



Co₃O₄ 나노입자가 코팅된 In₂O₃ 나노와이어의 에탄올 가스 검출 특성

박성훈^a, 강우승^{b,*}

^a인하대학교 신소재공학과, ^b인하공업전문대학 금속재료과

Ethanol Gas Sensing Properties of In₂O₃ Nanowires Coated with Co₃O₄ Nanoparticles

Sunghoon Park^a, Wooseung Kang^{b,*}

^aDepartment of Materials Science & Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

^bDepartment of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College, Incheon 22212, Korea

(Received January 22, 2016 ; revised February 12, 2016 ; accepted February 13, 2016)

Abstract

In₂O₃ nanowires were coated with Co₃O₄ nanoparticles to investigate the improvement of ethanol gas sensing performance compared with as-synthesized In₂O₃ nanowires. Scanning electron microscopy showed that the nanowires synthesized by VLS mechanism had diameters and lengths of approximately 50-100 nm and a few micrometers, respectively. Co₃O₄ nanoparticles produced by hydrothermal method was in the size range of a few to a few tens nm. As-synthesized and Co₃O₄ nanoparticles coated In₂O₃ nanowires sensors exhibited responses of 1.96% and 4.57%, respectively for the ethanol gas concentration of 200 ppm at 200°C. The underlying mechanism for the improved responses of Co₃O₄ nanoparticles coated In₂O₃ nanowires sensors is discussed.

Keywords : In₂O₃ nanowires, Co₃O₄ nanoparticles, Ethanol, Gas sensor

1. 서 론

나노물질 중 나노와이어는 1차원의 구조를 가진 물질로 다양한 소자의 개발에 유리한 장점을 지니고 있다. 이 물질은 매우 얇은 직경을 가짐과 동시에 매우 큰 종횡비를 갖고 있으므로 field effect transistor (FET) 소자의 제작시 채널로 가공하기에 매우 유리하며, 전자 이송 통로로서의 좋은 특성을 나타낸다[1]. 따라서 이러한 특성을 기반으로 많은 소자가 연구되어 왔는데, 각종 화학 센서[2]부터 발광 소자[3], 광 검출 소자[4] 등 다양한 응용 분야에 적용되고 있다. 특히 최근에는 전자 빔 리소그래피 기

술[5]이나 나노 핸들러[6] 등의 기술을 응용하여 개별 나노와이어의 소자 제작도 활발히 이루어지고 있다.

산화물 반도체 나노와이어를 이용한 가스 센서는 매우 넓은 표면적과 나노와이어의 채널 효과에 의한 1차원 전기 이동 특성 등을 이유로 지난 십여 년 동안 활발히 연구되어 왔다[7]. 특히 호흡기에 배출되는 가스의 검출을 통한 질병 진단 등에 가스 검출 센서가 이용되기 시작하며 나노와이어를 이용한 가스 센서의 중요도는 더욱 높아지고 있다[8]. 산화물 반도체 나노와이어를 이용한 가스 센서의 경우 매우 높은 민감도를 바탕으로 극미량의 가스까지 검출이 가능한 특징을 가지고 있다. 따라서 이러한 의료용 가스 검출을 시작으로 맹독성 가스의 검출 등에서 그 활용도가 높아짐에 따라 나노와이어를 이용한 가스 검출 뿐 아니라 민감도의 향상에도 많은 연구가 이루어지고 있다. 대표적으로 나노

*Corresponding Author: Wooseung Kang

Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College
Tel: +82-32-870-2184; Fax: +82-32-870-2517
E-mail: wkang651@inhac.ac.kr

와이어의 열처리를 통한 성능 향상이나 제 3의 원소를 도핑하는 방법이 있다[9]. 또한 코어/셸(core/shell) 구조로 나노와이어를 코팅하거나[10], 표면에 귀금속 나노입자를 입히는 방법도 있다[11]. 본 연구에서는 나노와이어 표면에 이중 금속 산화물 나노입자를 코팅하는 방식을 통하여 나노와이어의 가스 검출 특성의 변화를 조사하였으며 관련 메커니즘에 대해서도 연구하였다.

