



基片温度对 WO_3 薄膜的微观结构和 NO_2 气敏特性的影响

沈岩柏, 张宝庆, 曹先敏, 魏德洲, 刘文刚, 高淑玲

(东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110819)

摘要: 采用直流反应磁控溅射法, 在不同的基片温度条件下制备出具有不同微观结构的 WO_3 薄膜, 探讨这些薄膜作为气敏材料对 NO_2 气体的气敏特性。 WO_3 薄膜的晶体结构、表面及断面形貌分别采用 X 射线衍射和扫描电子显微镜进行表征。结果表明: 随着基片温度的升高, 具有单斜晶 WO_3 结构薄膜的(200)衍射峰强度逐渐增强, 薄膜由低基片温度(-75)的纳米粉体、过渡到中间基片温度($-50\sim 300$)的纳米薄膜、直至高基片温度(500)的纳米棒组成。所有 WO_3 薄膜均在 200 的工作温度下获得对 NO_2 气体的最大灵敏度。在相同的检测条件下, 气体灵敏度随着基片温度的减小和 NO_2 气体浓度(体积分数)的增加而增大。

关键词: 三氧化钨; 薄膜; 基片温度; 二氧化氮; 气体传感器

中图分类号: TN 304.92

文献标志码: A

Effect of substrate temperature on microstructure and NO_2 sensing properties of WO_3 thin films

SHEN Yan-bai, ZHANG Bao-qing, CAO Xian-min, WEI De-zhou, LIU Wen-gang, GAO Shu-ling

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: WO_3 thin films with various microstructures were deposited at different substrate temperatures using DC reactive magnetron sputtering. NO_2 sensing properties of these WO_3 thin films as the sensing materials were investigated. The crystal structure and morphology of these WO_3 thin films were characterized by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The results show that, as the substrate temperature increases, the intensity of (200) diffraction peak gradually increases for these films composed of monoclinic WO_3 structure. The morphology changes from nanopowders at a low substrate temperature of -75 , to nanofilms at the substrate temperature range of $-50\sim 300$, finally to nanorods at a high substrate temperature of 500 . All the film sensors show the highest NO_2 response at an operating temperature of 200 . Under the same conditions, the response increases with the decrease of substrate temperature and the increase of NO_2 concentration (volume fraction).

Key words: tungsten oxide; thin film; substrate temperature; nitrogen dioxide; gas sensor

在矿产资源的勘探及开发利用过程中, 产生和排放的有毒有害气体的种类和数量在不断增加。在这些气体中, 有些是易燃易爆的, 有些是有毒有害的, 它们若泄漏到空气中会严重地污染环境, 并有引发爆炸、火灾或使人中毒的潜在危险^[1-2]。为了有效防治有害气

体的产生、泄漏及污染, 对其进行快速、准确、便携的检测非常必要。因此, 开发高性能的气体传感器势在必行, 不仅可以有效地避免潜在安全事故的发生, 同时还为后续的有害气体处理提供了可靠的前期监测保障。

基金项目: 国家优秀青年科学基金资助项目(51422402); 中央高校基本科研业务费资助项目(N120501002); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划资助项目(LJQ2013025); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金新教师类资助课题(20130042120033); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(47-3)

收稿日期: 2014-07-21; 修订日期: 2014-11-15

通信作者: 沈岩柏, 教授, 博士; 电话: 024-83692711; E-mail: shenyanbai@mail.neu.edu.cn

在种类众多的气体传感器中, 从气敏材料的应用范围、普及程度以及实用性来看, 半导体气体传感器, 特别是电阻型半导体气体传感器, 已成为世界上产量最大、应用最广的气体传感器之一, 其检测原理是利用被检测气体与半导体表面化学吸附氧的相互作用而引起半导体电阻的变化来检测气体或测量气体的浓度^[3]。因而, 半导体材料的比表面积是决定化学吸附氧数量和气体灵敏度的最主要因素之一。WO₃ 是一种 n 型半导体材料, 禁带宽度在 2.5~3.5 eV, 具有优异的气敏、光电和催化等特性, 因而在气体传感器、显示器、光催化和电极材料等方面均有广泛的用途^[4-8]。目前, 制备 WO₃ 薄膜的方法主要有溅射法、溶胶-凝胶法、热蒸发法、化学气相沉积法和脉冲激光刻蚀沉积法等^[9-13], 而溅射法由于成膜纯度高、致密性和均匀性好、沉积速度快和重现性好等优点, 已经显示出优异的制备薄膜的能力。依据 THORNTON^[14]提出的溅射薄膜模型, 多孔化薄膜可以在低基片温度和高溅射压强下所获得, 然而目前可控的最低基片温度为室温, 在零下温度范围内来制备溅射薄膜还未见报道。本文作者采用磁控溅射法在不同基片温度下于氧化硅基片表面制备出具有不同形貌的 WO₃ 薄膜, 通过液氮冷却以获得零下基片温度和加入加热电阻以获得高基片温度。采用 XRD 和 SEM 来表征 WO₃ 薄膜的相组成和微观形貌, 以 WO₃ 薄膜作为气敏材料制备成气敏元件, 考察其对 NO₂ 气体的气敏特性。

