

NANOESTRUCTURAS DE WO₃ COMO CAPA ACTIVA DE UN SENSOR CONDUCTIMÉTRICO PARA LA DETECCIÓN DE H₂

**M. Cruz-Leal^{1*}, O. Goiz², F. Chávez³,
G. F. Pérez-Sánchez³, C. Felipe²**

¹Nanophotonics & Functional Materials Group. Centro de Investigaciones en Óptica A.C. Loma del Bosque 115, Lomas del Campestre León, Guanajuato. CP 37150, México.

²Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Instituto Politécnico Nacional. Calle 30 de junio de 1520 s/n, Col. La Laguna Ticomán, Alcaldía Gustavo A. Madero, Ciudad de México. CP 07340, México.

³Centro de Físicoquímica de Materiales, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Eco Campus Valsequillo; Edificio VAL3, Km 1.7 carretera a San Baltazar Tetela, San Pedro Zacachimalpa, Puebla. CP 72960, México.

saraicruz@cio.mx

Cruz-Leal, M., Goiz, O., Chávez, F., Pérez-Sánchez, G. F., & Felipe, C. (2021). Nanoestructuras de WO₃ como capa activa de un sensor conductimétrico para la detección de H₂. En E. San Martín-Martínez (Ed.), *Avances de investigación en Nanociencias, Micro y Nanotecnologías. Volumen III* (pp. 47-64). Barcelona, España: Omniascience.

I. M. Cruz-Leal es egresada del Doctorado en Nanociencias y Micro-Nanotecnologías del IPN

Resumen

Se usó la técnica de deposición química en fase vapor por filamento caliente (HFCVD, por sus siglas en inglés) para sintetizar películas de óxido de tungsteno. La caracterización morfológica y estructural del material sintetizado se realizó a través de las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia Raman. Las películas de óxido de tungsteno se emplearon como capa activa de un sensor de gas de tipo conductimétrico para la detección de hidrógeno. El dispositivo de sensado se diseñó mediante las técnicas de fotolitografía y evaporación de metales, empleando sustratos de silicio e interdigitados de Au. El dispositivo se probó en una cabina con flujo de aire sintético a distintas temperaturas (250, 300, 350 y 400 °C) y modificando la concentración de hidrógeno (200, 400 y 800 ppm). Las películas de óxido de tungsteno mostraron respuestas típicas de un semiconductor tipo n en presencia de un gas reductor. Los valores obtenidos para cada una de las concentraciones y temperaturas de operación permitieron determinar las condiciones óptimas de operación, a saber; 400 °C con 400 y 800 ppm de H₂. Las interacciones sólido-gas que promueven los cambios en la respuesta de las películas de WO₃ también se discuten en este trabajo.

Palabras clave: Películas delgadas, sensor de gas, nanoestructuras, óxido de tungsteno, HFCVD, sensor de hidrógeno, deposición química de vapor.

1. Introducción

Los sensores de gas son de interés en la actualidad por la funcionalidad y utilidad que poseen en distintas áreas. Sus aplicaciones se aprecian en dispositivos para la detección de humo, alcoholímetros, detección de explosivos, monitoreo de contaminación atmosférica o en la detección de enfermedades, entre otros. La tecnología de los sensores de gas está inspirada en el sentido olfativo, si bien es cierto, hablar de una “nariz electrónica” sigue siendo un gran reto, los sensores de gas contribuyen para concretar este objetivo. Una nariz electrónica es un instrumento compuesto de sensores que junto a un sistema de reconocimiento de patrones es capaz de analizar y reconocer sustancias gaseosas [1]. La nariz electrónica es una analogía al sistema olfativo humano (ver Figura 1), el sistema está conformado por: a) sistema de muestreo, b) matriz de sensores y c) sistema electrónico para análisis de datos [2].



Figura 1. Analogía entre el sistema olfativo biológico y la tecnología de la nariz electrónica. Adaptado de [1].

Los sensores de gas son dispositivos conformados por distintos materiales sensibles que al interactuar con un gas tienden a modificar sus propiedades. Estos “sistemas olfativos artificiales”, se clasifican -dependiendo del tipo de respuesta que produzcan- en ópticos, conductimétricos, catalíticos, electroquímicos o térmicos.

