

Polystyrene 입자 정렬을 이용한 성게 구조 ZnO 나노막대 가스 센서의 특성

김종우 · 김도훈 · 기대훈 · 박정혁 · 명재민[†]
연세대학교 신소재공학과

Properties of Urchin-Structured Zinc Oxide Nanorods Gas Sensor by Using Polystyrene Sphere Array

Jong-Woo Kim, Do Hoon Kim, Tae Hoon Ki, Jung Hyuk Park and Jae-Min Myoung[†]

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro,
Soedaemun-gu, Seoul 03722, Republic of Korea

(Received August 25, 2017 : Revised October 31, 2017 : Accepted November 1, 2017)

Abstract Urchin-structured zinc oxide(ZnO) nanorod(NR) gas sensors were successfully demonstrated on a polyimide(PI) substrate, using single wall carbon nanotubes(SWCNTs) as the electrode. The ZnO NRs were grown with ZnO shells arranged at regular intervals to form a network structure with maximized surface area. The high surface area and numerous junctions of the NR network structure was the key to excellent gas sensing performance. Moreover, the SWCNTs formed a junction barrier with the ZnO which further improved sensor characteristics. The fabricated urchin-structured ZnO NR gas sensors exhibited superior performance upon NO₂ exposure with a stable response of 110, fast rise and decay times of 38 and 24 sec, respectively. Comparative analyses revealed that the high performance of the sensors was due to a combination of high surface area, numerous active junction points, and the use of the SWCNTs electrode. Furthermore, the urchin-structured ZnO NR gas sensors showed sustainable mechanical stability. Although degradation of the devices progressed during repeated flexibility tests, the sensors were still operational even after 10000 cycles of a bending test with a radius of curvature of 5 mm.

Key words urchin-structure, ZnO, SWCNTs, gas sensor, polystyrene sphere.

1. 서 론

산업 기술 및 공정의 발전과 함께 여러 종류의 유독 가스와 가연성 가스의 배출이 심각한 환경 문제를 초래하고 있다. 이러한 가스의 배출은 대기오염뿐만 아니라 인간의 생명에 직접적인 영향을 미칠 수 있으며, 특히 이산화질소(NO₂)는 화석연료의 연소 및 자동차 배기가스에서 주로 생성되는 대기오염 물질로 최근에는 미세먼지의 주된 구성 성분으로 알려져 전 세계적으로 NO₂의 배출을 줄이기 위한 노력이 이뤄지고 있다.¹⁾ 또한, NO₂는 50 parts per million(ppm)의 매우 낮은 농도의 노출만으로도 심각한 호흡기 질환을 일으켜 인간의 신체에

도 큰 영향을 미치기 때문에 향상된 NO₂ 검출 기술 및 센서 소재 개발이 요구된다.²⁾ 따라서, NO₂ 가스센서의 특성 향상에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔으며, 그 중에서도 산화물 반도체를 기반으로 하는 가스센서는 간단한 구동원리와 뛰어난 검출 특성으로 많은 연구가 이뤄졌다.³⁾ 최근에는 나노기술의 발전으로 넓은 표면적의 나노물질을 활용한 가스센서가 개발되고 있으며, 저온의 용액공정으로 나노벨트, 나노막대, 나노선 등의 다양한 형태로 합성이 매우 용이한 산화물로서 산화아연(ZnO)이 가스센서 소재로 주목 받고 있다.⁴⁾ 하지만 ZnO 기반 가스센서는 고온구동, 느린 응답 특성, 다양한 가스에 대한 교차 민감도 등 개선되어야 할 문제를 여전히 가지

[†]Corresponding author

E-Mail : jmmyoung@yonsei.ac.kr (J.-M. Myoung, Yonsei 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.

