

## 용액적하법으로 제조된 WO<sub>3</sub> 첨가 SnO<sub>2</sub> 박막의 가스감응 특성

최중기 · 조평석 · 이종훈<sup>†</sup>  
고려대학교 신소재공학부

### Gas Sensing Characteristics of WO<sub>3</sub>-Doped SnO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Solution Deposition Method

Joong-Ki Choi, Pyeong-Seok Cho and Jong-Heun Lee<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Seoul 136-713, Korea

(2008년 2월 26일 접수 : 2008년 4월 8일 채택)

**Abstract** WO<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> thin films were prepared in a solution-deposition method and their gas-sensing characteristics were investigated. The doping of WO<sub>3</sub> to SnO<sub>2</sub> increased the response ( $R_a/R_g$ ,  $R_a$ : resistance in air,  $R_g$ : resistance in gas) to H<sub>2</sub> substantially. Moreover, the  $R_a/R_g$  value of 10 ppm CO increased to 5.65, whereas that of NO<sub>2</sub> did not change by a significant amount. The enhanced response to H<sub>2</sub> and the selective detection of CO in the presence of NO<sub>2</sub> were explained in relation to the change in the surface reaction by the addition of WO<sub>3</sub>. The WO<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> sensor can be used with the application of a H<sub>2</sub> sensor for vehicles that utilize fuel cells and as an air quality sensor to detect CO-containing exhaust gases emitted from gasoline engines.

**Keywords** SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, gas sensor, solution deposition method

## 1. 서 론

SnO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물 반도체는 대표적인 가스 감응 물질이다.<sup>1)</sup> 가스 감응은 표면반응이므로 비표면적이 큰 나노입자, 나노선, 나노로드, 나노튜브 등이 감도의 향상에 유리하다.<sup>2, 3)</sup> 산화물 반도체형 가스센서의 감응원리는 다음과 같다. 산화물 반도체 나노구조를 300-400°C의 온도로 가열하면 공기 중의 산소가 표면에 흡착하면서 전자를 받아들여 음전하를 띤 표면산소를 생성한다. 표면 부근에 전자공핍층(electron depletion layer)이 생성되므로 n-형 반도체의 경우 저항이 증가하는데, 미량의 환원성가스가 공기 중에 있을 경우 음전하의 표면산소와 반응하여 산화하고 남은 전자는 반도체 내부로 다시 주입된다. 따라서 가스 농도에 비례하여 전기전도도가 증가한다.

반도체형 가스센서는 단순한 구조, 경제적인 가격 등의 장점이 있지만, 여러 가지 가스에 대해 반응하므로 선택적인 감지가 어려운 문제가 있다. 가스감응의 선택성을 부여하는 방법으로는 혼합가스 중에서 특정가스만을 산화시키는 선택적인 촉매층의 코팅,<sup>4)</sup> 특정가스의 감도를 증가시키는 귀금속 촉매의 첨가,<sup>5)</sup> 감응온도 조절을 통한

가스 감응 반응 조절<sup>6)</sup> 등의 방법이 제시되었다. 이상의 방법 이외에 가스 감응물질을 혼합하여 표면에서의 가스 흡착, 산화반응 등을 변화시켜 특정가스에 대한 감도특성을 조절할 수 있다.<sup>7)</sup>

본 연구에서는 대표적인 가스감응 물질인 SnO<sub>2</sub>에 소량의 WO<sub>3</sub>를 첨가한 후 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO<sub>2</sub> 등에 대한 가스 감도를 측정하여 WO<sub>3</sub>의 첨가가 SnO<sub>2</sub> 센서의 가스 감도, 선택성에 미치는 영향을 고찰했다.

