

# Nghiên cứu chế tạo cảm biến màng mỏng $WO_3$ ứng dụng đo khí $C_2H_5OH$

Research and Fabrication of  $WO_3$  Thin Film Sensors for  $C_2H_5OH$  Gas Sensing Application

Nguyễn Văn Toán\*, Nguyễn Văn Hiếu

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 20-3-2018; chấp nhận đăng: 20-3-2019

## Tóm tắt

Cảm biến màng mỏng  $WO_3$  được chế tạo thành công từ bia nguồn W sử dụng kết hợp phương pháp phun xạ phản ứng (reactive sputtering) kết hợp với kỹ thuật quang khắc (photolithography). Chiều dày màng mỏng, vi cấu trúc và hình thái bề mặt của vật liệu được khảo sát bằng thiết bị đo chiều dày màng mỏng ( $\alpha$ -step), gián đồ nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét. Tính chất nhạy khí của cảm biến màng mỏng  $WO_3$  cho độ nhạy và độ đáp ứng nhanh với khí  $C_2H_5OH$ . Bằng phương pháp nghiên cứu đơn giản (chỉ sử dụng 2 mặt nạ (mask)), những kết quả nghiên cứu này có rất nhiều tiềm năng để ứng dụng chế tạo cảm biến đo khí  $C_2H_5OH$ .

Keywords: Màng mỏng  $WO_3$ , Cảm biến khí,  $C_2H_5OH$

## Abstract

Thin film of tungsten oxide was successfully fabricated from tungsten target by using reactive sputtering combining with lithography technology. The thickness, structure and morphology of the thin film were investigated by  $\alpha$ -step, XRD and FE-SEM respectively. The gas sensing measurements of the  $WO_3$  thin film sensors indicated that these sensors have a high sensitivity and quick response to  $C_2H_5OH$ . With the simple research method (using only two masks), the results of this study have a lot of potential for applying to  $C_2H_5OH$  gas sensor.

Keywords:  $WO_3$  thin film, Gas sensors,  $C_2H_5OH$

## 1. Giới thiệu

Sự lạm dụng và sử dụng đồ uống có cồn của con người có xu hướng gia tăng trong xã hội hiện đại. Đây là nguy cơ tiềm ẩn dẫn đến những vấn đề sức khỏe cũng như gây tình trạng mất an toàn giao thông. Việc nghiên cứu và chế tạo cảm biến đo khí  $C_2H_5OH$  có độ nhạy cao, thời gian đáp ứng và hồi phục nhanh, quy trình chế tạo và giá thành thấp là một vấn đề đặt ra cho các nhà khoa học. Trong đó cần có thêm các nghiên cứu tối ưu về vật liệu nhạy khí dùng cho cảm biến. Các loại vật liệu được sử dụng rộng rãi để làm cảm biến khí tiêu biểu gồm có  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$ , v.v [1-7]. Trong các loại vật liệu đó thì vật liệu ôxít tungsten ( $WO_3$ ) được quan tâm nghiên cứu rộng rãi do vật liệu này có những ưu điểm: dễ dàng chế tạo vật liệu ở nhiều hình dạng kích thước khác nhau (màng mỏng, sợi, thanh, hạt...), độ bền nhiệt cao, chịu được mài mòn và hóa chất, có độ nhạy và chọn lọc cao [8-10], ngoài ra đây còn là một trong những loại vật liệu có giá thành rẻ. Có nhiều phương pháp chế tạo màng mỏng  $WO_3$  khác nhau như CVD, sol-gel, phun xạ hoạt hóa vật liệu  $WO_3$  nhằm ứng dụng cho việc chế tạo cảm biến đo khí như:  $C_2H_5OH$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$  [11]. Các loại cảm biến khí sử dụng hạt, thanh và dây nano thường có độ nhạy cao

hơn so với các thù hình khác.

