



상온에서 UV 활성화된 ZnS 나노와이어의 NO₂ 가스 검출 특성

강 우 승*

인하공업전문대학 금속재료과

NO₂ gas sensing properties of UV activated ZnS nanowires at room temperature

Wooseung Kang*

Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea

(Received December 12, 2014; revised December 24, 2014; accepted December 24, 2014)

Abstract

ZnS nanowires were synthesized in order to investigate NO₂ gas sensing properties. They were grown on the sapphire substrate using ZnS powders. SEM (scanning electron microscopy) showed the diameter and length of the ZnS nanowires were approximately in the range of 50 - 100 nm and a few 10s μm, respectively. They were also found to be composed of Wurtzite- structured single crystals from TEM (transmission electron microscopy) analysis. NO₂ gas sensing performance of the ZnS nanowire was measured with electrical resistance changes caused by NO₂ gas with a concentration of 1-5ppm. The sensor was UV treated with an intensity of 1.2 mW/cm² to facilitate charge carrier transfer. The responses of the ZnS nanowires to the NO₂ gas at room temperature, treated with UV of two different wavelengths of 365 nm and 254 nm, are measured to be 124.53 - 206.87 % and 233.97 - 554.83%, respectively. In the current work, the effect of UV treatment on the gas sensing performance of the ZnS nanowires was studied. And the underlying mechanism for the electrical resistance changes of the ZnS nanowires by NO₂ gas was also discussed.

Keywords: ZnS nanowires, gas sensor, NO₂, UV, room temperature

1. 서 론

지난 수 십 년간, 나노 구조의 화합물 반도체는 각종 화학 가스의 검출 센서로 큰 관심을 받아왔다^{1,4)}. 이는 이러한 나노 물질이 각종 화학 가스에 대해 우수한 검출 반응 특성을 나타냄과 동시에, 가스의 농도에 따라서 특성의 변화가 확연하게 나타나기 때문이다. 또한 이러한 나노 물질의 경우 가스의 공급 시 기존의 벌크나 박막 소재의 가스 검출 센서에 비해 매우 빠른 검출 반응 속도를 보이며 해당 가스의 공급을 중단하였을 때 빠른 회복 속도를 나

타내기 때문이다⁵⁾. 이러한 특징은 나노 물질이 기존의 다른 물질에 비해 확연히 높은 부피 대 면적 비율을 갖기 때문인데, 해당 특성으로 인하여 나노 물질은 기존의 다른 물질에 비해 단위 부피 내에 극단적으로 넓은 표면적을 갖게 되어, 나노 물질에 검출 가스가 공급되면 보다 효율적인 가스의 검출이 이루어지게 된다⁶⁻¹⁰⁾.

나노 물질에는 그 형상에 따라 여러 가지 구조가 있을 수 있다¹¹⁻¹⁴⁾. 무차원 구조인 나노 파티클과¹¹⁾, 1차원의 선으로 되어 있는 나노와이어^{12,13)}, 2차원의 면으로 이루어진 나노 박막¹⁴⁾이 그 대표적인 구조이다. 이러한 나노 구조 중에서 나노 파티클은 구조적으로 모든 방향에서 길이가 매우 짧아 검출 특성을 위한 전극을 연결하는데 한계가 있고, 2차원의 박막은 전극의 연결은 매우 유리하지만 나노 구

*Corresponding Author : Wooseung Kang

Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College
E-mail : wkang651@inhac.ac.kr

조의 장점인 단위 부피당 표면적을 넓게 하는데 한계가 있다. 반면, 나노와이어의 경우, 나노 파티클과 마찬가지로 매우 넓은 단위 부피당 표면적을 갖는 반면, 직경은 불과 수 십 nm에 그치나 길이는 수 십 μm 에 달하기 때문에 이를 이용한 각종 소자를 만들기에 매우 유리하다. 따라서, 이러한 이유로 본 연구에서는 1차원 구조의 나노와이어를 합성한 후 이를 가스 센서에 적용하여 가스의 검출 특성을 연구하였다.