## 2. 실험 방법

가스센서의 제작을 위해 SnO<sub>2</sub>와 WO<sub>3</sub> sol을 제조했으며 개괄적인 순서도는 Fig. 1에 나타내었다. SnO<sub>2</sub> sol은 Baik 등이<sup>8)</sup> 제시한 방법에 의해 제조되었다. SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 3.470g을 9.95 ml의 증류수에 넣고 교반해서 1 M의 용액을 제조했다. NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 3.147g을 39.8 ml의 증류수에 넣고 교반하여 1 M의 용액을 제조했다. SnCl<sub>4</sub> 수용액을 교반하면서 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 수용액을 뷰렛을 이용해 한 방울씩 적하하여 침전을 생성하였다. 이후 증류수를 이용하여 3회 여과하고 3회의 원심분리(3500 rpm, 15 min)를 거쳐 SnO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O gel을 얻었다. gel에 증류수 50 ml, NH<sub>3</sub> 용액 5 ml를 넣고 충분한 교반한 후 200°C, 3시간 동안 수열처리해 SnO<sub>2</sub> 나노입자가 포함된 안정한 SnO<sub>2</sub> sol을 합성했다.

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : jongheun@korea.ac.kr (J. H. Lee)

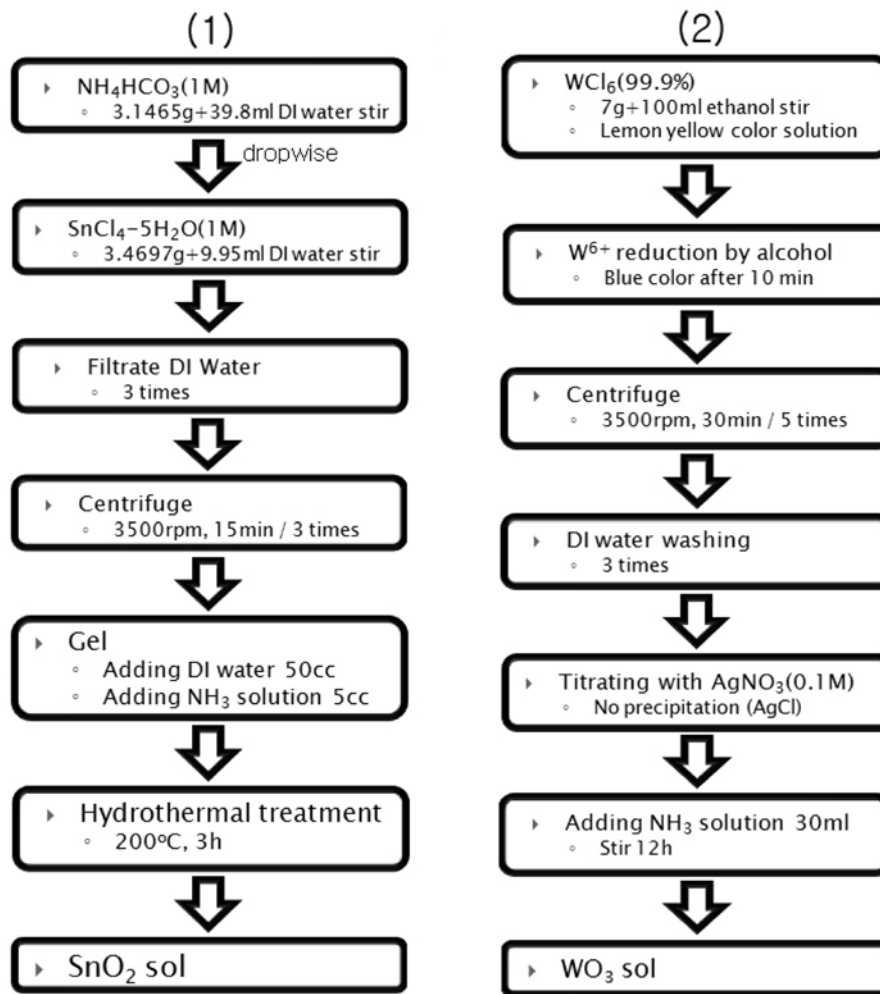


Fig. 1. Experimental procedure to prepare (1) SnO<sub>2</sub> sol and (2) WO<sub>3</sub> sol.

