

산화철-탄소나노튜브 나노복합체의 암모니아 가스센서 응용

이현동¹ · 김다혜² · 고다애¹ · 김도진^{1,2†} · 김효진^{1,2}

¹충남대학교 차세대전자기판회로학과, ²충남대학교 공과대학 신소재공학과

Iron Oxide-Carbon Nanotube Composite for NH₃ Detection

Hyundong Lee¹, Dahye Kim², DaAe Ko¹, Dojin Kim^{1,2†} and Hyojin Kim^{1,2}

¹Graduate School of Advanced Electronic Circuit Substrate Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received January 20, 2016 : Revised February 26, 2016 : Accepted February 29, 2016)

Abstract Fabrication of iron oxide/carbon nanotube composite structures for detection of ammonia gas at room temperature is reported. The iron oxide/carbon nanotube composite structures are fabricated by in situ co-arc-discharge method using a graphite source with varying numbers of iron wires inserted. The composite structures reveal higher response signals at room temperature than at high temperatures. As the number of iron wires inserted increased, the volume of carbon nanotubes and iron nanoparticles produced increased. The oxidation condition of the composite structures varied the carbon nanotube/iron oxide ratio in the structure and, consequently, the resistance of the structures and, finally, the ammonia gas sensing performance. The highest sensor performance was realized with 500 °C/2 h oxidation heat-treatment condition, in which most of the carbon nanotubes were removed from the composite and iron oxide played the main role of ammonia sensing. The response signal level was 62 % at room temperature. We also found that UV irradiation enhances the sensing response with reduced recovery time.

Key words gas sensor, iron oxide-carbon nanotube composite, NH₃, room temperature.

1. 서 론

금속 산화물은 전기 전도성을 통한 가스 감지능과 좋은 가역성 때문에 가스 센서 재료로 널리 사용되고 있다. 산화철[iron(III) oxide: α -Fe₂O₃]은 우리주변에서 흔히 볼 수 있는 가장 안정적인 형태의 n-형 반도체 특성을 갖는 금속산화물로서 산소공공(oxygen vacancy)에 의해 형성된 전자가 주 전하캐리어로 작용하여 n-형 반도체 특성을 나타내어 환원성 가스에 대해 저항이 감소하는 특성을 보인다. 2.1 eV 밴드갭을 갖는 산화철은 가스센서 뿐만 아니라 촉매 등으로 널리 쓰이고 있는 소재이다.¹⁾ 산화물 가스센서의 감지 신호는 표면에서 일어나는 분

자의 흡착 또는 탈착 반응에 수반하는 전하의 구속 및 방출에 따른 산화물의 전류 변화에 기인하므로 감도를 향상시키는 하나의 전략은 센서 산화물을 나노화 시켜 표면적 대비 부피의 비를 증대시키는 것이다. 나노입자, 나노튜브, 나노선 등 다양한 나노 스케일의 금속 산화물을 제작하여 기존의 벌크 구조체 가스센서보다 개선된 감지 특성을 다양하게 보고하고 있다.²⁾

탄소나노튜브는 탄소 원자들이 튜브형태의 형상을 가지고 있는 나노 물질로써 매우 높은 비표면적을 가지며 아크방전법을 통해 촉매금속을 사용하여 단일벽 튜브를 합성할 수 있다.³⁾ 또한 본 연구실에서는 in situ 아크방전법을 사용하여 다공성 구조의 탄소나노튜브를 형성할

[†]Corresponding author

E-Mail : dojin@cnu.ac.kr, (D. Kim, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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.

수 있고 이를 다공성 산화물 나노선 제작에 활용하는 방법을 개발하여 활용한 바 있다.^{4,8)} 그런데 흑연을 촉매 금속과 함께 아크방전시키면 고온에서 철은 용융된 나노입자를 형성하고, 탄소는 용융된 철에 고용되고 석출하는 과정에서 단결정의 나노튜브 형태로 성장시킬 수 있다. 이때 형성된 철 나노입자는 단일벽 탄소나노튜브 사이에 분포하게 된다. 본 연구에서는 방전용 흑연봉에 통상 탄소나노튜브 합성 시 보다 훨씬 많은 양의 철을 장입하고 방전시킴으로써 더욱 많은 철 나노입자가 형성 분포되도록 시도하였다. 이로써 탄소나노튜브 사이에 철 나노입자가 달라붙어있는 형상의 나노복합체를 합성하였고 이의 가스 감지 특성을 조사하였다. 금속산화물/탄소나노튜브 복합체의 경우 탄소나노튜브의 이점인 높은 비표면적과 전기전도도, 금속산화물의 이점인 열 및 화학 안정성의 이점을 모두 가질 수 있다.⁹⁾ 본 연구에서는 특히 암모니아(NH_3) 가스에 대한 감지 특성을 집중적으로 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 산화철/탄소나노튜브 복합체 제작