황화아연(ZnS)은 3.9 eV의 직접 천이형 밴드갭을 갖는 화합물 반도체로¹⁵⁾, 다양한 방면에서 우수한 특성을 갖는 물질이며, 이를 이용한 각종 소자나 응용 물질로 사용되고 있다. 이러한 특징으로 인하여 발광 다이오드(LED)¹⁶⁾, 박막 디스플레이(TFD)¹⁷⁾, 적외선 투과 유리¹⁸⁾, 바이오 센서^{19,20)} 및 각종 센서²¹⁾ 등의 핵심 물질로 사용되고 있으며, 특히 ZnS는 그 밴드갭으로 인하여 UV-B 영역의 자외선에 반응하기 때문에 이를 이용한 자외선 광 검출 센서²²⁾ 혹은 광 촉매²³⁾ 등에 다양하게 사용되고 있다. 또한 나노 구조의 ZnS는 가스와의 접촉 시 반응하는 특성으로 인하여 여러 가지 가스 센서²⁴⁾로도 사용되고 있으며, 이러한 특성을 이용한 각종 연구가 보고된 바 있다. 그러나 이와 같은 ZnS를 이용한 가스 센서에는 한계가 존재하는데, 낮은 전류전달자 밀도(current carrier density)와 산소와의 반응 시 산화아연으로의 비가역적 반응 등이 이에 해당한다. 특히, 낮은 전류전달자 밀도를 높이기 위해서 온도를 높이는 방법을 사용해야 하는데, 이 경우 ZnS가 ZnO로 산화되는 현상이 발생하여 십배 수 백 도 이상으로 승온시켜 검출반응을 수행하는데 한계가 존재한다. 따라서, 이러한 한계를 극복하고, 전류전달자 밀도를 안정적으로 높이기 위하여 본 연구에서는 ZnS 센서를 가열하는 대신 자외선을 조사하여 NO₂ 가스를 검출하는 실험을 수행하였다. 본 연구에서 ZnS 나노와이어를 합성하고 이를 상온에서 UV를 조사한 환경에서 특정 농도의 NO₂ 가스를 분사하여 이에 따른 저항의 변화를 측정하였으며, 그 결과 상온의 환경에서도 매우 높은 검출 반응이 나타남을 확인하였다.

2. 실험방법

ZnS 나노와이어는 c-plane의 사파이어 웨이퍼를 기판으로 하여 ZnS 분말을 열 기화시켜 합성하였다. 사파이어 웨이퍼 기판에 촉매로 사용될 Au를 DC-sputtering으로 약 3 nm 두께로 코팅하였다. 합성을 위해서 사용된 장비는 2 개의 가열지점이 있

는 수평 관상로가 사용되었다. 먼저 ZnS 분말을 한 지점(Zone A)에 장입 하고 Au 코팅된 사파이어 기판은 다른 한 지점(Zone B)에 장입 하였다. 이후 관상로를 밀봉한 후 1.0 mTorr가 되도록 진공을 만들었다. 이 관상로를 가열 자켓으로 승온시키는데 분말이 있는 Zone A는 분당 15°C의 온도로 1시간 동안 승온시켜 900°C의 온도를 만들고 기판이 있는 Zone B는 분당 10°C의 온도로 1시간 동안 승온시켜 600°C의 온도로 만들었다. 이후 목적 온도가 되면 100 sccm의 N₂를 공급하며 1시간 동안 유지시켰다. 이 때, 로 내의 기압은 1 Torr가 되도록 유지하였다. 반응이 다 끝나면 가스의 공급을 중단하여 로 내의 압력을 다시 1.0 mTorr가 되도록 유지하며 로냉 시켰다. 로 내부의 온도가 상온까지 냉각되면 로의 진공을 제거하고 시편을 꺼내었다.

합성된 ZnS 나노와이어의 크기와 형상을 파악하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi S-4200SE)을 사용하였다. 개별 나노선의 형상과 결정성, 그리고 결정학적 구조를 분석하기 위하여 투과 전자 현미경(TEM, Jeol 2100F) 분석을 수행하였다. 또한, 합성된 나노선의 결정학적 분석을 위해 X선 회절 분석법(XRD, Philips X'pert pro MRD)을 수행하였는데, 이 때 XRD 분석을 하기 위하여 0.5°의 경사각(glancing angle)을 사용하였고 CuK α 를 타겟으로($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 분당 4°의 속도로 스캔 하였다.