WO<sub>3</sub> sol은 Wang 등이<sup>9)</sup> 제시한 방법을 이용하여 제조되었다. 7 g의 WCl<sub>6</sub> (>99.9%)를 100 ml의 고순도 에탄올에 녹여서 노란색의 용액을 얻었다. 용액을 10분 정도 교반하면 알콜에 의해 W<sup>6+</sup>이온이 환원되면서 파란색을 띠게 된다. 용액 중에서 원하지 않는 Cl<sup>-</sup>이온 제거를 위해 5번의 원심분리(3500 rpm, 30 min)와 3번의 증류수를 이용한 여과가 이루어졌다. 최종적으로 Cl<sup>-</sup>이온이 제거되었는지 확인하기 위해 0.1 M silver nitrate 용액을 떨어뜨려서 AgCl 침전물 생성 여부를 확인했다. 얻어진 gel에 NH<sub>3</sub> 용액 30 ml를 첨가한 후 약 12시간 교반하여 투명한 WO<sub>3</sub> sol을 합성했다.

SnO<sub>2</sub> sol 및 WO<sub>3</sub> sol을 금 전극이 코팅된 1.5×1.5 mm<sup>2</sup> 알루미늄 기판위에 적하, 열분해 하여 가스 감응 박막을 제조했다. 마이크로피펫을 이용하여 총 20방울(1방울의 부피: 0.87 μl)의 sol 용액을 적하하였으며, 각 sol의 적하단계 사이에 hot plate를 이용한 건조과정을 거쳤다. 순수한 SnO<sub>2</sub> 센서는 알루미늄 기판 위에 SnO<sub>2</sub> sol만 20방울을 떨어

뜨려 제조하였으며 (S100 센서), 2번째 센서는 SnO<sub>2</sub> sol 19방울-WO<sub>3</sub> sol 1방울(S95W5 센서), 3번째 센서는 SnO<sub>2</sub> sol 18방울-WO<sub>3</sub> sol 2방울(S90W10 센서), 4번째 센서는 WO<sub>3</sub>만 20방울 떨어뜨려 제조했다. (W100 센서). 제조된 센서는 600°C 에서 5시간 동안 열처리한 이후 가스 감응성을 평가했다.

감응온도(300-400°C)에서 공기 중 저항(R<sub>a</sub>)을 측정 후 100 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 100 ppm CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, 100 ppm H<sub>2</sub>, 10 ppm CO, 100 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 1 ppm NO<sub>2</sub> 가스 하에서 저항(R<sub>b</sub>)을 측정하여 그 비(R<sub>a</sub>/R<sub>b</sub>)를 가스감도로 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

600°C 에서 5시간 동안 열처리한 박막의 X-선 회절도형을 Fig. 2에 나타내었다. 알루미늄 기판 피크(Fig. 2(a))를 제외하고 살펴보면 S100 센서는 SnO<sub>2</sub> tetragonal 상을, W100 센서는 WO<sub>3</sub> monoclinic 상을 각각 나타내고 있다.

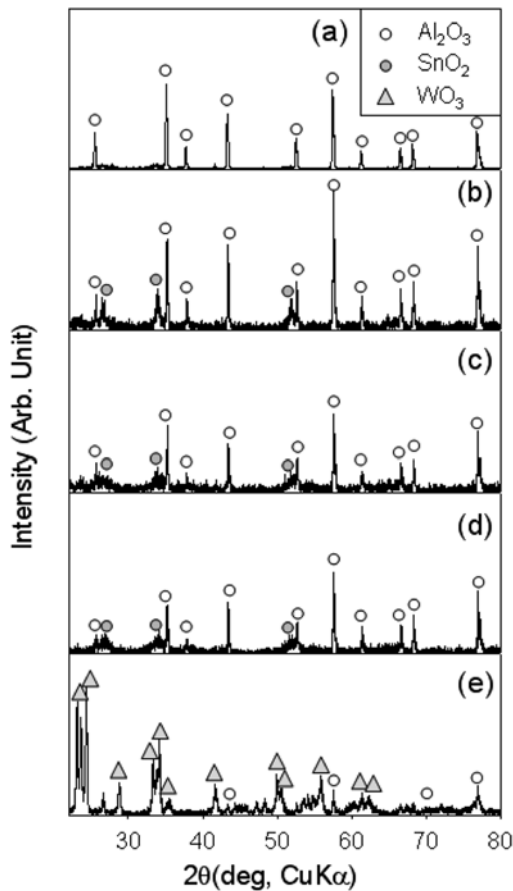


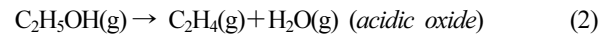
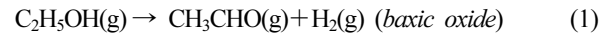
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) alumina substrate, (b) S100, (c) S95W5, (d) S90W10, (e) W100 sensors after heat treatment at 600°C for 5h

WO<sub>3</sub>가 소량 첨가된 S95W5 및 S90W10 센서의 경우에는 주로 SnO<sub>2</sub>의 피크가 나타나고 있으며, WO<sub>3</sub>의 상은 미량이라 검출되지 않는 것으로 해석된다.

