



**Universitatea Tehnică a Moldovei**

**Cercetarea efectului dimensiunii  
microparticulelor asupra proprietăților  
senzoriale ale oxizilor de Cu și Fe**

**Masterand:**

**Cioban Dmitri**

**Conducător:**

**Prof.univ.,dr.hab. Trofim Viorel**

**Chișinău - 2020**

Ministerul Educației, Culturii și Cercetării al Republicii Moldova  
Universitatea Tehnică a Moldovei  
Programul de masterat „Microelectronică și Nanotehnologii”

Admis la susținere  
Șef department MIB:  
prof.univ.dr. Șontea Victor

„ 25 ” 12 2020



**Cercetarea efectului dimensiunii microparticulelor  
asupra proprietăților senzoriale ale oxizilor  
de Cu și Fe.**

Teză de master

Masterand:  (Cioban Dmitri)

Conducător:  (Trofim Viorel)

Chișinău – 2020

## REZUMAT

pentru o lucrare de master cu tema „Cercetarea efectului de măsurare microparticulelor asupra proprietăților senzoriale ale oxizilor de Cu și Fe”,

Disertația include o introducere, trei capitole, concluzii, o bibliografie de 74 de titluri, 61 de pagini de text principale, inclusiv 34 de figuri și 3 tabele.

**Cuvinte cheie:** senzori de gaz, semiconductori de oxid de metal, oxid de cupru, oxid de fier.

**Domeniul cercetării științifice** îl reprezintă aspectele teoretice și practice ale sintezei nanostructurilor bazate pe oxid de cupru și fier pentru aplicații senzoriale și dezvoltarea de senzori ieftini.

**Scopul lucrării** este de a studia efectul diametrului microparticulelor de fier și cupru asupra proprietăților senzorialor pe baza acestora, în funcție de temperatura de funcționare pentru detectarea gazelor nocive / explozive și a compușilor organici volatili, cum ar fi hidrogenul și acetona.

**Metodologia de cercetare** se bazează pe sinteza prin oxidare termică și studiul proprietăților structurale, morfologice, vibraționale, chimice și senzoriale ale nanostructurilor nedopate de fier și oxid de cupru cu diametre diferite de microstructuri.

**Noutatea și originalitatea științifică** a rezultatelor obținute constau în sinteza nanostructurilor de fier și oxid de cupru cu metode relativ economice și eficiente, cum ar fi oxidarea termică a cuprului metalic și a microparticulelor de fier cu diametre diferite în aer la temperaturi diferite și pentru durate diferite. Nanostructurile sintetizate au fost integrate în structurile senzorilor în același proces de sinteză, ceea ce reprezintă un avantaj uriaș pentru tehnologia dezvoltării senzorilor de gaz.

**Semnificația teoretică** a lucrării este studierea efectului diametrului structurilor de oxizi metalici asupra proprietăților senzoriale ale senzorilor de gaz.

**Valoarea aplicată a lucrării** constă în dezvoltarea structurilor de senzori bazate pe nanostructuri de cupru și oxid de fier, pentru detectarea eficientă și rapidă a gazelor nocive / explozive și a compușilor organici volatili, cum ar fi hidrogenul și acetona.

## РЕЗЮМЕ

на магистерскую работу с темой “Cercetarea efectului dimensiunii microparticulelor asupra proprietăților senzoriale ale oxizilor de Cu și Fe”,

Диссертация включает введение, три главы, выводы, библиографию из 74 наименований, 61 основных текстовых страниц, в том числе 34 рисунков и 3 таблицы.

**Ключевые слова:** газовые датчики, металлооксидные полупроводники, оксид меди, оксид железа.

**Область научных исследований** - теоретические и практические аспекты синтеза наноструктур на основе оксида меди и железа для сенсорных применений и разработки дешевых датчиков.

**Целью работы** является исследование влияния диаметра микрочастиц железа и меди на сенсорные свойства датчиков на их основе в зависимости от рабочей температуры для обнаружения вредных/взрывоопасных газов и летучих органических соединений как водородный газ и ацетон.