Tuy nhiên sự ổn định về mặt công nghệ kém hơn so với loại cảm biến sử dụng màng mỏng làm lớp nhạy khí do các hạn chế về công nghệ chế tạo cũng như tích hợp với các thiết bị điện tử khác. Có rất nhiều phương pháp chế tạo màng mỏng  $WO_3$  khác nhau như phương pháp phun xạ (sputtering), lắng đọng lớp nguyên tử (ALD), bốc bay nhiệt (evaporation), lắng đọng pha hơi hóa học (CVD), sol-gel, v.v. Trong các phương pháp trên thì phương pháp phun xạ cathode được sử dụng nhiều hơn cả do phương pháp này dễ dàng điều khiển chiều dày màng, tạo màng theo khuôn mẫu, chất lượng màng đồng đều cao. Hơn nữa, cùng với sự phát triển mạnh mẽ của ngành công nghiệp vi điện tử phương pháp này cho phép chế tạo và tích hợp cảm biến ở quy mô lớn đồng thời kế thừa được những thành tựu đã đạt được trong công nghệ vi điện tử. Với mong muốn tiến tới đưa sản phẩm nghiên cứu vào ứng dụng thực tế, công nghệ chế tạo cảm biến khí cần phải được cải thiện để có thể chế tạo cảm biến khí tốt hơn về độ nhạy, tính ổn định và chế tạo với số lượng lớn. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi lựa chọn màng mỏng  $WO_3$  để làm lớp nhạy khí cho cảm biến khí  $C_2H_5OH$ . Việc nghiên cứu và chế tạo cảm biến khí đã cải tiến rất nhiều và đạt được kết quả tốt như: giảm kích thước linh kiện,

\* Địa chỉ liên hệ: Tel: (+84) 903248415

Email: ntoan@itims.edu.vn

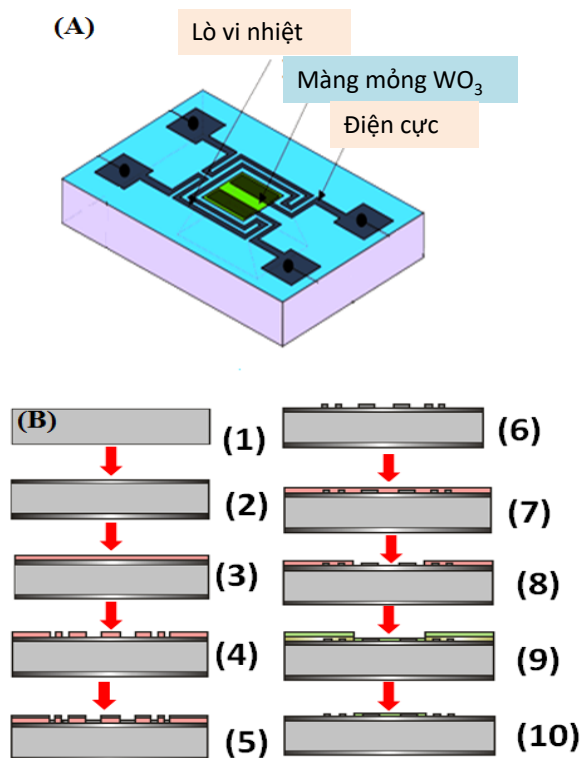
tăng độ nhạy, tính chọn lọc cao và hoạt động ổn định. Mặc dù vậy để đưa ra sản phẩm có thể ứng dụng thực tế đòi hỏi các nghiên cứu tập trung vào xây dựng và ổn định các quy trình công nghệ.

Trong báo cáo này, chúng tôi giới thiệu một số kết quả nghiên cứu ban đầu về việc chế tạo cảm biến khí  $C_2H_5OH$  trên cơ sở màng mỏng  $WO_3$  bằng phương pháp phun xạ cathode kết hợp với kỹ thuật quang khắc. Hình thái bề mặt, vi cấu trúc của lớp nhạy khí và tính chất nhạy khí  $C_2H_5OH$  ở các nhiệt độ khác nhau của cảm biến cũng được nghiên cứu một cách hệ thống.