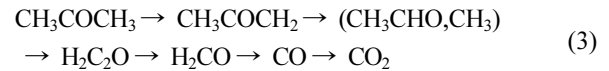
센서 박막의 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. SnO<sub>2</sub>가 포함된 S100, S95W5, S90W10 센서의 경우는 전체적으로 박막의 표면이 균일했으며 일차입자의 크기도 미세하였다. 반면 W100 센서는 일차입자의 크기가 상대적으로 크고, 박막 표면이 고르지 못한 형상을 나타내었다. SEM 사진으로 측정된 일차입자의 크기는 각각 S100 40 nm, S95W5 20 nm, S90W10 15 nm, W100 200 nm 이었다.

Fig. 4는 4가지 가스센서의 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 100 ppm, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> 100 ppm, H<sub>2</sub> 100 ppm, CO 10 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 100 ppm, NO<sub>2</sub> 1 ppm의 감도를 나타낸다. 대부분의 센서는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH와 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>에 대해 유사한 감도를 나타내며, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO<sub>2</sub>에 대해서는 센서에 따라 다른 특성을 나타낸다.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH은 감응산화물의 산성/염기성에 따라 다음의 2가지로 분해되고 이후에 산화되는 가스 감응 반응을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>10)</sup>



이에 비해 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>은 아래의 반응식에 따라 산화되는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup>



대부분의 가스센서가 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH와 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>에 대해 유사한 감도를 나타내는 것은 두 가스 산화 과정에서 유사한 중간상(CH<sub>3</sub>CHO)을 나타내기 때문으로 판단된다.

일반적으로는 S100과 S95W5에서는 높은 감도를 보이며 W100으로 갈수록 낮은 감도를 갖는 양상을 나타내었다. Fig. 3의 SEM 사진에서 S100, S95W5, S90W10으로 갈수록 일차입자의 크기가 감소함을 관찰했다. 일차입자만의 관점에서 보면 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 및 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>에 대한 가스 감도가 증가해야 되는데, 실험결과는 이와 반대되는 결과를 나타내고 있다. WO<sub>3</sub>의 첨가에 의한 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 감도 감소는 산화물의 전기음성도 변화로 설명될 수 있다. 알칼리성 산화물의 표면에서 주로 일어나는<sup>1)</sup> 반응에서는 CH<sub>3</sub>CHO+H<sub>2</sub> 모두 환원성 가스로 가스 감응반응에 기여하고, 산성 산화물 표면에서 주로 일어나는<sup>2)</sup> 반응에서는 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O 중에서 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>만 가스 감응 반응에 참여하게 된다. WO<sub>3</sub>는 SnO<sub>2</sub>에 비해 전기음성도가 크므로<sup>12)</sup>, WO<sub>3</sub>가 첨가될수록 산화물 표면은 산성으로 변화된다. 따라서 WO<sub>3</sub>가 첨가될 수록<sup>2)</sup> 반응이 촉진되어 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 감도가 감소할 수 있다. WO<sub>3</sub>를 첨가할 경우 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> 감도가 감소하는 현상에 대해서는 보다 체계적인 연구가 더 필요하지만, WO<sub>3</sub>가 SnO<sub>2</sub>에 비해 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> 감응에 효과적이지 못하기 때문으로 해석된다.