산화인듐은 2.9 eV의 밴드갭을 갖는 n-type의 산화물 반도체로 에탄올 가스에 민감하게 반응하는 물질이다. 따라서 이 물질을 바탕으로 나노와이어를 합성하여 FET 소자를 제작하면 매우 민감한 가스 검출 센서의 제작이 가능하다[12]. 반면 산화코발트는 2.2 eV의 밴드갭을 갖는 p-type 산화물 반도체이다[13]. 이 물질 역시 에탄올에 민감한 반응을 나타낸다고 알려져 있으며 이를 이용한 다양한 구조의 에탄올 검출 센서 역시 많은 연구가 이루어져 왔다. 본 연구에서는 Vapor-Liquid-Solid (VLS) 법을 통한 산화인듐 나노와이어를 제작하고 그 표면에 산화코발트 나노입자를 입혀 에탄올 가스 센서의 검출 특성 향상을 연구하였다. 또 단순 합성된 나노와이어의 가스 검출 메커니즘과 나노입자를 입혔을 때 검출 특성이 변화되는 메커니즘에 대해서도 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구를 위하여 산화인듐 나노와이어를 합성하였다. 이 물질의 합성을 위하여 thermal CVD를 사용하여 VLS 법을 통하여 합성하였다. 먼저, 이 물질의 합성을 위해 c-plane의 사파이어(sapphire) 웨이퍼를 준비하고 그 표면에 촉매로 Au를 3 nm 코팅하였다. 이 촉매 층의 코팅을 위해 DC sputter를 사용하여 10 mA에서 1분간 코팅하였다. 이후 산화인듐 분말과 흑연 분말을 1:1의 비율로 잘 섞은 후 도가니에 넣고 그 위에 Au 코팅된 사파이어 기판을 코팅면이 아래를 향하게 하고 도가니에 넣어 놓았다. 이 도가니를 석영 수평 관상로의 중심에 장입하고 로를 밀봉하였다. 이후, 로 내의 진공을 1 mTorr까지 만든 후, 분당 10°C의 속도로 900°C까지 승온시켰다. 1시간 30분 후 로의 온도가 900°C에 다다르면, 1 sccm의 O₂와 100 sccm의 N₂를 공급하여 진공도를 1 Torr로 만든다. 이후 이 상태를 1시간 동안 유지하여 기판에 나노와이어를 합성한다. 합성이 끝나면 공급하던 가스를 중단하고 진공을 다시 1 mTorr로 만든 후, 상온까지 로냉시킨다. 로의 온도가 상온까지 떨어지면 진공을 제거하고 도가니를 꺼낸다

. 시편을 관찰하면 연한 노란색의 불투명한 막이 증착되어 있는 것을 확인할 수 있다.

나노와이어 표면에 코팅할 산화코발트 나노입자를 합성하였다. 이를 위해 수열합성법을 사용하였는데, 이를 위해 먼저 20 mM의 코발트(II) 아세테이트 (Co(CH₃COO)₂) 수용액 50 ml와 20 mM 수산화나트륨 (NaOH) 수용액 50 ml를 잘 섞어 주었다. 이후 이 물질을 상온에 1시간 동안 유지하면 불투명한 하이드로젤(hydrogel) 형상의 물질이 침전되는 것을 확인할 수 있다. 이 물질을 제외한 용액을 제거하고 다시 같은 양의 DI water를 넣어 잘 섞어주고 1시간 동안 방치한 후, 침전물을 제외한 용액을 제거하였다. 이 작업을 5회 반복하여 하이드로젤 이외의 다른 물질을 모두 제거하였다. 이후 DI water를 채워 이 용액이 50 ml가 되도록 희석하고, 합성기에 2/3가 되도록 채워 넣은 후 밀봉하였다. 이 합성기를 150°C의 온도에서 10시간 동안 유지하였다. 이후 합성기를 상온까지 냉각시킨 후 용액을 꺼내면 흑갈색 형태의 산화코발트 파우더가 용액과 섞여 있는 것을 확인할 수 있다. 이 용액을 아스피레이터(aspirator)를 사용하여 침전물만을 분리하였다. 분리 중에 DI water와 아세톤, 그리고 Iso Propyl Alcohol (IPA)를 사용하여 침전물을 세척하였다. 이후, 이 분말을 50 ml의 IPA에 넣어 보관하였다.

