

## 후막법으로 제조된 WO<sub>3</sub> 기체 센서의 NiO 첨가효과

### Effects of NiO Addition in WO<sub>3</sub>-based Gas Sensors Prepared by Thick film Process

노효섭, 배인수, 정훈택, 이우선, 홍광준, 이현규, 박진성

(Whyo-Sub Noh, In-Soo Bae, Hoon-Taek Chung, Woo-Sun Lee, Kwang-Joon Hong, Hyun-kyu Lee, Jin-Seong Park )

#### Abstract

NiO-doped WO<sub>3</sub> thick films were prepared by a screen printing technique. The electrical property and microstructure of the films were investigated with the partial pressure of oxygen and the amount of NiO. The grain size of NiO-doped WO<sub>3</sub> was smaller than that of undoped WO<sub>3</sub>, but the grain size of 0.1, 1, 10 mol% NiO-doped WO<sub>3</sub> were nearly the same. The electrical conductance of the WO<sub>3</sub> thick films decreased with the oxygen partial pressure, and increased with the amount of NiO to the limit of solid solution. The variation of the electrical conductance with temperature is not so large in the extrinsic region, but it changed rapidly in the intrinsic region. The conductance decreased with adsorption of oxygen in the intermediate range between the extrinsic and intrinsic region.

**Key Words :** NiO-doped WO<sub>3</sub>, Oxygen partial pressure, Conductance, Particle size

#### 1. 서론<sup>1)</sup>

WO<sub>3</sub>는 첨가제에 따른 전기 변색 현상 및 메모리 특성으로 인하여 일렉트로크로미즘(electrochromism)에 대한 연구를 수행하며, 특히 건축물, 자동차산업 및 항공산업분야에서 태양 에너지를 조절할 수 있는 기능성 창문(smart windows) 소재로 연구가 진행되고 있다.<sup>1-3)</sup> 또한 최근 들어 광화학 반응에 의하여 오존(O<sub>3</sub>)을 생성하여 스모그의 원인이 되고 있으며 산성비의 원인이 되는 NO<sub>x</sub> 기체를 감지하기 위한 화학기체 센서의 감지 재료로써 활발히 연구 되고있다.<sup>4-7)</sup> 특히 NO<sub>x</sub> 기체의 감지 물질로써 WO<sub>3</sub>를 모물질로 하여 제작된 센서는 그 구조가 비정질 상태이거나 다결정 상태이거나에 관

계없이 NO<sub>x</sub> 가스에 대하여 우수한 감지 특성을 보임이 보고되었다.<sup>8)</sup>

지금까지 연구된 WO<sub>3</sub>의 특성을 보면 WO<sub>3</sub>는 융점이 1473°C이고 온도에 따른 다양한 상전이를 가져 -40°C 이하에서는 α, -40~17°C 범위에서는 β, 17-330°C 범위에서는 γ-삼사정(triclinic), 330-740°C 범위에서는 사방정(orthorhombic), 그리고 740°C 이상에서는 정방정(tetragonal) 상을 나타낸다. 또 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>와 W<sub>20</sub>O<sub>58</sub>의 단사정(monoclinic)의 변형된 조성도 알려져 있다. 비화학양론(nonstoichiometry) 정도는 WO<sub>3-x</sub>의 x=0-0.04 정도의 범위에서 변하는 것으로 알려져 있고 비화학양론성은 산소분압에 따라 변한다.<sup>9)</sup>

전기적 성질과 관련된 WO<sub>3</sub>의 특성은 2가로 대전되는 고온의 산소공공(Vo<sup>••</sup>)에 의한 전기적 중성을 이루기 위한 전자가 전도의 주 역할을 하는 n-type 특성을 나타내어서, PO<sub>2</sub><sup>-1/6</sup>에 비례하는 산소분압 의존성을 갖는다. 전기전도 특성이 화학양론인 WO<sub>3</sub> 상태에서는 금

1) 조선대학교 재료공학과  
광주광역시 동구 서석동  
Fax : 062-230-7193  
E-mail : jsepark@mail.chosun.ac.kr

속(metallic) 특성을 나타내지만 비화학양론 상태인  $WO_{3-x}$  경우는 호핑(hopping) 특성에 의한 것으로 보고 되고 있다.<sup>9)</sup>

