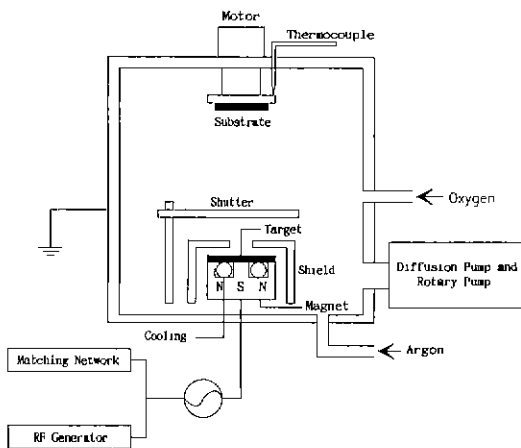


Fig. 1. Schematic diagram of rf reactive sputtering system.

Pd분말을 첨가하여 균일하게 혼합한 다음 0.5 ton/cm²으로 성형한 후 200°C의 온도 및 1 torr의 아르곤 분위기에서 소결하여 사용하였다. 기판은 2000 Å 두께의 SiO₂ 절연막이 증착된 Si웨이퍼를 사용하였다.

기판과 타겟 사이의 거리는 9.5 cm로 고정하였으며 sputtering chamber는 유확산 펌프를 이용하여 6×10⁻⁶ torr 이하로 유지시켰다 기판은 outgassing하는 동안 400°C로 가열하여 1시간 유지하였고, 타겟트는 표면의 산화피막 및 오염물질을 제거하고 증착되는 박막의 조성을 균일하게 유지하기 위하여 박막을 증착시키기 전에 기판과 타겟트 shutter를 닫고 아르곤 2 mtorr에서 10분 동안 presputtering을 행하였다. 아르곤과 산소가스는 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 아르곤 10 sccm, 산소 5 sccm으로 조절하여 주입시켰으며 반응압력은 throttle valve를 사용하여 1.5~1.7 mtorr로 일정하게 유지한 다음, r.f. power 30 W에서 박막을 증착시켰다. 한편, 전체적인 증착면에 대해서 균일한 박막두께와 조성을 얻기 위해서 기판을 10 rpm으로 회전시켰다. 증착된 박막의 두께는 주사전자 현미경(SEM)과 Ellipsometer로 측정하였으며 증착층의 결정구조 및 조성분석은 투과전자 현미경(TEM)과 Auger 전자분광기(AES)를 사용하여 분석하였다.

2.2. SnO₂ 박막의 가스감도 측정

환원성 가스의 농도변화에 따른 감도특성을 조사하기 위한 측정장치를 Fig. 2에 나타내었다. chamber는 아르킬 판으로 제작하였으며 외부와 차단되어 가스가 누출되지 않도록 밀폐시켰으며 그 크기는 50×50×50 cm³의 부피를 갖도록 하였다. 소자가 감도를 나타내기 위해서는

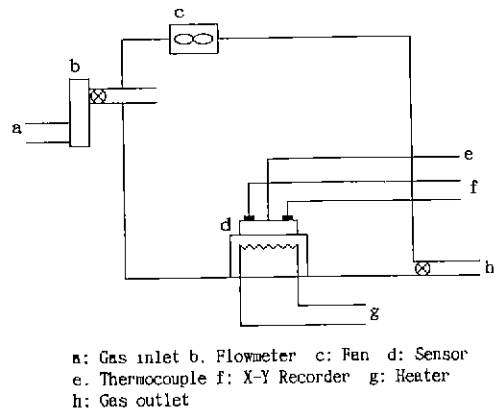


Fig. 2. Schematic diagram of the sensitivity-measuring system.

