

# Sb-첨가 SnO<sub>2</sub> 나노선 네트워크를 이용한 고속응답 가스센서

곽창훈 · 우형식 · 이종훈\*

## Fast Responding Gas Sensors Using Sb-Doped SnO<sub>2</sub> Nanowire Networks

Chang-Hoon Kwak, Hyung-Sik Woo, and Jong-Heun Lee\*

### Abstract

The Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanowire network sensors were prepared by thermal evaporation of the mixtures between tin and antimony powders. Pure SnO<sub>2</sub> nanowire networks showed high sensor resistance in air (99 M $\Omega$ ), similar gas responses to 4 different gases (5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, H<sub>2</sub>, and trimethylamine), and very sluggish recovery speed (90% recovery time > 800 s). In contrast, 2 wt% Sb-doped SnO<sub>2</sub> showed the selective detection toward C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and trimethylamine, relatively low resistance (176 k $\Omega$ ) for facile measurement, and ultrafast recovery speed (90% recovery times: 6 -18 s). The change of gas sensing characteristics by Sb doping was discussed in relation to gas sensing mechanism.

**Keywords :** Sb-SnO<sub>2</sub>, Nanowire networks, Gas sensors, Sensor resistance, Recovery speed, Selectivity

### 1. 서론

산화물 반도체형 가스센서는 감응물질의 표면과 피검 가스가 반응하여 발생하는 저항 변화를 통해 인화성가스와 독성 또는 폭발성 가스를 검출한다[1]. 가스 감응물질로 SnO<sub>2</sub>[2], ZnO[3], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[4], TiO<sub>2</sub>[5] 등의 n-형 산화물 반도체가 주로 연구되었다.

n-형 산화물 반도체형 가스센서는 200~400 °C의 고온에서 물질 표면에 산소가 흡착되고 음으로 대전되므로 (O<sup>-</sup> 또는 O<sup>2-</sup>) 반도체 표면에 고저항의 전자공핍층이 형성된다. 환원성 가스에 노출될 경우 환원성 가스는 표면흡착 산소와 반응하고 전자를 반도체형 가스센서에 주입하므로, 가스농도에 비례하는 저항의 감소를 나타낸다.

높은 가스 감도와 빠른 응답속도를 동시에 달성하기 위해서는 가스의 확산이 원활하면서도 비표면적이 큰 나노 구조가 유리하다. 나노선 네트워크(nanowire networks)[6, 7], 중공구조(hollow spheres)[4], 계층구조(hierarchical structures)[3, 4, 8, 9] 등과

같이 나노 구조간의 응집이 작은 경우, 빠른 응답속도와 높은 가스 감도를 동시에 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 가스 확산이 용이한 나노 구조에서 환원성 가스와 표면흡착 산소 간의 표면반응이 비교적 빨리 일어날 경우, 일반적으로 가스 감응 반응은 수초 내의 짧은 시간에 일어난다[8]. 반면, 환원성가스로부터 회복하기 위해서는 산소분자의 흡착, 해리, 이온화 등의 표면반응이 일어나야 된다. 이와 같은 표면반응은 가스확산이 비교적 빨리 일어나는 경우에도 장시간이 소요되어, 회복에 수십~수백초가 소요되는 경우가 자주 보고되고 있다[4, 8, 9].

기상반응법에 의해 제조된 나노선 네트워크 센서의 경우 나노선의 높은 비표면적/부피 비, 높은 결정성, 나노선간의 낮은 응집도로 인해 고감도, 고안정성, 쾌속응답성을 나타낸다[10]. 그러나, 나노선 간의 접촉면적이 작을 경우 센서저항이 증가하여 저항의 변화를 용이하게 측정하기 어려워지는 문제가 있다.

본 연구에서는 Sb가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 나노선 네트워크를 기상법으로 제조하고, 이를 가스센서로 활용할 경우 센서의 저항 및 회복시간을 현저히 개선시킬 수 있음을 보고한다.

