

Ensayo de Investigación

Fabricación de películas delgadas de SnO_2/WO_3 y su respuesta eléctrica ante acetona

Fabrication of SnO_2/WO_3 thin films and their electrical response to acetone

Gabriela Martínez Proal¹, Leandro García González¹
Mónica Araceli Viales Hurtado², Julián Hernández Torres^{1*}

¹ Universidad Veracruzana, Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología.

² Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada.

Autor de correspondencia:
*julihernandez@uv.mx

Recibido: 29-11-2023 Aceptado: 29-09-2025 (Artículo Arbitrado)

Resumen

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron recubrimientos bicapa conformados por una película de óxido de estaño sobre una película de óxido de tungsteno (SnO_2/WO_3), previamente depositada sobre un sustrato de vidrio Corning, utilizando la técnica de sol-gel por inmersión. La síntesis se realizó a partir de soluciones de cloruro de tungsteno (WCl_6) y cloruro de estaño (SnCl_2), diluidas en ambos casos en etanol y polietilenglicol con una concentración de 0.125 %; la velocidad de remoción del sustrato para las películas de WO_3 se varió de 1, 2.5 y 5 mm/s; mientras que para las de SnO_2 fue de 0.5 mm/s. Finalmente, para cada caso se les dio tratamiento térmico a las películas a 300, 350, 400, 450 y 500 °C durante 1 h. Los recubrimientos fueron caracterizados utilizando las técnicas de FE-SEM, EDS, XRD y XPS. Para evaluar la respuesta eléctrica de las películas de SnO_2/WO_3 ante acetona, se realizaron mediciones con la técnica de las cuatro puntas, comparando los resultados obtenidos de las películas de WO_3 y los de SnO_2/WO_3 , encontrando que estas últimas presentan una mejor respuesta, concluyendo que la combinación de óxidos metálicos favorece la capacidad de censado del material frente a acetona.

Palabras clave: COV, SEM, Sol-Gel, XPS, XRD.

Abstract

In this work, bilayer coatings consisting of a tin oxide film on a tungsten oxide film (SnO_2/WO_3), previously deposited on a Corning glass substrate, were synthesized and characterized using the sol-gel immersion technique. The synthesis was carried out from solutions of tungsten chloride (WCl_6) and tin chloride (SnCl_2), dissolved in both cases in ethanol and polyethylene glycol at a concentration of 0.125 %; the substrate withdrawal speed for the WO_3 films was varied at 1, 2.5 and 5 mm/s; while for the SnO_2 films it was 0.5 mm/s. Finally, for each case the coatings were heat treatment at 300, 350, 400, 450 and 500 °C for 1 h. The coatings were characterized using the techniques of FE-SEM, EDS, XRD and XPS. To evaluate the electrical response of the SnO_2/WO_3 films to acetone, measurements were carried out with the four-point technique, comparing the results obtained from the WO_3 films and those of the SnO_2/WO_3 films, finding that the latter present a better response, concluding that the combination of metal oxides favors the sensing capacity of the material against acetone.

Keywords: COV, SEM, Sol-Gel, XPS, XRD.

Introducción

El estudio de los óxidos metálicos semiconductores como CuO , ZnO , SnO_2 , NiO , WO_3 , I_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , entre muchos otros, ha sido de gran interés a lo largo de los últimos años debido a sus múltiples aplicaciones en diversas áreas, siendo una de ellas el censado de diferentes gases, debido a la relación que estos tienen con la presencia de ciertas enfermedades en el organismo (Bulemo et al. 2017;

Chung 2014; Hanh et al. 2020; Kim and Lee 2014; Lin et al. 2017; Vajhadin, Mazloum-Ardakani, and Amini 2021; Wang and Sahay 2009; Zhang et al. 2015).

El SnO_2 , es un semiconductor tipo n, que presenta vacancias de oxígeno que actúan como donantes de electrones, fue uno de los primeros óxidos metálicos semiconductores estudiados debido a que presenta baja resistencia eléctrica, amplia banda prohibida,

elevada transparencia en el rango visible del espectro electromagnético, bajo costo, bajo nivel de toxicidad y alta estabilidad química y térmica. Puede ser depositado como película sobre diversos sustratos como metales, cerámicos como el vidrio y otros óxidos; (Garnica et al. 2013), lo que lo hace uno de los materiales más utilizados en el desarrollo de sistemas para censado de gases. Su respuesta sensitiva se ha estudiado frente a diversos gases como amoníaco (NH_3), dióxido de nitrógeno (NO_2), monóxido de carbono (CO), propano (C_3H_8), metano (CH_4) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Gong et al. 2004; Hwang et al. 2010; Toan et al. 2017). A su vez, el WO_3 es el segundo material para detección de gases más reportado, después del SnO_2 (Epifani 2022; Staerz, Weimar, and Barsan 2016); se han estudiado las diversas estructuras que presenta y la manera en que la temperatura influye en sus cambios de fase (Howard, Luca, and Knight 2002). Variando su morfología se ha mejorado su capacidad de censado, así como su nivel de selectividad y respuesta. Se ha aplicado en sensores de gas debido a su estabilidad química y la alta respuesta sensitiva que ha mostrado a gases como amoníaco (NH_3), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), dióxido de nitrógeno (NO_2), ácido sulfhídrico (H_2S), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), etc. (Drmosh et al. 2020; Ishibashi et al. 2011; Shendage et al. 2020; Shi et al. 2016; Wen-Cheun Au et al. 2020; Wen-Cheun Au, Chan, and Knipp 2019; You et al. 2012). Otras ventajas que presenta son su bajo costo y que es amigable con el medio ambiente.

Por otro lado, se ha reportado que la combinación multicapa de óxidos metálicos muestran una mejora en la detección de ciertos gases nocivos para la salud, conocidos como COV's (Compuestos Orgánicos Volátiles), respecto a películas fabricadas con un solo óxido metálico. Por esto, es de interés obtener una combinación óptima de óxidos metálicos que permitan el desarrollo de un material con un alto rendimiento sensitivo y selectivo ante diferentes COV's, con el objetivo de aplicarlo en el área médica para diagnóstico no invasivo de enfermedades (Broza et al. 2018).

