

박막 형 가스 센서에 있어서 가스 감지 속도에 대한 막 두께의 영향

유도준 · 준 타마키* · 노리오 미우라* · 노보루 야마조에* · 박순자**

산업과학기술연구소

*일본 큐슈대학교

**서울대학교 무기재료공학과

Effect of Film Thickness on Gas Sensing Behavior of Thin-Film-Type Gas Sensor

Do Joon Yoo, Jun Tamaki*, Norio Miura*, Noboru Yamazoe* and Soon Ja Park**

Research Institute of Industrial Science & Technology(RIST)

*Kyushu University, Japan

**Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

초 록 박막 형 가스 센서의 막 두께가 가스 감지 특성에 미치는 영향을 단순화된 모델로부터 수식으로 유도하여 해석하였고, 그것을 SnO_2 와 CuO-SnO_2 박막의 H_2S 감응 특성에 대한 실험 결과에 적용하였다. 유도된 수식으로부터 박막 가스 센서의 가스 감지 특성은 가스의 박막 안으로의 확산성에 크게 의존하며, 그 가스 확산성은 박막의 두께, 가스의 센서 재료의 반응성, 작동 온도 등에 의해서 결정됨을 알 수 있었다. 또한 이 수식은 CuO-SnO_2 박막의 H_2S 감응 특성에 대한 실험 결과와 비교적 잘 일치하였고, CuO-SnO_2 박막과 SnO_2 박막의 서로 판이한 H_2S 감응 특성에 대한 설명에 적용되었다. 이로부터, 일반적인 산화물 반도체식 가스 센서의 가스 감지 특성이 가스 확산성에 의해서 어떻게 지배되는지를 구체적으로 제안하였다.

Abstract Effect of Film thickness on the sensing behavior of thin-film-type gas sensor has been analyzed by deriving an equation from a simple model, and the equation was applied to the sensing behavior of SnO_2 and CuO-SnO_2 thin-film sensors. It was revealed, from the equation, that the gas sensing property was closely related to gas diffusivity into the film which was a function of film thickness, reactivity of the gas detected with sensing material, operating temperature, etc. The equation derived was well consistent with the experimental results from SnO_2 and CuO-SnO_2 thin-film sensors and explained their different H_2S sensing behaviors. Finally, a model was suggested, explaining the effect of gas diffusivity on sensing behavior of oxide semiconductor sensor.

1. 서 론

가스 센서는 여러 가지 분야로 발전되어 왔으나 가장 많이 연구 개발되어 온 것은 SnO_2 계를 대표로 하는 산화물 반도체를 이용하는 센서라고 할 수 있다^{1~3)}. 이러한 반도체식 가스 센서는 형태적 분류상 벌크형, 후막형, 박막형으로 나눌 수 있으며 현재 가장 많이 사용되고 있는 것은 벌크, 후막형이고 박막형은 아직 연구 개발 단계에 있다.

가스 센서로서 요구되는 가장 중요한 조건은 감도, 선택성, 응답 속도 등이다. 그런데 지

금까지 연구되어온 것은 주로 감도와 선택성에 관한 것이고 응답 속도에 관한 연구는 단지 몇몇 연구자들에 의해서만 진행되어져 왔다. Gardner 등은⁴⁾ 후막형 센서의 가스 응답 속도를 단지 가스의 소자 내로의 확산 속도 만에 의존하는 것으로 가정하여 비교적 단순한 수식을 유도하였고 그것이 실험 결과와 일치한다고 보고하였다. 한편 Egashira 등⁵⁾ 역시 가스의 확산성이 벌크, 후막형 센서의 특성에 큰 영향을 준다고 주장하였다. 특히 그들은 가스의 확산성이 가스가 소자 내부로 들어가기 전에 반응 소멸되어 버리는 정도에 크게 의존