NiO의 융점은 1984°C이며 NaCl 구조를 갖는다. 산소 분압이 높은 경우 화학양론은  $Ni_{1-y}O$ 의 형태이고 NiO는 p-type 반도체로써  $PO_2^{1/4}$  또는  $PO_2^{1/6}$ 에 비례하는 산소분압 의존성을 갖는다.<sup>9)</sup>

NiO-ZnO의 경우는  $WO_3$ -ZnO, ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-SnO<sub>2</sub>에 비하여 혼합물 형태로 NO<sub>x</sub>가스 감지물질로써 선택성에 있어 우수한 특성을 보임이 보고되었다.<sup>10)</sup>  $WO_3$ 를 이용한 NO<sub>x</sub> 센서의 경우 NiO 첨가에 따른 특성에 관한 연구가 미비하고 구조적 특성과 가스센서로서의 동작특성에 관해서는 비교적 잘 알려져 있으나,<sup>11)</sup> 산소분압에 따른 전기적 특성에 관해선 연구가 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 산소분압에 따른  $WO_3$ 의 전기적 특성 변화에 관하여 연구하였고, 또한  $WO_3$ 에 첨가제를 첨가하므로써 미세구조 및 전기적 특성을 제어 할 수가 있는데 본 연구에서는 NiO mol%를 달리하여 첨가함으로써 첨가에 따른 미세구조의 변화 및 전기적 특성, 산소분압에 미치는 영향을 연구하였다

## 2.. 실험방법

주원료로는  $WO_3$ (Aldrich, 99%+, >20 $\mu$ m), 그리고 첨가제는 NiO(Kanto chemical, 9%+, >10 $\mu$ m)를 사용하였다.

$WO_3$  분말에 첨가제로써 NiO 분말을 각각 0.1, 1, 10 mol%씩 첨가하여 증류수와 알루미늄아 불( $\phi$ 5,10mm)을 넣어서 12시간 ball milling을 실시하였다. 120°C oven에서 건조 후 분말을 다시 box furnace에서 900°C, 2시간 공기중에서 열처리 한 후 알루미늄 유발에서 분쇄 후 325mesh(45 $\mu$ m)체로 미립화 하였다. 혼합한 분말들은 직사각형 금형(5mm×25mm×34mm)에서 1.5t/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압착(pressing)하여 성형 시편을 얻고 공기중에서 800°C, 2시간 후속 열처리를 실시하였다. 열처리 시편은 마노 유발로 재 분쇄 후 미립화 시켰다.

후막 인쇄 기판으로 96% 알루미늄 기판(5cm×5cm)을 사용하였고, 여기에 스크린 프린팅 방법으로 Au paste를 빗(comb) 모양으로 인쇄시키고, 승온속도는 5°C/min, 800°C 10분간 열처리해서 전극을 형성시켰다. 연결선(lead wire)으로는 백금선(Pt wire)을 접지시켜 형성시켰다. 인쇄용 paste는 제조분말에 1-heptanol 용액을 넣어서 three roll mixer(EXAKT)로 균일 혼합시켜 paste를 제조했고, 이것을 325mesh 스크린에 투과시켜 감지 물질을 형성시켰고, 약 200°C에서 1-heptanol을 휘발시켰다. 알루미늄 기판위의 전극

구조와 감지 물질을 입힌 형태를 Fig. 1에 도시했다.

전기적 성질은 MFC(mass flow controller)로 기체 유량을 조합하여 산소 분압을 조절하였고 이에 따른 전기적 성질은 Multimeter(HP-34401A)로 계측하여 컴퓨터에 자동 저장하는 Fig. 2의 계측 시스템을 사용하였다. 상 분석, 물질반응, 질량변화, 미세구조 등은 XRD, DTA(Differential Thermal Analysis), SEM(Scanning Electron Microscope)를 각각 사용하여 분석 및 관찰 하였다. DTA 열분석은 공기 중에서 분당 5°C 승온시키며