Por otro lado, los materiales semiconductores óxido metálicos (MOS) se utilizan como capa activa en los sensores de gas de tipo conductimétricos. El proceso de sensado ocurre cuando las moléculas de gas interactúan con el material semiconductor, produciendo un cambio en el flujo de corriente, su aumento o disminución se deriva del tipo de gas (oxidante o reductor) o de la naturaleza del semiconductor (tipo N o tipo P) [3]. Este efecto se explica de acuerdo al modelo de adsorción/desorción explicado por Haocheng et al., cuando la superficie de un MOS se expone al aire, las moléculas de oxígeno se adsorben en la superficie del material; ocupando las vacancias en la superficie del MOS formando iones de oxígeno (O₂, O⁻ u O²⁻) provocando el aumento de la resistencia [4]. Luego, en el

caso de un semiconductor tipo N, las moléculas del gas reductor reaccionan con los iones de oxígeno, con lo que se liberan electrones que regresan a la banda de conducción, provocando así la disminución de la resistencia. Si se trata de un gas oxidante, las moléculas del gas ocuparían las vacancias que quedan disponibles en la superficie del MOS y la resistencia incrementaría. Para un semiconductor tipo P, el comportamiento es el opuesto; ver Tabla 1.

Tabla 1. Comportamiento de resistencia de un sensor conductimétrico [5].

Semiconductor	Comportamiento de resistencia en presencia de gases reductores	Comportamiento de resistencia en presencia de gases oxidantes
Tipo N	Disminuye	Incrementa
Tipo P	Incrementa	Disminuye

La respuesta del sensor se calcula con las siguientes ecuaciones:

Gases reductores:

$$Respuesta = \frac{R_{aire}}{R_{gas}} \quad (1)$$

Gases oxidantes:

$$Respuesta = \frac{R_{gas}}{R_{aire}} \quad (2)$$

En donde R_{aire} representa la resistencia del aire y R_{gas} es el valor que se produce por el ingreso del gas al sistema, el tiempo de respuesta se considera a partir de que el gas produce cambios en la resistencia del material y se considera hasta que alcanza el 90 % del cambio total, mientras que el tiempo de recuperación, se determina a partir de cerrar el flujo de gas hasta que recupere el 90 % del valor inicial, es decir el valor de R_{aire} . En la Figura 2 se puede apreciar gráficamente los principales parámetros empleados para la evaluación de los sensores de gas, los cuales son; respuesta, tiempo de respuesta y tiempo de recuperación. Otros parámetros importantes son la selectividad y la estabilidad [6, 7, 8].

Los componentes principales de un sensor de gas conductimétrico son el sustrato, el calentador, los electrodos y la capa activa; los cuales se describen a continuación [9]:

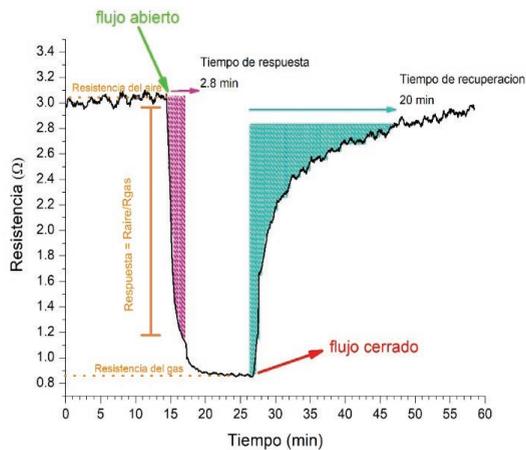


Figura 2. Representación de una gráfica de sensad .

- ad. Sustrato: es el soporte del dispositivo, debe tratarse de un material aislante y con estabilidad a temperaturas altas, los materiales más comunes son alúmina y silicio.
- ae. Calentador: generalmente la interacción entre sólido y gas son procesos térmicamente activados, por lo que se hace necesaria la implementación de un calefactor.
- af. Electrodo: permiten reconocer las modificaciones en la conductividad del material empleado como capa activa, al igual que el sustrato debe ser de materiales química y térmicamente estables, usualmente se emplea Au, Pt o Ag.
- ag. Capa activa: es el material sensible que producirá cambios en su conductividad al interactuar con un gas.

Uno de los MOS más utilizados como capa activa es el óxido de tungsteno (WO₃), ya que ha demostrado respuesta a distintas variedades de gases (oxidantes y reductores). Se trata de un semiconductor con *bandgap* de 3.2 eV, su punto de fusión es 1700 °C, además destaca por su propiedades ópticas, eléctricas, ferroeléctricas y termoeléctricas [10,microelectronics, etc. There are numbers of different techniques used for the deposition of stable thin films of oxide materials. The transition metal oxides like WO₃ and MoO₃ have good electrochromic properties and these oxides can also change their optical properties when the voltage pulse applied. These electrochromic materials are used for displays, rear-view mirrors and smart windows for energy saving and gas sensors. Tungsten Oxide (WO₃ 11]. Para su síntesis se recurre a distintas metodologías, que han derivado en variedad de morfologías, como alambres, partículas o películas porosas, siendo estas últimas de mayor preferencia para aplicaciones de sensado de gases,

por presentar mayor área superficial que incrementa el contacto entre el material sensible con los gases.