La combinación de óxidos metálicos de WO_3 con SnO_2 , ha sido estudiada en el desarrollo de nuevos materiales, se ha visto que presentan buena respuesta sensitiva ante formaldehído (HCHO), acetona (CH_3COCH_3), tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), amoníaco (NH_3), y

sulfuro de hidrógeno (H_2S) (Lee et al. 2021; Lu et al. 2021; Nayak 2015; Toan et al. 2017; Yuan et al. 2020). Las técnicas para fabricar los materiales son diversas e incluyen evaporación por haz de electrones, sol-gel, hidrotermal, deposición atómica y pulverización catódica. El método sol-gel presenta ventajas sobre otras técnicas para la síntesis de películas, ya que no requiere infraestructura compleja, el depósito se lleva a cabo en condiciones ambientales, se puede controlar el volumen de reactivos utilizados y las temperaturas del procesamiento para obtener óxido son relativamente bajas.

En el presente trabajo se muestran resultados de las características fisicoquímicas de recubrimientos bicapa (SnO_2/WO_3) obtenidas por sol-gel y su capacidad de censado, utilizando la acetona como molécula de prueba.

Parte Experimental

Síntesis de las películas de SnO_2/WO_3

Las películas fueron obtenidas por el método sol-gel, por un proceso de inmersión, utilizando sustratos de vidrio Corning. La solución química precursora, para la obtención de WO_3 , se preparó disolviendo 1 g de WCl_6 (Cloruro de Tungsteno, Sigma Aldrich 99.9 %) en 25 ml de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Alcohol etílico absoluto 99.9 %) posteriormente, se agregó polietilenglicol (Sigma Aldrich) a una concentración de 0.125 %, con el objetivo de mejorar la adherencia a los sustratos. Después de sumergir los sustratos en la solución, éstos fueron retirados a velocidades de 1, 2.5 y 5 mm/s y puestos en un horno a 300, 350, 400, 450 y 500 °C durante 1 h, obteniendo películas de WO_3 . Estas películas fueron utilizadas para depositar sobre ellas una capa de SnO_2 , siguiendo el siguiente procedimiento: se preparó una solución química a partir de una mezcla de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de Estaño dihidratado, Sigma Aldrich 98 %) en agua a una concentración de 0.1 M, después se agregó polietilenglicol a 0.125 %. Los sustratos de vidrio con el WO_3 (previamente depositado) fueron inmersos en esta solución y luego retirados a una velocidad de 0.5 mm/s. Finalmente, se dio un tratamiento térmico a 300, 350, 400, 450 y 500 °C durante 1 h. De esta manera se obtuvieron recubrimientos SnO_2/WO_3 sobre vidrio.

Caracterización

Se realizaron mediciones de DRX con un equipo Bruker D-8 Advance usando un tubo de emisión de rayos X con una fuente $\text{CuK}\alpha 1$, con un tiempo de paso de 0.5 s, un tamaño de paso de 0.02 grados, a una potencia de 40 kV y una corriente de 30 mA. Para la caracterización de SEM y EDS se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo, marca JEOL modelo JSM-7600F. Para el caso de las mediciones de XPS, se ocupó un equipo K-Alpha Surface Analysis de la marca Thermo Fisher Scientific, el cual cuenta con un analizador hemisférico 180° de doble enfoque y detector de 128 canales con una presión base de 2×10^{-9} mbar. El cañón de Rayos X utiliza la línea K-Alpha monocromada de aluminio (1486.6 eV) a 12 kV y 40 watts de potencia en un área ovalada de 400 μm de diámetro e incide a la muestra con un ángulo relativo de 30° . En la erosión, se usa un haz de iones de argón acelerados a 3 kV, con una potencia de 30 watts que incide en un área de 1×2 mm concéntrico al haz de Rayos X, para el ajuste de los datos obtenidos de XPS se utilizó el software Spectral Data Processor. Para estimar el espesor de las películas delgadas de SnO_2/WO_3 , se realizó un perfil de profundidad de XPS de la muestra tratada térmicamente a una temperatura de 500°C , a una velocidad de erosión de 0.27 nm/s. Finalmente, para medir la respuesta eléctrica de las películas sintetizadas, se utilizó un arreglo experimental de cuatro puntas, el cual constaba de puntas de cobre recubiertas con estaño, con un espaciamiento de 1

cm entre cada una de ellas; y la lectura se llevó a cabo con un multímetro digital Keithley (2110), el cual proporcionó el valor de la resistencia del material a través del software LabVIEW.

Resultados y Discusión

Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 1 se muestran los resultados de difracción de rayos X de las muestras fabricadas de SnO_2/WO_3 y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. En los difractogramas no se logra observar alguna señal relacionada con alguna fase cristalina, y dado que las mediciones se realizaron a haz rasante, se podría relacionar con un espesor delgado.

Espectroscopia de fotoelectrones por Rayos X (XPS)

Para confirmar la composición química de la superficie de las películas delgadas de SnO_2/WO_3 se realizó el análisis de los datos obtenidos con XPS, utilizando el software Spectral Data Processor, para ajustar los datos de las muestras SnO_2/WO_3 tratadas a 500°C (ver la Figura 2). En la Fig. 2a) se observa el espectro para el nivel W4f, con dos picos localizados en una energía de enlace de 35.97 y 38.09 eV, relacionados con las líneas espectrales $\text{W}4f_{7/2}$ y $\text{W}4f_{5/2}$, respectivamente, asociadas con W^{6+} . Otros autores han reportado valores en 35.68 y 37.74 eV para ambas líneas en películas de WO_3 , con corrimientos a valores de 35.98 y 38.34 eV para compuestos hidratados de WO_3 ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Parthibavarman 2019; Yuan et al. 2020), por lo que, las posiciones de los picos

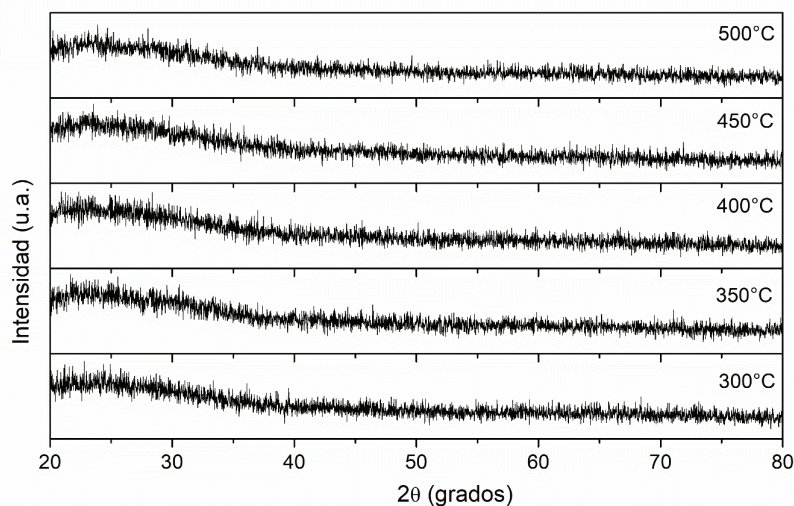


Figura 1. Difractogramas de rayos X de recubrimientos bicapa, SnO_2/WO_3 , con tratamientos térmicos a 300, 350, 400, 450 y 500°C .