대부분 산화물 반도체형 가스센서에서 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH와 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>에 대한 감도가 크고, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO<sub>2</sub>에 대한 감도는 상대적으로 작다.<sup>13,14)</sup> 본 연구에서는 S100, S95W5, S90W10 센서에서 H<sub>2</sub>에 대한 감도가 크게 나타났다. 특히, S95W5 센서의 경우는 수소에 대한 감도가 가장 컸으며, S90W10 센서의 경우에도 H<sub>2</sub>에 대한 감도가 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH와 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>에 대한 감도와 거의 유사하게 나타났다. 따라서 S95W5 센서의 경우에는 수소를 검지하는 데 유용하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH와 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>의 경우 WO<sub>3</sub>의 함량이 많아지면서 감도가 단조적으로 감소하는 경향을 나타내는 데 비해, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 경우에는 S100에서 S95W5로 조성이 변화되면서 감도가 증가한 이후, S90W10, W100으로 변화되면서 감도가 다시 감소하는 양상을 나타낸다. 이는 소량의 WO<sub>3</sub>를 첨가할 경우 H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 감도가 향상

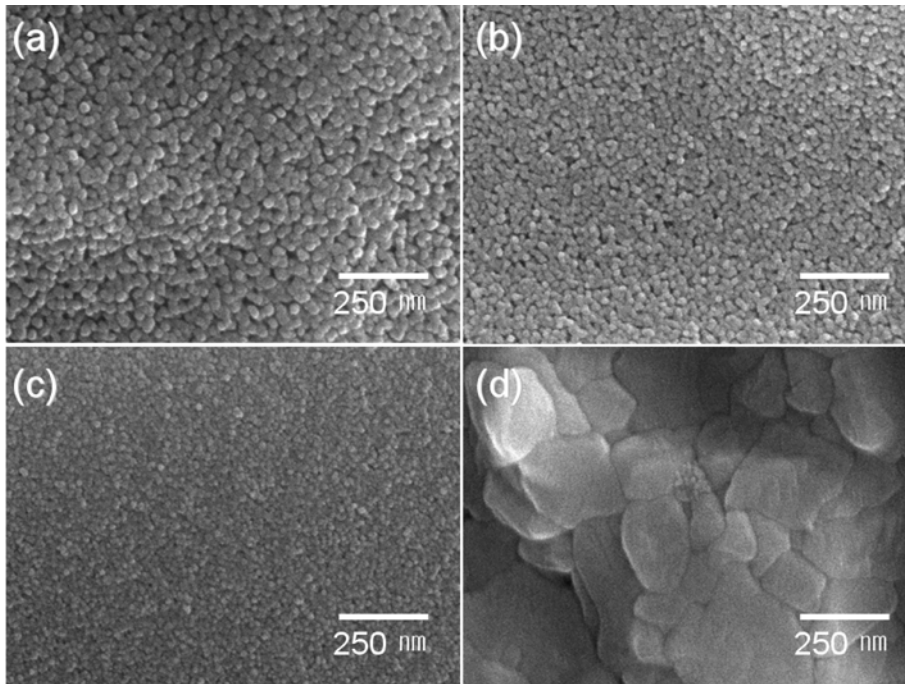


Fig. 3. Scanning electron micrographs of (a) S100, (b) S95W5, (c) S90W10, and (d) W100 sensors after heat treatment at 600°C for 5h

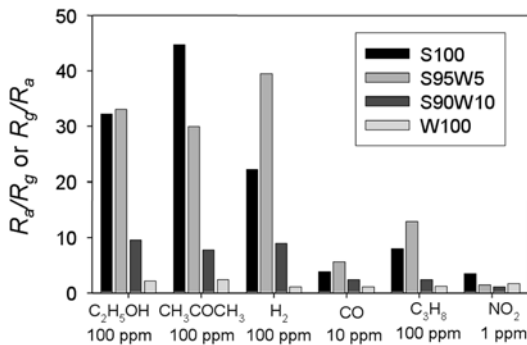


Fig. 4. Gas sensing characteristics of S100, S95W5, S90W10, and W100 sensors at 400°C. Response to 1 ppm NO<sub>2</sub> of W100 sensor was defined as R<sub>g</sub>/R<sub>a</sub>.

됨을 의미한다. 현재로서는 WO<sub>3</sub>의 첨가에 의한 SnO<sub>2</sub> 일차입자 크기의 감소, SnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 계면에서의 감도향상, WO<sub>3</sub>에 의한 감도증가 등을 가능한 원인으로 고려할 수 있다. WO<sub>3</sub>를 소량 첨가함에 의해 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO<sub>2</sub>의 상대적인 감도가 변화되는 것을 활용할 경우, 센서 배열에 의한 인공후각 구현에 도움이 될 것으로 기대된다.

