

# SnO<sub>2</sub> 나노와이어를 이용한 저온동작 고감도 고선택성 NO<sub>2</sub> 가스센서

김유종<sup>1</sup> · 박소영<sup>1</sup> · 이정석<sup>1</sup> · 이세형<sup>1</sup> · 우경완<sup>1</sup> · 이상현<sup>2</sup> · 이문석<sup>1,+</sup>

## Highly sensitive and selective NO<sub>2</sub> gas sensor at low temperature based on SnO<sub>2</sub> nanowire network

Yoojong Kim<sup>1</sup>, So-Young Bak<sup>1</sup>, Jeongseok Lee<sup>1</sup>, Se-Hyeong Lee<sup>1</sup>, Kyoungwan Woo<sup>1</sup>, Sanghyun Lee<sup>2</sup>, and Moonsuk Yi<sup>1,+</sup>

### Abstract

In this paper, methods for improving the sensitivity of gas sensors to NO<sub>2</sub> gas are presented. A gas sensor was fabricated based on an SnO<sub>2</sub> nanowire network using the vapor-phase-growth method. In the gas sensor, the Au electrode was replaced with a fluorine-doped tin oxide (FTO) electrode, to achieve high sensitivity at low temperatures and concentrations. The gas sensor with the FTO electrode was more sensitive to NO<sub>2</sub> gas than the sensor with the Au electrode: notably, both sensors were based on typical SnO<sub>2</sub> nanowire network. When the Au electrode was replaced by the FTO electrode, the sensitivity improved, as the contact resistance decreased and the surface-to-volume ratio increased. The morphological features of the fabricated gas sensor were characterized in detail via field-emission scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis.

**Keywords :** Gas sensors, Oxide semiconductors, SnO<sub>2</sub>, Nanowire, Vapor-Phase-Growth, High sensitivity

### 1. 서 론

산업의 발달과 많은 수의 자동차로 인해 발생된 공기오염 때문에 가스센서에 대한 수요가 점차 증가하고 있다. 특히 건강과 집결된 미세먼지(PM-10)와 초미세먼지(PM-2.5)를 감지할 수 있는 가스센서가 활발히 연구되고 있다 [1,2]. 미세먼지는 천식과 같은 호흡기계 질병을 악화시키고, 폐 기능의 저하를 초래한다. 그 중에서 NO<sub>2</sub> 가스는 입자가 매우 미세하여 폐포까지 직접 침투하여 기관지염, 폐렴을 유발하기 때문에 노년층과 청소년층에게 위험하다. 이에 세계보건기구(WHO)는 200 µg/m<sup>3</sup>농도의 NO<sub>2</sub> 가스에 노출되지 않도록 권고한다 [3]. NO<sub>2</sub> 가스의 주 발생원

은 자동차, 가스레인지 등으로 일상에서 각별한 주의가 필요하다.

최근 가스 센서 시장에서는 산화물 반도체식 가스센서가 활발히 연구되고 있다. 산화물 반도체식 가스센서는 가스에 노출되었을 때 산화물 반도체 표면과 가스의 표면반응으로 발생하는 반도체 저항의 변화를 감지한다. 만약 가스센서가 산화성 가스에 노출된다면 표면의 전자를 빼앗겨 저항이 올라가고 환원성 가스에 노출되면 반응에 의해 반도체가 전자를 얻어 저항이 내려간다 [4,5]. 이런 간단한 동작원리는 반도체식 가스센서의 장점이다.

반도체식 가스센서에서 반도체를 감지하는 부분은 산화물 반도체로 만들어진다. 가스센서에 사용되는 대표적인 산화물 반도체 물질로는 SnO<sub>2</sub>, ZnO가 있다. 두 물질은 나노 구조체 성장이 용이하고 높은 가스 감지 성능으로 많은 연구가 진행되었다 [6-8].

반도체 가스센서는 산화물 반도체 표면에서 유해가스의 반응을 통해 저항변화를 감지한다. 따라서 산화물 반도체의 높은 비표면적(surface-to-volume ratio)이 가스 검출에 도움이 된다. 가스센서에서 높은 표면적을 가지는 산화물 반도체를 만들기 위해 기상증착법(vapor phase growth)을 사용한다. 기상증착법은 산화물 반도체 시료를 기화시켜 촉매를 통해 원하는 위치에 나노 구조체를 형성시키는 방법으로 nm-µm 단위의 크기를 가지는 구조체를 만들 수 있다.

