



Nâng cao độ hồi đáp của cảm biến acetone sử dụng cấu trúc phân nhánh CuO/ZnO dưới sự chiếu bức xạ UV
Response Improvement of acetone sensors using CuO/ZnO hierarchical structure under UV radiation

Nguyễn Minh Vương*, Hoàng Nhật Hiếu, Nguyễn Văn Nghĩa, Nguyễn Ngọc Khoa Trường

Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định, Việt Nam

*Email: nguyenminhvuong@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 05/4/2020

Accepted: 30/6/2020

Keywords: acetone sensor, hierarchical structure, CuO/ZnO, UV irradiation

ABSTRACT

The improvement in the response property of acetone sensors has been investigated using sensing layers of CuO/ZnO hierarchical nanostructure under UV irradiation. ZnO hierarchical structure was fabricated by hydrothermal sprouting of ZnO nanorods around ZnO nanofibers, which is fabricated by electrospinning method followed by thermal oxidation. CuO particles were decorated on the ZnO surface by optical deposition method. The acetone sensing properties of pure ZnO and CuO/ZnO sensors have been studied. The results showed that CuO/ZnO sensors had a higher response to acetone vapor than pure ZnO sensors at most of the operating temperatures. The highest response of 3929% towards 1,863% acetone vapor at operating temperature of 240°C was observed by CuO(2)/ZnO structure under UV irradiation. The mechanism of acetone sensing of CuO/ZnO materials are also discussed in detail. The morphology and structural properties of the materials were investigated based on SEM, TEM, EDS and XRD.

Giới thiệu chung

Các cảm biến khí dạng trở hóa dựa trên vật liệu bán dẫn ôxít kim loại đã và đang ngày càng thu hút nhiều nhà nghiên cứu quan tâm do những đặc tính hấp dẫn của nó như có độ nhạy cao tới nhiều loại khí khác nhau, tính ổn định lý hóa tốt và giá thành thấp [1-5]. Chúng được ứng dụng một cách rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như giám sát môi trường và nguy cơ cháy nổ, điều khiển các quá trình công nghiệp và phân tích hơi thở trong chẩn đoán bệnh. Gần đây, các cấu trúc nano phân nhánh là những cấu trúc đầy hứa hẹn cho cảm biến khí do diện tích bề mặt cao và phù hợp với một cấu hình ít kết tụ. Cảm biến dựa trên cấu trúc phân

nhánh cho thấy sự tăng cả độ nhạy khí, thời gian hồi đáp và phục hồi nhanh. Điều này có thể được giải thích bởi sự khuếch tán khí nhanh hướng về toàn bộ bề mặt cảm biến thông qua cấu trúc không gian mở [6]. Hiện nay, nhiều nỗ lực nghiên cứu cũng đã tập trung vào cấu trúc nano phân nhánh để cải thiện hiệu suất cảm biến khí. Các cảm biến dựa trên cấu trúc nano phân nhánh có độ nhạy cao, thời gian hồi đáp và thời gian phục hồi nhanh hơn so với các cấu trúc khác [6-8].

Trong số các vật liệu ôxít kim loại đã được nghiên cứu, bán dẫn ZnO loại n đã được nghiên cứu một cách rộng rãi do nó có nhiều tính chất thuận lợi như không

độc hại, độ linh động điện tử cao, bền hóa học và giá thành thấp [1,2]. Hiệu suất của cảm biến dựa trên cấu trúc nano ZnO có thể được cải thiện đáng kể bằng cách lai hóa với các vật liệu khác (như graphene, ống nano carbon, Au, SnO₂, CuO) [9-12]. Các cảm biến dựa trên cấu trúc nhiều thành phần đã cho thấy độ nhạy cao hơn so với vật liệu ZnO tinh khiết. Điều này là do sự kết hợp của nhiều đặc điểm khác nhau như sự thay đổi độ dẫn điện, cải thiện tính xúc tác bề mặt, số vị trí phản ứng bề mặt tăng và độ xốp cao. Ngoài ra, sự hình thành thế tiếp xúc tại bề mặt chung giữa các vật liệu thành phần cũng góp phần vào việc cải thiện hiệu suất nhạy khí. Thế tiếp xúc nhạy cao với môi trường khí xung quanh, do đó điện trở tại lớp tiếp xúc bị ảnh hưởng rất nhiều bởi các ion hấp phụ bề mặt [13].