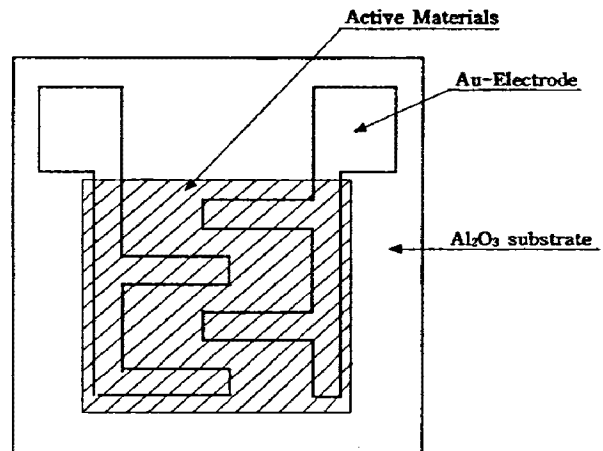


Fig. 1 Schematic drawing of the sensor structure on alumina substrate

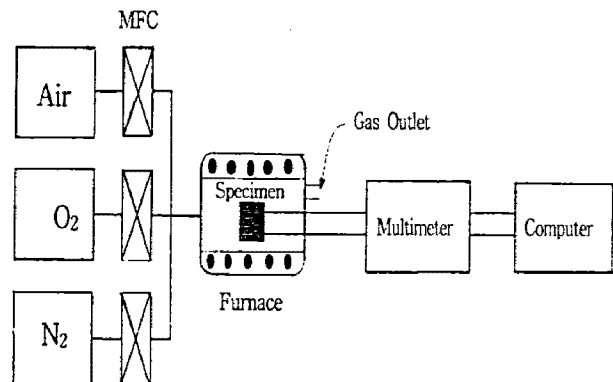


Fig. 2 Block diagrams to measure electrical properties

관측하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 물성분석

$WO_3$ 에 NiO를 0.1, 1 그리고 10 mol%를 첨가하여 800°C 및 900°C에서 열처리 한 후의 XRD 분석을

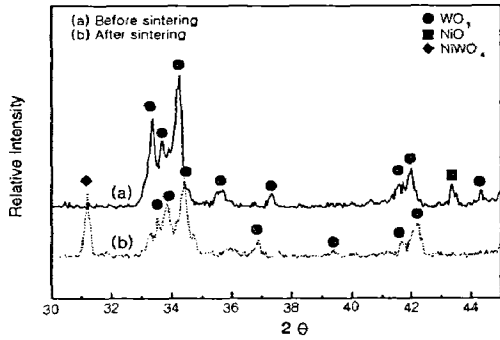


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of NiO-doped WO<sub>3</sub> (a) before sintering and (b) after sintering

실시하였다. NiO가 10 mol% 첨가된 시료의 열처리 전후의 상분석 결과를 Fig. 3에 각각 도시했다. 10 mol% NiO 첨가한 시편의 소결 전의 혼합 상태에서의 분석결과는 삼방정(triclinic)의 WO<sub>3</sub> 상과 함께, 약 43.3°에서 NiO 상이 검출되었다. 소결 후에 NiO 상은 사라졌고, 대신 30.9° 부근에서 NiWO<sub>4</sub> 상이 검출되었다. NiO를 0.1 및 1.0 mol%로 첨가량이 적은 경우는 NiWO<sub>4</sub> 상을 발견할 수 없었다. NiO가 임계값 이상 존재하는 경우 NiO가 WO<sub>3</sub>와 반응해서 NiWO<sub>4</sub> 스피넬 상이 생성되는 것을 알 수 있다.

분말의 온도에 따른 DTA 열분석 결과는 Fig. 4에 도시했다. DTA 분석결과는 200°C 이하의 변화는 수분 증발에 따른 흡열반응에 기인한 것이고, 이후의 변화는 초기 수분 함량에 따른 차이를 제외하면 740°C 부근의 사방정(orthorhombic)이 정방정(tetragonal) 상으로 변하는 온도까지의 변화 경향은 큰 차이를 찾기 어렵다.<sup>9)</sup> 740°C 이상의 정방정(tetragonal) 상에서 NiO 첨가한 시편의 경우는 온도에 따른 DTA 값(혹은 전압변화)이 거의 일정한데 비해서 NiO를 첨가하지 않은 경우는 흡열 반응에 따른 peak 감소가 지속적으로 나타나고 있다. 순수한 WO<sub>3</sub> 경우의 흡열반응은 고온에서 텅스텐산화물의 비화학적양론성 변화로 추정된다. 즉 NiO 첨가로 고온 물질 특성이 안정화 되었다고 추정된다.