가스센서는 유해가스의 종류에 따라 ppb – ppm 수준의 저 농도가스를 감지할 수 있어야 한다. ppb – ppm 수준의 가스를 감

<sup>1</sup> 부산대학교 전자전기컴퓨터공학부(School of Electronics Engineering, Busan National University)

SDP 9공학관 502, 2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, Republic of Korea

<sup>2</sup> 부산대학교 스마트 융합공학과(Department of Smart Interdisciplinary Engineering, Pusan National University) 2, Busandaehk-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, Kore

<sup>+</sup>Corresponding author: msyi@pusan.ac.kr

(Received: May. 11, 2021, Revised : May. 24, 2021, Accepted : May. 28, 2021)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

지하기 위해 300°C 이상의 고온에서 동작하거나 산화물 반도체 표면에 이중 산화물 반도체를 접합하여 p-n, n-n 접합을 만들어 가스 및 표면 반응을 향상시킨다. 이러한 방식으로 유해 가스에 대한 저항변화를 증폭시킬 수 있지만 공정의 복잡도가 증가하고 소비 전력이 증가한다 [9,10].

대부분의 산화물 반도체 가스센서는 전극과 기상 증착법의 촉매 역할을 동시에 하는 금을 전극 물질로 사용한다. 산화물 반도체 SnO<sub>2</sub>를 사용하는 가스센서의 전극으로 금을 사용하면, 금과 SnO<sub>2</sub> 접촉 계면에서 쇼트키 접합 형성하여 높은 접촉저항이 발생한다. 높은 접촉저항은 유해 가스에 의한 산화물 반도체의 저항변화를 약화시키는 방해요소로 동작하여 저온, 저농도 유해 가스에 대한 성능을 저하시킨다.

본 연구에서는, 공정의 복잡도를 증가시키지 않고 가스센서의 저항변화를 극대화시키기 위해 FTO (fluorine doped tin oxide) 기판에 기상 증착법 (vapor-phase-growth)을 이용하여 SnO<sub>2</sub> 나노와이어를 성장시켰다. 가스센서에서 가장 많이 사용되는 금전극 대신 FTO 전극을 사용하여 전극과 SnO<sub>2</sub> 사이의 접촉저항을 낮추어 NO<sub>2</sub> 가스에 의한 저항 변화를 극대화시켰다. 또한 FTO 전극에서 성장시킨 나노와이어는 같은 조건의 금전극에서 성장시킨 나노와이어에 비해 얇은 직경을 가질 수 있어, 비표면적 (surface to volume ratio)을 향상시켰다.

FTO 전극을 사용하여 낮은 산화물 반도체와의 접촉저항과 산화물 반도체의 비표면적이 개선되었고, 100°C, 2 ppm NO<sub>2</sub> 가스에 대해 금전극 가스센서보다 민감하게 반응하는 고반응성 가스센서 소자를 제작했다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 산화물 반도체식 가스센서 전극 패터닝

#### 2.1.1 금(Au)전극 패터닝

본 논문에서 금전극 산화물 반도체 가스센서는 2 cm × 1 cm 크기의 유리기판에 증착된 금전극을 이용하여 제작되었다.

먼저 2 cm × 1 cm 크기의 유리기판의 불순물을 제거하기 위해 Trichloroethylene, Acetone, Methanol, DI water 순서로 각각 10분씩 초음파 세척기에서 세척하였다. 세정한 유리기판에 100 μm 패턴 간격을 가지는 웨도우 마스크 (shadow mask)를 얹어 Thermal evaporation법으로 금전극을 증착한다. 이때 유리기판과 금전극의 adhesion 향상을 위해 10 nm의 크롬(Cr)을 adhesion layer로 증착한 다음 100 nm의 금을 전극 물질로 증착한다.