## 2. Thử nghiệm

Thiết kế và quy trình chế tạo cảm biến  $C_2H_5OH$  được trình bày trên Hình 1. Phiến Silic loại p (100) kích thước 4 inch có điện trở 1-10  $\Omega$ .cm được rửa sạch theo quy trình tiêu chuẩn của công nghệ vi điện tử (Bước 1). Tiếp theo phiến được oxi hóa tạo lớp  $SiO_2$  dày 1  $\mu m$  làm lớp cách điện bằng công nghệ oxi hóa ẩm (Bước 2). Sau đó tiến hành phủ lớp nhạy quang (Bước 3) và sử dụng mặt nạ thứ nhất để tiến hành quang khắc hành dạng của điện cực (Bước 4). Tiến hành phun xạ lớp Cr có chiều dày 5 nm và lớp Pt có chiều dày 300 nm làm điện cực (Bước 5). Sau khi phun xạ ta dùng công nghệ liftoff để tẩy bỏ phần Cr/Pt (Bước 6). Tiếp theo ta tiến hành quang khắc mặt nạ thứ 2 để mở cửa sổ cho lớp nhạy của vật liệu có kích thước  $150 \times 150 \mu m$  (Bước 7, 8). Sau đó dùng bia W (độ sạch của bia đạt 99,99%, đường kính của bia: 5 cm, chiều dày bia: 5 mm) để phun xạ màng  $WO_3$  trong môi trường khí  $Ar/O_2$  với tỷ lệ 1:1 (Bước 9). Sử dụng công nghệ liftoff để tẩy bỏ phần  $WO_3$  không sử dụng (Bước 10) [12]. Cuối cùng ta cho cả phiến điện đã chế tạo vào ủ trong môi trường không khí ở nhiệt độ  $400^\circ C$  trong 2h. Hình thái bề mặt và hình dạng của cảm biến được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, JEOL model 7400). Cấu trúc tinh thể của vật liệu đã được nghiên cứu qua phân tích bởi nhiễu xạ tia X ở góc rộng (XRD) bằng cách sử dụng nguồn tia X Cu-K $\alpha$  ở bước sóng 0,154 nm. Để kiểm tra tiếp xúc giữa các màng mỏng nano với điện cực chúng tôi tiến hành đo đặc trưng I-V. Muốn cảm biến hoạt động ổn định trong dải điện áp làm việc thì tiếp xúc giữa các màng mỏng nano với điện cực phải là tiếp xúc ohmic. Khi tiếp xúc giữa vật liệu và điện cực là ohmic thì đặc trưng I-V của cảm biến là đường thẳng. Thiết bị dùng đo đặc trưng I-V của cảm biến là thiết bị Keithley 2602 chuyên dụng. Tuy nhiên, khi nghiên cứu tính chất nhạy khí của cảm biến đo độ dẫn chỉ cần đo điện trở của cảm biến theo thời gian. Với điều kiện phòng thí nghiệm, chúng tôi đã chọn nguồn thế để đo điện trở theo thời gian. Để đo đặc trưng nhạy khí của cảm biến chúng tôi sử dụng các khí chuẩn được trộn với không khí khô bằng các bộ điều khiển lưu lượng khí để pha trộn khí tạo ra nồng độ khí cần đo. Độ đáp ứng của cảm biến được tính theo công thức  $S = R_a/R_g$ ,

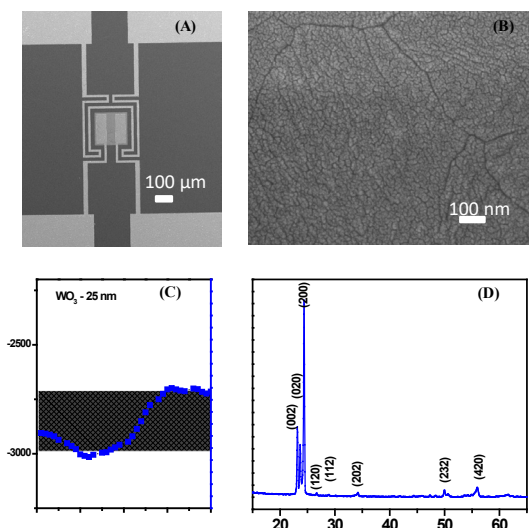
trong đó  $R_a$  và  $R_g$  là điện trở của cảm biến trong không khí khô và khí phân tích. Nồng độ khí được tính theo công thức:  $C \text{ (ppm)} = C_k * f/(f + F)$  trong đó  $C_k$  (ppm) là nồng độ khí chuẩn,  $f$  là lưu lượng khí chuẩn và  $F$  là lưu lượng không khí khô.