**Методология научного исследования** основана на синтезе методом термического окисления и исследовании структурных, морфологических, колебательных, химических и сенсорных свойств нелегированных наноструктур оксида железа и меди с разным диаметром микроструктур.

**Новизна и научная оригинальность** полученных результатов заключается в синтезе наноструктур оксида железа и меди относительно экономическим и эффективным методам, таким как термическое окисление металлических микрочастиц меди и железа с разным диаметром на воздухе при разных температурах и при разной длительности. Синтезированные наноструктуры были интегрированы в сенсорные структуры в том же процессе синтеза что является огромным преимуществом для технологии разработки газовых датчиков.

**Теоретическая значимость работы** заключается в изучение влияния диаметра металлооксидных структур на сенсорные свойства газовых сенсоров.

**Прикладная ценность работы** заключается в разработке сенсорных структур на основе наноструктур оксида меди и железа, для эффективного и быстрого обнаружения вредных / взрывоопасных газов и летучих органических соединений как водородный газ и ацетон.

## SUMMARY

for a master's work with the theme “ Investigation of the effect of microparticle diameter on the gas sensing properties of Cu and Fe oxides”,

The dissertation includes an introduction, three chapters, conclusions, a bibliography of 74 titles, 61 main text pages, including 34 figures and 3 tables.

**Key words:** gas sensors, metal oxide semiconductors, copper oxide, iron oxide.

**The field of scientific research** is the theoretical and practical aspects of the synthesis of nanostructures based on copper oxide and iron for sensory applications and the development of cheap sensors.

**The aim of the work** is to study the effect of the diameter of iron and copper microparticles on the sensor properties of sensors based on them, depending on the operating temperature for the detection of harmful / explosive gases and volatile organic compounds like hydrogen gas and acetone.

**The research methodology** is based on the synthesis by thermal oxidation and the study of the structural, morphological, vibrational, chemical and sensory properties of undoped iron and copper oxide nanostructures with different diameters of microstructures.

**The novelty and scientific originality** of the obtained results lies in the synthesis of iron and copper oxide nanostructures with relatively economic and effective methods, such as thermal oxidation of metallic copper and iron microparticles with different diameters in air at different temperatures and for different durations. The synthesized nanostructures were integrated into the sensor structures in the same synthesis process, which is a huge advantage for gas sensor development technology.

**The theoretical significance** of the work is to study the effect of the diameter of metal oxide structures on the sensory properties of gas sensors.

**The applied value of the work** lies in the development of sensor structures based on nanostructures of copper and iron oxide, for the efficient and rapid detection of harmful / explosive gases and volatile organic compounds like hydrogen gas and acetone.

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>РЕЗЮМЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>7</b>
<b>1. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ .....</b>	<b>8</b>
<b>1.1. Наноструктуры из оксида меди .....</b>	<b>9</b>
<b>1.2. Наноструктуры из оксида железа .....</b>	<b>19</b>
<b>1.3. Гетероструктуры полупроводниковых металлооксидов.....</b>	<b>22</b>
<b>1.4. Цель и задачи дипломной работы.....</b>	<b>33</b>
<b>2. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР МЕДИ И ЖЕЛЕЗА.....</b>	<b>34</b>
<b>2.1. Синтез нанопроволок оксида меди методом термического     окисления.....</b>	<b>34</b>
<b>2.2. Синтез нанопроволок оксида железа методом термического     окисления.....</b>	<b>37</b>
<b>2.3. Механизм роста нанопроволок полупроводниковых металлооксидов     при термическом окислении.....</b>	<b>41</b>
<b>3. ГАЗОЧУСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДАТЧИКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МЕДИ И ЖЕЛЕЗА.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1. Газочувствительные свойства оксида меди .....</b>	<b>51</b>
<b>3.2. Газочувствительные свойства оксида железа .....</b>	<b>58</b>
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>65</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>66</b>

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия микроэлектроника развивалась в основном в направлении создания все более мощных средств обработки информации. При этом внимание, уделявшееся средствам получения первичной информации об окружающем мире, было явно недостаточным. Особенно это относится к микроэлектронным устройствам, предназначенным для сбора информации о химическом составе воздуха и жидкостей, окружающих нас [1, 2].