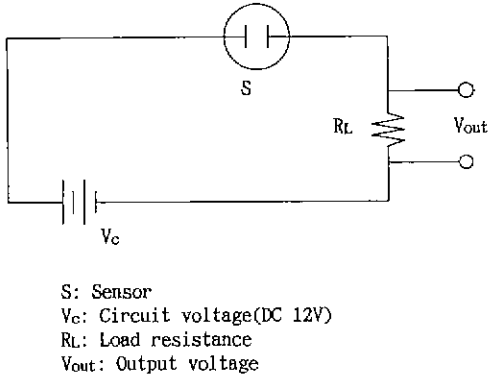


Fig. 3. Electrical circuit diagram for measuring the gas sensitivity.

적당한 온도로 가열되어야 하므로 chamber 중앙에 소형 heater가 설치되었으며 절연을 위해 Al₂O₃ 판을 사용하였다. chamber내의 수소가스의 농도는 유량계를 이용하여 조절하였고 chamber속에 유입된 가스는 팬으로 균일하게 분산하였다.

가스농도에 따른 소자의 저항변화를 측정하기 위하여 소자의 양끝에 상온용 Ag-paste로 전극을 부착하였다. 소자의 저항변화는 전압검출법¹¹⁾을 사용하였으며 그 기본 회로도를 Fig 3에 나타내었다. 소자의 저항은 Fig. 3의 회로로부터 (1)의 식으로 나타낼 수 있는데 부하저항 RL에 걸리는 전압(V_{out})을 측정하여 RS를 구하였다.

$$R_S = R_L \left(\frac{V_i}{V_{out}} - 1 \right) \quad (1)$$

여기서, V_i: Circuit voltage
R_L: Load resistance
V_{out}: Output voltage
R_S: Sensor resistance

센서소자의 감도를 나타내는 방법으로써 본 연구에서는 $\Delta R/R_{gas}$ 값을 택하였다.

여기서, $\Delta R = R_{air} - R_{gas}$
R_{air}: 공기중의 resistance
R_{gas}: 피검가스에 노출되었을 때의 resistance

3. 결과 및 고찰

3.1. 박막의 제조 및 구조분석

r.f. magnetron sputter 장치를 사용하여 산화막이 형성된 실리콘 웨이퍼위에 가스센서용 박막 소자를 증착

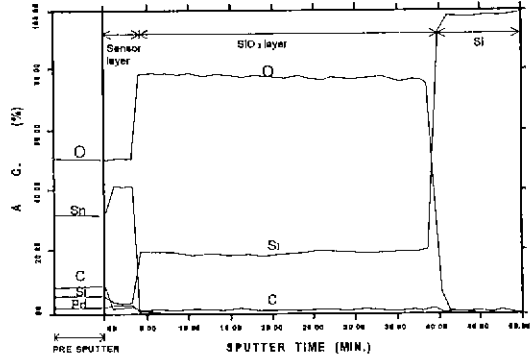


Fig. 4. AES depth profile of the Pd-doped SnO₂ film deposited from Pd(2 wt%)-Sn target.

시켰다. 각 박막 소자는 Sn타겟, Pd(0.5 wt%)-Sn 및 Pd(2 wt%)-Sn 타겟을 사용하여 아르곤 및 산소분위기에서 undoped SnO₂, Pd-doped SnO₂ 박막이 증착되었으며 증착시간을 조절하여 박막의 두께가 조절되었다. 스퍼터링 조건은 r.f. power 30 Watt, 반응압력 1.5 mtorr, 산소농도 33%이었고 증착온도는 상온 및 400°C 이었다.

Fig. 4에 Pd(2 wt%)-Sn 타겟으로부터 제조된 박막소자의 AES depth profile을 나타내었다. Fig. 4의 결과로부터 증착된 박막의 조성은 주석산화물에 약간의 Pd가 doping되어 있음을 보여준다. AES의 준정량분석으로부터 Pd의 doping 농도는 1.72 at%로 분석되었다. 이와 같이 타겟의 조성과 박막조성의 차이는 타겟의 균일성 및 구성원소의 원자량 등에 기인한 스퍼터링 수율의 차이 때문으로 생각된다. Pd(0.5 wt%)-Sn 타겟으로부터는 Pd doping량이 비례계산에 의해 약 0.43 at% 정도임을 알 수 있었다.

