Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики низьких температур

«Допущено до захисту»
В.о. зав. кафедри фізики низьких температур: доктор фіз.-мат. наук професор В.О. Шкловський _____
«__» грудня 2024 р.

Оцінка «_____»
Голова ЕК: член-кореспондент НАН України, доктор фіз.-мат. наук Сорокін О.В.
«__» грудня 2024 р.

Глазунов Дмитро Романович

Резистивна хімікочутливість оксидів міді

Кваліфікаційна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Магістр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія», освітньо-професійна програма «фізика».
Науковий керівник
старший науковий співробітник кафедри експерементальної фізики, доцент кафедри фізики низьких температур
С. І. Петрушенко
Рецензент:
провідний науковий співробітник кафедри КМРБФТ
С.І. Богатиренко

Харків – 2024

Анотація

Глазунов Д.Р. Резистивна хімікочутливість оксидів міді – Рукопис

Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня “Магістр” за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». – Харків: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2024 – 40 стор., 13 рис., 29 джерел.

Робота присвячена дослідженню сенсорних властивостей бінарних нанокомпозитних оксидних сенсорів. Встановлено, що нанокомпозитні плівки CuO/Cu_2O, що складаються із фазових ділянок розміром 10–20 нм, мають резистивну чутливість до пар аміаку. Показано, що роль розмірного фактора зростає із зменшенням напруги живлення датчика. Завдяки цьому при прикладанні до зразку додатку напруги 100 мВ вдалося досягти чутливості, при якій експонування найбільш дисперсного зразка в парах аміаку концентрацією 15 ppmV викликає двократне зростання струму, що протікає крізь зразок.

Ключові слова: тонкі плівки, шари оксидів, нанокристали, оксиди міді, нанокомпозити

Abstract

Glazunov D.R. Resistive chemical activity of environmental oxides – Manuscript

Thesis for obtaining the educational and qualification level "Master" in specialty 104 - "physics and astronomy". – Kharkiv: Kharkiv National University named after V. N. Karazina, 2024. – 40 pages, 13 fig., 29 sources.

The work is devoted to the study of the sensory properties of binary nanocomposite oxide sensors. It was established that CuO/Cu2O nanocomposite films, consisting of phase regions with a size of 10–20 nm, have a resistive sensitivity to ammonia vapors. It is shown that the role of the size factor increases with decreasing sensor supply voltage. Thanks to this, when applying a voltage of 100 mV to the sample, it was possible to achieve a sensitivity at which exposure of the most dispersed sample in ammonia vapors with a concentration of 15 ppmV causes a twofold increase in the current flowing through the sample.

Keywords: thin films, oxide layers, nanocrystals, copper oxides, nanocomposites

Зміст

1. Аналітичний огляд джерел 6
1. Матеріали та методи досліджень 9
3. Результати досліджень. Їх аналіз та узагальнення 12
3.1 Мікроструктура свіжо осаджених плівок міді 12
3.2 Функціоналізація плівок міді шляхом атмосферного відпалювання . 14
3.2.1 Морфологічна еволюція плівок під час функціоналізації 16
3.3 Хімічна чутливість оксидних шарів 22
3.4 Механізми хімічної чутливості оксидних шарів 26
Висновки 36
Список використаних джерел 37

Вступ

Актуальність роботи. Летючі органічні сполуки (ЛОС) є одними з великої кількості техногенних забруднювачів, що становлять небезпеку для життєдіяльності. Поширені газові сенсори, чутливі до ЛОС, є складними пристроями, селективність яких часто забезпечується напівпроникними мембранами, а функціонування вимагає розігріву чутливого елемента. У зв'язку з цим інтерес дослідників викликають напівпровідникові газові детектори, які не вимагають фільтрів задля забезпечення селективності та нагріву для своєї роботи. Перспективним об'єктом, який може забезпечити газочутливість за цих умов, є нанокристалічні оксиди металів[1,2,3]. **Метою роботи** є дослідження хімікосенсорних властивостей нанокомпозитних бінарних оксидних сенсорів.

Для досягнення мети, що поставлена при підготовці дипломної роботи магістра, необхідно було виконати наступні завдання:

- Отримати плівки міді з різною мікроструктурою
- Забезпечити їх функціоналізацію
- Визначити мікроструктуру вихідних та функціоналізованих шарів
- Визначити резистивні властивості шарів оксиду міді, що перебувають в атмосфері яка збагачена аміаком

Виконане дослідження має високу ступінь наукової новизни, яка полягає у отримані попередньої інформації про хімікочутливість нанокомпозитів, яка дозволяє сформувати основні гіпотези стосовно особливостей реакції наноструктурованих датчиків на хімічні збудники.

1. Аналітичний огляд джерел

Визначення концентрації тих чи інших газів, які присутні в атмосфері, є важливим завданням сучасних технологій. Визначення газового складу атмосфери є критично необхідним як для забезпечення безпеки робочого чи побутового середовища, так й для розробки діагностичних систем, які можуть забезпечити неінвазивний контроль здоров'я шляхом визначення концентрації газів у повітрі, що видихається людиною чи тваринами.

На сьогодні основним способом реєстрації газових домішок є електрохімічний, який засновано на хімічних процесах, які відбуваються у спеціальній комірці. Зазвичай відповідний датчик являє собою два елементи. Перший з них– електрод, що занурено у відповідний розчин. Електричний опір між цим електродом та зовнішнім контактом змінюється при потраплянні в розчин активного газу. З зовнішнім середовищем така комірка взаємодіє через напівпроникну мембрану, яка пропускає досліджуваний газ та відсіює решту. Другий елемент комірка порівняння. Вона являє собою такий самий елемент, однак ізольована від зовнішнього середовища.

Поряд з електрохімічними сенсорами розвиваються сенсори інших конструкцій. Зокрема перспективним є використання каталізаторів, які при нагріванні забезпечують окислення газу та відповідне виділення теплоти. Каталізатори та нагрівання часто використовуються й в класичних сенсорах, що з одного боку покращує їх ефективність, а з іншого робить конструкцію більш складною та енерговитратою.

Значні перспективи в питанні розвитку сенсорних технологій пов'язані з використанням напівпровідників. Такі структури, завдяки тим чи іншим процесам можуть забезпечити чутливість до газів за іншими механізмами, що дозволяє покращити існуючи прилади. Крім того напівпровідникові шари, що можуть бути створені у вигляді тонких плівок, надають значно більше свободи з виготовлення кінцевих приладів, ніж класичні електрохімічні комірки.

Зважаючи на те, що значна частина летучих органічних сполук є окисниками чи відновниками, можна очікувати, що саме оксидні напівпровідники будуть особливо чутливими до таких газів. Часткове відновлення напівпровідника, чи навпаки сорбція додаткового кисню, обумовлена впливом аналізу має значно позначитись на електронному стані чутливого шару та викликати помітну зміну його електричного опору.

Незважаючи на значні перспективи, оксидні газові сенсори ще не досягають бажаних параметрів. Одним із найпоширеніших підходів у підвищенні сенсорних властивостей оксидних структур є використання нанокомпозитів [4,5]. Очікується, що завдяки розмірним ефектам зниження характерного розміру сенсорного елементу має інтенсифікувати процеси взаємодії оксиду з досліджуваною сполукою та підвищити його чутливість. Так, у роботі [5] показано, що створення нанокомпозиту виду CuO/WS_2 дозволяє у 7 разів підвищити чутливість оксидної структури. Не менш важливим є і використання структурного фактора, який дає можливість створити сенсори, ефективність яких є значно вищою, ніж у відомих аналогів [6]. Однак використання структурного фактора у прикладних застосуваннях вимагає фундаментального розуміння процесів, які відбуваються, коли розмір чутливого компонента стає нанометровим. У таких структурах очікується велика кількість розмірних ефектів, які можуть інтенсифікувати взаємодію, кардинально змінити умови протікання електричного струму або викликати зміну балансу між конкуруючими процесами, які добре досліжені в масивному стані. Особливим випадком розмірних ефектів є внутрішні розмірні ефекти, які полягають у зміні властивостей об’єкту, що обумовлені не зовнішніми, а внутрішніми границями структури. На окрему увагу заслуговують і процеси утворення оксидів, які навіть у масивному стані є предметом активного вивчення [7,8].

Разом з тим на сьогодні в літературі присутні обмежені дані стосовно фундаментальних досліджень впливу структурного фактора на чутливість

тонких напівпровідникових шарів до аналізів. У зв'язку з цим у цій роботі досліджено вплив структурного фактора на хімічну чутливість композитів на які створено основі оксидів міді. Використання розмірного фактора дозволило отримати додаткові дані про механізм хімічної чутливості в нанокомпозитах, розширило розуміння окислення нанокристалів та дозволило сформувати попередні гіпотези стосовно взаємозв’язку між мікроструктурою плівки та її чутливості. Передбачається, що використання структурного фактору, поряд з особливостями бінарної структури нанокомпозиту дозволить досягти рекордних показників чутливості що будуть отримані у новому класі сенсорних систем з простою структурою датчика.

2. Матеріали та методи досліджень

Зразки для досліджень одержували за комбінованою схемою. На першому етапі з використанням вакуумної конденсації було отримано плівки міді двох серій. Плівки першої серії (I) осаджували на підкладки при кімнатній температурі. Зразки другої серії (II) конденсували на підкладки, що підтримуються за температури 300 °C під час осадження. Конденсація плівок міді виконували при тиску залишкових газів 10^{-6}мм рт. ст. Після осадження плівки обох серій вилучали із вакуумної камери і протягом 15 хвилин відпалювали на повітрі при температурі 280 °C.

Напівпровідникову структуру плівок досліджували методом UV-VIS спектроскопії з використанням спектрометра Lamda 35. Були отримані спектри оптичного відбиття та пропускання в діапазоні довжин хвиль 190–1100 нм. При використанні даних оптичного пропускання розрахунок оптичної ширини забороненої зони виконані з використанням рівняння Таука:

$$F_t = (avh)^2, \qquad (1)$$

де a – коефіцієнт поглинання зразка. При використанні оптичного відбиття для визначення ширини забороненої зони використано рівняння Кубелка – Мунка:

$$F_k = (\frac{(1 - R_d)^2}{2R_d} hv)^2, \qquad (2)$$

Де R_d - коефіцієнт дифузного відбиття. В обох випадках, як при використанні відбиття, так і при розрахунку за пропусканням, ширина забороненої зони визначалася як точка перетину лінійної апроксимації графіка Таука або Кубелки-Мунка з віссю енергії.

