

# SINTEZA NANOCRISTALITELOR DE CuO:Ag PENTRU APLICAȚII ÎN SENZORI DE GAZE

Vasili CREȚU

Universitatea Tehnică a Moldovei

## SYNTHESIS OF CuO:Ag NANOCRYSTALLITES FOR GAS SENSING APPLICATIONS

**Summary.** The CuO:Ag nanocrystallites were synthesized from the chemical solutions (SCS). Morphological and chemical properties were investigated by using scanning electron microscopy (SEM) and EDX, respectively. Gas sensing studies were performed by exposing CuO:Ag nanocrystallites based gas sensors to three types of reducing gases, namely H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and CH<sub>4</sub>. It was observed that by doping CuO with Ag and by exposing samples to different types of thermal annealing, sensors with high selectivity can be obtained. It was demonstrated possibility to change selectivity of copper oxide nanocrystallite films by doping with Ag.

**Keywords:** CuO, nanostructures, oxides, chemical synthesis.

**Rezumat.** Structurile de CuO:Ag nanocristaline au fost sintetizate prin sinteza chimică din soluții (SCS). Proprietățile morfologice și chimice au fost investigate cu ajutorul microscopului electronic cu scanare și prin tehnica dispersiei energiei razelor X. Structurile de senzori elaborați din astfel de nanocristalite CuO:Ag au fost testate la trei tipuri de gaze, astfel ca H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH și CH<sub>4</sub>. S-a observat că prin aplicarea dopării cu Ag în CuO și a diferitor modalități de tratamente termice se poate obține o selectivitate relativ înaltă pentru mai multe tipuri de gaze. S-a demonstrat că doparea cu Ag în oxidul de cupru permite controlul selectivității structurilor senzoriale.

**Cuvinte-cheie:** CuO, nanostructuri, oxizi, sinteză chimică.

## I. INTRODUCERE

Oxizii metalici semiconductori sunt pe larg studiați și folosiți pentru detectarea gazelor nocive, explozibile, ușor inflamabile etc. Senzorii de gaze pe bază de oxizi semiconductori oferă o serie de avantaje, printre care costul redus de producție, simplitatea structurii dispozitivului final, robustețea în aplicațiile practice și adaptabilitatea la o varietate largă de gaze oxidante și reducătoare. Cele mai reprezentative materiale, precum SnO<sub>2</sub> și ZnO, care manifestă o conductibilitate electrică de tip-*n*, sunt intens cercetate și folosite pentru fabricarea senzorilor de gaze, pe când oxizii semiconductori cu o conductibilitate electrică de tip-*p*, precum CuO, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, au avut parte de mai puțină atenție a cercetătorilor în literatura de specialitate [1].

Oxidul de cupru (II) (CuO) este unul dintre oxizii cuprului având conductibilitatea electrică de tip-*p*, cu lățimea benzii interzise de 1,2-1,9 eV, și prezintă un interes științific deosebit pentru aplicații în senzori de gaze [2]. Parametrii senzorilor, precum sensibilitatea, timpul de recuperare și răspuns, selectivitatea și funcționarea de lungă durată sunt dependenți de raportul suprafeței la volum a nanostructurilor, prezența porilor, mărimea cristalitelor, orientarea cristalografică și concentrația de dopare cu impurități [3]. Avantajul oxizilor de cupru – costul redus, rezistența chimică,

simplitatea obținerii straturilor sau peliculelor și a nanostructurilor – îi face extrem de atractivi pentru cercetare și diverse aplicații. Pentru utilizarea straturilor sau peliculelor de oxid de cupru în calitate de senzori de gaze este necesar să le atribuim următoarele caracteristici: viteza de reacție la aplicarea gazului, stabilitatea caracteristicilor electrice în timp, un diapazon larg de sensibilitate, selectivitate înaltă. Toate acestea se obțin combinând diferite metode de sinteză a peliculelor nanostructurate cu regimurile tehnologice corespunzătoare.