고 있다. 게다가, 넓은 표면적의 나노물질을 활용함으로써 가스센서의 특성은 비약적으로 향상되었지만 나노소재의 특성 평가 방법 및 고집적의 나노소재 제작에는 아직 한계점을 보이고 있다.⁵⁾

본 연구에서는 일정 간격으로 정렬된 ZnO 껍질 위에 ZnO 나노막대를 성장시켜 상호 연결된 성계 구조의 ZnO 나노막대 가스센서를 제작하였다. 성계 구조로 상호 연결된 구조체는 표면적을 극대화시킬 수 있으며, 일정 간격으로 정렬된 껍질 구조는 나노물질의 고집적 소자화에 적용 가능하다. 또한, 일정 간격으로 정렬된 구조는 유연 소자 적용 시 응력을 완화시켜 안정적인 기계적 특성을 확보하게 해준다. 게다가, 단일벽 탄소나노튜브(SWCNTs)를 전극으로 활용함으로써 유연 소자의 신뢰성을 향상시키고 동시에 ZnO와 쇼트키 장벽을 형성하여 가스센서의 특성을 향상시킬 수 있었다. 성계 구조 ZnO 나노막대 가스센서는 응답 특성 및 가스 선택성에서 뛰어난 특성을 나타냈으며, 5 mm 곡률 반경의 유연 소자 안정성 테스트에서 10000번의 굽힘 시험 후에도 가스센서의 특성을 유지하여 높은 기계적 안정성을 나타내었다.

2. 실험 방법

초음파 세척기를 이용하여 유리 기판을 아세톤, 메탄올, 탈이온수에 각각 15분씩 세척한 후, 스핀코팅 공정을 통해 패턴 형성을 위한 감광액(AZ 5214)을 코팅한다. 포토리소그래피 공정을 통하여 높이 3 μm , 직경 5 μm 의 원형 패턴을 유리 기판 위에 형성한다. 이어서, 일정 간격으로 정렬된 마이크로 입자 패턴을 형성하기 위해 5 μm 직경의 polystyrene(PS) 마이크로 입자를 PDMS (polydimethylsiloxane)를 이용하여 원형 패턴에 밀어 넣는다. PDMS에 마이크로 입자를 전사시킨 후, 원형 패턴의 기판에 PDMS를 반복적으로 문질러주는 러빙(rubbing) 공정을 통해 마이크로 입자를 원형 패턴에 위치시킬 수 있다. 이렇게 형성된 마이크로 입자의 패턴 위에 100 nm 두께의 ZnO 박막을 radio-frequency(RF) sputter를 이용하여 증착한다. ZnO 박막의 증착은 150 W의 플라즈마 파워, 15 mtorr의 압력, 아르곤 분위기 하에서 진행되었다. 한편, 유연 소자에 적용하기 위해 polyvinylphenol (PVP) 접착층이 코팅된 별도의 polyimide(PI) 기판을 준비한다. PVP 용액은 propylene glycol monomethyl ether acetate에 poly(melamine-co-formaldehyde)를 가교제로 하여 10% 농도로 제작하였다. PI 기판에 PVP를 코팅한 후, 80 °C의 열판에서 1분동안 열처리를 진행하여 접착층을 형성한다. 그 후, ZnO 박막이 증착된 마이크로 입자를 PVP 접착층에 접착시켜 PI 기판으로 전사시킨다. 전

사된 마이크로 입자는 일정 간격으로 배열되어 있으며, 250 °C에서 3시간 동안의 열처리 과정을 통해 PS가 제거된 ZnO 껍질을 얻을 수 있다. ZnO 껍질에 ZnO 나노막대를 성장시키면 성계 구조의 상호 연결된 구조체를 형성할 수 있으며, ZnO 나노막대의 성장은 상호 연결된 구조 형성을 위해 10 mM 농도의 zinc acetate dihydrate/hexamethylenetetramine 용액을 사용하여 가열 블록에서 95 °C의 온도로 3시간동안 진행하였다. 마지막으로 SWCNTs 전극을 스프레이 코팅으로 성계 구조 ZnO 구조체 위에 증착하여 가스센서를 제작하였다. 가스센서 제작에 사용된 모든 물질의 표면 특성은 scanning electron microscope(SEM)를 통해 분석하였으며, 가스센서의 검출 특성은 Keithley analyzer를 통해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