Для вивчення чутливості зразків використано саморобну камеру об'ємом 1.8 літра (рис. 2.1). Герметична камера дозволяє розміщувати зразок, має електричні вводи та порт для введення досліджуваної речовини. Як джерело

аміаку використаний його 25% водний розчин, що вводиться за допомогою мікродозатора. Реєстрацію опору плівок виконано з використанням LCR вимірювача GW Instek LCR 6002.При використанні сенсорної величини постійного струму, для його реєстрації використаний UT171C. Джерелом напруги у цьому випадку був PicoScope3406D

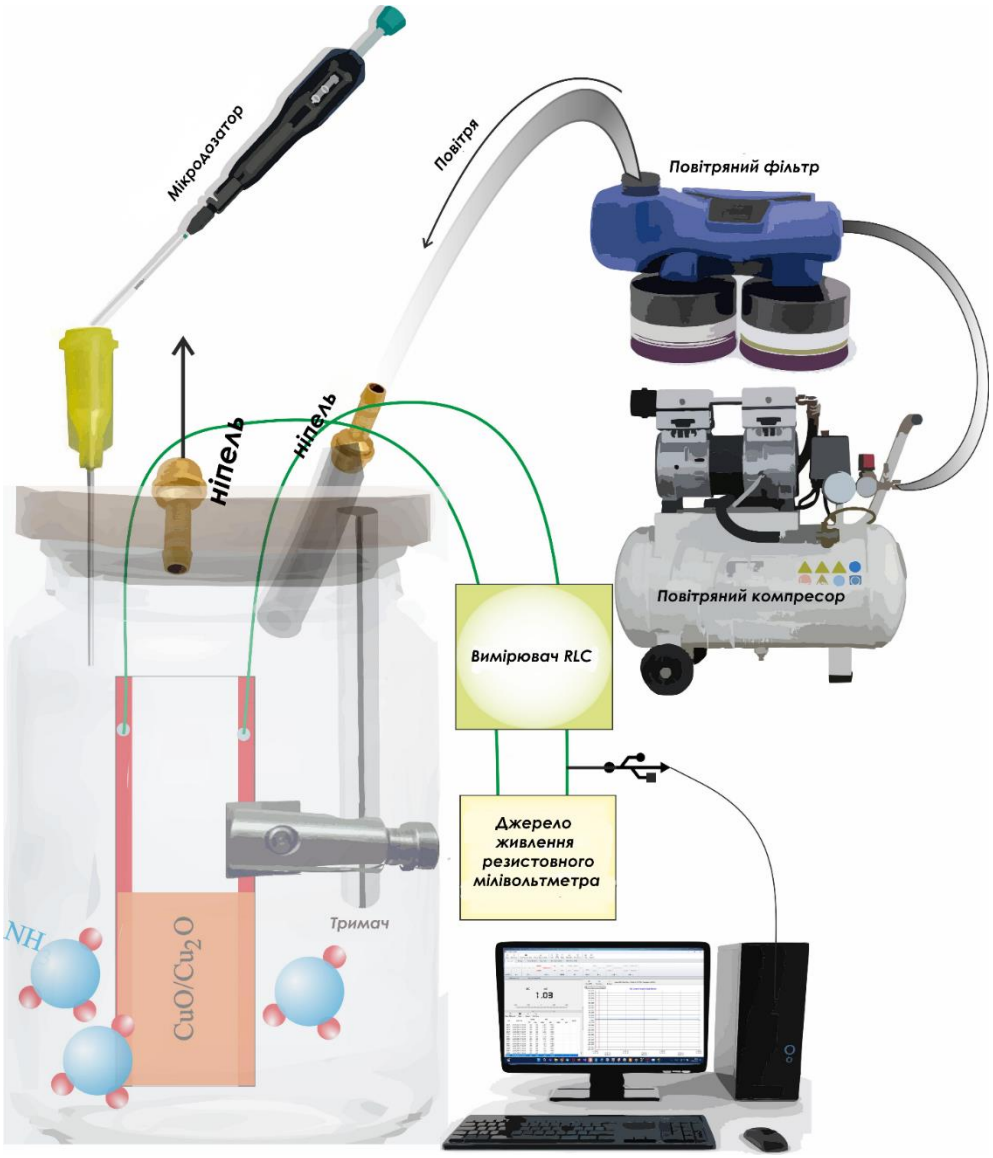

Рисунок 2.1 Схема дослідження газосенсорних властивостей резистивних нанокомпозитних сенсорів аміаку

Мікроструктуру плівок вивчали із використанням Carl Zeiss ULTRA Plus. Для отримання максимальної інформації про поверхневу мікроструктуру при отриманні SEM зображень орієнтувалися на мінімальне значення напруги, яка

використовується для формування електронного променя, що ще дозволяє забезпечити необхідну роздільну здатність. Як правило, зображення отримували при напрузі електронної гармати 2 кВ. Для отримання кількісних даних про розміри зерен визначали їх площі на SEM зображеннях як характерний розмір зерна приймали значення радіуса кола, яке має ту ж саму площу, що й кристаліт, для якого визначають розмір. При побудові гістограм розподілу використано нормування, при якому по вертикальній вісі відкладається відносна площа, яку мають зерна даного розміру на зразку.

3. Результати досліджень. Їх аналіз та узагальнення

3.1 Мікроструктура свіжо осаджених плівок міді

Мікроструктура плівок міді першої та другої серії представлена на (Рис. 3.1). Видно, що при осадженні на підкладку за кімнатної температури плівки є нанокристалічними з найбільш ймовірним розміром зерна 30 нм. Плівки, осаджені на гарячу підкладку, мають значно менш дисперсну структуру. Найімовірніший розмір зерна у цьому разі становить 115 нм. Це дозволяє віднести плівки другої серії до об'єктів, характерний розмір яких знаходиться у мікронному діапазоні, тобто виходить за рамки нанонауки.

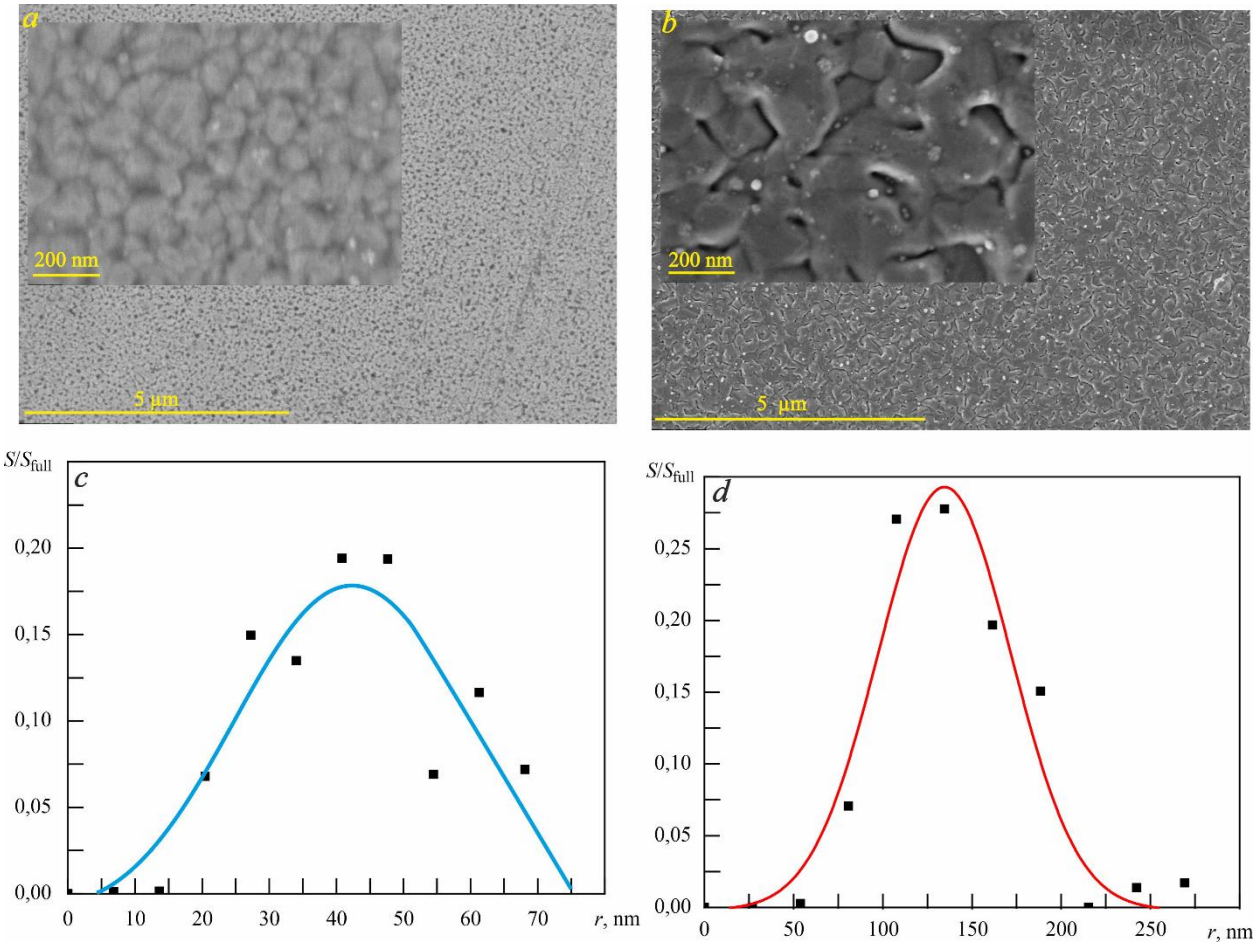

Рисунок 3.1. Два SEM зображення плівок міді, обложених підкладку при температурі 20 (a) та 300 °C (b). Найбільш ймовірний розмір зерна, визначений за гістограмами, становить 30 і 115 нм для плівок обложених на підкладку при температурі 20 (c) і 300 °C (d) відповідно.

Варто зазначити, що відмінності між плівками I і II серій досить значні. Так, у роботі [7] показано, що короткочасне відпалювання плівок міді при температурі 250 °C збільшує розмір зерна з 15 до 50 нм. Невелика кількість великих кристалітів, які з'являються при відпалюванні, не є визначальною. Це значно менше відмінностей, які ми спостерігаємо в справжній роботі (Рис. 3.1). Така сильна зміна мікроструктури плівок, що має місце в нашому випадку (Рис. 3.1), можна пояснити конденсаційно-стимульованою дифузією. Фізична сутність цього явища пов'язана з особливим енергетичним станом атома, який потрапляє на підкладку при осаджені плівки з газового потоку. Атом, потрапляючи на підкладку, у початковий момент має високу енергію, яка забезпечує йому високу рухливість. Якщо описувати осадження плівки в рамках моделі зон живлення [8], то збільшення рухливості природно розглядати як збільшення розміру зони навколо острівця, потрапляння в яку не викликає появи нового острівця, а збільшує розмір вже існуючого. В результаті із зростанням часу, протягом якого атоми зберігають рухливість, збільшується розмір структурних елементів, з яких складаються плівки після осадження.

Висока рухливість зберігається тим довше, чим вища температура підкладки при конденсації. В результаті виявляється, що плівки, осаджені на підкладку за більш високої температури, складаються з зерен більшого розміру. Як бачимо (Рис. 3.1b), такий механізм реалізації структурних змін є досить ефективним. Він забезпечує значно більш суттєве укрупнення мікроструктур плівок порівняно з відпалом вже осадженних плівок. Крім збільшення швидкості рекристалізації, використання конденсаційно-стимульованої дифузії дозволяє подолати обмеження, що накладаються застоєм зерен, який лімітує їх розмір при відпалюванні [7].