Este cunoscut faptul că o concentrație foarte mică de impurități poate produce schimbarea radicală a proprietăților fizice ale semiconductorului oxid. Influența dopanților asupra peliculelor ce conțin oxizi de cupru a fost descrisă într-o serie de lucrări [8-11], dar doparea cu argint – doar în câteva publicații selecte [9-11]. Astfel, în lucrarea [9] a fost determinat că doparea cu argint duce la micșorarea lățimii zonei interzise (energii de activare) în structuri de Cu<sub>2</sub>O, lucru considerat important, după părerea autorilor, deoarece modificând cantitatea de argint în calitate de dopant se poate modifica și lățimea zonei interzise a materialului dat. Pe de altă parte, utilizarea în calitate de dopant a argintului (0,04% de masă) nu a condus la micșorarea rezistivității Cu<sub>2</sub>O [11].

În literatura de specialitate sunt prezentate mai multe tehnici de creștere a nanostructurilor de CuO,

inclusiv metodele chimice din soluții [4], descompunerea termică [6], oxidarea termică [7] și altele.

Autorul lucrării date a elaborat o tehnologie de obținere a nanostructurilor de  $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$ . De asemenea, s-a studiat sensibilitatea și selectivitatea structurilor senzorilor bazați pe depunerile nanocristaline de  $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$  la vapori de etanol în funcție de diferite concentrații de dopant, de temperatură și de durata tratamentului termic. Pentru cercetarea selectivității la vapori de etanol probele au fost expuse, de asemenea, și la gaze precum  $\text{H}_2$  și  $\text{CH}_4$ . A fost cercetată dependența răspunsului față de concentrația vaporilor de etanol în aer.

## II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

### 1. Sinteza peliculelor nanostructurate de $\text{CuO}:\text{Ag}$ prin metoda sintezei chimice din soluții

În calitate de substrat s-a folosit sticla ( $76 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ), care a fost curățată în  $\text{HCl}$  36% timp de 10 min, apoi clătită în apă deionizată, curățată în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96% timp de 10 min, clătită în apă deionizată, curățată în  $\text{HNO}_3$  68% timp de 10 min și în final clătită în apă deionizată ( $5,5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ ). Soluția complexă de cupru de 0,1 M a fost formată din amestecul de sulfat de cupru ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), hidroxid de sodiu ( $\text{NaOH}$ ), azotat de argint ( $\text{AgNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) și tiosulfat de sodiu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Procesul detaliat de sinteză a oxidului de cupru prin metoda SCS este descris în lucrarea [4]. Peliculele de  $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$  nanostructurate depuse pe sticlă au fost ulterior uscate într-un flux de aer fierbinte la temperatura de  $150^\circ\text{C}$  timp de 5 min, iar în final au fost tratate termic rapid (RTA) timp de 60 s la temperatura de  $525^\circ\text{C}$ . Grosimea depunerilor studiate este aproximativ de  $0,8 \mu\text{m}$  conform analizei în secțiune transversală a probelor. În continuare, pe suprafața peliculelor de  $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$  se depune o peliculă subțire de aproximativ  $1 \mu\text{m}$  de aluminiu metalic pentru formarea contactelor electrice ale structurii senzorului de gaze.

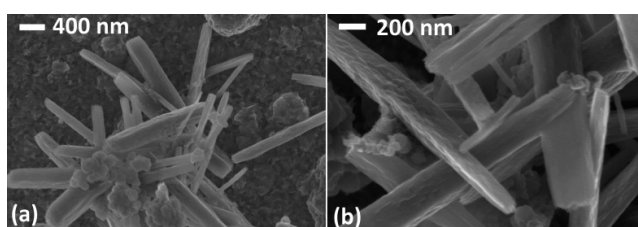
### 2. Caracterizarea materialului

Probele de  $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$  au fost studiate cu ajutorul metodei de difracție a razelor X (XRD) folosind difractometrul pe pulberi Rigaku „DB/MAX” cu o sursă de radiație  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) și un filtru de Ni. Rata de scanare a fost instalată la  $0,05 \text{ }^\circ/\text{s}$  cu valoarea unghiului  $2\theta$  de la  $10^\circ$  la  $90^\circ$ . Analiza compozițională a fost efectuată cu ajutorul tehnicii dispersiei energiei razelor X (EDX) în combinație cu microscopul electronic cu scanare (SEM). Diferite tehnici de caracterizare (XRD) au demonstrat cristalinitatea depunerilor de  $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$ . Răspunsul față de gaze a fost studiat precum este descris în lucrarea [4].