성계 구조 ZnO 나노막대 가스센서의 제작공정 모식도와 각 공정 단계에 해당하는 SEM 이미지를 Fig. 1에 나타내었다. 우선 마이크로 입자의 일정 간격 정렬을 위해 기판에 감광액을 코팅한 후, 포토리소그래피 공정을 통해 직경 5 μm 의 원형 패턴을 형성하였다. 이때 패턴의 높이는 반복적인 러빙 공정에서 패턴 안에 위치한 마이크로 입자들이 다시 패턴 밖으로 나오지 않는 높이인 약 0.6D(D: 패턴의 직경)로 최적화 되었다. 최적화된 높이로 형성된 원형 패턴에 PS 마이크로 입자를 반복적인 러빙 공정을 통해 위치시킨다. 그 후, RF sputter를 이용해 100 nm 두께의 ZnO 박막을 PS 마이크로 입자 패턴 위에 증착한다. ZnO 박막은 반구의 형태로 PS 입자 위쪽에만 증착되며 원형 패턴 벽과 기판에 접하고 있는 입자의 아래 부분에는 증착되지 않는다. ZnO 박막이 증착된 마이크로 입자를 PVP가 코팅된 별도의 유연한 PI 기판에 전사시킨 후, 열처리 공정을 통해 PS를 하소하면 ZnO 껍질을 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 ZnO 껍질 위에 용액공정으로 ZnO 나노막대를 성장시켜 상호 연결된 성계 구조의 ZnO 나노막대 구조체를 형성한다. 마지막으로 스프레이 코팅 공정을 통해 SWCNTs 전극을 구성하여 가스센서를 제작한다. ZnO 나노막대는 ZnO 껍질에 성장하여 표면적이 극대화되며, 상호 연결된 접합점은 가스센서의 활성점으로 작용해 센서의 검출 특성을 향상시킨다. 일정 간격으로 정렬된 ZnO 껍질 구조는 PVP에 의해 기판과 점 접촉하여 ZnO 껍질이 없는 기판의 빈 공간으로 외부 응력을 분산시켜 응력을 완화한다. 이러한 응력 완화 효과는 기판과의 접촉면이 작을수록 효율적이다.⁶⁾ 따라서 성계 구조 ZnO 나노막대 가스센서는 극대화된 표면적과 많은 활성점으로 인해 향상된 검출 특성을 보이며 응력 완화 효과로 유연 소자

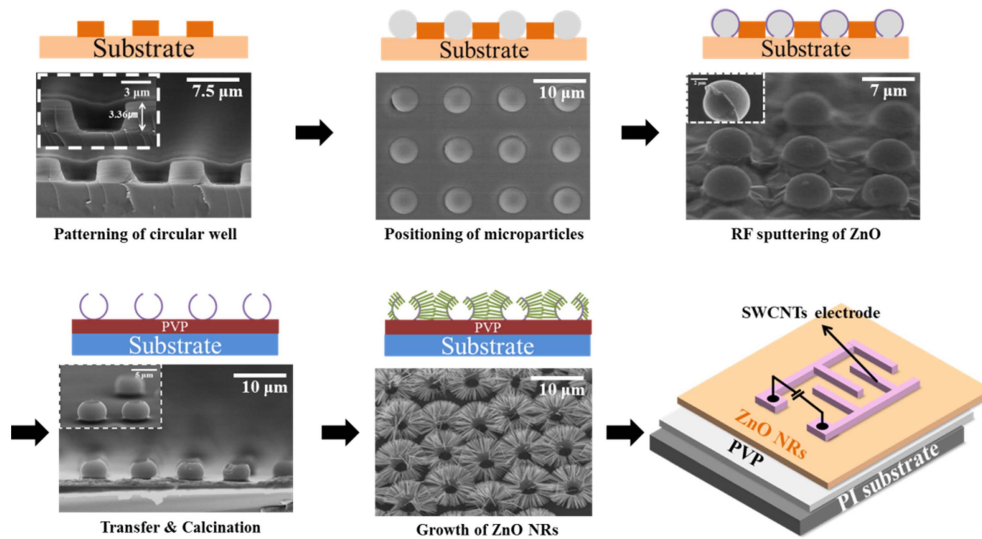


Fig. 1. Schematic illustration of the fabrication process for urchin-structured ZnO NRs gas sensor.

적용 시에도 높은 신뢰성을 확보할 수 있다.