Fuente: Elaboración propia.

mostrados en la Fig. 2a) dan indicios de la presencia de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Parthibavarman, Karthik, and Prabhakaran 2019). Este compuesto muestra también una señal en 34.37 eV (Parthibavarman, Karthik, and Prabhakaran 2019). En la Fig. 2b) se observan dos picos característicos de SnO_2 , localizados en 495.47 y 487.05 eV, relacionados con $\text{Sn}3d_{3/2}$ y $\text{Sn}3d_{5/2}$, respectivamente. (Yuan et al. 2020). También se observan las señales debidas a los estados de oxidación del estaño Sn^0 y Sn^{+2} , que han sido reportados por otros autores (Kwoka et al. 2005), donde indican que el Sn transita por sus tres estados de oxidación, hasta lograr su estabilidad en Sn^{+4} en el compuesto SnO_2 . Por último, para analizar la presencia de oxígeno (O_2) en las muestras, en la Fig. 2c) se observa una señal característica ubicada en 530.9 eV, que se relaciona con la presencia de WO_3 , reportado por Parthibavarman (2019), así como una señal localizada en 530.26 eV, asociada con SnO_2 (Kwoka et al. 2005). Estas señales también muestran un corrimiento ligero, lo cual de acuerdo a Parthibavarman (2019) se asocian con la presencia de oxígeno en diferentes

ambientes, debido a los diferentes estados de oxidación del tungsteno. La banda localizada en 531.52 eV se asocia al $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Para estimar el espesor de las películas delgadas que conforman el recubrimiento bicapa SnO_2/WO_3 se realizó un perfil de profundidad de XPS a la muestra tratada a 500 °C, utilizando una velocidad de erosión de 0.27 nm/s. En la Fig. 2d) se muestra la relación entre el porcentaje de la composición atómica de Sn, W, O y Si en función de los espesores encontrados, se observa que la concentración de Sn disminuye a la mitad de su valor máximo (Narayanan et al. 2012); así la distancia entre el punto de inicio y su valor máximo se relaciona con la capa de SnO_2 , con un estimado de 10 nm; el punto máximo, marca la interfaz con la capa de WO_3 . El decaimiento en la concentración de estaño indica una difusión hacia el interior. Por otra parte, el tungsteno se encuentra diseminado por todo el recubrimiento, es decir, el tungsteno migra hacia la superficie, manteniendo un perfil de concentración creciente de dentro hacia afuera. Se puede considerar que se formó un compuesto con la mezcla de

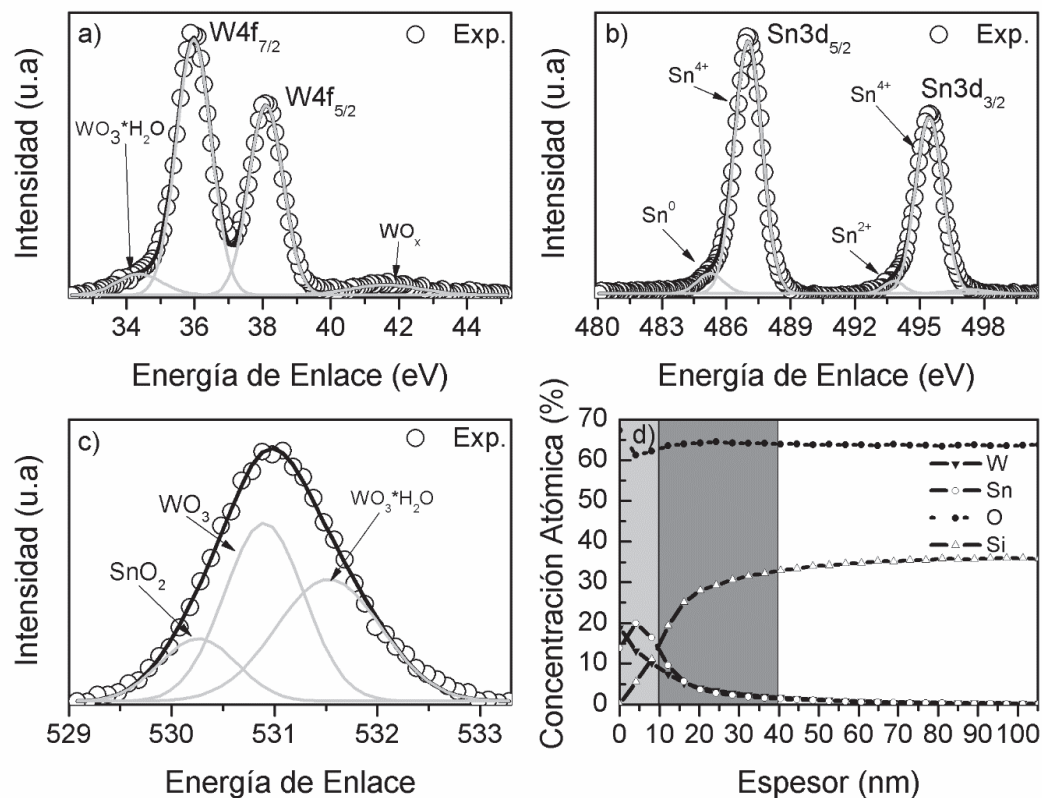


Figura 1. Gráficas XPS ajustadas para identificar la composición química presente en las películas obtenidas de SnO_2/WO_3 , a) picos característicos de Tungsteno (W), b) picos característicos de Estaño (Sn), c) picos característicos de Oxígeno (O_2) y d) Perfil de profundidad de las películas de SnO_2/WO_3 a 500°C.

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 1. Valores obtenidos para las energías de enlace para el tungsteno (W), estaño (Sn) y Oxígeno (O₂).