## III. REZULTATE

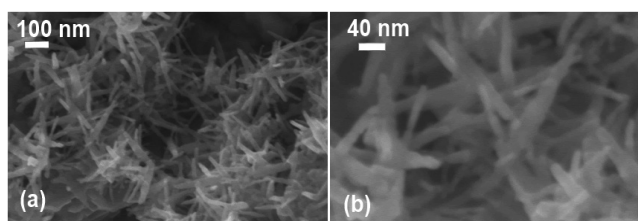
### 1. Caracterizarea morfologică a probelor

Durata menținerii substratului în soluții și numărul scufundărilor au o influență majoră asupra parametrilor de creștere pentru a controla morfologia peliculelor nanocristaline prin metoda SCS [4]. În figura 1 sunt prezentate imagini SEM ale probelor de  $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$  după tratament RTA. S-a observat vizual că depunerea de pe sticlă își schimbă culoarea de la portocalie la neagră. În urma cercetărilor în instrumentul SEM se observă că pe suprafața peliculei nanostructurate s-au format mai multe tipuri de nanocristalite de oxid. Astfel, în urma tratamentului RTA s-a format o peliculă din nanocristalite care constituie o depunere pe substratul din sticlă, în timp ce la suprafață s-a format o serie de aglomerații insulare de structuri de tip nano- și micro-panglică (bandă). Nanopanglicile au grosimea de aproximativ  $100\text{-}200 \text{ nm}$  și lungimea de până la  $2 \mu\text{m}$ . În cazul tratamentului RTA, diametrul nanostructurilor variază într-o gamă de  $50 - 300 \text{ nm}$ , pe când lungimea nu depășește câțiva micrometri conform observațiilor experimentale.



**Figura 1.** Imaginile SEM ale peliculelor nanostructurate de  $\text{CuO}:\text{Ag}$  depuse prin metoda SCS tratate termic rapid la  $525^\circ\text{C}$  timp de 60 s: (a) la scară de  $400 \text{ nm}$  și (b) la scară de  $200 \text{ nm}$ .

În figura 2 sunt prezentate imaginile SEM ale depunerii de oxid de cupru nano-cristalite tratate termic (TA) la  $450^\circ\text{C}$  timp de 30 min. După cum se observă, pe suprafața depunerilor a avut loc creșterea în aglomerări pe ace unu-dimensionale (cvazi-1D) ca nanostructuri oxide. În cazul tratamentului TA diametrul nanostructurii nu variază în mod esențial, având valori într-un interval de  $20 - 40 \text{ nm}$ . Lungimea nanostructurilor nu depășește  $200 \text{ nm}$ .

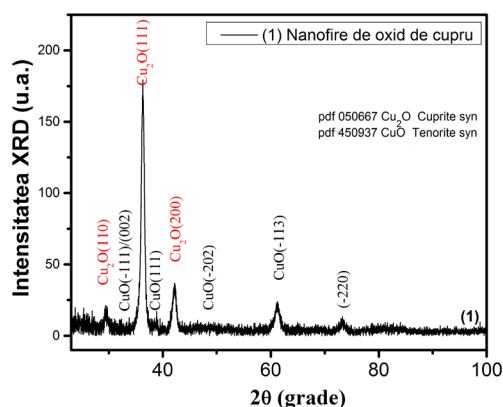


**Figura 2.** Imaginile SEM ale peliculelor nanostructurate de  $\text{CuO}:\text{Ag}$  depuse prin metoda SCS tratate termic la  $450^\circ\text{C}$  timp de 30 min: (a) la scară de  $100 \text{ nm}$  și (b) la scară de  $40 \text{ nm}$ .