Hình 1. (A) Sơ đồ thiết kế và (B) Quy trình chế tạo cảm biến khí

## 3. Kết quả và thảo luận

Sau khi chế tạo có thể thu được phiến Silic gồm trên 300 cảm biến. Hình dạng và kích thước của cảm biến có thể thấy trên Hình 2(A), trong đó linh kiện cảm biến chế tạo có kích thước  $4 \times 4 \text{ mm}$ , trong đó diện tích màng mỏng lớp nhạy khí là  $260 \times 260 \mu m$ . Sau khi chế tạo xong phần điện cực của cảm biến, màng mỏng  $WO_3$  được phun xạ lên trên. Màng sau đó tiếp tục được xử lý nhiệt để tăng sự ổn định cho cảm biến sau này. Hình 2(B) là ảnh FESEM bề mặt của màng mỏng  $WO_3$  sau khi nung ở nhiệt độ  $400^\circ C$  trong 2 h. Qua hình ảnh bề mặt mẫu, ta thấy bề mặt màng có độ đồng đều cao, các hạt mịn nhỏ và có kích thước cỡ 20 nm. Mặc dù vậy có thể thấy các vết rạn trên bề mặt màng, đây có thể là do ứng suất của màng trong quá trình chế tạo. Trên Hình 2(C) là kết quả đo chiều dày màng bằng máy đo profilometer (Tại Khoa Vật lý - Trường ĐHKH Tự nhiên Hà Nội). Chiều dày của màng mỏng  $WO_3$  chế tạo được có chiều dày xấp xỉ 25 nm. Hình 2(D) là phổ nhiễu xạ tia X của màng sau khi ủ nhiệt ở  $400^\circ C$  trong 2 h.

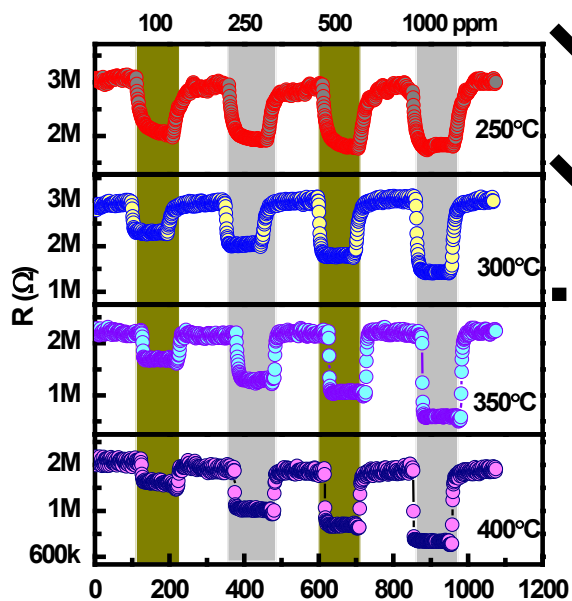


**Hình 2.** Ảnh SEM linh kiện cảm biến (A), bề mặt màng mỏng WO<sub>3</sub> (B), chiều dày màng mỏng WO<sub>3</sub> (C) và (D) giản đồ nhiễu xạ tia X của màng mỏng WO<sub>3</sub>.