산화인듐 나노와이어에 산화코발트 나노입자를 코팅하기 위하여 산화코발트가 포함된 용액 5 ml에 IPA를 넣어 50 ml가 되도록 희석하였다. 이 용액을 산화인듐 나노와이어가 합성된 기판 위에 몇 방울 떨어뜨리고 3000 rpm의 속도로 30초간 스핀 코팅하였다. 이후 100°C의 핫플레이트로 이 시편을 건조하였다. 이 작업을 약 5회 반복하여 나노와이어 표면에 나노입자가 충분히 코팅되도록 하였다. 이 시편을 진공상태의 로에 넣고 500°C에서 1시간 동안 열처리 하였다.

산화인듐 나노와이어와 산화코발트 나노입자가 코팅된 산화인듐 나노와이어의 에탄올 가스 검출 특성을 확인하기 위하여 두 종류의 가스 센서 칩을 제작하였다. 먼저 300 nm의 SiO₂가 코팅된 Si/SiO₂ 기판에 포토리소그래피 공정을 통하여 IDE (Interdigital Electrode)를 제작하였다. IDE의 전극 소재로는 Ni/Au (10/100 nm)를 사용하였으며, IDE의 전극 간격은 50 μm로 제작하였다. 이 IDE 칩에 나노와이어를 코팅하여 채널로 사용하였다. 준비된 두 종류의 샘플을 각각 1 ml의 IPA에 넣고 1분간 초음파 교반하였다. 이후 용액이 불투명한 현탁액이 되면 이 용액을 IDE 기판에 조금씩 떨어뜨린 후 건조시켰다.

만들어진 IDE 칩을 바탕으로 가스 검출 특성을 파악하기 위하여 다음과 같은 장치를 사용하였다. 이 칩을 체임버에 장입하고 전극과 연결한 후, 밀봉하였다. 밀봉된 체임버에는 직경 1/4 인치의 호스를 장치하여 검출 가스를 주입하였으며 이 튜브의 끝이 IDE 칩의 10 mm 전방에 위치하도록 하여 주입된 가스를 IDE 칩에 직접적으로 공급되도록 하였다. 또한, 체임버의 끝에는 2인치 직경의 배기구를 설치하여 가스가 자연배기 되도록 설치하였다. 또한, 실험 도중 공급되는 검출 가스, 회복 가스의 합은 가스의 종류와 농도에 무관하게 200 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)으로 고정하였다. 이와 같이 가스의 공급과 동시에 배기가 되도록 설치하여, 실험 동안 체임버 내부의 압력이 일정하게 유지되도록 하여 센서가 압력의 변화에 영향을 받지 않게 하고 오직 가스의 농도에만 반응하도록 하였다. 또한, 체임버에는 히터를 설치하여 검출 실험시 온도를 제어할 수 있도록 하였다.

체임버 내부에 가스를 공급하기 위하여 다음과 같은 장치를 설치하였다. 먼저, 합성 공기와 합성 공기를 베이스로 희석된 200 ppm 농도의 에탄올 가스를 준비하였다. 이 두 종류의 가스를 MFC (Mass Flow Controller)를 이용하여 유량을 변화시켜 농도를 조절하였다. 이 때, 개별 가스의 유량을 조절하여 총량이 200 sccm이 되도록 하였다. 한편, IDE 칩의 저항 특성 변화를 검출하기 위하여 IDE 칩을 sourcemeter (Keithley sourcemeter-2601)에 연결하였다. 그리고 정확한 실험을 위하여 MFC와 sourcemeter는 PC를 사용하여 제어하였다. 실험 중 IDE 칩에 인가하는 전압은 1 V로 인가하였으며, 200°C의 체임버 온도에서 각각의 저항은 0.5초 단위로 측정하였다. 측정된 가스 센서의 반응값(R)은 R_a/R_b 로 계산하여 표현하였다. 여기서 R_a 는 합성 공기가 칩에 공급되었을 때 나타나는 저항을 말하며, R_b 는 검출하고자 하는 특정 농도의 검출 가스를 칩에 공급하였을 때 나타나는 저항을 말한다. 모든 저항 변화는 변화량의 90% 지점에서 측정하였다.