Tuy nhiên, cảm biến khí dựa trên các vật liệu ôxit kim loại thường làm việc ở nhiệt độ tương đối cao (trong khoảng từ 200 đến 400°C). Việc sử dụng chiếu bức xạ cực tím (UV) như là nguồn năng lượng thay vì năng lượng nhiệt trong đó cho phép các cảm biến làm việc ở nhiệt độ phòng với hiệu suất được nâng cao khi thăm dò các khí [14,15]. Sử dụng chiếu bức xạ UV trong suốt quá trình đo nhạy khí tạo điều kiện thuận lợi trong việc tích hợp cảm biến khí trong các mạch tích hợp và đảm bảo an toàn trong quá trình thăm dò khí dễ cháy. Trong bài báo này, chúng tôi tiếp tục khai thác sâu hơn vai trò của việc chiếu bức xạ UV trong việc nâng cao hiệu suất cảm biến ZnO đối với hơi acetone. Ngoài ra, sự kết hợp giữa chiếu bức xạ UV và quá trình biến tính bề mặt vật liệu nhạy bởi các hạt nano xúc tác CuO được kỳ vọng sẽ tiếp tục cải thiện hiệu suất và giảm nhiệt độ làm việc của các cảm biến.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất được sử dụng trong công trình này bao gồm Poly(vinylpyrrolidone) (PVP) (wt 360000), Zinc acetate dihydrate (ZnAc) (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 99.99%), Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂·6H₂O, 98%), N,N-dimethylformamide (DMF), Ethyl alcohol (C₂H₅OH), Hexamethylenetetramine (HMTA) (C₂H₁₂N₄, 99%) và Copper(II) nitrate hydrate (Cu(NO₃)₂·xH₂O, 99.99%). Các hóa chất này được sử dụng trực tiếp mà không cần thanh lọc thêm.

Các đế thủy tinh và đế cảm biến Al₂O₃ (5×5×0,25mm³) tích hợp điện cực Au dạng răng lược được rửa sạch bằng cách rung siêu âm trong môi trường nước cất và ethanol trong thời gian 5 phút ở mỗi bước và sau đó để khô tự nhiên trước khi sử dụng. Sợi nano ZnAc-PVP được chế tạo bằng phương pháp phun tĩnh điện từ dung dịch DMF (3 ml), ethanol (2 ml), ZnAc (1,0 M; 1,09 g) và PVP (0,7 g). Trong quá trình phun tĩnh điện, dung

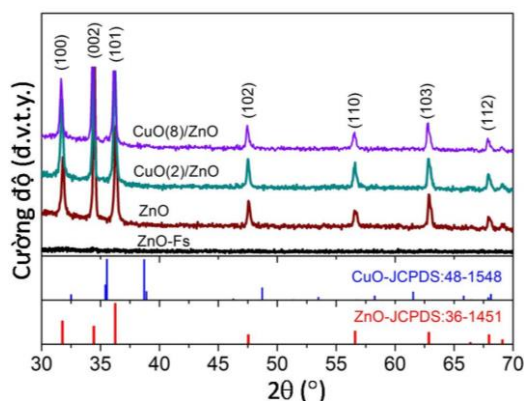
dịch này được bơm vào xilanh với kim phun bằng thép không gỉ (đường kính 0,2 mm). Đế thủy tinh hoặc/và đế cảm biến đặt trên giá đỡ kim loại được gia nhiệt ở nhiệt độ ~90°C, đặt cách đầu kim phun 12 cm. Một nguồn điện áp cao với hiệu điện thế 15 kV kết nối giữa kim phun và giá đỡ. Dung dịch được bơm liên tục bằng một máy bơm xilanh với tốc độ bơm 0,01 ml/giờ. Các sợi nano composite ZnAc/PVP thu được trên đế sau thời gian phun tĩnh điện 10 phút. Các mẫu được oxy hóa ở nhiệt độ 500°C trong 2 giờ với tốc độ tăng nhiệt 1°C/phút để đốt cháy PVP và hình thành nên sợi nano ZnO. Tiếp theo, cấu trúc phân nhánh ZnO được chế tạo bằng cách mọc thủy nhiệt các thanh ZnO xung quanh sợi nano ZnO. Quá trình thủy nhiệt được thực hiện tại nhiệt độ 90°C trong thời gian 4 giờ sử dụng hỗn hợp Zn(NO₃)₂ (80 mM) và HTMA (80 mM) với nước cất được sử dụng làm dung môi. Các ion Cu²⁺ được lắng đọng trên bề mặt cấu trúc phân nhánh bằng phương pháp lắng đọng quang sử dụng dung dịch muối Cu(NO₃)₂·2,5H₂O (0,5M) trong dung môi ethanol ở nhiệt độ phòng dưới sự chiếu bức xạ UV (365nm; 0,127mW/cm²). Các mẫu thu được trong được sấy khô tự nhiên và oxy hóa nhiệt tại 350°C trong thời gian 30 phút với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút để hình thành các hạt nano CuO trên bề mặt ZnO. Hàm lượng CuO trên bề mặt ZnO được điều khiển bằng cách thay đổi thời gian chiếu xạ UV. Tên mẫu có cấu trúc phân nhánh ZnO biến tính CuO được ký hiệu là CuO(x)/ZnO với x là thời gian chiếu xạ UV.