한다고 하였고, 바로 그러한 성질이 응답 속도 뿐 아니라 감도, 선택성, 센서의 작동 온도 등 전반적인 센서 성질에 모두 영향을 미친다고 보고하였다. 이렇듯 가스의 소자 내로의 확산성은 센서의 특성을 결정짓는 매우 중요한 인자로 알려져 왔으나 아직까지 그것에 대한 정량적 해석은 연구되어 있지 않다. 비록 Gardner 등이 그에 관한 수식을 유도한 바 있으나 그것은 가스의 소멸 등이 고려되지 않은 매우 단순화된 가정하에서 유도된 것이다. 또한 벌크나 후막형에 있어서는 가스 확산통로인 기공이 1차 입자와 2차 입자에 의해서 형성되는 두 가지 크기의 기공들로서 이루어져 있기 때문에 그러한 모델로부터 정량적 수식을 유도하기는 매우 어렵다. 따라서 그러한 가스 확산성의 영향을 정량적으로 해석하기에는 벌크나 후막형보다는 비교적 매세구조가 단순한 박막형 센서가 적합하다. 더욱이 박막형 가스 센서는 적은 소모전력과 대량생산에 용이하고 또한 얇은 두께로 인하여 얹어질 수 있는 특성상의 이점 등이^{6,7)} 있음에도 불구하고 아직 그 특성 해석 등이 기초적 연구는 매우 미진한 상태에 있기 때문에 그러한 연구는 매우 중요하다고 할 수 있다. 이러한 배경에서, 본 연구 그룹은 박막형 센서에 있어서의 가스 확산성의 영향을 몇 가지 가정으로부터 수식으로 유도하였고 그 결과를 SnO_2 박막과 CuO-SnO_2 박막형 센서의 H_2S 감지 특성의 연구 결과에 적용하였다.

2. 실험 방법

CuO-SnO_2 박막은 SnO_2 박막의 제작과 CuO 첨가의 두 단계를 통해서 제작되었다. SnO_2 박막의 제작은 SnO_2 콜로이드 용액(일본 Taki Kagaku)을⁸⁾ Au 전극이 코팅되어 있는 석영유리 기판 위에 스핀 코팅하는 방법으로 수행되었다. 먼저 박막의 두께를 조절하기 위하여 위의 콜로이드 용액을 1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 7/10 등의 비율로 deionized water로 회석시켰고, 이렇게 얻어진 여러 종류의 SnO_2 함량을 가지는 용액을 각각 기판 위에 0.02cm^2 정도 떨어뜨린 후 2000rpm으로 회전시켰다. 이와 같은 방법으로 스핀 코팅하면 콜로이드 용액은 기판 위에서 회전 도중 건조되어 젤화(gelization)하며, 이 SnO_2 젤박막을 600°C에서 30분간 열처

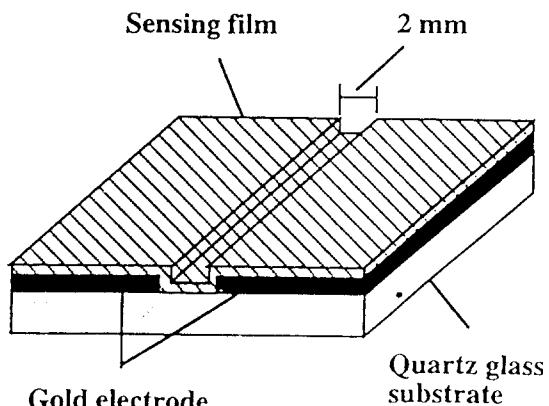


Fig. 1. Schematic diagram of thin film sensor.