Разом з тим, порівнюючи розміри зерен, виміряних за допомогою SEM, і отриманими раніше значеннями, які визначенні з використанням просітлювальної TEM [8], можна бачити, що величини, отримані з

використанням темнопольної мікроскопії, помітно відрізняються від тих, що спостерігаються в цій роботі. Ймовірно, це можна пояснити тим, що метод темнопольної ТЕМ мікроскопії є чутливим до різних дефектів субзеренной структури. Зокрема, дислокації можуть утворювати замкнуті дислокаційні стінки [9], внаслідок чого окреме зерно у методі темнопольної мікроскопії може сприйматися як кілька кристалітів. Також, використана у роботі [8] реалізація методу темнопольної мікроскопії, забезпечує високу чутливість до розорієнтування, дозволяючи контрастувати границі зерен з малокутовими розорієнтуваннями, тобто. суб зерна. У зв'язку з цим можна говорити про те, що в роботі [8] визначали розмір скоріше не кристалічних зерен, а областей когерентного розсіювання, яке прийнято називати crystallite size [9,10]. Він може бути значно меншим за grain size [10], який визначається великокутовими границями зерен [11]. Зазначимо, що такі елементи субструктури часто спостерігаються при субструктурних дослідженнях [12]. Це ускладнює визначення розміру елементів мікроструктури. У той самий час малокутові границі слабко змінюють морфологію плівки. Через це вони невпевнено спостерігаються на SEM зображеннях. Отже, розмір, який визначається за даними SEM мікроскопії (Рис. 3.1), варто співвіднести з grain size, який може багаторазово перевищувати кристалічний розмір [9,11].

Таким чином, на першому етапі роботи були отримані плівки міді із суттєво різною мікроструктурою. На другому етапі ці плівки були піддані атмосферному відпалу, спрямованому на їхню функціоналізацію. Відпал плівок виконували на повітрі при температурі 280°C протягом 15 хвилин.

3.2 Функціоналізація плівок міді шляхом атмосферного відпалювання

Під час відпалу мідна плівка змінює свій зовнішній вигляд. Вона втрачає свій характерний мідний блиск і стає напівпрозорою. Крім зміни коефіцієнта пропускання після окислення плівки дещо змінюється колір зразка. Кількісні

зміни кольору можна характеризувати співвідношенням RGB компонент у світлі, відображеним плівкою. Так, співвідношення RGB компоненту у вихідній мідній плівці становить R: 55%, G: 23%, B 22%. Для плівок обох серій, підданих функціоналізуючому відпалу відповідні величини складають R:48%, G: 24%, B: 28%. Тобто. після відпалу плівки не тільки збільшують прозорість, а й стають більш сірими. Зростання прозорості плівок, разом зі збільшенням опору плівок вказує на їх перехід до напівпровідникової фази. Найбільш очевидним процесом, що може пояснити формування напівпровідника, є окислення міді. Мідь має два відносно стабільні оксиди: CuO і Cu_2O, які можуть утворюватися при атмосферному відпалі. Зручним способом поділу цих оксидів є метод UV-VIS спектроскопії, спрямований на визначення ширини забороненої зони напівпровідників, що утворилися. Дані оптичного відображення та пропускання, представлені на (Рис.3.2) вказують на формування в системі декількох напівпровідникових фаз, з різною шириною забороненої зони.

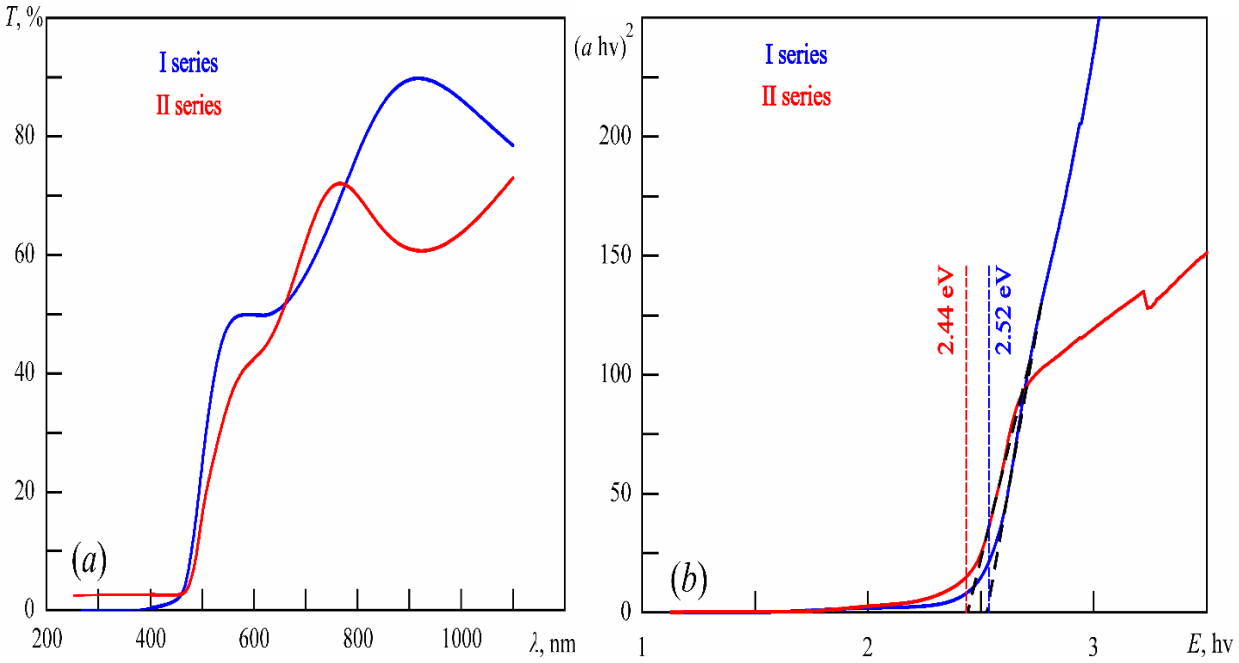

Рисунок 3.2. Графіки оптичного пропускання (a) та функції Таука (b) плівок оксиду міді двох серій

Важливо відзначити, що при температурах, які використовуються для функціоналізації, масивна мідь досить повільно поглинає кисень. Більше того, згідно з [13], збільшення температури мідного монокристалу від 20 до 350°C не збільшує, а навпаки знижує інтенсивність поглинання кисню. Однак, у порівнянні з масивним монокристалом, окислення плівок відбувається набагато активніше. Так [14] показано, що інтенсивне окислення плівок міді товщиною 100–1000 нм починається при температурі 150°C. Концентрація мідної фази знижується з температурою відпалу і при температурі 280°C мідь не виявляється XRD методом. Відповідно до [14] такі плівки є однофазними і складаються з фази Cu_2O. Перші ознаки CuO з'являються при нагріванні зразка до температури 320°C, а подальше відпалювання збільшує концентрацію цього оксиду. За даними UV-VIS спектроскопії, досліджені вроботі зразки є двофазними. Ширина забороненої зони першої фази становить 1.56 еВ, а другої 2.45 еВ. Відповідно до [14] отримані значення можна зіставити з оксидом CuO та Cu_2O. При цьому, як видно із рис. 3.2 частка оксиду CuO не є основною.

3.2.1 Морфологічна еволюція плівок під час функціоналізації

Для кількісної оцінки співвідношення оксидних фаз можна використовувати дані досліджень EDS (Рис. 3.3). Прискорювальна напруга, при якій накопичені спектри, підібрано таким чином, щоб не збуджувати рентегенфлюоресцентне випромінювання підкладки. Для цього прискорювальну напругу знижували доти, доки в спектрі не переставали спостерігатися лінії кремнію, які однозначно належать підкладці. При цьому напруга, що використовується для отримання спектрів, достатня для впевненого збудження характеристичних ліній кремнію. Використовуючи дані EDS спектроскопії і припускаючи, що зразки мають склад $xCuO + yCu_2O$, вважаючи, що x<y, атомарна концентрація CuO була оцінена на рівні 25-30% у плівках обох серій. Є лише непрямі вказівки те що, що концентрація CuO в плівках II серії дещо вище, ніж у зразках серії I. Однак підтвердження цього аспекту потребує додаткових дослідженнях.

Формування оксидної фази супроводжується морфологічними змінами плівок. На (Рис. 3.4) представлені SEM зображення плівок, отримані після функціонування відпалу. Можна бачити, що плівки, конденсовані на підкладку за кімнатної температури, зберегли свою нанокристалічну структуру. Цей результат сам по собі є дещо несподіваним. Взагалі кажучи, очікується, що багатохвилинний відпал при температурі 280 °C повинен забезпечити помітну рекристалізацію зразків. На відсутність рекристалізації звертають увагу й автори [14], які проводили атмосферне відпалювання протягом десятків годин. Очевидно, це є проявом застою зерен , що обмежує рекристалізацію та при вакуумному відпалі. Після такого зернограничного окислення шар, що утворився, з більшою ймовірністю буде проникати вглиб мідного зерна. Поєднання з оксидом сусіднього зерна, від якого він відокремлений межею поділу, є менш імовірним та інтенсивним.

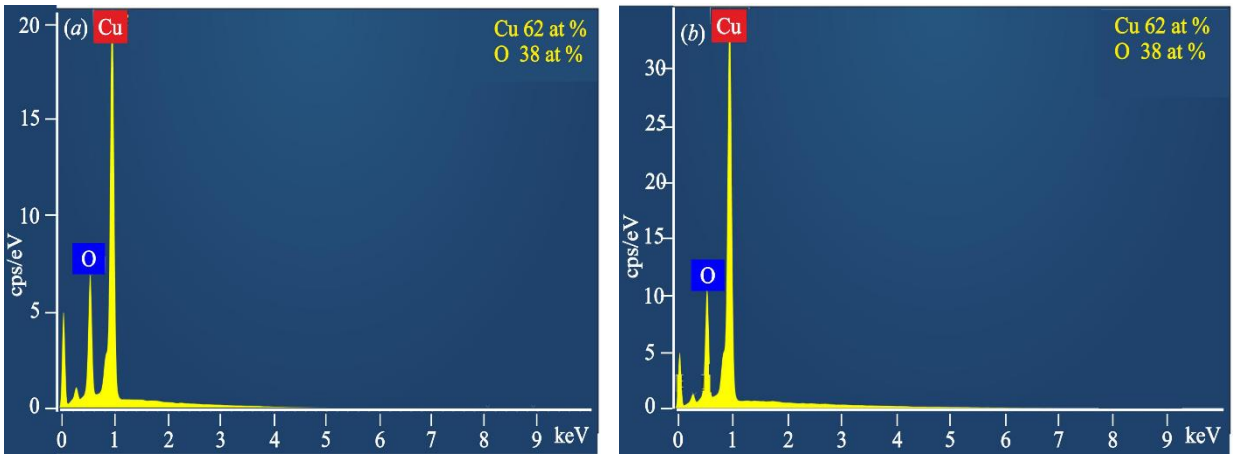

Рисунок 3.3. EDS спектри, отримані в плівках оксиду міді, в яких мідь конденсували на холодну та гарячу підкладки

Більше того, розмір зерен після багатохвилинного атмосферного відпалу не зростає, а суттєво знижується. Для плівок, осаджених на підкладку за кімнатної температури, розмір, визначений за зображеннями, отриманими з використанням SE електронів, знижується більш ніж удвічі порівняно з

вихідними шарами. Ще більше зменшення розміру зерен відбувається у плівках другої серії (Рис.3.4).