합성된 ZnS 나노선을 기반으로 ZnS 가스 센서 소자를 제작하였다. 소자를 제작하기 위하여 우선 300 nm의 SiO₂ 산화막이 증착된 절연 Si 기판을 준비하고, 이 기판에 사진식각공정(photolithography)을 통하여 IDE(Interdigital Electrode) 패턴을 형성하였다. 패턴을 형성하기 위한 전극 물질로는 10 nm의 Ti를 접촉층으로 형성한 후 그 위에 100 nm의 Au 층을 E-beam evaporator를 사용하여 형성하였으며, IDE 패턴의 전극간 간격은 30 μm 가 되도록 하였다. 이후 합성된 나노와이어를 5 ml의 IPA에 넣고 1분간 초음파 교반하였다. 앞서 만든 IDE 기판에 준비된 나노와이어 용액을 떨어뜨린 후 건조하여 칩을 완성하였다. 이렇게 만들어진 센서 소자의 전기적 특성을 측정하기 위하여 Sourcemeeter (Keithley 2612A)에 연결하고, chamber에 장착하였다. 이후 NO₂ 가스에 대한 반응 특성을 확인하기 위하여 특정 농도의 NO₂ 가스를 주입하였다. 공급되는 가스의 농도를 제어하기 위하여 10 ppm의 NO₂ 가스와 공기(air)를 준비하고 각각 MFC를 이용하여 두 가스의 농도를 제어하였다. 가스의 공급은 500 sccm이 되도록 주입 하였으며, 가스 주입구의 반대 쪽을 외부로 개방하여 혼합 가스가 기판을

통하여 외부로 배기되도록 하였다. UV에 의한 검출반응의 활성화를 측정하기 위하여 UV lamp를 사용하였는데, 이 때 사용되는 파장은 각각 365 nm와 254 nm 두 가지의 파장을 사용하였으며, 자외선의 강도는 1.2 mW/cm²으로 제어하였다. 가스의 공급에 따른 전기 저항 변화를 소자에 1 V의 전압을 인가하여 측정하였다. 측정된 저항의 변화에 따라 NO₂ 가스의 반응성을 계산하였다. 이를 계산하기 위하여 공기(air) 분위기 일 때 나노와이어의 전기저항을 R_a 라고 하였고, NO₂ 가스가 분사될 때의 전기저항을 R_b로 하였다. 가스에 따른 나노와이어의 반응성은 공기(air)에서의 전기저항에 대한 NO₂ 가스가 분사될 때의 전기저항의 변화량으로 나타낼 수 있으며, 반응성은 R_a/R_b * 100 (%)로 표현하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a) 및 (b)는 주사전자 현미경을 통하여 관찰된 ZnS 나노와이어의 형상 사진이다. 이를 통하여 합성된 ZnS 나노와이어의 직경은 약 50-100 nm 이고, 길이는 수 십 μm 임을 확인 할 수 있었다.

그림 2는 합성된 나노와이어의 XRD 분석을 한

데이터이다. XRD 분석을 통해 각각 성장된 나노와이어가 개별 결정 방향으로 성장하였음을 확인할 수 있었다. 이러한 분석을 통해 합성된 ZnS 나노와이어는 (002), (100), (101) 면 등으로 성장 하였으며 a = 0.3818 nm, c = 0.6260 nm의 격자 상수를 갖는 Wurtzite 결정구조로 이루어져 있음을 확인하였다(JCPDS No. 89-3697).

그림 3은 합성된 나노와이어의 투과 전자 현미경 분석 사진이다. 먼저 그림 3(a)는 ZnS 나노와이어의 저배율 투과 전자 현미경 사진으로 그림 1(a)에 서와 마찬가지로 약 50-100 nm 두께의 나노와이어로 성장하였음을 관찰할 수 있었다. 그림 3(b)는 그림 3(a)에서 촬영한 나노와이어의 고 배해능 확대 사진이다. 이 사진으로부터 ZnS 나노와이어의 격자 구조를 파악할 수 있고, 나노와이어의 성장이 이루어진 결정학적 특성을 판단할 수 있다. 이 사진에서 나타난 격자를 분석한 결과, 인접한 두 격자 면의 간격은 0.31 nm와 0.33 nm로 확인 되었다. 이는 그림 2의 XRD 결정성장면 중 각각 (002)와 (100) 격자 면을 나타내는 것으로 이 격자 면을 통