En este trabajo se empleó la técnica de deposición química en fase vapor por filamento caliente (HFCVD) para la síntesis de películas porosas de WO_3 , esta técnica consiste en la disociación de un material sólido, en este caso se trata de un filamento de tungsteno que se calienta al aplicar un flujo de corriente, produciendo la sublimación del material el cual es depositado en sustratos de silicio, este procedimiento es simple y económico en comparación a otros métodos de depósito de películas delgadas tal como *sputtering*.

El sensor desarrollado en este trabajo se probó para la detección de hidrógeno, este gas es de naturaleza reductora y se emplea en distintas industrias como petroquímica, aeroespacial y energía, además es prometedor para la generación de energía limpia, por ser abundante en la naturaleza. Se trata de un gas incoloro y sin aroma, el riesgo por explosión es alto cuando se mezcla en aire (concentración en volumen de 4-75 %) y rápida propagación de flama [12]. En la Tabla 2 se presentan algunos trabajos previos, relacionados con esta aplicación.

Tabla 2. Sensores de gas basados en WO_3 : método de síntesis y morfología de la capa activa para el sensado de diferentes gases, recuperado de [13].

Material empleado como capa activa	Método de síntesis	Concentración	Temperatura de operación	Referencia
WO_3	HFCVD	10000 ppm	300 °C	[14]
WO_3	HFCVD	100 ppm	250 °C	[15]the parent material tungsten (W
WO_3	Aerosol CVD	1000 ppm	200 °C	[16]
WO_3	<i>Sputtering</i>	500 ppm	200 °C	[17]and the anodic oxidation process was conducted in a dual-electrode reaction chamber with graphite electrode. The effects of processing parameters (anodic voltage, time, temperature, and the operation distance
WO_3	Anodización catódica	600 ppm	120 °C	[18]
WO_3	Hidrotermal	50-200 ppm	240 °C	[19]

2. Metodología

Para el desarrollo de los sensores, la metodología se conformó en dos etapas, la primera fue el depósito de las películas por la técnica HFCVD y la segunda consistió en la elaboración de los sensores de gas. En este apartado se describen cada una de ellas.

2.1. *Deposición de películas de WO_3*

La deposición de las películas de óxido de tungsteno se realizó a través de la técnica HFCVD, empleando la metodología que ha sido reportada previamente en [20], la cual consistió en elevar la temperatura de un filamento de tungsteno ($1600\text{ }^\circ\text{C}$ - $3000\text{ }^\circ\text{C}$) mediante la aplicación de corriente eléctrica dentro de un reactor, el sistema fue conectado a una bomba de vacío. El tiempo de depósito fue de 5 minutos, y se utilizaron sustratos de silicio, a los cuales previamente les fue depositado el diseño de electrodos de Au, por la técnica de evaporación de metales y fotolitografía, como se explica en la sección 2.2. Posteriormente se sometió el material a un proceso de recocido durante 10 minutos a una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de aire.

2.2. *Fabricación de sensores*

Se utilizaron obleas de Si/SiO_2 y se depositó sobre la superficie una película de cromo de 20 nm y posteriormente una de oro de 120 nm de espesor, empleando un sistema de alto vacío marca Intercovamex modelo D-18. Mediante un proceso de fotolitografía se transfirió el diseño de los electrodos, después del ataque al oro y la resina, se utilizó un RIE-3000 (Reactive Ion Etcher) en atmósfera de oxígeno (durante 10 min) para remover los residuos restantes de oro y resina. El esquema del sensor se puede apreciar en la Figura 3, el área del sustrato fue de $13\text{ x }5\text{ mm}$ y el área del depósito de la película de WO_3 fue de $7\text{ x }5\text{ mm}$.