산화철/탄소나노튜브 복합체 제작을 위해 아크 방전법을 사용하였다. 외경 6.4 mm, 내경 3.0 mm, 길이 160 mm의 속이 빈 흑연봉에 철선을 장입하여 아크방전 소오스로 사용하였다. 금 전극을 형성한 알루미늄(Al_2O_3) 기판을 챔버 내벽에 장착시킨 후 아크방전시키면 형성된 철 나노입자를 함유한 탄소나노튜브가 기판 위로 날라가 증착하게 된다. 이는 본 실험실에서 탄소나노튜브와 금속산화물 복합체를 형성하기 위하여 개발한 동시아크방전법(co-arc-discharge)이다.¹⁰⁾ 흑연봉 내부에 넣어준 철선을 탄소나노튜브 형성을 위한 촉매금속으로 작용함과 동시에 탄소나노튜브 사이에 나노입자로 분산되어 철/탄소나노튜브 복합체를 형성하게 된다. 이렇게 형성된 센서 소자는 금 전극과 오믹특성을 나타낸다.¹¹⁾

본 연구에서는 흑연봉에 직경 0.2 mm의 철선 수를 변화시키면서 장입한 방전소오스를 사용하여 아크방전법으로 형성한 산화철/탄소나노튜브 복합체의 형상과 조성을 관찰하였다. 이를 위하여 금 전극이 패턴이 형성된 알루미늄(Al_2O_3) 기판을 아크방전 챔버의 내벽에 고정시킨 후, 준비된 흑연봉을 아크방전 챔버 내부에 장착하고 0.4 MPa 분압의 수소 분위기에서 40 A의 전류를 흘려주며 플라즈마를 생성시켜 5 분간 증착시켰다. 흑연봉에 장입한 철선의 개수 x 에 따라서 만들어진 시편을 $\text{Fe}(x)/\text{CNT}$ 로 표시하기로 한다.

아크방전법으로 생성된 철/탄소나노튜브 복합체는 대기분위기의 수평형 튜브로(선영 시스템, 79500 Tube

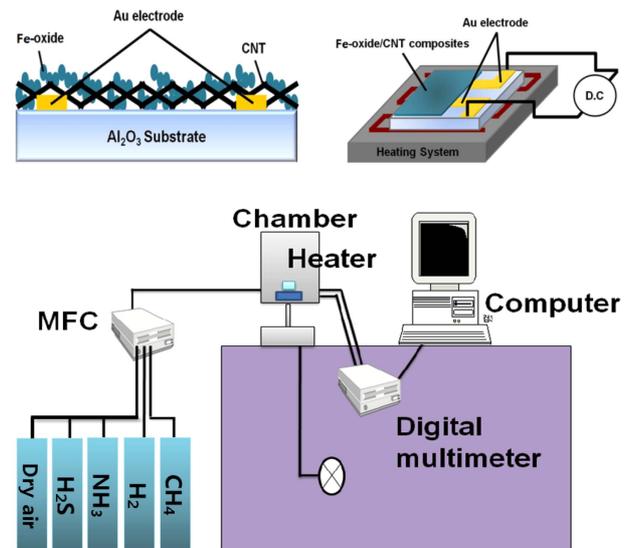


Fig. 1. Schematic diagram of Fe_2O_3 /carbon nanotube composite sensor device and the gas sensing property measurement system.

furnace)에서 450 °C와 500 °C의 온도에서 다양한 시간 동안 열처리 시킴으로써 i) 철을 산화철로 변화시켜 철/탄소나노튜브 복합체를 산화철/탄소나노튜브 복합체로 바꾸어 주고, ii) 탄소나노튜브의 일부를 산화시켜 제거함으로써 복합체 내의 산화철과 탄소나노튜브의 비율을 조정하였다. 이렇게 만들어진 산화철/탄소나노튜브 복합체 가스 센서의 개략적인 구조는 Fig. 1과 같다.

2.2 구조 및 감지특성 분석

주사전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, JEOL, JSM-7000F)으로 산화철/탄소나노튜브 복합체의 형상을 관찰하였고, 생성된 산화철과 탄소나노튜브의 성분분석은 고분해능 X선 회절분석기(High Resolution X-ray Diffractometer), 라만분광기(High Resolution Raman Spectrometer), 에너지 분산 X선 분광기(EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy)의 측정을 통해 철, 탄소, 산소의 구조와 정량·정성 분석을 진행하였다.