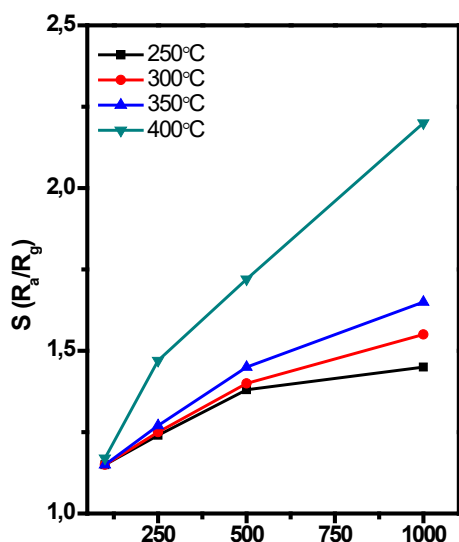
Kết quả phân tích phổ XRD cho thấy, màng mỏng nano là WO<sub>3</sub> có cấu trúc monoclinic, với các thông số mạng là: a = 7,297 Å, b = 7,539 Å, c = 7,688 Å, β = 90,91° (phù hợp với thể chuẩn JCPDS 43-1035) tương ứng với mặt hướng (010) và (001). Các đỉnh nhiễu xạ trải rộng chứng tỏ kích thước hạt tinh thể nhỏ. Theo công thức thực nghiệm của Scherrer có thể tính được kích thước tinh thể trung bình  $d = k\lambda/\beta\cos\theta$ . Trong đó  $k \sim 0,9$  là hằng số thực nghiệm,  $\lambda$  là bước sóng của tia X (đối với bức xạ CuK $\alpha$ :  $\lambda = 0,154056$  nm),  $\beta$  là độ rộng tại nửa độ cao lớn nhất (Full Width at Half Maximum) của đỉnh phổ tính theo radian,  $\theta$  là góc nhiễu xạ của đỉnh phổ đó. Giá trị ước tính kích thước tinh thể trung bình của màng mỏng WO<sub>3</sub> là khoảng ~17 nm. Qua phân tích ảnh FESEM và giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy màng mỏng WO<sub>3</sub> thu được có cấu trúc monoclinic với kích thước hạt tinh thể nhỏ, một trong những yếu tố làm tăng độ nhạy của cảm biến.

Do cảm biến khí sử dụng vật liệu ô xít kim loại bán dẫn thường làm việc ở nhiệt độ cao, chúng tôi lựa chọn các nhiệt độ khảo sát cảm biến là 250, 300, 350 và 400 °C. Với mục đích khảo sát và so sánh độ đáp ứng của các màng mỏng WO<sub>3</sub> với khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH theo nhiệt độ và nồng độ khí khác nhau. Giải nồng độ khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH được lựa chọn thực hiện đo là 100, 250, 500 và 1000 ppm. Đây là giải nồng độ cao, sẽ cho độ đáp ứng cao, dễ dàng cho việc so sánh kết quả. Do WO<sub>3</sub> là vật liệu bán dẫn loại n. Khi có sự xuất hiện của khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, điện trở của màng mỏng WO<sub>3</sub> dự đoán sẽ giảm. Kết quả đo đặc trưng nhạy khí của các cảm biến màng mỏng WO<sub>3</sub> có chiều dày khác nhau được trình bày lần lượt dưới đây. Đặc trưng hồi đáp với khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH của màng mỏng WO<sub>3</sub> đo với khoảng nồng độ khí (100-1000 ppm) và nhiệt độ (250-400 °C) được

