

# Großflächige Anordnung von Wolframoxidnanodrähten auf ebenen und strukturierten Substraten für Gassensorik bei Raumtemperatur\*\*

Wei Cheng, Yanrui Ju, Payam Payamyar, Darinka Primc, Jingyi Rao, Christoph Willa, Dorota Koziej und Markus Niederberger\*

**Abstract:** Großflächiges Anordnen von Nanodrähten auf ebenen und strukturierten Substraten bildet die Voraussetzung für die Nutzung kollektiver Eigenschaften z. B. in der Gassensorik. In der hier vorgestellten Arbeit wurden gleichförmige, einkristalline und ultradünne  $W_{18}O_{49}$ -Nanodrähte mit einem Durchmesser  $< 2$  nm und einem Aspektverhältnis  $> 100$  synthetisiert. Trotz ihrer großen mechanischen Flexibilität konnten sie mithilfe der Langmuir-Blodgett-Technik zu Dünnschichten mit hoher Ordnung auf einem makroskopischen Flächenbereich angeordnet werden. Das Anordnen der Wolframoxidnanodrähte konnte auch auf Sensorsubstraten mit Elektroden durchgeführt werden. Diese Sensoren zeigten bei Raumtemperatur hervorragende Eigenschaften für die  $H_2$ -Messung.

Im letzten Jahrzehnt sind Nanodrähte aus Metalloxiden wegen ihres großen Fläche-zu-Volumen-Verhältnisses, ihrer wohldefinierten, eindimensionalen Geometrie und ihrer Kristallinität intensiv für Anwendungen im Sensorikbereich untersucht worden.<sup>[1–3]</sup> Die Sensoren basieren entweder auf einzelnen Nanodrähten<sup>[4]</sup> oder auf Nanodrahtdünnschichten.<sup>[5]</sup> Erstere zeichnen sich durch hervorragendes Sensorverhalten, Miniaturisierbarkeit und niedrigen Energieverbrauch aus. Sie sind jedoch schwierig anzufertigen und weisen mangelnde Reproduzierbarkeit und schlechte mechanische Stabilität auf. Im Vergleich dazu haben Nanodrahtdünnschichten ein größeres Potenzial für praktische Anwendungen, da sie mithilfe nasschemischer Prozesse wie Tropfende-

position, Rotationsbeschichtung oder Rakeltechnik einfach und reproduzierbar hergestellt werden können. Diese Methoden führen jedoch zu einer zufälligen Orientierung der Nanodrähte. Der geometrisch bedingte Vorteil der eindimensionalen Morphologie wird somit nicht voll genutzt. Deshalb ist es vielversprechend, Dünnschichtsensoren aus orientierten Metalloxidnanodrähten herzustellen.

Für das großflächige Anordnen von Nanodrähten eignet sich die Langmuir-Blodgett(LB)-Technik besonders gut.<sup>[6]</sup> Ultradünne Goldnanodrähte konnten z. B. großflächig an der Wasser-Luft-Grenzfläche angeordnet und auf ihre Leitfähigkeit untersucht werden.<sup>[7]</sup> Liu et al. ordneten flexible, ultralange Te-Nanodrähte für photoelektronische Anwendungen mit der LB-Technik an.<sup>[8]</sup> Die Substrate waren in diesen Studien jeweils flach. In unserem Fall sind die Substrate jedoch strukturiert, da sie mit Messelektroden versehen sind. Eine zusätzliche Herausforderung besteht nun darin, ausgerichtete Nanodrähte von der Luft-Wasser-Grenzfläche auf ein unebenes Substrat zu übertragen, ohne dabei die Fernordnung zu verlieren.

Als n-Typ-Halbleiter finden Wolframoxide ( $WO_{3-x}$ ) Anwendung als Gassensoren, in elektrochromen Bauteilen oder auch als Photokatalysatoren.<sup>[9]</sup> Wolframoxidnanostäbe und -nanodrähte mit Durchmessern kleiner als 10 nm wurden bereits synthetisiert,<sup>[10]</sup> angeordnet und für elektrochrome Anwendungen untersucht.<sup>[11]</sup> Im Sensorikbereich wurden sie als geordnete Strukturen jedoch noch nie erfolgreich eingesetzt.