고려대학교 신소재공학부 (Department of Materials Science and Engineering, Korea University)

Anam-Dong, Seongbuk-GU, Seoul 136-713, Korea

\*Corresponding author : jongheun@korea.ac.kr

(Received : Jul. 7, 2013, Accepted : Jul. 24, 2013)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 SnO<sub>2</sub> 나노선의 성장

Sb첨가 SnO<sub>2</sub>(1:50 또는 1:10 in weight) 나노선을 합성하기 위해 Sn 금속분말(325 mesh, 99.80 purity, acros organics) 5 g 과

Sb 금속분말(sigma aldrich) 0.1 g 또는 0.5 g을 혼합하여 CVD (Chemical Vapor Deposition)의 원료로 이용했다. Sn과 Sb 혼합 분말을 얇게 분산시켜 놓은 알루미늄 보트를 CVD용 quartz tube의 가운데에 위치시켰다(Fig. 1). 알루미늄 소자기판의 표면에 나노선 성장을 위한 Au층 50 Å를 코팅한 후 알루미늄 보트 뒤에 배치시켰다. 이후  $1.0 \times 10^{-2}$  Torr의 진공상태에서 온도를 675°C까지 올린 다음, 0.2 sccm의 O<sub>2</sub> 가스를 흘리면서 675°C에서 20분간 반응시켜 나노선을 성장했다. 이후 Sb와 Sn의 중량비가 1:50 및 1:10인 원료분말에서 성장된 나노선을 0.02Sb-SnO<sub>2</sub> 및 0.1Sb-SnO<sub>2</sub> 나노선 센서로 표기한다. Sb의 첨가가 가스감응성에 미치는 영향을 조사하기 위해 순수한 SnO<sub>2</sub> 나노선도 같은 방법으로 성장시켰다.

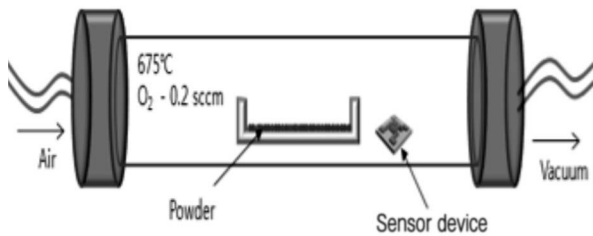


Fig. 1. Schematic experimental setup of nanowire growth.

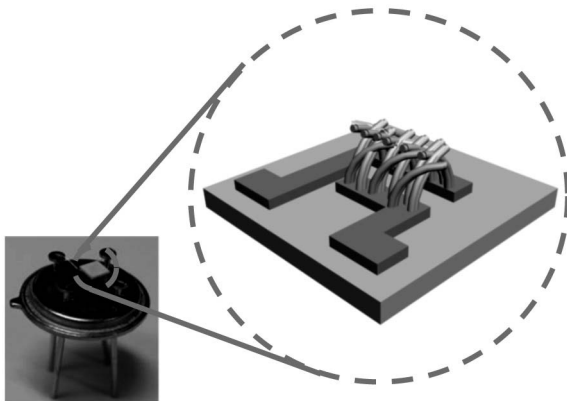


Fig. 2. Schematic device of nanowire network sensor.

## 2.2 분석

합성된 나노선의 모양을 분석하기 위해 Field-emission 주사전자현미경(FE-SEM, S-4300, Hitachi Co. Ltd., Japan)이 사용되었으며 X-선 회절분석기(Rigaku D/MAX-2500V/PC, Cu K line = 1.5418 Å)를 이용하여 나노선의 상과 결정구조를 분석하였다.

## 2.3 센서 소자 제작 및 가스 감응성 측정

합성된 SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>SnO<sub>7</sub> (1 : 50), Sb<sub>2</sub>SnO<sub>7</sub> (1 : 10) 나노선을 증류수와 혼합하여 slurry형태로 만든 후, Au 전극이 패터닝된 알루미늄 기판 위에 도포하여 가스 감응 소자를 제작하였다(Fig. 2). 상기 감응 소자를 히터를 이용해 600°C에서 2 시간 동안 열처리를 하여 열적으로 안정화 시켰으며, 가스에 반응시키기 전에 앞서 각각의 센서 동작온도에서 1 시간 동안 유지시켜 안정화시켰다. 가스의 유속은 500 cm<sup>3</sup>/min으로 고정하였고, 5 ppm 농도의 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, H<sub>2</sub>, TMA, Benzene, Toluene, Xylene 7 종류의 가스에 대하여 450°C의 동작온도에서 각각 가스 감응성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 합성된 나노선의 모양과 상