제작된 센서의 가스 감지 특성은 Fig. 1에 개략적으로 나타난 측정시스템에서 측정하였다. 챔버 내로 흘러 보내는 가스의 농도조절은 감지 가스인 암모니아와 희석 가스인 건조공기를 가스유량제어기(Mass-flow controller: MFC)로 제어하면서 총 유량을 300 sccm 으로 고정하여 흘려 보냈다. 시편이 놓이는 척(chuck)에는 히터가 설치되어 기판의 온도를 조절할 수 있다. 제작된 센서의 가스 감지 특성은 반응가스 노출에 따른 저항 변화를 Kiethley 2400(DC bias voltage source current measure application)을 이용하여 측정하였으며, 센서의 감도(감응

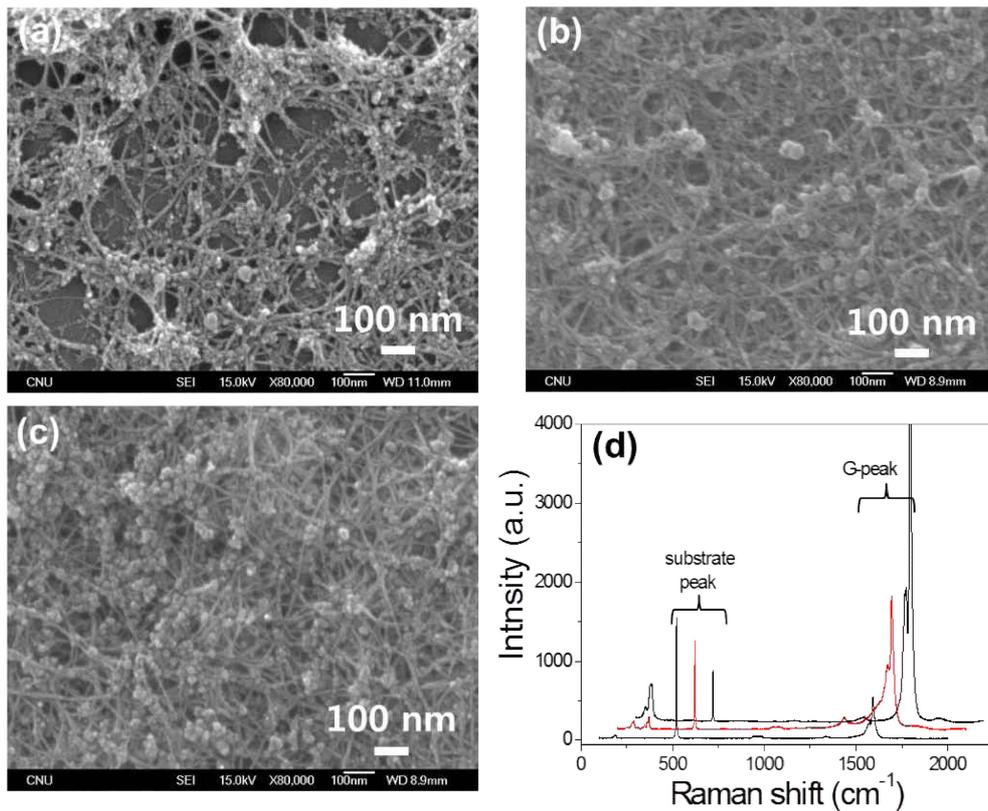


Fig. 2. SEM image of (a) Fe(2)/CNT, (b) Fe(10)/CNT, (c) Fe(20)/CNT, and (d) Raman spectra for the specimens (a)-(c). The peaks are shifted for comparison.

도, S)는 가스반응 후 저항(R_g)과 가스반응 전 저항(R_0) 변화에 대한 퍼센트 비(%)로 식 $S(\%) = 100 \times (R_g - R_0) / R_0$ 에 의해 산출하였다.¹²⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 산화철/탄소나노튜브 복합체의 구조