1 实验

1.1 薄膜样品的制备

采用如图 1 所示的直流反应磁控溅射系统在表面覆有厚度为 100 nm 氧化层的硅基片上沉积 WO₃ 薄膜, 所用靶材为钨靶, 纯度为 99.99%, 直径为 100 mm。基片在薄膜沉积之前分别用中性清洗剂、丙酮和去离子水在超声清洗机内清洗, 然后立即用吹风机热风吹干。实验本底真空为 4×10^{-4} Pa, 溅射过程中充入氩气作为工作气体, 氧气作为反应气体, 溅射气压固定为 12 Pa, 氩气和氧气的流量分别采用两个质量流量控制器来调节, 并按体积比 1:1 充入溅射腔内, 溅射功率为 100 W。在沉积薄膜前, 用遮板挡住基片进行预溅射 5 min, 目的是清除钨靶材表面的污染物。基片温度通过放置在基片附近的热电偶来控制, 通过向基片底部的温控室中添加液氮(沸点为-196 °C)以获得零下基片温度, 通过放入加热电阻以获得高基片温度, 从而获得-75、-50、25、300 和 500 °C 的基片温度。

制备气敏元件时, 首先通过溅射法在洁净的硅基片表面制作铂金叉指电极, 然后在电极上沉积 WO₃ 薄膜。在沉积薄膜 2 h 后, 将薄膜在空气中于 600 °C 温度下进行 4 h 的热处理, 以保证薄膜结构和气敏特性的稳定。

WO₃ 薄膜的晶体结构采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(Cu K_α, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)进行测定, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围为 20°~60°; 薄膜的表面及断面形貌采用 Ultra Plus 型扫描电子显微镜来观察, 加速电压为 20 kV。

1.2 气敏特性测定

气敏特性的测定装置主要由配气系统、加热系统及检测系统 3 部分组成。配气系统通过质量流量控制计来调节 NO₂ 和干燥空气的体积及流量, 以获得浓度为 $1 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-6}$ (体积分数) 的 NO₂ 气体, 混合气体总流量固定在 200 mL/min。加热系统通过管式炉对气敏元件进行温度控制, 调节工作温度在 50~300 °C 范围内。检测系统是将气敏元件放置在配有石英管的管式电炉中, 连接好电路后, 采用伏安法由 Agilent 34972A 数据采集器记录气敏元件在干燥空气和一定浓度 NO₂ 气体下的电阻变化。在本研究中, WO₃ 薄膜对 NO₂ 气体的灵敏度(S)定义为

$$S=(R_g-R_a)/R_a \quad (1)$$

式中: R_a 和 R_g 分别为 WO₃ 薄膜在干燥空气和一定浓度 NO₂ 气体下的电阻值。

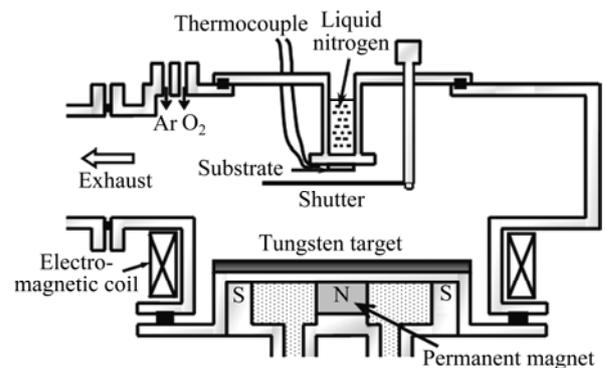


图 1 直流反应磁控溅射系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of DC reactive magnetron sputtering apparatus

