

Chế tạo vật liệu ZnO cấu trúc nano tetrapod bằng phương pháp bốc bay nhiệt không sử dụng mầm kết tinh trong điều kiện áp suất khí quyển

Hoàng Văn Hán, Trần Anh Sơn, Đoàn Đình Quân, Phạm Anh Vũ, Vũ Hồng Sơn,
Nguyễn Văn Thoại, Chu Văn Tuấn, Phạm Thế Tân*

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, xã Dân Tiến, huyện Khoái Châu, tỉnh Hưng Yên, Việt Nam

Ngày nhận bài 15/8/2023; ngày chuyển phản biện 18/8/2023; ngày nhận phản biện 15/9/2023; ngày chấp nhận đăng 20/9/2023

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất phương pháp chế tạo vật liệu nano ZnO cấu trúc nano tetrapod thông qua sự bốc bay nhiệt của hỗn hợp bột Zn và C với tỷ lệ 1:1 trong điều kiện không mầm kết tinh và áp suất không khí. Bột Zn bị oxy hóa ở 1.050°C, dẫn đến sự phát triển của các tinh thể nano ZnO với cấu trúc đồng nhất. Mỗi tâm phát triển bốn dây nano, tạo thành dạng bốn chân. Đường kính của mỗi dây nano khoảng 30-40 nm, chiều dài từ 200 đến 1.000 nm. Khảo sát cụ thể hơn cấu trúc vật liệu bằng giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy, mẫu có cấu trúc tinh thể lục giác (hexagonal) điển hình. Sử dụng phổ huỳnh quang kích thích bằng laser He-Cd với bước sóng 325 nm cho thấy, phổ phát quang gồm 2 vùng 381 và 514 nm đặc trưng của bán dẫn ZnO. Những kết quả này chứng minh rằng, có một tỷ lệ kẽm và oxy cần thiết trong pha hơi để tạo ra tinh thể nano ZnO hình bốn chân. Vật liệu được tạo ra có tính xốp cao hơn nên có nhiều ưu thế trong chế tạo cảm biến khí.

Từ khóa: áp suất không khí, bốc bay nhiệt, không mầm kết tinh, nano ZnO, phổ huỳnh quang.

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.5, 2.9

Fabrication of tetrapod nanomaterials by thermal evaporation at atmospheric pressure without crystallisation

Van Han Hoang, Anh Son Tran, Dinh Quan Doan, Anh Vu Pham, Hong Son Vu,
Van Thoai Nguyen, Van Tuan Chu, The Tan Pham*

Hung Yen University of Technology and Education, Dan Tien Commune, Khoai Chau District, Hung Yen Province, Vietnam

Received 15 August 2023; revised 15 September 2023; accepted 20 September 2023

Abstract:

In this study, we propose a method for fabricating nano ZnO tetrapod materials synthesised through the thermal evaporation of Zn powder mixed with C at a 1:1 ratio under non-crystalline seed conditions and air pressure. The Zn powder is oxidised at 1,050°C, developing nano ZnO crystals with a uniform structure. Each centre develops four nanowires, forming a tetrapod shape. The diameter of each nanowire is about 30-40 nm; the length is from 200 to 1,000 nm. A more specific study of the material structure by X-ray diffraction diagram shows that the sample has a typical hexagonal crystal structure. Laser-excited fluorescence spectroscopy using a He-Cd laser (325 nm) shows that the emission spectrum consists of two regions of 381 nm and 514 nm, characteristic of a ZnO semiconductor. These results prove that there is a certain necessary ratio of zinc and oxygen in the vapour phase to create tetrapod-shaped nano ZnO crystals. The synthesised material exhibits higher porosity, providing significant advantages in gas sensor fabrication.

Keywords: air pressure, fluorescence spectrum, nano ZnO, non-crystalline seed, thermal evaporation.