흑연봉 내부에 장입하는 철선의 개수를 변화시킨 방전 소오스를 사용하여 아크방전법으로 형성한 산화철/탄소나노튜브 복합체는 메탄올에 5초간 담근다. 탄소나노튜브는 소수성이므로 메탄올 안에서 응집하여 가공시의 다공성 구조가 무너지면서 밀집된 탄소나노튜브 필름 형태로 축퇴되는데,¹³⁾ 그 결과 탄소나노튜브와 기판과의 접촉력이 향상되고 탄소나노튜브 간 접촉면적이 증가하게 된다. 철선의 수를 2, 5, 10, 15, 20 개로 변화시키며 형성된 복합체를 에탄올 처리한 후 관찰하였는데 그 경향이 분명하였으며, Fig. 3(a, c)는 그 중에서 2, 10, 20 개에 대한 SEM형상을 보인 것이다. 전체적으로 탄소나노튜브와 철 입자가 기판 전체에 균일하게 분포하고 있음을 볼 수 있으며, 장입한 철선의 개수가 증가할수록 탄소나노튜브와 철 입자가 더 많이 형성되는 경향을 확인할 수 있다. 이는 흑연봉에 장입한 철선이 많을수록

탄소나노튜브 생성을 위한 촉매의 양이 많아져 탄소나노튜브 생성 확률이 커지는 동시에 철 입자 자체의 생산성도 증가하기 때문으로 판단된다. 그림에서 보는 바와 같이 메탄올 처리된 복합체는 탄소나노튜브 상의 간섭으로 수십 내지 수백 나노미터 스케일의 다공성을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 가스 센서로 사용할 때 반응 표면적을 증가시켜 높은 감도를 기대할 수 있고, 반응 가스의 흡착 및 탈착 반응의 가속화를 통해 감지 속도의 향상을 기대할 수 있다.

라만분광법은 형성된 탄소나노튜브의 특성을 조사하는 유용한 수단으로 사용되어 왔는데,¹⁴⁻¹⁶⁾ Fig. 3(d)에는 위 Fig. 3(a, c) 복합체로부터 측정된 라만 스펙트럼을 나타내었다. 탄소나노튜브를 나타내는 대표적인 값인 1590 cm^{-1} 근처의 G-피크는 단일벽 탄소나노튜브의 특성이며, 1330 cm^{-1} 근처의 D-피크는 개재된 결함과 관련된 탄소 피크이다. 한편 기판인 Si 피크가 520 cm^{-1} 근처에서 같이 관찰되고 있는데 G-피크값과 기판 피크값을 상대적으로 비교하면 생성된 철/탄소나노튜브 복합체 박막의 두께를 가늠해 볼 수 있다. 즉, 기판 피크 크기에 비해 G-피크의 크기가 철선 장입 개수가 증가함에 따라서 커지는 경향을 뚜렷이 확인할 수 있으며, 이는 철선의 수가 증가함에 따라 탄소나노튜브와 철 입자의 생성 속도가