Fig. 5에 400°C의 기판온도에서 제조된 undoped SnO₂ 박막 소자의 투과전자현미경 조직사진 및 전자회절 패턴을 나타내었다. Fig. 5의 결과로부터 400°C에서 증착된 박막은 ~100 Å 이내의 입체크기를 갖는 미세한 다결정 박막임을 알 수 있었다. 한편 상온에서 증착되어 비정질 상태로 존재하는 주석산화물 박막은 가스센서 특성을 전혀 보이지 않았다. 또한 Pd가 doping됨에 따른 박막의 입체크기 등 박막의 형상은 undoped SnO₂ 박막과 유사하였으며, 소량의 Pd첨가가 박막의 조직에 미치는 영향은 아주 작음을 알 수 있었다.

3.2. 박막의 가스감도 측정

3.2.1. 센서 소자의 기본저항 변화특성

Fig. 6은 서로 다른 두께를 가지는 as-deposited SnO₂

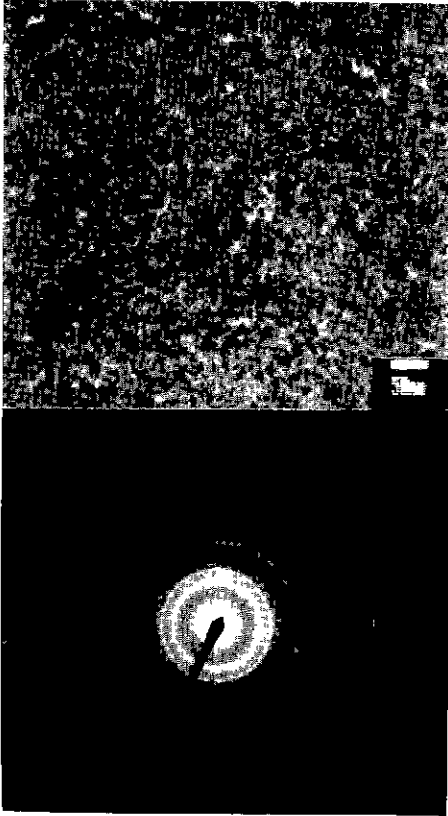


Fig. 5. TEM micrograph and electron diffraction pattern of a sputtered SnO₂ thin film.

소자의 실험횟수에 따른 감도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 6으로부터 SnO₂ 박막의 두께와 크게 관계없이 측정횟수에 따라 소자의 감도가 증가함을 알 수 있다. Fig. 7 은 as-deposited SnO₂ 소자를 300°C 대기중에 노출시켰을 때 시간에 따른 기본저항의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 7로부터 as-deposited SnO₂ 박막의 기본저항은 불안정하였고 시간에 따라 증가함을 보여준다. 이러한 기본저항의 증가는 as-deposited 상태의 박막이 산소빈자리 (oxygen vacancy)와 관련된 SnO_{2-x} 형태의 nonstoichiometric 화합물이어서 300°C의 소자작동 온도에서 대기 중의 산소와 반응하여 stoichiometry가 변화되기 때문 이라고 생각된다. 따라서 Fig. 6 결과에서 초기 측정횟 수의 증가에 따라 감도가 증가하는 것은 감도를 나타내는 식 $(R_{air} - R_{gas})/R_{gas}$ 에서 SnO₂의 기본저항(R_m)의 증가에 기인한다고 판단된다. 따라서 각 시편에 대한 감도를 측정하여 비교하려면 SnO₂의 기본저항이 동작시간에 따라 변화하지 않는 것이 바람직하므로 본 연구에서는

