

Ministerul Educației și Cercetării al Republicii Moldova

Universitatea Tehnică a Moldovei

Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică

Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală

Aprob

Șef interimar departament MIB

Serghei Railean, conf.univ., dr.

„_____” _____ 2023

Proprietățile oxizilor micști ale metalelor de Cu-Al pentru dispozitive senzor VOC

Teză de master

Student: Manciuc Nicolae, grupa MN-171

Coordonator: Lupan Oleg,
profesor universitar, doctor habilitat

Consultant: Magariu Nicolae
asistent universitar

Chișinău, 2023

REZUMAT

la teza de master cu tema,, Proprietățile oxizilor micști Cu-Al pentru dispozitive senzor Voc”

Teza cuprinde introducerea, trei capitole, concluzii, bibliografia din 60 titluri, 60 pagini text de bază, inclusive 22 figuri și 5 tabele.

Cuvinte-cheie: Cu-Al, oxizi micști, imagini SEM, XRD, Raman, nanostructuri, pelicule, senzori VOCs.

Domeniul de cercetare ne concentrăm atât pe teorie, cât și pe aplicarea practică a cunoștințelor noastre. Utilizăm o instalație specială, care are componente bine calibrate, pentru a măsura gradul de sensibilitate al diferitelor gaze față de diferența de potențial electric dintre două puncte. Procesul este monitorizat de computer prin intermediul programului LabView.

Scopul lucrării este de a cerceta sensibilitatea la gaze a peliculelor nanostructurate din oxizii de cupru și aluminiu, care sunt obținute prin sinteză chimică din soluții. În acest scop, se vor analiza proprietățile morfologice, structurale și fizico-chimice ale acestor pelicule.

Metodologia cercetării științifice este bazată identificare obiectivului pentru a obține senzori cu o sensibilitate ridicată pentru detectare gazelor volatile. Stabilirea condițiilor de testare și a modului în care se va efectua măsurarea sensibilității senzoriale.

Noutatea și originalitatea constă în prezentarea unei metode eficiente și rentabile de a obține nanostructuri din oxizi micști din materiale ca cupru și aluminiu cu sensibilitate înaltă prin utilizarea rezultatelor obținute din cercetarea acestora. Obținerea rezultatelor cu coeficientul maxim de răspuns la gazele selective. Procesarea datelor prin construirea graficelor de răspuns cu ajutorul software-ului Origin și compararea acestora cu rezultatele prezentate în cadrul tezei de licență “Cercetarea sensibilității a senzorilor CuO și Cu₂O pentru detectarea gazelor”.La fel rezultatele sunt comparate cu alte articolele existente la moment.

Semnificația teoretică a lucrării constă în studierea celor mai eficiente metode de depunere a peliculelor nanostructurate de Cu-Al pentru a obține pelicule ultrasubțiri cu selectivitate și sensibilitate mare la gazele țintă. Studierea proceselor de îmbunătățire a parametrilor senzoriali ca procesarea termică rapidă și implementarea acesteia în practică.

Valoarea aplicativă a lucrării constă în producerea peliculelor din oxizi micști de Cu-Al prin metoda SCS sintezei chimice din soluții. Studierea caracteristicii morfologice, difracția cu raze X și spectroscopia Raman. Ectuarea tratamentului termic rapid la un interval vast de temperaturi pentru îmbunătățirea parametrilor senzoriali. Stabilirea condițiilor de testare cu ajutorul instalației speciale care lucrează pe principiul diferenței de potențial. Analizarea tuturor rezultatelor obținute și interpretarea acestora, prin utilizarea unor tehnici și softuri de prelucrare pentru a verifica dacă există diferențe semnificative între probele cercetate.

ANNOTATION

to the master's thesis with the theme "Properties of Cu-Al mixed oxides for volatile organic compound (VOC) sensing devices"

The thesis includes an introduction, three chapters, conclusions, a bibliography of 60 titles, 60 pages of main text, including 22 figures and 5 tables.

Keywords: Cu-Al mixed oxides, SEM images, XRD, Raman, nanostructures, films, VOC sensors, chemical synthesis from solutions, rapid thermal treatment.