첨가제에 따른 미세구조의 변화는 Fig. 5에 도시했다. 입자크기 및 입도분포는 WO<sub>3</sub>의 전도도 변화 거동에 큰 영향을 미친다고 보고되어 있다.<sup>13,14)</sup> NiO를 첨가하지 않은 순수한 WO<sub>3</sub>는 열처리 전에는 평균 입자크기가 1 μm 이하로 관찰되지만, 900°C/2 시간/공기 중 열처리에 의해서는 결정 크기가 약 2

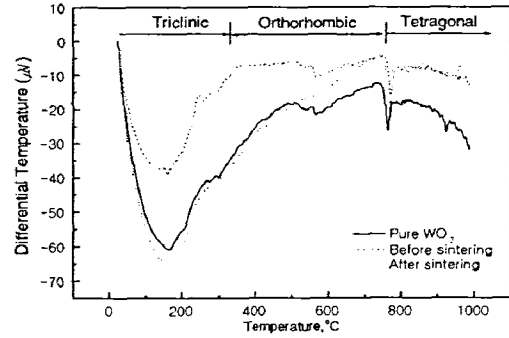


Fig. 4 DTA analysis for 10mol% NiO-doped WO<sub>3</sub> with heat treatment

μm 정도로 증가해서 열처리 온도에 따른 결정립 크기의 온도 의존성이 크다. 그러나 NiO를 첨가한 것은 결정 크기가 약 1 μm 정도로 열처리 전보다는 증가했지만 순수한 것보다는 적어서 NiO 첨가로 결정립 성장이 억제됨을 확인할 수 있다. NiO 첨가에 따른 결정립 성장 억제 정도는 0.1mol%부터 영향을 주고, 1 mol%나 10mol%의 첨가량 증가에 따른 차이는 첨가량 증가로 결정 크기가 약간 작지만 거의 미미한 차이이다. 이러한 현상은 NiO 첨가로 WO<sub>3</sub>의 입자내의 물질 이동 경로를 억제하거나, NiWO<sub>4</sub> spinel상이 입계에 형성되어 소결의 물질이동을 억제한 결과로 추정된다.

### 3. 2 전기적 성질

WO<sub>3</sub>에 NiO를 첨가한 산화물의 전기적 성질은 1) WO<sub>3</sub> 격자결함인 산소공공(oxygen vacancy), 2) WO<sub>3</sub> 표면에서 산소 흡·탈착,<sup>12)</sup> 그리고 3) NiO와 WO<sub>3</sub>가 반응해서 생성되는 NiWO<sub>4</sub>의 제2상에 의해서 변할 수 있다.

순수한 WO<sub>3</sub> 상의 온도와 산소분압에 따른 전기적 성질의 변화를 Fig.6에 도시했다. 후막시편의 전극간격, 센싱 물질의 두께 등의 변수를 제거하기 위해 온도에 따른 전도성( $G_T$ )을 측정 최종 값인 700°C의 전도값( $G_{700}$ )으로 나눈 전도비( $G_T/G_{700}$ )로 환산해서 비교 표시했다. 산소분압에 따른 변화는 산소분압이 높은 경우보다 산소분압(oxygen partial pressure)이 낮은 경우가 전기전도성이 큰 것으로 나타나고 있다. 온도 증가에 따라 전기전도성(electrical conductance)은 증가 후 감소했다가 다시 증가하고 그 변화 경향은 산소분압 낮은  $P_{O_2}=10^{-4}$  MPa 경우가 가장 현저하게 나타났다.