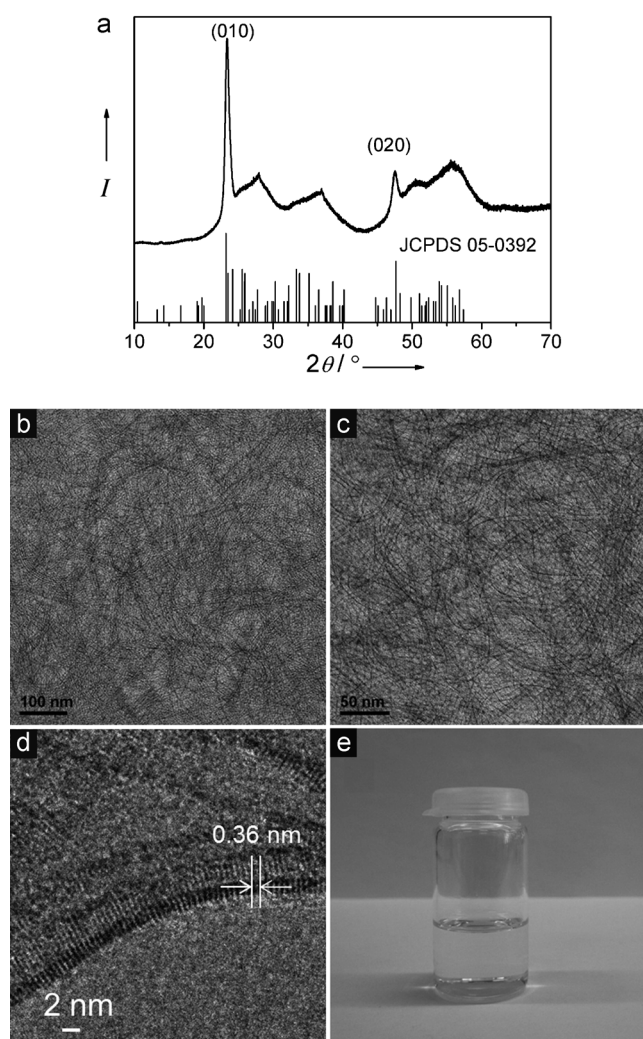
Hier beschreiben wir die Synthese kolloidal stabiler, ultradünner  $W_{18}O_{49}$ -Nanodrähte, deren großflächige Anordnung und deren Eigenschaften als  $H_2$ -Sensor bei Raumtemperatur. Die Nanodrähte wurden nasschemisch hergestellt. Sie sind einkristallin, haben einen Durchmesser von ca. 1.7 nm und ein Aspektverhältnis größer als 100. Die Dispergierbarkeit in Chloroform und Chlorbenzol ermöglichte es, die LB-Technik zur Anordnung der Schichten zu nutzen. Die flexiblen Nanodrähte wurden zusätzlich auf mit Pt-Elektroden versehene Si/SiO<sub>2</sub>-Substrate transferiert, und die angeordneten  $W_{18}O_{49}$ -Nanodrähte wiesen bei Raumtemperatur eine ausgezeichnete Wasserstoffempfindlichkeit in feuchter Luft auf, was ihr Potenzial als Gassensoren demonstriert.

Die Wolframoxidnanodrähte wurden durch Heizen eines  $WCl_6$ /Benzylalkohol/Oleylamin-Gemisches auf 180 °C während 24 h synthetisiert (siehe Hintergrundinformationen). Die Phasenreinheit der Probe wurde durch Röntgenbeugung ermittelt. Wie Abbildung 1a zeigt, kann das Beugungsdiagramm keiner der vielen stöchio- und substöchiometrischen Wolframoxidphasen eindeutig zugeordnet werden. Die Diffraktogramme sind sich jeweils sehr ähnlich, und außerdem

[\*] W. Cheng, Y. R. Ju, Dr. D. Primc, C. Willa, Dr. D. Koziej, Prof. Dr. M. Niederberger  
Laboratorium für Multifunktionsmaterialien  
Departement für Materialwissenschaft, ETH Zürich  
Vladimir-Prelog-Weg 5, 8093, Zürich (Schweiz)  
E-Mail: markus.niederberger@mat.ethz.ch  
P. Payamyar, Dr. J. Y. Rao  
Laboratorium für Polymerchemie, Departement für Materialwissenschaft, ETH Zürich (Schweiz)