Mẫu sau khi chế tạo được phân tích cấu trúc tinh thể bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) (D8 Advance, Bruker) với nguồn bức xạ CuK α . Hình thái bề mặt và thành phần nguyên tố trong mẫu được phân tích bằng phép đo hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) (JSM-7600F, Jeol), hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS). Tính chất nhạy hơi acetone được nghiên cứu sử dụng buồng đo tự chế tạo kết nối với hệ Keithley (2601B) để ghi nhận sự thay đổi tính chất điện trở của cảm biến trong suốt quá trình đo.

Kết quả và thảo luận

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của sợi ZnO (ZnO-Fs), cấu trúc phân nhánh ZnO (ZnO) và cấu trúc ZnO phân nhánh biến tính bề mặt bởi các hạt nano CuO (CuO/ZnO) trên đế thủy tinh với thời gian chiếu xạ UV cho quá trình lắng đọng CuO lần lượt là 2 và 8 phút. Tất cả chúng đều có các vạch nhiễu xạ tương ứng với các mặt phẳng (100), (002), (101), (102), (110), (103) và (112) thể hiện một cấu trúc lục giác ZnO với các thông số mạng của a = 3,249 Å và c = 5,206 Å [theo thể

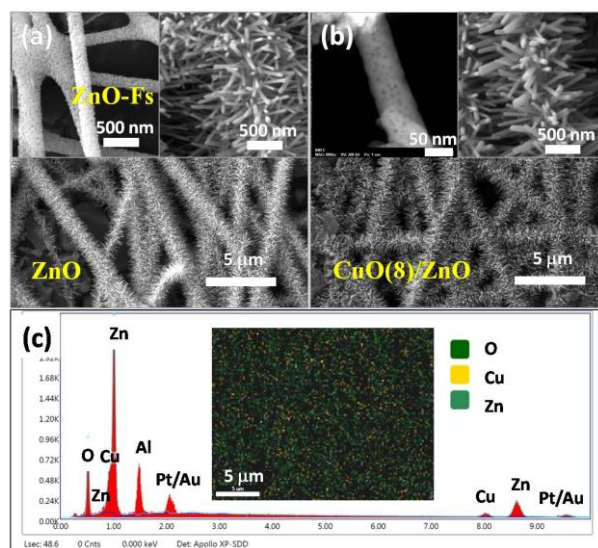
chuẩn JCPDF 36-1451] và độ kết tinh cao ngoại trừ mẫu ZnO-Fs thông qua việc các đỉnh nhiễu xạ không được xác định vì số lượng thưa thớt các sợi nano ZnO trên đế. Kết quả cho thấy rằng đỉnh nhiễu xạ trong các cấu trúc phân nhánh tập trung ở góc tán xạ $2\theta = 34,5^\circ$ tương ứng với mặt phẳng nhiễu xạ (002) của cấu trúc lục giác ZnO có cường độ mạnh và chiếm ưu thế so với các đỉnh khác. Điều này cho thấy quá trình mọc thủy nhiệt của ZnO được định hướng cao theo hướng <001> trên sợi ZnO-Fs. Ở cả hai mẫu CuO(2)/ZnO và CuO(8)/ZnO không nhận dạng được các đỉnh nhiễu xạ của CuO. Điều này có thể là do lượng rất nhỏ của CuO dính trên bề mặt ZnO nên không làm xuất hiện nhiễu xạ tia X.