Temperatura	Energías de Enlace (eV)										
	WO ₃				SnO ₂				O ₂		
		W4f _{7/2}	W4f _{5/2}			Sn3d _{3/2}	Sn3d _{5/2}			O1s	
500°C	34.37	35.97	38.09	41.62	494.13	495.47	487.05	485.66	531.52	530.90	530.26
450°C	34.32	35.85	38.10	40.87	493.75	495.41	487.01	485.55	532.74	531.02	529.09
400°C	34.29	35.93	38.07	41.31	494.13	495.59	487.15	485.66	532.84	531.09	529.11
350°C	33.98	35.94	38.13	41.62	493.82	495.48	487.02	485.30	532.40	531.00	529.61

Fuente: Elaboración propia.

óxidos. El espesor total del recubrimiento es de aproximadamente 40 nm, por lo que se considera que la capa de WO₃ es de 30 nm. A partir de 60 nm el contenido de Si es constante. El espesor total calculado es congruente con los resultados de EDS, donde se observa la presencia del Si, y con los resultados de DRX en los cuales no se observa ninguna señal, aun cuando se realizaron mediciones por haz rasante. La Tabla 1, muestra las señales obtenidas de las de los recubrimientos a los diferentes tratamientos térmicos, desde 350 hasta 500°C, donde se aprecia que en cada uno de ellos existe la presencia de los óxidos metálicos.

Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)

En las micrografías de SEM de los recubrimientos bicapa SnO₂/WO₃ obtenidos con un tratamiento térmico de 300 °C, Fig. 3a), se observa la formación

de estructuras similares a lo reportado en Jamali & Shariatmadar Tehrani (2020), Toan (2017) y Zheng (2011), este comportamiento se repite en las películas con tratamientos térmico a temperaturas de 350 y 400 °C en donde las películas presentan homogeneidad en su depósito, como se observa en las Figuras 3b) y 3c). En las películas con tratamiento térmico a 450 °C, las estructuras comienzan a agruparse, originando la formación de estructuras tipo islas, siendo estas mucho más notables en las películas con tratamiento térmico a 500 °C, tal como se muestra en las Figuras 3d) y 3e), tal como se observa en los resultados reportados por Siokou (2001) utilizando como técnica de depósito un evaporador de haz de electrones, o lo reportado por Toan (2017) sintetizando las películas por pulverización catódica o Sputtering. Por lo anterior, se puede observar la influencia de la temperatura en las estructuras obtenidas en las películas de SnO₂/WO₃.

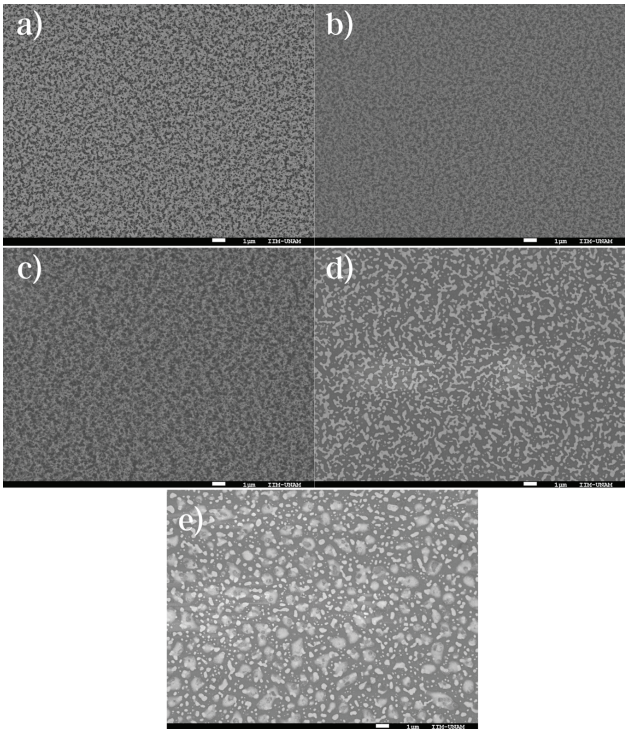


Figura 3. Micrografías de FE- SEM de los recubrimientos bicapa SnO₂/WO₃, a) 300 °C, b) 350 °C, c) 400 °C, d) 450 °C y e) 500 °C. Fuente: Elaboración propia.

Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Para obtener los porcentajes atómicos de los elementos químicos presentes en las muestras de los recubrimientos bicapa SnO_2/WO_3 a los diferentes tratamientos térmicos, desde 300 hasta 500 °C, se realizó un análisis por EDS. La Figura 4, muestra la imagen de los porcentajes atómicos de tungsteno (W), estaño (Sn), oxígeno (O) y silicio (Si) presentes en la muestra de 500 °C, y las gráficas del comparativo de los resultados obtenidos para los porcentajes atómicos a los diferentes tratamientos térmicos. Se observa que el porcentaje de oxígeno excede lo esperado para la relación atómica de los óxidos de tungsteno y estaño, debido a la aportación del sustrato, lo que no permite diferenciarlo de aquel unido a los dos metales para formar los óxidos. Al incrementar la temperatura, existe una tendencia de decremento del porcentaje de oxígeno y un incremento en el porcentaje de tungsteno mientras que, el estaño se mantiene constante a temperaturas entre 300 y 400

°C y a temperaturas mayores se eleva ligeramente. Se asocia la reducción de oxígeno con la pérdida de compuestos orgánicos y agua presentes en las películas, provenientes de la solución precursora. Además, una mayor temperatura provoca la formación de estructuras más compactas debido a la consolidación de la red inorgánica de los óxidos, lo cual provoca un incremento en la concentración de tungsteno y estaño tal como se observa en las imágenes de SEM.

Para el caso de las películas con un tratamiento térmico de 300 y 500 °C se observa que los porcentajes atómicos de tungsteno son de 0.81 % y 1.65 % respectivamente, lo cual coincide en proporción con lo reportado por Nayak (2015) y Toan (2017). Para cada una de las muestras analizadas a los diferentes tratamientos térmicos, se observa un mayor porcentaje atómico de tungsteno que, de estaño, lo cual es congruente con los resultados de XPS, donde se aprecia una mayor concentración de tungsteno en la superficie, confirmando el proceso de difusión de este ele-