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

不同基片温度下沉积的 WO₃ 薄膜的 SEM 像如图 2 所示。由图 2 可知, 基片温度对 WO₃ 薄膜的形貌具

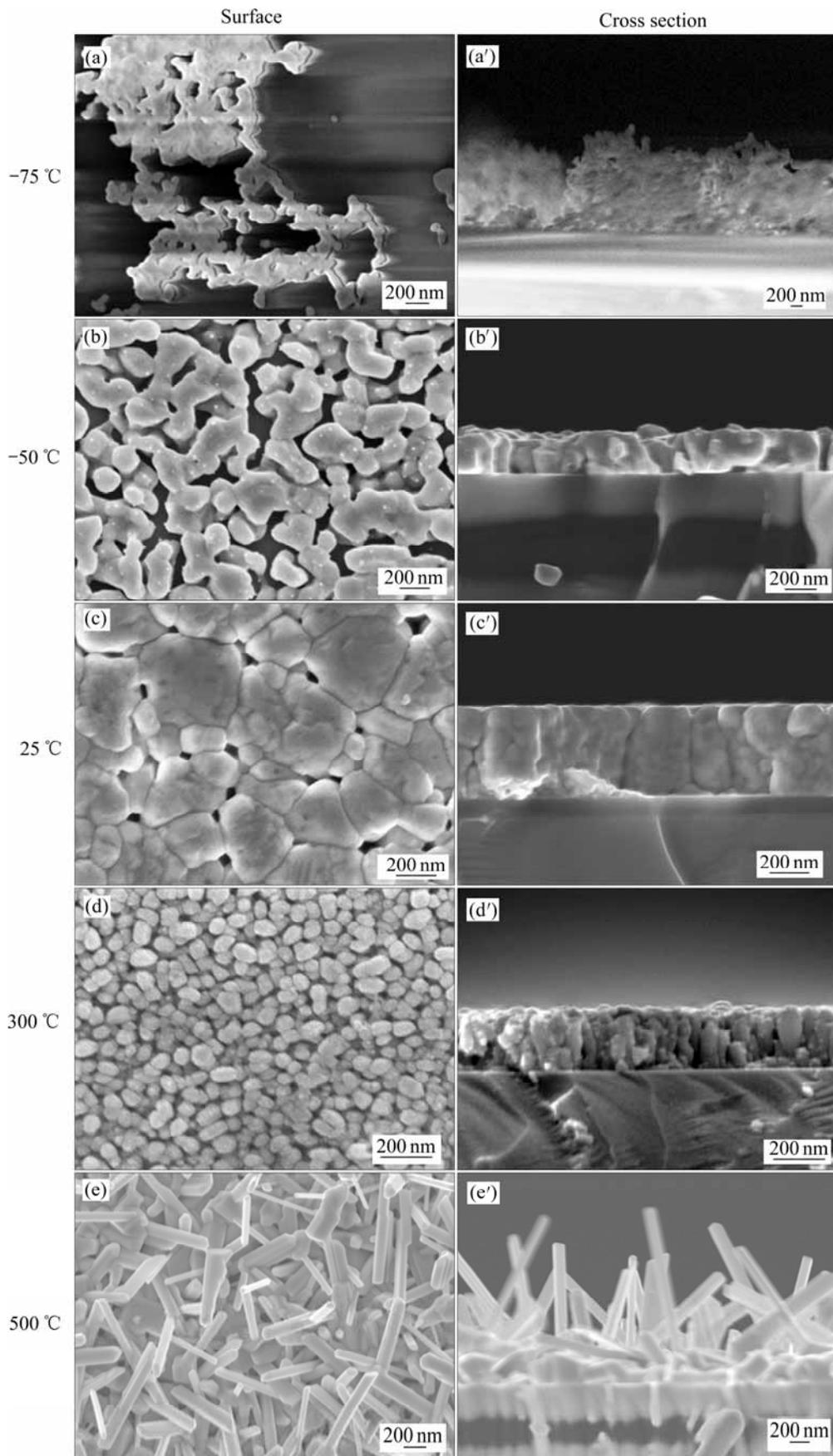


图2 不同基片温度下沉积的 WO_3 薄膜的表面及断面 SEM 像

Fig. 2 Surface and cross-sectional SEM images of WO_3 thin films deposited at different substrate temperatures

有明显的影响。在基片温度为 -75 时, WO₃ 薄膜主要由絮状的纳米粉体颗粒组成, 颗粒的平均直径约为 100 nm, 并呈现团簇现象; 基片温度在 $-50\sim 300$ 范围内, WO₃ 薄膜的成膜性好且表面较为平滑。薄膜主要由柱状颗粒所组成, 随着基片温度的升高, 薄膜逐渐变得致密, 孔隙率呈下降趋势; 在基片温度为 500 时, WO₃ 薄膜则由结晶状况优良的纳米棒所组成, 纳米棒的平均直径约为 150 nm, 长度约为 1 μm 。

磁控溅射镀膜的基本原理是在真空中利用 Ar-O₂ 混合气体中的等离子体在电场和交变磁场的作用下, 通过加速的高能粒子轰击靶材表面, 能量交换后实现靶材表面的原子脱离原晶格而逸出, 与氧气反应后从而转移到基片表面而成膜的过程^[15]。在较高的溅射气压(12 Pa)条件下, 一方面真空腔内的氩气分子增多, 溅射粒子与氩气分子的碰撞次数增加, 导致溅射粒子在碰撞过程中损失大量的能量, 致使到达基片的数量较少; 另一方面, 氩气分子的平均自由程减小, 溅射粒子与真空腔内气体分子的碰撞几率增大, 使得到达基片的溅射粒子能量较低。在基片温度为 -75 时, 这些具有低能量的 WO₃ 粒子在基片表面的迁移能力较差, 因此, 沉积的薄膜较为疏松, 从而形成絮状的纳米粉体颗粒; 在基片温度 $-50\sim 300$ 范围时, 沉积在基片表面的 WO₃ 粒子的能量逐渐增强, 同时在基片表面的迁移能力也显著增大, 因而薄膜变得更加平滑且致密; 而当基片温度为 500 时, 沉积在基片表面的 WO₃ 粒子能量最高, 迁移能力也最强, 因此更容易从基片上逃逸出来而重新回到真空腔内, 导致这些粒子沿某一维方向结晶生长, 形成纳米棒。