리하였다. 이렇게 하여 최종적으로 20~150nm 두께를 가지는 투명한 SnO_2 박막을 얻었고, TEM에 의한 미세구조 관찰결과 박막은 대략 직경 6nm의 구형 입자들로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이렇게 얻어진 SnO_2 박막에 CuO 를 침가하였으며 그것은 다음과 같은 화학적 고정법^{7,9,10)}(chemical fixation method)에 의해서 진행되었다. 먼저, 각각 0.5M과 1M 농도의 CuCl_2 와 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 의 혼합 수용액(pH 6)을 준비하였고, 위에서 얻어진 SnO_2 박막을 그 용액에 상온에서 24시간동안 담지시켰다. 그렇게 담지되었던 박막은 과잉으로 존재할지도 모르는 Cu complex와 Cl 이온의 세척을 위하여 deionized water에 10분 정도 다시 담지시키고 100°C에서 1시간 동안 건조하였고, 그 후 Cu complex를 CuO 로 열분해시키기 위하여 600°C에서 10분간 열처리하였다. 최종적으로 얻어진 CuO-SnO_2 박막 속에 존재하는 CuO 의 양은 ESCA 분석에 의해서 대략 6wt% 정도로 계산되었으며 막 두께에 따르는 양의 변화는 거의 발견되지 않았다. 또한, 박막을 Ar 이온으로 에칭하면서 깊이에 따라서 측정하는 depthprofile에 의한 결과로부터, CuO 는 박막의 전체 영역에 고르게 분포되어 있음을 확인하였다. 정량계산 시 CuO 에 해당하는 픽크의 면적은 $\text{Cu } 1/2\text{p}$ 픽크로부터 취해졌다. 최종적인 박막 센서의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

박막의 두께는 간접 현미경(interference microscope, Nikon Corp.)을 사용하여 측정하였다. 최종적으로 얻어진 박막에 흠집을 내어서

그 부위에 형성되는 입사광의 파장의 변위를 간접 현미경으로 관찰하고 그로부터 막 두께를 계산하였다. 소자의 전기적 성질은 소자에 백금선을 lead wire로 하여 연결한 후 전기로 안에 위치한 석영 유리관 속에 넣어서 측정하였다. 측정은 일정한 유량의 공기 또는 주어진 농도의 대상 가스(H_2S) 하에서 진행하였으며 본 연구의 모든 경우에 있어서 공기 또는 가스의 유량은 200cc/min으로 고정하였다. 공기는 합성 건조 공기를 사용하였고, 실험에 사용된 대상 가스인 H_2S 가스의 농도는 가스와 공기의 혼합 비율에 의한 조절로서 0.1ppm~50ppm 까지 조절하였다. 이때 가스의 유량은 보정을 거친 디지털 유량계로서 비교적 정확하게 조절되었다. 가스 감도(S)는 공기 중 저항(Ra)과 가스 중 저항(Rg)의 비로서 정의하였고 측정온도는 200°C로 고정하였다. 안정된 소자 저항 값을 얻기 위해 측정되는 모든 센서를 측정온도인 200°C에서 15ppm의 H_2S 가스로 10분 정도 전 처리한 후 다시 공기 중에서 1시간 이상 안정화시킨 후에 본격적인 측정을 시작하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2와 Fig. 3은 각각 여러 가지 두께의 SnO_2 박막과 $CuO-SnO_2$ 박막의 1.5ppm H_2S 에 대한 감응 특성을 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이, 감도는 CuO 가 첨가됨에 의해서 크게 향상되었으나, 응답 속도는 SnO_2 박막이 막 두께 관계없이 비교적 빠른 반면 $CuO-SnO_2$ 박막은 응답속도가 막 두께에 매우 크게 의존함을 알 수 있었다. 즉 $CuO-SnO_2$ 박막은 막 두께가 커짐에 따라서 응답속도가 현격하게 저하되었으며 이러한 경향성은 Fig. 4에 잘 나타나 있다. Fig. 4에서, sensitivity 값은 정상상태의 센서 저항 값으로부터 계산된 것이며 70% response time은 그 저항 값의 70%에까지 이르는 시간으로 정의된 시간이다. 따라서 70% response time 값이 클수록 응답속도는 느린다. Fig. 4에서 주목할만한 또 다른 현상은 응답속도가 막 두께에 크게 의존함에도 불구하고 감도는 거의 영향을 받지 않는다는 사실이다. 이것은 H_2S 가스가 결국은 박막의 내부 전체로 확산해 들어가지만 그 속도가 막 두께에 크게 영향받는다는 것을 의미한다. $CuO-SnO_2$ 박막