Существует, целый ряд «химических» опасностей, с которыми мы можем столкнуться каждый день. Среди них утечки горючих и токсичных газов, пожары, разливы жидкостей и т. д. В последнее время к этим неизбежным опасностям прибавились, к сожалению, возможные последствия действий террористов. Поэтому интерес к производству датчиков для обнаружения таких опасностей, то есть к химическим сенсорам, продолжает усиливаться [2, 3].

В настоящее время полупроводниковые металлооксидные газовые сенсоры широко используются для анализа газов. Принцип их действия основан на изменении проводимости полупроводникового газочувствительного слоя при химической сорбции на поверхности полупроводника газов - доноров (различные горючие газы, включая метан, пропан, пары бензина, СО, аммиака, сероводорода и др.) или акцепторов (озона, оксидов азота, хлора, фтора) [2, 4].

Несмотря на многолетнюю историю исследований и попыток выпуска сенсоров на базе структур оксидных полупроводников, проблема их надежного внедрения не может считаться решенной. В основе проблемы лежат: чувствительность, стабильность и селективность, которые достаточно трудно реализуются одновременно и в большинстве случаев оптимизируются чисто эмпирически, вследствие весьма большой сложности, как процессов образования структур, так и физики их взаимодействия с газами [5-8]. В настоящее время нет единой точки зрения на процессы, определяющие механизмы электропроводности и газовой чувствительности поликристаллических металооксидных полупроводников [8]. Значительные трудности связаны с получением воспроизводимых и достаточно стабильных тонких пленок металлооксидов. Полупроводниковые датчики реагируют на присутствие в атмосфере большого числа различных газов, и установить сорт воздействующего газа весьма сложно [3, 9-11].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. In: Sens Actuators B. 2011, vol. 153, nr. 2, pp. 347-353.
2. Васильев, Алексей Андреевич, Физико-химические принципы конструирования газовых сенсоров на основе оксидов металлов и структур металл /твердый электролит/ полупроводник <https://www.dissercat.com/content/fiziko-khimicheskie-printsipy-konstruirovaniya-gazovykh-sensorov-na-osnove-oksidov-metallov> (посетил в 06.11.2019) .
3. LUPAN, O., CHOW, L., SHISHIYANU, S., MONAICO, E., SHISHIYANU, T., ŞONTEA, V., ROLDAN CUENYA, B., NAITABDI, A., PARK, S., SCHULTE, A., Nanostructured zinc oxide films synthesized by successive chemical solution deposition for gas sensor applications. In: Mater Res Bull. 2009, vol. 44, nr. 1, pp. 63-69.
4. LUPAN, O., POSTICA, V., GRÖTTRUP, J., MISHRA, A.K., DE LEEUW, N.H., CARREIRA, J.F.C., RODRIGUES, J., BEN SEDRINE, N., CORREIA, M.R., MONTEIRO, T., CRETU, V., TIGINYANU, I., SMAZNA, D., MISHRA, Y.K., ADELUNG, R., Hybridization of Zinc Oxide Tetrapods for Selective Gas Sensing Applications. In: ACS Appl Mater Interfaces. 2017, vol. 9, nr. 4, pp. 4084-4099.
5. JO, Y.D., HUI, K.N., HUI, K.S., CHO, Y.R., KIM, K.H., Microstructural, optical, and electrical properties of Ni–Al co-doped ZnO films prepared by DC magnetron sputtering. In: Mater Res Bull. 2014, vol. 51, nr. pp. 345-350.
6. JOSHI, R.K., KRUIS, F.E., DMITRIEVA, O., Gas Sensing Behavior of SnO<sub>1.8</sub>:Ag Films Composed of Size-Selected Nanoparticles. In: J Nanopart Res. 2006, vol. 8, nr. 6, pp. 797-808.
7. KATOCH, A., ABIDEEN, Z.U., KIM, H.W., KIM, S.S., Grain-Size-Tuned Highly H<sub>2</sub>-Selective Chemiresistive Sensors Based on ZnO–SnO<sub>2</sub> Composite Nanofibers. In: ACS Appl Mater Interfaces. 2016, vol. 8, nr. 4, pp. 2486-2494.
8. Сарач, Ольга Борисовна, Создание газовых сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова, <http://fizmathim.com/sozdanie-gazovyh-sensorov-na-osnove-tonkih-plenok-dioksida-olova>. (посетил в 10.11.2019) .