가스센서의 특성은 1 V의 고정된 전압 하에서 측정되었다. 가스센서의 응답 특성(response)은 센서의 반응 속도와 가스 선택도를 평가할 수 있는 지표로 다음과 같은 수식으로 정량화된다.⁷⁾

$$\text{response} = R_g/R_0 \quad (1)$$

여기서 R_0 와 R_g 는 각각 가스에 노출되기 전과 후의 가스센서의 저항을 나타낸다. 우선, 온도에 따른 가스센서의 응답 특성을 비교하여 센서 구동 온도의 최적화를 진행하였다. 온도 최적화는 PI 기판과 전극으로 사용한 SWCNTs의 열 안정성을 고려하여 300 °C 이하에서 진행되었으며, 응답 특성은 500 ppm의 반응 가스에 500 초 동안 노출된 후의 저항을 측정하여 평가하였다. Fig. 2에서 온도에 따른 센서의 응답 특성을 확인할 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 센서의 응답 특성도 증가하여 270 °C에서 최소의 편차로 최대의 응답 특성을 나타내었다. 270 °C 이상의 온도에서는 응답 특성이 감소하며 온도에 따른 응답 특성의 편차가 증가하고, 300 °C에서는 SWCNTs의 열화가 진행되어 큰 편차를 나타내며 소자의 안정성이 저하되었다. 따라서 성계 구조 ZnO 나노막대 가스센서의 최적 구동 온도는 270 °C이며, 앞으로 진행되는 센서의 특성 평가는 270 °C에서 진행되었다. 가스센서의 NO₂ 가스에 대한 검출 특성을 평가하기 위해 NO₂ 농도에 따른 검출 특성 분석을 실시하였다. Fig. 3에서 NO₂ 가스에 대한 반응 특성을 확인할 수 있다. 반응 특성은 가스의 농도를 50에서 500 ppm 까지 연속적으로 변화시키면서 측정하였다. Fig. 3(a)는

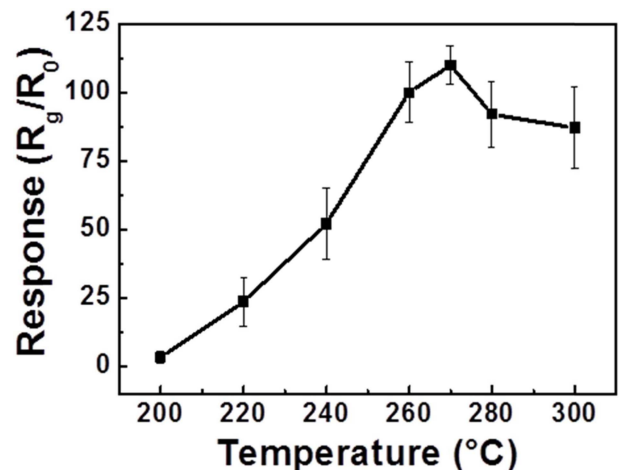


Fig. 2. Response at different operating temperatures for optimization of gas sensor operating temperature upon NO₂ exposure at 500 ppm.

NO₂ 가스에 대한 성계 구조 ZnO 나노막대 가스센서의 농도 별 응답 특성을 나타낸다. NO₂에 노출 시 가스센서의 저항은 증가하며, NO₂의 농도가 증가함에 따라 가스센서의 저항도 비례하여 증가한다. NO₂의 농도가 증가할수록 가스센서의 응답 특성은 향상되며 저항 값이 포화되는 거동을 보인다. Fig. 3(b)에 NO₂ 노출에 대한 가스센서의 검출 특성을 도식화 하였다. 가스센서의 응답 특성 편차는 가스의 농도가 증가할수록 감소하고, NO₂의 농도가 50에서 500 ppm으로 증가함에 따라 28에서 110으로 증가하였다. NO₂ 가스 노출에 대한 가스센서의 응답 특성과 함께 상승(rising) 및 감쇠(decay) 시간을 평가 하였다. 상승 시간은 가스센서가 가스와 얼마나 빠르게 반응하는지를 나타내며, 감쇠 시간은 가스