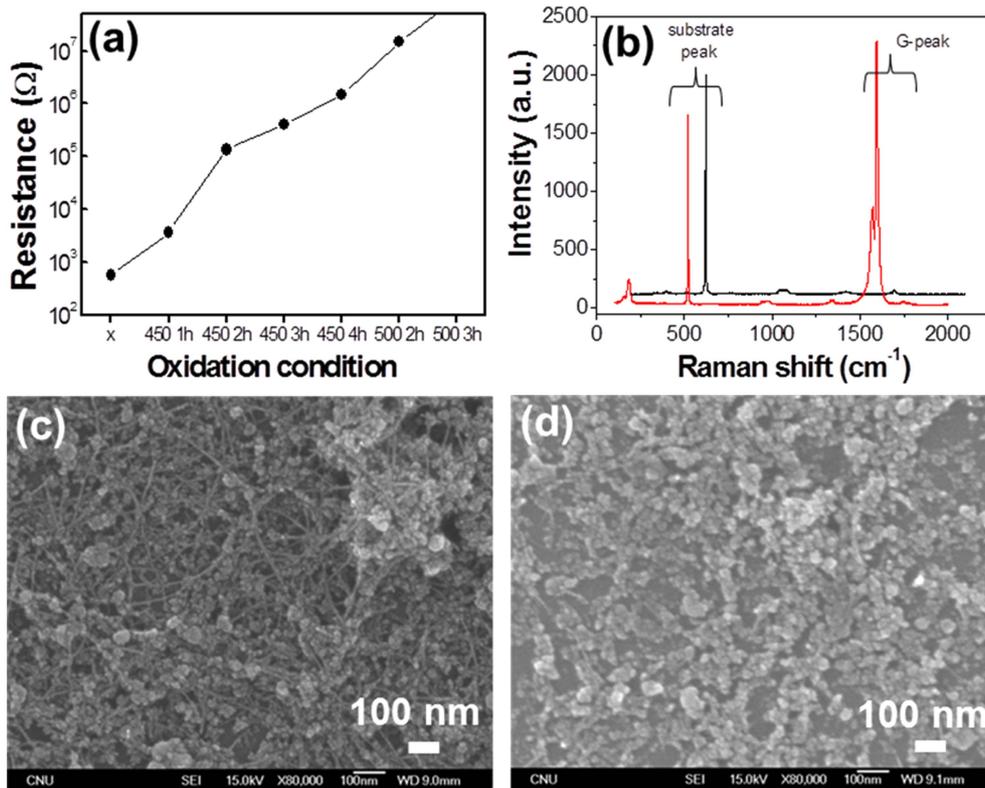


Fig. 3. (a) Resistance change of the specimens with different oxidation conditions. (b) Raman spectra for oxidation at 450 °C 1 h and 500 °C 2 h. (c,d) SEM images for the specimens of (b).

모두 비례적으로 증가하였음을 확인할 수 있다.

이들 결과로부터 철 입자가 가장 많이 생성된 Fe(20)/CNT 조건의 시편을 여러 개 제작하여 이후의 여러 가지 산화열처리 실험을 진행하였다. 열처리 온도와 시간을 증가시킴에 따라 철의 산화 정도가 변하며, 동시에 연소되어 없어지는 탄소나노튜브의 양이 증가하여 복합체 시편의 저항이 증가하면서 복합체 내의 탄소나노튜브 대비 산화철 입자의 비율이 점진적으로 커질 것이 기대된다. Fig. 3(a)는 산화열처리 조건에 따라서 이러한 경향이 진행되고 있음을 종합적으로 확인한 결과이다. 합성된 시편을 메탄올 처리 한 직후의 철/탄소나노튜브 복합체의 저항은 570 Ω이지만 산화 온도와 시간이 증가할수록 철의 산화 및 탄소나노튜브 연소와 함께 저항이 기하 급수적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 최종적으로 500 °C에서 3시간 열처리 한 경우 시편의 저항은 계측기의 측정 한계를 넘어서는 것을 확인하였는데, 이 단계에서는 탄소나노튜브가 거의 모두 산화되어 산화철 입자 간의 전기적 연결(percolation)이 끊어져서 저항이 매우 높아진 것으로 생각된다. Fig. 3(a)의 단계 중에서 450 °C에서 1시간, 그리고 500 °C에서 2시간 산화열처리 한 시편의 Raman 측정 결과를 Fig. 3(b)에, SEM 이미지를 Fig. 3(c)와 3(d)에 보였다. Raman 측정에서 저온

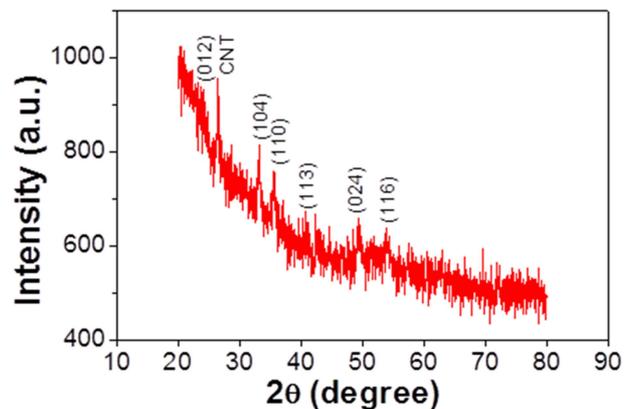


Fig. 4. XRD pattern of Fe(20)/CNT after oxidation at 500 °C for 2 h.

열처리 시 보인 선명한 G-피크가 고온열처리에서는 거의 사라진 것을 확인할 수 있고, SEM 사진 상으로도 저온열처리에서 분포되어 보이는 탄소나노튜브가 고온열처리에서는 거의 사라진 것을 확인할 수 있다. 또, EDX 측정 결과 Fig. 3(c)의 경우 C:O:Fe = 11.2:85.9:2.8인 반면 Fig. 3(d)의 경우 C:O:Fe = 3.0:93.8:3.2로 탄소의 양이 줄어들고 산소와 철의 양이 늘어난 것을 확인할 수 있었다. 한편, 500 °C/2 h 열처리한 시편의 고분해능 X-선 회절 분석을 통해서(Fig. 4) 산화철(α-Fe₂O₃) 피크가