#### 2.1.2 FTO전극 패터닝

전극 물질에 따른 산화물 반도체식 가스센서의 성능을 비교하기 위해 100 nm 두께의 FTO film이 유리에 증착된 FTO기판

을 사용했다. 2 cm × 1 cm 크기의 FTO기판을 Trichloroethylene, Acetone, Methanol, DI water 순서로 각각 10분씩 초음파 세척기에서 세척하였다. 세척된 FTO 기판은 금전극과 동일한 100 μm 패턴을 레이저로 식각 하여 형성했다.

### 2.2 고 표면적 나노와이어 성장

금전극과 FTO전극이 패터닝된 유리기판을 퍼니스(furnace) 내에 위치시킨다. 퍼니스의 중앙에는 0.3g의 Sn 분말(-100 mesh, 99.99%, Sigma-Aldrich Korea)을 담은 알루미늄 보트를 위치시키며, 불순물을 제거하기 위해 퍼니스 내부를 저 진공 상태 (-2 × 10<sup>-3</sup> torr)로 만든다. 진공 상태에서, 질량 유량계(Mass Flow Controller, MFC)를 이용해 질소(N<sub>2</sub>)를 100sccm 주입하며 온도를 900°C까지 상승시켰다. 온도가 900°C에 도달하면, 산소(O<sub>2</sub>)를 추가적으로 주입하여 0.5%의 산소 분압 상태로 만든다. 900°C 온도에서 60분 동안 나노와이어를 성장시켰으며, 60분의 성장 시간 후에 상온으로 서서히 냉각시켜, SnO<sub>2</sub> 나노와이어를 얻었다.

### 2.3 가스 센서 특성 분석

각각의 전극에서 제작된 나노와이어의 구조적 특성을 분석하기 위해 주사 전자현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscopy, SUPRA25)을 이용했다.

증착된 물질의 재료적 특성은 X선 회절 분석법(XRD, X-ray diffraction)을 이용하여 분석하였다.

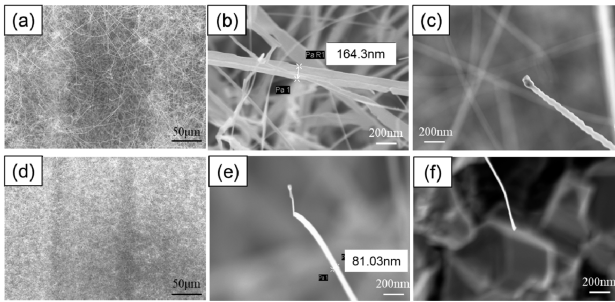
가스 감지 성능은 가스센서를 목표 가스에 300초간 노출시켰을 때 나타나는 나노와이어의 저항변화로 분석했다. 본 실험에서는 0.5 ppm, 1 ppm, 1.5 ppm, 2 ppm 농도의 이산화질소(NO<sub>2</sub>) 가스에 대해 100°C에서 가스 반응 특성을 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 구조체 분석

Fig. 1(a)는 금전극에서 만들어진 나노와이어의 FE-SEM 이미지이다. 본 실험에서 나노와이어는 Sn 분말을 기화한 다음 촉매인 금을 통해 응고시켜 구조체를 만드는 VLS(Vapor liquid solid) 방식을 사용했다. VLS 방식으로 성장한 SnO<sub>2</sub> 나노와이어는 전극의 금을 촉매로 사용하기 때문에 나노와이어의 끝 부분에 액체 방울 모양의 금을 확인할 수 있다[Fig. 1(c)]. Fig. 1(b)는 금전극에서 성장시킨 나노와이어의 직경이다. 금전극 가스센서의 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 직경은 약 80–180 nm였다.

Fig. 1(d)는 FTO전극에서 만들어진 나노와이어의 FE-SEM 이미지이다. Fig. 1(e)는 FTO전극 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 직경으로, 약 60–100 nm였다. Fig. 1(f)는 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 끝부분 이미



**Fig. 1.** FE-SEM image of SnO<sub>2</sub> nanowire network fabricated on (a) Au, (d) FTO electrode. Diameter of SnO<sub>2</sub> nanowire on (b) Au, (e) FTO electrode. The tip of nanowire grown via (c) VLS, (f) VS process.