합성된 물질의 물성을 측정하기 위하여 다음의 분석법을 사용하였다. 먼저 합성된 나노물질의 형상을 파악하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy, Hitach S-8010)을 사용하였고, 결정학적 특성을 확인하기 위하여 X-선 형광 분석기(XRD, X-ray diffractometer, Phillips X'pert Pro MRD) 분석을 수행하였다.

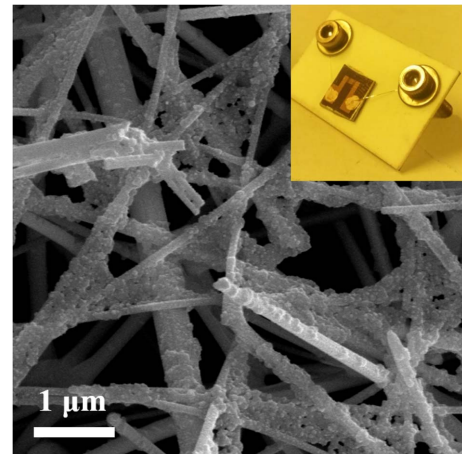


Fig. 1. SEM image of Co_3O_4 nanoparticles coated In_2O_3 nanowires. (Inset image shows the IDE sensing chip fabricated by using the nanowires.)

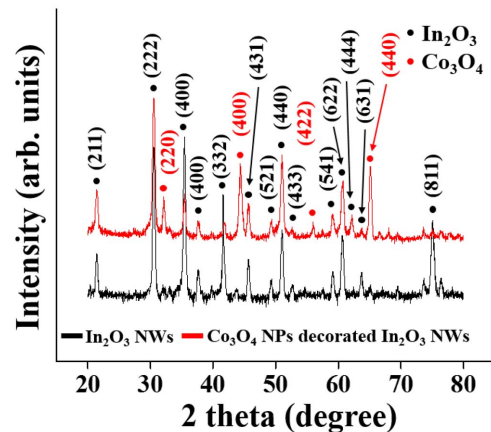


Fig. 2. XRD patterns of In_2O_3 nanowires with and without Co_3O_4 nanoparticles coated.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 산화코발트 나노입자가 코팅된 산화인듐 나노와이어의 주사전자 현미경 사진이다. 이 사진에서 보면, 약 50 - 100 nm의 직경을 갖는 나노와이어와 그 표면에 코팅된 산화코발트 나노입자를 확인할 수 있다. 코팅된 나노입자는 수 nm에서 수십 nm 수준의 분포를 보이는 것으로 확인된다. 나노와이어 표면에 코팅된 나노입자는 다소 응집되어 있는 것이 관찰된다. 삽입되어 있는 이미지는 포토 리소그래피 공정을 이용하여 IDE 패턴을 만든 후, 전극 표면부분에 나노와이어 샘플을 적용시켜 제작된 FET 형식의 IDE 센싱 칩의 광학 현미경 사진이다.

그림 2는 산화인듐(JCPDS No. 89-4595) 나노와이어와 산화코발트(JCPDS No. 79-1970) 나노입자

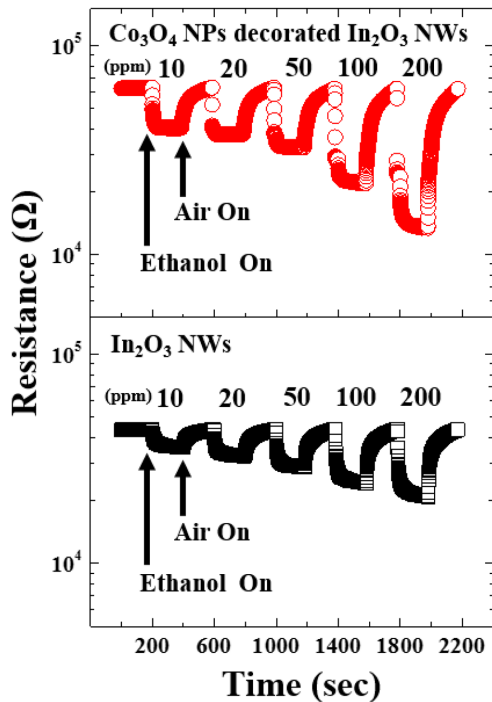


Fig. 3. Dynamic response curves of (a) as-synthesized In_2O_3 nanowires sensor, and (b) Co_3O_4 nanoparticles coated In_2O_3 nanowires sensor as a function of ethanol concentration at 200°C .