9. LUPAN, O., CRETU, V., POSTICA, V., POLONSKYI, O., ABABII, N., SCHÜTT, F., KAIDAS, V., FAUPEL, F., ADELUNG, R., Non-planar nanoscale p-p heterojunctions formation in  $Zn_xCu_{1-x}O_y$  nanocrystals by mixed phases for enhanced sensors. In: *Sens Actuators, B*. 2016, vol. 230, nr. pp. 832-843.
10. POSTICA, V., VAHL, A., STROBEL, J., SANTOS-CARBALLAL, D., LUPAN, O., CADI-ESSADEK, A., DE LEEUW, N.H., SCHÜTT, F., POLONSKYI, O., STRUNSKUS, T., BAUM, M., KIENLE, L., ADELUNG, R., FAUPEL, F., Tuning doping and surface functionalization of columnar oxide films for volatile organic compound sensing: experiments and theory. In: *J Mater Chem A*. 2018, vol. 6, nr. pp. 23669-23682.
11. SHISHIYANU, S.T., SHISHIYANU, T.S., LUPAN, O.I., Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as  $NO_2$  gas sensor. In: *Sens Actuators, B*. 2005, vol. 107, nr. 1, pp. 379-386.
12. SANTHAVEESUK, T., WONGRATANAPHISAN, D., CHOOPUN, S., Enhancement of sensor response by  $TiO_2$  mixing and Au coating on ZnO tetrapod sensor. In: *Sens Actuators B*. 2010, vol. 147, nr. 2, pp. 502-507.
13. SYSOEV, V.V., SCHNEIDER, T., GOSCHNICK, J., KISELEV, I., HABICHT, W., HAHN, H., STRELCOV, E., KOLMAKOV, A., Percolating  $SnO_2$  nanowire network as a stable gas sensor: Direct comparison of long-term performance versus  $SnO_2$  nanoparticle films. In: *Sens Actuators, B*. 2009, vol. 139, nr. 2, pp. 699-703.
14. TANG, W., WANG, J., YAO, P., LI, X., Hollow hierarchical  $SnO_2$ -ZnO composite nanofibers with heterostructure based on electrospinning method for detecting methanol. In: *Sens Actuators B*. 2014, vol. 192, nr. pp. 543-549.
15. THI, T.V., RAI, A.K., GIM, J., KIM, J., Potassium-doped copper oxide nanoparticles synthesized by a solvothermal method as an anode material for high-performance lithium ion secondary battery. In: *Appl Surf Sci*. 2014, vol. 305, nr. pp. 617-625.
16. THIWAWONG, T., ONLAOR, K., TUNHOO, B., A humidity sensor based on silver nanoparticles thin film prepared by electrostatic spray deposition process. In: *Adv Mater Sci Eng*. 2013, vol. 2013.
17. XING, X., XIAO, X., WANG, L., WANG, Y., Highly sensitive formaldehyde gas sensor based on hierarchically porous Ag-loaded ZnO heterojunction nanocomposites. In: *Sens Actuators, B*. 2017, vol. 247, nr. pp. 797-806.