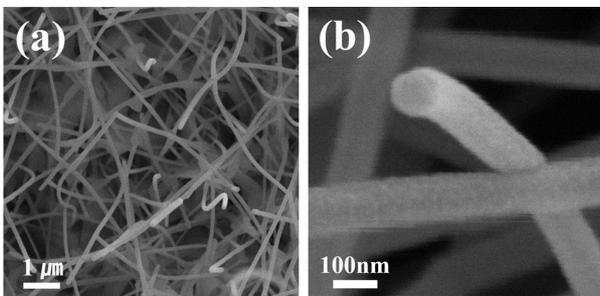


Fig. 1. (a) Low magnification SEM image of ZnS nanowires. (b) High magnification SEM image of the ZnS nanowires in Fig.1 (a).

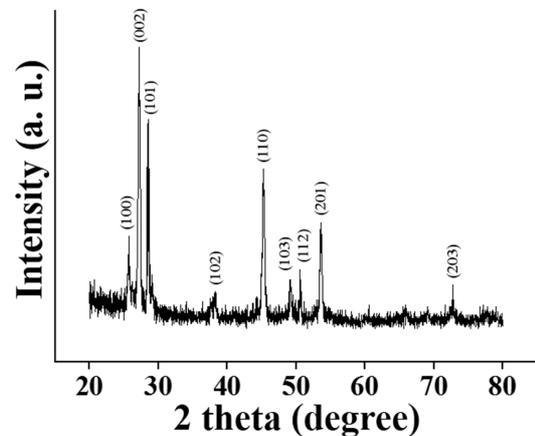


Fig. 2. XRD pattern of ZnS nanowires.

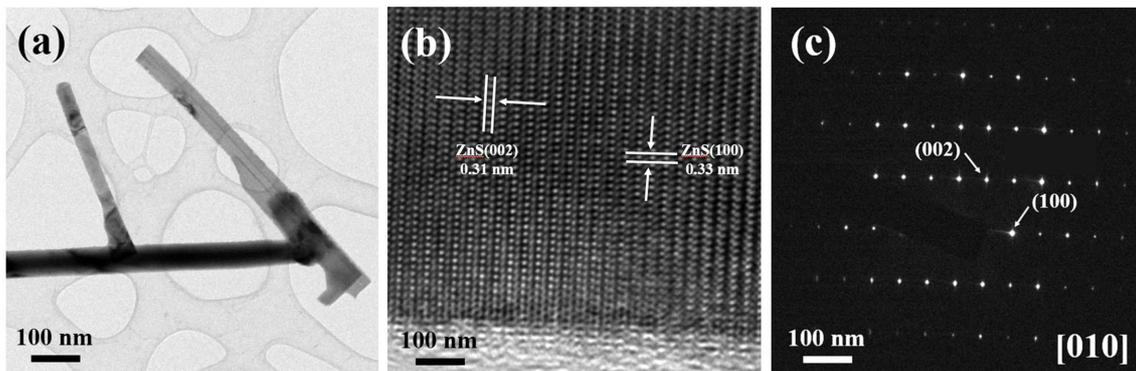


Fig. 3. (a) Low magnification TEM image of ZnS nanowire. (b) HRTEM image of ZnS nanowire. (c) SAED (Selected area electron diffraction) patterns of ZnS nanowire.

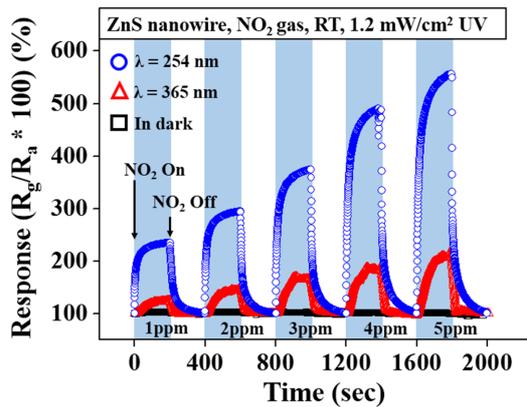


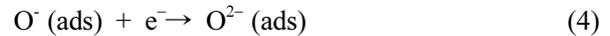
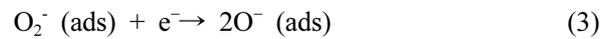
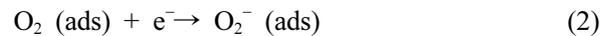
Fig. 4. Dynamic response of ZnS nanowire gas sensor in dark, under 365 nm UV, and under 254 nm UV illuminations.