가 코팅된 산화인듐 나노와이어의 XRD 패턴이다. 검은색의 산화인듐 패턴과 달리 붉은색 패턴에는 산화인듐 뿐만 아니라 산화코발트의 회절피크가 포함되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 산화인듐 표면에 코팅된 나노입자가 산화코발트로 이루어졌기 때문으로 확인할 수 있다. 반면, 산화인듐의 회절 피크에 비해 산화코발트의 회절피크는 그 강도가 상대적으로 작은 것이 관찰되는데, 이는 상대적인 양이 산화인듐에 비해 적고, VLS에 의해 성장한 산화인듐에 비해 수열법(hydrothermal method)으로 성장된 산화코발트의 결정성이 상대적으로 나쁘기 때문으로 판단된다.

그림 3은 산화인듐 나노와이어와 산화코발트 나노입자가 코팅된 산화인듐 나노와이어의 에탄올 가스 농도에 따른 200°C 에서의 검출 특성을 나타낸 그래프이다. 공급된 에탄올 가스는 각각 10, 20, 50, 100, 200 ppm으로 설정하여 저 농도에서 고농도까지 센서의 가스 검출의 특징을 파악하였다. 앞서 설명한 방법대로 합성한 센서를 장치에 설치하고 설정한 가스를 공급하였다. 이후 나타난 결과에서와 같이 산화인듐 나노와이어에 비해 산화코발트가 코팅된 산화인듐 나노와이어의 검출 특성이 더욱 좋아진 것을 확인할 수 있었다. 그림 4는 그림 3의 그래프를 바탕으로 반응도를 표현한 그래프이다. 이

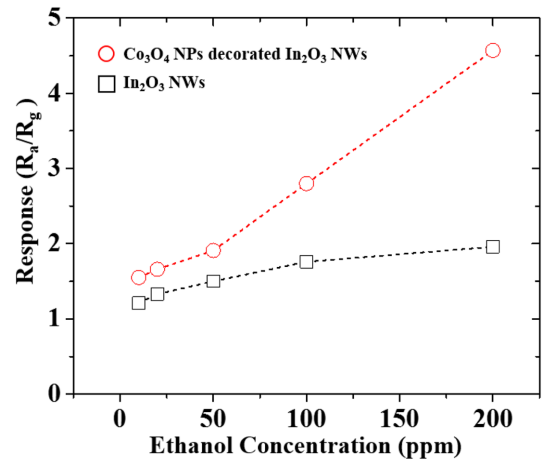
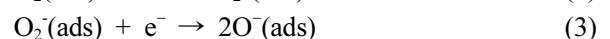
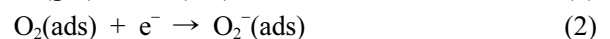


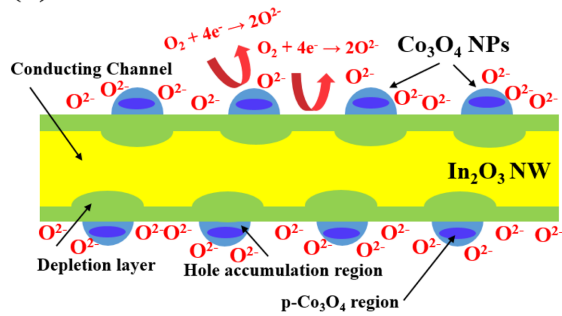
Fig. 4. Electrical responses of as-synthesized In_2O_3 nanowires sensor (black square), and Co_3O_4 nanoparticles coated In_2O_3 nanowires sensor (red circle).