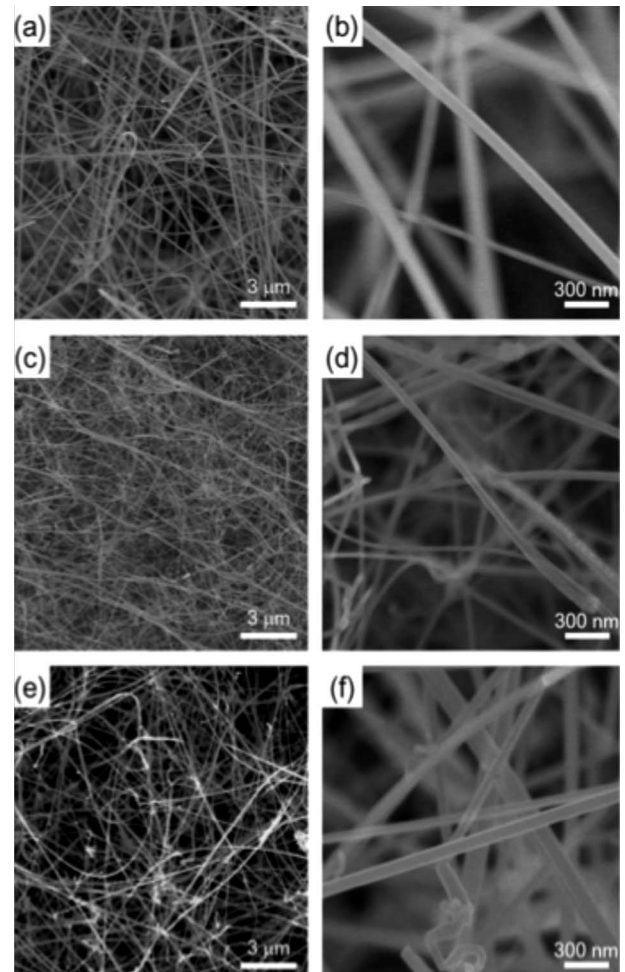


Fig. 3. SEM images of (a, b) pure SnO<sub>2</sub>, (c, d) 0.02Sb-SnO<sub>2</sub>, and (e, f) 0.1Sb-SnO<sub>2</sub> nanowire networks.

순수한 SnO<sub>2</sub> 나노선은 직경이 약 100 nm, 길이는 수십  $\mu\text{m}$ 이었다(Fig. 3 (a), (b)). Sb-SnO<sub>2</sub> (1 : 50), Sb-SnO<sub>2</sub> (1 : 10) 나노선 역시 직경이 약 100 nm, 길이는 수십  $\mu\text{m}$ 로 확인되었다(Fig. 3 (c), (d), (e), (f)). Au 촉매층에 의해 나노선이 형성되는 것으로 보아, 단결정의 나노선이 VLS 기구로 성장되는 것으로 해석된다.

과포화 되는 반응 가스에 의해 고체-액체 계면에서 대칭성이 파괴되는 것이 VLS 메커니즘에서 1차원 나노결정 형성의 중요한 단계이다. 촉매와 반응 가스의 혼합용액 방울은 나노선 합성에서 template로 작용한다고 할 수 있으므로 촉매 입자의 크기를 조절함에 따라 합성되는 나노선의 지름을 제어할 수 있으며, 나노선의 길이는 반응시간의 조절에 의해 제어할 수 있다. 합성된 나노선의 XRD 패턴 분석 결과 Rutile 구조를 갖는 SnO<sub>2</sub>로 확인되었다(Fig. 4). Antimony가 첨가된 경우에도 2차상 피크가 나타나지 않고 SnO<sub>2</sub> 피크만 나타난 것으로 보아 Sb가 SnO<sub>2</sub>의 격자내에 완전히 고용된 것으로 보인다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 SnO<sub>2</sub> 및 Sb-첨가 나노선은 표면적이 넓고 응집이 되지 않아 가스 감지에 있어 유리할 것으로 판단된다.

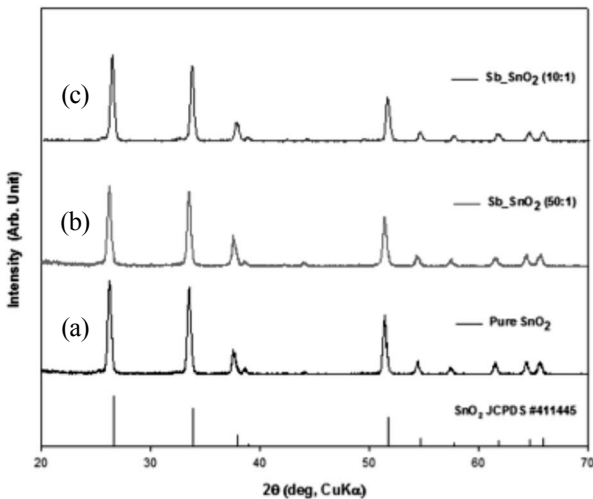
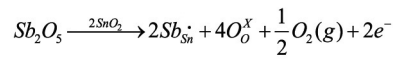


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) pure SnO<sub>2</sub>, (b) 0.02Sb-SnO<sub>2</sub> and (c) 0.1Sb-SnO<sub>2</sub> nanowire networks.