산소분압에 따른 차이는 WO<sub>3</sub>가 산소공공을 갖

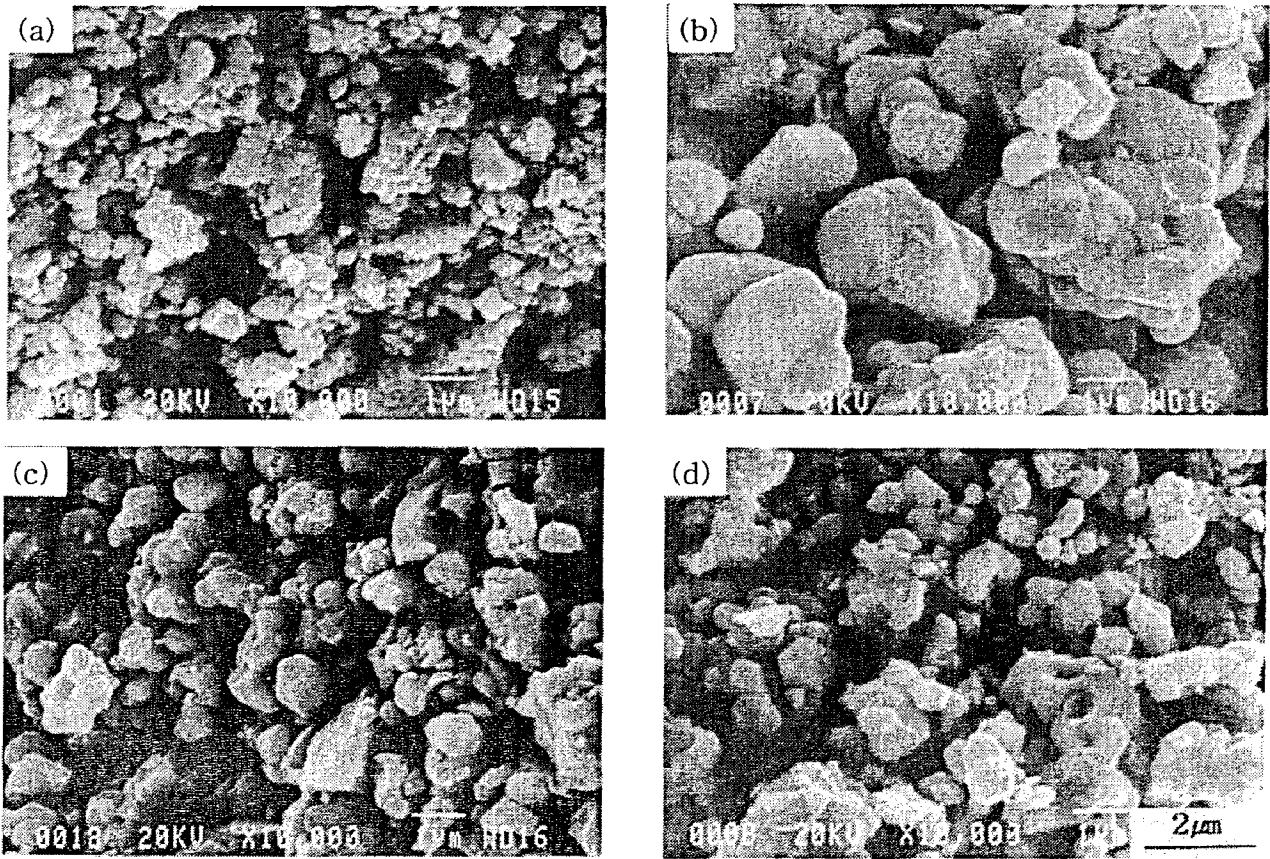
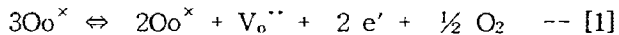
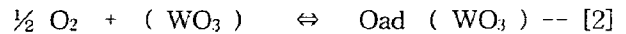


Fig. 5 SEM micrographs of NiO-doped WO<sub>3</sub> ; a) before sintering, b) undoped WO<sub>3</sub> after 900°C sintering c) 0.1mol% NiO-doped WO<sub>3</sub> after 900°C sintering, d) 10mol% NiO-doped WO<sub>3</sub> after 900°C sintering

는 WO<sub>3-x</sub> 조성을 가지고 산소공공이 산소분압 의존성을 갖고 있어서 관계식[1]과 같이 산소분압 감소로 산소공공이 증가하고, 이에 따른 전기적 중성을 이루기 위한 전자가 증가해서 산소분압 낮은 경우가



순수한 WO<sub>3</sub>의 각 온도 구간에 대한 물성 변화는 다음 특성과 관련된 결과로 해석할 수 있다. 산소분압이 높은 Po<sub>2</sub> = 0.1 MPa나 Po<sub>2</sub> = 0.02 MPa(Air) 경우에는 시편 분말 제조시의 대기의 산소분압과 같거나 약간 높아서 입자 내의 Vo<sup>••</sup>농도의 변화는 크지 않다. 온도를 증가시키면 관계식[2]에 따른 반응이 가능해 지므로서 WO<sub>3</sub> 표면에서 산소흡착 반응이 발생하고 이에 따른 전자 트랩(trap)으로 전하이동자인 전자의 농도가 감소해서 전도성이 온도 증가로 감소한다.