하여 합성된 나노와이어가 Wurtzite 구조임을 증명하는 요소임을 나타낸다. 그림 3(c)는 앞서 촬영된 나노선의 제한시야 전자회절(SAED) 패턴을 분석한 사진이다. 이 사진의 패턴 형상을 바탕으로 합성된 나노와이어는 단결정으로 성장하였음을 확인 할 수 있었으며, 각 회절면은 (100) 면과 (002) 면 등으로 그림 3(b)의 격자간 거리에 따른 면의 지수와 일치하는 것으로 확인 되었다.

그림 4는 ZnS 나노와이어 센서가 NO₂ 가스에 반응하는 특성을 나타낸 그래프이다. 그래프에서 검은 사각형은 자외선을 조사하지 않을 때이고, 붉은 삼각형은 365 nm의 UV를 조사하였을 때이며, 파란 원은 254 nm의 UV를 조사하였을 때를 나타낸다. 각각의 자외선을 조사할 때 강도는 1.2 mW/cm²으로 고정하였다. NO₂ 가스를 주입하는 시간과 회복을 위해 공기(air)를 주입 하는 시간은 각각 200 초로 고정하였다. 세 가지 그래프에서 NO₂ 가스의 공급은 각각 순차적으로 1, 2, 3, 4, 5 ppm으로 분사하였고, 이에 따른 저항 변화를 관찰하고 반응성을 계산하였다. 그 결과, 자외선을 조사하지 않은 상태에서 NO₂ 가스를 분사하였을 때에는 가스와의 반응에 의한 검출 특성이 거의 나타나지 않은 것으로 나타났다. 반면 365 nm의 UV를 조사하였을 때에는 NO₂ 가스의 농도에 따라 124.53%, 172.52%, 185.32%, 198.72%, 206.87%의 반응성을 나타내었다. 이 경우 다소 낮은 반응성을 나타내었을 뿐만 아니라 일부 노이즈 발생을 관찰할 수 있었다. 한편 254 nm UV를 분사하였을 때에는 그 반응성은 233.97%, 296.57%, 385.22%, 472.98%, 554.83%로 나타났다. 이 경우에는 조사한 UV의 에너지가 충분히 크기 때문에 가전자대에 있는 전자가 에너지 밴드갭을 뛰어넘어 전도대로 여기 되어 EHP (Elec-

tron-hole pair)를 형성할 수 있어 충분히 큰 반응성을 나타내었을 뿐 아니라 충분히 공급되는 전자와 정공에 의해서 노이즈가 줄어들었다²⁵⁾.

UV가 조사되는 환경에서 NO₂ 가스 분사에 따른 ZnS 나노와이어의 반응 메커니즘은 다음과 같이 설명된다. 먼저 ZnS 나노와이어가 공기중에 노출이 되면, UV에 의해 전도대로 여기 되었던 전자들이 ZnS 나노와이어 표면의 O₂ 가스와 상호작용하여 O₂ 가스를 이온화 시킨다. 그 결과 O₂ 가스는 O⁻, O²⁻, 혹은 O₂⁻ 등의 이온으로 변하게 되는데, 이는 다음과 같은 반응을 통해서 진행되게 된다^{26,27)}.