[\*\*] Wir danken der ETH Zürich (ETH-28 13-1), dem Schweizerischen Nationalfonds (200021\_140581) und dem China Scholarship Council für finanzielle Unterstützung. Außerdem danken wir Prof. A. Dieter Schlüter für den Zugang zum LB-Trog. Wir bestätigen den Gebrauch von Vorrichtungen des Scientific Center for Optical and Electron Microscopy (ScopeM) der ETH Zürich und des Center for Electron Microscopy and Microanalysis (CEMM) des Jožef Stefan Instituts. Wir bedanken uns herzlich bei Prof. U. Weimar und bei Dr. N. Barsan (Universität Tübingen) für fachliche Unterstützung bei der Planung der Gasmischanlage und bei Dr. A. Oprea (Universität Tübingen) für den Aufbau der Anlage.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408617> zu finden.



**Abbildung 1.** a) Röntgenbeugungsdiagramm der Wolframoxidnanodrähte; b–d) TEM-Bilder der Wolframoxidnanodrähte bei verschiedenen Vergrößerungen; e) Foto einer Dispersion in Chloroform ( $2 \text{ mg mL}^{-1}$ ).

sind die beobachteten Reflexe sehr breit. Das Beugungsdiagramm gleicht jedoch demjenigen von gebündelten  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -Nanostäbchen und -Nanodrähnen.<sup>[10a–d]</sup> Tatsächlich weist monoklines  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  (JCPDS 05-0392) die beste Übereinstimmung auf. Die beiden scharfen Reflexe bei  $2\theta = 23.4^\circ$  und  $47.5^\circ$  können den (010)- und (020)-Netzebenen zugeordnet werden. Die Nanodrähne wachsen demnach entlang [010].

Frisch synthetisierte  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -Nanodrähne aggregieren, obwohl Oleylamin in der Reaktionslösung vorhanden war, und sie ließen sich weder in Chloroform noch in anderen unpolaren Lösungsmitteln dispergieren (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen).

Um die Agglomerate zu trennen, wurde der Probe eine Chloroform/Oleylamin-Mischung beigelegt. Die Dispersion wurde dann zwei Stunden lang im Ultraschallbad behandelt, bis sie transparent war. Die Nanodrähne wurden anschließend ausgefällt, gewaschen und schließlich wieder in Chloroform oder Chlorbenzol dispergiert (siehe Hintergrundinformationen). Dabei entstanden transparente, farblose Dispersionen,

die monatelang stabil waren (Abbildung 1e). Abbildung 1b zeigt ein Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Überblicksbild der dispergierten Nanodrähne. Die Probe bestand aus einer großen Zahl äußerst einheitlicher, ultradünner Nanodrähne, die bei erhöhter Vergrößerung noch besser ersichtlich sind (Abbildung 1c).

Die mechanische Flexibilität der Nanodrähne spiegelt sich in der Krümmung der einzelnen Drähne auf dem TEM-Träger wider. Das hochaufgelöste TEM-Bild (Abbildung 1d) zeigt, dass die Nanodrähne einkristallin sind und einen Durchmesser von ca. 1.7 nm aufweisen. Der Gitterabstand entlang der Nanodrähne beträgt ca. 0.36 nm und entspricht somit dem Netzebenenabstand von  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  in (010). Dies lässt darauf schließen, dass die Nanodrähne bevorzugt entlang der [010]-Richtung wachsen, was wiederum die Resultate der Röntgenbeugungsanalyse untermauert. Die Nanodrähne werden mehrere hundert Nanometer lang und haben ein Aspektverhältnis größer als 100.

Die Zugabe von Oleylamin zur Reaktionslösung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung und Morphologie des Produktes. Ohne Zugabe von Oleylamin ergab die Reaktion von  $\text{WCl}_6$  mit Benzylalkohol ein gelbes Pulver, das aus  $\text{WO}_3$ -Nanoplättchen bestand (Abbildung S2). Nach Zugabe von Oleylamin wurde das Produkt dunkelblau, was auf ein reduziertes Wolframoxid ( $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ) hinweist, und anstelle von Plättchen entstanden Nanodrähne (Abbildung S3a).