### 3.2 가스 감응 특성 평가

Sb의 첨가가 SnO<sub>2</sub> 나노선 네트워크 센서의 공기중 저항에 미치는 영향을 조사했다. 순수한 SnO<sub>2</sub>, 0.02Sb-SnO<sub>2</sub>, 0.1Sb-SnO<sub>2</sub> 나노선 네트워크 센서의 450°C, 공기중 저항은 각각 99 M $\Omega$ , 176 k $\Omega$ , 128  $\Omega$ 로 Sb가 첨가됨에 따라 저항이 크게 감소하는 것을 알 수 있다 (Fig. 5). 을 측정했다. 이는 Sb<sup>5+</sup>가 아래와 같은 반응에 의해 전자 주개 역할을 하여 추가로 전자들이 생성 됨에 따라 저항이 감소한 것으로 판단된다.



일반적으로 반도체형 가스센서의 저항은 센서에 직렬로 load 저항을 연결한 후, 미세한 전류를 흘리면서 load 저항에 걸리는 전위차를 측정하는 방법으로 측정된다. 그러나, 본 연구의 pure SnO<sub>2</sub> 나노선 네트워크 센서와 같이 공기 중 저항이 99 M $\Omega$ 과 같이 매우 높을 경우에는 전위차 측정을 위한 미소전류의 조절이 어려워 센서의 저항을 측정하는 데 어려움이 크다. 따라서, 일반적으로 반도체형 가스센서는 공기 중 저항을 M $\Omega$  이하로 조절한다. 따라서, 본 연구에서 Sb의 첨가에 의해 센서의 저항을 176 k $\Omega$ , 128  $\Omega$ 로 감소시킨 것은 나노선 네트워크 센서의 상용화를 위해서 중요한 의미를 가진다고 할 수 있다.

3가지 센서의 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, H<sub>2</sub>, TMA에 대한 가스감도 (R<sub>a</sub>/R<sub>g</sub>, R<sub>a</sub>: 공기중 저항, R<sub>g</sub>: 가스에 노출되었을 때의 저항)을 450°C의 온도에서 측정했다(Fig. 6). 순수한 SnO<sub>2</sub> 나노선 네트워크 센서의 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, H<sub>2</sub>, TMA에 대한 감도는 6.87, 6.08, 6.56, 7.27로 4가스에 대해서 유사한 감도를 나타내었다. 이 경우 특정가스의 검출이 어려워질 것으로 보인다. 0.02Sb-SnO<sub>2</sub> 센서의 경우 CO 및 H<sub>2</sub>에 대한 감도가 1.18 및 1.09로 현저히 감소한 반면, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 및 TMA에 대한 감도는 5.72와 6.98로 Sb를 첨가하지 않는 센서와 유사한 값을 나타내었다. 이는 Sb의 첨가가 단순한 센서의 저항만을 변화시키는 것이 아니라 가스 감응의 선택성 조절에도 이용될 수 있음을 보여주는 결과이다. 이후 Sb의 첨가량이 더 증가한 0.1Sb-SnO<sub>2</sub> 센서는 4가지 가스에 대해 거의 감도를 나타내지 않았다.