지이다. FTO 전극에서 성장시킨 나노와이어는 기판에 금과 같은 촉매가 없어 다른 방식으로 만들어진다. 첫번째는 기화된 Sn 입자들이 기판에서 승화하여 촉매 없이 나노와이어를 만드는, Vapor-Solid 방식이다. 두번째는 기화된 Sn에서 Sn 성분이 FTO 기판에서 자가 촉매로 사용되어 나노 구조체를 만드는, Self-catalytic VLS 방식이다. 따라서 전극의 끝 부분에 촉매 방울 없이 성장했다.

VLS 방식에서 촉매의 양이 많아 질수록 나노와이어의 직경이 두꺼워진다 [11-13]. 따라서 금 전극에서 만들어진 나노와이어의 직경은 164.3 nm, FTO 전극에서 만들어진 나노와이어의 직경은 81.03 nm로 FTO 전극의 나노와이어가 약 79.97 nm 더 얇은 것을 볼 수 있다.

### 3.2 X선 회절 분석법을 이용한 결정 구조 및 성분 분석

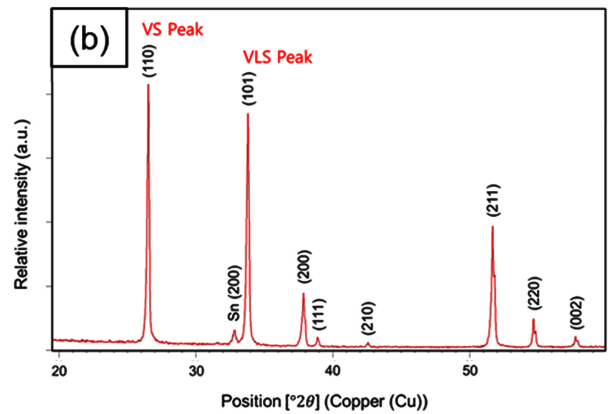
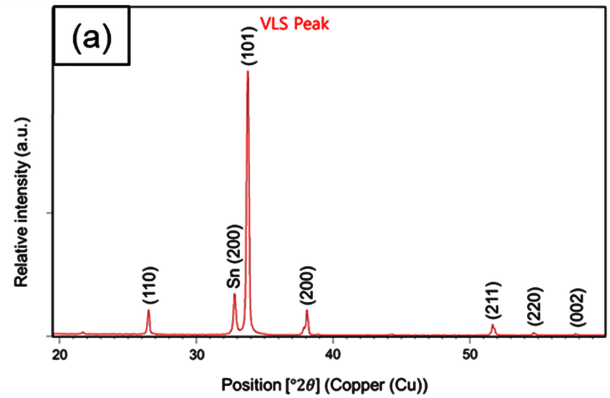
Fig. 2는 금전극과 FTO전극에서 만들어진 나노와이어의 XRD 분석 결과이다. XRD 패턴은 JCPDS(joint committee on powder diffraction-international centre for diffraction data)의 표준 값과 비교하였다.

Fig. 2(a)는 금전극에서 만들어진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 XRD 패턴으로 JCPDS #41-1445의 SnO<sub>2</sub> Peak와 비교했을 때 나노와이어가 VLS 방식으로 성장한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2(b)는 FTO 전극에서 만들어진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 XRD 패턴으로 금전극에서 만들어진 나노와이어에 비해 VS방식으로 성장한 SnO<sub>2</sub> peak가 더 많이 형성된 것을 볼 수 있다. 또한 촉매를 사용하지 않았음에도 VLS방식의 SnO<sub>2</sub> Peak가 관찰되었는데, 이를 통해 Self-catalytic VLS 방식으로 SnO<sub>2</sub> 나노와이어가 성장했음을 확인할 수 있다.