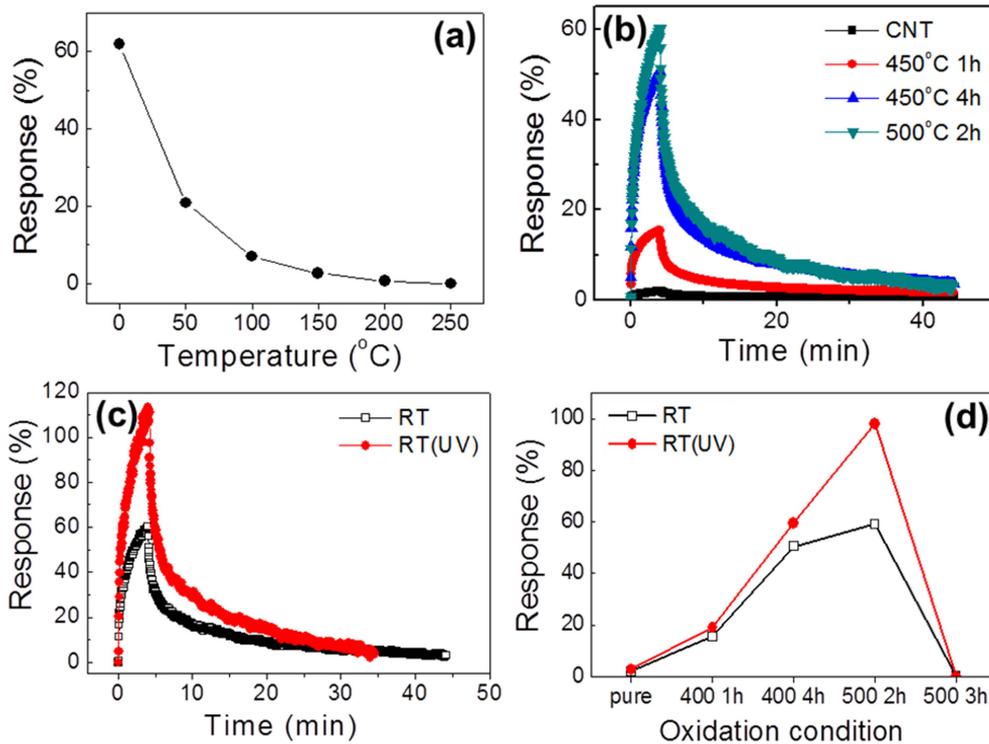


Fig. 5. (a) Response to NH_3 of the Fe(20)/CNT after oxidation at 500°C for 2 h at different working temperatures. (b) The response-recovery curves for specimens from (a). (c) The response-recovery curves of (a) with and without UV light irradiation. (d) The UV irradiation effect for differently oxidized sensor samples.

관찰되었는데 약간의 탄소나노튜브가 남아있는 것을 확인할 수 있고, 이들 탄소나노튜브가 산화철 사이를 전기적으로 연결해주고 있음을 확인할 수 있다.

3.2 산화철/탄소나노튜브 복합체 센서의 암모니아 가스 감지 특성

Fe(20)/CNT 시편을 $500^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 열처리한 센서의 암모니아 가스 감응 특성을 상온으로부터 250°C 까지 작동 온도를 변화시키면서 측정된 결과를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 가스를 4분간 흘리면서 저항 변화를 측정하고 40분간 건조한 대기 분위기에서 회복시켰다. 상온에서 가장 큰 감응도를 보였으며 온도가 높아질수록 감응도는 작아졌다. 이 결과는 대부분의 산화물 센서가 온도가 높아짐에 따라 감응도가 증가하는 경향과 매우 다른 결과인데, 일반적으로 산화물 센서의 감응도가 환원가스 분자와 표면에 흡착된 산소와의 반응으로부터 유래하는 것임을 고려할 때 쉽게 이해될 수 없는 결과로 원인 규명을 위해서는 또 다른 집중적인 연구가 필요한 부분이다.

본 연구에서는 이러한 우수한 상온 감응 특성을 활용한 센서 응용을 위하여 이 시편을 다양한 조건에서 열처리한 시편의 가스 감지 측정 결과와 비교 하였다. Fig. 5(b)는 순수한 탄소나노튜브, Fe(20)/CNT 시편을 $450^\circ\text{C}/1\text{ h}$, $450^\circ\text{C}/4\text{ h}$, $500^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 열처리 시편의 감응-회복

특성을 비교한 것이고, 비교 결과는 종합적으로 Fig. 5(d)에 정리하였다. 그 결과 $500^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 열처리 시편에서 가장 높은 감응도가 관찰되었으며 순수한 탄소나노튜브의 감응도는 매우 작았다. 이는 산화철의 양이 상대적으로 많아질수록 감응도가 향상되는 결과로써 산화철이 주된 암모니아 감응 물질이며, 탄소나노튜브는 보조적인 역할(예컨대 전선의 역할)에 그치고 있음을 시사하고 있다.