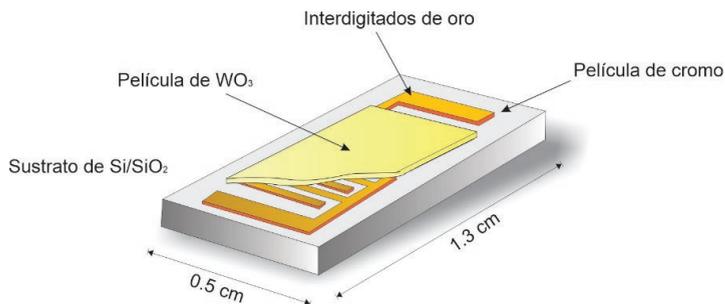


Figura 3.
 Representación
 del sensor de gas,
 recuperado de [13].

Tabla 3. Condiciones experimentales de sensado de H₂

Tiempo de recocido [min]	Temperatura de operación [°C]	Concentración de H ₂ [ppm]
10	400	800, 400, 200
	350	800, 400, 200
	300	800, 400, 200
	250	800, 400, 200

2.3. Caracterización de películas de WO₃ y respuestas de sensado de H₂

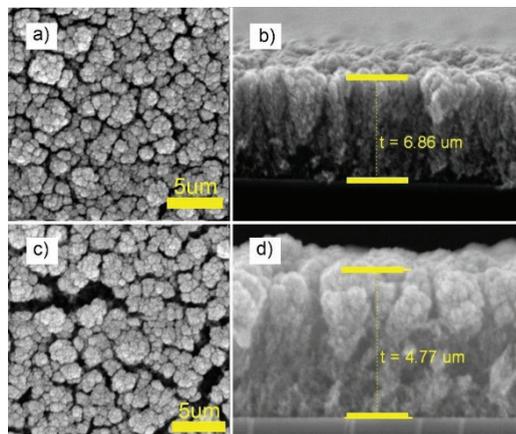
La caracterización morfológica y espectroscópica se realizaron con un microscopio electrónico de barrido (TESCAN Vega TS513SB) y un equipo micro-Raman confocal (Lab Ram modelo HR800 de la marca Horiba Jobin Yvon con un láser de 633 nm) respectivamente. La información cristalográfica se obtuvo con un equipo de difracción de rayos X modelo X'PERT PRO MRD. Las pruebas de sensado del dispositivo se evaluaron en una cabina con instalación de entrada y salida de flujo de gases controlado, el sistema está integrado con un calefactor y conexiones a un multímetro (Keithley) que monitorea los cambios de resistencia en el material [13].

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización morfológica y estructural

En la Figura 4 se observa la morfología superficial y el espesor de la película de WO₃ antes y después del tratamiento térmico a 400° C durante 10 minutos en aire. En ambos casos se aprecian estructuras en forma de coliflo, conformadas por partículas de tamaño nanométrico, aunque para ambos casos la morfología es similar, para la muestra recocida se puede apreciar fracturas y grietas que se extienden en toda la superficie. Los cortes transversales evidenciaron el efecto del tratamiento térmico en el espesor de la película, siendo de inicialmente de 6.89 μm y disminuyendo a 4.77 μm, ya que el tratamiento térmico induce la compactación del material.

Figura 4. Micrografía del material sintetizado, a) como fue sintetizado b) espesor antes del recocido, c) después del tratamiento de recocido a 400 °C durante 10 minutos y d) espesor después del recocido.



En el patrón de difracción de rayos X de la película recocida, los principales picos se observan en $2\theta = 23.1^\circ$, 23.6° y 24.3° , los cuales son atribuidos a la carta cristalográfica 01-083-0950 que corresponde a la fase monoclinica del óxido de tungsteno. Esta información se aprecia en la Figura 5.

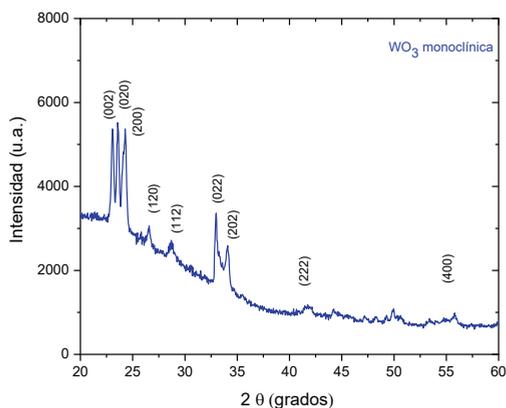
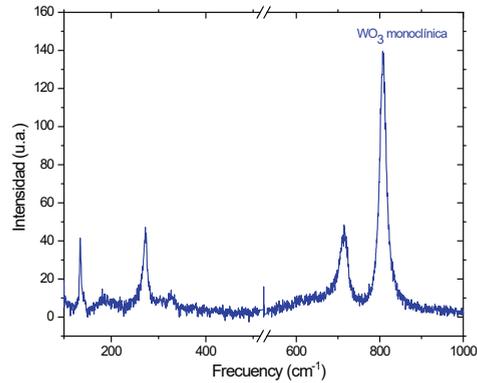


Figura 5. Patrón de difracción de rayos X de la muestra recocida a 400 °C.