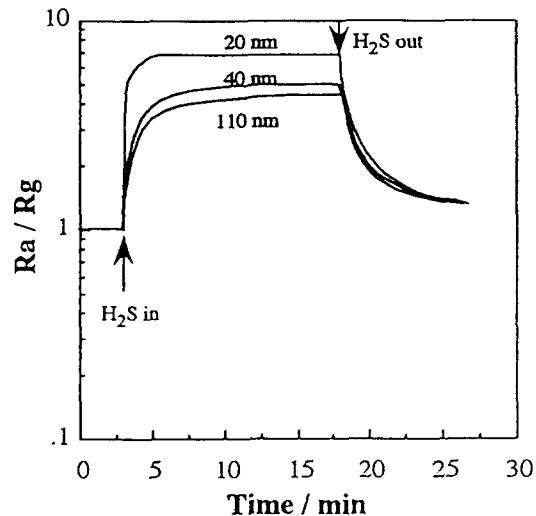


Fig. 2. Response transients to 1.5ppm H_2S of SnO_2 thils with various thickness at 200°C.

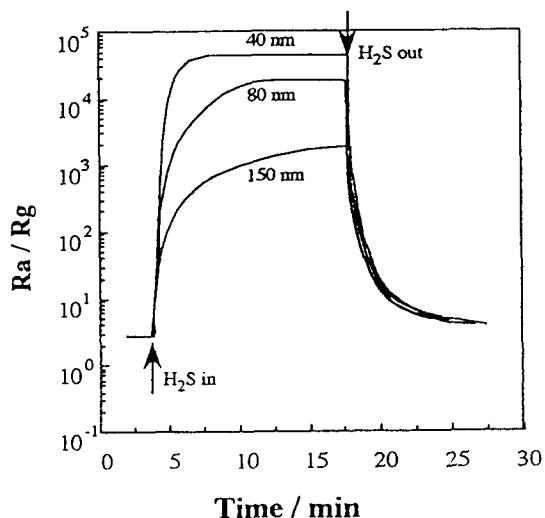


Fig. 3. Response transients to 1.5ppm H_2S at 200°C for $CuO-SnO_2$ thin film having various thickness.

의 H_2S 에 대한 응답속도는 막 두께뿐만이 아니라 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 가스 농도에도 매우 큰 의존성을 보였다. 즉 H_2S 의 농도가 커질수록 응답속도가 현격히 증가하였다.

이상에서 살펴본 바와 같이 SnO_2 박막의 H_2S 응답속도는 막 두께와 가스 농도에 거의 무관하였지만 CuO 가 첨가됨으로 인하여 그것은 막 두께가 얕아지고 가스 농도가 증가할수록 현격하게 빨라지는 매우 강한 두께, 농도 의존

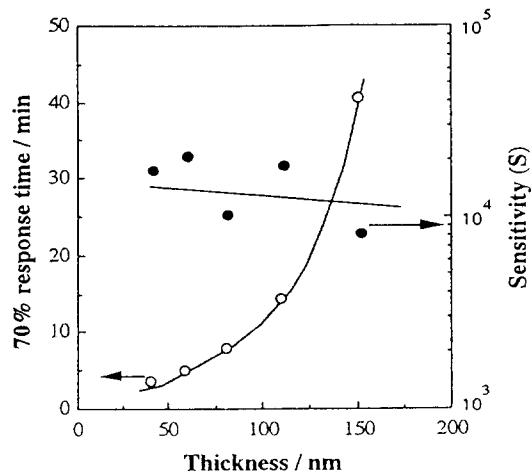


Fig. 4. 70% response time and sensitivity to 1.5ppm H_2S CuO-SnO_2 thin film as a function of film thickness at 200°C.

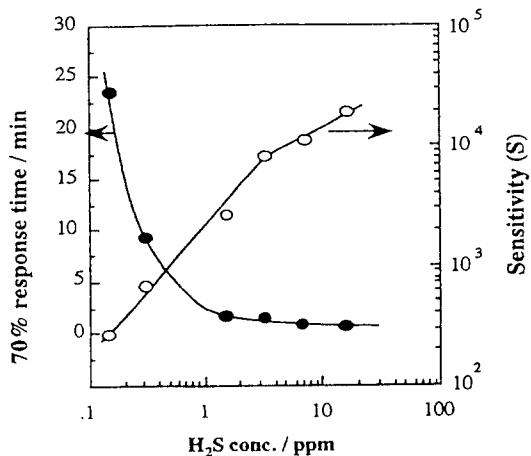


Fig. 5. 70% response time and sensitivity to H_2S of 20nm- CuO-SnO_2 thin film as a function of H_2S concentration at 200°C.