Classification numbers: 2.4, 2.5, 2.9

*Tác giả liên hệ: Email: phamthetansp@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Do chi phí sản xuất thấp, khả năng xử lý dễ dàng, tính linh hoạt về hóa học và tính chất điện tốt, một số vật liệu oxit bán dẫn, bao gồm: CdO, In₂O₃, Fe₂O₃, WO₃, SnO₂, CuO và ZnO [1-5] đã thu hút được sự quan tâm đáng kể, được các nhà khoa học đầu ngành phát triển để chế tạo thành công các cảm biến điện trở hóa học. ZnO, một chất bán dẫn loại n có vùng cấm trực tiếp ở nhiệt độ phòng, thể hiện tầm quan trọng nổi bật vì có độ linh động điện tử cao, ổn định nhiệt và tính chất điện tốt cho các ứng dụng cảm biến khí [6-8]. Bên cạnh đó, ZnO có các phân tử oxy được hấp phụ trên bề mặt vật liệu, có thể tạo thành các loại ion hóa, có khả năng thu giữ các electron từ dải dẫn của oxit, tạo ra một lớp vật liệu có nồng độ hạt tải ở bề mặt oxit bị suy giảm. Những tính năng hấp dẫn này thúc đẩy ZnO được khai thác rộng rãi trong thiết kế cảm biến hóa học. Oxit kẽm (ZnO) là một chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm 3,7 eV, đây có lẽ là vật liệu có nhiều dạng cấu trúc nano khác nhau và phong phú nhất. Một loạt cấu trúc nano của ZnO như cấu trúc hạt, dây, thanh, tấm, đai, lược, vòng, lò xo... [9-11]. Những cấu trúc nano này đã cho thấy tiềm năng to lớn trong các ứng dụng khác nhau. Các yếu tố chính đằng sau các ứng dụng tiềm năng là do hiệu ứng giam cầm lượng tử, mật độ trạng thái thay đổi, tỷ lệ bề mặt trên thể tích cao và kích thước thấp. Để tối ưu hóa các tính chất của vật liệu cho cảm biến hóa học, việc kiểm soát và tạo ra các hình thái, hình dạng và pha tinh thể mới của ZnO đã được nghiên cứu. Mặc dù một số công trình gần đây đã khảo sát cảm biến ZnO, nhưng hầu hết chúng đều quan tâm đến quan điểm chung khi xem xét cảm biến ZnO ở các khía cạnh cụ thể như nhiệt độ hoạt động. Khi cảm biến điện trở ZnO tiếp xúc với thành phần khí quyển riêng biệt, sẽ quan sát thấy những thay đổi về độ dẫn điện và chức năng làm việc. Cơ chế này được gọi là cơ chế hấp phụ/giải hấp và có thể được mô hình hóa dựa trên tương tác vật lý hoặc hóa học bề mặt. Mặc dù phần lớn các công trình khám phá cơ chế hấp phụ/giải hấp oxy (hóa học), các công trình gần đây đã chứng minh tương tác hóa học của chất phân tích khí với các oxit kim loại điện trở hóa học khác ngoài ZnO [8, 12, 13].

Có rất nhiều kỹ thuật được báo cáo bởi các nhóm nghiên cứu khác nhau để tổng hợp dây nano ZnO. Tuy nhiên, chúng được phân loại thành hai lĩnh vực cụ thể là pha hơi và dung dịch. Tổng hợp pha hơi được sử dụng rất nhiều để tổng hợp dây nano [5, 7, 8, 14]. Nói chung, quá trình tổng hợp pha hơi được thực hiện trong buồng kín ở nhiệt độ cao hơn thường từ 500 đến 2.000°C. Trong kỹ thuật tổng hợp pha hơi, hơi của vật liệu mong muốn được tạo ra bằng cách bay hơi hoặc khử hóa học và sau đó hơi này được phép lắng đọng trên chất nền bề mặt rắn. Tạo vật liệu nano bằng quá trình hơi lỏng rắn (VLS), lắng đọng laser xung (PLD), epitaxy pha hơi hữu cơ kim loại (MOVPE), lắng đọng hơi vật lý (PVD) và lắng đọng hơi hóa học (CVD) thuộc danh mục tổng hợp pha hơi. Tổng hợp pha dung dịch là một phương pháp hấp dẫn và kinh tế để tổng hợp dây nano ở nhiệt độ thấp (<200°C), tạo ra sự linh hoạt hơn để lựa chọn chất nền hữu cơ và vô cơ. Quá trình trong kỹ thuật pha dung dịch được thực hiện trong dung dịch nước hoặc dung dịch hữu cơ hoặc hỗn hợp của cả hai. Phương pháp thủy nhiệt, vi nhũ tương là các loại