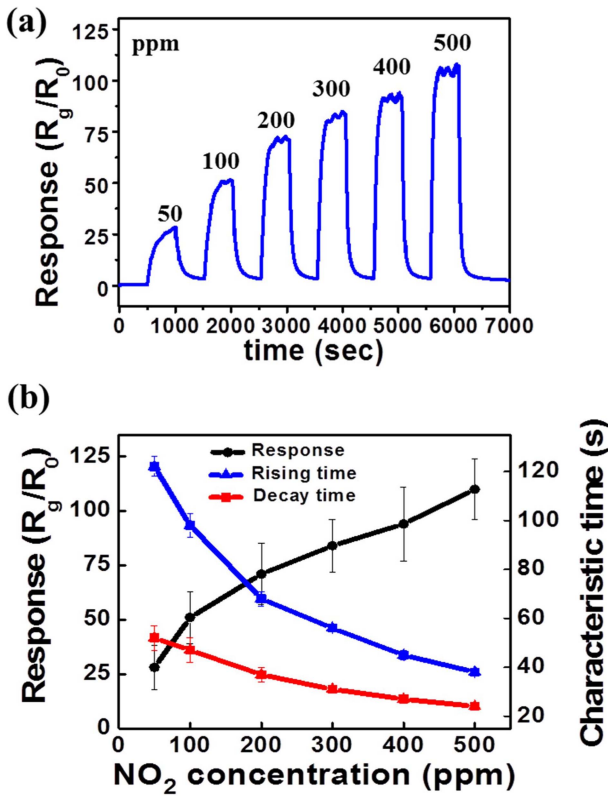


Fig. 3. Gas sensing characteristics of urchin-structured ZnO NRs gas sensor under different NO₂ concentrations (50, 100, 200, 300, 400, and 500 ppm): (a) gas response as a function of time and (b) response, rising and decay times.

가 제거됐을 시 가스센서가 처음의 상태로 되돌아오는 시간을 나타낸다. 다시 말해, 가스센서의 두 특성 시간은 각각 가스센서의 민감도와 반복 구동 능력을 나타내는 지표이다. NO₂의 농도가 증가할수록 상승 및 감쇠 시간은 모두 감소하는 양상을 나타내었다. 상승 시간은 NO₂의 농도가 50에서 500 ppm으로 증가함에 따라 122에서 38초로 감소하며, 감쇠 시간은 52에서 24초로 감소하였다. 이러한 높은 응답 특성과 빠른 특성 시간은 넓은 표면적, 많은 나노막대 간의 접합, SWCNTs 전극의 활용 등 복합적 효과에 기인한다. 첫째로, ZnO 껍질 위에 성장시킨 ZnO 나노막대에 의한 3차원의 넓은 표면적은 가스센서의 특성에 직접적인 영향을 끼치는 중요한 요소이다. 이러한 구조는 가스 분자의 확산과 ZnO 표면에서의 반응을 용이하게 한다.⁸⁾ 일반적으로 저항 변화에 의한 센서 특성을 보이는 산화물 반도체 센서의 검출 메커니즘은 결정립계 모델과 표면 공핍 모델을 이용해 설명된다. 결정립계 모델은 다결정 결정립계를 갖는 박막에 주로 적용되며, 가스와의 반응이 결정립 부근에서 국부적으로 일어나기 때문에 반응 특성이 매우 낫다.⁹⁾ 반면, 표면 공핍 모델은 반도체 나노물질에 적용되며 나

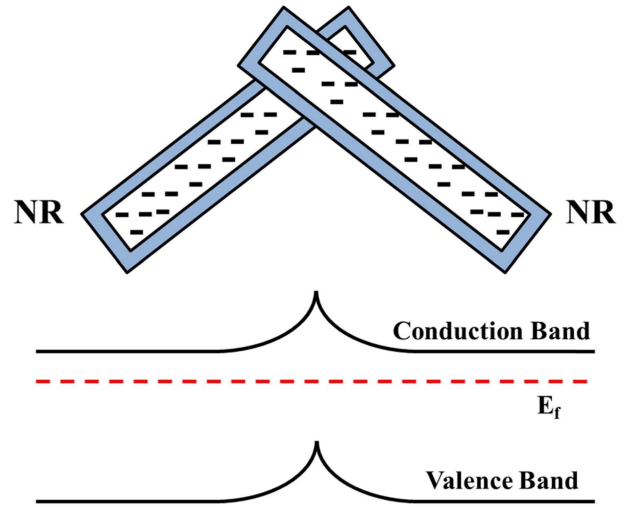
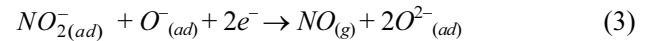


Fig. 4. Schematic energy-band diagram of NR to NR junction.