На зниження розміру кристалітів при атмосферному відпалі вказують і автори [14], які показали, що при відпалі плівок міді, розмір зерна яких у вихідному стані становить 41 нм, кристаліта знижується до 24 нм при багатогодинному відпалі при температурі 320 °C. Ще більше зниження розміру зерна відбувається зі збільшенням температури відпалу, коли він зростає зміст фази CuO. Так, у плівках, що окислювали при до 350 °C, середній розмір зерна становить лише 16 нм. Пояснити морфологічні зміни, що спостерігаються, можна на основі роботи [13], автори якої досліджували початкові етапи окислення монокристалів.

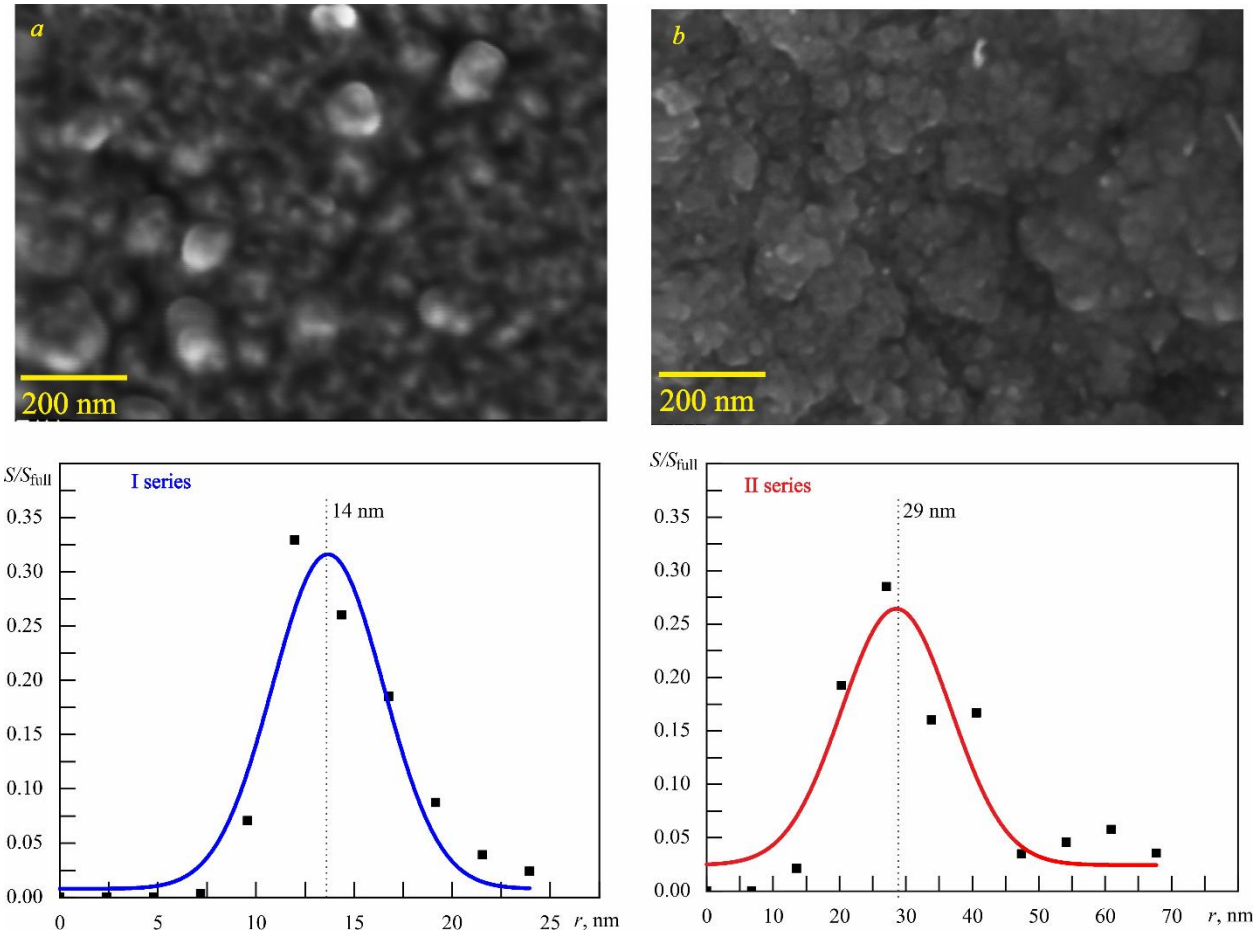

Рисунок 3.4. SEM зображення плівок оксиду міді, отримані після функціоналізаційного відпалу

У роботі [13] показано, що тераси та сходи монокристала є місцями, з яких починається зростання оксидної фази. При цьому внутрішня мікроструктура плівок, представлена такими дефектами, значною мірою визначається механічними напругами та деформаціями при їх отриманні [15]. При низькому тиску кисню зростання оксидної фази триває до того часу, поки буде використана ємність таких місць прискореного окислення. При парціальному тиску кисню лише на рівні $\sim 10^{-4}$ Па підвищення температури дуже нетривіально впливає на інтенсивність захоплення кисню. У цих умовах зростання оксидної фази є двомірним процесом [13]. Тому підвищення температури викликає збільшення часу, необхідного для насичення місць, з яких починається окислення. У міру зростання оксидний прекурсор, що утворився на терасах і сходах, сприяє зміні їхньої морфології.

Загалом можна стверджувати, що на сьогодні процеси окислення міді, що особливо відбуваються на початкових етапах фазового переходу, з'ясовано недостатньо. Можна відзначити, що ширина забороненої зони оксидної фази, яку спостерігають автори [13], становить 1.5 еВ. Це дозволяє віднести її до фази CuO, яка має меншу ширину забороненої зони порівняно з Cu_2O. У той же час кристалографічні дані, отримані авторами [13], вказують на те, що на початкових етапах окислення формуються скоріше зерна Cu_2O, що також очікується при більш низьких температурах [14]

Розумно очікувати, що інтенсивність процесів, які спостерігали автори [13], має зрости зі збільшенням парціального тиску кисню на 8 порядків, тобто. при атмосферному відпалі. У цьому випадку варто очікувати 3D зростання оксидної фази, який, як і раніше, повинен ініціюватися терасами та сходами кристалітів. Порівнюючи grain size, визначений у цій роботі з crystallite size, раніше визначений з використанням DFTEM [10], можна говорити, що зерна в плівках міді (Рис. 3.1) є блоковими. Тобто. вони мають значну кількість внутрішніх дефектів, які, згідно [13] можуть стати місцями початку

інтенсивного фазоутворення при окисненні. Окислення, що починається на таких дефектах, забезпечує 3D зростання оксидної фази, спрямований углиб зразка. Це викликає руйнування зерна та збільшення дисперсності зразка. У результаті вихідні зерна розпадаються більш дрібні, які й спостерігаються на (Рис. 3.4). При цьому результуючий розмір визначається не розміром вихідного зерна, а скоріше його внутрішньою структурою. У цьому припущенні стає зрозумілим деяке збільшення вмісту фази CuO в плівках, осаджених на нагріту підкладку. У цих зразках відмінність між grain size і crystallite size вдвічі перевищує те, що типово для плівок, конденсованих на підкладку кімнатної температури. Саме ці дефекти забезпечують підвищену інтенсивність фазоутворення, яка стимулює деяке додаткове зростання CuO фази в таких зразках.

Варто зазначити, що використання морфологічного критерію визначення розміру зерна в нанокомпозитних плівках дещо неоднозначно. Важливу інформацію про структуру таких плівок може дати використання розсіяних електронів. Крім вищого Z-контрасту, такий підхід затінює верхній шар зразка, який може містити нерегулярні спотворення. Особливо корисними в цьому контексті є використання ESB детектора, що забезпечує підвищений Z-контраст. Таким чином, саме ESB зображення виглядають зручнішим способом спостереження двофазних зразків, що складаються з кількох оксидних фаз. Приклад ESB зображення плівок CuO двох серій представлено на (Рис. 3.5). Можна бачити, що розмір зерен, визначений таким способом, відрізняється від тих, які отримані на основі морфологічного контрасту. Найімовірніший розмір однофазних областей у плівках першої серії (Рис. 3.5a) дорівнює 27 нм. Це навіть дещо більше, ніж розмір, визначений морфологічно (Рис. 3.4). Ще більш значним зміна розмірі структурних елементів стає у зразку другий серії. Як видно із (Рис. 3.5b) такі зразки складаються із щільно розташованих блоків, з найбільш ймовірним розміром 19 нм.

Взагалі, причини відмінності параметрів мікроструктури, визначених за даними (Рис. 3.4) і (Рис. 3.5) потребують окремого розгляду. Можна припустити, що малорозмірні об'єкти на (Рис. 3.4) належать надзвичайно вузькому приповерхневому шару. Саме вони найбільш впевнено спостерігаються при реєстрації SE електронів в умовах низької напруги, що прискорює. При використанні зворотно розсіяних електронів глибина генерації сигналу помітно зростає, і на зображеннях спостерігаються вже більш рівноважні структури. Контраст на ESB зображення забезпечується порушенням однорідності розподілу кисню у зразку, тобто. його двофазною структурою. Також деяке здивування викликає збільшення дисперсності початково більш крупнозернистому зразку. Це можна пояснити на основі результатів [13]. Очевидно, морфологічні зміни, які спостерігаються, вказують на те, що при осадженні плівок міді в умовах інтенсивної конденсаційно-стимульованої дифузії, що мають місце в цьому процесі великі кристалічні зерна, містять значну кількість внутрішніх елементів, що сприяють початку окислення. В результаті при окисленні спочатку великі зерна розбиваються на однофазні нанометрові області і такий зразок виявляється дисперснішим, ніж той, що був обложений на підкладку при кімнатній температурі.