Hình 1: Giải đồ XRD của mẫu ZnO-Fs, ZnO tinh khiết, CuO(2)/ZnO và CuO(8)/ZnO. Các thẻ chuẩn của ZnO và CuO cũng được đưa ra để so sánh

Hình 2a (hình chèn bên trái) cho thấy hình ảnh SEM của sợi nano ZnO-Fs. Các sợi nano ZnO-Fs có đường kính trung bình từ 60 - 200 nm được hình thành sau quá trình oxy hóa nhiệt tại 500°C của sợi ZnAc/PVP-Fs. Quá trình oxy hóa nhiệt này đã làm kết tinh vật liệu ZnO cũng như đốt cháy hoàn toàn PVP. Các sợi ZnO-Fs phân bố một cách ngẫu nhiên và đồng đều với khoảng không gian giữa các sợi là khá lớn. Các sợi ZnO-Fs được hình thành từ sự liên kết của rất nhiều hạt nano ZnO với kích thước của các hạt khoảng từ 20 đến 40 nm. Cấu trúc phân nhánh ZnO thu được sau khi thủy nhiệt sợi ZnO-Fs (Hình 2a). Các thanh nano ZnO mọc đối xứng xung quanh sợi ZnO-Fs với độ dài trung bình khoảng 500 nm. Cấu trúc phân nhánh ZnO tạo thành các không gian mở, tạo điều kiện thuận lợi cho việc hấp phụ oxy và khuếch tán khí vào sâu bên trong toàn bộ lớp vật liệu, dẫn đến tăng phản ứng bề mặt. Các thanh ZnO có bề mặt tương đối nhẵn như Hình 2a (Hình chèn bên phải). Hình 2b hiển thị ảnh SEM của cấu trúc phân nhánh CuO(8)/ZnO. Kết quả cho thấy cấu trúc phân nhánh vẫn không thay đổi trong suốt quá trình lắng đọng hạt CuO. Hình ảnh SEM ở độ phóng đại cao và TEM (Hình 2b-chèn) cho

ta thấy hình ảnh các hạt nano CuO hình thành xung quanh các thanh ZnO.

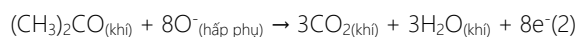
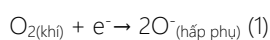


Hình 2: Ảnh SEM của cấu trúc phân nhánh ZnO tinh khiết (a) và CuO(8)/ZnO (b). Hình chèn bên trong bên phải là ảnh SEM của các mẫu ở độ phóng đại cao. Hình chèn trong (a) bên trái là ảnh SEM độ phóng đại cao của cấu trúc sợi ZnO-Fs. Hình chèn trong (b) bên trái là ảnh TEM của cấu trúc thanh nano CuO(8)/ZnO. Giải đồ EDS của mẫu CuO(8)/ZnO (c). Hình chèn trong (c) mô tả sự phân bố của các nguyên tố Zn, O và Cu trong cấu trúc CuO(8)/ZnO