trình bày trên Hình 3(A). Bước đầu nhận thấy cảm biến đáp ứng và hồi phục khá tốt với nhiều chu kỳ đo. Khi có xung khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH với nồng độ 100 ppm và đo ở 250 °C, ta nhận thấy đặc trưng hồi đáp khí của màng mỏng là khá tốt. Khi biểu diễn độ đáp ứng phụ thuộc vào nồng độ khí đo và nhiệt độ như trên. Để đánh giá đặc trưng nhạy khí của màng ta dựa vào công thức  $S = R_a/R_g$ , qua công thức này ta tính được đặc trưng nhạy khí của cảm biến với màng WO<sub>3</sub> chúng tôi cấp điện áp cho lò vi nhiệt và xác định điện trở của màng nhạy WO<sub>3</sub>. Điện áp cấp vào lò vi nhiệt cỡ hàng chục V, tương ứng để đạt được các nhiệt độ là 250 – 400 °C. Nồng độ khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH khảo sát trong dải từ 100 đến 1000 ppm. Sự thay đổi điện trở của cảm biến khi có sự thổi/ngắt khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH được ghi lại trên Hình 3. Tại các nhiệt độ khảo sát, điện trở của cảm biến giảm đi, điều này chứng tỏ với bản chất của chất bán dẫn loại n khi có sự đáp ứng với các loại khí khử. Ta thấy được đặc trưng đáp ứng cảm biến sau khi cho khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, điện trở màng nhạy khí có khí cũng đạt được trạng thái ổn định. Khi ngắt khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, điện trở màng nhạy phục hồi gần 100% về giá trị điện trở ban đầu. Điều đó cho thấy màng mỏng WO<sub>3</sub> chế tạo được khá ổn định. Độ đáp ứng của cảm biến tuân theo giá trị tuyến tính khi có sự thay đổi nồng độ khí thổi và không theo quy luật đó khi thay đổi nhiệt độ làm việc.



**Hình 3.** Đặc trưng nhạy khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH của cảm biến màng mỏng WO<sub>3</sub> đo tại các nồng độ và nhiệt độ khác nhau



**Hình 4.** Đồ thị so sánh độ đáp ứng khí theo nhiệt độ và nồng độ khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH khác nhau.

Tại nhiệt độ 250 °C độ đáp ứng của cảm biến tương ứng với nồng độ khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH tại nồng độ 100; 250; 500 và 1000 ppm lần lượt có các giá trị là 1,41; 1,43; 1,49 và 1,54 lần. Tiếp tục tăng nhiệt độ với các giá trị nhiệt độ là 300; 350 và 400 °C ta thấy ở nhiệt độ 400 °C độ đáp ứng của linh kiện là cực đại, ứng với tất cả các nồng độ khí khảo sát. Lần lượt là 1,47; 1,85; 2,25 và 2,65. Điều đó cho thấy cảm biến có màng mỏng WO<sub>3</sub> chế tạo bằng phương pháp đồng phun xạ làm việc tốt nhất ở giải nhiệt độ 400 °C. Trong Hình 4 ta thấy độ nhạy của màng mỏng WO<sub>3</sub> có độ nhạy cao nhất ở 400 °C và độ nhạy tăng dần đều khi ta tăng nồng độ khí. Độ nhạy cao nhất đạt 2,65 lần ứng với nhiệt độ 400 °C với nồng độ khí là 1000 ppm khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Các kết quả đo cho thấy cảm biến màng mỏng WO<sub>3</sub> cho độ đáp ứng tăng tuyến tính, tỉ lệ thuận với sự tăng nồng độ khí đo và nhiệt độ đo. Các cảm biến cho thấy khả năng đáp ứng, hồi phục gần như 100% tại tất cả các nhiệt độ khảo sát, điều này khẳng định quá trình hấp thụ thuận nghịch của các phân tử khí tại bề mặt cảm biến. Mặt khác, độ đáp ứng của cảm biến tăng lên khi nhiệt độ tăng và đạt giá trị cao nhất tại 400 °C, điều này cũng phù hợp với một số công bố trước đó [12], [4]. Kết quả này phù hợp với một số kết quả đã được các nhóm nghiên cứu đã công bố đối với sự nhạy khí của màng WO<sub>3</sub> chế tạo bằng phương pháp sol-gel, độ đáp ứng xấp xỉ khoảng 1,4 lần ở 300 °C với nồng độ khí là 100 ppm [15].