tổng hợp pha dung dịch khác nhau [15, 16]. Ngoài cách tiếp cận linh hoạt và chi phí thấp, việc tổng hợp pha dung dịch vẫn còn giới hạn trong phòng thí nghiệm so với các kỹ thuật pha hơi vì khó có thể chế tạo vật liệu trực tiếp lên điện cực cảm.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất phương pháp chế tạo vật liệu nano ZnO đơn giản bằng phương pháp bốc bay nhiệt, không sử dụng mầm kết tinh, với áp suất khí quyển, sử dụng không khí làm nguyên liệu trong quá trình phản ứng, đây là phương pháp rất đơn giản tạo ra vật liệu nano có độ đồng nhất cao.

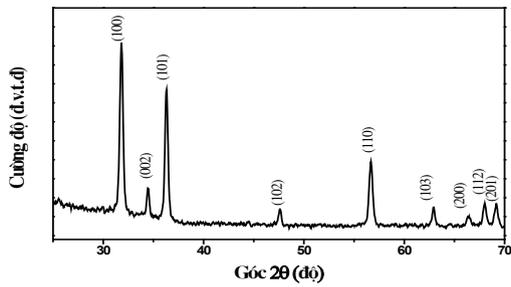
2. Phương pháp chế tạo vật liệu

Bột kẽm (Merck) có độ tinh khiết 99,9% được sử dụng làm nguyên liệu được trộn với carbon (C) có độ tinh khiết 99% theo tỷ lệ 1:1. Không có mầm kết tinh nào được sử dụng trong nghiên cứu này. Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng kẽm đến sự hình thành cấu trúc nano ZnO, không khí được đưa vào trong lò phản ứng được thay đổi. Lò sau đó được nung nóng đến 1.050°C với tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút và giữ ở nhiệt độ này trong thời gian phản ứng với suất khí quyển. Sau quá trình oxy hóa này, lò được tắt và làm nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng. Kết quả của phản ứng dẫn đến sự hình thành sản phẩm bột màu trắng, bột này được đưa ra khỏi buồng phản ứng bằng một lưu lượng không khí thổi qua. Những sản phẩm màu trắng này được thu hồi và khảo sát các đặc tính của vật liệu. Đặc tính cấu trúc của sản phẩm bột màu trắng được thực hiện bằng nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng bức xạ Cu K. Để nghiên cứu hình thái học của các sản phẩm khác nhau sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Cuối cùng, các đặc tính phát quang được nghiên cứu phổ huỳnh quang kích thích bằng laser He-Cd với bước sóng 325 nm.

Sau khi kiểm tra cấu trúc của vật liệu nano ZnO chế tạo được, bột ZnO được phân tán vào dung dịch cồn 50 độ với nồng độ 10 g/100 ml. Nhỏ phủ dung dịch thu được chứa vật liệu nano ZnO lên điện cực Pt. Cảm biến được làm khô tự nhiên trong khoảng 4-6 giờ tùy thuộc vào điều kiện nhiệt độ môi trường. Mẫu cảm biến được đưa vào lò ủ, với nhiệt độ là 600°C trong thời gian 6 giờ, tốc độ gia nhiệt là 10 độ/phút. Sau quá trình ủ nhiệt, nhiệt độ được làm giảm tự nhiên về nhiệt độ phòng.