산소분압이 낮아지면 관계식[1]의 정반응에 의해서 산소공공 농도 증가와 관계식[2]의 역반응에 의해서 표면흡착 산소농도 감소가 모두 시편의 전자농도를 증가시키는 방향으로 작용해서 산소분압 높은 경우보다 전기전도성이 높다. 산소분압이 낮은 Po<sub>2</sub> = 10<sup>-4</sup> MPa 경우 온도 증가로 Vo<sup>••</sup> 증가와 표면 산소 흡·탈착에 의해서 전도성이 변한다. 430°C 이하에서는 온도와 산소분압에 대한 평형을 이루기 위한 Vo<sup>••</sup> 증가가 지배적으로 작용해서 전도성이 증가하지만, 430~500°C 온도 구간에서 표면 산소 흡착이 가장 활발한 구간으로 전자를 trap해서 전도성이 감소한다고 할 수 있다. 산소분압 높은 경우는 산소흡착량이 충분해서 전체적인 전도성 변화에 큰 변화가 없지만 산소분압 낮은 경우는 표면 흡착 산소농도가 적어서 산소흡착에 따른 전도성 변화가 큰 것으로 추정된다.

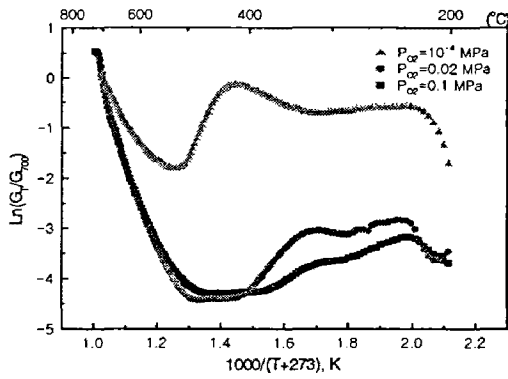


Fig. 6 Variation of conductance ratio for undoped WO<sub>3</sub> at different temperature

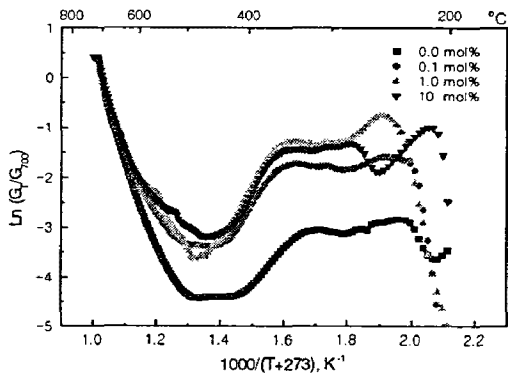
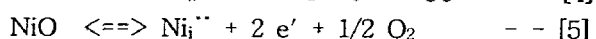
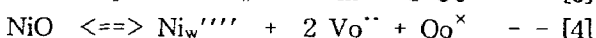
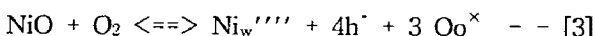


Fig. 7 Variation of conductance for NiO-doped WO<sub>3</sub> at various temperature

500°C 이상의 온도 구간에서 다시 전도성이 증가하는 이유는 반도체 세라믹스의 진성(intrinsic property) 특성으로서 온도 증가에 따른 전하이동자(conduction carrier)의 증가가 원인이다.

식 [1-2]에 의한 전기전도도 거동은 산소분압 변화에 의한 것이다. 그러나 산화물 반도체 박막 센서에서의 가스 감지원리는 표면에서의 가스의 흡·탈착 현상에 의한 것이 지배적이며, 벌크의 전도특성 변화에 의한 기여는 작은 편이다<sup>15)</sup>

NiO 첨가에 따른 텅스텐산화물에 대한 전기적 거동은 다음 관계식으로부터 연관성을 추론할 수 있다.