나노와이어 표면에 존재하는 전자는 표면에 흡착된 산소에 의하여 소비되며, 그 결과 나노와이어 표면에는 전자의 결핍에 의해 공핍층이 형성되게 된다. 이러한 메커니즘에 의해 나노와이어로 구성된 센서 소자의 저항은 증가하게 된다. 이 때, 나노와이어의 밴드갭보다 더 큰 에너지를 갖는 자외선을 나노와이어에 조사하게 되면, ZnS 나노와이어 내부에 전자정공쌍(Electron-hole pair, EHP)이 형성되게 된다. 이렇게 형성된 EHP 중 일부는 다시 재결합하여 소멸하게 되지만, 대부분의 경우 다음과 같은 반응을 나타내게 된다. 먼저 UV 조사에 의해 형성된 정공은 나노와이어 표면으로 이동하여 이온화되어 흡착되어 있는 O²⁻와 반응하게 된다. 그 결과 이온화되어 있던 O²⁻는 다시 O₂로 환원되어 나노와이어 표면으로부터 탈가스 되어 사라지게 된다. 반면 UV 조사에 의해 형성된 전자는 전자의 결핍으로 형성된 나노와이어 표면의 공핍층에 전자를 공급하여 공핍층의 두께를 감소시키고 그에 따라 증가하였던 채널의 저항을 감소시키게 된다. 따라서 이 경우 전체적인 채널의 저항은 낮아지는 효과를 나타낸다²⁸⁾.

한편 NO₂ 가스의 검출 반응을 확인하기 위하여 공기(air)에 소량의 NO₂ 가스를 첨가하여 분사하게 되면 다음과 같은 현상이 일어나게 된다. 먼저, NO₂ 가스와 O₂ 가스가 나노와이어 표면에 흡착되어 공핍층을 만들게 되지만, UV에 의해 생성된 EHP의 정공에 의해서 이 가스들은 탈가스 되며, 이와 함께 광 형성된 전자의 일부는 공핍층에 공급되어 공핍층의 두께를 감소시키는 작용을 하게 된다. 그러나 광 형성된 전자의 상당수는 표면에 흡착되었다

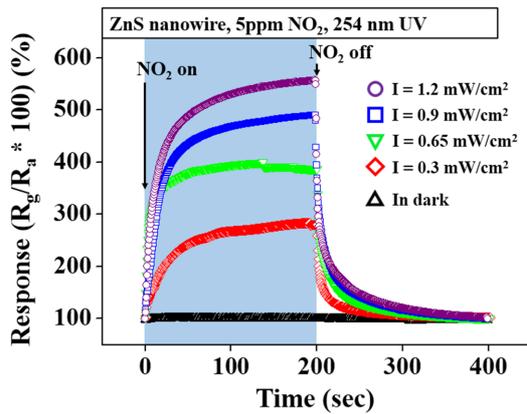
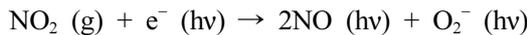


Fig. 5. Dynamic responses of ZnS nanowire to 5 ppm NO₂ for different UV light (λ = 254 nm) illumination intensities.

가 환원되어 탈가스 되어 나가는 NO₂ 가스를 끌어들여 다음과 같은 반응을 하게 된다²⁹⁾.



이 과정에서 NO₂ 가스는 전자를 받게 되며, 그 결과 UV 조사에 의해 형성된 전자에 의한 공핍층의 감소는 크게 이루어지지 않게 된다. 이러한 과정에 따라서 나노와이어 채널의 저항은 증가하게 되고, 이러한 저항의 증가 폭은 공급되는 NO₂ 가스의 농도가 증가함에 따라 함께 증가하게 된다²⁹⁾. 이러한 가스 검출 반응을 일으키기 위해서는 나노와이어가 갖는 밴드갭보다 큰 에너지의 UV를 조사하여야 한다. 따라서 그림에서와 같이 UV를 조사하지 않을 때에는 NO₂ 농도와 무관하게 가스 검출 특성이 나타나지 않게 된다. 그러나 비록 나노와이어의 밴드갭보다 작은 에너지를 갖는 365 nm의 UV를 조사하더라도 가스 검출 반응은 나타나게 되는데, 이는 합성된 나노와이어의 에너지 밴드갭이 3.9 eV라고 할지라도 그 내부에 결함이나 불순물에 의해 수많은 에너지 레벨이 존재하고 이에 의한 EHP가 형성되기 때문이다. 그러나 이러한 경우, 주요 에너지 레벨인 3.9 eV보다 UV 에너지가 낮기 때문에 대부분의 광 에너지는 흡수되지 못하고 투과되어 그 효율 및 반응성이 낮아지게 된다³⁰⁾.