图 3 所示为不同基片温度下沉积的 WO₃ 薄膜的 XRD 谱。从图 3 可以看出, 虽然 5 个薄膜的晶体取向

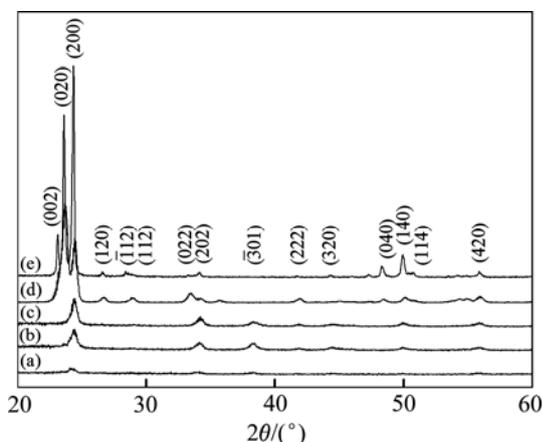


图 3 不同基片温度下沉积的 WO₃ 薄膜的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of WO₃ thin films deposited at different substrate temperatures: (a) -75 ; (b) -50 ; (c) 25 ; (d) 300 ; (e) 500

稍有不同, 但每个 XRD 谱均表明单斜晶 WO₃ 结构的形成, 衍射峰位与标准卡片 JCPDS 43-1035 相一致。随着基片温度的升高, 位于衍射角 24.38° 处的(200)衍射峰的强度逐渐增强, 表明 WO₃ 薄膜样品的结晶度越来越好。特别是当基片温度为 500 时, 薄膜的结晶状况非常好, 其中的三强峰(002)、(020)和(200)的强度急剧增强, 并且沿(200)晶面择优取向生长。

WO₃ 薄膜的平均晶粒尺寸可由 Scherrer 公式 $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算得到。其中, D 为平均晶粒尺寸; k 为常数($k=0.89$); λ 为入射 X 射线波长($\lambda=0.15406$ nm); β 为衍射峰的半高峰宽(rad); θ 为衍射角($^\circ$)。从 XRD 谱中可以看出, WO₃ 薄膜的最强衍射峰为(200), 表明其为最主要的生长择优取向, 故选取该晶面的衍射峰来计算平均晶粒尺寸, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 薄膜的晶粒尺寸随着基片温度的升高而增大, 从基片温度 -75 的 12 nm 逐渐增大到基片温度 500 的 42 nm。这个晶粒尺寸增大的趋势是由于基片温度逐渐升高后, 溅射粒子的能量和迁移能力也逐渐增加, 更加有助于晶粒的生长, 从而导致晶粒尺寸增大。

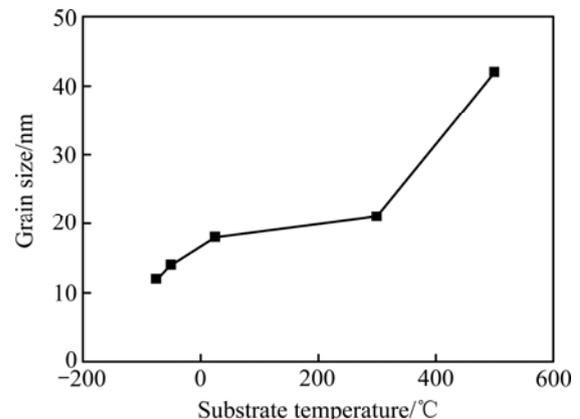


图 4 WO₃ 薄膜的平均晶粒尺寸与基片温度的关系

Fig. 4 Relationship between grain size of WO₃ thin films and substrate temperature

2.2 气敏特性

典型的气体灵敏度与工作温度之间的关系如图 5 所示, 其中 WO₃ 薄膜沉积时的基片温度为 25 , NO₂ 气体浓度为 3×10^{-6} 。从图 5 中可以看出, 气体灵敏度随着工作温度的升高而逐渐增大, 并在 200 的工作温度下获得对 NO₂ 气体的最大灵敏度 43.3; 随着工作温度继续升高, 气体灵敏度开始下降, 这是由于薄膜的气敏特性不仅与薄膜材料本身有关, 还与 NO₂ 气体与薄膜材料的表面吸附/解吸有很大的关系^[16-17]。在工作温度较低时, WO₃ 薄膜表面的化学吸附氧较少, 而且活性较低, 导致其与 NO₂ 气体的吸附作用较弱, 因