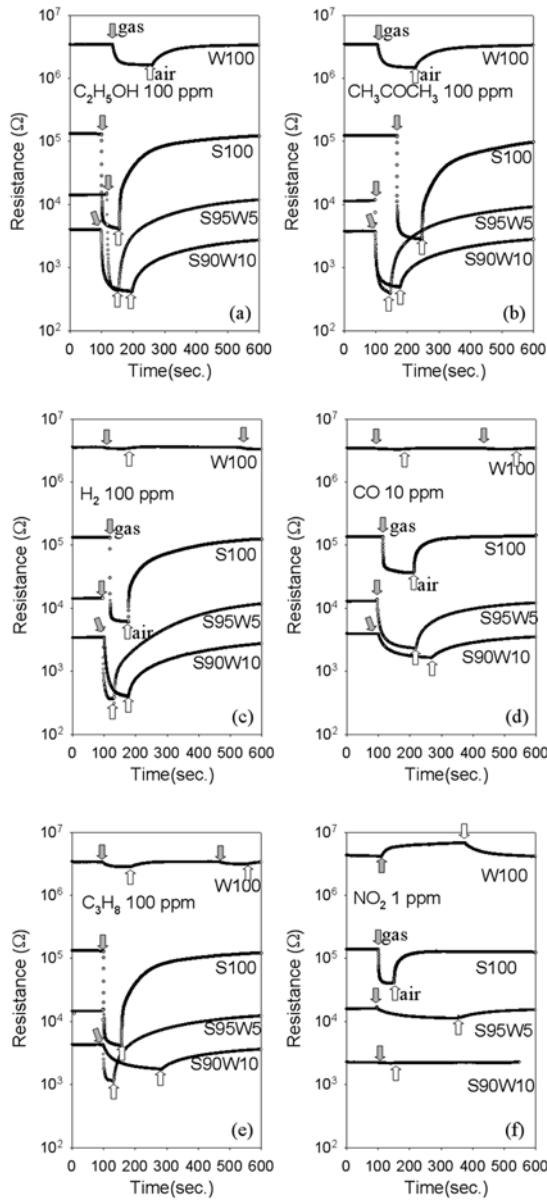
NO<sub>2</sub>의 경우는 전체적으로 감도가 낮았다. WO<sub>3</sub>는 NO<sub>2</sub>에 대해 감도가 좋은 물질이라고 알려져 있는데,<sup>15)</sup> 본 연구에서 W100 센서가 NO<sub>2</sub>에 대해 낮은 감도를 보이는 이유로 조대한 일차입자에 의한 가스감응 반응 저하가 고려될 수 있다. 일반적으로 NO<sub>2</sub>는 300°C 이하에서 감도

가 좋은 것으로 알려져 있는데, 본 실험에서는 400°C의 높은 온도에서 NO<sub>2</sub>의 감응성을 측정했다. 따라서 W100 센서가 NO<sub>2</sub>에 대해 낮은 감도를 나타내는 다른 이유로 감응온도의 변화도 같이 고려되어야 한다.

가스센서로서 사용되기 위해서는 빠른 응답시간과 회복시간을 필요로 한다. Fig. 5는 여러 가지 가스에 노출되었을 경우 저항의 시간에 따른 변화특성을 나타낸다. Fig. 5로부터 가스에 노출된 이후 90%의 저항이 변화되는 데 걸리는 90% 반응시간 및 공기에 노출된 이후에 저항이 90% 회복되는 데 걸리는 90% 회복시간을 측정하여 Table 1에 정리했다.

NO<sub>2</sub>를 제외한 환원성가스에 대해 S100 센서의 90% 반응시간은 1-6초 정도로 매우 짧았으며, S95W5의 경우 2.7-16.7초로 약간 증가했다. S90W10의 경우에는 90% 반응시간이 9.5-89.2초로 더 증가했다. 이는 S100 센서에 WO<sub>3</sub>가 소량 첨가됨에 따라 입자의 크기가 감소되고 (Fig. 3(a), (b), (c)), 이에 따라 입자 사이의 기공크기가 줄어 피검가스의 확산이 천천히 일어나기 때문으로 판단된다. 반면 S100, S95W5, S90W10 센서 모두 100-600초의 90% 회복시간을 나타내고 있다. 이는 피검가스와 음전하의 표면 산소가 반응하는 것이, 공기 중의 산소분자가 산화물 표면에 흡착하는 과정에 비해 빨리 일어남을 의미한다.