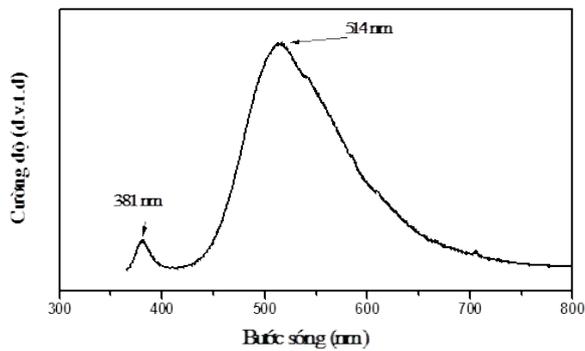
3. Kết quả và bàn luận

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của dây nano ZnO, trong đó ta có thể thấy mẫu có cấu trúc tinh thể lục giác (hexagonal) điển hình của oxit ZnO. Trong đó, các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với chỉ số Miller (hkl) là (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) và (201) (hình 1) đều thuộc cấu trúc lục giác của oxit ZnO tương ứng số thẻ chuẩn JCPDS 36-1451 [1]. Các đỉnh nhiễu xạ khá sắc nét chứng tỏ rằng mẫu dây nano ZnO chế tạo ra có cấu trúc đơn pha tinh thể tốt. Do vật liệu có dạng tetrapod (dạng bốn chân) có một gốc chung, 4 chân được phát triển từ một tâm (điều này được chỉ ra rõ hơn trong hình SEM). Do vậy, mỗi chân được phát triển sẽ có một dạng kích thước tinh thể trung bình của dây nano ZnO (tính toán bằng công thức Scheerer vào khoảng 52 nm).



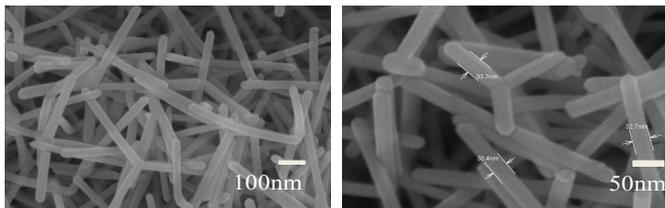
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của dây nano ZnO chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt.

Phổ phát xạ huỳnh quang (PL) của dây nano ZnO được nghiên cứu tại nhiệt độ phòng sử dụng nguồn kích thích laser He-Cd với bước sóng 325 nm chiều dài xung là 6-8 ns và với tần số lặp lại 10 Hz. PL thu được với mẫu dây nano ZnO được trình bày trên hình 2. Trong PL của dây nano ZnO cho thấy rõ hai dải phát xạ tại vùng tử ngoại gần bước sóng cỡ 381 nm và dải phát xạ mạnh tại vùng khả kiến bước sóng 514 nm. Dải phát xạ vùng tử ngoại với đỉnh 381 nm được cho là do sự tái hợp bức xạ của điện tử từ vùng hóa trị đến vùng dẫn của ZnO.



Hình 2. Phổ phát xạ huỳnh quang của dây nano ZnO chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt.

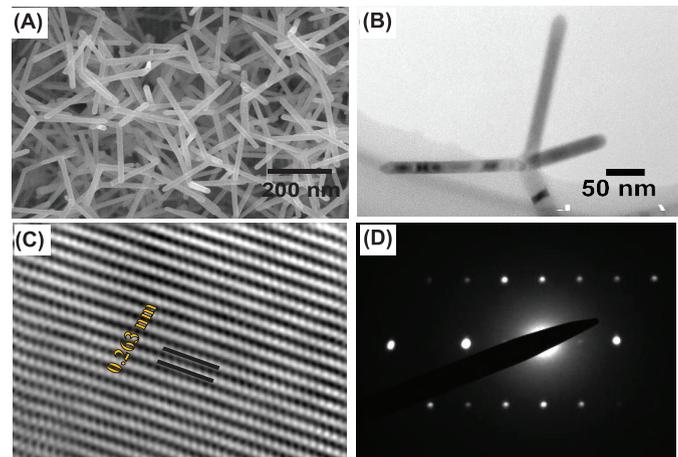
Dải phát xạ vùng khả kiến với đỉnh 514 nm có thể liên quan đến các mức khuyết thiếu, sai hỏng O và Zn, hoặc liên quan đến các sai hỏng bề mặt của vật liệu oxit ZnO. Tỷ lệ tương đối về cường độ giữa hai đỉnh phát xạ (381/514 nm) là khá cao, cỡ khoảng 64 lần (giá trị này được tính trên tỷ lệ cường độ của một lần đo). Điều này có thể là do liên quan chính nút khuyết O trong mẫu dây nano ZnO và sẽ quyết định đến nồng độ hạt tại cũng như vùng nghèo tại gần bề mặt của dây nano ZnO. Tính chất này có ảnh hưởng lớn đến đặc trưng nhạy khí của vật liệu [17, 18]. Bản chất của tương tác này bị gây ra bởi các trạng thái donor liên quan đến khuyết tật lỗ trống của các quá trình ion hóa.