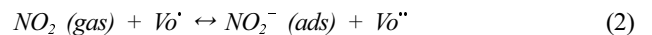
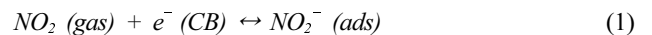
### 3.3 FTO 전극 SnO<sub>2</sub>가스센서의 NO<sub>2</sub>가스 반응 원리

SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 표면에 NO<sub>2</sub> 가스가 흡착되면, NO<sub>2</sub> 가스 분자가 SnO<sub>2</sub> 표면과 반응해 전자를 얻으면서, SnO<sub>2</sub> 나노와이어



**Fig. 2.** XRD peak spectrum of SnO<sub>2</sub> nanowire fabricated on (a) Au electrode, (b) FTO electrode.

의 저항이 올라간다. Eq.1, 2는 SnO<sub>2</sub> 표면과 NO<sub>2</sub> 가스의 두가지 반응 메커니즘을 나타낸 화학식이다 [14].



Eq. 1은 NO<sub>2</sub> 가스가 SnO<sub>2</sub> 전도대 (Conduction band) 의 전자를 받아 이온상태로 흡착하는 과정을 나타낸다.

Eq. 2는 SnO<sub>2</sub> 표면의 산소 공공으로 생긴 dangling bond에서 전자를 받아 흡착하는 과정을 보여준다.

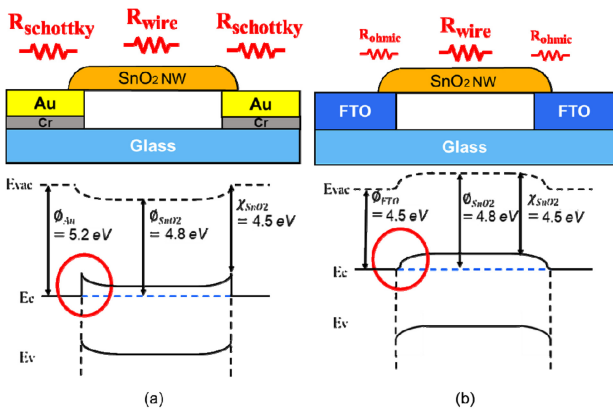
SnO<sub>2</sub> 나노와이어 표면에서 NO<sub>2</sub> 가스와 반응이 일어나기 때문에 나노와이어의 비표면적이 넓을수록 가스 반응에 참여하는 전자의 양이 늘어 가스센서 성능이 향상된다.

$$Response = R_g / R_a \quad (3)$$

$$Response = (\Delta R_{wire} + \Delta R_{Schottky}) / (R_{wire} + R_{Schottky}) \quad (4)$$

$$Response = (\Delta R_{wire} + \Delta R_{ohmic}) / (R_{wire} + R_{ohmic}) \approx \Delta R_{wire} / R_{wire} \quad (5)$$

(R<sub>a</sub> : Resistance in air, R<sub>g</sub> : Resistance in target gas)



**Fig. 3.** The Energy band diagram and resistance component of (a) Au electrode - SnO<sub>2</sub> (b) FTO electrode - SnO<sub>2</sub> nanowire gas sensor.

가스 반응도(gas response)는 유독가스와의 반응 정도를 나타내는 대표적인 가스 측정 파라미터이다. Fig. 3은 금전극 - SnO<sub>2</sub>, FTO전극 - SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스센서의 접합면에서의 에너지 밴드 다이어그램과 저항성분을 나타낸 그림이다. 금전극에서는 쇼트키 접촉, FTO전극에서는 옴릭 접촉이 발생한다 [15-18].

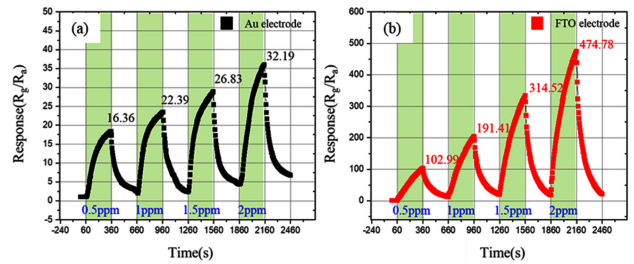
Eq. 3은gas response를 구하는 방법을 나타낸 식이다. 대기중에서 가스센서의 저항은 R<sub>a</sub>이고, NO<sub>2</sub> 가스에 노출되었을 때 저항을 R<sub>g</sub>라고한다. Gas response는 가스에 노출되어 변화한 저항의 변화를 뜻한다. 금전극 가스센서의 경우 Eq. 4에서 볼 수 있듯이 금전극과 SnO<sub>2</sub>의 높은 쇼트키 접촉저항에 의해 저항의 변화가 저하된다. 하지만 FTO 전극 가스센서의 경우 FTO전극과 SnO<sub>2</sub>의 낮은 옴릭 접촉저항으로 가스에 의한 저항변화가 왜곡 없이 측정된다(Eq. 5). 따라서 같은 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 저항 변화에서 FTO 전극 가스센서가 금전극 가스센서에 비해 높은 반응성을 나타낼 수 있다.