노물질의 넓은 표면에서 공핍 영역이 형성되기 때문에 높은 반응 특성을 보인다.¹⁰⁾ 성계 구조 ZnO 나노막대 가스센서가 NO₂에 노출될 때, ZnO 표면에 흡착된 NO₂에 의해 표면 공핍 영역이 형성되어 ZnO 내의 전자 농도를 감소시키며 그 반응 식은 다음과 같이 표현된다.¹¹⁾



여기에서 g와 ad는 각각 gas 상과 adsorbate 상을 나타낸다. NO₂ 흡착 후, ZnO 전 표면에 걸쳐 공핍 영역이 형성된다. 본 연구에서, ZnO 껍질은 결정립계 모델이 적용되며 ZnO 나노막대는 표면 공핍 모델이 적용된다. 이 두 모델의 상호보완적 효과로 인해 ZnO 나노막대 가스센서는 높은 반응 특성을 보이게 된다.

성계구조 ZnO 나노막대 가스센서가 뛰어난 검출 특성을 보이는 두번째 요인은 나노막대의 접합에 의해 형성된 많은 활성점의 존재이다. Fig. 4의 모식도와 같이, 이러한 접합점들은 전위 장벽을 형성하고, ZnO 나노막대의 전도대에서 흡착된 NO₂ 가스로 전자의 전이를 용이하게 하여 전위 장벽을 더욱 크게 증가시킨다.¹²⁾ 따라서, 많은 접합점 부근에서는 표면 공핍 영역이 원활히 형성되어 센서의 반응 특성을 향상시킨다. 게다가, SWCNTs의 사용은 성계구조 ZnO 나노막대 가스센서의 가스 선택성을 높이는 역할을 한다. SWCNTs는 가스 분자에 따라 상이한 흡착 에너지와 전하 이동도를 갖으며, 특히 NO₂에 높은 민감도와 높은 흡착 에너지를 나타낸다.¹³⁾ 나아가 SWCNTs는 ZnO 나노막대와 쇼트키 장벽을 형성한다. 저항 변화에 의해 검출 특성을 나타내는 센서

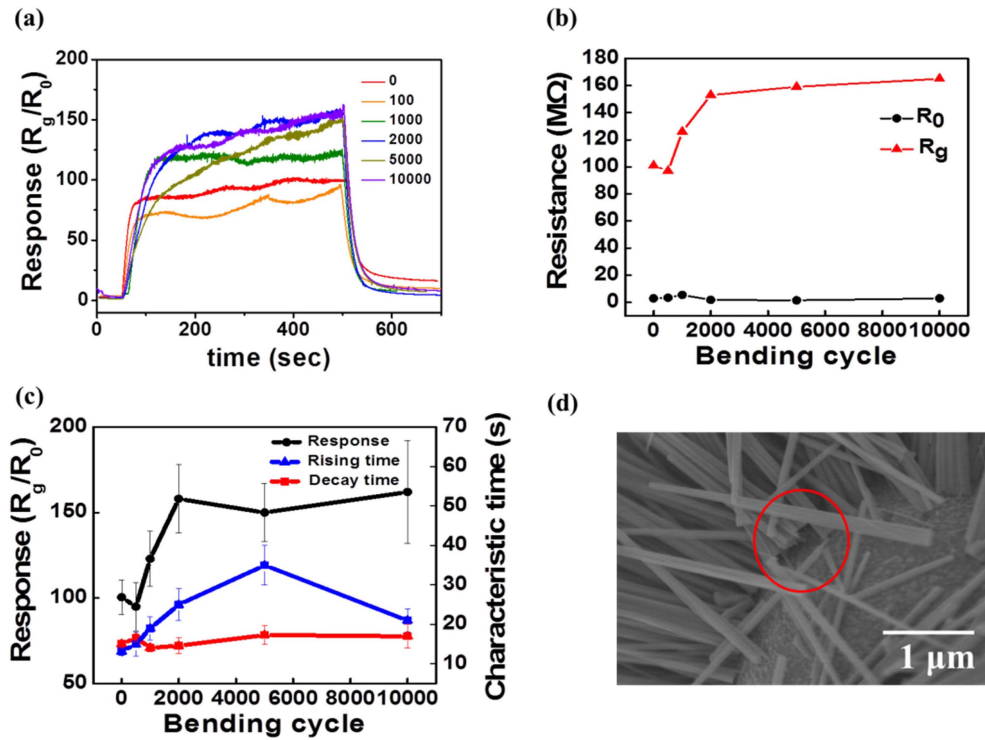


Fig. 5. Gas sensing characteristics of urchin-structured ZnO NRs flexible gas sensor during the dynamic bending test up to 10000 cycles with a curvature radius of 5 mm upon NO₂ exposure at 500 ppm and 270 °C: (a) gas response as a function of time, (b) resistance of the gas sensor according to the bending test, (c) response, rising and decay times, and (d) SEM image showing breakaway of ZnO NRs after bending test.