Hình 3. Ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường của vật liệu nano ZnO chế tạo được có dạng tetrapod.

Để đánh giá cấu trúc hình thái các dây nano ZnO chế tạo từ quá trình từ bốc bay nhiệt để phân tích hình thái bề mặt của các mẫu ZnO bằng ảnh FE-SEM như trình bày trên hình 3. Kết quả nghiên cứu ảnh FE-SEM cho thấy, hình thái bề mặt của vật liệu nano ZnO có cấu trúc hình thái rất đồng đều. Cấu trúc hình thái vật liệu tổng hợp được có dạng với ba nhánh dây nano gắn vào nhau (tetrapod). Đường kính của các dây nano này khá đồng đều với kích thước đường kính cỡ khoảng 30 nm. Tuy vậy, có thể quan sát thấy, chiều dài của các dây nano hình thành dạng tetrapod có sự dài ngắn khác nhau. Từ sự giống nhau về đường kính của mẫu dạng dây và tetrapod, chúng ta có thể nhận định rằng các nano ZnO này hình thành là do với cùng một cơ chế. Ở đó, các phân tử ZnO trong quá trình bốc bay nhiệt tạo thành các mầm ZnO cho phát triển ưu tiên theo một hướng thì sẽ hình thành nên các dây nano ZnO, còn các mầm có định hướng ưu tiên theo nhiều chiều thì phát triển thành dạng tetrapod [18]. Khác đối với quá trình hơi rắn khác, vật liệu được mọc định hướng sử dụng các mầm kết tinh và có sự kích thích của các hạt Au, nên sẽ tạo thành các dây [8, 19].

Để phân tích sâu hơn về cấu trúc của dây nano ZnO được tổng hợp, các khảo sát hiển vi điện tử truyền qua được thực hiện (hình 4). Ảnh TEM của dây nano ZnO (hình 4B) cho thấy, dây có kích thước đường kính đồng nhất cỡ khoảng 50 nm. Điều này chứng tỏ quá trình phát triển dây nano có định hướng mọc dọc theo trục của dây là khá hoàn hảo. Kết quả này đã cho thấy rằng, hình ảnh phân bố và sắp xếp của các nguyên tử rõ ràng, sắc nét. Kết quả cũng cho thấy mẫu thể hiện tính đồng nhất cao, vị trí các nguyên tử trong mạng tinh thể có trật tự và tính tuần hoàn tốt. Ảnh HR-TEM này còn cho ta thấy rằng, tinh thể của dây nano ZnO được phát triển ưu tiên theo phương <0001> (dọc theo trục của dây). Cấu trúc tinh thể của dây nano ZnO là lục giác kiểu Wurtzite, khoảng cách các mặt tinh thể theo phương <0001> là 0,263 nm (hình 4C).

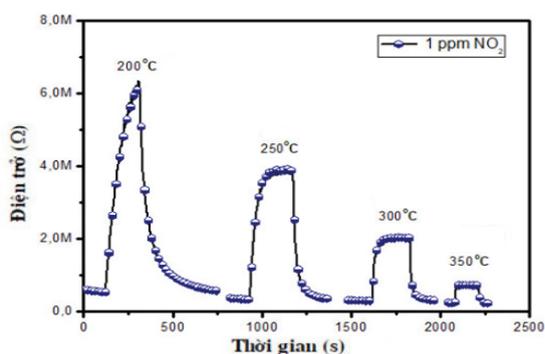


Hình 4. Ảnh kính hiển vi điện tử quét - SEM (A); ảnh hiển vi điện tử truyền qua - TEM (B), ảnh hiển vi điện tử truyền qua với độ phân giải cao - HR TEM (C); biến đổi Fourier hai chiều - FFT (D) của vật liệu nano ZnO có cấu trúc tetrapod.

Ngoài ra, kết quả trên cho thấy dây nano ZnO là vật liệu dạng có cấu trúc đơn tinh thể. Ảnh SEM thể hiện rõ vật liệu tetrapod là các dây nano ZnO gắn chung một điểm gốc. Các kết quả về phân tích kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM) cho

thấy tương tự như kết quả đã phân tích từ dây nano ZnO. Kết quả này một lần nữa minh chứng cho sự phát triển của cấu trúc dây nano ZnO và nano tetrapod ZnO có cùng một cơ chế tích tụ các phân tử ZnOx (x là tham số thay đổi thể hiện sự khuyết thiếu oxy) trong pha hơi để hình thành các nano ZnO. Tuy nhiên, sự khác biệt về hình thái cấu trúc là dạng dây nano và nano tetrapod là do chế độ động học của dòng khí trong quá trình phản ứng quyết định.