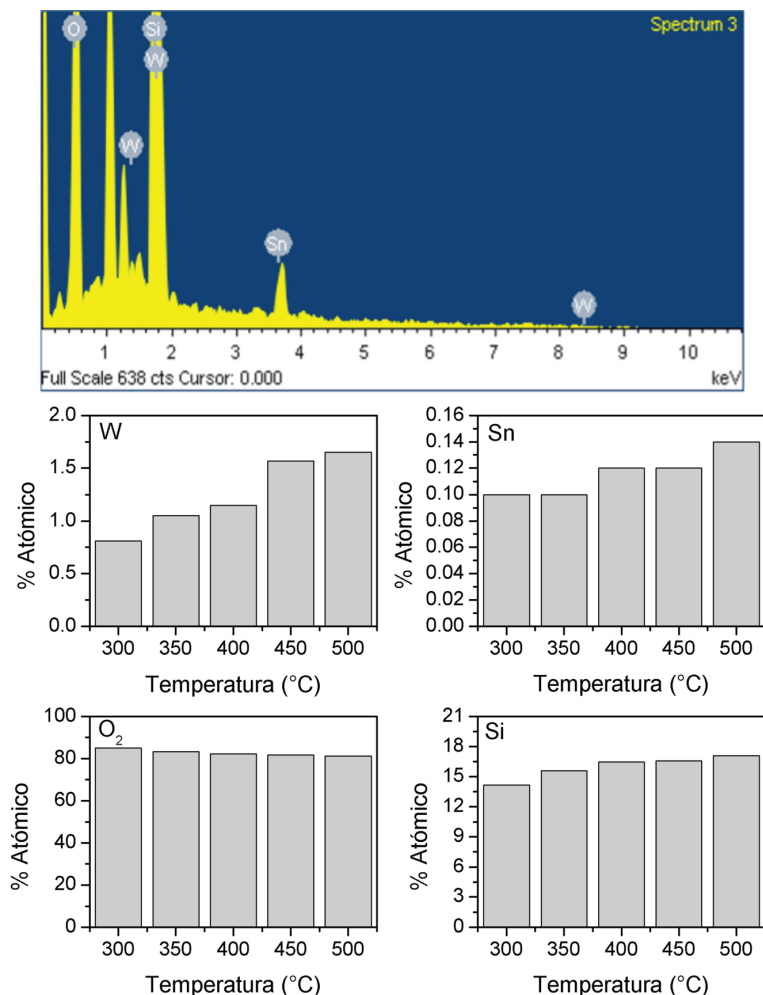


Figura 4. Resultados de las mediciones de EDS realizadas a las películas de SnO_2/WO_3 con un tratamiento térmico de 500 °C y el comparativo para cada uno de los elementos presentes en los recubrimientos con tratamientos térmicos de 300, 350, 400, 450 y 500 °C.

Fuente: Elaboración propia.

mento y la formación de un compuesto. Los mejores resultados obtenidos en cuanto a los porcentajes atómicos más altos para el W y Sn, fueron aquellos para los recubrimientos con tratamiento térmico de 450 y 500 °C, pero debido a la naturaleza del sustrato de vidrio Corning sobre del cual se depositaron las películas, en donde a 500 °C el vidrio se encuentra cerca de su punto de fusión, se consideran como referencia aquellas películas obtenidas a un tratamiento térmico de 450 °C.

Respuesta Eléctrica

El comparativo del comportamiento de la capacidad de respuesta que presentaron las películas delgadas de WO_3 respecto al recubrimiento bicapa SnO_2/WO_3 , frente a acetona, a partir de mediciones de cambio de resistencia eléctrica, se muestra en la Figura 5. Se muestra un ciclo completo, es decir, las muestras fueron expuestas durante aproximadamente una hora a la acetona, posteriormente se retiró la acetona y se continuó con el censado. De manera general, para ambos casos, la capacidad de respuesta es elevada durante los primeros 900 segundos de exposición y conforme pasa el tiempo la respuesta decrece muy lentamente, hasta mantenerse casi constante. El valor que alcanza la película de WO_3 es menor que el valor alcanzado por el recubrimiento

SnO_2/WO_3 . Una vez que la acetona se retira el valor de la resistencia eléctrica se incrementa abruptamente, con un cambio más pronunciado en el recubrimiento bicapa, pero en ninguna de las muestras se recuperan los valores iniciales, para el tiempo de censado, por lo que el recubrimiento bicapa tiene una mayor capacidad de recuperación.

Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de SnO_2/WO_3 con buena adherencia al sustrato y un espesor estimado de 40 nm con tratamientos térmicos entre 300-500 °C; la ausencia de señales de difracción rayos X puede ser atribuida al espesor del recubrimiento. Los análisis de XPS dan evidencia de un proceso de difusión de tungsteno hacia la capa de SnO_2 y del silicio hacia la capa de WO_3 , mostrando que la interfaz SnO_2/WO_3 y $\text{WO}_3/\text{vidrio}$ no está bien definida. Se observa que los recubrimientos con una mayor temperatura de tratamiento muestran cambios significativos en la morfología pasando de estructuras homogéneas a formaciones de tipo isla. Las películas delgadas fabricadas a partir de la combinación de SnO_2/WO_3 muestran una mejor respuesta eléctrica ante el gas de acetona en relación con aquellas películas que solo cuentan con el depósito de WO_3 .

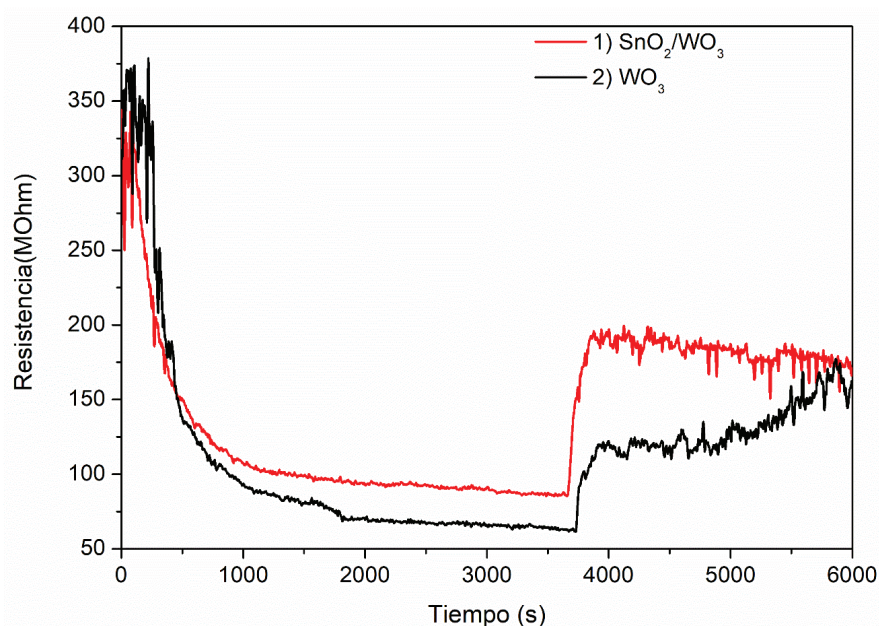


Figura 5. Medición de la resistencia eléctrica respecto al tiempo de una película de WO_3 y el recubrimiento bicapa SnO_2/WO_3 en presencia de acetona.