Theo công bố của nhóm tác giả Muhammad Z. Ahmad, sử dụng phương pháp phun xạ để tiến hành khảo sát sự thay đổi theo chiều dày của màng WO<sub>3</sub> để đo khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH và NO<sub>2</sub> [13]. Kết quả chỉ ra là cảm biến có chiều dày màng mỏng nhất có độ đáp ứng là cao nhất. Trong nghiên cứu này, màng có thể dày hơn

để tối đa sự đáp ứng bởi chúng có trạng thái xốp cao, điều này cho phép các phân tử khí cần phân tích khuếch tán sâu hơn vào màng, tạo ra sự thay đổi điện trở của cảm biến. Hằng số khuếch tán ( $D_k$ ) có thể được mô tả bằng  $D_k=4r/3(2RT/\pi M)^{1/2}$ , trong đó  $r$  là kích thước lỗ,  $R$  là hằng số khí lý tưởng,  $T$  là nhiệt độ, và  $M$  là nguyên tử khối của khí khuếch tán. Tính chất xốp cao của màng dẫn đến hằng số khuếch tán cao, do đó độ đáp ứng có thể đạt tối đa khi tăng độ dày của màng [16].

Thời gian đáp ứng ( $\tau_{res}$ ) và thời gian hồi phục ( $\tau_{rec}$ ) là những thông số quan trọng khác để đánh giá cảm biến khí. Thời gian đáp ứng được tính là thời gian để điện trở của cảm biến giảm đến 90% của giá trị điện trở ban đầu tính từ thời điểm đo khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Thời gian hồi phục là thời gian để điện trở cảm biến trở về 90% của giá trị điện trở ban đầu (trong môi trường không khí). Thông số cụ thể được tính trên dữ liệu về điện trở theo thời gian của cảm biến tại làm việc theo nhiệt độ. Kết quả cho thấy sự đổi của thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến theo nồng độ khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH tại nhiệt độ làm việc 250 - 400 °C. Thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến màng mỏng WO<sub>3</sub> trong khoảng 9 - 62 giây và tùy thuộc vào nồng độ khí đưa vào. Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến đã sử dụng đủ ngắn để có thể ứng dụng trong thực tế.

#### 4. Kết luận

Cảm biến khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH trên cơ sở màng mỏng WO<sub>3</sub> đã được chế tạo thành công. Cảm biến được chế tạo dựa trên nền tảng công nghệ vi điện tử đó là sự kết hợp giữa quá trình của phun xạ hoạt hóa và quang khắc. Đặc tính nhạy khí của màng mỏng WO<sub>3</sub> với C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH trong giải nồng độ từ 100 – 1000 ppm và trong giải nhiệt độ từ 250 – 400 °C theo thời gian đã được khảo sát. Cảm biến cũng có thể làm việc được trong điều kiện nhiệt độ thấp là 250 °C với độ đáp ứng đạt 1,4 lần với nồng độ 100 ppm khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Thời gian đáp ứng của cảm biến nhanh (< 60 s) tùy thuộc vào nhiệt độ và nồng độ khí đo. Đây là nghiên cứu ban đầu về loại vật liệu màng mỏng WO<sub>3</sub> ứng dụng đo khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Dựa trên các kết quả này, nhóm tác giả hoàn toàn tin tưởng có thể phát triển để chế tạo được cảm biến đo khí C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH trên cơ sở màng mỏng WO<sub>3</sub>.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2017-PC-172.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] S. Ghosh, C. Roychoudhuri, R. Bhattacharya, H. Saha, and N. Mukherjee, Palladium-silver-activated ZnO surface: Highly selective methane sensor at reasonably low operating temperature, ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 6, no. 6, pp. 3879–3887, 2014.