Sau khi khảo sát được tính chất vật liệu như hình dạng và cấu trúc tinh thể, chúng tôi tiến hành khảo sát một số tính chất nhạy khí của vật liệu sử dụng cho cảm biến theo quy trình như được trình bày ở trên.



Hình 5. Sự thay đổi của điện trở cảm biến sử dụng vật liệu nano ZnO dạng tetrapod cho cảm biến khí với nồng độ 1 ppm tại nhiệt độ làm việc 200-350°C.

Chúng tôi tiến hành đánh giá sự thay đổi của điện trở cảm biến theo nhiệt độ làm việc của mẫu với nồng độ 1 ppm khí NO₂ được biểu diễn như trong hình 5. Khi cảm biến ở điều kiện thường (tiếp xúc với không khí) điện trở của cảm biến khoảng 300-600 kΩ (tùy thuộc vào nhiệt độ làm việc). Giá trị điện trở này làm cho dòng điện điều khiển của cảm biến trong giới hạn nhạy của hầu hết của các thiết bị. Với dòng khí NO₂ thổi vào cảm biến, làm điện trở của cảm biến tăng lên rõ rệt. Tại nhiệt độ 350°C, giá trị điện trở tăng khoảng 3 lần (từ 300 đến 900 kΩ), tại nhiệt độ 200°C điện trở của cảm biến thay đổi khoảng 11 lần (600-6,6 MΩ). Ta nhận thấy rằng, độ đáp ứng của cảm biến là rất tốt, độ thay đổi điện trở lớn, từ đó có thể dễ dàng tính toán và xử lý được tín hiệu điện dựa trên lưu lượng khí vào cảm biến. Tại giá trị nhiệt độ cao (trên 250°C), thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến cũng khá nhanh. Đây là một đặc tính cũng rất quan trọng và phù hợp của vật liệu chế tạo được làm vật liệu cho cảm biến khí.