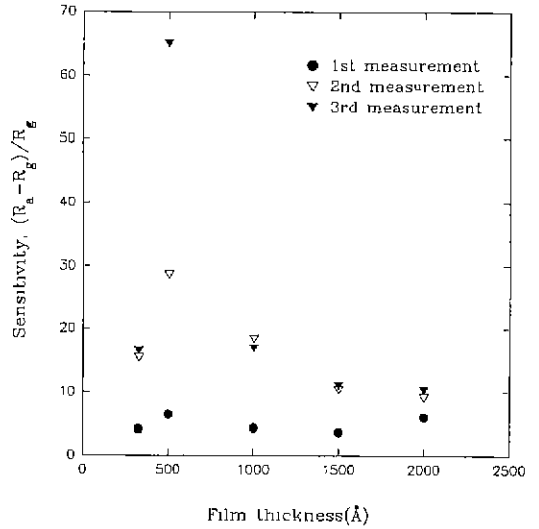


Fig. 6. Sensitivity change with measurement frequency of as-deposited SnO₂ films (Sensor operating temperature, 300°C).

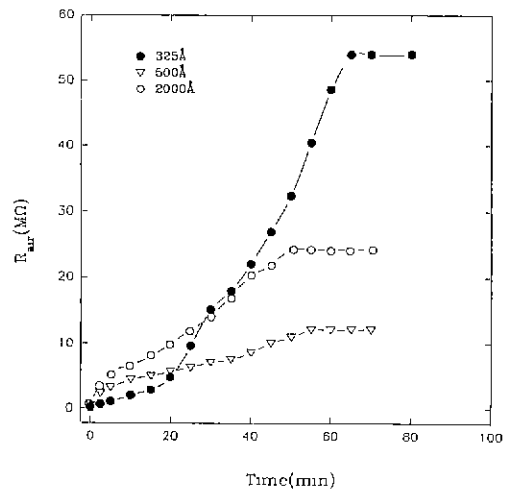


Fig. 7. Change of base resistance, R_m , of as-deposited SnO₂ films with operating time (Sensor operating temperature, 300°C).

as-deposited 박막을 300°C 에서 10시간 동안 대기중에서 열처리하여 기본저항의 증가현상을 억제한 후 가스감도 측정을 행하였다.

3.2.2. Pd첨가가 센서의 감도 특성에 미치는 영향

Fig. 8은 undoped SnO₂와 Pd가 0.5, 2 wt% 첨가된 타게트로부터 제조된 각 소자에 대하여 수소농도를 1000

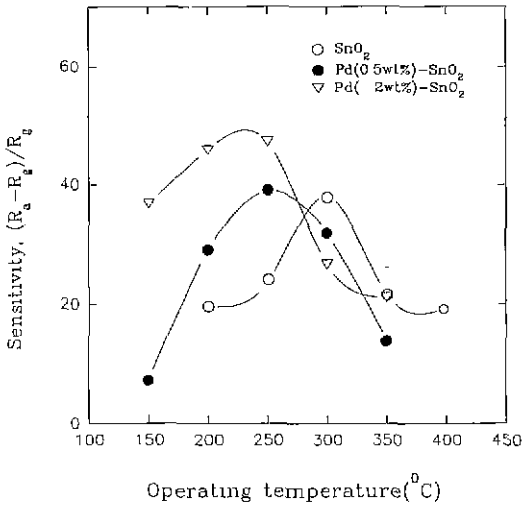


Fig. 8. Gas sensitivity as a function of operating temperature for various film sensors (Hydrogen concentration, 1000 ppm).

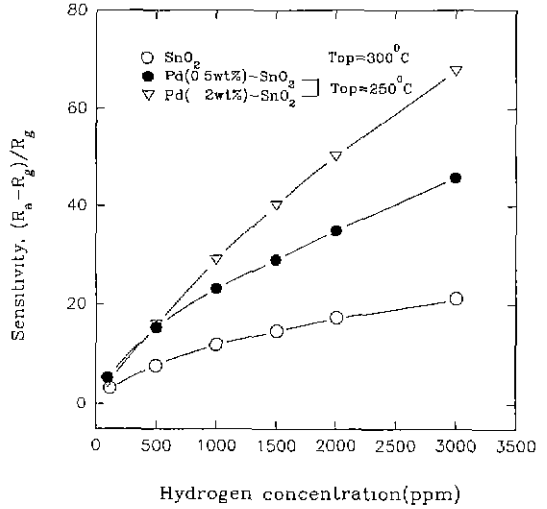


Fig. 9. Gas sensitivity as a function of hydrogen concentration for various film sensors (Film thickness, ~1000 Å)