그래프에서 확인되는 것과 같이 산화코발트가 코팅됨에 따라서 검출 반응 특성이 더 개선된 것을 확인할 수 있는데, 10, 20, 50, 100, 200 ppm의 에탄올 가스가 공급됨에 따라 나타나는 검출 반응도는 산화인듐이 각각의 농도에서 1.21, 1.33, 1.5, 1.76, 1.96으로 확인되었고, 산화코발트 나노입자가 코팅된 산화인듐 나노와이어는 각각 1.55, 1.66, 1.91, 2.8, 4.57으로 나타났다. 이 결과에 의하면 두 종류의 센서에서 반응도의 차이는 10 ppm의 에탄올이 공급되었을 때는 28%의 증가를 나타내었으나 200 ppm의 에탄올이 공급되었을 때는 약 133%의 증가되었음을 확인할 수 있었다. 또한 그 증가 폭은 100 ppm 이상의 에탄올을 공급했을 때를 전후하여 더욱 현저하게 나타나는 것으로 보아, 고농도의 에탄올을 검출 할수록 두 센서간의 차이는 더 크게 나타나는 것으로 확인할 수 있었다.

산화물 반도체의 에탄올 검출 특성은 다음과 같이 설명 가능하다. 먼저, 산화인듐의 경우 n-type의 반도체로 잘 알려져 있다. 이 반도체 물질은 전자를 전하 캐리어로 사용하는 물질로, 전자의 유무에 따라서 전기 저항이 결정된다. 이 물질로 나노물질을 합성하고 센서를 만들게 되면, 검출가스가 공급되지 않을 때는 공기 중에 노출되게 되는데, 이 경우 표면에 공기 중 포함된 산소 가스가 흡착되게 된다. 그리고 표면에 흡착된 산소는 나노와이어 표면에서 전자를 흡수해 아래와 같은 반응을 통해 이온상태로 존재하게 된다[14].



(a) In Air



(b) In Ethanol

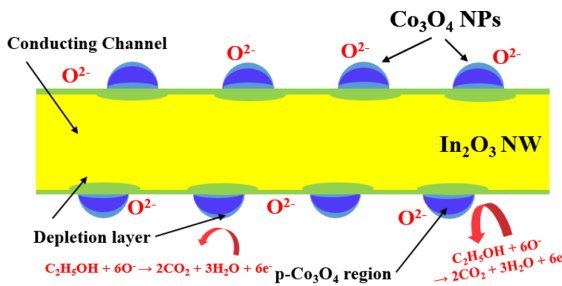
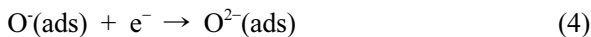
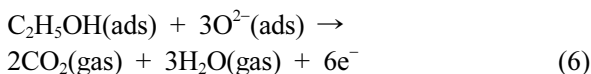


Fig. 5. Schematic diagrams showing the mechanisms forming at the n-In₂O₃/p-Co₃O₄ heterojunction upon exposure to (a) air, and (b) ethanol gas.



이 반응에서, (gas)는 대기 중에 존재하는 가스를, (ads)는 나노물질 표면에 흡착된 화학종을 각각 표현하였다. 이렇게 반응하여 흡착된 이온에 의해 산화인듐 표면의 전자가 방출되고 전하 캐리어인 전자의 부족으로 나노와이어 표면에는 공핍층이 형성되게 된다. 따라서 이 경우 생성된 공핍층에 의해 나노와이어의 저항은 증가하게 된다. 반대로 나노와이어 표면에 에탄올이 공급되게 되면 공급된 에탄올은 다음과 같이 나노와이어 표면에 흡착된 산소 이온과 반응을 일으키게 된다[15].



이 결과 나노와이어 표면에 흡착되어 있던 산소 이온은 에탄올과 반응하여 제거되게 되고 산소 이온에 의해 방출되었던 전자는 다시 나노와이어 내부로 흡수되게 된다. 그 결과 나노와이어 표면에는 다시 전자가 공급되고, 산화인듐과 같은 n-type의 반도체 물질의 경우에는 캐리어 증가 효과가 나타

나 공핍층이 사라지고 저항이 다시 낮아지게 되는 것이다.