그림 5는 254 nm UV의 강도에 따라 나타나는 NO₂ 가스의 검출 반응성을 나타낸 그래프이다. 각각의 반응에서 분사하는 NO₂의 농도는 5 ppm으로 유지하였다. 조사되는 UV의 강도는 'in dark', 0.3 mW/cm², 0.65 mW/cm², 0.9 mW/cm², 1.2 mW/cm²으로 설정하였다. 그 결과 'in dark'일 때는 검출 반응이 거의 일어나지 않았지만, UV의 강도가 높아질수록 검

출 반응성이 좋아짐을 확인할 수 있었다. 다만, UV의 조사 강도가 일정량 이상 커지면, 반응성의 증가 폭이 점점 작아지는 현상이 나타나는데, 이는 UV에 의해 처음에는 활발하게 생성되던 EHP가 일정량 이상의 UV 강도가 나타나면 포화되어 더 이상 생성되지 않기 때문이다. 따라서, 최적의 효율을 위해서는 특정 값 이하의 UV를 조사하는 것이 중요하다. 본 실험에서는 0.9 mW/cm² 이상의 UV에서 그 반응성의 증가폭이 크게 줄어들었으며, 1 - 1.5 mW/cm²의 UV를 조사하는 것이 최적의 효율을 나타내는 것으로 나타났다.

UV에 의한 가스 검출 반응은 기존의 가열에 의한 가스 검출 반응에 비하여 장비의 크기를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라, 나노와이어의 신뢰성 향상에도 많은 도움을 주게 된다. 특히, ZnS, GaN과 같은 물질의 경우 열에 의한 산화에 특히 취약해 가스 센서로 사용하기에 한계가 존재했다. 이와 함께 가열을 통한 가스 검출 반응의 경우, 수 백 °C의 온도까지 승온시키는 동안의 시간이 소요될 뿐만 아니라, 온도에 의한 결정성의 파괴 등으로 센서의 수명을 단축시키는 주요 원인으로 작용하게 된다. 따라서 UV를 사용하는 경우 이러한 문제점을 보완하고 검출 반응을 효율적으로 수행하는 것을 기대할 수 있다. 이와 더불어 향후 UV를 이용한 가스 검출에서 다른 가스의 검출 특성을 알아보고 검출 반응성을 더욱 높일 수 있는 방법을 연구해야 할 것이다.

4. 결 론

ZnS 분말을 열기화 시켜 VLS 법에 의해 ZnS 나노와이어를 합성하였다. 이렇게 합성된 나노와이어를 이용하여 NO₂ 가스의 검출 특성을 측정하는데 있어 기존의 가열을 통한 측정법을 대체하기 위하여 UV를 사용하여 실험을 수행하였다. 그 결과 Wurtzite 구조의 ZnS가 갖는 밴드갭 에너지 3.9 eV보다 큰 에너지를 갖는 254 nm UV의 자외선을 조사하였을 때 높은 검출 반응을 나타내었고, 그 에너지의 강도가 1.2 mW/cm²일 때 최적의 반응성을 나타내었다. 이러한 반응이 나타나는 이유는 자외선에 의해 생성된 EHP가 가스의 검출에 직접적으로 관여하기 때문이며, 따라서 'in dark'에서는 검출되지 않았던 가스가 UV를 조사함에 따라서 검출되는 것을 관찰하였다. 또한, 같은 파장대의 자외선이라 할지라도 조사되는 강도에 따라 다른 특성을 나타내었는데 이는 자외선이 가해짐에 따라 생성되는 EHP가 어느 정도 이상의 강도가 되면 포화되어

더 이상 생성되지 않기 때문이다. 이러한 방법에 의해 수행되는 가스 검출 반응은 화합물 반도체의 산화를 막을 수 있고, 결정성의 변화를 억제할 수 있어서 센서의 신뢰성 향상과 수명 향상에 큰 도움을 주기 때문에 기존의 열에 의한 가스 검출 센서에 비해 유리하다고 할 수 있다. 향후 이와 같은 가스 검출 연구에서 다른 종류에 대한 가스 검출 특성뿐만 아니라 기존의 가스 검출 반응성을 보다 향상시킬 수 있는 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것으로 보인다.