En la Figura 6, se muestra el espectro Raman para el material recocido, se observa un corte en 521 cm^{-1} , que corresponde a la señal del sustrato (silicio). En el espectro se identifican bandas de baja frecuencia entre $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ asociadas a los enlaces O-W-O y las bandas de alta frecuencia en el rango $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a modo de vibración de estiramiento W-O, correspondientes al WO₃ fase monoclinica [21] Raman spectroscopy, and infrared reflection-absorption spectroscopy (IRRAS). El pico observado a 134 cm^{-1} se atribuye a los modos de vibración de la red del óxido de tungsteno [22]. Los picos alrededor de 272 cm^{-1}

corresponden a modos de flexión de los enlaces W-O-W. Los picos más intensos observados en 807 cm^{-1} y 714 cm^{-1} corresponden a los modos de estiramiento de los enlaces W-O [23] grown by radio frequency magnetron reactive sputtering at substrate temperatures varied from room temperature (RT).

Figura 6. Espectro Raman de la muestra recocida a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.



3.2. Respuestas de sensado de H_2

Las películas recocidas de WO_3 se depositaron sobre los electrodos y se midió la respuesta de sensado modificando las condiciones de temperatura de operación $250, 300, 350$ y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, para concentraciones de $200, 400$ y 800 ppm de H_2 la

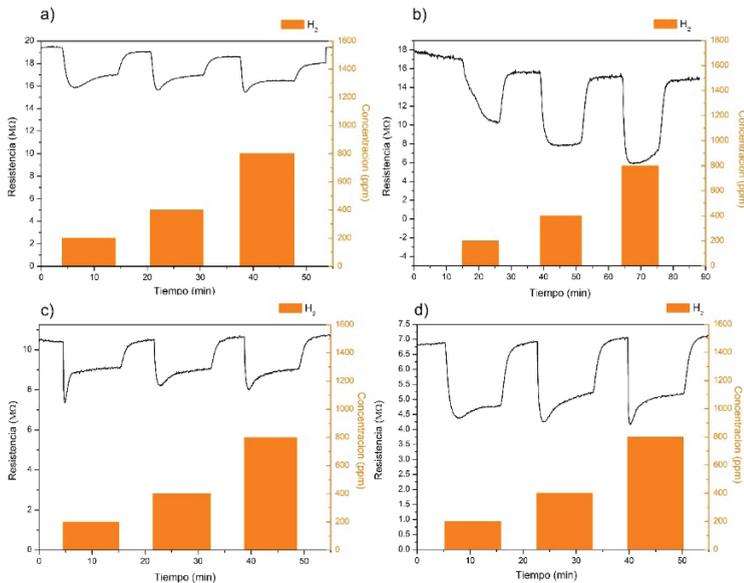


Figura 7. Respuestas de sensado a) 250 , b) 300 , c) 350 y d) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, recuperado de [13].

duración de cada pulso fue de 10 minutos. Las respuestas obtenidas se muestran en la Figura 7, este tipo de respuesta es típica de un semiconductor tipo n, por lo que en presencia de hidrógeno la resistencia disminuyó (recordar Tabla 1). Al cerrar el flujo del gas los valores se estabilizaron. En la Tabla 4 se muestran los valores de respuesta calculados con la ecuación 1, se evidencia que mayor temperatura de operación favorece el funcionamiento del sensor, sin embargo; los tiempos de recuperación y de respuesta son ligeramente superiores comparados a temperaturas de operación inferiores. Los valores mayores de respuesta se obtuvieron operando el sensor a 400 °C, al ingresar una concentración de 800 ppm de hidrógeno, siendo esta de 1.67, en este caso, el tiempo de respuesta fue de 0.36 minutos y el de recuperación de 3.65 min.

Tabla 4. Tiempo de respuesta y tiempo de recuperación del sensor. Recuperado de [13].