Mit zunehmender Menge an Oleylamin steigt auch das Aspektverhältnis der Nanodrähne (Abbildung S3b,c). Mit Infrarotspektroskopie wurde Oleylamin an der Oberfläche der Nanodrähne nachgewiesen (Abbildung S4). Der Gebrauch von anderen langkettigen Alkylaminen wie Dodecylamin oder Octylamin führte auch zu ultradünnen Nanodrähnen, ohne deren Durchmesser und Länge maßgeblich zu beeinflussen (Abbildung S5a–d). Wir vermuten deshalb, dass langkettige, aliphatische Amine sowohl als Reduktionsmittel fungieren wie auch durch selektives Anbinden an bestimmte Kristallflächen zur [010]-Wachstumsrichtung der Drähne führen.

Um die Langmuir-Blodgett-Technik nutzen zu können, müssen sich die Nanopartikel an der Wasser-Luft-Grenzfläche sammeln, was wiederum eine hydrophobe Oberfläche erfordert.<sup>[6a]</sup> Die Oleylamin-bedeckten  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -Nanodrähne sind hydrophob und darum gut in unpolaren Lösungsmitteln dispergierbar. Somit eignen sie sich zur Anordnung mithilfe der LB-Technik. Es zeigte sich auch, dass die LB-Technik ein effizientes Mittel ist, um  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -Nanodrähne trotz ihrer mechanischen Flexibilität anzuordnen. Die experimentellen Bedingungen müssen dazu aber sorgfältig angepasst werden (siehe Hintergrundinformationen). In Abbildung S6a ist der Verlauf des von den Nanodrähnen ausgeübten Oberflächen-drucks gegen die Barrieren während des Komprimierens gezeigt. Am Anfang wird der Oberflächendruck kaum beeinflusst; im zweiten Stadium bildet sich eine Monolage, und der Druck steigt leicht an. Das TEM-Bild zu diesem Zeitpunkt zeigt eine Schicht lose gepackter Nanodrähne ohne Ausrichtung (Abbildung S6b). Wird die Fläche weiter reduziert, steigt der Druck von 4 auf ca.  $26 \text{ mN m}^{-1}$  im dritten Stadium. Die Nanodrähne liegen nun dichter beieinander (Abbil-

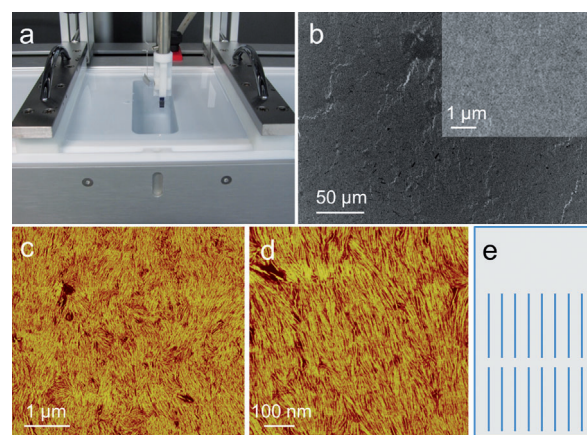
dung S6c), wobei der steigende Druck dazu führt, dass sich die Nanodrähte parallel zu den Barrieren ausrichten. Schließlich bildet sich eine geordnete, monolagige Nanodrahtschicht (Abbildung S6d). Wird die Fläche weiter reduziert, steigt der Druck mit reduzierter Steigung, und die Nanodrähte beginnen, sich zu falten und zu überlappen (Abbildung S6e). Die optimale Bedingung, bei der Monolagen gebildet werden, liegt demnach im dritten Stadium bei ca.  $25 \text{ mNm}^{-1}$ .