성을 보였다. 그러한 현상은 다음과 같은 센서 내부로의 가스 확산성에 관계된 센서 저항의 변화에 대한 수치 해석을 통해서 설명할 수 있다.

기본 모델

먼저 가스가 확산해 들어갈 박막의 내부 구조를 정의할 필요가 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 박막은 구형의 입자들이 충진되어 있는 구조를 가지고 있었으므로 수치 해석의 모델로 사용될 박막의 구조도 그것과 같은 것으로 한다. 그러나 입자의 충진은 Fig. 6과 같이 입

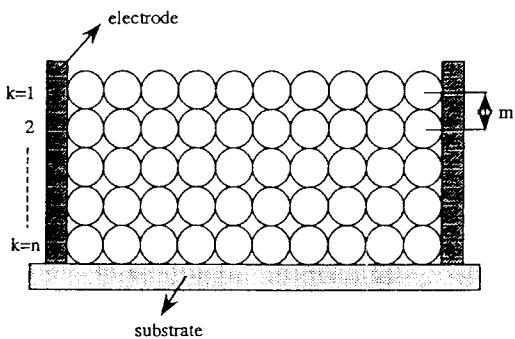


Fig. 6. Assumed model of film structure.

자들이 일렬로 배열되어 있는 것으로 가정한다. 두 번째로, 전자의 흐름은 박막과 평행한 방향으로만 흐른다고 가정하자. 즉 입자의 총과 총 사이로의 전자의 흐름은 없다고 하자. 이러한 가정으로 박막의 전기 등가 회로는 각각의 입자 층에 해당하는 저항들의 병렬 구조로 생각할 수 있다.

박막의 깊이에 따른 가스 농도와 저항의 변화

먼저 박막의 깊이에 따라서 가스의 농도가 어떻게 변하는지를 생각해 보자. 가스의 농도는 식 (1)을 만족시키는 식이어야 한다. 즉, Fick's second law인 Continuity equation⁽¹⁾ 만족해야 하므로 확산 도중에의 가스의 소멸 속도(kC^n)의 항과 함께 표현되어야 한다. 또한, 본 연구에서는 유동식으로서 가스가 계속적으로 주입되므로 박막의 표면에는 항상 주입된 가스의 농도(C_0)가 유지된다고 볼 수 있으며 가스의 농도는 이 경계 조건도 만족해야 한다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC^n \quad (1)$$

k : 가스의 반응성

한편, 시간과 깊이를 변수로 하는 저항의 함수를 구하기 위해서는 가스 농도와 저항과 관계를 알아야 한다. 그러나 이론적으로 이것을 구해내는 것은 거의 불가능하다고 판단되기 때문에, 그 가스 농도와 저항과의 함수로 이미 알려진 경험적 결과를 도입하였다. 지금까지의 SnO_2 계열의 가스 센서에 관한 연구 결과들을 살펴보면, H_2 , CO 와 같은 환원성 가스에 대하여 센서의 전도도(conductance)는 경험적으로

식 (2)와 같이 표현된다고 알려져 있다.

$$\sigma = AC^a \quad (2)$$

σ : conductance, A : constant

그러면 위의 배경 하에서 H_2S 의 농도에 따른 $CuO-SnO_2$ 박막의 전도도가 시간에 따라서 어떻게 변하는가를 고찰해 보자. Fig. 6의 구조 하에서 고려하면, 박막의 전도도는 각각의 입자 층의 전도도의 합으로서 표현될 수 있을 것이며, 따라서 먼저 각 입자 층의 저항을 알아야 한다. 어느 깊이에 위치하는 입자 층의 저항은 그 깊이에서의 가스 농도로부터 구해질 수 있으며, 입자 층들의 깊이(x)는 표면의 첫째 층을 원점으로 k_m ($k = 1, 2, 3\cdots, m$: 입자 층 사이의 거리)으로 나타낼 수 있다. 결과적으로 박막의 전도도는 식 (3)과 같이 표현된다.