The research field focuses on both the theory and practical application of our knowledge. We use a special setup, which has well-calibrated components, to measure the sensitivity of different gases to the electric potential difference between two points. The process is monitored by a computer through the LabView program.

The purpose is to investigate the gas sensitivity of nanostructured films of copper and aluminum oxides, which are obtained by chemical synthesis from solutions. To this end, the morphological, structural and physicochemical properties of these films will be analyzed.

The methodology of scientific research is based on identifying the objective of obtaining sensors with a high sensitivity for detecting volatile gases. Establishing the testing conditions and the way in which sensory sensitivity will be measured.

The novelty and originality consists in presenting an efficient and cost-effective method of obtaining high sensitivity mixed oxide nanostructures from materials such as copper and aluminum using the results obtained from their research. Obtaining results with the maximum response coefficient to selective gases. Data processing by building response graphs using the Origin software and comparing them with the results presented in the bachelor's thesis "Research on the sensitivity of CuO and Cu₂O sensors for detecting gases". Likewise, the results are compared with other existing articles at the moment.

The theoretical significance of the work consists in studying the most efficient methods of depositing Cu-Al nanostructured films to obtain ultra-thin films with high selectivity and sensitivity to target gases. Studying processes to improve sensory parameters such as rapid thermal processing and implementing this in practice.

The applied value of the work consists in the production of Cu-Al mixed oxide films using the SCS chemical synthesis from solutions method. Studying the morphological characteristics, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Performing rapid thermal treatment at a wide range of temperatures to improve sensory parameters. Establishing testing conditions using a special setup that works on the principle of potential difference. Analyzing all obtained results and interpreting them using techniques and processing software to check if there are significant differences between the samples studied.

CUPRINS

CUPRINS	8
INTRODUCERE	10
1. STUDIAREA PROPRIETĂȚILOR A OXIZILOR MICȘTI DE CU-AL ȘI METODE DE OBTINERE A PELICULELOR NANOSTRUCTURATE PENTRU APLICAȚII SENZOR.	11
1.1. Compușii organici volatili (VOC)	12
1.2. Prezența compușilor volatili în mediu	13
1.2.1 Etanol	13
1.2.2 Acetonă	14
1.2.3 Amoniac	14
1.2.4 Butanol	15
1.2.5 Propanol	15
1.2.6 Metan	15
1.2.7 Hidrogen.....	16
1.3. Identificarea și studierea metodelor de obținere a materialelor din oxizi micști	16
1.3.1 Metoda hidrotermală.....	18
1.3.2 Pulverizarea cu magnetron.....	19
1.3.3 Metoda electrochimică.....	20
1.3.4 Depunere prin piroliza spray	21
1.3.5 Depunerea prin metoda sol-gel	22
1.4. Structura cristalină și proprietățile fundamentale ale oxidului de cupru.	23
1.4.1 Proprietățile Optice ale nanostructurilor de CuO.	25
1.4.2 Studiarea proprietăților magnetice ale nanostructurilor de Cu.	26
1.5. Implimentarea materialelor nanostructurate în senzori VOC de detecție a gazelor.	26
1.6. Procesarea termică și necesitatea acesteia.....	28
1.7. Scopurile și obiectivele tezei	29
2. FABRICAREA ȘI CERCETAREA PELICULELOR NANOSTRUCTURATE DIN OXIZI MICȘTI CU-AL.	32
2.1. Elaborarea și analiza metodei de sintetizare a oxizilor micști de Cu-Al.	32
2.2. Reprezentarea unui proces complex de formare a sensorilor Cu-Al.....	35

2.3.	Caracterizarea morfologică și influența tratamentului termic asupra peliculelor	37
2.4.	Caraterizarea structurală prin XRD și Raman.....	39
3. STUDIEREA PROPRIETĂȚILOR SENZORIALE A PELICULELOR		
NANOSTRUCTURATE DIN OXIZI MICȘTI DE CU-AL.		41
3.1.	Studierea proprietăților senzorial ale peliculelor nanostructurate de Cu-Al..	41
3.2.	Selectivitatea și sensibilitatea oxizilor micști de Cu-Al	43
3.3.	Răspunsul dinamic al peliculelor și procesul de testare a acesteia.....	52
3.4.	Descrierea mecanismului de detecție.....	53
CONCLUZII.....		57
BIBLIOGRAFIE.....		59