Wir konnten soweit zeigen, dass die  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -Nanodrähte gut auf der Wasser-Luft-Grenzfläche angeordnet werden können. Bevor geordnete Nanodrähte jedoch funktional eingesetzt werden können, muss eine geeignete Methode gefunden werden, die Schichten auf ein Substrat zu transferieren. Dazu wurde ein ebenes Siliciumsubstrat (Si-Wafer mit  $400 \text{ nm SiO}_2$ ) vertikal in Wasser eingetaucht (siehe Hintergrundinformationen). Sobald der Oberflächendruck  $25 \text{ mNm}^{-1}$  betrug, wurde das Substrat mit konstanter Geschwindigkeit herausgezogen, wobei die Schicht aus gerichteten Nanodrähten daran haftete. In Abbildung 2a ist gezeigt, wie das Substrat im rechten Winkel zu den Barrieren eingespannt wird. Da die Nanodrähte nach der Verdichtung parallel zu den Barrieren ausgerichtet waren, wurde erwartet, dass sie es auch nach dem Transfer bleiben (Abbildung 2e). Rasterelektronenmikroskopie (SEM)-Bilder zeigen, dass die monolagige Nanodrahtdünnschicht das Substrat homogen bedeckt (Abbildung 2b).

Wegen der Oleylaminbeschichtung war es nicht möglich, die Nanodrahtschichten mit SEM aufzulösen. Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Bilder bei unterschiedlichen Vergrößerungen zeigen jedoch, dass sie großflächig ausgerichtet, homogen und dicht sind. Trotzdem sind immer noch einige Defekte vorhanden (Abbildung 2c,d). Wird das Substrat parallel zu den Barrieren eingespannt (Abbildung S7a), erhielten wir ebenfalls homogene, gerichtete Nanodrahtschichten (Abbildung S7b–d), die jedoch anders orientiert waren (Abbildung S7e). Diese Experimente zeigen, dass Dünnschichten aus gerichteten Wolframoxidanodrähten auf Substrate transferiert werden können, wobei die Orientierung gewählt werden kann.

Um die Nanodrähte mithilfe der LB-Technik anzuordnen, ist die Oleylaminschicht unverzichtbar; sie schränkt aber auch die Anwendungsmöglichkeiten in elektronischen Bauteilen ein. Wir entwickelten deshalb eine Wärmebehandlungsmethode, um das Oleylamin zu entfernen, ohne dabei die Morphologie zu verändern.  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  wandelt sich ab  $400^\circ\text{C}$  zu  $\text{WO}_3$  um (Abbildung S8), weshalb wir die Schichten bei  $350^\circ\text{C}$  kalzinieren. Die Struktur der Filme blieb trotz Wärmebehandlung kompakt, einheitlich und ausgerichtet (Abbildung S9). IR-Spektroskopiedaten zeigen, dass das Oleylamin erfolgreich von der Oberfläche der Nanodrähte entfernt wurde (Abbildung S10).

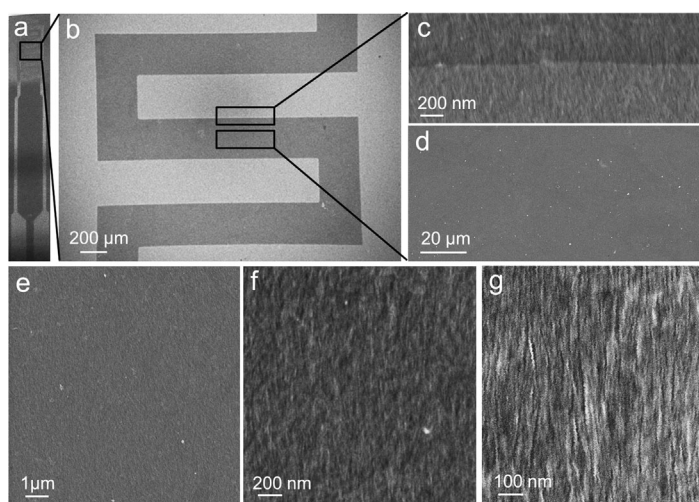
Um die Anwendbarkeit unserer Methode zum Anordnen von Nanodrähten für den Einsatz im Bereich elektronischer Bauteile zu untersuchen, wurden Filme auf strukturierten Substraten aufgetragen. Die Nanodrähte wurden über LB-Technik an der Wasser-Luft-Grenzfläche angeordnet, auf einen mit  $30 \text{ nm}$



**Abbildung 2.** a) Foto des LB-Troges mit Siliciumwafer im rechten Winkel zu den Barrieren; b) SEM-Bild einer transferierten  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -Nanodrahtdünnschicht; c, d) AFM-Bilder der Nanodrahtdünnschichten (Phasenbild); e) Darstellung der idealen Anordnung der Nanodrähte auf dem Substrat.

dicken, interdigitalen Pt-Elektroden versehenen Wafer transferiert und an der Luft ausgeheizt (siehe Hintergrundinformationen). Wie in Abbildung S11 zu sehen ist, konnte die  $7 \times 4 \text{ mm}$  große Fläche der Elektroden vollständig mit einer Monolage ausgerichteter Nanodrähte bedeckt werden.