### 3.4 고 반응성, 고 선택성 SnO<sub>2</sub> 가스센서의 가스 반응 측정

금전극과 FTO 전극을 사용한 가스센서는 가스와 반응했을 때 생기는 저항변화를 이용하여 가스 반응도(gas response), 반응 속도와 회복 속도를 분석하였다. 가스 반응 속도는 안정화 상태에서 유독 가스에 노출시켜 최고 반응도 크기의 90%에 이르는 데 소요되는 시간이며, 가스 회복 속도는 최고 반응도에서 유독 가스를 제거했을 때 최고 반응도 크기의 10%에 이르는 데 소요되는 시간이다.

#### 3.4.1 가스 반응도(response)

Fig. 4는 금전극 가스센서와 FTO 전극 가스센서의 이산화질소(NO<sub>2</sub>) 가스 농도에 따른 가스 반응도 그래프이다. 두 가스센서의 반응도는 100°C에서 0.5 ppm, 1 ppm, 1.5 ppm, 2 ppm의 질



**Fig. 4.** The dynamic response graph of (a) Au electrode and (b) FTO electrode gas sensor measured at 100°C with different gas concentrations of NO<sub>2</sub>.

소와 이산화질소 혼합가스를 300s씩 노출시켜 확인했다. 반응후에는 300s씩 질소만 흘려주며 회복 능력을 확인했다.

FTO 전극을 사용한 가스센서는 0.5 ppm, 1 ppm, 1.5 ppm, 2 ppm 농도의 이산화질소(NO<sub>2</sub>) 가스에 각각 노출되었을 때 102.99, 191.41, 314.52, 474.78의 반응도를 보였다. 금전극 가스센서 반응도는 각각 16.36, 22.39, 26.83, 32.19로 FTO 전극 가스센서의 반응도가 금전극 가스센서에 비해 최소 6.29배, 최대 14.75배 향상되었다. 이를 통해 FTO 전극을 사용한 가스센서가 높은 비표면적과 낮은 전극-나노와이어의 접합저항으로 가스 반응도가 크게 개선되었음을 확인할 수 있다.

#### 3.4.2 가스 반응 속도 및 회복 속도(speed)

Table 1에는 금전극 가스센서와 FTO 전극 가스센서의 반응 속도와 회복 속도를 기술하였다. 금전극 가스센서의 경우, 가스 반응 속도가 NO<sub>2</sub> 농도별로 220s-240s 사이의 결과를 보였다. FTO 전극 가스센서의 경우, 가스 반응 속도가 220s-250s 사이로 측정되었다. FTO 전극 가스센서가 금전극 가스센서에 비해 6.29배-14.75배 높은 반응도에서 동등 수준의 반응 속도를 보였다.

금전극을 사용한 가스센서는, NO<sub>2</sub> 농도 1 ppm이하에서 회복

**Table 1.** Gas sensor speed measurement results of SnO<sub>2</sub> nanowire gas sensor using FTO, Au electrode.

FTO electrodes gas sensor		
Gas concentration	Response Time(s)	Recovery Time(s)
0.5 ppm	250	295
1 ppm	220	285
1.5 ppm	240	225
2 ppm	230	210
Au electrodes gas sensor		
Gas concentration	Response Time(s)	Recovery Time(s)
0.5 ppm	240	-
1 ppm	220	-
1.5 ppm	240	285
2 ppm	220	300

**Table 2.** Gas sensor selectivity measurement results of SnO<sub>2</sub> nanowire gas sensor using FTO, Au electrode.

Gas sensor	NO <sub>2</sub>	CO	NH <sub>3</sub>
FTO electrodes	102.99	1.39	1.30
Au electrodes	16.36	1.12	1.16

속도가 측정 범위인 300s를 초과하여 측정할 수 없었다. NO<sub>2</sub> 농도 1.5 ppm 이상에서 285s-300s의 회복 속도를 보였다.