T. Operación (°C)	Concentración (ppm)	Respuesta	Tiempo de respuesta (min)	Tiempo de recuperación (min)
	200	1.56	2.04	3.4
400	400	1.62	0.9	3.5
	800	1.67	0.36	3.65
	200	1.23	1.36	2.7
350	400	1.28	1	3.2
	800	1.33	0.6	3.15
	200	1.11	1.96	3
300	400	1.17	1.04	2.9
	800	1.23	0.64	3.1
	200	1.22	1.88	2.8
250	400	1.21	1.12	2.95
	800	1.22	0.84	3.2

El fenómeno de sensado de H₂ puede explicarse mediante la reacción siguiente [15]:



Donde:

O⁻ representa la red de oxígenos del WO₃

H₂^{gas} es el gas en estudio

V_O representa las vacancias de oxígeno

H_2O es el gas producido debido a la reducción por el hidrógeno

e^- los electrones liberados.

El proceso se explica como sigue:

1.- Adsorción de oxígeno (del aire) en la superficie de la capa activa, en este caso de WO_3 .

2.- El oxígeno adsorbido atrapa electrones de la superficie de WO_3 , como resultado inmoviliza electrones de la banda de conducción de la superficie de WO_3

3.- Las moléculas de H_2 al entrar en contacto con la superficie remueve los átomos de oxígeno adsorbidos en la superficie de WO_3 , como resultado la zona de agotamiento (L) se reduce promoviendo que los electrones atraídos por los iones de oxígeno sean liberados y regresen a WO_3 , lo que se traduce como el aumento de conductividad. Este proceso, se explica gráficamente en la Figura 8

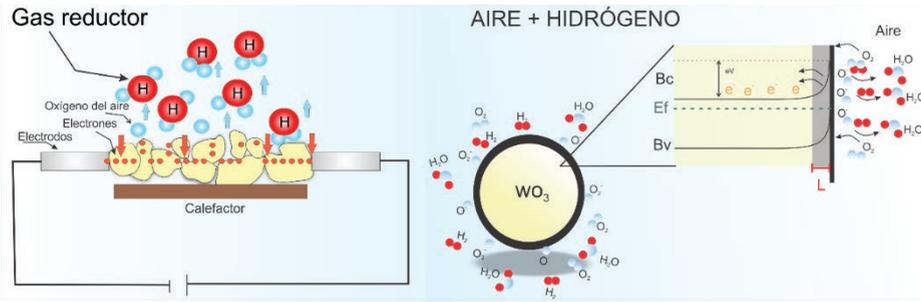


Figura 8. Respuestas de sensado, recuperado de [13].

4. Perspectivas

Los sensores de gas se han convertido en una tecnología de fácil acceso, pues hoy en día se encuentran disponibles en el mercado diversos dispositivos diseñados para la detección de variedad de compuestos gaseosos, que son empleados tanto en los sectores industrial, salud y seguridad. Sin embargo, persisten algunos desafíos por resolver en cuanto al funcionamiento de estos dispositivos, por ejemplo, mejorar la selectividad- discriminar entre una mezcla de gases- así como la reducción de las temperaturas de operación reduciendo el consumo de energía.

Dentro de los avances más recientes en el tema, se encuentra el uso de quatumn dots (QDs) de óxidos metálicos como capa activa en sensores de gas

conductimétricos, los resultados han mostrado respuestas a temperaturas más bajas, además de mejorar el límite de detección en comparación con los mismos materiales a escala nanométrica [24]. Sin embargo, uno de los retos de utilizar QDs es evitar su tendencia de agregación e incremento de tamaño, ya que este efecto reduce las características de sensado. Otra línea que recién comienza a explorarse, es la combinación de materiales mesoporosos como las zeolitas y óxidos metálicos que han mostrados resultados prometedores para mejorar la selectividad de compuestos orgánicos volátiles (COVs) [25]. También, los sensores de gas basados en grafeno dopados con metales han dado resultados de sensibilidad y selectividad altas a distintos gases debido a su área superficial grande, además su naturaleza de semiconductor tipo p, permite realizar uniones con óxidos metálicos tipo n, lo que puede mejorar la conductividad [26]. Una línea de investigación adicional, se ha concentrado en sensores de gas conductimétricos empleando óxidos metálicos activados por luz (ultravioleta), lo que mejora la sensibilidad y respuesta del sensor debido al número creciente de pares electrón-hueco fotogenerados con lo que también se logra operar el sensor a temperatura ambiental [27].

Adicionalmente, en la búsqueda de sensores de gas “flexibles” se han desarrollado distintas investigaciones que emplean distintos materiales como por ejemplo textiles [28] o polímeros [29]. Se considera que en un futuro cercano se podrá contar con sensores de gas “flexibles” muy sensibles que operen a temperatura ambiente, que permitan incorporarse aún más a distintos sectores o incluso pudieran integrarse para uso personal de los usuarios con un enfoque de internet de las cosas.