## 2. Analiza structurală a depunerilor oxide

În figura 3 sunt prezentate difractogramele XRD ale probelor de  $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$  tratate RTA la  $525^\circ\text{C}$  timp de 60 s. Anterior [2] s-a observat că probele netratate posedă o fază cristalină de tip „cuprite” ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) cu o structură cubică (grupa spațială:  $\text{Pn}3\text{m}$ ;  $a = 4,2685 \text{ \AA}$ ). Conform cartei 050667, au fost identificate picurile ce aparțin planurilor cristalografice (111) și (200).

În urma tratamentului RTA la temperaturi mai mari de  $525^\circ\text{C}$  s-a observat apariția unei faze cristaline dominante de tenorite ( $\text{CuO}$ ), cu o structură monoclinică (grupa spațială:  $\text{C}_{2h}^6\text{-C}2/c$ ;  $a=4,6837 \text{ \AA}$ ,  $b=3,4226 \text{ \AA}$ ,  $c=5,1288 \text{ \AA}$ ,  $\beta=99,54^\circ$ ). Conform cartei 450937, au fost detectate picurile de difracție ce aparțin planurilor cristalografice (-111), (002), (111), (-202), (020), (-113), (-311), (-220), (-222) și în același timp au rămas prezente o serie de picuri ce aparțin fazei de cuprit (110), (111) și (200).



**Figura 3.** Difractograma XRD a eşantioanelor de  $\text{CuO}:\text{Ag}$  nanostructurate și tratate termic rapid la  $525^\circ\text{C}$  timp de 60 s.

Astfel, putem face concluzia că la suprafața straturilor sau peliculelor nanostructurate de  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Ag}$  s-a format o fază cristalină de  $\text{CuO}:\text{Ag}$  cu o morfologie în formă de nanopanglici care este foarte atractivă pentru elaborarea ulterioară a nanosenzorilor și a altor nanodispozitive.

Picurile cele mai intense (cu intensitatea de  $\sim 175$  u.a.) corespund planului (111), ceea ce dovedește că suprafața straturilor sau peliculelor pe sticlă este formată din nanostructuri de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}:\text{Ag}$ , pe când  $\text{CuO}:\text{Ag}$  formează aglomerații insulare de nanostructuri de tip panglică pe suprafața depunerii.

## 3. Proprietățile senzoriale ale materialelor

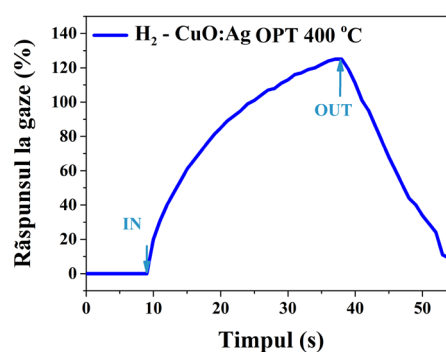
Pentru studierea răspunsului la gaze și a selectivității probelor de  $\text{Cu}_x\text{O}:\text{Ag}$ , structurile senzor pe bază de nanostructuri au fost expuse la vaporii de etanol (100 ppm),  $\text{CH}_4$  (100 ppm) și  $\text{H}_2$  (100 ppm)

gaze. Răspunsul (S) față de gaze a probelor a fost calculat conform relației [4]:

$$S \approx \left| \frac{R_{\text{air}} - R_{\text{gas}}}{R_{\text{air}}} \right| \quad (1)$$

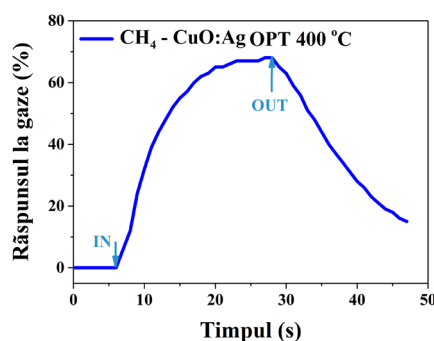
unde  $R_{\text{air}}$  reprezintă rezistența probei în aer, iar  $R_{\text{gas}}$  reprezintă rezistența în urma expunerii acesteia la gaze de test.