반면 FTO 전극을 사용한 가스센서는 1 ppm 이하의 NO<sub>2</sub> 농도에서도 285s-295s의 회복 속도를 보였으며, 1 ppm 이상의 NO<sub>2</sub> 농도에서 210s-225s의 회복 속도를 보였다. FTO 전극 가스센서의 경우 금 전극 가스센서에 비해 약 75s 빠른 회복 속도를 가졌다.

### 3.4.3 가스 선택성(selectivity)

Table 2에는 금전극 가스센서와 FTO전극 가스센서의 가스 종류별 반응도를 기술하였다. 금전극 가스센서는 100°C, 0.5 ppm의 CO가스와 NH<sub>3</sub> 가스에 노출되었을 때 1.12, 1.16의 반응도를 보였다. NO<sub>2</sub> 가스의 반응도는 CO, NH<sub>3</sub> 가스에 비해 약 14배 높은 선택성을 보였다.

FTO전극 가스센서의 경우 동일 농도의 CO가스와 NH<sub>3</sub> 가스에 노출시켰을 때 1.39, 1.30의 반응도를 보였다. NO<sub>2</sub> 가스의 반응도는 102.99로 CO, NH<sub>3</sub> 가스에 비해 약 77배 높은 반응도로, 금전극 가스센서에 비해 5.5배 더 높은 선택성을 보였다.

## 4. 결 론

본 실험에서는 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스센서의 전극으로 FTO를 사용하여 저온, 고반응성 산화물 반도체 가스센서를 제작했다. 에너지 밴드 다이어그램 분석을 통해 SnO<sub>2</sub> 나노와이어 가스센서의 전극물질로 금과 FTO를 사용했을 때 가스에 의한 저항변화를 비교하였다. 쇼트키 접합을 하는 금 전극은 오믹접촉을 하는 FTO에 비해 가스에 의한 저항변화가 저하되는 것을 확인하였다.

SEM 및 XRD 분석을 통해 FTO 기판에서 만들어진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어의 형태와 결정 격자를 확인했다. FTO에서 만들어진 SnO<sub>2</sub> 나노와이어는 촉매의 사용 없이 VS, self-catalytic VLS 방식으로 성장하는 것을 확인했다. Au를 촉매로 성장한 SnO<sub>2</sub>에 비해 얇은 직경으로 높은 비표면적을 가졌다.

FTO 전극 가스센서는 금 전극 가스센서에 비해, 100°C 동일 농도의 NO<sub>2</sub>가스와 반응도가 최소 6.29배, 최대 14.75배 향상되었다. 높은 반응도에도 회복속도가 약 75초 개선되었다. 또한 동일 농도의 CO, NH<sub>3</sub> 가스에 대해 금 전극 가스센서보다 5.5배 높은 선택성을 가졌다.

## 감사의 글

이 과제는 부산대학교 교수국외장기파견 지원비에 의하여 연구되었음.