而气体灵敏度较低；当工作温度过高时，在 WO_3 薄膜

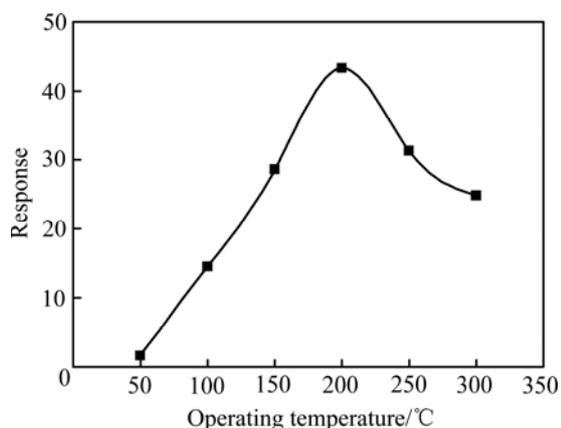


图5 基片温度为 25°C 时沉积的 WO_3 薄膜对 3×10^{-6} NO_2 气体的灵敏度与工作温度的关系

Fig. 5 Relationship between response of WO_3 thin film deposited at substrate temperature of 25°C to 3×10^{-6} NO_2 gas and operating temperature

表面发生的气敏反应速度过快，限制了 NO_2 气体的扩散，使得薄膜表面被吸附的 NO_2 气体浓度较小，同样会引起气体灵敏度的降低，因此会出现一个获得最大气体灵敏度的工作温度。应该指出的是，虽然未显示出其他基片温度下沉积的 WO_3 薄膜的气体灵敏度与工作温度之间的关系，但是所有薄膜均在 200°C 的工作温度下获得对 NO_2 气体的最大灵敏度。

图6所示为不同基片温度下沉积的 WO_3 薄膜在 200°C 的工作温度下对 3×10^{-6} NO_2 气体的动态响应恢复曲线(时间负值表示未通入 NO_2 气体前的时间)。当通入 NO_2 气体后， WO_3 薄膜的电阻迅速增大，当响应时间为 60 s 左右，即可达到电阻稳定状态；当 NO_2 气体排出后， WO_3 薄膜的电阻逐渐降低，直至恢复到电阻初始值，恢复时间相对较长，整个响应恢复过程具有可逆性。产生相对较长的恢复时间，一方面是由于 NO_2 从 WO_3 气敏材料中进行解吸时需要穿过薄膜