- [2] D. Haridas, V. Gupta, and K. Mahavidyalaya, Enhanced Room Temperature Response of SnO<sub>2</sub> Thin Film Sensor Loaded with Pd Catalyst Clusters Under UV Radiation for Methane, vol. 2, pp. 758–760, 2012.
- [3] I. Kosc, I. Hotovy, V. Rehacek, R. Griesseler, M. Predanocy, M. Wilke, and L. Spiess, Sputtered TiO<sub>2</sub> thin films with NiO additives for hydrogen detection, Appl. Surf. Sci., vol. 269, pp. 110–115, 2013.
- [4] A. Sharma, J. Kumar, M. Tomar, A. Umar, and V. Gupta, Sensors and Actuators B: Chemical Metal clusters activated SnO<sub>2</sub> thin film for low level detection of NH<sub>3</sub> gas, Sensors Actuators B Chem., vol. 194, pp. 410–418, 2014.
- [5] J. Zeng, M. Hu\*, W. Wang, H. Chen, Y. Qin, NO<sub>2</sub>-sensing properties of porous WO<sub>3</sub> gas sensor based on anodized sputtered tungsten thin film, Sensors and Actuators B 161 (2012) 447–452.
- [6] A. Sharma, M. Tomar, and V. Gupta, Low temperature operating SnO<sub>2</sub> thin film sensor loaded with WO<sub>3</sub> micro-discs with enhanced response for NO<sub>2</sub> gas, Sensors Actuators B Chem., vol. 161, no. 1, pp. 1114–1118, Jan. 2012.
- [7] W.-Y. Chung, J.-W. Lim, D.-D. Lee, N. Miura, and N. Yamazoe, Thermal and gas-sensing properties of planar-type micro gas sensor, Sensors Actuators B Chem., vol. 64, no. 1–3, pp. 118–123, Jun. 2000.
- [8] M. Z. Ahmad, V. B. Golovko, R. H. Adnan, F. Abu Bakar, J.-Y. Ruzicka, D. P. Anderson, G. G. Andersson, and W. Wlodarski, Hydrogen sensing using gold nanoclusters supported on tungsten trioxide thin films, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 38, no. 29, pp. 12865–12877, Sep. 2013.
- [9] S. An, S. Park, H. Ko, and C. Lee, Fabrication of WO<sub>3</sub> nanotube sensors and their gas sensing properties, Ceram. Int., vol. 40, no. 1, pp. 1423–1429, Jan. 2014.
- [10] M. Horprathum, K. Limwichean, a. Wisitsoraat, P. Eiamchai, K. Aiempnakit, P. Limnonthakul, N. Nuntawong, V. Pattantsetakul, a. Tuantranont, and P. Chindaudom, NO<sub>2</sub>-sensing properties of WO<sub>3</sub> nanorods prepared by glancing angle DC magnetron sputtering, Sensors Actuators B Chem., vol. 176, no. 2, pp. 685–691, Jan. 2013.
- [11] V. Khatko, S. Vallejos, J. Calderer, E. Llobet, X. Vilanova, and X. Correig, Gas sensing properties of WO<sub>3</sub> thin films deposited by rf sputtering, Sensors Actuators B Chem., vol. 126, no. 2, pp. 400–405, Oct. 2007.
- [12] N. Van Toan, C. M. Hung, N. Van Duy, N. D. Hoa, D. T. T. Le, and N. Van Hieu, Bilayer SnO<sub>2</sub> –WO<sub>3</sub> nanofilms for enhanced NH<sub>3</sub> gas sensing performance, Mater. Sci. Eng. B, vol. 224, no. August, pp. 163–170, 2017.
- [13] M. Z. Ahmad, A. Wisitsoraat, A. S. Zoolfakar, R. A. Kadir, and W. Wlodarski, Investigation of RF sputtered tungsten trioxide nanorod thin film gas sensors prepared with a glancing angle deposition method toward reductive and oxidative analytes, Sensors Actuators B Chem., vol. 183, pp. 364–371, Jul. 2013.
- [14] N. Van Hieu, V. Van Quang, N. D. Hoa, and D. Kim, Preparing large-scale WO<sub>3</sub> nanowire-like structure for high sensitivity NH<sub>3</sub> gas sensor through a simple route, Curr. Appl. Phys., vol. 11, no. 3, pp. 657–661, May 2011.
- [15] J. Zhang, X. Liu, M. Xu, X. Guo, S. Wu, S. Zhang, and S. Wang, Pt clusters supported on WO<sub>3</sub> for ethanol detection, Sensors Actuators B Chem., vol. 147, no. 1, pp. 185–190, May 2010.
- [16] N. Yamazoe, Toward innovations of gas sensor technology, Sensors Actuators, B Chem., vol. 108, no. 1–2 SPEC. ISS., pp. 2–14, 2005.