관계식[3]은 NiO를 WO<sub>3</sub>에 첨가하는 경우에 Ni

가 W 자리를 차지하고 이에 따른 전기적 중성을 이루기 위해 hole이 생성된다는 것을 의미한다. WO<sub>3</sub>는 n-type으로 홀 생성은 전하이동자(conduction carrier)가 상쇄되어 전기전도성이 감소해야하나 실체는 증가해서 관계식[3]은 NiO 첨가에 대한 전기적 성질을 설명하기에 적절한 모델이 아니다. 관계식[4]는 Ni가 W 자리를 차지함으로써 홀 생성과 산소 공공(oxygen defect) 생성으로 인한 전자농도 증가로 서로 중성을 이루고 있어 전도성 변화는 없다. 관계식[5]는 Ni가 침입형 자리(interstitial site)를 차지하고 이에 따른 전자농도의 증가를 의미한다. 관계식[6]은 NiO가 고용한계이상에서 NiWO<sub>4</sub> 상이 생성되는 반응을 의미한다.

텅스텐 산화물에 NiO를 첨가해서 공기중에서 열처리 및 측정된 시편의 전도성 거동을 Fig.7.에 도시했다. NiO 1.0mol%까지는 NiO 첨가량 증가로 전도성이 약 한 차수 증가하나, NiO 10 mol%에서는 전도성이 다시 감소했다. NiO 첨가량에 따른 전도성 차이는 첨가 유무에 따른 차이는 크지만 첨가량에 따른 차이는 크지 않았다. 온도변화에 따른 전체적인 거동은 250°C 이하의 저온부에서 다소의 차이는 있지만 전체적으로는 유사했다. NiO 첨가량과 무관하게 260~360°C 구간에서 전도성 변화가 거의 없지만, NiO 첨가한 경우가 고온까지 약간 확장되어 측정되었다. 이 구간에서는 온도 증가에 따른 전자의 활동도 증가와 표면에서의 산소흡착에 의한 전자농도 감소가 상호 상쇄되어 전도성 변화가 거의 없게 나타났다. 특히 NiO를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 고온까지 안정화 구간이 확장된 이유는 관계식 [5]에 의한 전자농도 증가해서 표면 산소 흡착 효과를 고온까지 상쇄해서 나타난 결과라 사료된다. 360°C 이상에서는 NiO에 의한 첨가제 효과는 거의 없어지고, 표면의 산소흡착 현상과 관련된 전자 트랩(trap)이 증가해서 전도성이 급격하게 감소하게 된다. 500°C 이상에서는 NiO 첨가와 무관한 진성(intrinsic) 특성이 나타났다. NiO 10 mol% 첨가로 전도성이 다시 감소하는 이유는 Fig. 3.의 XRD 결과에서 확인된 NiWO<sub>4</sub> 상이 제2상으로 존재해서 입계에서 전도성을 억제한 결과로 추정된다.<sup>16)</sup> 그러나 NiO 첨가 및 NiWO<sub>4</sub> 상 형성에 따른 전도성 변화는 크지만, 전체적인 전도성 변화 경향이 유사해서 표면의 산소흡착 거동에는 영향이 적은 걸로 사료된다.

NiO 첨가에 따른 전도성의 변화에서 250°C 이하에서 관측되는 전도성 감소는 Fig.3의 XRD 분석에서 확인된 NiWO<sub>4</sub>가 표면 혹은 입계에 존재해서 전자이동을 억제한 결과로 해석되고, 300~400°C 구간에서 산소분압 높은 경우도 산소분압 낮은 경우와 유사한 경향을 보이는 이유는 NiO 첨가로 입계 및 표면에 생성된 NiWO<sub>4</sub>가 산소 흡착을 억제해서 산소 흡착이 상대적으로 부족한 낮은 산소분압 상태와 유사한 경향을 보이기 때문이라 사려된다.