$$\sigma = A \sum_{k=1}^n C^a [\beta - 1 \gamma n, t] \quad (3)$$

위의 식 (3)을 풀어내기 위해서는 $C(x,t)$ 와 a 값을 알아야 한다. 본 연구의 $CuO-SnO_2$ 박막에 있어서 a 값은 Fig. 4에서 알 수 있듯이, 비록 3ppm 이상에서는 그 값이 다소 작아지지만, 대략 1 정도로 근사시킬 수 있다. 그러나 $C(x,t)$ 는 식 (1)을 만족시키는 해를 구해내기가 매우 어렵기 때문에 여기서는 새로운 가정이 필요하며, 보다 간단한 수학적 처리를 위하여 가스 농도를 식 (4)와 같이 직선의 함수로 가정하였다.

$$C(x,t) = C_0 - a(t)x \quad (4)$$

식 (4)에서 기울기 a 는 시간의 함수이며 또한 가스의 반응성 k 와 가스 확산 계수 D 그리고 주입된 가스 농도 C_0 를 포함하는 것으로 볼 수 있다. 결과적으로 식 (4)는 식 (5)와 같이 표현된다.

$$\sigma = A' \sum_{k=1}^n [C_0 - a(k-1)m]$$

$$= AC_0n - \frac{A' amn(n-1)}{2} \quad (5)$$

여기서 a 가 시간과 C_0 에 따라서 어떻게 변하는가를 생각해 보면, a 는 시간이 증가하고 C_0 가 감소할수록 감소한다고 생각할 수 있다. 참고적으로, $a = BC_0^{b-1} \cdot t^{-k}$ 로 가정해 보고 식을 전개해 보면, 식 (5)에서 AC_0n 은 정상 상태에서의 박막의 전도도를 의미하므로 정상상태의 70%($0.7AC_0n$)에 이르는 시간인 $t_{70\%}$ 은 식 (6)으로 표현된다.

$$t_{70\%} = BC_0^{b-1}(d - m) \quad (6)$$

$$B = B(D, k), d(\text{film thickness}) = mn$$

그러면 본 연구에서의 실험 결과를 식 (6)과 연관시켜 분석해 보자. 얻어진 $t_{70\%}$ 값을 막 두께 d 에 대하여 plot해 보면 Fig. 7과 같이 측정된 가스 농도 범위 내에서 d 는 $t^{0.25}_{70\%}$ 에 대하여 직선의 관계를 보이며, 따라서 γ 값은 대략 0.25 정도라는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 7에 나타낸 직선들의 기울기를 농도(C_0)에 대하여 Log plot하면 Fig. 8에서 보여지듯이 거의 -0.7의 기울기를 가지는 직선의 관계를 가진다. 결과적으로 위의 가정들을 본 실험 결과를 설명하는데 비교적 적절한 것으로 판단된다.

위의 논의에 이어서, 마지막으로 가스의 반응성과 응답 시간의 막 두께 의존성에 대한 자세한 고찰이 필요하다. 위의 식 (6)에서 B 값은 응답 시간이 막 두께에 어느 만큼 의존하는가를 의미하며 확산 계수 D 와 가스의 반응성 k 를 변수로 가지는 것으로 생각된다. 확산 계수가 매우 빠르면 가스가 어느 정도의 거리까지는 신속히 확산되므로 응답 시간의 막 두께 의존성이 약해질 것이며, 가스 반응성이 커지면 가스가 확산 도중에 소멸되어 확산이 어려워지므로 결국 그 반응성이 클수록 응답 시간의 두께 의존성이 커질 것이다. 결과적으로 B 값은 D 가 감소하고 k 가 증가할수록 커질 것이다. D 는 주로 가스가 확산해 들어가는 통로인 기공의 크기에 의해서 지배될 것으로 생각되지만 기공 크기의 변화 폭은 한계가 있으므로, 그것의 영향력은 가스의 반응성의 그것보다는