ppm으로 하였을 때 소자작동온도에 따른 감도변화를 나타내었다. Fig. 8로부터 undoped SnO₂ 소자는 작동온도가 증가할수록 감도가 증가하여 300°C 에서 최대를 보이고 이후에 감소함을 보여준다. 반면에 Pd가 doping된 소자는 최대감도를 나타내는 작동온도가 230~250°C 임을 보이고 있다. H. Dannelun 등은 230°C 의 온도에서 Pd 박막위의 수소분자는 1의 부착계수(a sticking coefficient of one)를 가지며 완전히 헤리한다고 보고¹⁰⁾한 바 있다. Fig. 9는 Pd의 doping이 소자의 감도 증가에 미치는 영향을 조사하기 위하여 undoped SnO₂와 Pd가 0.5, 2 wt% doping된 소자에 대하여 가스농도 변화에 따른 감도의 크기를 나타내었다. 각 소자의 두께는 1000 Å로 일정하게 하였고 소자의 작동온도는 최대감도를 나타내는 작동온도, 즉 SnO₂의 경우 300°C, Pd가 doping된 SnO₂ 소자의 경우 250°C로 유지하였다. Fig. 9의 결과로부터 undoped SnO₂보다 Pd가 각각 0.5, 2 wt%로 증가함에 따라 가스감도는 증가함을 알 수 있다. Yamazoe는 소결체 SnO₂ 가스센서에 Pd를 0.5 wt% doping시켰을 경우 수소에 대한 감도가 최대가 된다고 보고¹¹⁾한 바 있다. 이와같이 Pd가 doping됨에 따라 소자의 최적작동온도가 낮아지고 감도가 증가하는 것은, 촉매 표면에 흡착되어진 가스의 antibonding level에 금속촉매 Pd의 d궤도에서 전하(electronic charge)가 이동하여 흡착가스 분자가 원자상태로 헤리되어지거나 활성화되어져서 소자의 표면으로 이동하게 되는 스피엘오버효과(spil-

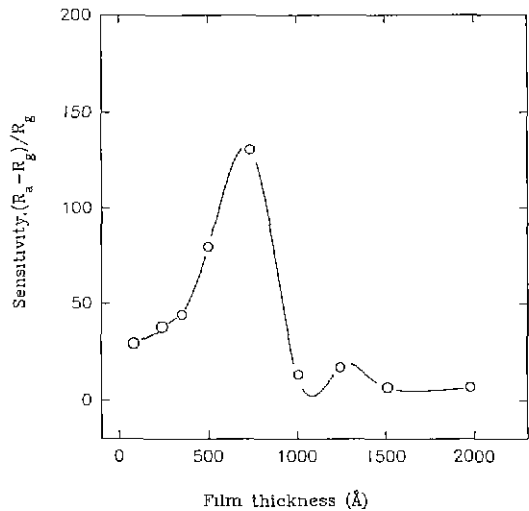


Fig. 10. Gas sensitivity as a function of film thickness for undoped SnO₂ films (Hydrogen concentration, 1000 ppm sensor operating temperature, 300°C).

lover effect)에 기인된다고 보고¹²⁾되고 있다. 또한 귀금속 촉매인 Pd는 박막에 PdO와 같은 산화물상태보다 금속상태로 존재할 경우 수소에 대한 감도특성이 훨씬 뛰어나다고 보고¹³⁾된 바 있다. 본 연구에서 제조된 SnO₂ 박막내에 Pd가 어떤 형태로 존재하는지에 관한 연구는