텅스텐 산화물에 NiO를 첨가하므로써 WO<sub>3</sub>의 결정립 성장 억제에 의한 균일한 입자 성장제어가 가능하고, 전도성을 약 한 차수 증가 시키지만, 전체적인 전도성 거동과 산소흡착과 특성에는 영향이 미미한걸로 관찰되었다.

#### 4. 결론

WO<sub>3</sub>에 NiO를 첨가해서 Screen printing 방법으로 후막 시편을 제조하였으며 물성 연구 결과는 다음과 같다.

WO<sub>3</sub>에 NiO를 고용한계이상 첨가후 열처리 하므로써 제2상으로 NiWO<sub>4</sub> 상이 생성되었다. NiO 첨가에 따른 결정립 성장 억제 정도는 0.1mol%부터 영향을 주고 첨가량 증가에 따른 차이는 작았다. 순수한 WO<sub>3</sub>는 산소분압 감소로 전도성이 증가하고, 온도 증가에 따라서 고온에서는 진성(intrinsic) 특성과, 이 이하의 온도에서는 산소흡착에 의한 전하이동자 농도 감소와 온도에 따른 전하이동자의 활동도 변화의 상관 관계에 의해서 변했다. NiO 첨가량 증가로 전도성이 약 한 차수 증가하나, 10 mol%에서는 NiWO<sub>4</sub>상이 입계에서 전도성을 억제한 결과로 전도도는 다시 감소했다.

WO<sub>3</sub>에 NiO를 첨가한 산화물의 전기적 성질은 WO<sub>3</sub> 격자결함인 산소공공(oxygen vacancy), WO<sub>3</sub> 표면에서 산소 흡탈착, 그리고 NiO와 WO<sub>3</sub>가 반응해서 생성되는 NiWO<sub>4</sub>의 제2상에 의해서 변할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 1999년도 조선대학교 학술연구지원에 의해 수행되었기에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

[1] Y.A Yang, J.N. YaO, "Microstructural

properties of an electrochromic WO<sub>3</sub> thin film", *Journal of physics and chemistry of solids*, 61 pp.647-650, 2000.

[2] J.L. He, M.C. Chiu, "Effect of oxygen on the electrochromism of RF reactive magnetron sputter deopited tungsten oxide", *Surface and Coatings Technol.* Y.A Yang, J.N. YaO, "Microstructural properties of an electrochromic WO<sub>3</sub> thin film", *Journal of physics and chemistry of solids*, 61 pp.647-650 (2000).

[3] N. Djourelou, D. Gogova, M. Misheva, "Study of thin chemical vapour deposited tungsten oxide films by positron annihilation spectroscopy", *Thin Solid Films*, 347, pp.302-306, 1999.

[4] A. Antonain, T. Polichetti, M.L. Addonizio, S. Aprea, C. Minarini, A. Rubino, "Structural and optical characterization of amorphous and crystalline evaporated WO<sub>3</sub> layers", *Thin Solid Films*, 35, pp.473-81, 1999.

[5] Tomohiro Inoue, Kazuyuki Ohtsuka, Yitaka Yoshida, Yoshinobu Matsuura, Yoshihisa Kajiyama, "Metal Oxide semiconductor NO<sub>2</sub> sensor", *Sensors and Actuators B*, 24-25, pp.388-391, 1995.

[6] M.S. Kwak, J.S Hwang, C.O Park, N.Miura, N. Yamazoe, "NO<sub>x</sub> sensing properties of Ba<sub>2</sub>WO<sub>5</sub> element at elevated temperature", *Sensors and Actuators B*, 56, pp. 59-64, 1999.

[7] W. H. Christensen, D. N. Sinha and S. F. Agnew, "Conductivity of polystyrene film upon exposure to nitorgen dioxide; a novel NO<sub>2</sub> sensor", *Sensors and Actuators B*, 10, pp.149-153, 1993.

[8] L. E. Dopero, M. Ferroni, V. Guidi, G. Marea, G. Sberveglien, "Preparation and micro-structural characterization of nanosized thin film of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> as a novel material with high sensitivity towards NO<sub>2</sub>", *Senosrs and Actuators B*, 35, 36, pp. 381-383, 1996.

[9] P.Kpfstad, Nonstoichiometry, "Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxide", *Wiley-Interscience*, p.208 (1972).

[10] Tataumi Ishihara, Shinobu Sato, Yusaku