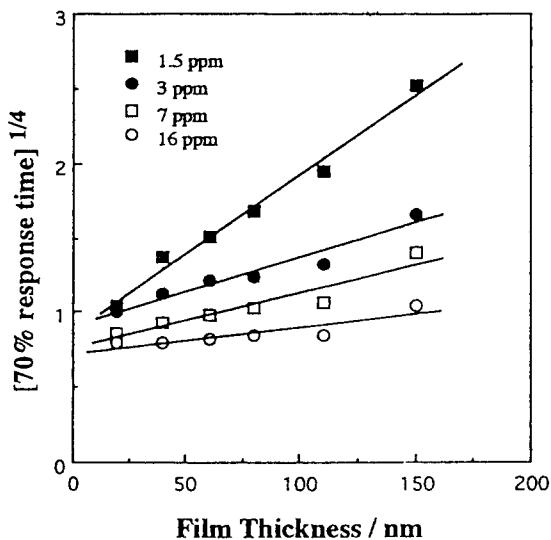


Fig. 7. Relation between 70% response time of CuO-SnO₂ thin film to various concentrations of H₂S and film thickness.

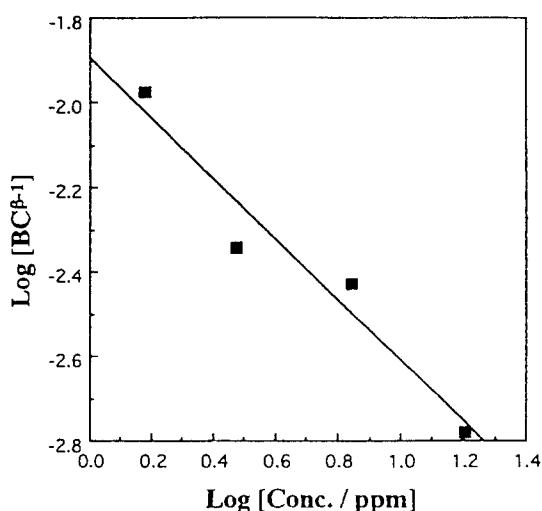


Fig. 8. Slopes of the lines Fig. 7 as correlated with H₂S concentration.

작을 것으로 보이며, 본 연구의 결과 중 SnO₂ 와 CuO-SnO₂ 박막의 H₂S에 대한 감응 특성이 다른 이유도 바로 그러한 것에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 센서와 가스의 종류에 따라서 결정되는 가스의 반응성이 센서의 감응 특성을 지배하는 것으로 보인다. 그것을 다음에서 자세히 고찰해 보았다.

센서에 있어서 가스를 소멸시키는 인자는

가스와 반응하는 어떤 물질인 것으로 생각할 수 있다. 보고된 바에 의하면 순수한 SnO₂ 센서가 H₂S를 감지하게 되는 것은 SnO₂ 표면의 산소 화학 흡착기와 H₂S와의 반응에 의한 것이라고 하였다¹³⁾. 따라서, 본 연구의 경우에서 가스를 반응 소멸시키는 그 물질은 SnO₂에 있어서는 표면의 O-와 O²⁻와 같은 화학 흡착기 일 것이고 CuO-SnO₂에 있어서는 CuO일 것이다. 그런데, SnO₂ 박막에서의 H₂S와 화학 흡착기 사이의 반응성은 CuO-SnO₂ 박막에서의 H₂S와 CuO 사이의 반응성보다 약할 것으로 추측되므로, 결국 H₂S에 대한 B 값은 CuO-SnO₂ 박막에서보다 SnO₂ 박막에서 더욱 작을 것으로 생각할 수 있다. 이것이 전술한 바와 같은 실험 결과 즉 SnO₂와 CuO-SnO₂의 그러한 판이한 H₂S 응답 특성의 원인인 것으로 이해된다.