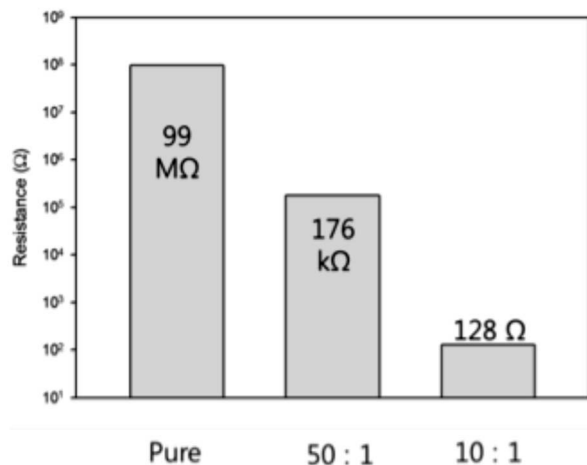


Fig. 5. Sensor resistance in air of pure SnO<sub>2</sub>, 0.02Sb-SnO<sub>2</sub>, 0.1Sb-SnO<sub>2</sub> nanowire network sensors at 450°C.

n-형 산화물 반도체에서 저항의 변화는 감응물질이 보유하고 있는 전자의 농도와 환원성가스의 반응에 의해 새로이 제공되는 전자

의 농도에 의해 결정된다. 따라서, 일반적으로 감응물질 내부에 전자의 농도가 작은 것이 가스감응에 의한 저항변화를 높이는데 효과적이다. 이와 같은 관점에서 생각해보면, 0.1Sb-SnO<sub>2</sub> 센서의 낮은 감도는 과량의 Sb doping에 의한 전자 농도 증가가 가스감응에 의한 전자농도 변화량보다 현저히 크기 때문으로 해석된다. 따라서, 측정용이성을 높이기 위한 센서저항의 감소, 센서의 감도 및 선택성의 증가 등을 종합적으로 고려할 때 0.02Sb-SnO<sub>2</sub> 센서가 유리할 것으로 판단된다.

센서의 감도, 선택성, 저항이외에 가스 감응 및 회복의 속도도 주요한 센서특성으로 고려되어야 된다. 순수한 SnO<sub>2</sub> 및 0.02Sb-SnO<sub>2</sub> 센서의 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, H<sub>2</sub>, TMA 에 대한 저항변화 특성을 Fig.7, Fig.8에 각각 나타내었다. 두 센서 모두 환원성 가스의 노출에 의해 저항이 감소하고, 공기로 분위기가 전환되었을 때 센서의 저항이 다시 증가하는 전형적인 n-형 반도체 가스센서의 특성을 나타내었다. 센서가 환원성 가스에 노출되었을 때 90%의 저항이 변화되는 데 걸리는 시간(90% 응답시간,  $\tau_{res}$ )과 센서가 공기에 노출되었 때 저항이 90% 회복되는 데 걸리는 시간(90% 회복시간,  $\tau_{recov}$ )을 계산하여 Table 1에 나타내었다. 순수한 SnO<sub>2</sub>센서의 경우 가스의 종류에 상관없이 응답시간이 2초로 매우 짧게 나타난 반면, 공기에 의한 회복에는 대부분 800초 이상의 매우 긴 시간이 소요되었다. 이와 같은 센서를 실제 응용에 이용할 경우에는 단시간 내에 발생하는 가스 농도 변화를 검출하기 어려운 문제가 발생한다. 0.02Sb-SnO<sub>2</sub> 센서는 응답시간이 약간 길어지기는 했지만 (5-24 s), 여전히 매우 짧은 값을 유지하고 있다. 반면, 회복속도에서는 현저한 향상을 나타내었다. 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, H<sub>2</sub>, and TMA의 감응 이후에 순수한 공기에 노출되었을 때 90% 회복시간은 6-18초에 불과했다. 상기 결과는 0.02Sb-SnO<sub>2</sub> 센서의 회복속도가 SnO<sub>2</sub> 센서에 비해 15-60 배 정도 빠름을 의미한다. 이와 같은 회복속도의 변화는 가스 감응반응과 연계하여 다음과 같이 고찰될 수 있다.

n-형 반도체형 가스센서의 가스 감응반응은 환원성 가스의 가스 감응 물질 표면으로의 확산, 환원성가스와 음으로 대전된 표면흡착 산소와의 반응, 및 생성된 전자의 감응물질내 주입 등으로 구성되어 있다. 순수한 SnO<sub>2</sub> 나노선 네트워크의 2초 정도의 빠른 반응은 상기 3가지 반응이 모두 빨리 일어남을 의미한다. 따라서, 응집이 작은 나노선 네트워크에서는 가스의 확산이 감응반응의 율속단계가 되지 않을 것으로 판단된다. 회복반응은 산소의 가스감응 물질표면으로의 확산, 산소의 흡착, 해리, 이온화 등의 반응이 필요하다. 여기에서 나노선 네트워크에서 가스의 확산은 충분히 빠른 것으로 고려되므로, 산소의 흡착, 해리, 이온화 등의 일련의 표면반응이 느리게 일어남을 의미한다. 따라서, 본 연구에서 Sb를 첨가한 SnO<sub>2</sub> 나노선의 경우 회복이 현저히 빨라지는 것은 산소의 흡착, 해리, 이온화 과정에서 촉매의 역할을 수행하는 것으로 이해된다.