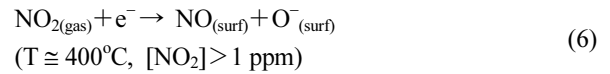
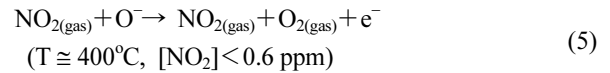
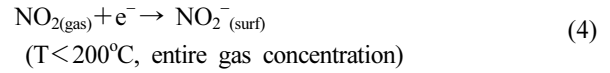
Fig. 5에서 모든 센서는 환원성 가스에 대해 저항의 감소를 나타내었다. 그러나, NO<sub>2</sub>에 대한 저항의 변화는 S100, S95W5, S90W10, W100이 확연히 다른 양상을 나타내고 있다. (Fig. 5(f)) 그림에서 SnO<sub>2</sub> 센서의 경우 산화



**Fig. 5.** Dynamic sensing behaviors to (a) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 100 ppm, (b) CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> 100 ppm, (c) H<sub>2</sub> 100 ppm, (d) CO 10 ppm, (e) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 100 ppm, and (f) NO<sub>2</sub> 1 ppm at 400°C.

성 가스인 NO<sub>2</sub>에도 저항이 감소되는 양상을 나타내고, WO<sub>3</sub>의 첨가량이 증가됨에 따라 저항의 감소폭이 줄어들다가(S95W5, S90W10), W100 센서에서는 NO<sub>2</sub>에 의해 저항이 증가되는 변화를 나타낸다.

NO<sub>2</sub>에 대해 저항의 변화가 다르게 나타나는 것에 대해서 Ruhland 등은<sup>16)</sup> SnO<sub>2</sub> 표면을 모델로 다음과 같은 설명을 하고 있다.



본 연구에서는 SnO<sub>2</sub>에 WO<sub>3</sub>가 첨가됨에 따라서 (5) 반응이 주로 일어나다가, 점진적으로(4) 또는 (6) 반응으로 변환되는 것으로 판단된다.

자동차용 매연 감지센서는 선행하는 자동차로부터 배출되는 매연가스를 검지한 후 외기유입을 자동으로 차단하는 데 이용된다. 가솔린 자동차의 매연을 검지하기 위해서는 30 ppm 이상의 CO를, 디젤 자동차의 매연을 검지하기 위해서는 2 ppm 이상의 NO<sub>2</sub>를 검지하는 것이 요구된다.<sup>17)</sup> 반도체형 가스센서 1개를 이용할 경우 환원성가스인 CO와 산화성 가스인 NO<sub>2</sub>가 공존할 경우 저항의 증감이 상쇄되어 매연이 없는 것으로 오동작 할 수 있는 문제가 발생할 수 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 NO<sub>2</sub>에는 반응하지 않고 CO에만 반응하거나, CO에는 반응하지 않고 NO<sub>2</sub>에만 반응하는 가스센서가 바람직하다.<sup>18)</sup> 본 연구의 S95W5 및 S90W10 센서의 경우 CO에 대한 감도는 충분히 크면서 NO<sub>2</sub>에 대한 감도는 무시할 수 있을 만큼 작다. 따라서 본 연구의 S95W5 및 S90W10 센서는 가솔린 자동차에서 배출되는 매연을 선택적으로 검지하는 CO센서로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

**Table 1.** 90% response time and 90% recovery time of S100, S95W5, S90W10 and W100 sensor to several gas. ('-' means that 90% recovery time is higher than 1000 sec.)