이상과 같은 개념을 정리하여 센서에 있어서의 가스 확산성의 거동을 다음과 같이 제안 할 수 있다. 센서의 대상 가스에 대한 응답 속도는 그 가스와의 반응성에 따라서 변하며, 그 반응성이 아주 클 때, 중간 영역 그리고 아주 작을 때의 세 가지로서 나누어 생각할 수 있다. 반응성이 아주 클 때는 가스의 소멸이 매우 크므로 식 (6)의 B 값이 매우 클 것이다. 이것은, 가스가 센서 전체를 거의 완전히 확산해 들어가기까지는 매우 긴 시간이 필요하다는 사실을 의미하며, 이것을 달리 표현하면 가스가 센서의 표면 부위에만 머무른 상황에서 거의 정상 상태(steady state)가 이루어진다는 것으로 볼 수 있다. 따라서 이러한 상황 하에서는 센서의 가스에 대한 응답 속도는 비교적 빠르지만 어느 영역인의 막 두께와 농도에 대해서는 그 의존도가 약할 것이다. H₂, CO 등의 강력한 환원성 가스에 대한 센서의 경우가 그 대표적 예로 생각될 수 있다. 한편 반응성이 아주 약할 경우도 현상적으로는 위의 경우와 같이 센서의 응답 속도가 빠를 것이지만 원인은 그 반대로서, 가스가 중간에 소멸되는 양이 적어서 센서 내부로 빠른 속도로 확산해 들어가기 때문인 것으로 이해할 수 있다. 본 연구에서의 SnO₂와 H₂S 가스 사이의 관계가 여기에 속한다. 결국 응답 속도의 두께, 농도에 대한 의존성이 가장 뚜렷하게 드러나는 경우는 위에서 언급한 두 가지 상태의 중간일 것이며

CuO-SnO₂를 이용한 본 연구에서와 같이 H₂S 센서의 경우가 그 대표적 예일 것이다.

4. 결 론

SnO₂ 박막과 CuO-SnO₂ 박막의 H₂S 감응특성을 살펴본 결과 SnO₂ 박막은 그 응답 속도가 막 두께에 거의 무관한 반면 CuO-SnO₂ 박막은 막 두께가 두꺼워질수록 응답 속도가 현격히 감소하였다. 이러한 특성을 단순화된 모델 하에서 유도한 수식으로서 해석하였고 그 수식은 실험 결과와 비교적 잘 일치하였다. 또한 응답속도와 막 두께의 관계를 표현하는 그 수식으로부터 센서와 가스의 반응성이 가스의 확산 거동과 응답속도에 구체적으로 어떻게 영향을 주는가를 설명하였고 이것을 일반적인 가스센서의 특성에도 적용할 수 있음을 제안하였다.

참 고 문 헌

1. K. H. Song, and S. J. Mater. Sci. : Mater. in Electronics, 4, 249-53 (1993).
2. J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris and D. E. Willam, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 83, 1323 (1987).
3. N. Yamazoe and N. Miura, in Chem. sensor Technol., Vol. 4, p10, edited by n. Yamazoe, Elsevier, New York (1992).
4. J. W. Gardner, Sensors and Actuators B, 4, 109 (1991).
5. Y. Shimizu, Y. Nakamura and M. Egashira, Sens. Actuators B, 1993, 13-14, 128.
6. D. J. Yoo, J. Tamaki, N. Miura, S. J. Park, and N. Yamazoe, J. mater. Sci. Lett., 14, 1391 (1995).
7. D. J. Yoo, J. Tamaki, N. Miura, S. J. Park, and N. Yamazoe, Jpn. J. Appl. Phys., 34, L455 (1995).
8. M. Ando, S. Suto, T. Suzuki, T. Tsuchida, C. Nakayama, N. Miura and N. Yamazoe, J. Mater. Chem., 4, 631-33 (1994).
9. N. Yamazoe, S. Matsushima, T. Maekawa, J. Tamaki and N. Miura, Catal. Sci. Technol., 1, 201 (1991).
10. T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, J. Mater. Chem., 4, 1259 (1994).
11. P. G. Shewmon, Diffusion in solids, McGraw-Hill, New York, 1963.
12. V. Lantto and P. Romppainen, J. Electrochem. Soc., 135, 2550 (1988).