5. Conclusiones

En este trabajo se demostró que mediante la técnica HFCVD, se produjeron películas porosas de WO_3 que mostraron respuesta de sensado para H_2 . A través de los resultados de difracción de rayos X y de espectrometría Raman se confirmó que el tratamiento térmico a 400 °C favorece la oxidación y cristalización del material, la fase cristalina identificada fue la monoclinica WO_3 . La morfología de las películas se refiere a material poroso conformado por pequeñas partículas de tamaños nanométricos aglomeradas en forma de coliflor. El diseño y fabricación del sensor permitió conocer las respuestas con hidrógeno, siendo a 400 °C los valores de respuesta más altos para las concentraciones de 400 y 800 ppm (1.62 y 1.67, respectivamente), el fenómeno se describe como una interacción de material semiconductor tipo n y un gas reductor.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional por el financiamiento recibido a través la convocatoria de Proyectos de desarrollo tecnológico o innovación para alumnos del IPN y de los proyectos de investigación SIP 20210613 y SIP 20211384.

A los siguientes laboratorios por las facilidades prestadas durante la etapa experimental:

- Centro de Nanociencias y Micro-Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional
- Laboratorio de Síntesis de Materiales Nanoestructurados del Centro de Investigación en Fisicoquímica de Materiales de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Así como al técnico Nicolas Morales López por su contribución para el desarrollo de esta investigación.

Bibliografía

1. Gardner, J. W, & Bartlett, P. N. (2000). Electronic Noses. Principles and Applications. *Meas. Sci. Technol.*, 11(7), 1087.
<https://doi.org/10.1088/0957-0233/11/7/702>
2. Moreno, I. Caballero, R., Galán, R., Matía, F., & Jiménez, A. (2009). La Nariz Electrónica: Estado del Arte. *RLAI - Rev. Iberoam. Autom. e Inform. Ind.*, 6(3), 76-91.
[https://doi.org/10.1016/S1697-7912\(09\)70267-5](https://doi.org/10.1016/S1697-7912(09)70267-5)
3. P. Srinivasan, P., Ezhilan, M., Kulandaisamy, A. J., Babu, K. J., & Rayappan, J.B.B. (2019). Room temperature chemiresistive gas sensors: challenges and strategies—a mini review. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 30, 15825-15847.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02025-1>
4. Ji, H., Zeng, W., & Li, Y. (2019). Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: A focus review. *Nanoscale*, 11, 22664-22684.
<https://doi.org/10.1039/C9NR07699A>
5. Williams, D. E. (1999). Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sensors Actuators, B Chem.*, 57(1-3), 1-16.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00133-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00133-1)
6. Zhang, J., Liu, X., Neri, G., & Pinna, N. (2016). Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors. *Adv. Mater.*, 28(5), 795-831.
<https://doi.org/10.1002/adma.201503825>
7. Korotcenkov, G. & Cho, B. K. (2017). Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges. *Sensors Actuators, B: Chem.*, 244, 182-210.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.117>
8. Majhi, S. M., Mirzaei, A., Kim, H. W., Kim, S. S., & Kim, T. W. (2021). Recent advances in energy-saving chemiresistive gas sensors: A review. *Nano Energy*, 79, 105369.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105369>
9. Yamazoe, N., & Shimano, K. (2019). Fundamentals of semiconductor gas sensors. In *Semiconductor Gas Sensors*. Elsevier, 3–38.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102559-8.00001-X>
10. Buch, V. R., Chawla, A. K., & Rawal, S. K. (2016). Review on electrochromic property for WO₃ thin films using different deposition techniques. *Mater. Today Proc.*, 3(6), 1429-1437.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.025>
11. Madhuri, K. V., & Bujji Babu, M. (2018). Influence of substrate temperature on growth and Electrochromic properties of WO₃ thin film . *Optik (Stuttg)*. 174, 470-480.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.08.028>