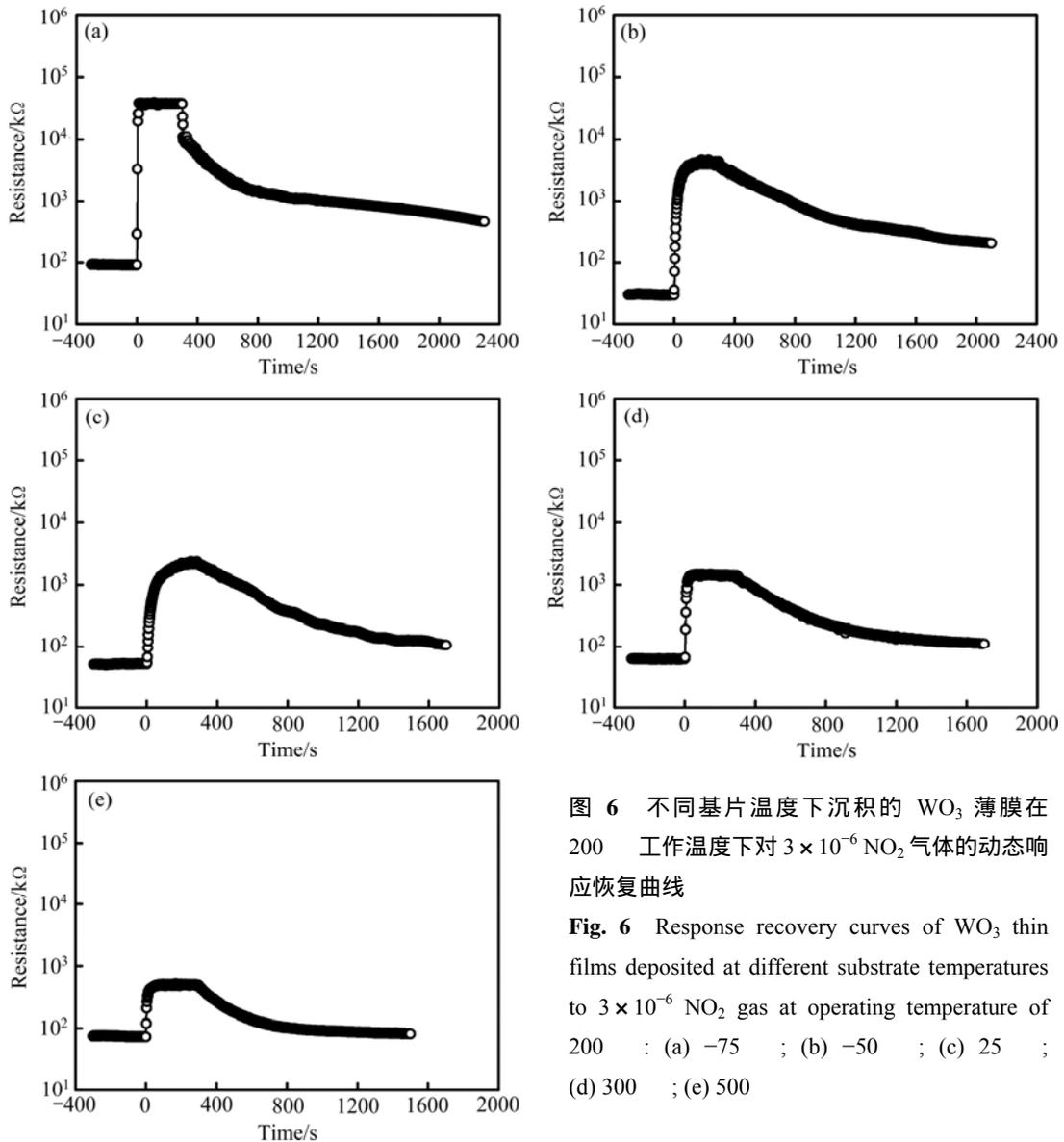


图 6 不同基片温度下沉积的 WO₃ 薄膜在 200 °C 工作温度下对 3 × 10⁻⁶ NO₂ 气体的动态响应恢复曲线

Fig. 6 Response recovery curves of WO₃ thin films deposited at different substrate temperatures to 3 × 10⁻⁶ NO₂ gas at operating temperature of 200 °C : (a) -75 °C ; (b) -50 °C ; (c) 25 °C ; (d) 300 °C ; (e) 500 °C

内的多孔化结构, 这个扩散过程需要一定的时间; 另一方面是由于 WO₃ 薄膜底部已经被解吸下来的 NO₂ 有可能会与上层的 WO₃ 进行再吸附, 从而导致恢复时间的延长。此外, 随着基片温度从 -75 °C 到 500 °C 逐渐升高, 通入 NO₂ 气体后的薄膜电阻变化逐渐减小, 表明气体灵敏度呈现下降趋势, 这主要是由于氧化物半导体对被检测气体的响应-恢复是一个复杂的物理化学过程, 包括表面吸附/解吸、氧在微晶间的扩散、气体在孔间的扩散等, 表明气体的响应-恢复特性与薄膜的微观结构密切相关^[18-19]。

WO₃ 薄膜在 200 °C 工作温度下对 3 × 10⁻⁶ NO₂ 气体的灵敏度与基片温度之间的关系如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 随着基片温度的升高, 气体灵敏度明显下降。在基片温度为 -75、-50、25、300 和 500 °C 时, 气体灵敏度分别为 424.5、146.3、43.3、22.7 和 6.0。由图 4 所示的研究结果可知, 薄膜的晶粒尺寸随

着基片温度的下降而减小, 而晶粒尺寸的大小直接决定薄膜的比表面积和表面活性^[20]。由尺寸较小的晶粒所构成的薄膜具有较大的比表面积和表面活性, 可以提供更大的吸附面积参与气敏反应, 因而气体灵敏度较高; 而尺寸较大的晶粒所构成的薄膜的情况与之相反, 导致气体灵敏度较低。

为了进一步探讨 WO₃ 薄膜的气敏特性, 还考察了 WO₃ 薄膜在 200 °C 的工作温度下对不同浓度 NO₂ 气体的灵敏度, 结果如图 8 所示。对于任意 WO₃ 薄膜, 随着 NO₂ 气体浓度的增加, 气体灵敏度逐渐增大。当 NO₂ 气体浓度从 1 × 10⁻⁷ 增加到 1 × 10⁻⁶ 时, 气体灵敏度变化明显; 而当 NO₂ 气体浓度从 1 × 10⁻⁶ 增加到 3 × 10⁻⁶ 时, 气体灵敏度逐渐趋近稳定。以基片温度 -75 °C 的薄膜为例, 其对 1 × 10⁻⁷、1 × 10⁻⁶ 和 3 × 10⁻⁶ 的 NO₂ 气体的灵敏度分别为 4.1、229.1 和 424.5。