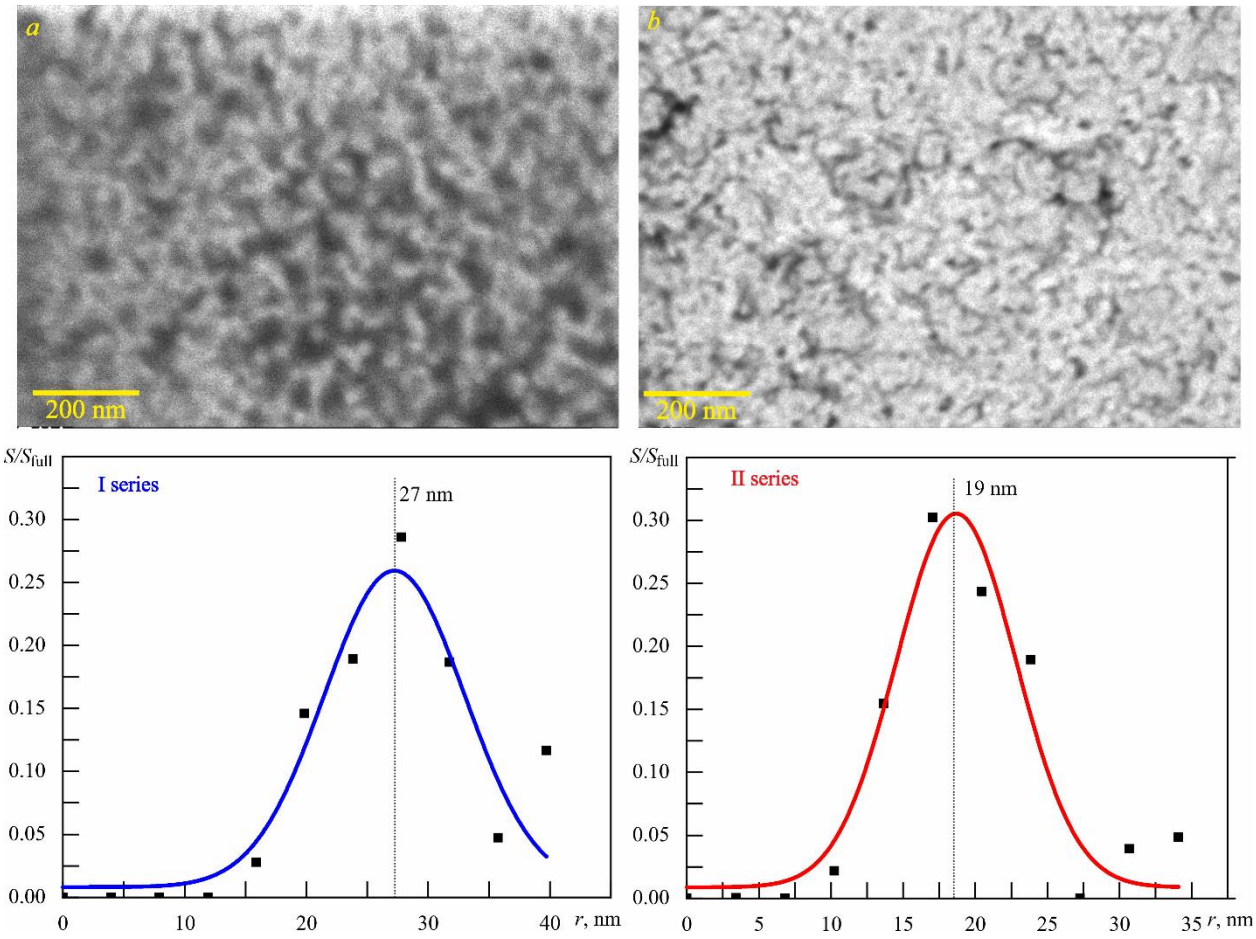

Рисунок 3.5. SEM зображення плівок CuO першої (a) та другої (b) серій, отримані з використанням ESB детектора

Таким чином, не зупиняючись на деталях кінетики окислення плівок міді, можна зробити висновок, що нами отримані нанокомпозитні плівки з різним розміром однофазних областей. При цьому саме плівки другої серії щодо розміру однофазних областей є дисперснішими.

3.3 Хімічна чутливість оксидних шарів

Для вивчення хімосенсорних властивостей отриманих плівок використано резистивну схему, в якій реєстрували струм, що протікає через зразок. На (Рис. 3.6) представлена залежність струму, що протікає через зразки першої та другої серій при послідовних циклах введення робочого газу та продування камери очищеним повітрям.

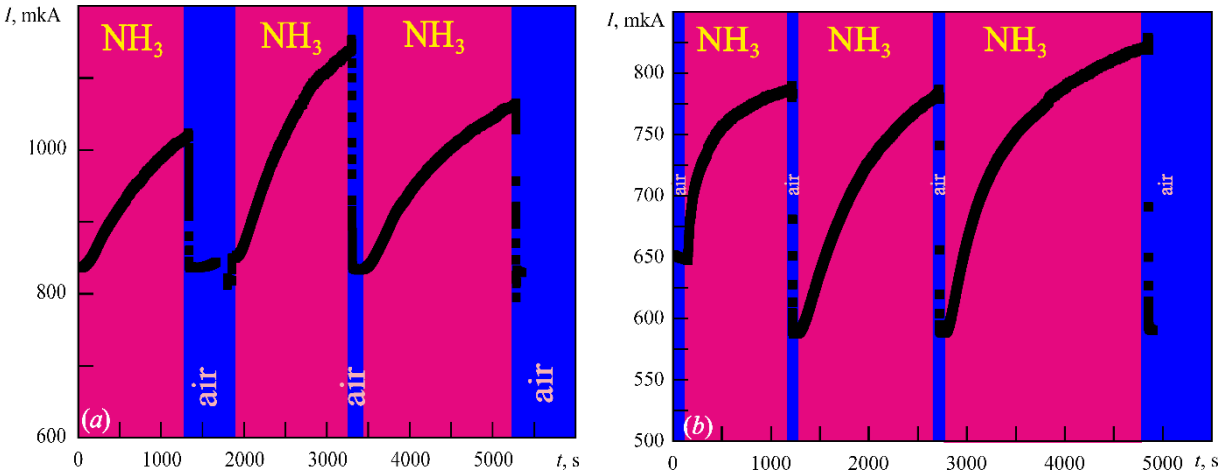

Рисунок 3.6. Залежність струму через зразки оксиду міді першої (a) та другої (b) серій при введенні аміаку та продування камери очищеним повітрям. Напруга зсуву 2000 мВ. Концентрація аміаку 15 ppmv

З (Рис.3.6) видно, що зразки обох типів є чутливими до пари аміаку. При цьому відновлення детектора відбувається практично відразу в процесі продування камери, а час процесу, що спостерігається, обмежується не часом релаксації детектора, а швидкістю витіснення аміаку з камери. Для кількісного опису хімічної чутливості нанокомпозитного сенсора використано величину

$$S^* = \frac{I - I_0}{I_0} \qquad (3)$$

Де I - відповідає поточному значенню струму, а I_0 - значення струму через зразок, який не піддавався впливу хімічного агента. Як видно з (Рис. 3.6) процес збільшення струму є асимптотичним і досить повільним, для визначення максимального значення I експериментальні залежності апроксимували функціями виду

$$I = I_0 + Ae^{-\frac{t}{t_0}} \qquad (4)$$

Тут як максимального струму I_{max} приймали величину I_0, тобто значення вільного члена, якого прагнути струм при нескінченному збільшенні часу. Для кількісного опису кінетики наростання струму використано величину

$$\tau = t\ln 2 \qquad (5)$$

яка відповідає часу, протягом якого спостерігається величина змінюється вдвічі.

Середнє значення чутливості нанокомпозитів S при концентрації аміаку на рівні 15 ppmv становить 0,36 для плівок першої серії і 0.34 для плівок серії II. Таким чином, у цих умовах чутливість плівок обох серій практично не відрізняється. У той же час сигнал у плівках II серії розвивається дещо швидше, ніж у плівках I серії: середнє значення τ для плівок I серії дорівнює 693 секунд і становить 373 с у плівках II серії.

Разом з тим, відмінності між поведінкою зразків при зменшенні напруги зсуву стають більш суттєвими. На (Рис. 3.7) представленасерія кривих, що відповідають напрузі зміщення 25 мВ. Для зручності масштабування вертикальної осі відкладена величина S, визначена відповідно до (3). З (Рис. 3.7) чітко видно, що при такій низькій напрузі змішування плівки першої серії практично не чутливі до аміаку. У той же час, струм через плівки II серії при експонуванні в парах аміку концентацією 7.5 ppm змінюється на 60–100%.

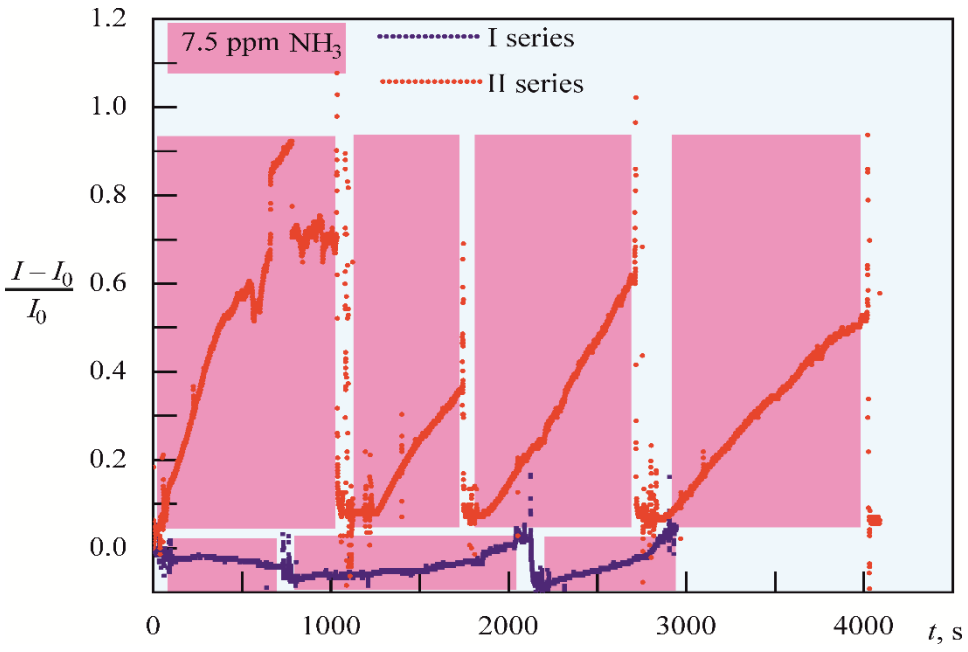

Рисунок 3.7. Залежність величини S^*, яка визначається рівнянням (3), від часу. Концентрація аміаку становить 7.5 pprmV. Графіки отримані при напрузі 25 мВ

Кількісні дані про хімочутливість сенсора представлені в Таблиці 1. Можна бачити, що для напруги 2000 мВ чутливість обох зразків однакова. Однак при зниженні напруги чутливість зразка серії II зростає порівняно з плівками I (Рис. 3.8)