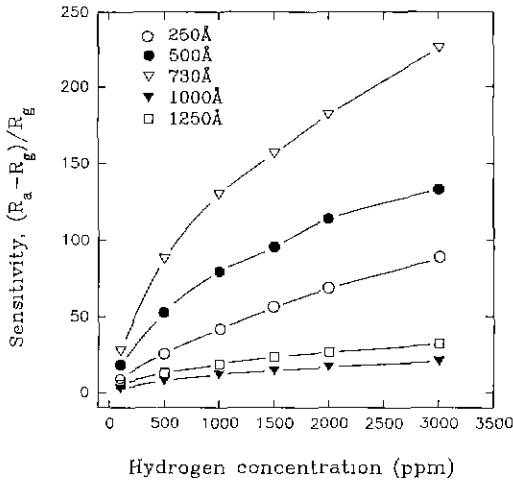


Fig. 11. Gas sensitivity as a function of hydrogen concentration with thickness variation of undoped SnO₂ films (Sensor operating temperature, 300 °C).

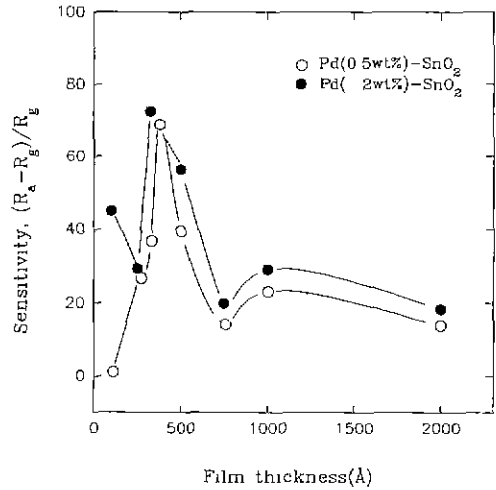


Fig. 12. Gas sensitivity as a function of film thickness for Pd-doped SnO₂ films (Hydrogen concentration, 1000 ppm; sensor operating temperature, 250 °C).

추후에 보완되어져야 한다고 생각된다.

3.2.3. 박막의 두께가 가스감도에 미치는 영향

Fig. 10은 undoped SnO₂ 박막의 두께에 따른 감도의 크기를 나타낸 것이다. H₂ 농도는 1000 ppm으로 고정하고 소자 작동온도는 300°C로 유지하였다. 박막의 두께가 얇아질수록 소자의 감도는 증가하여 730 Å의 박막 두께 근처에서 최대감도를 보인 후 두께가 더욱 얇아지면 감도는 다시 작아지고 있음을 보인다. Suzuki 등¹⁴은 이온빔 스퍼터링으로 제조된 SnO₂ 박막의 두께에 따른 수소가스 감도특성 연구에서 소자의 두께가 얇아질수록 감도가 증가하여 소자가 40~600 Å의 범위에서 높은 감도를 보였다고 보고하였다. 이러한 현상에 대하여 Suzuki는 가스감도를 나타내는 식 $S = \rho_a / \rho_g$ 에서 소자의 두께에 따른 감지가스 중의 비저항(ρ_a)은 거의 일정하지만, 공기 중의 비저항(ρ_g)이 증가하여 수백 Å의 박막두께 부근에서 소자의 감도가 증가한다고 설명하였다. 한편, Windischman과 Mark에 따르면¹⁵ 박막의 두께가 얇아질수록 소자의 감도는 증가하여 흡착된 산소에 의해 만들어지는 SnO₂ 표면의 전자고갈 영역(depletion region) 즉, $L = (2\epsilon V_s / eN)^{1/2}$ 이 박막의 두께와 일치할 때 소자의 감도는 최대가 된다고 보고하였다(여기서, ϵ : 유전상수, N : 전자농도, V_s : 표면 potential barrier) 그러나 730 Å 이하의 두께를 가지는 소자의 감도가 작아지는 현상에 대한 해석은 차후에 더욱 연구해야 할 과제라 생각된다. Fig. 11은 두께가 다른 각 소자들의 수소가스