그러나 표면에 이중의 물질이 코팅이 되게 되면 반응 과정은 다르게 된다. 이 실험에서는 산화인듐 나노와이어 표면에 p-type의 산화코발트 나노입자를 코팅했는데, 이 경우 n-type의 나노와이어와 p-type의 나노입자가 서로 p/n 접합을 이루게 된다. 따라서 접합의 계면에는 공간전하영역(space charge region)이 형성되는데, 그 결과 계면에는 절연층이 형성되게 된다[16]. 그림 5(a)는 이 나노와이어가 공기 중에 노출되었을 때를 나타내는 개략도(schematic diagram)이다. 그림에서 노란색 영역은 공핍층이 형성되지 않은 산화인듐 전도 채널을 나타낸 것이고 녹색은 산소 이온과 공간전하영역에 의해 형성된 산화인듐의 공핍층을 나타낸 것이다. 또한, 파란색 영역은 산화코발트 표면의 정공 축적 층을 나타내었으며, 보라색 영역은 단순 산화코발트 영역을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 공기에 노출된 나노와이어는 산소에 의해 표면에 공핍층이 확장되었음을 볼 수 있다. 표면에 코팅된 산화코발트 나노입자는 p-type의 반도체이므로 전하 정공이 전하 캐리어로 작용하게 된다. 따라서 산소에 의해 전자가 빠져나가게 되면, 표면에 정공 층이 축적되어 정공 축적 층이 형성되게 된다. 또한 축적된 정공 층에 의해 나노와이어로부터 전자의 흡착이 더욱 강하게 일어나게 되고 그 결과 나노와이어 표면의 공간전하영역의 두께는 더욱 증가하게 된다. 산소에 의해 형성된 공핍층과 함께, 공간전하영역에 의해 형성된 공핍층이 더해져 나노와이어 센서의 저항 증가는 더욱 급격하게 일어나게 된다[17]. 그림 5(b)는 이 나노와이어의 표면에 에탄올 가스를 공급했을 때의 개략도이다. 공급된 에탄올과 산소 이온이 반응하고 그 결과 전자가 다시 공급되어 나노와이어 표면의 공핍층이 감소한 것을 확인할 수 있다. 또한, 표면에 코팅된 나노입자 표면에 존재하던 정공 축적 층은 공급된 전자에 의해 사라지고 대신 표면에 공핍층이 형성되게 된다. 또한, 나노와이어와 나노입자의 계면에는 공간전하영역이 생성되는데, 이 경우 역시 그 두께가 감소하였음을 알 수 있다. 또한, 계면의 나노입자 부분은 에탄올이 공급되어 전자가 주입됨에 따라 정공 축적 층에서 공핍층으로 변화하였으며 그 두께도 얇아지게 된다. 이 반응에 의해 나노와이어의 전도성 채널 영역은 넓어지게 되고, 그 결과 저항은 급격히 감소하게 된다. 그리고 이 감소폭은 공급된 에탄올의 양에 따라 더욱 증가하게 되며, 이러한 이유로 표면의 나노입자 층에 의해 검출 반응 특성의 증가가 나타나게 되는 것이다[18].

4. 결 론

본 연구에서는 n-type 반도체인 산화인듐 나노와이어를 합성하고 그 표면에 p-type의 산화코발트 나노입자를 코팅한 후 에탄올 검출 센서를 제작하였다. 일반적으로 산화인듐은 전자를 캐리어로 사용하기 때문에 환원성 가스인 에탄올을 공급하게 되면 저항이 감소하는 특성이 나타난다. 반면, 이 물질의 표면에 p-type의 나노입자를 코팅하면 두 물질의 계면에 공간전하영역이 형성되고 이 현상에 의해 가스 검출 특성이 더욱 증폭되게 된다. 이 실험에서는 200 ppm의 에탄올 가스 농도에서 약 133%의 반응도 특성 증가 효과를 확인하였다. 본 실험에서는 나노입자를 코팅할 때 현탁액을 스펀코팅 하였는데, 나노입자의 경우 분산이 잘 되지 않아 응집되는 단점을 가지고 있다. 따라서 그 특성이 다소 떨어지게 나타났는데, 이를 보완하면 더욱 우수한 특성의 센서를 개발할 수 있을 것으로 기대된다.