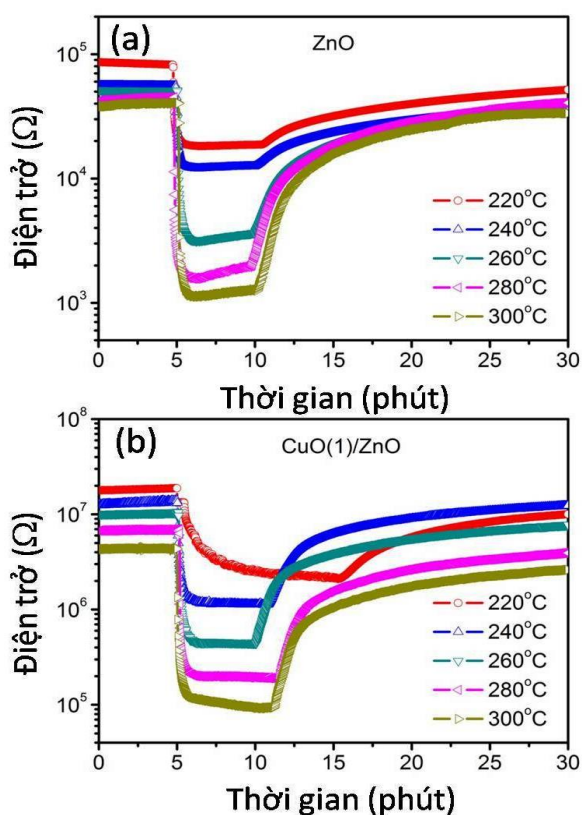
Hình 2c hiển thị kết quả đo phổ EDS của mẫu CuO(8)/ZnO. Kết quả cho thấy ngoài nguyên tố Pt được phún xạ trên bề mặt mẫu trước khi tiến hành phép đo, nguyên tố Au có nguồn gốc từ điện cực và nguyên tố Al từ đế Al_2O_3 , chỉ có 3 nguyên tố Zn, O và Cu trong vùng được phân tích, ngoài ra không thấy xuất hiện bất kỳ các nguyên tố nào khác. Kết quả đo phổ EDS của các mẫu đã khẳng định vật liệu mà chúng tôi chế tạo được có độ tinh khiết cao. Sự phân bố các nguyên tố Zn, O và Cu của cấu trúc CuO(8)/ZnO cũng được xác định như Hình 2c (chèn). Các nguyên tố Zn, O và Cu phân bố một cách đồng đều trong không gian mẫu. Kết quả nghiên cứu chứng tỏ quá trình chế tạo thành công cấu trúc phân nhánh ZnO và CuO/ZnO.

Tính chất hồi đáp và phục hồi của cảm biến trong điều kiện tối (không chiếu bức xạ điện từ vào lớp nhạy) dựa trên cấu trúc nano phân nhánh ZnO và CuO(1)/ZnO khi tiếp xúc với hơi acetone tại nồng độ 1,863% pha loãng trong không khí khô được khảo sát ở nhiệt độ làm việc khác nhau là 220, 240, 260, 280 và 300°C như trong Hình 3. Độ hồi đáp của cảm biến được định nghĩa bởi tỉ số của điện trở R_i (điện trở của cảm biến trong không khí khô) và R_g (điện trở của cảm biến

trong môi trường có hơi acetone). Kết quả tính toán cho thấy độ hồi đáp lần lượt có giá trị là 423%, 457%, 1519%, 2727% và 3557% đối với cảm biến ZnO tinh khiết và là 628%, 1214%, 2278%, 3648% và 4710% đối với cảm biến CuO(1)/ZnO tương ứng tại các nhiệt độ làm việc 220, 240, 260, 280 và 300°C. Độ hồi đáp của các cảm biến tăng dần khi nhiệt độ làm việc của cảm biến tăng. Tuy nhiên, do điều kiện giới hạn của của hệ đo chúng tôi không khảo sát tính chất nhạy khí của các cảm biến ở nhiệt độ cao hơn 300°C. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng độ hồi đáp của mẫu CuO(1)/ZnO cao hơn nhiều đối với mẫu ZnO tinh khiết, điều này được quy cho là do hiệu ứng xúc tác CuO làm tăng cao hơn phản ứng giữa acetone với ion oxy hấp phụ trên bề mặt ZnO theo phương trình phản ứng:

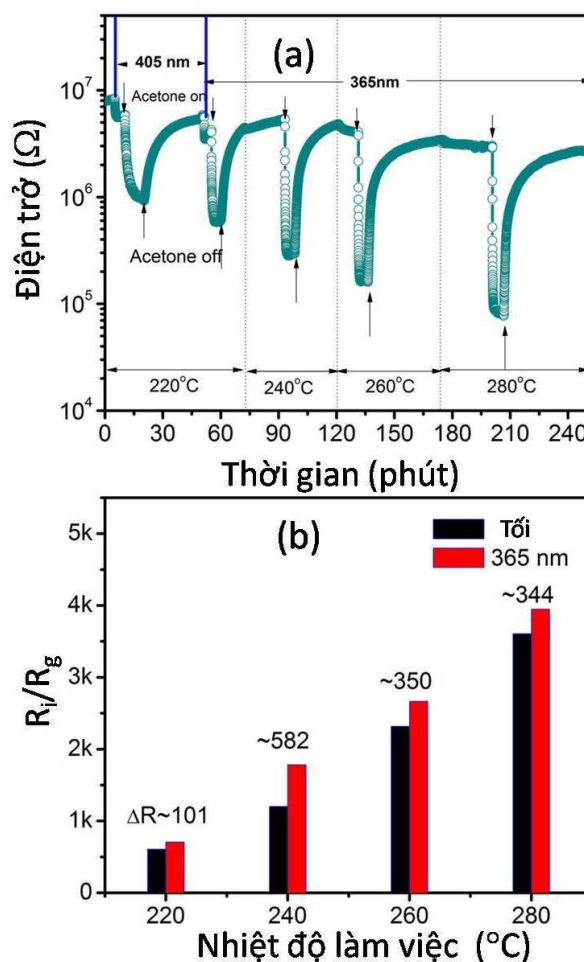


Bên cạnh đó, hiệu suất nhạy hơi acetone tăng lên đối với cảm biến CuO/ZnO cũng có thể là do hiệu ứng xúc tác của các hạt nano CuO làm tăng tốc độ phân hủy acetone sang một dạng khác. Do đó phản ứng trên bề mặt vật liệu sẽ thay đổi. Tuy nhiên điều này cần được nghiên cứu xa hơn nữa để xác định bằng chứng cụ thể.



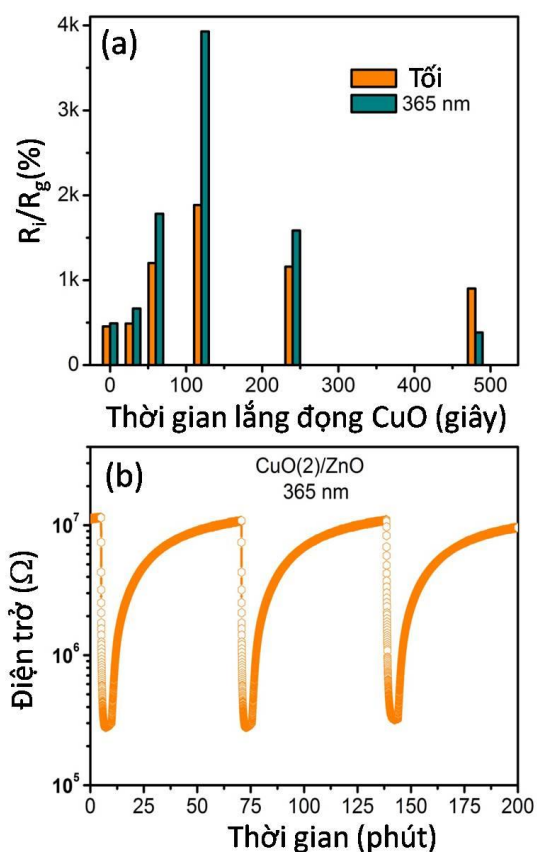
Hình 3: Tính chất hồi đáp kiểu điện trở của cảm biến ZnO tinh khiết (a) và CuO(1)/ZnO (b) đối với 1,863% hơi acetone tại các nhiệt độ khác nhau