## REFERENCES

- [1] A. Dey, "Semiconductor metal oxide gas sensors: A review", *Mater. Sci. Eng B*, Vol. 229, No. 1, pp. 206-217, 2018.
- [2] J. P. Cheng, J. Wang, Q. Q. Li, H. G. Liu, and Y. Li, "Review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application", *J. Ind. Eng. Chem*, Vol. 44, No. 1, pp. 1-22, 2016.
- [3] Y. O. Khaniabadi, G. Goudarzi, S. M. Daryanoosh, A. Borgini, A. Tittarelli, and A. D. Marco, "Exposure to PM10, NO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> impacts on human health", *Environ. Sci. Pollut. Res*, Vol. 24, No. 3, pp. 2781-2789, 2017.
- [4] J. -M. Ducéré, A. Hemeryck, A. Estève, M. D. Rouhani, G. Landa, P. Ménini, C. Tropis, A. Maisonnat, P. Fau, and B. Chaudret, "A Computational Chemist Approach to Gas Sensors: Modeling the Response of SnO<sub>2</sub> to CO, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O Gases", *J. Comput. Chem*, Vol. 33, No. 3, pp. 247-258, 2011.
- [5] S. Maeng, S. W. Kim, D. H. Lee, S. E. Moon, K. C. Kim, and A. Maiti, "SnO<sub>2</sub> Nanoslab as NO<sub>2</sub> sensor: Identification of the NO<sub>2</sub> Sensing Mechanism on a SnO<sub>2</sub> surface", *Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 6, No. 1, pp. 357-363, 2014.
- [6] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar and, A. Umar, "Zinc Oxide Nanostructures for NO<sub>2</sub> Gas-Sensor Applications: A Review", *Nanomicor Lett*, Vol. 7, No. 2, pp. 97-120, 2015.
- [7] M. Batzill, "Surface Science Studies of Gas Sensing Materials: SnO<sub>2</sub>", *Sensors*, Vol. 6, No. 10, pp. 1345-1366, 2006.
- [8] E. Leblanc, L. Perier-Camby, G. Thomas, M. Primet, and P. Gelin, "NOx adsorption onto dehydroxylated or hydroxylated tin dioxide surface. Application to SnO<sub>2</sub>-based sensors", *Sens. Actuators B Chem*, Vol. 62, No.1, pp. 67-72, 2000.
- [9] D. R. Miller, S. A. Akbar, and P. A. Morris, "Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review", *Sens. Actuators B Chem*, Vol. 204, No. 1, pp. 250-272, 2014.
- [10] H. J. Kim and J. H. Lee, "Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview", *Sens. Actuators B Chem*, Vol. 192, No. 1, pp. 607-627, 2014.
- [11] M. Tonezzer and N. V. Hieu, "Size-dependent response of single-nanowire gas sensors", *Sens. Actuators B Chem*, Vol. 163, No. 1, pp.146-152, 2012.
- [12] S. Li, X. Zhang, B. Yan, and T. Yu, "Growth mechanism and diameter control of well-aligned small-diameter ZnO nanowire arrays synthesized by a catalyst-free thermal evaporation method", *Nanotechnology*, Vol. 20, No. 49, pp.

- 495604, 2009.
- [13] Y. Takeshi, N. Kazuki, T. Hidekazu, and K. Tomoji, "Mechanism of critical catalyst size effect on MgO nanowire growth by pulsed laser deposition", *J. Appl. Phys*, Vol. 104, No.1, pp. 016101-016103, 2008.
- [14] M. Epifani, J. D. Prades, E. Comini, E. Pellicer, M. Avella, P. Siciliano, G. Faglia, A. Cirera, R. Scotti, F. Morazzoni, and J. R. Morante, "The Role of Surface Oxygen Vacancies in the NO<sub>2</sub> sensing properties of SnO<sub>2</sub> Nanocrystals", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, No. 49, pp. 19540-19546, 2008.
- [15] F. Schipani, D. R. Miller, M. A. Ponce, C. M. Aldao, S. A. Akbar, P. A. Morris, and J. C. Xu, "Conduction mechanisms in SnO<sub>2</sub> single-nanowire gas sensors: An impedance spectroscopy study", *Sens. Actuators B Chem*, Vol. 241, No. 1, pp. 99-108, 2017.
- [16] M. Tonezzer, "Selective gas sensor based on one single SnO<sub>2</sub> nanowire", *Sens. Actuators B Chem*, Vol. 288, No. 1, pp. 53-59, 2019.
- [17] F. Hernández-Ramírez, A. Tarancón, O. Casals, J. Arbiol, A. Romano-Rodríguez, and J. R. Morante, "High response and stability in CO and humidity measures using a single SnO<sub>2</sub> nanowire", *Sens. Actuators B Chem*, Vol. 121, No. 1, pp. 3-17, 2007.
- [18] T. Nagata, O. Bierwagen, M. E. White, M. -Y. Tsai, and J. S. Speck, "Study of the Au Schottky contact formation on oxygen plasma treated n-type SnO<sub>2</sub> (101) thin films", *J. Appl. Phys*, Vol. 107, No. 3, pp. 033707(1)-033707(7), 2010.