In den Abbildungen 3 und S12 ist zu sehen, dass das mehrfache Wiederholen des LB-Prozesses zu hochwertigen, mehrlagigen Dünnschichten führte. Weder Qualität noch Morphologie der Dünnschichten wurden durch lokale Höhenunterschiede des Substrates beeinträchtigt. Es ist anzunehmen, dass dies aufgrund der hohen mechanischen Flexibilität der Nanodrähte und der Nanodrahtfilme möglich war. Letztere sind stabilisiert durch Van-der-Waals-Kräfte, die



**Abbildung 3.** a) Foto der mit zehn Monolagen  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -Nanodrähten beschichteten Pt-Elektroden; b) SEM-Bild der in (a) schwarz hervorgehobenen Region; die Pt-Elektroden erscheinen hell, die Nanodrahtdünnschicht bedeckt die gesamte Fläche; c) SEM-Bild an einer Elektrodenkante; d) SEM-Bild der Nanodrahtschicht zwischen den Elektroden; e–g) SEM-Bilder der Schicht bei verschiedenen Vergrößerungen (da das Oleylamin entfernt wurde, konnten die Nanodrähte hier mittels SEM aufgelöst werden).

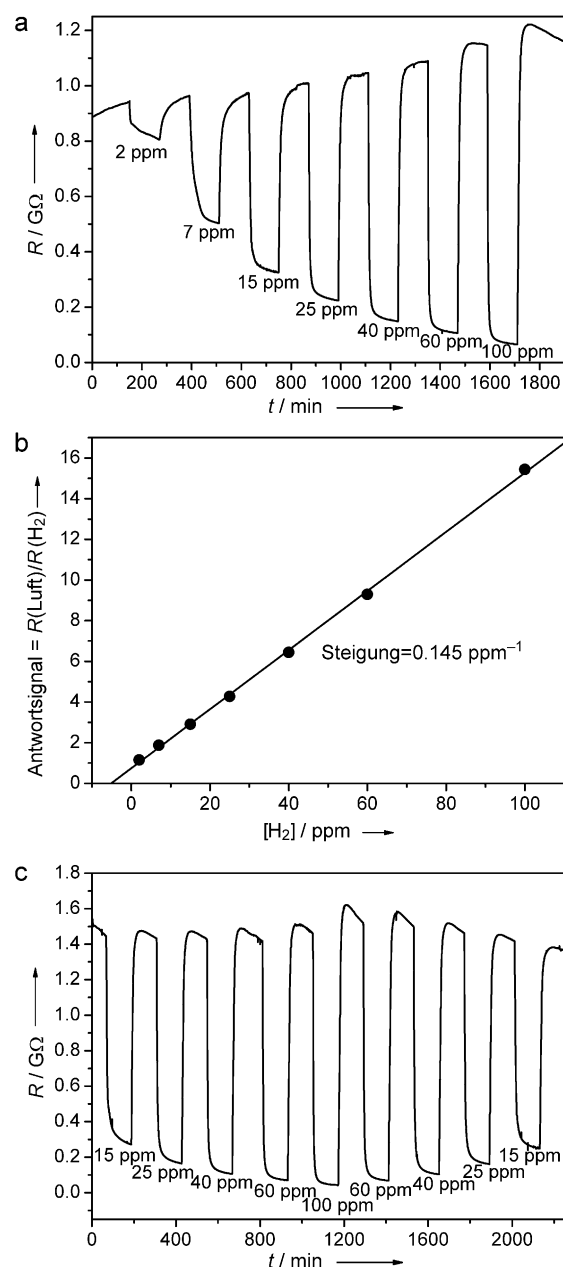
zwischen den Alkylketten der Oberflächen-adsorbierten Oleylaminmoleküle wirken. Bei zunehmender Komprimierung durchdringen sich diese Ketten stärker, was wiederum zu zunehmender Anziehung führt.