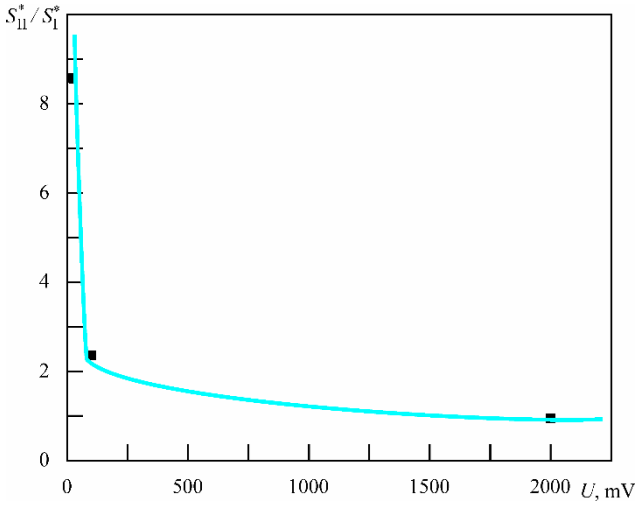

Рисунок 3.8. Відношення чутливостей S^*, виміряної у зразках II та I серій при різному значенні напруги усунення

Таблиця 1. Інформація про хімочутливість плівок оксиду міді різних серій. Величина S_{max} визначено за значенням струму, якого прагнути екстраполяція експериментальної функції рівнянням (4), при $t \to \infty$. Концентрація аміаку 15 ppmV

	U, *мВ*	S^*	p-value	U, *мВ*	S^*	p-value	U, *мВ*	S^*	p-value
CuO I серія	2000	0,36	0,67	100	0,44	0,0015	25	0,07	0,034
CuO II серія	2000	0,34		100	1,04		25	0,6	

Аналіз даних про хімочутливість вимагає попереднього вибору моделі, яка описує зміну струму через зразок при експонуванні в парах аміаку. На сьогоднішній день у літературі переважає кисень-опосередкований механізм газочутливості оксидних датчиків. Автори [16] показали, що при експонуванні плівок CuO у парах аміаку при концентрації 100 ppm опір зразка знижується, а відносна зміна опору плівок становить близько 0.8. При цьому асимптотичне значення опору плівок CuO практично досягається за 200-300 с, а величину τ за даними [16] можна оцінити на рівні 20 с. Разом із швидкою реакцією сенсора у зразках, досліджених у [16] має місце досить повільне відновлення сенсора: за 500 с опір зразка лише на 58% наближається до початкового.

3.4 Механізми хімічної чутливості оксидних шарів

Для опису хемочутливості зазвичай [16,17] пропонують механізм, який можна проілюструвати наступним чином. Спочатку стехіометричні плівки CuO, що знаходяться в повітрі, сорбують деяку кількість кисню, який захоплюється найактивнішими центрами плівки. Ймовірно, для нанокристалічних матеріалів такими центрами є границі зерен, які одночасно є потенційними бар'єрами для носіїв струму. Сорбування однієї молекули кисню вимагає поглинання одного з електронів зразка. Це зменшує провідність напівпровідників n-типу та збільшує

провідність напівпровідників p-типу. Разом з тим, нанокристалічна оксидна плівка може бути каталізатором для окислення аміаку, який може окислюватися за різними механізмами [18]. Цей процес відбувається в місцях адсорбування кисню та витрачає раніше адсорбовані атоми. Результатом цього етапу стане кілька вільних електронів, що з'являються у зразку. Збільшення числа електронів має збільшити опір напівпровідника p-типу. Зазначимо, що цей механізм не обмежується резистивною чутливістю та використаний у роботі [19] для опису оптичного відгуку оксидних сенсорів.

Механізм, пов'язаний з десорбцією сорбованого кисню також був використаний [17] для пояснення хімічної чутливості мікрочастинок Cu_2O. Механізм повністю аналогічний тому, що розглядається в [17], однак, оскільки згідно з [17] Cu_2O є напівпровідником n-типу, захоплення електронів не зменшує, а збільшує опір. При цьому було показано, що форма часток суттєво впливає на їхню чутливість. Це пояснюється різною heat of adsorption, яка різна для різних кристалографічних площин. Високе значення цієї енергії сприяє кращій газочутливості. Той самий підхід для обліку форм фактора використовують і автори [18].

Механізм, описаний авторами [16,17], було доповнено у роботі [21], у якій досліджено чутливість нанокомпозитів CuO/Cu_2O до NO_2. Початкові етапи цієї моделі, пов'язані з сорбуванням кисню, якісно збігаються із запропонованими в [15]. Основна відмінність моделі полягає в обліку авторами впливу температури [21], яка може змінювати стан сорбованого кисню. Крім того, автори [21] доповнили модель з урахуванням того фактора, що аналізований газ також може бути захоплений поверхнею напівпровідника без участі кисню. У цьому випадку він виконуватиме роль додаткових пасток для електронів. При цьому NO_2 згідно [21] може зв'язуватися як власне поверхнею напівпровідника, так і адсорбованим киснем. В обох випадках зв'язування NO_2 потребує поглинання

одного з електронів. Сукупність цих механізмів забезпечує високу чутливість наноструктурованого CuO/Cu_2O до NO_2 [21].

Ще один варіант кисень-опосередкованого механізму газочутливості можна запропонувати на підставі обмеженої стабільності оксидних структур. Так, згідно з [22], вакуумний відпал плівок CuO викликає розпад оксиду та формування фази Cu_2O. При цьому наявність у плівках відновника значно полегшує формування Cu_2O. Так, наявність у плівках неокисленої міді знижує роботу утворення фази Cu_2O з 1 до 0.4 еВ. У роботі [23] показано, що енергія утворення кисневих вакансій на деяких площинах CuO становить лише 2,5–3,5 еВ. Це дозволяє утворюватися кисневим вакансіям при опроміненні оксиду ультрафіолетовим і, навіть, видимим світлом. Таким чином, враховуючи відновлювальні властивості аміаку, можна очікувати, що він викликає часткове руйнування фази CuO, що повинно позначитися на електропровідності плівки.

Кисень-опосередковані механізми хімічної чутливості пропонують і автори роботи [24], згідно з якою наявність кисневих вакансій збільшує адсорбцію кисню та чутливість зразків. Крім того, автори [24] показали, що чутливість зростає зі зменшенням енергії активації провідності напівпровідника.

Першим питанням, що виникає при виборі механізму, що найбільш адекватно описує хімічну чутливість, є визначення типу основних носіїв у напівпровіднику. Найбільш простим способом розрізнити напівпровідники p- and n-типу є використання ефекту Зеєбека, знак якого дозволяє визначити тип основного носія. На (Рис. 3.9) представлені залежності термоЕРС сенсорів від різниці температур. Це означає, що механізм хімочутливості має забезпечувати захоплення електронів, а не їх генерацію.

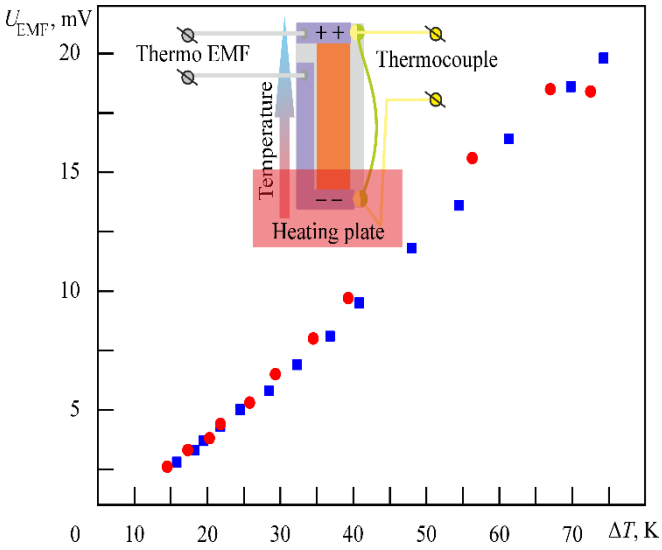

Рисунок 3.9. Залежність термоЕРС плівок CuO/Cu_2O від різниці температур між гарячою та холодною частинами. ▪ *(I серія)* ● *(II серія)*

Важливим параметром, який дає інформацію про механізм газочутливості, є відновлення датчика. Так, більшість розглянутих вище кисень-опосередкованих механізмів потребують значного часу релаксації, що становить сотні секунд. Ймовірно, ще більший час релаксації вимагає механізм, заснований на руйнуванні фази CuO. У цьому випадку відновлення сенсора вимагає окислення Cu_2O або заповнення вакансії кисню. Тому найімовірнішим механізмом хімічної чутливості є механізм, запропонований авторами [21] і передбачає захоплення NO_2 оксидної структурою. Оскільки NO_2, як і аміак є відновником, механізм газочутливості можна так:

$$NH_3(gas) + e^- \rightarrow NH_3^- \qquad (6)$$

Таким чином, фізичне зв'язування аміаку забезпечує зниження числа електронів та полегшує провідність напівпровідника р-типу. Саме це й спостерігається у нашому випадку (Рис. 3.6). Оскільки в цьому випадку аміак не змінює структуру оксиду, його десорбція є єдиним етапом процесу, який необхідний для повернення датчика у вихідний стан. Відсутність тривалих процесів, пов'язаних з необхідністю адсорбції кисню, або тим більше окислення

частково зруйнованого оксиду забезпечує відновлення датчика протягом декількох секунд після початку продування.

Отримуючи кількісні данні про швидкість реакції сенсора на газовий забрудник, можна звернути увагу досить повільне наростання сигналу хімічної чутливості (Рис. 3.6), яке, втім, відповідає результатам інших робіт. Для кількісного опису швидкості насичення варто врахувати час, необхідний аміаку для заповнення камери. Для грубої оцінки цього часу можна використати формулу

$$D = \frac{x^2}{2t} \qquad (7)$$

Де x - відстань, на яку переміщається дифузійна речовина, а t – час впродовж якого відбувається дифузія.

Використовуючи геометрію експерименту та прийнявши коефіцієнт дифузії для аміаку за нормальних умов рівним ~20 $10^{-6} m^2/\text{с}$ [25], час заповнення камери можна оцінити в 250 с. Як правило, ця величина більш ніж удвічі менша за параметр τ у співвідношенні (5), який визначається експериментально та відповідає часу, необхідному для зміни параметра на половину від максимального значення. Отримана груба оцінка узгоджується з експериментальними даними. На (Рис.3.10) наведено приклад диференціювання залежностей струму від чамсу. Можна бачити, що швидкість наростання струму, яка має місце безпосередньо після введення аміаку, значно вища, ніж при подальшій витримці. Очевидно, наявність цієї ділянки, тривалістю 100–200 с, саме пов'язане з дифузійним поширенням аміаку.