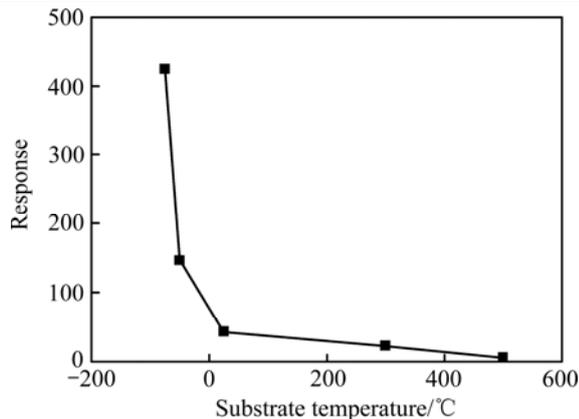


图7 WO₃薄膜在200 工作温度下对3 × 10⁻⁶ NO₂气体的灵敏度与基片温度之间的关系

Fig. 7 Relationship between response of WO₃ thin films to 3 × 10⁻⁶ NO₂ gas and substrate temperature at operating temperature of 200

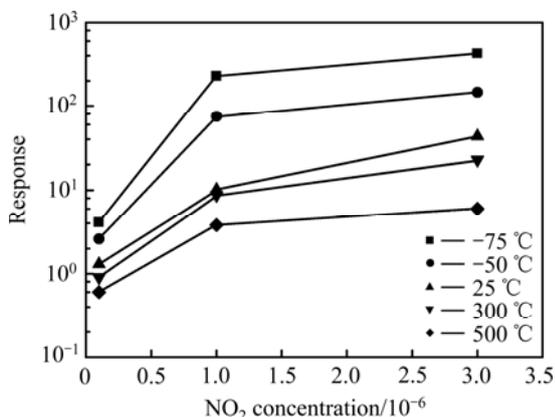


图8 WO₃薄膜在200 工作温度下的气体灵敏度与NO₂气体浓度的关系

Fig. 8 Relationship between response of WO₃ thin films and NO₂ gas concentration at operating temperature of 200

图9所示为基片温度为500 下沉积的WO₃薄膜在200 工作温度下对不同浓度NO₂气体的动态响应-恢复曲线。当任意浓度的NO₂气体被排出后,WO₃薄膜的电阻均可恢复至初始值,表明WO₃薄膜具有优越的稳定性和重现性。此外,还应该指出的是,在其他基片温度条件下沉积的WO₃薄膜对不同浓度NO₂气体同样具有良好的动态响应恢复特性。

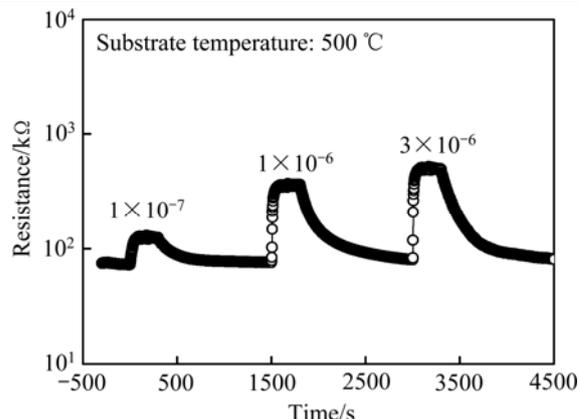


图9 基片温度为500 下沉积的WO₃薄膜在200 工作温度下对不同浓度NO₂气体的动态响应恢复曲线

Fig. 9 Response recovery curves of WO₃ thin film deposited at substrate temperatures of 500 to NO₂ gas with different concentrations at operating temperature of 200

3 结论

1) 采用直流反应磁控溅射法,在不同基片温度条件下制备出具有不同微观结构的WO₃薄膜。随着基片温度的增加,具有单斜晶WO₃结构的薄膜的形貌由低基片温度(-75)的纳米粉体过渡到中间基片温度(-50~300)的纳米薄膜,直至高基片温度(500)的纳米棒。

2) WO₃薄膜的晶粒尺寸随着基片温度的升高而增大,从基片温度-75 的12 nm逐渐增大到基片温度500 的42 nm,其晶粒尺寸增大的原因主要是基片温度逐渐升高后,溅射粒子的能量和迁移能力也逐渐增加,更加有助于晶粒的生长。

3) WO₃薄膜的气敏特性研究结果表明,所有WO₃薄膜均在200 的工作温度下获得对NO₂气体的最大灵敏度。在相同的检测条件下,气体灵敏度随着基片温度的减小和NO₂气体浓度的增加而逐渐增大。

REFERENCES

[1] BARRECA D, BEKERMANN D, COMINI E, DEVI A, FISCHER R A, GASPAROTTO A, MACCATO C, SBERVEGLIERI G, TONDELLO E. ID ZnO nano-assemblies by plasma-CVD as chemical sensors for flammable and toxic gases[J]. Sensors and Actuators B, 2010, 149(1): 1-7.

[2] 郭斯淦, 郑顺旋, 谢格. SnO₂:ZnO薄膜的气敏透射光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1992, 12(6): 19-23. GUO Si-gan, ZHENG Shun-xuan, XIE Ge. Study of the gas sensing transmission spectrum for SnO₂:ZnO film[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1992, 12(6): 19-23.