INTRODUCERE

Nanotehnologia, o tehnologie nou dezvoltată bazată pe mecanica cuantică, biologia moleculară, știința materialelor, microelectronica și tehnologia modernă, este o modalitate științifică de a sintetiza noi materiale la scară nanometrică. În ultimii ani, dezvoltarea dispozitivelor electronice se referă mai mult la integrare, miniaturizare și chiar microminiaturizare. Nanomaterialul joacă un rol din ce în ce mai important în îmbunătățirea îndeosebi a senzorilor de gaz. Senzorul de gaz, ca unul dintre cele mai importante dispozitive de detectare a gazelor nocive, oferă o modalitate vitală de a monitoriza concentrația și informațiile de mediu ale gazului pentru a garanta siguranța producției. Prin urmare, cercetările privind sensibilitatea ridicată, selectivitatea ridicată și stabilitatea ridicată au devenit probleme importante. De la descoperirea nanomaterialului, acesta a fost aplicat din ce în ce mai mult la construcția senzorului de gaz pentru performanțele sale distinctive ale suprafeței. Pentru a înțelege mai bine cum acestea se pot optîne au fost studiate în această lucrare tipuri de producție nanopeliculelor, nanopeliculeor pentru formarea senzorilor, identificându-se cele mai eficiente.

Senzorii de gaz chemirezistivi cu oxizi metlici pe bază de cupru (Cu) ca materiale sensibile au fost investigați pe scară largă datorită avantajelor proprietăților promițătoare, costuri reduse și compatibilitate bună cu tehnologiile de fabricație existente. Cu toate acestea, performanța cuprinzătoare a senzorilor de gaz cu oxid metalic pe bază de (Cu) raportate în studiile anterioare efectuate în cadrul lucrării de licență “Cercetarea nanostructurilor de oxid de cupru pentru detectarea gazelor” ar putea să nu poată îndeplini cerințele pentru aplicații practice în ceea ce privește răspunsul de detectare, temperatura de funcționare, viteza de răspuns/recuperare și selectivitate. Prin urmare, ar trebui explorate strategii funcționale pentru a-și îmbunătăți performanța de detectare a gazelor. Numeroase investigații au indicat că performanța de detectare poate fi îmbunătățită prin reglarea morfologiei, construirea heterojoncțiilor, modificarea suprafeței, dopaje și alte strategii de tratare, cum ar fi termică, fonică, și strategii electrice. Obiectivul acestui studiu a fost de a investiga efectul de dopaj cu Al asupra proprietăților structurale, optice și de detectare a gazelor ale Cu și Cu₂O pelicule subțiri. Rezultatele acestui studiu au arătat că analizele de difracție de raze X (XRD) ale filmelor au fost de natură policristalină și structură tetragonală. O creștere a nivelurilor de dopaj cu Al a scăzut înălțimea vârfurilor de difracție și a crescut lățimea acestora, deoarece ionii de Al au intrat în rețea ca substituții. În această revizuire, proprietățile fundamentale ale senzorilor de oxid de metal pe bază de Cu sunt descrise pe scurt. Apoi, sunt discutate diverse tehnologii de sinteză și influența morfologiilor asupra performanței lor de detectare. În plus, sunt evidențiate și celelalte strategii de excitare pentru îmbunătățirea proprietăților de detectare (RTA) adică tratamentul termic rapid. În cele din urmă, provocările și perspectivele senzorilor de gaz cu oxid de metal pe bază de Cu-Al sunt propuse pentru cercetările viitoare. Sunt discutate diverse tehnologii de sinteză și influența morfologiilor asupra performanței lor de detectare.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Stikic, D. Larlus, S. Ebert, B. Schiele Weakly supervised recognition of daily life activities with wearable sensors. *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, 33 (12) (2011), pp. 2521-2537
2. S. Zhang, M.H. Ang, W. Xiao, C.K. Tham Detection of activities by wireless sensors for daily life surveillance *Sensors*, 9 (3) (2009), pp. 1499-1517
3. Y.G. Lim, K.H. Hong, K.K. Kim, J.H. Shin, S.M. Lee, G.S. Chung, K.S. Park
Monitoring physiological signals using non-intrusive sensors installed in daily life equipment
Biomedical engineering letters, 1 (1) (2011), pp. 11-20
4. Y. Min, H.L. Tuller, S. Palzer, J. Wöllenstein, H. Böttner, Gas response of reactively sputtered ZnO films on Si-based micro-array, *Sens. Actuators B* 93 (2003) 435–441.
5. A. Ponzoni, C. Baratto, S. Bianchi, E. Comini, M. Ferroni, M. Pardo, M. Vezzoli, A. Vomiero, G. Faglia, G. Sberveglieri, Metal oxide nanowire and thin-film-based gas sensors for chemical warfare simulants detection, *IEEE Sens. J.* 8 (2008) 735–742.
6. S. Pokhrel, C.E. Simion, V. Quemener, N. Bârsan, U. Weimar, Investigations of conduction mechanism in Cr₂O₃ gas sensing thick films by ac impedance spectroscopy and work function changes measurements, *Sens. Actuators B* 133 (2008) 78–83.
7. M. Hübner, C.E. Simion, A. Tomescu-Stanoiu, S. Pokhrel, N.U. Bârsan, Weimar Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors, *Sens. Actuators B* 153 (2011) 347–353.
8. D. Zappa, E. Comini, R. Zamani, J. Arbiol, J.R. Morante, G. Sberveglieri, Preparation of copper oxide nanowire-based conductometric chemical sensors, *Sens. Actuators B* 182 (2013) 7–15.
9. I. Castro-Hurtado, C. Malagù, S. Morandi, N. Perez, G.G. Mandayo, E. Castano, ~ Properties of NiO sputtered thin films and modeling of their sensing mechanism under formaldehyde atmospheres, *Acta Mater.* 61 (2013) 1146–1153.
10. H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, p-Type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂, *Nature* 389 (1997) 939–942.