순수한 SnO<sub>2</sub> 센서는 나노구조의 모양에 상관없이 감응보다는 회복에 장시간이 소요된다는 것이 잘 알려져 있다[8]. 회복을 빨리 할

수 있는 방법으로 Ni에 의한 표면기능화 정도가 제시되어 있지만 센서의 공기 중 저항이 크게 증가하는 문제가 있다[11,12]. 본 연구의 Sb 첨가는 측정이 용이한 영역의 센서저항을 가지면서도 회복이 현저히 빨라지는 점에서 센서 응용성을 높이는 데 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

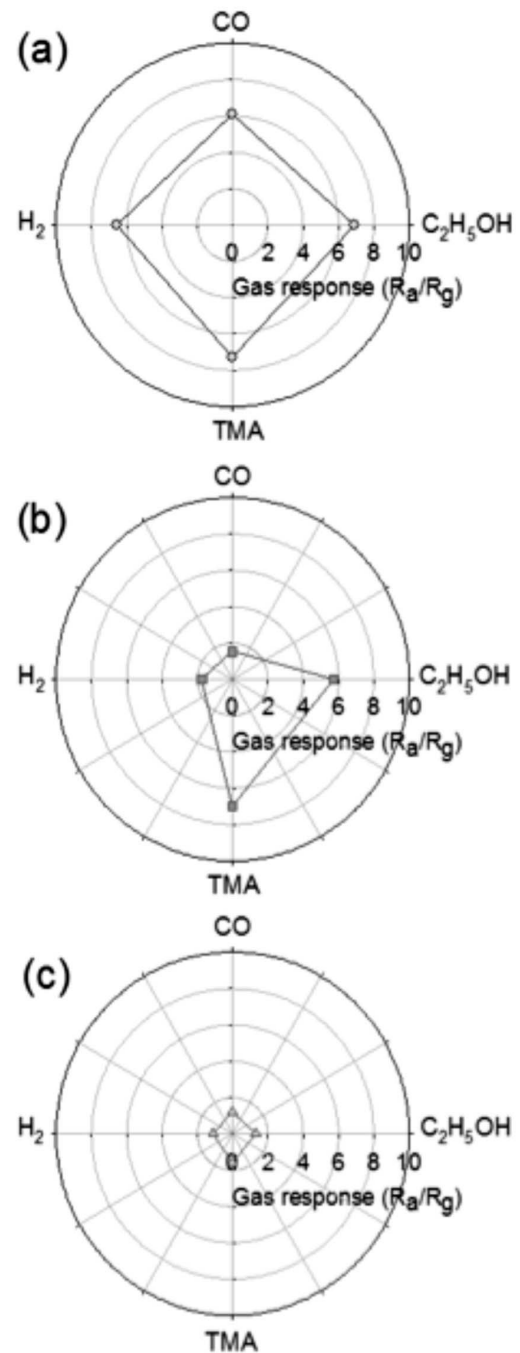


Fig. 6. Gas response of (a) pure SnO<sub>2</sub>, (b) 0.02Sb-SnO<sub>2</sub>, and (c) 0.1Sb-SnO<sub>2</sub> nanowire network sensors to 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, H<sub>2</sub>, and TMA at 450°C.

Table 1. 90% response time ( $\tau_{res}$ ) upon exposure to reducing gases (5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, H<sub>2</sub>, and TMA) and 90% recovery time ( $\tau_{recov}$ ) upon exposure to air (sensing temperature: 450°C)

	$\tau_{res}$ (s)		$\tau_{recov}$ (s)	
	SnO <sub>2</sub>	0.02Sb-SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	0.02Sb-SnO <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2	5	>>800	13
CO	2	5	>>800	6
H <sub>2</sub>	2	24	152	6
TMA	2	4	>>800	18