Acknowledgment

이 논문은 2014학년도 인하공업전문대학 교내연구비지원에 의하여 연구되었음.

References

1. B. Wang, L. F. Zhu, Y. H. Yang, N. S. Xu, G. W. Yang, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 6643.
2. A. Kolmakov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, M. Moskovits, *Nano Lett.* 5 (2005) 667.
3. T. J. Hsueh, C. L. Hsu, S. J. Chang, I. C. Chen, *Sens. Actuators B* 126 (2007) 473.
4. Y.J. Choi, I. S. Hwang, J. G. Park, K. J. Choi, J. H. Park, J. H. Lee, *Nanotechnol.* 19 (2008) 095508.
5. A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, M. Moskovits, *Adv. Mater.* 15 (2003) 997.
6. L. Liao, H. B. Lu, M. Shuai, J. C. Li, Y. L. Liu, C. Liu, Z. X. Shen, T. Yu, *Nanotechnol.* 19 (2008) 175501.
7. Q. Kuang, C. Lao, Z.L. Wang, Z. Xie, L. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 6070.
8. L. Francioso, A. M. Taurino, A. Forleo, P. Siciliano, *Sens. Actuators B* 130 (2008) 70.
9. H. R. Kim, K. I. Choi, J. H. Lee, S. A. Akbar, *Sens. Actuators B* 136 (2009) 138.
10. I. S. Hwang, S. J. Kim, J. K. Choi, J. Choi, H. Ji, G. T. Kim, G. Cao, J. H. Lee, *Sens. Actuators B* 148 (2010) 595.
11. S. Vallejos, T. Stoycheva, P. Umek, C. Navio, R. Snyders, C. Bittencourt, E. Llobet, C. Blackman, S. Moniz, and X. Correig, *Chem. Commun.* 47 (2011) 565.
12. R. Khan, H. W. Ra, J. T. Kim, W. S. Jang, D. Sharma, Y. H. Im, *Sens. Actuators B* 150 (2010) 389.
13. Y. Paska, H. Haick, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 2604.
14. J. Zeng, M. Hu, W. Wang, H. Chen, Y. Qin, *Sens. Actuators B* 161 (2012) 447.
15. S. Park, C. Jin, H. Kim, C. Hong, and C. Lee, *J. Lumin.* 132 (2012) 231.
16. S. Chen, L. Li, X. Wang, W. Tian, X. Wang, D. M. Tang, Y. Bando, *D. Goldberg, Nanoscale* 4 (2012) 2658.
17. J. J. Kaufman, G. Tao, S. Shabahang, D. S. Deng, Y. Fink, A. F. Abouraddy, *Nano Lett.* 11 (2011) 4768.
18. Z. Deng, H. Yan, Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 122 (2010) 8877.
19. Y. Shuai, C. Liu, J. Wang, X. Cui, L. Nie, *Anal.* 138 (2013) 3259.
20. J. H. He, Y. Y. Zhang, J. Liu, D. Moore, G. Bao, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 12152.
21. N. Uzar, S. Okur, and M. C. Arıkan, *Sens. Actuators A* 167 (2011) 188.
22. X. Wang, Z. Xie, H. Huang, Z. Liu, D. Chen, G. Shen, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 6845.
23. S. Xiong, B. Xi, C. Wang, D. Xu, X. Feng, Z. Zhu, Y. Qian, *Adv. Func. Mater.* 17 (2007) 2728.
24. R. Xing, Y. Xue, X. Liu, B. Liu, B. Miao, W. Kang, S. Liu, *Cryst.Eng.Comm.* 14 (2012) 8044.
25. S. Park, S. An, Y. Mun, C. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 4285.
26. P. Camagni, P. Galinetto, G. Faglia, C. Perego, G. Samoggia, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* 31 (1996) 99.
27. N. Barsan, U. Weimar, *J. Electroceram.* 7 (2001) 143.
28. N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe, *Catal. Surv. Asia* 7 (2003) 63.
29. E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B* 65 (2000) 260.
30. X. Fang, Y. Bando, M. Liao, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, Y. Koide, D. Goldberg, *Adv. Func. Mater.* 20 (2010) 500.