18. YAMAZOE, N., New approaches for improving semiconductor gas sensors. In: Sens Actuators, B. 1991, vol. 5, nr. 1, pp. 7-19.
19. XIANG, Q., MENG, G., ZHANG, Y., XU, J., XU, P., PAN, Q., YU, W., Ag nanoparticle embedded-ZnO nanorods synthesized via a photochemical method and its gas-sensing properties. In: Sens Actuators, B. 2010, vol. 143, nr. 2, pp. 635-640.
20. ZHU, Z., KAO, C.-T., WU, R.-J., A highly sensitive ethanol sensor based on Ag@TiO<sub>2</sub> nanoparticles at room temperature. In: Appl Surf Sci. 2014, vol. 320, nr. pp. 348-355.
21. WANG, Y., ZHANG, B., LIU, J., YANG, Q., CUI, X., GAO, Y., CHUAI, X., LIU, F., SUN, P., LIANG, X., SUN, Y., LU, G., Au-loaded mesoporous WO<sub>3</sub>: Preparation and n-butanol sensing performances. In: Sens Actuators B. 2016, vol. 236, nr. pp. 67-76.
22. WATERHOUSE, G.I.N., BOWMAKER, G.A., METSON, J.B., The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study. In: Phys Chem Chem Phys. 2001, vol. 3, nr. 17, pp. 3838-3845.
23. WONGRAT, E., PIMPANG, P., CHOOPUN, S., Comparative study of ethanol sensor based on gold nanoparticles: ZnO nanostructure and gold: ZnO nanostructure. In: Appl Surf Sci. 2009, vol. 256, nr. 4, pp. 968-971.
24. XIA, W., MEI, C., ZENG, X., FAN, G., LU, J., MENG, X., SHEN, X., Nanoplate-Built ZnO Hollow Microspheres Decorated with Gold Nanoparticles and Their Enhanced Photocatalytic and Gas-Sensing Properties. In: ACS Appl Mater Interfaces. 2015, vol. 7, nr. 22, pp. 11824-11832.
25. SUEMATSU, K., SASAKI, M., MA, N., YUASA, M., SHIMANOE, K., Antimony-Doped Tin Dioxide Gas Sensors Exhibiting High Stability in the Sensitivity to Humidity Changes. In: ACS Sens. 2016, vol. 1, nr. 7, pp. 913-920.
26. WANG, X.-J., WANG, W., LIU, Y.-L., Enhanced acetone sensing performance of Au nanoparticles functionalized flower-like ZnO. In: Sens Actuators B. 2012, vol. 168, nr. pp. 39-45.
27. Гаськов А.М., ПОЛУПРОВОДНИКИ: от квантовых точек до газовых сенсоров. [HTTPS://DOCPLAYER.RU/69311377-POLUPROVODNIKI-OT-KVANTOVYH-TOCHEK-DO-GAZOVYH-SENSOROV.HTML](https://docplayer.ru/69311377-POLUPROVODNIKI-OT-KVANTOVYH-TOCHEK-DO-GAZOVYH-SENSOROV.HTML). (посетил в 02.12.2019) .