Aufgrund der Resultate scheint unser Prozess geeignet für die Herstellung von Nanodrahtdünnschichten in elektronischen Baueinheiten zu sein. Eine Machbarkeitsstudie wurde an Schichten zur chemoresistiven Gassensorik durchgeführt. Wolframoxid reagiert in einem Temperaturbereich von 150 bis 400 °C auf reduzierende Gase wie  $H_2$  und  $H_2S$  sowie auf oxidierende Gase wie  $NO_x$ .<sup>[12]</sup> Nur selten wurde Wolframoxid in einem Temperaturbereich unter 60 °C eingesetzt. Auch kann  $H_2$  typischerweise erst ab Konzentrationen größer als 500 ppm gemessen werden.<sup>[13]</sup> Da die Leistung von nanodrahtbasierten Bauteilen oft von der Zahl der Schichten abhängt,<sup>[8,11b,14]</sup> untersuchten wir die konzentrationsabhängige Widerstandsänderung für  $H_2$  eines ein-, drei- und zehnschichtigen Sensors bei Raumtemperatur. Es stellte sich heraus, dass mindestens drei Schichten nötig sind, um  $H_2$  nachzuweisen. Die Abbildungen 4a und S13 zeigen, dass die zehnschichtige Probe das beste Sensorsignal und die stabilste Basislinie aufwies.

Das Signal eines zehnschichtigen Sensors wurde für diverse relative Feuchten bis 75 % gemessen (Abbildung S14). Bei 50 % relativer Feuchte wurden das beste Sensorsignal sowie die schnellste Ansprech- und Abklingzeit gemessen. Das Sensorsignal ist linear und weist eine Empfindlichkeit von  $0.145 \text{ ppm}^{-1}$  im Bereich 2–100 ppm  $H_2$  auf (Abbildung 4b). Abbildung 4c zeigt die Wiederholbarkeit der Messung. Diese Empfindlichkeit spiegelt die einzigartigen Eigenschaften der ausgerichteten  $W_{18}O_{49}$ -Nanodrahtschichten wider. Die Verwendung ultradünner  $W_{18}O_{49}$ -Nanodrähte als Sensormaterial zeigt, dass a) zur effizienten Nutzung eine hohe Leitfähigkeit entlang der gerichteten Nanodrähte nötig ist, b) niedrige  $H_2$  Konzentrationen nur dank einer großen Oberfläche messbar sind und c) die hohe Sauerstoffleerstellenkonzentration in substöchiometrischem Wolframoxid Adsorptionsstellen für  $H_2$  bietet.

Es ist uns gelungen, einkristalline, ultradünne  $W_{18}O_{49}$ -Nanodrähte mit großem Aspektverhältnis mithilfe einer modifizierten Benzylalkoholroute herzustellen. Die Nanodrähte können in Chloroform oder Chlorbenzol dispergiert werden, wobei die Dispersionen stabil, farblos und transparent sind. Dank ihrer Stabilität können die Nanodrähte mittels Langmuir-Blodgett-Technik zu großflächigen, homogenen und kompakten Schichten mit variierender Schichtdicke verarbeitet werden. Trotz Unebenheit der Sensorsubstrate können die Schichten erfolgreich transferiert werden. Der Sensor mit zehn geordneten Nanodrahtschichten zeichnete sich durch eine ausgezeichnete Empfindlichkeit für  $H_2$  aus. Die hier dargestellte Strategie ist eine der wenigen, die Nanostrukturen in einem makroskopischen Bauteil verwendet.<sup>[6d,8,11b]</sup> Das Beispiel zeigt, wie wichtig die Anordnung von Metalloxydnanopartikeln über viele Größenordnungen ist.<sup>[15]</sup>

Eingegangen am 27. August 2014  
Online veröffentlicht am 24. November 2014



**Abbildung 4.** a) Widerstandsverlauf, b) Sensorsignal und c) Widerstandsverlauf einer zehnschichtigen Nanodrahtdünnschicht während Pulsen mit steigender (a) sowie mit steigender und wieder sinkender  $H_2$ -Konzentration (c) an synthetischer Luft als Trägergas. Es wurde bei 50 % relativer Feuchte und bei Raumtemperatur gemessen.