11. H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa, H. Hosono, Chemical design and thin film preparation of p-type conductive transparent oxides, *J. Electroceram.* 4 (2000) 407–414.
12. M. Neumann-Spallart, S.P. Pai, R. Pinto, PLD growth of CuAlO₂, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8641–8644.
13. R.-S. Yu, H.-H. Yin, Structural and optoelectronic properties of p-type semiconductor CuAlO₂ thin films, *Thin Solid Films* 526 (2012) 103–108.
14. Y. Zhang, Z. Liu, L. Feng, D. Zang, Effect of oxygen partial pressure on the structure and properties of Cu–Al–O thin films, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5354–5359.
15. A.N. Banerjee, S.W. Joo, Poole–Frenkel effect in sputter-deposited CuAlO_{2+x} nanocrystals, *Nanotechnology* 24 (2013) 165705.
16. K. Tonooka, K. Shimokawa, O. Nishimura, Properties of copper–aluminumoxide films prepared by solution methods, *Thin Solid Films* 411 (2002) 129–133.
17. Wang H.L., Nie L., Li J., Wang Y.F., Wang G., Wang J.H., Hao Z.P. Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries. *Chin. Sci. Bull.* 2013; 58:724–730.
18. Yan H., Song P., Zhang S., Zhang J., Yang Z., Wang Q. Au nanoparticles modified MoO₃ nanosheets with their enhanced properties for gas sensing. *Sens. Actuators B Chem.* 2016; 236:201–207.
19. LIU, X.; IOCOZZIA, J.; WANG, Y.; CUI, X.; CHEN, Y.; ZHAO S.; LI Z.; LIN Z. Noble metal-metal oxide nanohybrids with tailored nanostructures for efficient solar energy conversion, photocatalysis and environmental remediation. In: *Energy Environ. Sci.*, 2017, nr. 10, pp. 402–434.
20. Vesely P., Lusk L., Basarova G., Seabrooks J., Ryder D. Analysis of aldehydes in beer using solid-phase microextraction with on-fiber derivatization and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 2003; 51:6941–6944.
21. Kumar P., Deep A., Kim K.H., Brown R.J.C. Coordination polymers: Opportunities and challenges for monitoring volatile organic compounds. *Prog. Polym. Sci.* 2015; 45:102–118.
22. Li T., Zeng W., Wang Z. Quasi-one-dimensional metal-oxide-based heterostructural gas-sensing materials: A review. *Sens. Actuators B Chem.*;

23. Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A., Binions R. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors*. 2010;10: 5469–5502.
24. Lin T., Lv X., Li S., Wang Q. The Morphologies of the Semiconductor Oxides and Their Gas-Sensing Properties. *Sensors*. 2017;
25. Sun Y.F., Liu S.B., Meng F.L., Liu J.Y., Jin Z., Kong L.T., Liu J.H. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: A review. *Sensors* ;
26. Mirzaei A., Kim J.H., Kim H.W., Kim S.S. Resistive-based gas sensors for detection of benzene, toluene and xylene (BTX) gases: A review. *J. Mater. Chem. C*. 2018;
27. Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang D., Gao R. Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. *Sensors*. 2010; 10:2088–2106.
28. Kuwahara M., Nishioka M., Yoshida M., Fujita K.I. A Sustainable Method for the Synthesis of Acetic Acid Based on Dehydrogenation of an Ethanol-Water Solution Catalyzed by an Iridium Complex Bearing a Functional Bipyridonate Ligand. *ChemCatChem*. 2018; 10:3636–3640.
29. Chua J.Y., Lu Y., Liu S.Q. Evaluation of five commercial non-Saccharomyces yeasts in fermentation of soy (tofu) whey into an alcoholic beverage. *Food Microbiol*. 2018; 76:533–542.
30. Van Opstaele F., Goiris K., De Rouck G., Aerts G., De Cooman L. Production of novel varietal hop aromas by supercritical fluid extraction of hop pellets-Part 2: Preparation of single variety floral, citrus, and spicy hop oil essences by density programmed supercritical fluid extraction. *J. Supercrit. Fluid*. 2012; 71:147–161.
31. Leonardi S.G., Mirzaei A., Bonavita A., Santangelo S., Frontera P., Panto F., Antonucci P.L., Neri G. A comparison of the ethanol sensing properties of alpha-iron oxide nanostructures prepared via the sol-gel and electrospinning techniques. *Nanotechnology*. 2016; 27:075502.
32. Lian X., Li Y., Tong X., Zou Y., Liu X., An D., Wang Q. Synthesis of Ce-doped SnO₂ nanoparticles and their acetone gas sensing properties. *Appl. Surf. Sci*. 2017; 407:447–455.
33. Cheng L., Ma S.Y., Wang T.T., Luo J. Synthesis and enhanced acetone sensing properties of 3D porous flower-like SnO₂ nanostructures. *Mater. Lett*. 2015; 143:84–87.
34. Koo W.T., Yu S., Choi S.J., Jang J.S., Cheong J.Y., Kim I.D. Nanoscale PdO Catalyst Functionalized Co₃O₄ Hollow Nanocages Using MOF Templates for Selective Detection of Acetone Molecules in Exhaled Breath. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017; 9:8201–8210.