의 경우 전극과 반도체 사이의 접합 장벽 높이는 센서 특성의 향상을 야기한다. 쇼트키 장벽(ϕ_B)은 반도체의 전자 친화도(χ)와 금속의 일함수(ϕ_m)에 직접적인 영향을 받으며 아래와 같은 식으로 정의된다.¹⁴⁾

$$\phi_B = \phi_m - \chi \quad (4)$$

SWCNTs의 일함수와 ZnO 나노막대의 전자 친화도는 각각 5.02, 4.35 eV이며, SWCNTs와 ZnO 나노막대의 쇼트키 장벽은 0.67 eV이다.¹⁵⁾ 따라서 SWCNTs는 ZnO 나노막대와 쇼트키 장벽을 형성하여 센서 특성을 향상시킬 수 있다.

마지막으로 유연 소자로서 성계 구조 ZnO 나노막대 가스센서의 신뢰성 평가를 실시하였다. 가스센서의 최적 구동 조건인 270 °C, 500 ppm의 NO₂ 가스에 대한 유연 소자의 기계적 굽힘 시험을 5 mm의 곡률반경으로 진행하였다. 5 mm의 곡률반경에서 소자에 작용하는 응력은 아래의 식으로 평가된다.¹⁶⁾

$$\varepsilon = (d_{sub} + d_{device})/2R \quad (5)$$

위의 식에서 d_{sub} 와 d_{device} 는 각각 기판과 소자의 두께를 의미하며, R은 곡률반경을 의미한다. 유연 소자 제

작에 사용된 PI 기판의 두께는 50 μm이고, 소자를 이루는 PVP, ZnO 껍질, SWCNTs 전극의 두께는 각각 500 nm, 3.3 μm, 100 nm이다. 따라서 5 mm의 곡률반경에서 0.53%의 인장응력이 소자에 작용된다. Fig. 5(a)의 가스 센서 응답 특성에서, 기계적 굽힘 시험의 횟수가 증가함에 따라 센서의 응답 특성은 향상되는 양상을 나타내며 수치상으로 10000번의 굽힘 시험 후에 100에서 162로 증가하였다. 굽힘 시험의 횟수가 증가할수록 가스센서의 특성은 수치적으로 향상되는 것처럼 보이지만, 동일 조건하에서 소자의 저항은 점차 증가하고 있으며 저항의 포화 구간에서 측정되는 저항값의 안정성도 저하되는 양상을 보인다. 굽힘 시험 동안의 NO₂ 가스 노출 전과 후의 소자 저항 변화를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 굽힘 시험 후에도 빠른 회복 특성으로 인해 소자의 초기 저항(R_0)은 안정적으로 유지되는 반면, 가스 노출 후의 저항은 약 100에서 165 MΩ으로 증가하였으며 전자소자에서 이러한 양상은 특성의 저하를 의미한다. Fig. 5(c)의 굽힘 시험의 횟수에 따른 센서의 검출 특성에서, 상승 시간과 감쇠 시간은 각각 13에서 21초, 15에서 17초로 증가하여 소자 성능이 저하되는 모습을 나타냈다. 특히 5000번의 굽힘 시험 후에 소자의 응답 특성은 감소하며, 상승 시간은 크게 증가하였다. 이러한 소자 특성의 저하는 굽힘 시험에 따른 소자의 물리적 손상에 기