**Stichwörter:** Langmuir-Blodgett-Technik · Nanodrähte · Sensoren · Wasserstoffmessung · Wolfram

- [1] E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero, G. Sberveglieri, *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 1–67.
- [2] E. Comini, G. Sberveglieri, *Mater. Today* **2010**, *13*, 36–44.
- [3] X. Chen, C. K. Y. Wong, C. A. Yuan, G. Zhang, *Sens. Actuators B* **2013**, *177*, 178–195.
- [4] a) M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2405–2408; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2511–

- 2514; b) A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, M. Moskovits, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 997–1000; c) D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, C. Zhou, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1919–1924; d) S. H. Jeong, S. Kim, J. Cha, M. S. Son, S. H. Park, H. Y. Kim, M. H. Cho, M. H. Whangbo, K. H. Yoo, S. J. Kim, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5938–5943.
- [5] a) Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3654–3656; b) Y. S. Kim, S. C. Ha, K. Kim, H. Yang, S. Y. Choi, Y. T. Kim, J. T. Park, C. H. Lee, J. Choi, J. Paek, K. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 213105; c) Y. M. Zhao, Y. Q. Zhu, *Sens. Actuators B* **2009**, *137*, 27–31; d) I. S. Hwang, E. B. Lee, S. J. Kim, J. K. Choi, J. H. Cha, H. J. Lee, B. K. Ju, J. H. Lee, *Sens. Actuators B* **2011**, *154*, 295–300.
- [6] a) A. R. Tao, J. X. Huang, P. D. Yang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1662–1673; b) S. Acharya, J. P. Hill, K. Ariga, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2959–2981; c) M. C. P. Wang, B. D. Gates, *Mater. Today* **2009**, *12*, 34–43; d) J. W. Liu, H. W. Liang, S. H. Yu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4770–4799.
- [7] Y. Chen, Z. Ouyang, M. Gu, W. Cheng, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 80–85.
- [8] J. W. Liu, J. H. Zhu, C. L. Zhang, H. W. Liang, S. H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8945–8952.
- [9] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2175–2196.
- [10] a) K. Lee, W. S. Seo, J. T. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3408–3409; b) J. Polleux, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, M. Antonietti, M. Niederberger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 261–265; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 267–271; c) A. Yella, M. N. Tahir, S. Meuer, R. Zentel, R. Berger, M. Panthofer, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17566–17575; d) G. Xi, S. Ouyang, P. Li, J. Ye, Q. Ma, N. Su, H. Bai, C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2395–2399; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2445–2449; e) B. Moshofsky, T. Mokari, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1384–1391.
- [11] a) S. J. Yoo, J. W. Lim, Y. E. Sung, Y. H. Jung, H. G. Choi, D. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 173126; b) J. W. Liu, J. Zheng, J. L. Wang, J. Xu, H. H. Li, S. H. Yu, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3589–3593.
- [12] a) P. J. Shaver, *Appl. Phys. Lett.* **1967**, *11*, 255–257; b) S. J. Ippolito, S. Kandasamy, K. Kalantar-zadeh, W. Wlodarski, *Sens. Actuators B* **2005**, *108*, 154–158; c) M. Ahsan, M. Z. Ahmad, T. Tesfamichael, J. Bell, W. Wlodarski, N. Motta, *Sens. Actuators B* **2012**, *173*, 789–796; d) A. Ponzoni, E. Comini, G. Sberveglieri, J. Zhou, S. Z. Deng, N. S. Xu, Y. Ding, Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 203101–203103; e) D. Meng, N. M. Shaalan, T. Yamazaki, T. Kikuta, *Sens. Actuators B* **2012**, *169*, 113–120.
- [13] a) R. Calavia, A. Mozalev, R. Vazquez, I. Gracia, C. Cané, R. Ionescu, E. Llobet, *Sens. Actuators B* **2010**, *149*, 352–361; b) Y. Shen, T. Yamazaki, Z. Liu, D. Meng, T. Kikuta, N. Nakatani, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 2069–2072.
- [14] J. W. Liu, J. Xu, H. W. Liang, K. Wang, S. H. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7420–7425; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7538–7543.
- [15] D. Koziej, A. Lauria, M. Niederberger, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 235–257.