	S100		S95W5		S90W10		W100	
	90% response time	90% recovery time	90% response time	90% recovery time	90% response time	90% recovery time	90% response time	90% recovery time
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.5s	417.2s	4.5s	563.4s	10.7s	-	26.1s	180.2s
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	1.5s	519.9s	5.3s	663.6s	9.5s	-	30s	242.6s
H <sub>2</sub>	1.2s	371.3s	2.7s	596.1s	17.7s	604.8s	30.4s	31.4s
CO	6.1s	98.1s	26.7s	358.5s	69.8s	445.1s	64.3s	82.8s
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.4s	287s	4.1s	636.1s	89.2s	601.2s	32.7s	72.5s
NO <sub>2</sub>	5.2s	135.1s	144.4s	292.9s	36.1s	40.5	169.9s	114.6s

#### 4. 결 론

SnO<sub>2</sub> sol과 WO<sub>3</sub> sol을 이용하여 용액적합법으로 WO<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 박막을 합성하고, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO<sub>2</sub> 가스 감응 특성을 평가했다. 소량의 WO<sub>3</sub>가 첨가됨에 따라 박막의 일차입자 크기가 감소했지만, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 대한 감도는 감소했다. 이는 산성인 WO<sub>3</sub>가 첨가됨에 따라 알코올의 분해가 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O로 촉진되기 때문으로 해석된다. 소량의 WO<sub>3</sub>가 첨가될 경우 (S95W5 센서) H<sub>2</sub>에 대한 감도가 현저히 증가했으며, NO<sub>2</sub>에 대해서는 저항변화가 없으면서 CO에 대해서는 충분한 감도(R<sub>a</sub>/R<sub>g</sub>=5.65 to 10 ppm CO)를 나타내었다. 이는 SnO<sub>2</sub>에 WO<sub>3</sub>가 첨가됨에 따라 표면에서 일어나는 가스 감응반응이 변화되기 때문으로 해석되며, 수소연료전지 자동차용 수소센서 및 가솔린자동차 검출용 매연감지 센서에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참 고 문 헌

1. N. Yamazoe, *Sens and Actuators B.*, **108**, 2 (2005).
2. N. Yamazoe, *Sens and Actuators B.*, **5**, 7 (1991).
3. E. Comini, *Anal. Chem. Acta.*, **568**, 28 (2006).
4. A. Cabot, J. Arbiol, A. Cornet, J. R. Morante, F. Chen and M. Liu, *Thin Solid Films*, **436**, 6469 (2003).
5. U. -S. Choi, G. Sakai, K. Shimanoe and N. Yamazoe, *Sens and Actuators B.*, **107**, 397 (2005).
6. A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto, M. C. Carotta, D. Gnani and G. Marinelli, *Sens and Actuators B.*, **58**, 338 (1999).
7. M. Ivanovskaya, D. Kotsikau, G. Fagilia, P. Nelli and S. Irkaev, *Sens and Actuators B.*, **93**, 422 (2003).
8. N. S. Baik, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura and N. Yamazoe, *Sens and Actuators B.*, **65**, 97 (2000).
9. S. -H. Wang, T. -C. Chou and C. -C. Liu, *Sens and Actuators B.*, **94**, 343 (2003).
10. T. Jinkawa, G. Sakai, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **155**, 193 (2000).
11. T. Tsuboi, K. Ishii, S. Tamura, in *Processings of the 17th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems* ( Heidelberg, Germany, July 1999).
12. S. I. Lopatin, S. M. Shugurov and G. A. Semenov, *Inorganic Materials*, **41**, 1340 (2005).
13. S. J. Kim and J. -H. Lee, *J. Kor. Sens. Soc.*, **16**, 11 (2007).
14. K. -W. Kim, P. -S. Cho, S. -J. Kim, J. -H. Lee, C. -Y. Kang, J. -S. Kim and S. -J. Yoon, *Sens and Actuators B.*, **123**, 318 (2007).
15. Y. -G. Choi, G. Sakai, K. Shimanoe and N. Yamazoe, *Sens and Actuators B.*, **101**, 107 (2004).
16. R. Ruhland, Th. Becker and G. Muller, *Sens and Actuators B.*, **50**, 85 (1998).
17. H. Nakagawa, S. Okazaki, S. Asakura, K. Fukuda, H. Akimoto, S. Takahashi and S. Shigemori, *Sens and Actuators B.*, **65**, 133 (2000).
18. P. -S. Cho, K. -W. Kim and J. -H. Lee, *J. Electroceram.*, **17**, 975 (2006).