În figura 4 este reprezentat răspunsul peliculelor nanostructurate la aplicarea unei atmosfere de aer în amestec cu hidrogen gaz (100 ppm). Măsurătorile se efectuează la temperatura de operare de  $400^\circ\text{C}$ , răspunsul structurilor senzor fiind de 120% cu timpul de răspuns de 40 s.



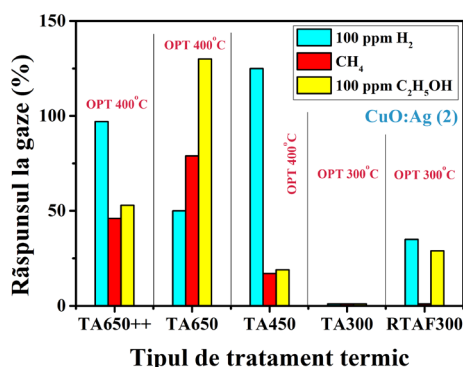
**Figura 4.** Răspunsul structurii senzor pe bază de  $\text{CuO}:\text{Ag}$  cu contacte de aluminiu față de hidrogen gaz la temperatura de operare de  $400^\circ\text{C}$ . Săgețile indică timpul de introducere și extragere a gazului din camera de test.

În figura 5 este reprezentat răspunsul față de gaze a peliculei nanostructurate de oxid de cupru la aplicarea unei atmosfere de aer în amestec cu metan gaz (100 ppm). Temperatura de operare a structurii senzor este de  $400^\circ\text{C}$ . Timpul de răspuns este de 30 s, însă răspunsul față de gaz este de doar 80% pentru aceste probe.



**Figura 5.** Răspunsul structurii senzor pe bază de  $\text{CuO}:\text{Ag}$  cu contacte de aluminiu față de metan gaz la temperatura de operare de  $400^\circ\text{C}$ . Săgețile indică timpul de introducere și extragere a gazelor din camera de test.

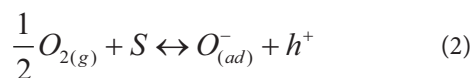
În figura 6 este reprezentat graficul de bare cu răspunsurile peliculelor nanostructurate de oxid de cupru obținute la diferite temperaturi de tratament. Putem afirma că cel mai înalt răspuns la aplicarea unei atmosfere de hidrogen gaz, îl prezintă peliculele din oxid de cupru cercetate la temperatura de operare de 400°C. Se observă că prin modificarea temperaturii de tratament termic și a temperaturii de operare (300°C-400°C) este posibil de a obține structuri senzor cu o selectivitate foarte înaltă față de gaze.



**Figura 6.** Graficul de bare ce indică răspunsurile senzorilor nanostructurați la trei tipuri de gaze pentru determinarea selectivității structurilor cercetate.

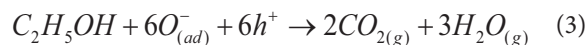
#### 4. Mecanismul de detectare a gazului pentru senzori pe bază de Cu<sub>x</sub>O