4. Kết luận

Bằng phương pháp bốc bay ở nhiệt độ cao, áp suất khí quyển, sử dụng không khí trong quá trình phản ứng, không sử dụng mầm kết tinh, chúng tôi đã tạo ra được vật liệu nano ZnO có dạng 4 chân (nano tetrapod). Vật liệu tạo ra có cấu trúc đồng nhất kích thước của các chân nano (dây nano) khoảng 30-40 nm, chiều dài của các chân khoảng 200-1.000 nm. Sử dụng các phương pháp khảo sát cấu trúc, chúng ta thấy rằng, vật liệu nano tạo ra có cấu trúc đơn tinh thể. Vật liệu có cấu trúc nano một chiều với đường kính nhỏ nên có diện tích bề mặt lớn, dạng tetrapod nên có nhiều chân từ đó tính xốp của vật liệu cao hơn, đây là những đặc điểm quan trọng giúp vật liệu có nhiều ưu thế trong chế tạo cảm biến khí. Vật liệu cũng có độ đáp ứng khí tốt với NO₂, đây là một ưu điểm lớn để chế tạo cảm biến khí.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của nhóm nghiên cứu mạnh “Vật liệu nano và ứng dụng” (mã số SKH-2022-NMA) Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Procek, T. Pustelny (2015), “A study of gas sensing properties of ZnO nanostructures activated by UV light”, *Photonics Lett. Pol.*, **7(2)**, pp.50-52, DOI: 10.4302/plp.2015.2.07.
- [2] S.N. Das, J.P. Kar, J.H. Choi, et al. (2010), “Fabrication and characterization of ZnO single nanowire-based hydrogen sensor”, *J. Phys. Chem. C*, **114(3)**, pp.1689-1693, DOI: 10.1021/jp910515b.
- [3] J. Janata, M. Josowicz (2003), “Conducting polymers in electronic chemical sensors”, *Nat. Mater.*, **2(1)**, pp.19-24, DOI: 10.1038/nmat768.
- [4] T.J. Hsueh, C.L. Hsu (2008), “Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles”, *Sensors Actuators B Chem.*, **131(2)**, pp.572-576, DOI: 10.1016/j.snb.2007.12.045.
- [5] P.H. Phuoc, N.N. Viet, C.M. Hung, et al. (2021), “Comparative study on the gas-sensing performance of ZnO/SnO₂ external and ZnO-SnO₂ internal heterojunctions for ppb H₂S and NO₂ gases detection”, *Sensors Actuators B Chem.*, **334**, DOI: 10.1016/j.snb.2021.129606.
- [6] Z. Yang L. Jiang, J. Wang, et al. (2021), “Flexible resistive NO₂ gas sensor of three-dimensional crumpled MXene Ti₃C₂Tx/ZnO spheres for room temperature application”, *Sensors Actuators B Chem.*, **326**, DOI: 10.1016/j.snb.2020.128828.
- [7] Y. Kang, F. Yu, L. Zhang, et al. (2021), “Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors”, *Solid State Ionics*, **360**, DOI: 10.1016/j.ssi.2020.115544.
- [8] M.A. Franco, P.P. Conti, R.S. Andre, et al. (2022), “A review on chemiresistive ZnO gas sensors”, *Sensors and Actuators Reports*, **4**, DOI: 10.1016/j.snr.2022.100100.
- [9] Y. Zhang, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, et al. (2012), “Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires”, *J. Nanomater.*, **2012**, DOI: 10.1155/2012/624520.
- [10] P. Rodnyi, I. Khodyuk (2011), “Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review)”, *Opt. Spectrosc.*, **111(5)**, pp.776-785, DOI: 10.1134/S0030400X11120216.
- [11] C.P.B. Govey, N.O.V. Plank (2013), “Review of hydrothermal ZnO nanowires: Toward FET applications”, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, **31(6)**, DOI: 10.1116/1.4821801.
- [12] U.T. Nakate, Y.T. Yu, S. Park (2022), “Hydrothermal synthesis of ZnO nanoflakes composed of fine nanoparticles for H₂S gas sensing application”, *Ceram. Int.*, **48(19)**, pp.28822-28829, DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.03.017.
- [13] F. Meng, X. Shi, Z. Yuan, et al. (2022), “Detection of four alcohol homologue gases by ZnO gas sensor in dynamic interval temperature modulation mode”, *Sensors Actuators B Chem.*, **350**, DOI: 10.1016/j.snb.2021.130867.
- [14] L. Vatandoust, A. Habibi, H. Naghshara, et al. (2021), “Fabrication of ZnO-MWCNT nanocomposite sensor and investigation of its ammonia gas sensing properties at room temperature”, *Synth. Met.*, **273**, DOI: 10.1016/j.synthmet.2021.116710.
- [15] H.J. Fan, R. Scholz, F.M. Kolb, et al. (2004), “Two-dimensional dendritic ZnO nanowires from oxidation of Zn microcrystals”, *Appl. Phys. Lett.*, **85(18)**, pp.4142-4144, DOI: 10.1063/1.1811774.
- [16] N. Qin, Q. Xiang, H. Zhao, et al. (2014), “Evolution of ZnO microstructures from hexagonal disk to prismoid, prism and pyramid and their crystal facet-dependent gas sensing properties”, *Cryst. Eng. Comm.*, **16(30)**, DOI: 10.1039/C4CE00637B.
- [17] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, et al. (2004), “Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors”, *Appl. Phys. Lett.*, **84(18)**, DOI: 10.1063/1.1738932.
- [18] H.V. Han, N.V. Hieu, T. Trung (2014), “A simple method for production of high aspect ratio ZnO Nanowires with uniform structure for NO₂ gas sensors”, *Sci. Adv. Mater.*, **6(8)**, pp.1659-1667, DOI: 10.1166/sam.2014.1953.
- [19] M.W. Ahn, K.S. Park, J.H. Heo, et al. (2009), “On-chip fabrication of ZnO-nanowire gas sensor with high gas sensitivity”, *Sensors Actuators B Chem.*, **138(1)**, pp.168-173, DOI: 10.1016/j.snb.2009.02.008.