35. Raksa P., Gardchareon A., Chairuang Sri T., Mangkorntong P., Mangkorntong N., Choopun S. Ethanol sensing properties of CuO nanowires prepared by an oxidation reaction. *Ceramics International*. 2009;35(2):649–652. doi: 10.1016/j.ceramint.2008.01.028.
36. Santra K., Sarkar C. K., Mukherjee M. K., Ghosh B. Copper oxide thin films grown by plasma evaporation method. *Thin Solid Films*. 1992;213(2):226–229. doi: 10.1016/0040-6090(92)90286-K.
37. Lin H.-H., Wang C.-Y., Shih H. C., Chen J.-M., Hsieh C.-T. Characterizing well-ordered CuO nanofibrils synthesized through gas-solid reactions. *Journal of Applied Physics*. 2004;95(10):5889–5895. doi: 10.1063/1.1690114.
38. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi*. 1966; 15 :627–637.
39. Maji S. K., Mukherjee N., Mondal A., Adhikary B., Karmakar B. Chemical synthesis of mesoporous CuO from a single precursor: structural, optical and electrical properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2010;183(8):1900–1904.
40. Kimura T., Sekio Y., Nakamura H., Siegrist T., Ramirez A. P. Cupric oxide as an induced-multiferroic with high-TC. *Nature Materials*. 2008;7(4):291–294. doi: 10.1038/nmat2125.
41. Bisht V., Rajeev K. P., Banerjee S. Anomalous magnetic behavior of CuO nanoparticles. *Solid State Communications*. 2010;150(17-18):884–887. doi: 10.1016/j.ssc.2010.01.048.
42. Punnoose A., Magnone H., Seehra M. S., Bonevich J. Bulk to nanoscale magnetism and exchange bias in CuO nanoparticles. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*. 2001;64(17)174420
43. Zhao J. G., Liu S. J., Yang S. H., Yang S. G. Hydrothermal synthesis and ferromagnetism of CuO nanosheets. *Applied Surface Science*. 2011;257(22):9678–9681. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.06.099.
44. Aslani A., Oroojpour V. CO gas sensing of CuO nanostructures, synthesized by an assisted solvothermal wet chemical route. *Physica B: Condensed Matter*. 2011;406(2):144–149.
45. Yang M., He J., Hu X., Yan C., Cheng Z. CuO nanostructures as quartz crystal microbalance sensing layers for detection of trace hydrogen cyanide gas. *Environmental Science and Technology*. 2011;45(14):6088–6094. doi: 10.1021/es201121w.
46. Ching W. Y., Xu Y.-N., Wong K. W. Ground-state and optical properties of Cu₂O and CuO crystals. *Physical Review B*. 1989;40(11):7684–7695. doi: 10.1103/PhysRevB.40.7684.

47. S.R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum Press, New York, 1978.
48. M. Hübner, C.E. Simion, A. Tomescu-Stanoiu, S. Pokhrel, N.U. Bârsan, Weimar Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors, *Sens. Actuators B* 153 (2011) 347–353.
49. C. Dan, E.-J. Popovici, F. Imre-Lucaci, N. Popovici, P. Marginean, I. Silaghi-Dumitrescu, Synthesis and characterisation of some copper oxide catalysts for ozone decomposition, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10 (2008) 2234–2236
50. Cudennec Y., Lecerf A. Transformarea $\text{Cu}(\text{OH})_2$ în CuO, revăzută. *Științe ale stării solide*. 2003; 5 (11-12):1471–1474. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.009.
51. Gund, Girish S.; Dubal, Deepak P.; Dhawale, Dattatray S.; Shinde, Sujata S.; Lokhande, Chandrakant D. (2013). Porous CuO nanosheet clusters prepared by a surfactant assisted hydrothermal method for high performance supercapacitors. doi:10.1039/C3RA43254H
52. Ahsan Habib, Nasrin Jewena2, A K M Shahabuddin1, Sujan Kumar Das1. Hydrothermal synthesis of CuO nanoparticles and a study on property variation with sythesis temperatur. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.009.
53. https://www.researchgate.net/figure/Working-principle-of-magnetron-sputtering-deposition-process_fig4_281080946
54. P.J Kelly; R.D Arnell (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Thin Solid Films* 356(3), 159–172. doi:10.1016/S0042-207X(99)00189-X
55. Cullity B D. and Stock S R. Biological Mineralization. In: Zipkin I, editor. New York Wiley; 2001. p. p 227.
56. M.F. Al-Kuhaili, *Vacuum* 82 (2008) 623.
57. H. Yoon, J.Y. Hong, J. Jang, Charge-transport behavior in shape-controlled poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanomaterials: intrinsic and extrinsic factors, *Small* 3 (2007) 1774.
58. Min Fang; Haiping He; Bin Lu; Weiguang Zhang; Binghui Zhao; Zhizhen Ye; Jingyun Huang (2011). Optical properties of p-type CuAlO₂ thin film grown by rf magnetron sputtering. , *Thin Solid Films* 509(20), 8330–8333. doi:10.1016/j.tsf.2011.03.116
59. A.N. Banerjee, S. Kundoo, K.K. Chattopadhyay, Synthesis and characterization of p-type transparent conducting CuAlO₂ thin film by DC sputtering, *Thin Solid Films* 440 (2003) 5–10.
60. M. Bender, E. Gagaoudakis, Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing, *Thin Solid Films* 418 (2002) 45–50.