Fuente: Elaboración propia.

Referencias

- Broza, Y. Y., Vishinkin, R., Barash, O., Nakhleh, M. K., & Haick, H. (2018). Synergy between nanomaterials and volatile organic compounds for non-invasive medical evaluation. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 47, Issue 13). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c8cs00317c>
- Bulemo, P. M., Cho, H. J., Kim, N. H., & Kim, I. D. (2017). Mesoporous SnO₂ Nanotubes via Electrospinning-Etching Route: Highly Sensitive and Selective Detection of H₂S Molecule. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(31), 26304–26313. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b05241>
- Chung, K. F. (2014). Hydrogen sulfide as a potential biomarker of asthma. *Expert Review of Respiratory Medicine*, 8(1), 5–13. <https://doi.org/10.1586/17476348.2014.856267>
- Drmosh, Q. A., Wajih, Y. A. Al, Al-Rammah, R., Qamar, M., & Yamani, Z. H. (2020). Surface-engineered WO₃ thin films for efficient NO₂ sensing. *Applied Surface Science*, 517(February). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146235>
- Epifani, M. (2022). Mechanistic Insights into WO₃ Sensing and Related Perspectives. *Sensors*, 22(6). <https://doi.org/10.3390/s22062247>
- Garnica, I., Pérez Santiago, A. D., Gochi-Ponce, Y., & Paraguay-Delgado, F. (2013). Caracterización de películas delgadas de SnO₂ obtenidas sobre vidrio por aspersión pirolítica intermitente para celdas solares tipo Grätzel. *Superficies y Vacío*, 26(2), 36–41.
- Gong, J., Chen, Q., Fei, W., & Seal, S. (2004). Micromachined nanocrystalline SnO₂ chemical gas sensors for electronic nose. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 102(1), 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.02.055>
- Hanh, N. H., Van Duy, L., Hung, C. M., Van Duy, N., Heo, Y. W., Van Hieu, N., & Hoa, N. D. (2020). VOC gas sensor based on hollow cubic assembled nanocrystal Zn₂SnO₄ for breath analysis. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 302, 111834. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111834>
- Howard, C. J., Luca, V., & Knight, K. S. (2002). High-temperature phase transitions in tungsten trioxide-the last word? *Journal of Physics Condensed Matter*, 14(3), 377–387. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/3/308>
- Hwang, I. S., Kim, S. J., Choi, J. K., Choi, J., Ji, H., Kim, G. T., Cao, G., & Lee, J. H. (2010). Synthesis and gas sensing characteristics of highly crystalline ZnO-SnO₂ core-shell nanowires. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 148(2), 595–600. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.05.052>
- Ishibashi, C., Hyodo, T., Shimizu, Y., & Egashira, M. (2011). H₂S sensing properties of macroporous In₂O₃-based sensors. *Sensor Letters*, 9(1), 369–373. <https://doi.org/10.1166/sl.2011.1482>
- Jamali, M., & Shariatmadar Tehrani, F. (2020). Effect of synthesis route on the structural and morphological properties of WO₃ nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107(July 2019), 104829. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104829>
- Kim, H. J., & Lee, J. H. (2014). Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 192, 607–627. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>
- Kwoka, M., Ottaviano, L., Passacantando, M., Santucci, S., Czempik, G., & Szuber, J. (2005). XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO₂ thin films after oxidation. *Thin Solid Films*, 490(1), 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.014>
- Lee, J., Jung, Y., Sung, S. H., Lee, G., Kim, J., Seong, J., Shim, Y. S., Jun, S. C., & Jeon, S. (2021). High-performance gas sensor array for indoor air quality monitoring: The role of Au nanoparticles on WO₃, SnO₂, and NiO-based gas sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(2), 1159–1167. <https://doi.org/10.1039/d0ta08743b>
- Lin, T., Lv, X., Li, S., & Wang, Q. (2017). The morphologies of the semiconductor oxides and their gas-sensing properties. *Sensors (Switzerland)*, 17(12), 1–30. <https://doi.org/10.3390/s17122779>
- Lu, Q., Huang, L., Hao, X., Li, W., Wang, B., Wang, T., Liang, X., Liu, F., Wang, C., & Lu, G. (2021). Mixed potential type NH₃ sensor based on YSZ solid electrolyte and metal oxides (NiO, SnO₂, WO₃) modified FeVO₄ sensing electrodes. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 343(April). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130043>
- Narayanan, V., de Buysser, K., Bruneel, E., & Driessche, I. van. (2012). X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Depth Profiling for Evaluation of La₂Zr₂O₇ Buffer Layer Capacity. *Materials*, 5(12), 364–376. <https://doi.org/10.3390/ma5030364>
- Nayak, Broza, Yoav Y., Rotem Vishinkin, Orna Barash, Morad K. Nakhleh, and Hossam Haick. 2018. 47 Chemical Society Reviews *Synergy between Nanomaterials and Volatile Organic Compounds for Non-Invasive Medical Evaluation*. Royal Society of Chemistry. doi:10.1039/c8cs00317c.
- Bulemo, Peresi Majura, Hee Jin Cho, Nam Hoon Kim, and Il Doo Kim. 2017. “Mesoporous SnO₂ Nanotubes via Electrospinning-Etching Route: Highly Sensitive and Selective Detection of H₂S Molecule.” *ACS Applied Materials and Interfaces* 9(31): 26304–13. doi:10.1021/acsami.7b05241.
- Chung, Kian F. 2014. “Hydrogen Sulfide as a Potential Biomarker of Asthma.” *Expert Review of Respiratory Medicine* 8(1): 5–13. doi:10.1586/17476348.2014.856267.
- Drmosh, Q. A., Yousif Ahmed Al Wajih, Reema Al-Rammah, Mohammad Qamar, and Z. H. Yamani. 2020. “Surface-Engineered WO₃ Thin Films for Efficient NO₂ Sensing.” *Applied Surface Science* 517(February). doi:10.1016/j.apsusc.2020.146235.
- Epifani, Mauro. 2022. “Mechanistic Insights into WO₃ Sensing and Related Perspectives.” *Sensors* 22(6). doi:10.3390/s22062247.
- Garnica, I., A. D. Pérez Santiago, Y. Gochi-Ponce, and F. Paraguay-Delgado. 2013. “Caracterización de Películas Delgadas de SnO₂ Obtenidas Sobre Vidrio Por Aspersión Pirolítica Intermitente Para Celdas Solares Tipo Grätzel.” *Superficies y Vacío* 26(2): 36–41.
- Gong, Jianwei, Quanfang Chen, Weifeng Fei, and Sudipta Seal. 2004. “Micromachined Nanocrystalline SnO₂ Chemical Gas Sensors for Electronic Nose.” *Sensors and Actuators, B: Chemical* 102(1): 117–25. doi:10.1016/j.snb.2004.02.055.
- Hanh, Nguyen Hong, Lai Van Duy, Chu Manh Hung, Nguyen Van Duy, Young Woo Heo, Nguyen Van Hieu, and Nguyen Duc Hoa. 2020. “VOC Gas Sensor Based on Hollow Cubic Assembled Nanocrystal Zn₂SnO₄ for Breath Analysis.” *Sensors and Actuators, A: Physical* 302: 111834. doi:10.1016/j.sna.2020.111834.