Để nghiên cứu ảnh hưởng của việc chiếu bức xạ điện từ lên tính chất nhạy hơi của cảm biến CuO/ZnO, chúng tôi đã đo độ nhạy hơi acetone của cảm biến CuO(1)/ZnO trong trường hợp chiếu liên tục bức xạ điện từ lên lớp nhạy trong suốt quá trình đo. Chúng tôi sử dụng hai nguồn bức xạ để khảo sát bao gồm bức xạ xanh tím 405 nm và bức xạ cực tím UV-365 nm. Hình 4a là kết quả khảo sát tính chất hồi đáp kiểu điện trở đối với hơi acetone tại nồng độ 1,863% của cảm biến CuO(1)/ZnO dưới sự chiếu ánh sáng xanh tím 405 nm và bức xạ UV-365 nm tại các nhiệt độ làm việc khác nhau. Kết quả cho thấy, dưới sự chiếu bức xạ xanh tím 405 nm độ hồi đáp của cảm biến hầu như không thay đổi so với khi đo trong tối ở cùng nhiệt độ 220°C. Tuy nhiên, khi chiếu bức xạ UV-365 nm độ hồi đáp của cảm biến tăng đáng kể. Kết quả tính toán độ hồi đáp cảm biến được so sánh như trên Hình 4b.



Hình 4: Tính chất hồi đáp kiểu điện trở (a) và kết quả so sánh độ hồi đáp (b) của cảm biến CuO(1)/ZnO đối với hơi acetone với nồng độ 1,863% dưới sự chiếu bức xạ xanh tím và bức xạ UV-365 nm tại các nhiệt độ làm việc khác nhau. ΔR là độ chênh lệch của độ hồi đáp.

Việc chiếu bức xạ điện từ UV-365 nm có năng lượng lớn hơn bề rộng dải cấm của CuO và ZnO nhằm cấp năng lượng cần thiết cho electron liên kết trở thành electron dẫn đồng thời tạo ra các lỗ trống và tham gia vào quá trình dẫn điện. Sự tăng nồng độ hạt dẫn trong lớp nhạy sẽ gây nên giảm điện trở của cảm biến. Electron dẫn cũng sẽ giúp tăng lượng ion oxy hấp phụ trên bề mặt của lớp nhạy khí (theo phương trình (1)) do đó làm tăng tốc độ phản ứng của phương trình (2) [90]. Bên cạnh đó bức xạ UV-365 nm còn có thể trực tiếp làm tăng tốc độ phản ứng của phương trình (2) dẫn đến sự tăng độ nhạy của cảm biến CuO(1)/ZnO. Kết quả thực nghiệm cho thấy ở nhiệt độ làm việc 240°C của cảm biến thì độ chênh lệch độ hồi đáp của cảm biến khi không chiếu xạ và chiếu xạ bằng chùm UV-365 nm là lớn nhất (Hình 4b) nên chúng tôi chọn nhiệt độ này như nhiệt độ tối ưu để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng hạt CuO trên bề mặt ZnO đến tính chất hồi đáp hơi acetone của cảm biến CuO/ZnO.



Hình 5. (a) So sánh độ hồi đáp của cảm biến cấu trúc phân nhánh ZnO biến tính CuO với thời gian lắng đọng CuO khác nhau đối với 1,863% hơi acetone tại nhiệt độ 240 °C trong điều kiện tối và chiếu UV-365 nm. Độ lặp lại của cảm biến CuO(2)/ZnO đối với 1,863% hơi acetone tại nhiệt độ 240°C trong điều kiện chiếu UV-365 nm

Hình 5a là kết quả so sánh độ hồi đáp của cảm biến CuO/ZnO theo thời gian lắng đọng CuO (0, 1, 2, 4 và 8 phút) đến tính chất nhạy hơi acetone tại nhiệt độ 240°C trong điều kiện tối và chiếu bức xạ UV-365 nm. Kết quả nhận thấy mẫu cảm biến CuO(2)/ZnO có độ hồi đáp lớn nhất cả trong điều kiện tối và chiếu xạ UV-365 nm, cũng như độ chênh lệch độ hồi đáp. Do đó lớp nhạy dựa trên cấu trúc CuO(2)/ZnO như là lớp nhạy cho hiệu suất tối ưu trong các mẫu đã chế tạo. Độ lặp lại của cảm biến đã được kiểm tra với mẫu CuO(2)/ZnO ở nhiệt độ tối ưu 240°C đối với hơi acetone có nồng độ 1,863% trong điều kiện chiếu bức xạ UV-365 nm với 3 vòng lặp được đo như hiển thị trên Hình 5b. Kết quả cho thấy cảm biến có độ lặp lại tốt với khả năng hồi đáp của cảm biến tương đối ổn định sau 3 vòng đo liên tục.