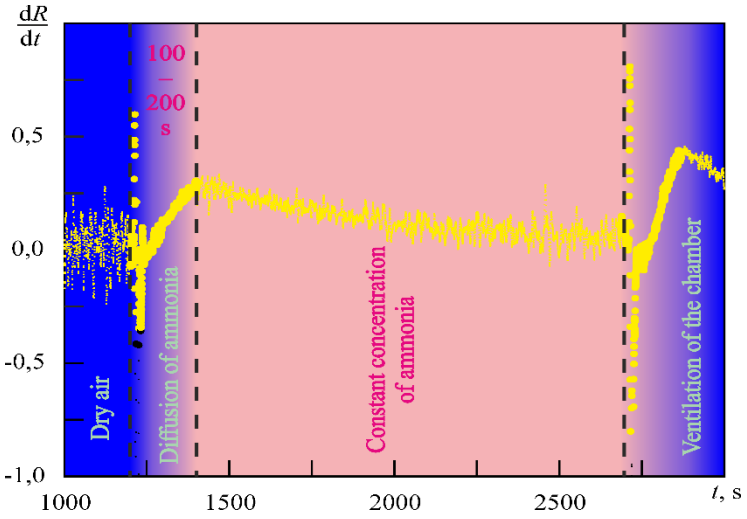

Рисунок 3.10. Результат диференціювання експериментальної залежності струму, який протікає через зразок другої серії при введенні в камеру аміаку. Напруга змішення 2000 мВ

Таким чином, повільне наростання сенсорного сигналу пов'язане не тільки з поступовим заповненням камери, але й з процесами, які протікають у зразку. Поділ двох процесів не можна назвати тривіальним. Але враховуючи оцінений час заповнення камери, як час насичення зразка аміаком можна прийняти 1000 с. З урахуванням часу, який є необхідним для дифузійного поширення газу в камері, це забезпечує досягнення 90% значення максимальної величини струму. Найбільш очевидним процесом, який може призвести до повільного збільшення струму, є дифузія аміаку вглиб плівки. Коефіцієнт дифузії можна оцінити, використовуючи вираз (7) і прийнявши як t = 1000 с, а як x – товщину вихідної плівки, що дорівнює 100 нм. Коефіцієнт дифузії, визначений у такий спосіб, становить 5 10^{-18}м/с^2. Отримане значення значно перевищує типову величину об'ємної дифузії. Це вказує на те, що поширення аміаку в наших зразках відбувається шляхом прискореної дифузії, наприклад по границям зерен.

Представляється два фактори, які б пояснити різке збільшення чутливості в плівках II серії при низькому напрузі на сенсорі. Згідно з [25] низька енергія

активації провідності є фактором, що сприяє хемочутливості. Для визначення цієї величини можна використовувати вираз [25]

$$In\ R = a_0 + E_a/kT \qquad (8)$$

Відповідні графіки наведено на (Рис. 3.11). За винятком високотемпературної ділянки, представлені залежності добре екстраполюються прямими. Середнє значення енергії активації провідності у зразках різних серій становить 0.5 еВ. Енергія активації провідності у плівках серії I виявляється приблизно на 10% нижче, ніж для серії II. Така відмінність виглядає незначною та її явно недостатньо, щоб пояснити різну чутливість зразків двох серій.

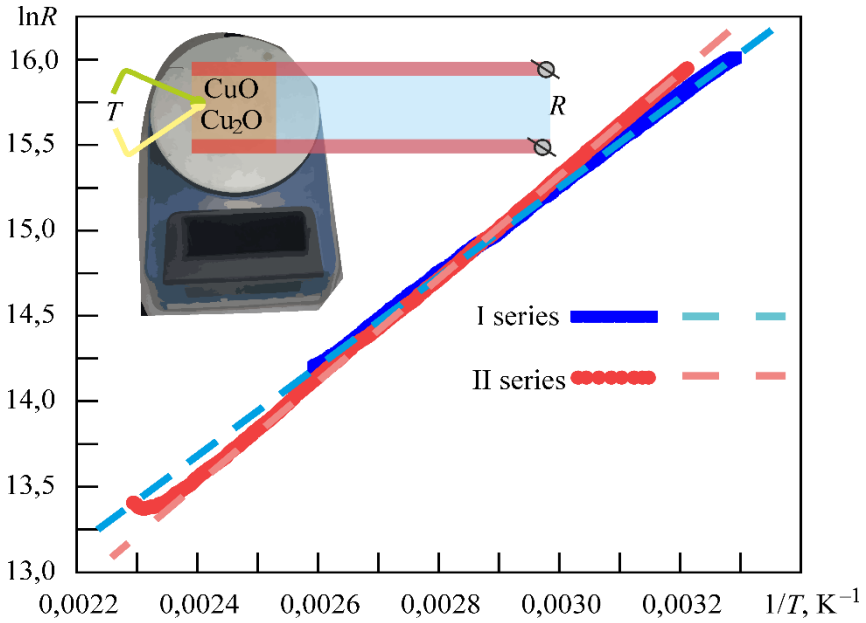

Рисунок 3.11. Графік Арреніуса, побудований за температурною залежністю опору плівок обох серій

Структурний фактор є ще однією можливістю пояснити відмінності у чутливості зразків. Так згідно з ESB даними, розмір фазоконтрастних областей у зразках I та II серій відрізняється на 30% (Рис 3.6). У свою чергу шоаниці зерен та поверхнева шорсткість є ключовими факторами в електропровідності нанокристалічних плівок. Незважаючи на безліч підходів, які застосовуються до опису руху носіїв струму в тонких плівках [24, 25, 26], для якісного опису їхньої електропровідності можна розглядати межу зерна як потенційний бар'єр.

Імовірність подолання цього бар'єру збільшується зі збільшенням прикладеної напруги. При цьому висота цього потенційного бар'єру визначається як кристалографічної орієнтації зерен і домішковими фазами, мають тенденцію до зернограничної сегрегації [28]. Таким чином, в електричному плані досліджувані нами зразки можна проілюструвати наступним чином (Рис. 3.12). Плівки, що знаходяться на повітрі, являють собою суміш двох оксидів. При цьому, в контексті розподілу фаз, зразки II серії мають дещо більшу дисперсність, що й пояснює їх більш високий порівняно з плівками I серії опір. Після експозиції в парах аміаку молекули газу сорбуються границями зерен та дифундують углиб плівки. Оскільки згідно з даними теплових вимірювань (Рис. 3.10) наш зразок відноситься до p-типу, ми очікуємо, що основна електропровідність забезпечується фазою CuO. Виходячи з того, що для неї характерна велика ширина забороненої зони (Рис. 3.3), її опір має бути більшим, ніж у CuO. у цей процес матимуть місця контакту різних фаз. Для струму, що протікає зі сторони n напівпровідника в напівпровідник p типу такі контакти є погано переборними. Однак вони відносно переборні при зворотній течії струму. Також межзеренние межі p напівпровідників мають бути більш переборними, ніж межі зерен n напівпровідників. В цілому, зважаючи на хаотичну орієнтацію кристаллітів, нанокомпозитні плівки повинні мати значний опір, зумовлений в першу чергу n-p переходами $Cu_2O - CuO$, розташованими проти струму. При цьому очевидно, що ступінь впливу аміаку зростатиме зі збільшенням кількості кордонів, що зазнали впливу. З огляду на те, що плівки II серії є більш дисперсними у контексті фазорозподілу, тобто. площа кордонів у цих зразках більша, ніж у плівках I серії, їхня підвищена чутливість виглядає природною. Додатковий фактор, який також може підвищити чутливість, пов'язаний із розмірним ефектом хімічної активності. Дрібніші однофазні ділянки зразків II серії повинні проявляти підвищену активність у сорбції аміаку. Це може призводити до збільшення товщини шару, що бере участь в обмеженні провідності та сорбції аміаку. Це ще більше підвищує чутливість.

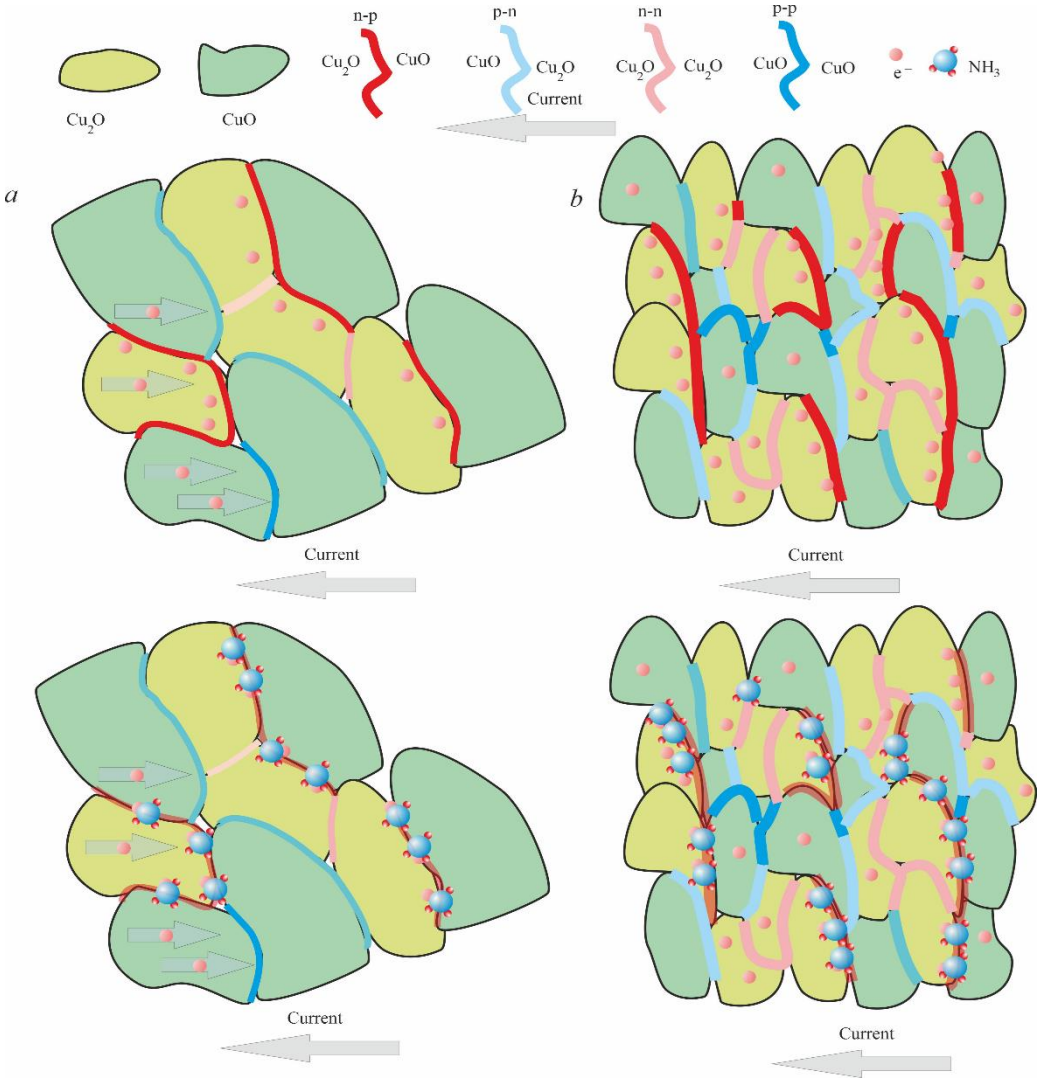

Рисунок 3.12. Схема, що ілюструє провідність нанокомпозитних плівок I (a) і II (b) Кордони Cu_2O/CuO, що є n-p переходом і найскладніші для подолання позначені червоним кольором. Кордони p-n і p-p типу обозначені відтінками синього. Полегшення перебігу електричного струму завдяки сорбованому аміаку ілюструється прозорістю граничного шару.