- Howard, Christopher J., Vittorio Luca, and Kevin S. Knight. 2002. "High-Temperature Phase Transitions in Tungsten Trioxide-the Last Word?" *Journal of Physics Condensed Matter* 14(3): 377–87. doi:10.1088/0953-8984/14/3/308.
- Hwang, In Sung, Sun Jung Kim, Joong Ki Choi, Jaewan Choi, Hyun-jin Ji, Gyu Tae Kim, Guozhong Cao, and Jong Heun Lee. 2010. "Synthesis and Gas Sensing Characteristics of Highly Crystalline ZnO-SnO₂ Core-Shell Nanowires." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 148(2): 595–600. doi:10.1016/j.snb.2010.05.052.
- Ishibashi, C., T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira. 2011. "H₂S Sensing Properties of Macroporous Ln₂O₃-Based Sensors." *Sensor Letters* 9(1): 369–73. doi:10.1166/sl.2011.1482.
- Kim, Hyo Joong, and Jong Heun Lee. 2014. "Highly Sensitive and Selective Gas Sensors Using P-Type Oxide Semiconductors: Overview." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 192: 607–27. doi:10.1016/j.snb.2013.11.005.
- Kwoka, M., L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, G. Czempik, and J. Szuber. 2005. "XPS Study of the Surface Chemistry of L-CVD SnO₂ Thin Films after Oxidation." *Thin Solid Films* 490(1): 36–42. doi:10.1016/j.tsf.2005.04.014.
- Lee, Jinho, Youngmo Jung, Seung Hyun Sung, Gilho Lee, Jungmo Kim, Jin Seong, Young Seok Shim, Seong Chan Jun, and Seokwoo Jeon. 2021. "High-Performance Gas Sensor Array for Indoor Air Quality Monitoring: The Role of Au Nanoparticles on WO₃, SnO₂, and NiO-Based Gas Sensors." *Journal of Materials Chemistry A* 9(2): 1159–67. doi:10.1039/d0ta08743b.
- Lin, Tingting, Xin Lv, Shuang Li, and Qingji Wang. 2017. "The Morphologies of the Semiconductor Oxides and Their Gas-Sensing Properties." *Sensors (Switzerland)* 17(12): 1–30. doi:10.3390/s17122779.
- Lu, Qi, Lingchu Huang, Xidong Hao, Weijia Li, Bin Wang, Tong Wang, Xishuang Liang, et al. 2021. "Mixed Potential Type NH₃ Sensor Based on YSZ Solid Electrolyte and Metal Oxides (NiO, SnO₂, WO₃) Modified FeVO₄ Sensing Electrodes." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 343(April). doi:10.1016/j.snb.2021.130043.
- Narayanan, Vyshnavi, Klaartje de Buysser, Els Bruneel, and Isabel van Driessche. 2012. "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Depth Profiling for Evaluation of La₂Zr₂O₇ Buffer Layer Capacity." *Materials* 5(12): 364–76. doi:10.3390/ma5030364.
- Nayak, Arpan Kumar. 2015. "Hierarchical Nanostructured WO₃-SnO₂ for Selective Sensing of Volatile Organic Compounds Arpan."
- Parthibavarman, M., M. Karthik, and S. Prabhakaran. 2019. "Role of Microwave on Structural, Morphological, Optical and Visible Light Photocatalytic Performance of WO₃ Nanostructures." *Journal of Cluster Science* 30(2): 495–506. doi:10.1007/s10876-019-01512-z.
- Parthibavarman, M. 2019. "Role of Microwave on Structural, Morphological, Optical and Visible Light Photocatalytic Performance of WO₃ Nanostructures." *Journal of Cluster Science* 0123456789. doi:10.1007/s10876-019-01512-z.
- Shendage, Sambhaji S., Vithoba L. Patil, Sharadrao A. Vanalakar, Sarita P. Patil, Jalindar L. Bhosale, Jin H. Kim, and Pramod S. Patil. 2020. "Characterization and Gas Sensing Properties of Spin Coated WO₃ Thin Films." *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 234(11–12): 1819–34. doi:10.1515/zpch-2018-1293.
- Shi, Jinjin, Zhixuan Cheng, Liping Gao, Yuan Zhang, Jiaqiang Xu, and Hongbin Zhao. 2016. "Facile Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Hexagonal WO₃ Nanosheets Composites with Enhanced H₂S Sensing Properties." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 230: 736–45. doi:10.1016/j.snb.2016.02.134.
- Staerz, Anna, Udo Weimar, and Nicolae Barsan. 2016. "Understanding the Potential of WO₃ Based Sensors for Breath Analysis." *Sensors (Switzerland)* 16(11). doi:10.3390/s16111815.
- Toan, Nguyen Van, Chu Manh Hung, Nguyen Van Duy, Nguyen Duc Hoa, Dang Thi Thanh Le, and Nguyen Van Hieu. 2017. "Bilayer SnO₂-WO₃ Nanofilms for Enhanced NH₃ Gas Sensing Performance." *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 224(July): 163–70. doi:10.1016/j.mseb.2017.08.004.
- Vajhadin, Fereshteh, Mohammad Mazloum-Ardakani, and Abbas Amini. 2021. "Metal Oxide-based Gas Sensors for the Detection of Exhaled Breath Markers." *Medical Devices & Sensors* 4(1): 1–11. doi:10.1002/mds3.10161.
- Wang, Chuji, and Peeyush Sahay. 2009. "Breath Analysis Using Laser Spectroscopic Techniques: Breath Biomarkers, Spectral Fingerprints, and Detection Limits." *Sensors* 9(10): 8230–62. doi:10.3390/s91008230.
- Wen-Cheun Au, Benedict, Kah Yoong Chan, and Dietmar Knipp. 2019. "Effect of Film Thickness on Electrochromic Performance of Sol-Gel Deposited Tungsten Oxide (WO₃)." *Optical Materials* 94(May): 387–92. doi:10.1016/j.optmat.2019.05.051.
- Wen-Cheun Au, Benedict, Asman Tamang, Dietmar Knipp, and Kah Yoong Chan. 2020. "Post-Annealing Effect on the Electrochromic Properties of WO₃ Films." *Optical Materials* 108(July): 110426. doi:10.1016/j.optmat.2020.110426.
- You, L., X. He, D. Wang, P. Sun, Y. F. Sun, X. S. Liang, Y. Du, and G. Y. Lu. 2012. "Ultrasensitive and Low Operating Temperature NO₂ Gas Sensor Using Nanosheets Assembled Hierarchical WO₃ Hollow Microspheres." *Sensors and Actuators, B: Chemical* 173(2): 426–32. doi:10.1016/j.snb.2012.07.029.
- Yuan, Kai Ping, Li Yuan Zhu, Jia He Yang, Cheng Zhou Hang, Jia Jia Tao, Hong Ping Ma, An Quan Jiang, David Wei Zhang, and Hong Liang Lu. 2020. "Precise Preparation of WO₃@SnO₂ Core Shell Nanosheets for Efficient NH₃ Gas Sensing." *Journal of Colloid and Interface Science* 568: 81–88. doi:10.1016/j.jcis.2020.02.042.
- Zhang, Jing, Xinmao Wang, Yahong Chen, and Wanzhen Yao. 2015. "Exhaled Hydrogen Sulfide Predicts Airway Inflammation Phenotype in COPD." *Respiratory Care* 60(2): 251–58. doi:10.4187/respcare.03519.
- A. K. (n.d.). *Hierarchical Nanostructured WO₃-SnO₂ for Selective Sensing of Volatile Organic Compounds Arpan*.
- Parthibavarman, M. (2019). Role of Microwave on Structural, Morphological, Optical and Visible Light Photocatalytic Performance of WO₃ Nanostructures. *Journal of Cluster Science*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01512-z>
- Parthibavarman, M., Karthik, M., & Prabhakaran, S. (2019). Role of Microwave on Structural, Morphological, Optical and Visible Light Photocatalytic Performance of WO₃ Nanostructures. *Journal of Cluster Science*, 30(2), 495–506. <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01512-z>