Kết luận

Cấu trúc nano ZnO phân nhánh biến tính bề mặt bởi hàm lượng khác nhau của các hạt nano CuO đã được chế tạo thành công. Tính chất hình thái bề mặt và cấu trúc tinh thể của vật liệu được khảo sát qua các phép đo SEM, XRD và EDS. Tính chất nhạy hơi acetone của các cảm biến đã nghiên cứu một cách có hệ thống. Kết quả nghiên cứu cho thấy cảm biến dựa trên cấu trúc ZnO phân nhánh biến tính bề mặt bởi các hạt nano CuO có độ hồi đáp về phía hơi acetone cao hơn nhiều so với cảm biến ZnO tinh khiết cả trong điều kiện tối và chiếu bức xạ UV-365 nm. Cảm biến CuO(2)/ZnO có độ hồi đáp cao nhất với độ lặp lại tốt. Kết quả nghiên cứu cho thấy một tiềm năng ứng dụng của hệ vật liệu CuO/ZnO có cấu trúc phân nhánh trong các hệ cảm biến acetone.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.77.

Tài liệu tham khảo

1. F.M. Li, G. Hsieh, S. Dalal, M.C. Newton, J.E. Stott, P. Hiralal, A. Nathan, P.A. Warburton, H.E. Unalan, P. Beecher, A.J. Flewitt, I. Robinson, G. Amaratunga, W.I. Milne, IEEE Transactions on Electron Devices 55 (2008) 3001. <http://doi.org/10.1109/ted.2008.2005180>
2. E. Çetinörgü, S. Goldsmith, Journal of Physics D: Applied Physics 40 (2007) 5220.
3. N.H. Al-Hardan, M.J. Abdullah, A.A. Aziz, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 4428. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.006>

4. N. Hongstith, E. Wongrat, T. Kerdcharoen, S. Choopun, *Sensors and Actuators B: Chemical* 144 (2010) 67. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.037>
5. S. Krutovertsev, M. Chuprin, O. Ivanova, A. Pisyakov, A. Shevchenko, V. Konovalov, V. Kalinovsky, *Procedia Engineering* 5 (2010) 244. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.09.093>
6. J.-H. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical* 140 (2009) 319. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.026>
7. M.R. Alenezi, S.J. Henley, N.G. Emerson, S.R.P. Silva, *Nanoscale* 6 (2014) 235. <http://doi.org/10.1039/c3nr04519f>
8. X. Pan, X. Zhao, J. Chen, A. Bermak, Z. Fan, *Sensors and Actuators B: Chemical* 206 (2015) 764. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.089>
9. R.K. Joshi, Q. Hu, F. Alvi, N. Joshi, A. Kumar, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 16199. <http://doi.org/10.1021/jp906458b>
10. W.J. Moon, J.H. Yu, G.M. Choi, *Sensors and Actuators B: Chemical* 87 (2002) 464. [http://doi.org/10.1016/S0925-4005\(02\)00299-X](http://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00299-X)
11. S.-J. Kim, C.W. Na, I.-S. Hwang, J.-H. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical* 168 (2012) 83. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.045>
12. X. Liu, J. Sun, X. Zhang, *Sensors and Actuators B: Chemical* 211 (2015) 220. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.083>
13. N. Yamazoe, K. Shimano, *Sensors and Actuators B: Chemical* 187 (2013) 162. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.048>
14. N.M. Vuong, N.D. Chinh, T.T. Hien, N.D. Quang, D. Kim, H. Kim, S.-G. Yoon, D. Kim, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 16 (2016) 10346. <http://doi.org/10.1166/jnn.2016.13157>
15. I. Karaduman, D.E. Yildiz, M.M. Sincar, S. Acar, *Materials Science in Semiconductor Processing* 28 (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.04.011>