12. Korotcenkov, G., Do Han, S., Stetter, J. R. (2009). Review of electrochemical hydrogen sensors. *Chem. Rev.* 109(3), 1402-1433.
<https://doi.org/10.1021/cr800339k>
13. Cruz Leal, M. (2019). *Fabricación de películas delgadas de óxido de tungsteno por la técnica de HFCVD y su aplicación a sensado de CO₂, H₂ y NO₂*. Instituto Politécnico Nacional, 2019.
14. Papadimitropoulos, G., Kostis, I., Triantafyllopoulou, R., Tsouti, V., Vasilopoulou, M., & Davazoglou, D. (2012). Investigation of porous hot-wire WO₃ thin films for gas sensing application. In *Microelectron. Eng.*, 51-54.
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.05.035>
15. Godbole, R., Ameen, S., Nakate, U. T. Shaheer Akhtar, M. & Shin, H. S. (2019). Low temperature HFCVD synthesis of tungsten oxide thin film for high response hydrogen gas sensor application. *Mater. Lett.*, 254.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.110>
16. Stoycheva, T., Annanouch, F. E., Gràcia, I., Llobet, E., Blackman, C., Correig, X. et al. (2014). Micromachined gas sensors based on tungsten oxide nanoneedles directly integrated via aerosol assisted CVD. *Sensors Actuators, B Chem.*, 198, 210-218.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.03.040>
17. Yang, T., Zhang, Y., Cai, Y., & Tian, H. (2014). Effect of processing parameters on anodic nanoporous tungsten oxide film structure and porosity for hydrogen detection. *J. Mater. Res.* 29(1), 166-174.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2013.369>
18. Ou, J. Z., Ahmad, M. Z., Latham, K., Kalantar-zadeh, K., Sberveglieri, G., & Wlodarski, W. (2011). Synthesis of the nanostructured WO₃ via anodization at elevated temperature for H₂ sensing applications. *Procedia Eng.*, 25, 247-251.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.061>
19. Boudiba, A., Zhang, C., Snyders, R., Olivier, M. G., & Debligny, M. (2011). Hydrogen sensors based on Pd-doped WO₃ nanostructures and the morphology investigation for their sensing performances optimization. In *Procedia Eng.*, 25, 264-267.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.065>
20. Cruz-Leal, M., Goiz, O., Chávez, F., Pérez-Sánchez, G. F., Hernández-Como, N., Santes, V. et al. (2019). Study of the thermal annealing on structural and morphological properties of high-porosity A-WO₃ films synthesized by HFCVD. *Nanomaterials*, 9(9), 1298.
<https://doi.org/10.3390/nano9091298>
21. Trasferetti, C. B., Rouxinol, F. P., Gelamo, R. V., Bica de Moraes, M. a., Davanzo, C. U., & de Faria, D. L. A. (2004). Berreman Effect in Amorphous and Crystalline WO₃ Thin Films. *J. Phys. Chem. B.*, 108(33), 12333-12338.
<https://doi.org/10.1021/jp036653u>

22. Daniel, M.F., Desbat, B., Lassegues, J. C., Gerand, B., & Figlarz, M. (1987). Infrared and Raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃, xH₂O tungsten trioxide hydrates. *J. Solid State Chem.*, 67(2), 235-247.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90359-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90359-8)
23. Manciu, F. S., Enriquez, J. L., Durrer, W. G., Yun, Y., Ramana, C. V., & Gullapalli, S. K. (2010). Spectroscopic analysis of tungsten oxide thin film . *J. Mater. Res.*, 25(12), 2401-2406.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2010.0294>
24. Galstyan, V. (2021). Quantum dots: Perspectives in next-generation chemical gas sensors – A review. *Anal. Chim. Acta.*, 1152:238192.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.12.067>
25. Zeng, Y., Hua, Z. Tian, X. Li, X., Qiu, Z., Zhang, C. et al. (2018). Selective detection of methanol by zeolite/Pd-WO₃ gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem.*, 273, 1291-1299.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.041>
26. Wang, C., Wang, Y., Yang, Z., & Hu, N. (2021). Review of recent progress on graphene-based composite gas sensors. *Ceram. Int.*, 47(12), 16367-16384.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.144>
27. Wang, J., Shen, H., Xia, Y., & Komarneni, S. (2020). Light-activated room-temperature gas sensors based on metal oxide nanostructures: A review on recent advances. *Ceram. Int.*, 47(6), 7293-8742.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.187>
28. Yun, Y. J., Hong, W. G., Choi, N. J., Kim, B. H., Jun, Y., & Lee, H. K. (2015). Ultrasensitive and highly selective graphene-based single yarn for use in wearable gas sensor. *Sci. Rep.*, 5, 10904.
<https://doi.org/10.1038/srep10904>
29. Zheng, Z. Q., Yao, J. D., Wang, B., & Yang, G. W. (2015). Light-controlling, flexible and transparent ethanol gas sensor based on ZnO nanoparticles for wearable devices. *Sci. Rep.*, 5, 11070.
<https://doi.org/10.1038/srep11070>