Однак, при досить великій у порівнянні з енергією активації провідності напрузі зміщення (Рис. 3.6), фактор аміаку не є ключовим. У цьому випадку енергія носіїв струму вже достатня для того, щоб впевнено долати потенційні бар'єри, пов'язані з міжфазними межами. Звичайно, збіднений електронами вузький міжграничний шар полегшує провідність. Однак, оскільки за такої напруги вихідні границі вже впевнено долаються носіями струму, відносний

внесок появи такого шару не є визначальним. Разом про те при зменшенні напруги рівня значно нижче, ніж енергія активації провідності, роль межфазного бар'єру зростає. У цьому випадку відносний внесок модифікованого шару в електропровідність зразка значно збільшується, що забезпечує високу чутливість плівок II серії. Для плівок I серії, в яких площа і, ймовірно, товщина модифікованих меж менше, при додатку низької напруги багато з меж розділяючих фаз CuO and Cu_2O залишаються, як і раніше, складним для подолання. Провідність цих зразків забезпечується насамперед об'єднаною системою границь кристалітів CuO, у результаті чого чутливість падає до величин, притаманних однофазних структур.

Висновки

Запропоновано новий тип плівковий нанокомпозитних оксидних сенсорів аміаку, який використовує одночасно композитний та нанорозмірний стан плівок. Показано, що плівки CuO/Cu_2O мають резистивну чутливість до аміаку, яка може бути покращена застосуванням розмірного фактора та вибором оптимальної напруги датчика. Грунтуючись на високій швидкості релаксації датчиків та даних про мікроструктуру плівок, запропоновано механізм газочутливості, що передбачає фізичне зв'язування аміаку без участі кисню повітря. Запропоновані датчики мають чутливістю, рекордною у своєму класі, а вплив їх структури є ще одним проявом внутрішніх розмірних ефектів, тобто. явищ, зумовлених внутрішньою наноструктурою зразка.

Список використаних джерел

1.Kurugundla Gopi Krishna, K. G., Parne, S., Pothukanuri, N., Kathirvelu, V., Gandi, S., & Joshi, D. (2022). Nanostructured metal oxide semiconductor-based gas sensors: A comprehensive review. *Sensors and Actuators A: Physical, 341*, *113578*. doi: https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113578

2. Li, T., Yin, W., Gao, S., Sun, Y., Xu, P., Wu, S., ... & Wei, G. (2022). The combination of two-dimensional nanomaterials with metal oxide nanoparticles for gas sensors: a review. *Nanomaterials, 12(6), 982*. doi: https://doi.org/10.3390/nano12060982

3. Steinhauer, S. (2021). Gas sensors based on copper oxide nanomaterials: A review. *Chemosensors, 9(3), 51* doi:https://doi.org/10.3390/chemosensors9030051

4. Tsymbalenko O, Lee S, Lee YM, Nam YS, Kim BC, Kim JY, Lee KB(2023) High-sensitivity NH_3 gas sensor using pristine graphene doped with CuO nanoparticles *Microchimica Acta, 190(4), 134* doi:https://doi.org/10.1007/s00604-023-05717-y

5.Jiapeng Xu, Chaoqiang Liu, Lijuan Fu, Qingyu Liu, Seeram Ramakrishna, Wei Tan g.(2024) Room temperature ammonia sensor with high selectivity based on the composite materials assembled by CuO nanosheets and WS_2 nanoflakes *Ceramics International, 50(7), 11844-11854*. doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.088

6.Peng Wang, Chengli Tang, Libing Zhang, Yebo Lu, Fengli Huang (2024) Hierarchical 0D/1D/2D Au/PANI/WS_2 ternary nanocomposite NH_3 sensor with high performance and fast response/recovery for food spoilage detection *Chemical Engineering Journal, 496, 153998*. doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153998

7. S. Petrushenko, S. Dukarov, M. Fijalkowski, V. Sukhov(2024) Accelerated recrystallization of nanocrystalline films as a manifestation of the inner size effect of the diffusion coefficient doi: https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2024.113349

8. Dukarov, S. V., Petrushenko, S. I., & Sukhov, V. N. (2018). Growth of island films during vapor-liquid condensation. Journal of Nano-and Electronic Physics doi: https://doi.org/10.21272/jnep.10(1).01023

9. Andries van Hattem, Robert Dankelman, Eric Colineau, Jean-Christophe Griveau, Kathy Dardenne, Jörg Rothe, Sebastian Couweleers, Rudy J.M. Konings, Anna L. Smith(2024) Experimental investigations and thermodynamic modelling of the ternary system Pb-Mo-O *Journal of Alloys and Compounds, 1003, 17558* doi: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175588

10. Dukarov, S. V., Petrushenko, S. I., & Sukhov, V. N. (2022). Inner size effect of temperature coefficient of resistance in Cu, Ag, V and Mo films. *Vacuum, 202, 111148*. doi: https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111148

11. A.L. Smith, T.N. Pham Thi, C. Guéneau, J.-C. Dumas, E. Epifano, W. van Burik, N. Dupin (2021) Thermodynamic modelling assessment of the ternary system Cs-Mo-O *Calphad, 75, 102350* doi: https://doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102350

12. T. Ungár, G. Tichy, J. Gubicza and R. J. Hellmig (2012) Correlation between subgrains and coherently scattering domains *Powder Diffraction, 20(4)* doi: https://doi.org/10.1154/1.2135313

13. Shahrul Azwan Shakrani, Afizah Ayob, Mohd Asri Ab Rahim and Salina Alias (2024) Effect of Calcination Processes on the Crystallite Size, Grain Size and Particle Size of Water-Washed Kaolin Particles *In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 1303, No. 1, p. 012006)* doi: https://doi.org/10.1088/1755-1315/1303/1/012006

14.Amandine Duchaussoy, Xavier Sauvage, Alexis Deschamps, Frederic De Geuser, Gilles Renou, Zenji Horita(2021) Complex interactions between precipitation, grain growth and recrystallization in a severely deformed Al-Zn-Mg-Cu alloy and consequences on the mechanical behavior. *Materialia, 15, 101028* doi: https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101028

15. C. Gammer, H.P. Karnthaler, C. Rentenberger (2015) Unexpected grain size reduction by heating in bulk nanocrystalline FeAl *Journal of Alloys and Compounds, 633, 384-389* doi: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.186

16. F. Wiame, V. Maurice, P. Marcus (2007) Initial stages of oxidation of Cu(1 1 1) *Surface science, 601(5), 1193-1204* doi: https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.12.028

17. Mengyuan Wang, Ruilin Yan, Xiao Han, Hailong Wang, Moneesh Upmanyu (2023) Emergent grain boundary phases in stressed polycrystalline thin films *Physical Review Materials, 7(8), 083602* doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.083602

18. Ratish K. Bedi, Iqbal Singh (2010) Room-Temperature Ammonia Sensor Based on Cationic Surfactant-Assisted Nanocrystalline CuO *ACS applied materials & interfaces, 2(5), 1361-1368* doi: https://doi.org/10.1021/am900914h

19. Sumita Choudhary, J. V. N. Sarma, Surojit Pande, Soraya Ababou-Girard, Pascal Turban, Bruno Lepine, Subhashis Gangopadhyay (2018) Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase *AIP Advances 8, 055114* doi: https://doi.org/10.1063/1.5028407

20.Gun Chaloeipote, Rat Prathumwan, Kittitat Subannajui, Anurat Wisitsoraat, Chatc hawal Wongchoosuk (2021) 3D printed CuO semiconducting gas sensor for ammonia detection at room temperature *Materials Science in Semiconductor Processing, 123, 105546*. doi: https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105546

21. B. Renganathan, C.K. Gopakumar, A. Kalai Priya, Subha Krishna Rao, D. Sastikumar, M. Silambarasan, Nagarajan Kannapiran(2024) Optimizing Gas Sensing Performance of CuO Nanoparticles via Sol-Gel Synthesis Approach for Efficient Detection of Ammonia Gas *Materials Research Bulletin, 170, 112556* doi: https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112556

22.Kun Zhao, Xiang Li, Jiahong Tang, Huimin Yang, Qirui Wu, Xiaoxia Wang, Xiang Guo, Dawen Zeng (2023) Effect of exposed facet determined the room-temperature ammonia gas sensing of Cu_2O nanoparticles *Applied Surface Science, 613, 156008* doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156008

23.Kun Zhao, Jiahong Tang, Shouqin Tian, Xiang Li, Huimin Yang, Xiaoxia Wang, D awen Zeng (2023) Enhanced room-temperature NH_3 sensing properties of Cu_2O concave octahedron/CNTs heterostructured hybrid via efficient charge transfer *Sensors and Actuators B: Chemical, 385, 133724* doi: https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133724

24.Na Wang, Wei Tao, Xueqin Gong, Liupeng Zhao, Tianshuang Wang, Lianjing Zhao, Fangmeng Liu, Xiaomin Liu, Peng Sun (2022) Highly sensitive and selective NO_2 gas sensor fabricated from Cu_2O-CuO microflowers *Sensors and Actuators B: Chemical, 362, 131803* doi: https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131803

25. S. Bhuvaneshwari, N. Gopalakrishnan (2016) Enhanced ammonia sensing characteristics of Cr doped CuO nanoboats *Journal of Alloys and Compounds, 654, 202-208* doi: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.046

26.A. Kalyakin, A. Volkov, A. Vylkov, E. Gorbova, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras (2018) An electrochemical method for the determination of concentration and diffusion coefficient of ammonia-nitrogen gas mixtures *Journal of Electroanalytical Chemistry, 808, 133-136.* doi: https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.12.001

27. Hanna Bishara, Subin Lee, Tobias Brink, Matteo Ghidelli, Gerhard Dehm (2021) Understanding Grain Boundary Electrical Resistivity in Cu: The Effect of Boundary Structure *ACS nano, 15(10), 16607-16615* doi: https://doi.org/10.1021/acsnano.1c06367

28. Tianji Zhou, Atharv Jog, Daniel Gall (2022) First-principles prediction of electron grain boundary scattering in fcc metals *Applied Physics Letters, 120(24), 241603*. doi: https://doi.org/10.1063/5.0098822

29. A. Ghosh, A. Maity, R. Banerjee , S.B. Majumder (2017) Volatile organic compound sensing using copper oxide thin films: Addressing the cross sensitivity issue *Journal of Alloys and Compounds, 692, 108-118* doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.001