산화철은 UV를 흡수하여 UV 광효과를 보이는 대표적인 광촉매 물질 중 하나이다.¹⁷⁾ 때문에 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 복합체에서 UV 조건에서 어떠한 변화를 일으키는지 확인하기 위해 센서에 UV 빛을 조사하며 가스 감지 특성을 확인하였다. Fig. 5(c)는 $500^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 시편에 UV 조사 유무에 따른 감응도 변화를 나타낸 그래프인데, UV가 없을 때 감응도는 62%, UV가 있을 때 감응도는 112%로 자외선 조사로 대략 2배 정도 감응도가 증가한 것을 볼 수 있다. 또한 센서 회복시간을 보면 40분에서 30분으로 10분가량 회복시간이 감소한 것을 확인할 수 있는데 이것은 UV 효과에 의해 센서의 감응도와 회복 성능 향상에 영향을 미쳤다고 볼 수 있다. Fig. 5(d)는 산화 온도와 시간에 따라 처리한 감응도 변화를 UV효과 유무에 따라 나타낸 그래프이다. $500^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 시편이 UV 유무와 상관없이 가장 우수한 감응 특성을 나타냄을 알 수 있다. 또 UV를 조사하였을 때 순수한 탄소나노튜브

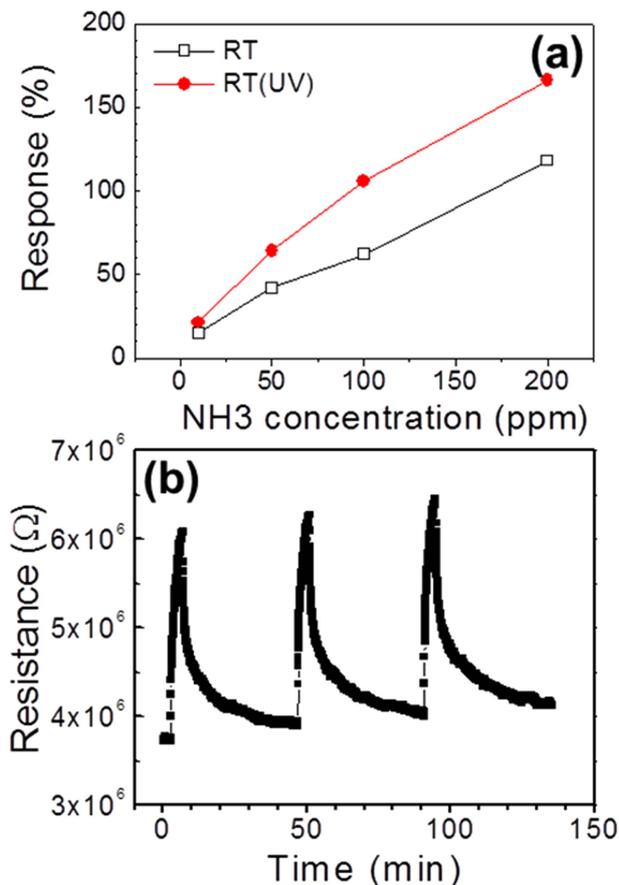


Fig. 6. (a) Response of the sensor [Fe(20)/CNT after oxidation at 500 °C for 2 h] with and without UV light irradiation. (b) Repeatability of sensing.

는 감응도 변화가 거의 없었던 반면, 산화철의 양이 증가할수록 UV효과가 크게 나타나는데 이는 Fe_2O_3 가 UV에 반응하여 감응도 증가에 나타난 결과이다. 한편 500 °C/3 h 열처리에서는 가스 감지 특성을 확인할 수 없었는데 이는 탄소나노튜브가 모두 산화되어 산화철이 획득한 UV효과를 센서신호로 전달할 수 없었기 때문이다. 이들 결과는 산화철과 탄소나노튜브 복합체의 센서로서의 상호 보완적인 역할을 극명하게 나타내는 결과로 이해할 수 있다.