References

- [1] Xuan P.A. Gao, Gengfeng Zheng, Charles M. Lieber, Subthreshold Regime Has the Optimal Sensitivity for Nanowire FET Biosensors, *Nano Lett.*, 10 (2010) 547-552.
- [2] B. Wang, L.F. Zhu, Y.H. Yang, N.S. Xu, G.W. Yang, Fabrication of a SnO₂ Nanowire Gas Sensor and Sensor Performance for Hydrogen, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 6643-6647.
- [3] Caofeng Pan, Lin Dong, Guang Zhu, Simiao Niu, Ruomeng Yu, Qing Yang, Ying Liu, Zhong Lin Wang, High-Resolution Electroluminescent Imaging of Pressure Distribution Using a Piezoelectric Nanowire LED Array, *Nat. Photonics*, 7 (2013) 752-758.
- [4] Garret A. O'Brien, Aidan J. Quinn, David A. Tanner, Gareth Redmond, A Single Polymer Nanowire Photodetector, *Adv. Mater.*, 18 (2006) 2379-2383.
- [5] Ethan D. Minot, Freek Kelkensberg, Maarten van Kouwen, Jorden A. van Dam, Leo P. Kouwenhoven, Valery Zwiller, Magnus T. Borgstrom, Olaf WUnnicke, Macel A. Verheijen, Erik P.A.M. Bakkers, *Nano Lett.*, 7 (2007) 367-371.
- [6] J. Hou, L. Liu, Z. Wang, Z. Wang, N. Xi, Y. Wang, C. Wu, Z. Dong, and S. Yuan, Afm-Based Robotic Nano-Hand for Stable Manipulation at Nanoscale, *IEEE Trans. Autom. Sci. Eng.*, 10 (2013) 285-295.
- [7] L. Wang, S. Wang, M. Xu, X. Hu, H. Zhang, Y. Wang, and W. Huang, A Au-Functionalized ZnO Nanowire Gas Sensor for Detection of Benzene and Toluene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 17179-17186.
- [8] Nisreen Shehada, Gerald Bronstrup, Konrad Funke, Silke Christiansen, Marcis Leja, Hossam Haick, Ultrasensitive Silicon Nanowire for Real-World Gas Sensing: Noninvasive Diagnosis of Cancer from Breath Volatolome, *Nano Lett.* 15 (2015) 1288-1295.
- [9] Cheng-Liang Hsu, Kuan-Chao Chen, Tsung-Ying Tsai, Ting-Jen Hsueh, *Sens. Actuators B*, 182 (2013) 190-196.
- [10] Sunghoon Park, Hyunsung Ko, Soohyun Kim, Chongmu Lee, Role of the Interfaces in Multiple Networked One-Dimensional Core-Shell Nanostructured Gas Sensors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 9595-9600.
- [11] Soohyun Kim, Sunghoon Park, Suyoung Park, Chongmu Lee, Acetone Sensing of Au and Pd-Decorated WO₃ Nanorod Sensors, *Sens. Actuators B*, 209 (2015) 180-185.
- [12] Sunghoon Park, Soohyun Kim, Gun-Joo Sun, Chongmu Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 8138-8146.
- [13] Hoa Nguyen, Sherif A. El-Safty, Meso- and Macroporous Co₃O₄ Nanorods for Effective VOC Gas Sensors, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 8466-8474.
- [14] Chao Li, Daihua Zhang, Xiaolei Liu, Song Han, Tao Tang, Jie Han, Chongwu Zhou, In₂O₃ Nanowires as Chemical Sensors, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1613-1615.
- [15] Ruiqing Xing, Lin Xu, Jian Song, Chunyang Zhou, Qingling Li, Dali Liu, Hong Wei Song, Preparation and Gas Sensing Properties of In₂O₃/Au Nanorods for Detection of Volatile Organic Compounds in Exhaled Breath, *Sci. Rep.*, 5 (2015) 10717-14.
- [16] Xinyu Xue, Lili Xing, Yujin Chen, Songlin Shi, Yanguo Wang, Taihong Wang, Synthesis and H₂S Sensing Properties of CuO-SnO₂ Core/Shell PN-Junction Nanorods, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 12157-12160.
- [17] Mark Mashock, Kehan Yu, Shumao Cui, Shun Mao, Ganhua Lu, Junhong Chen, Modulating Gas Sensing Properties of CuO Nanowires Through Creation of Discrete Nanosized p-n Junction on Their Surfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 4192-4199.
- [18] Chan Woong Na, Hyung-Sik Woo, Il-Doo Kim, Jong-Heun Lee, Selective Detection of NO₂ and C₂H₅OH Using a Co₃O₄-Decorated ZnO Nanowire network sensor, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 5148-5150.