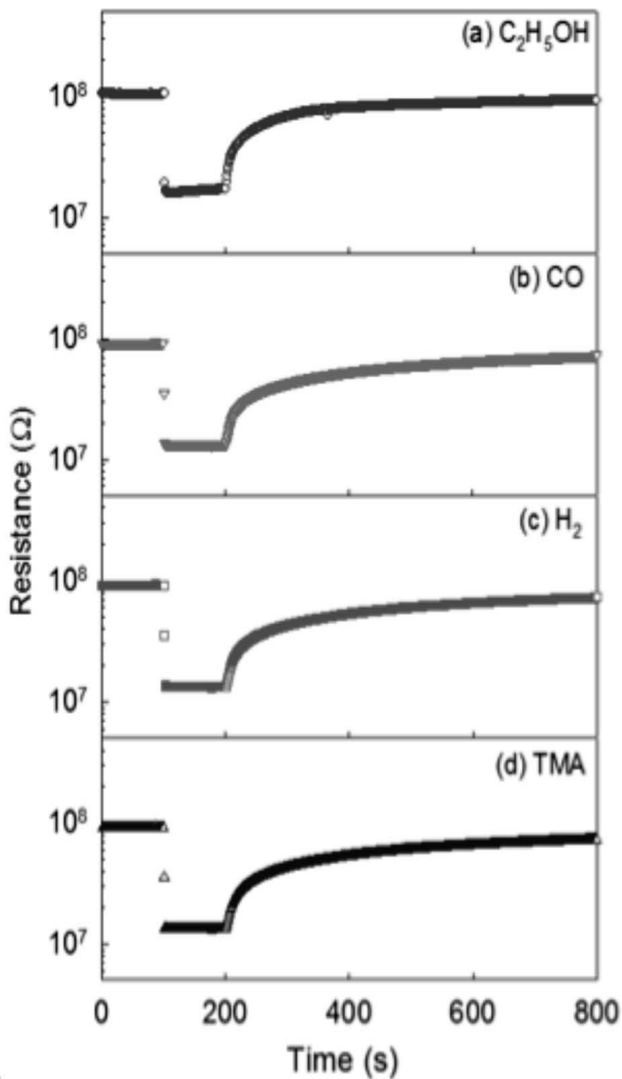


Fig. 7. Dynamic sensing transients of pure SnO<sub>2</sub> nanowire networks to 5 ppm (a) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, (b) CO, (c) H<sub>2</sub>, and (d) TMA at 450°C.

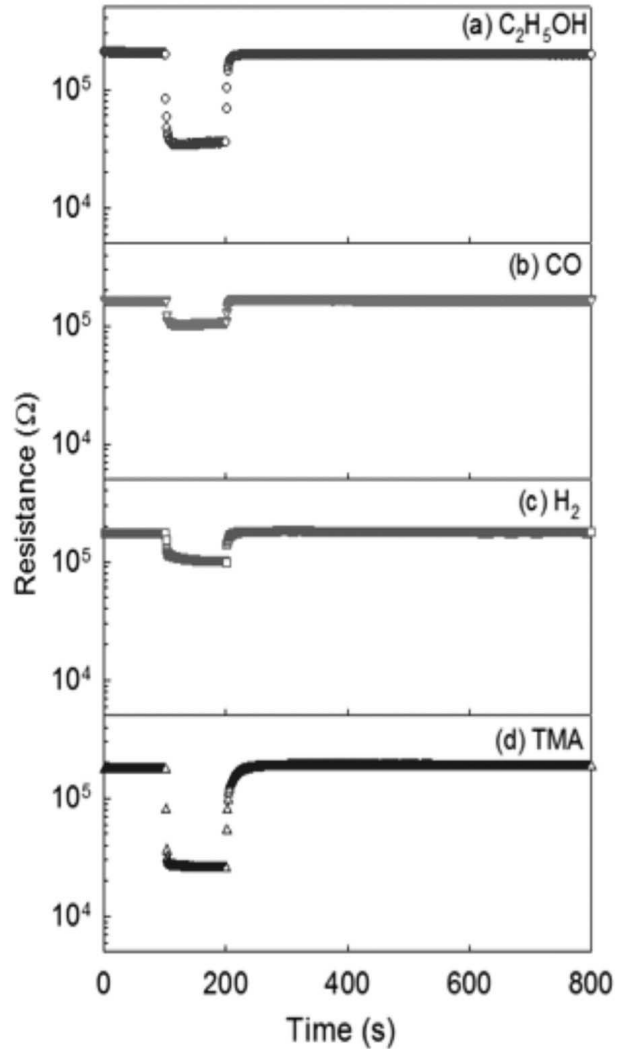


Fig. 8. Dynamic sensing transients of 0.02Sb-SnO<sub>2</sub> nanowire networks to 5 ppm (a) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, (b) CO, (c) H<sub>2</sub>, and (d) TMA at 450°C.