În general, sunt raportate două mecanisme principale de detectare a moleculelor de gaz în straturile cu conductibilitate de tip-*p* sau peliculele din oxid de cupru. Primul mecanism este bazat pe interacțiunea cu speciile de oxigen adsorbite „modelul de adsorbție a ionilor” [12]. Al doilea mecanism implică descompunerea și/sau reacția de oxidare a moleculelor vaporilor de etanol la suprafața oxidului de cupru [13]. Primul mecanism predomină la temperaturi mai mari de 150°C, atunci când speciile de oxigen sunt adsorbite pe suprafața semiconductorului după cum este expus mai jos [14]:



unde  $O_{2(g)}$  reprezintă moleculele de oxigen din aerul înconjurător,  $S$  este un loc de adsorbție la suprafața nano-cristalului de oxid de cupru, iar  $O_{(ad)}^-$  sunt atomii de oxigen și speciile ionizate de oxigen pe suprafața oxidului de cupru,  $h^+$  reprezintă golurile generate în nanocristalele din oxid de cupru. Atunci când structura senzorului este expusă la o atmosferă de vapori de etanol, are loc interacțiunea dintre oxigenul atomic cu moleculele de vapori de etanol la suprafața nanocristalelor. Ca urmare, moleculele de etanol se oxidează

la molecule de  $CO_2$  și  $H_2O$ , fapt care poate fi reprezentat prin următoarea reacție [15]:



Astfel, o moleculă de etanol interacționează cu șase ioni de oxigen adsorbiți, iar șase electroni eliberați din moleculele de etanol interacționează cu golurile din oxidul de cupru. Ca rezultat, are loc reducerea regiunii de acumulare a golurilor (HAL) și, corespunzător, creșterea rezistenței totale a senzorului. Mai mult decât atât, luând în considerare că pelicula de oxid de cupru este formată din nanocristalite interconectate, este important să se ia în calcul și variația potențialelor de barieră dintre nanocristalite, care modulează conductivitatea electrică a materialului senzorului, conform următoarei ecuații [14]:

$$G_p \approx \exp\left(\frac{qV_s}{2kT}\right) \quad (4)$$

După cum se observă din datele experimentale XRD, în cazul probelor tratate TA la 400°C sau tratate RTA la 525°C, peliculele nanostructurate sunt compuse din faze cristaline mixte de CuO și Cu<sub>2</sub>O. Structurile dotate cu nanoparticule din două faze se evidențiază prin formarea unei heterojuncțiuni care prezintă o metodă eficientă de creștere a parametrilor senzorilor, precum ar fi: răspunsul și selectivitatea dispozitivelor datorită extinderii locale a regiunii de acumulare a golurilor. Din cauza proprietăților diferite între fazele CuO și Cu<sub>2</sub>O, faza Cu<sub>2</sub>O poate adsorbi mai eficient speciile de oxigen din aer, astfel CuO și Cu<sub>2</sub>O demonstrează valori de răspuns diferite la gaze reducătoare ca vaporii de etanol, H<sub>2</sub>S etc. [16].

#### IV. CONCLUZII

A fost propusă și elaborată o tehnologie nouă de sinteză a nanostructurilor de Cu<sub>x</sub>O:Ag sub formă de nanopanglici cu o grosime mai mică de 100 nm. În baza acestui nanomaterial din oxid de cupru dopat cu argint au fost elaborați și cercetați senzori de gaze pe bază de straturi sau pelicule nanostructurate și contacte electrice în formă de meandru. A fost demonstrată posibilitatea de control al răspunsului și selectivității senzorilor față de gaze prin modificarea temperaturii de tratament termic și a temperaturii de operare a structurii. S-a determinat echivalența suprafeței nanostructurate în urma tratamentului termic în sobă timp de 30 min la o temperatură de 450°C și a tratamentului termic rapid timp de 60 s la temperatura de 525°C. S-a demonstrat, de asemenea, că pentru senzorii astfel obținuți, cel mai înalt răspuns la atmosfera de hidrogen gaz de 100 ppm este la temperatura de operare de 400°C cu o selectivitate bună față de alte tipuri de gaze cercetate.