28. ОБВИНЦЕВА, Л.А., Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде. In: Рос хим ж(Ж Рос хим об-ва им ДИ Менделеева)—2008—ЛII. 2008, vol. nr. 2, pp. 113-121.
29. POSTICA, V., GRÖTTRUP, J., ADELUNG, R., LUPAN, O., MISHRA, A.K., DE LEEUW, N.H., ABABII, N., CARREIRA, J.F.C., RODRIGUES, J., SEDRINE, N.B., CORREIA, M.R., MONTEIRO, T., SONTEA, V., MISHRA, Y.K., Multifunctional materials: A case study of the effects of metal doping on ZnO tetrapods with bismuth and tin oxides. In: Adv Funct Mater. 2017, vol. 27, nr. 6, pp. 1604676.
30. АВЧИННИКОВА, Е.А., ВОРОБЬЕВА, С.А., Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем. In. 2013, vol. nr. pp.
31. LUPAN, O., CRETU, V., POSTICA, V., ABABII, N., POLONSKYI, O., KAIDAS, V., SCHÜTT, F., MISHRA, Y.K., MONAICO, E., TIGINYANU, I., SONTEA, V., STRUNSKUS, T., FAUPEL, F., ADELUNG, R., Enhanced ethanol vapour sensing performances of copper oxide nanocrystals with mixed phases. In: Sensors and Actuators B: Chemical. 2016, vol. 224, nr. pp. 434-448.
32. CRETU, V., POSTICA, V., MISHRA, A.K., HOPPE, M., TIGINYANU, I., MISHRA, Y.K., CHOW, L., DE LEEUW, N.H., ADELUNG, R., LUPAN, O., Synthesis, characterization and DFT studies of zinc-doped copper oxide nanocrystals for gas sensing applications. In: Journal of Materials Chemistry A. 2016, vol. 4, nr. 17, pp. 6527-6539.
33. LUPAN, O., CRETU, V., POSTICA, V., POLONSKYI, O., ABABII, N., SCHÜTT, F., KAIDAS, V., FAUPEL, F., ADELUNG, R., Non-planar nanoscale p-p heterojunctions formation in  $Zn_xCu_{1-x}O_y$  nanocrystals by mixed phases for enhanced sensors. In: Sensors and Actuators B: Chemical. 2016, vol. 230, nr. pp. 832-843.
34. LUPAN, O., POSTICA, V., ABABII, N., HOPPE, M., CRETU, V., TIGINYANU, I., SONTEA, V., PAUPOURTE, T., VIANA, B., ADELUNG, R., Influence of CuO nanostructures morphology on hydrogen gas sensing performances. In: Microelectronic Engineering. 2016, vol. 164, nr. pp. 63-70.
35. LUPAN, O., POSTICA, V., CRETU, V., WOLFF, N., DUPPEL, V., KIENLE, L., ADELUNG, R., Single and networked CuO nanowires for highly sensitive p-type semiconductor gas sensor applications. In: physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters. 2016, vol. 10, nr. 3, pp. 260-266.

36. LUPAN, O., POSTICA, V., WOLFF, N., POLONSKYI, O., DUPPEL, V., KAIKAS, V., LAZARI, E., ABABII, N., FAUPEL, F., KIENLE, L., ADELUNG, R., Localized Synthesis of Iron Oxide Nanowires and Fabrication of High Performance Nanosensors Based on a Single Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire. In: *Small*. 2017, vol. 13, nr. 16, pp. 1602868.
37. PARK, B.K., JEONG, S., KIM, D., MOON, J., LIM, S., KIM, J.S., Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007, vol. 311, nr. 2, pp. 417-424.
38. HASHEMIPOUR, H., ZADEH, M.E., POURAKBARI, R., RAHIMI, P., Investigation on synthesis and size control of copper nanoparticle via electrochemical and chemical reduction method. In: *International Journal of Physical Sciences*. 2011, vol. 6, nr. 18, pp. 4331-4336.
39. YU, W., XIE, H., CHEN, L., LI, Y., ZHANG, C., Synthesis and characterization of monodispersed copper colloids in polar solvents. In: *Nanoscale research letters*. 2009, vol. 4, nr. 5, pp. 465.
40. ZHANG, Q., ZHANG, K., XU, D., YANG, G., HUANG, H., NIE, F., LIU, C., YANG, S., CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. In: *Progress in Materials Science*. 2014, vol. 60, nr. pp. 208-337.
41. ZHUANG, Z., PENG, Q., LI, Y., Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase. In: *Chemical Society Reviews*. 2011, vol. 40, nr. 11, pp. 5492-5513.
42. HUANG, H., YU, Q., YE, Y., WANG, P., ZHANG, L., GAO, M., PENG, X., YE, Z., Thin copper oxide nanowires/carbon nanotubes interpenetrating networks for lithium ion batteries. In: *CrystEngComm*. 2012, vol. 14, nr. 21, pp. 7294-7300.
43. DEY, K.K., KUMAR, A., SHANKER, R., DHAWAN, A., WAN, M., YADAV, R.R., SRIVASTAVA, A.K., Growth morphologies, phase formation, optical & biological responses of nanostructures of CuO and their application as cooling fluid in high energy density devices. In: *RSC Advances*. 2012, vol. 2, nr. 4, pp. 1387-1403.
44. POIZOT, P., HUNG, C.-J., NIKIFOROV, M.P., BOHANNAN, E.W., SWITZER, J.A., An electrochemical method for CuO thin film deposition from aqueous solution. In: *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2003, vol. 6, nr. 2, pp. C21-C25.
45. MEYER, B., POLITY, A., REPPIN, D., BECKER, M., HERING, P., KLAR, P., SANDER, T., REINDL, C., BENZ, J., EICKHOFF, M., Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. In: *physica status solidi (b)*. 2012, vol. 249, nr. 8, pp. 1487-1509.