- Shendage, S. S., Patil, V. L., Vanalakar, S. A., Patil, S. P., Bhosale, J. L., Kim, J. H., & Patil, P. S. (2020). Characterization and Gas Sensing Properties of Spin Coated WO₃ Thin Films. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 234(11–12), 1819–1834. <https://doi.org/10.1515/zpch-2018-1293>
- Shi, J., Cheng, Z., Gao, L., Zhang, Y., Xu, J., & Zhao, H. (2016). Facile synthesis of reduced graphene oxide/hexagonal WO₃ nanosheets composites with enhanced H₂S sensing properties. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 230, 736–745. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.134>
- Siokou, A., Leftheriotis, G., Papaefthimiou, S., & Yianoulis, P. (2001). Effect of the tungsten and molybdenum oxidation states on the thermal coloration of amorphous WO₃ and MoO₃ films. *Surface Science*, 482–485(PART 1), 294–299. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)00714-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)00714-2)
- Staerz, A., Weimar, U., & Barsan, N. (2016). Understanding the potential of WO₃ based sensors for breath analysis. *Sensors (Switzerland)*, 16(11). <https://doi.org/10.3390/s16111815>
- Toan, N. Van, Hung, C. M., Duy, N. Van, Hoa, N. D., Le, D. T. T., & Hieu, N. Van. (2017). Bilayer SnO₂–WO₃ nanofilms for enhanced NH₃ gas sensing performance. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 224(July), 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.08.004>
- Vajhadin, F., Mazloun-Ardakani, M., & Amini, A. (2021). Metal oxide-based gas sensors for the detection of exhaled breath markers. *Medical Devices & Sensors*, 4(1), 1–11. <https://doi.org/10.1002/mds3.10161>
- Wang, C., & Sahay, P. (2009). Breath analysis using laser spectroscopic techniques: Breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits. *Sensors*, 9(10), 8230–8262. <https://doi.org/10.3390/s91008230>
- Wen-Cheun Au, B., Chan, K. Y., & Knipp, D. (2019). Effect of film thickness on electrochromic performance of sol-gel deposited tungsten oxide (WO₃). *Optical Materials*, 94(May), 387–392. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.051>
- Wen-Cheun Au, B., Tamang, A., Knipp, D., & Chan, K. Y. (2020). Post-annealing effect on the electrochromic properties of WO₃ films. *Optical Materials*, 108(July), 110426. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110426>
- You, L., He, X., Wang, D., Sun, P., Sun, Y. F., Liang, X. S., Du, Y., & Lu, G. Y. (2012). Ultrasensitive and low operating temperature NO₂ gas sensor using nanosheets assembled hierarchical WO₃ hollow microspheres. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 173(2), 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.029>
- Yuan, K. P., Zhu, L. Y., Yang, J. H., Hang, C. Z., Tao, J. J., Ma, H. P., Jiang, A. Q., Zhang, D. W., & Lu, H. L. (2020). Precise preparation of WO₃@SnO₂ core shell nanosheets for efficient NH₃ gas sensing. *Journal of Colloid and Interface Science*, 568, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.042>
- Zhang, J., Wang, X., Chen, Y., & Yao, W. (2015). Exhaled hydrogen sulfide predicts airway inflammation phenotype in COPD. *Respiratory Care*, 60(2), 251–258. <https://doi.org/10.4187/respcare.03519>
- Zheng, H., Ou, J. Z., Strano, M. S., Kaner, R. B., Mitchell, A., & Kalantar-Zadeh, K. (2011). Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, 21(12), 2175–2196. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>