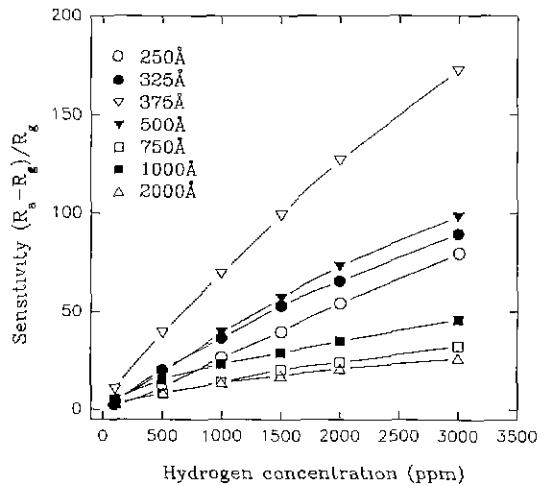


Fig. 13. Gas sensitivity as a function of concentration with thickness variation of Pd(0.5 wt%)-SnO₂ films (Sensor operating temperature, 250 °C).

농도에 대한 감도의 변화를 나타내었다. 수소농도가 증가할수록 감도의 크기는 증가함을 알 수 있으며 박막의 두께가 730 Å인 소자의 경우 감도의 변화가 가장 크게 나타남을 볼 수 있다.

Fig. 12는 소자작동온도 250 °C, H₂ 농도 1000 ppm에서 Pd가 각각 0.5, 2 wt% doping된 SnO₂ 박막에 대하여 두께에 따른 감도변화를 나타낸 것이다. Fig. 10의 undoped

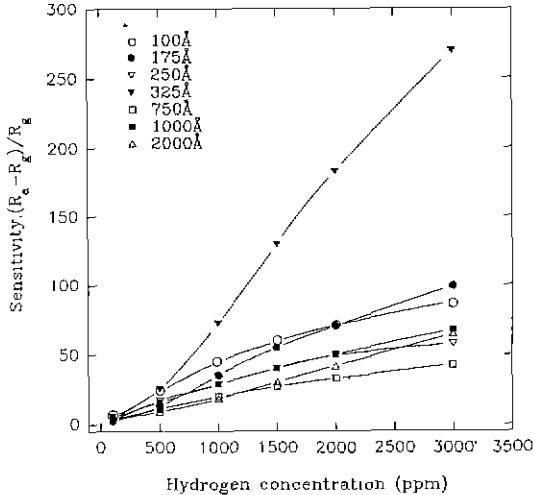


Fig. 14. Gas sensitivity as a function of hydrogen concentration with thickness variation of Pd(2 wt%)-SnO₂ films (Sensor operating temperature, 250°C).

ped SnO₂의 경우와 마찬가지로 두께가 감소함에 따라 감도가 증가하여 Pd가 0.5, 2 wt% doping된 소자에 대하여 박막의 두께가 각각 375 Å, 325 Å에서 최대를 보인 후 감소하고 있음을 보이고 있다. J. Klobner 등¹⁶⁾은 Pd가 0.3 at% doping된 SnO₂ 박막의 두께에 따른 감도특성 연구에서 450 Å 부근의 두께를 가지는 소자가 수소에 대하여 최대감도를 가진다고 보고하였다. 또한, 최대감도를 나타내는 SnO₂ 박막의 두께는 Pd doping량과 감지가스의 종류에 의존한다고 설명하였다. Fig. 13와 Fig. 14는 Pd가 각각 0.5, 2 wt% doping된 두께가 서로 다른 각 소자들의 수소가스 농도에 따른 감도의 변화를 나타낸 것이다. Pd가 0.5, 2 wt% doping된 각 소자에 대하여 수소농도에 따른 감도의 변화는 각각 375 Å, 325 Å의 두께를 가진 소자의 감도변화가 가장 크게 나타남을 알 수 있다.