#### 4. 결 론

Sb가 doping된 SnO<sub>2</sub> 나노선을 기상반응법으로 성장하고, 가스 감응성을 평가했다. 순수한 SnO<sub>2</sub> 나노선 네트워크 센서에 2 wt% Sb를 첨가할 경우 Sb가 도너의 역할을 수행하여 센서의 공기 중 저항이 측정이 용이한 수백 kΩ대로 감소했다. Sb를 SnO<sub>2</sub> 나노선에 doping할 경우 450°C에서 가스 감응 후 회복속도를 15-60배 정도 크게 증가시켰다. 또 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 및 TMA에 대한 선택성도 Sb의 첨가에 의해 향상되었다. 이는 Sb의 첨가가 SnO<sub>2</sub> 센서특성을 전기적 및 화학적으로 변화시킴을 의미한다. Sb가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 나노선을 이용하여 높은 감도, 우수한 선택성, 측정이 용이한 센서저항, 빠른 응답과 회복을 가지는 가스 센서의 설계가 가능하다.

### 감사의 글

본 연구는 지식경제부(MKE) 및 한국산업기술평가 관리원(KEIT)의 SW융합형부품 기술개발사업(10043800) 과 중소기업청에서 지원하는 2011년도 산학연협력 기술개발사업(No.R1105552)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

### REFERENCES

- [1] N. Yamazoe, "Toward innovations of gas sensor technology", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 108, pp. 2-14, 2005.
- [2] I. S. Hwang and J. H. Lee, "Highly sensitive and selective gas sensors using catalyst-loaded SnO<sub>2</sub> nanowires", *J. Sens. Sci. & Tech.*, Vol. 21, pp. 167-171, 2012.
- [3] K. M. Kim, H. R. Kim, K. I. Choi, H. J. Kim, and J. H. Lee, "ZnO hierarchical nanostructures grown at room temperature and their C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sensor applications", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 155, pp. 745-751, 2011.
- [4] K. I. Choi, H. R. Kim, and J. H. Lee, "Enhanced CO sensing characteristics of hierarchical and hollow In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres", *Sens. Actuators B-Chem.*, Vol. 138, pp. 497-503, 2009.
- [5] A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimanoe, and J. R. Morante, "Cr-doped TiO<sub>2</sub> gas sensor for exhaust NO<sub>2</sub> monitoring", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 93, pp. 509-518, 2003.
- [6] Y. J. Choi, I. S. Hwang, J. G. Park, K. J. Choi, J. H. Park, and J. H. Lee, "Novel fabrication of a SnO<sub>2</sub> nanowire gas sensor with high sensitivity", *Nanotechnology*, Vol. 19, p. 095508, 2008.
- [7] I. S. Hwang, S. J. Kim, J. K. Choi, J. J. Jung, D. J. Yoo, K. Y. Dong, B. K. Ju, and J. H. Lee, "Large-scale fabrication of highly sensitive SnO<sub>2</sub> nanowire network gas sensors by single step vapor phase growth", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 165, pp. 97-103, 2012.
- [8] J. H. Lee, "Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 140, pp. 319-336, 2009.
- [9] H. R. Kim, K. I. Choi, J. H. Lee, and S.A. Akbar, "Highly sensitive and ultra-fast responding gas sensors using self-assembled hierarchical SnO<sub>2</sub> spheres", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 136, pp. 138-143, 2009.
- [10] I. S. Hwang and J. H. Lee, "Gas sensors using oxide nanowire networks: An overview." *J. Nanoeng. Nanomanuf.*, Vol. 1, pp.4-17, 2011.
- [11] H. R. Kim, K. I. Choi, K. M. Kim, I. D. Kim, G. Cao, and J. H. Lee, "Ultra-fast responding and recovering C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sensors using SnO<sub>2</sub> hollow spheres prepared and activated by Ni templates", *Chem. Comm.*, Vol. 46, pp. 5062-5064, 2010
- [12] H. R. Kim, A. Haensch, I. D. Kim, N. Barsan, U. Weimar, and J. H. Lee, "Role of NiO doping in reducing the humidity impact on the performance of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors: Synthesis strategies, phenomenological and spectroscopic studies," *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 21, pp. 4456-4463, 2011.