46. HSIEH, J.H., KUO, P.W., PENG, K.C., LIU, S.J., HSUEH, J.D., CHANG, S.C., Opto-electronic properties of sputter-deposited Cu<sub>2</sub>O films treated with rapid thermal annealing. In: *Thin Solid Films*. 2008, vol. 516, nr. 16, pp. 5449-5453.
47. TEJA, A.S., KOH, P.-Y., Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2009, vol. 55, nr. 1, pp. 22-45.
48. CORNELL, R.M., SCHWERTMANN, U., *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*: John Wiley & Sons; 2003.
49. AKL, A.A., Microstructure and electrical properties of iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis. In: *Applied Surface Science*. 2004, vol. 221, nr. 1, pp. 319-329.
50. MILLER, D.R., AKBAR, S.A., MORRIS, P.A., Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014, vol. 204, nr. pp. 250-272.
51. ZENG, W., LIU, T., WANG, Z., Sensitivity improvement of TiO<sub>2</sub>-doped SnO<sub>2</sub> to volatile organic compounds. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2010, vol. 43, nr. 2, pp. 633-638.
52. KOSC, I., HOTOVY, I., REHACEK, V., GRIESSELER, R., PREDANOCY, M., WILKE, M., SPIESS, L., Sputtered TiO<sub>2</sub> thin films with NiO additives for hydrogen detection. In: *Applied Surface Science*. 2013, vol. 269, nr. pp. 110-115.
53. KANG, Y., WANG, L., WANG, Y., ZHANG, H., WANG, Y., HONG, D., QV, Y., WANG, S., Construction and enhanced gas sensing performances of CuO-modified  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid hollow spheres. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013, vol. 177, nr. pp. 570-576.
54. PARK, S., KHEEL, H., SUN, G.-J., KO, T., LEE, W.I., LEE, C., Acetone gas sensing properties of a multiple-networked Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-functionalized CuO nanorod sensor. In: *Journal of Nanomaterials*. 2015, vol. 16, nr. 1, pp. 398.
55. MISHRA, Y.K., MODI, G., CRETU, V., POSTICA, V., LUPAN, O., REIMER, T., PAULOWICZ, I., HRKAC, V., BENECKE, W., KIENLE, L., ADELUNG, R., Direct Growth of Freestanding ZnO Tetrapod Networks for Multifunctional Applications in Photocatalysis, UV Photodetection, and Gas Sensing. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015, vol. 7, nr. 26, pp. 14303-14316.