4. 결 론

r.f. 마그네트론 스퍼터링 방법으로 undoped SnO₂와 Pd가 0.5, 2 wt% doping된 SnO₂ 박막을 제조하여 박막의 두께 및 Pd doping이 수소가스 감도에 미치는 영향을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착된 박막은 100 Å 이내의 microcrystal로 이루어진 다결정이었으며 Pd(2 wt%)-Sn 타겟트를 사용하여 증착된 박막은 박막내에 Pd가 1.73 at% 존재하였다.

2. SnO₂에 Pd를 첨가함으로써 소자의 최적 작동온도가 300°C 에서 230~250°C 부근으로 낮아졌으며 수소농도에 따른 가스감도는 증가하였다.

3. undoped SnO₂ 소자는 박막의 두께가 730 Å 부근에서 최대감도를 나타내었으며, Pd가 첨가된 소자는 300~400 Å에서 최대감도를 나타내었다.

REFERENCES

1. M. Nitta and M. Haradome, "Thick-film CO Gas Sensors," *IEEE Trans. (Electron Devices)*, **ED-26**(3), 247 (1979).
2. S. Saito et al., "Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1), 40-43 (1985).
3. J.U. Shin and S.J. Park, " γ -Fe₂O₃ Ceramic Sensor: Effect of Specific Surface Area on the Gas Sensitive Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **23**(5), 1-8 (1986).
4. T. Seiyama et al., "Gas Detection by Activated Semiconductor Sensor," *Denki Kagaku*, **40**(3), 244-249 (1972).
5. V. Demarne and A. Grisel, "Comparison of the Thermomechanical Behavior and Power Consumption between Different Integrated Thin Film Gas Sensor," *Transducers '87*, 605-609 (1987).
6. W.P. Kang et al., "A Study of Detection Mechanism in the Pd-SnO_x MIS Oxygen Sensor," *Transducers '87*, 610-613 (1987).
7. V. Lantto, "H₂S Monitoring as Air Pollutant with Silver Doped SnO₂ Thin Film Sensors," Proc. 3rd Int'l Meeting on Chemical Sensors, Cleveland, Ohio, USA, Sep. 24-26, 39-43 (1990).
8. K.H. Kim and C.G. Park, "Electrical Properties and Gas-Sensing Behavior of SnO₂ Films Prepared by Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(8), 2408-2412 (1991).
9. G.V. Advani and A.G. Jordan, "Thin Films of SnO₂ as Solid State Gas Sensor," *J. Electronic Mat.*, **9**(1), 29-49 (1980).
10. H. Dannetun et al., "Reactions between Hydrocarbons and an Oxygen Covered Palladium Surface," *Surface Sci.*, **193**, 109-131 (1988).
11. N. Yamazoe et al., "Sensing Mechanism of Oxide Semiconductor Gas Sensors," Proc. 3rd Int'l. Conf. Solid State Sensors and Actuators (Transducers 1985), Philadelphia, PA, U.S.A., June 11-14, 376-379 (1985).
12. J.K. Norskov and P. Stoltze, "Theoretical Aspects of Surface Reaction," *Surface Sci.*, **189**, 91-105 (1987).
13. R. Huck et al., "Spillover Effects in the Detection of H₂ and CH₄ by Sputtered SnO₂ Films with Pd and

- PdO Deposits," *Sensors and Actuators*, **17**, 355-359 (1989).
14. T. Suzuki, T. Yamazaki and M. Azumaya. "Hydrogen Gas Sensing Properties in Polycrystalline Tin Oxide Films of Submicron Thickness." *J. Cera. Soc. Jpn.*, **97**, 1268-1273 (1989).
15. H. Windischman and P. Mark, "A Model for the Operation of a Thin Film SnO_x Conductance-Modulation Carbon Monoxide Sensor," *J Electrochem Soc.*, **126** (4), 627-633 (1979).
16. J. Klobner et al., "Effects of Thickness and Additives on Thin-Film SnO₂ Gas Sensors," *Sensor and Actuators*, **B3**, 69-74 (1991).