암모니아의 농도에 따른 감도 측정을 하기 위해 10-200 ppm범위의 농도에서 저항 변화를 측정하여 Fig. 6(a)에 나타내었다. 가스 농도에 따라 선형적으로 감응도가 변화하였다. UV를 조사하면서 측정한 감응도는 빛이 없을 때 보다 높았으며, 역시 농도에 따라 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 암모니아의 유해농출 한계농도는 50 ppm으로 이 센서의 50 ppm 감응도가 40%인 것을 감안하면 본 연구에서 제작된 센서가 암모니아 가스센서로써 이용 가능할 것으로 기대된다. Fig. 5(b)는 500 °C/2 h 열처리 시편의 가스측정 재현성을 측정할 결

과로 감응도와 회복 곡선이 반복적으로 재현성 있게 진행되는 것을 확인할 수 있다. 그외 가스의 선택성을 다른 환원가스인 황화수소와 수소 100 ppm에 대해 조사하였는데 모두 암모니아 보다 월등히 낮은 감응도를 나타내어 선택성 또한 우수함을 확인하였다.

4. 결 론

철선을 흑연봉에 장입한 소오스를 사용하여 동시-아크방전 함으로써 탄소나노튜브-철 나노복합체를 형성하였는데, 흑연봉에 장입한 철선의 양이 증가할수록 탄소나노튜브와 철의 양이 증가하는 것을 SEM과 Raman 분석으로 확인하였다. 형성된 복합체를 산화열처리 온도와 시간을 변수로 하여 복합체 센서 구조에서의 산화철-탄소나노튜브의 정량적 비율을 조절하였는데, 산화 온도와 시간이 증가함에 따라 탄소나노튜브는 산화되어 제거되고 산화철의 양은 증가하여 복합체의 저항이 기하급수적으로 증가하였다. 본 산화철/탄소나노튜브 복합체 센서는 암모니아 가스에 대해서 상온에서 가장 높은 감응도를 나타내었는데 그 근본적인 이해를 위해 더 자세한 연구가 요구된다. 한편 이러한 저온 작동 특성으로부터 다양하게 산화열처리 된 센서 소자를 측정할 결과 500 °C/2 h 열처리 조건에서 얻은 62%의 감응도가 최대치였다. 나아가서 자외선을 쬐었을 때 센서의 감응도가 증가하였고 회복 시간이 단축되는 효과를 얻을 수 있었다.

Acknowledgement

This work was supported by the Research Fund of Chungnam National University.

References

1. N. K. Pawar, D. D. Kajale, G. E. Patil, V. G. Wagh, V. B. Gaikwad, M. K. Deore and G. H. Jain, *Int. J. Smart Sens. Intelligent Syst.*, **5**, 441 (2012).
2. A. Mandelis, C. Christofides, *Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices*, Wiley-Interscience, New York (1993).
3. N. H. Kim and G. J. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 3914 (2007).
4. N. D. Hoa, N. V. Quy, Y. Cho and D. Kim, *Sens. Actuators B*, **135**, 656 (2009).
5. N. D. Hoa, N. V. Quy, Y. Cho and D. Kim, *J. Cryst. Growth.*, **311**, 657 (2009).
6. D. H. Oh, N. D. Hoa and D. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 1601 (2011).
7. N. M. Vuong, D. Kim, H. Jung, H. Kim and S. K. Hong,

- J. Mater. Chem., **22**, 6716 (2012).
8. N. M. Vuong, D. Kim and H. Kim, Sens. Actuators B, **220**, 932 (2015).
 9. N. Donato, M. Latino, G. Neri, Carbon nanotubes-From research to applications, p. 299 Ed. Bianco, In Tech Pub. Astralia, (2011).
 10. S. Moon, N. M. Vuong, D. Lee, D. Kim, H. Lee, D. Kim, S. K. Hong and S. G. Yoon, Sens. Actuators B, **222**, 166 (2016).
 11. N. M. Vuong, D. Kim and H. Kim, Sci. Rep., **5**, 11040 (2015).
 12. S. H. Jung, E. Oh, K. H. Lee, W. Park and S. H. Jeong, Adv. Mater., **19**, 749 (2007).
 13. H. Jung, Y. S. Cho, Y. J. Kang and D. J. Kim, Korean J. Mater. Res., **18**, 5 (2008).
 14. Y. Miyata, K. Mizuno and H. Kataura, J. Nanomater., **2011**, 1 (2011).
 15. G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, K. H. Son and D. J. Kim, J. Appl. Phys., **91**, 3847 (2002).
 16. D. Oh, Y. Kang, H. Jung, H. Song, Y. Cho and D. Kim, Korean J. Mater. Res., **19**, 488 (2009).
 17. X. Zhang, H. Li, S. Wang, F. F. Fan and A. J. Bard, J. Phys. Chem. C, **118**, 16842 (2014).