**CONTRIBUȚII/MULȚUMIRI**

*Cercetările expuse în lucrarea dată au fost susținute financiar de AȘM prin Proiectul Instituțional 45inst-15.817.02.29A la UTM și de STCU prin Granturile 5833 și 5989 la UTM. Autorul aduce sincere mulțumiri pentru îndrumare, colaborare și suport prof. univ. int., dr. hab. Oleg Lupan, precum și lectorului asistent Vasile Postica de la Catedra de Microelectronică și Inginerie Biomedicală a Universității Tehnice a Moldovei.*

**BIBLIOGRAFIE**

1. Kim H., Lee J. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators B* 192, 2014, p. 607-627.
2. Hoa N. D., Quy N. V., Tuan M. A., Hieu N. V. Facile synthesis of p-type semiconducting cupric oxide nanowires and their gas-sensing properties sensor. *Physica E*, 42, 2009, p. 146-149.
3. Choi Y., Kim D., Hong S., Hong K. S.  $H_2$  and  $C_2H_5OH$  sensing characteristics of mesoporous p-type CuO films prepared via a novel precursor-based ink solution route. *Sensors and Actuators B* 178, 2013, p. 395-403.
4. Postica V., Crețu V., Ababii N. Synthesis of Al-doped ZnO nanostructured films by SCS method. Conferința Științifică a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților UTM, ediția 2013, p. 112-115.
5. Debbichi L., Marco de Lucas M. C., Pierson J. F. and P. Krüger. Vibrational Properties of CuO and  $Cu_4O_3$  from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy. In: *J. Phys. Chem., C* 116, 2012, p. 10232-10237.
6. Xu C.K., Liu Y.K., Xu G.D., Wang G.H. Preparation and characterization of CuO nanorods by thermal decomposition of  $Cu_2O_4$  precursor. *Materials Research Bulletin*, 37, 2002, p. 2365-2372.
7. Xu C.H., Woo C.H., Shi S.Q. Formation of CuO nanowires on Cu foil. *Chemical Physics Letters*, 399, 2004, p. 62-66.
8. Ivill M., Overberg M.E., Abernathy C.R., Norton D.P., Hebard A.F., Theoropoulou N., Budai J.D. Properties of Mn-doped Cu2O semiconducting thin films grown by pulsed-laser deposition. *Solid-St. Electronics*, 47, 2003, p. 2215-2220.
9. Martínez-Ruiz A., Moreno M.G., Takeuchi N. First principles calculations of the electronic properties of bulk Cu2O, clean and doped with Ag, Ni, and Zn. *Solid State Sci.*, 5, 2003 p.291-295.
10. Azambuja P., Rodrigues P.J., Jurelo A.R., Serbena F.C., Foerster C.E., Costa R.M., Souza G.B., Lepiński C.M., Chinelatto A.L. Effects of Ag addition on some physical properties of granular  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  superconductor. *Braz. J. Phys.*, 39, 2009, p. 638-644.
11. Trivich D., Wang E.Y., Komp R.J., Kakar A.S. Cuprous oxide photovoltaic cells. Proc. of 13th IEEE Photo Voltaic Specialists Conference, 1978, p. 174-179.
12. Gurlo A. Interplay between  $O_2$  and  $SnO_2$ : oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen. *ChemPhysChem*, 7, 2006, p. 2041-2052.
13. Jinkawa T., Sakai G., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Relationship Between Ethanol Gas Sensitivity and Surface Catalytic Property of Tin Oxide Sensors Modified with Acidic or Basic Oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 155, 2000, p.193-200.
14. Hübner M., Simion C. E., Tomescu-Stănoiu A., Pokhrel S., Bârsan N., Weimar U. Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 153, 2011, p. 347-353.
15. Zoofakar A. S., Ahmad M. Z., Rani R. A., Ou J. Z., Balendhran S., Zhuiykov S., Latham K., Wlodarski W., Kalantar-zadeh K. Nanostructured copper oxides as ethanol vapour sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185, 2013, p. 620-627.
16. Zhang J., Liu J., Peng Q., Wang X., Li Y. Nearly Monodisperse Cu2O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors. *Chemistry of Materials*, 18, 2006, p. 867-871.



Ilie Bogdesco. *Mama*, 1961