인한다. Fig. 5(d)의 SEM 이미지에서 ZnO 나노막대가 ZnO 껍질에서 이탈한 것을 확인 할 수 있다. 10000번의 굽힘 시험 동안 소자 특성의 저하가 관찰되지만, 굽힘 시험 후에도 NO₂ 센서는 여전히 구동하였으며, 안정적인 포화 거동과 함께 감쇠 시간에서는 여전히 우수한 특성을 나타낸다. 따라서, 이러한 결과는 성계 구조 ZnO 나노막대 가스센서가 NO₂에 대해 우수한 검출 성능을 보이며, 반복 구동 및 유연 소자로서의 높은 안정성을 나타내는 것을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO 껍질에 ZnO 나노막대를 용액 공정으로 성장시켜 표면적이 극대화된 성계 구조 ZnO 나노막대 가스센서를 제작하였다. 일정 간격으로 정렬된 ZnO 껍질 형성을 위해 PS 마이크로 입자를 PDMS 러빙 기법으로 패터닝한 후 RF sputter를 이용해 ZnO 박막을 증착하였고, PVP 접착층을 이용한 전사와 하소 공정을 통해 일정 간격으로 정렬된 ZnO 껍질 구조를 제작하였다. 이러한 구조는 유연 소자에 적용 시 외부 응력을 기관의 빈 공간으로 분산시켜 소자의 기계적 안정성을 확보하게 해준다. 성계 구조 ZnO 나노막대의 최적 구동 온도는 기관과 SWCNTs 전극의 안정성을 고려하여 270 °C로 최적화 되었으며, NO₂ 가스에 대해 우수한 검출 특성을 나타내었다. 가스센서는 500 ppm의 NO₂ 노출 하에서 110의 응답 특성과 38초의 상승 시간, 24초의 감쇠 시간의 특성을 보였다. 이와 같은 우수한 검출 특성은 나노 구조체의 넓은 표면적, 나노막대의 접합에 의한 많은 활성점, 그리고 SWCNTs 전극의 활용으로 인한 복합적인 요소에 기인한다. 나아가, 성계 구조 ZnO 나노막대 가스센서는 10000번의 기계적 굽힘 시험 후에도 NO₂ 센서로서 구동하여 빠른 감쇠 시간을 유지하고 안정적인 유연 특성을 나타냈다. 따라서, 이처럼 일정 간격으로 정렬된 성계 구조를 활용하면 전자소자에 향상된 기계적 유연성을 부여하면서 산화물 반도체 기반의 센서 소자에서 우수한 검출 특성을 확보할 수 있다.

Acknowledgements

This work was supported by Samsung Research Funding Center of Samsung Electronics under Project Number SRFC-MA1301-07.

References

1. S. C. Anenberg, J. Miller, R. Minjares, L. Du, D. K. Henze, F. Lacey, C. S. Malley, L. Emberson, V. Franco, Z. Klimont and C. Heyes C., *Nature*, **545**, 467 (2017).
2. J. Kleinerman and D. Rynbrandt, *Arch. Environ. Health*, **31**, 37 (1976).
3. C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang and R. Gao, *Sensors*, **10**, 2088 (2010).
4. S. D. Baek, P. Biswas, J. W. Kim, Y. C. Kim, T. I. Lee and J. M. Myoung, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 13018 (2016).
5. C. C. Hsiao and L. S. Luo, *Sensors*, **14**, 12219 (2014).
6. D. Gu, H. Baumgart, F. Naumann and M. Petzold, *ECS Trans.*, **33**, 529 (2010).
7. H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li and M. A. Jiang, *Sens. Actuators, B*, **114**, 301 (2006).
8. I. Paulowicz, V. Hrkac, S. Kaps, V. Cretu, O. Lupan, T. Braniste, V. Duppel, I. Tiginyanu, L. Kienle and R. Adelung, *Adv. Electron. Mater.*, **1**, 1 (2015).
9. Z. G. Zhou, Z. L. Tang and Z. T. Zhang, *Sens. Actuators, B*, **93**, 356 (2003).
10. P. Feng, Q. Wan and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 213111 (2005).
11. R. Kumar, O. Dossary, G. Kumar and A. Umar, *Nano-Micro Lett.*, **7**, 97 (2015).
12. O. Lupan, L. Chow, T. Pauporté, L. K. Ono, B. R. Cuenya and G. Chai, *Sens. Actuators, B*, **173**, 772 (2012).
13. S. Peng and K. Cho, *Nanotechnology*, **11**, 57 (2000).
14. D. K. Kwon, S. J. Lee and J. M. Myoung, *Nanoscale*, **8**, 16677 (2016).
15. Y. I. Alivov, E. V. Kalinina, A. E. Cherenkov, D. C. Look, B. M. Ataev, A. K. Omaev, M. V. Chukichev and D. M. Bagnall, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4719 (2003).
16. Y. C. Kim, S. J. Lee, I. K. Oh, S. Seo, H. Kim and J. M. Myoung, *J. Alloy. Compd.*, **688**, 1108 (2016).