56. KUMAR, A., SRIVASTAVA, A.K., TIWARI, P., NANDEDKAR, R.V., The effect of growth parameters on the aspect ratio and number density of CuO nanorods. In: *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004, vol. 16, nr. 47, pp. 8531-8543.
57. KAUR, M., MUTHE, K.P., DESPANDE, S.K., CHOUDHURY, S., SINGH, J.B., VERMA, N., GUPTA, S.K., YAKHMI, J.V., Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper. In: *Journal of Crystal Growth*. 2006, vol. 289, nr. 2, pp. 670-675.
58. SHAO, P., DENG, S., CHEN, J., XU, N., Large-scale fabrication of ordered arrays of microcontainers and the restraint effect on growth of CuO nanowires. In: *Nanoscale Research Letters*. 2011, vol. 6, nr. 1, pp. 86.
59. GONÇALVES, A.M.B., CAMPOS, L.C., FERLAUTO, A.S., LACERDA, R.G., On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation. In: *Journal of Applied Physics*. 2009, vol. 106, nr. 3, pp. 034303.
60. ZHONG, M.L., ZENG, D.C., LIU, Z.W., YU, H.Y., ZHONG, X.C., QIU, W.Q., Synthesis, growth mechanism and gas-sensing properties of large-scale CuO nanowires. In: *Acta Materialia*. 2010, vol. 58, nr. 18, pp. 5926-5932.
61. LI, X., ZHANG, J., YUAN, Y., LIAO, L., PAN, C., Effect of electric field on CuO nanoneedle growth during thermal oxidation and its growth mechanism. In: *Journal of Applied Physics*. 2010, vol. 108, nr. 2, pp. 024308.
62. YUAN, L., WANG, Y., MEMA, R., ZHOU, G., Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire formation during the thermal oxidation of metals. In: *Acta Materialia*. 2011, vol. 59, nr. 6, pp. 2491-2500.
63. ZHU, Y., MIMURA, K., ISSHIKI, M., Influence of oxide grain morphology on formation of the CuO scale during oxidation of copper at 600–1000°C. In: *Corrosion Science*. 2005, vol. 47, nr. 2, pp. 537-544.
64. JIA, W., GUO, M., ZHENG, Z., YU, T., WANG, Y., RODRIGUEZ, E.G., LEI, Y., Vertically Aligned CuO Nanowires Based Electrode for Amperometric Detection of Hydrogen Peroxide. In: *Electroanalysis*. 2008, vol. 20, nr. 19, pp. 2153-2157.
65. ZENG, H.C., Synthetic architecture of interior space for inorganic nanostructures. In: *Journal of Materials Chemistry*. 2006, vol. 16, nr. 7, pp. 649-662.

66. WANG, R.-C., LI, C.-H., Improved Morphologies and Enhanced Field Emissions of CuO Nanoneedle Arrays by Heating ZnO Coated Copper Foils. In: Crystal Growth & Design. 2009, vol. 9, nr. 5, pp. 2229-2234.
67. YUAN, L., WANG, Y., CAI, R., JIANG, Q., WANG, J., LI, B., SHARMA, A., ZHOU, G., The origin of hematite nanowire growth during the thermal oxidation of iron. In: Materials Science and Engineering: B. 2012, vol. 177, nr. 3, pp. 327-336.
68. CHEN, L., LIAO, B., WU, J., YU, J., XUE, W., ZHANG, X., HE, G., Influence of ion implantation on growth mechanism of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires/nanoblades. In: Materials Chemistry and Physics. 2019, vol. 231, nr. pp. 196-202.
69. ГАМАН, В.И., Физика полупроводниковых газовых сенсоров. In. 2012, vol. nr. pp. ИССИ
70. BOCHENKOV, V., SERGEEV, G., Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures. In: Metal oxide nanostructures and their applications. 2010, vol. 3, pp. 31-52.
71. ЗВЯГИН, А.А., ВАСИЛЬЕВ, А.А., ШАПОШНИК, А.В., КОРЧАГИНА, С.Н., ШАПОШНИК, Д.А., НАЗАРЕНКО, И.Н., Сорбционные процессы при определении ацетона химическими газовыми сенсорами. In: Сорбционные и хроматографические процессы. 2009, vol. 9, nr. 6, pp. 819-823.
72. Измерение концентрации водорода в газовых потоках [http://www.artvik.ru/pdf/press/h2scan\\_hydrogen\\_analyzers.pdf](http://www.artvik.ru/pdf/press/h2scan_hydrogen_analyzers.pdf). (посетил в 08.11.2019) .
73. ŠIROKÝ, K., JIREŠOVÁ, J., HUDEC, L., Iron oxide thin film gas sensor. In: Thin Solid Films. 1994, vol. 245, nr. 1, pp. 211-214.
74. TANG, L., LI, Y., XU, K., HOU, X., LV, Y., Sensitive and selective acetone sensor based on its cataluminescence from nano-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. In: Sensors and Actuators B: Chemical. 2008, vol. 132, nr. 1, pp. 243-249.