[3] 王红勤, 杨修春, 蒋丹宇. 电阻型半导体气体传感器的概况

- [J]. 陶瓷学报, 2011, 32(4): 602-609.
WANG Hong-qin, YANG Xiu-chun, JIANG Dan-yu. The development overview of gas sensors of electric resistance semiconductor[J]. Journal of Ceramics, 2011, 32(4): 602-609.
- [4] SHEN Y B, ZHANG B Q, CAO X M, WEI D Z, MA J W, JIA L J, GAO S L, CUI B Y, JIN Y C. Microstructure and enhanced H₂S sensing properties of Pt-loaded WO₃ thin films[J]. Sensors and Actuators B, 2014, 193(1): 273-279.
- [5] SHEN Y B, YAMAZAKI T, LIU Z F, MENG D, KIKUTA T, NAKATANI N. Influence of effective surface area on gas sensing properties of WO₃ sputtered thin films[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(1): 2069-2072.
- [6] 陈香, 李洁, 李文章, 陈启元. 纳米多孔WO₃薄膜电极的制备及其光电化学性质[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(12): 3487-3494.
CHEN Xiang, LI Jie, LI Wen-zhang, CHEN Qi-yuan. Preparation and photo electrochemical properties of nano-porous tungsten trioxide films electrode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(12): 3487-3494.
- [7] HO G W, CHUA K J, SLOW D R. Metal loaded WO₃ particles for comparative studies of photocatalysis and electrolysis solar hydrogen production[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181/182(1): 661-666.
- [8] MARTÍN A J, CHAPARRO A M, DAZA L. Single cell study of electrodeposited cathodic electrodes based on Pt-WO₃ for polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(9): 4187-4192.
- [9] CHARLES C, MARTIN N, DEVEL M, OLLITRAULT J, BILLARD A. Correlation between structural and optical properties of WO₃ thin films sputter deposited by glancing angle deposition[J]. Thin Solid Films, 2013, 534(1): 275-281.
- [10] 李文章, 李洁, 王旋, 黄晔, 陈启元. 不同衬底上纳米晶WO₃薄膜的光致发光特性[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1080-1086.
LI Wen-zhang, LI Jie, WANG Xuan, HUANG Ye, CHEN Qi-yuan. Photoluminescence of nano-structured WO₃ films on different substrates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1080-1086.
- [11] SINGLA G, SINGH K, PANDEY O P. Structural and thermal properties of in-situ reduced WO₃ to W powder[J]. Powder Technology, 2013, 237(1): 9-13.
- [12] TESFAMICHAEL T, PONZONI A, AHSAN M, FAGLIA G. Gas sensing characteristics of Fe-doped tungsten oxide thin films[J]. Sensors and Actuators B, 2012, 168(1): 345-353.
- [13] ZOU Y S, ZHANG Y C, LOU D, WANG H P, GU L, DONG Y H, DOU K, SONG X F, ZENG H B. Structural and optical properties of WO₃ films deposited by pulsed laser deposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 583(1): 465-470.
- [14] THORNTON J A. The microstructure of sputter-deposited coatings[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1986, 4(6): 3059-3065.
- [15] 李明, 宓一鸣, 言智, 季鑫. 薄膜材料的制备与表征方法研究进展[J]. 上海工程技术大学学报, 2012, 26(2): 125-128, 132.
LI Ming, MI Yi-ming, YAN Zhi, JI Xin. Research progress of preparation and characterization of thin film materials[J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science, 2012, 26(2): 125-128, 132.
- [16] CANTALINI C, SUN H T, FACCIO M, PELINO M, SANTUCCI S, LOZZI L, PASSACANTANDO M. NO₂ sensitivity of WO₃ thin film obtained by high vacuum thermal evaporation[J]. Sensors and Actuators B, 1996, 31(1): 81-87.
- [17] 尹英哲, 胡明, 冯有才, 陈鹏. 直流反应磁控溅射WO₃薄膜气敏特性研究[J]. 传感技术学报, 2007, 20(4): 760-762.
YIN Ying-zhe, HU Ming, FENG You-cai, CHEN Peng. Study on gas sensing-characteristics of WO₃ thin film manufactured by dc reactive magnetron sputtering[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2007, 20(4): 760-762.
- [18] KOROTCENKOV G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: State of the art and approaches[J]. Sensors and Actuators B, 2005, 107(1): 209-232.
- [19] LIU Z F, YAMAZAKI T, SHEN Y B, KIKUTA T, NAKATANI N. Influence of annealing on microstructure and NO₂-sensing properties of sputtered WO₃ thin films[J]. Sensors and Actuators B, 2007, 128(1): 173-178.
- [20] ZENG J, HU M, WANG W D, CHEN H Q, QIN Y X. NO₂-sensing properties of porous WO₃ gas sensor based on anodized sputtered tungsten thin film[J]. Sensors and Actuators B, 2012, 161(1): 447-452.

(编辑 龙怀中)