

单晶多孔 ZnO 纳米片的制备、表征及气敏性能研究

刘 洁¹ 唐新村^{*,1,2} 王志敏¹ 余晓静¹ 张 亮¹ 肖元化³

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

(³ 郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 河南省表界面科学重点实验室, 郑州 450002)

摘要: 采用 PVP 为表面活性剂, 在尿素水溶液中, 水热条件下制得层状碱式碳酸锌前驱体(LBZC)。通过高温处理前驱体制备单晶多孔 ZnO 纳米片。对单晶多孔 ZnO 纳米片分别采用场发射扫描电镜(FE-SEM), 透射电镜(TEM)等进行表征。实验结果表明所制备的单晶多孔 ZnO 纳米片直径约 300~600 nm, 厚约 15 nm。基于该单晶多孔 ZnO 纳米片的气敏传感器在 300 °C 下对乙醇表现出较高的选择性, 灵敏度较大, 快速的响应-恢复性及稳定性, 是一种很好的气敏材料。

关键词: ZnO; 单晶; 纳米片; 多孔; 气敏

中图分类号: O614.24.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)11-2329-06

Preparation, Characterization and Gas Sensing Application of Porous Single-Crystalline Zinc Oxide Nanoplates

LIU Jie¹ TANG Xin-Cun^{*,1,2} WANG Zhi-Min¹ YU Xiao-Jing¹ ZHANG Liang¹ XIAO Yuan-Hua³

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(² State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

(³ State Laboratory of Surface and Interface Science and Technology, School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In this paper, the porous single-crystalline Zinc oxide (ZnO) nanoplates were fabricated from the thermal-decomposition of layered basic zinc carbonate (LBZC) precursors, which were synthesized by an urea hydrothermal method used PVP as surfactant in the solution of water. The structure and morphology of the as-synthesized samples were characterized by means of Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Transmission electron microscopy (TEM) and so on. The results showed that the average diameter of as-prepared porous ZnO nanoplates were about 300~600 nm and the thickness of the nanoplates were about 15 nm. The sensors fabricated from the porous ZnO nanoplates exhibited good sensitivity, high selectivity, rapid response-recovery times to ethanol vapors at 300 °C and would be good candidate for gas sensing materials.

Key words: ZnO; single-crystalline; nanoplate; porous; gas sensing

0 引 言

由于 ZnO 是 II-VI 族重要的宽禁带 n-型半导体材料^[1-3], 室温下的禁带宽度为 3.37 eV, 束缚激子结

合能高达 60 meV, 在纳米结构学上备受关注。其良好的光电性能, 已被广泛应用于压电材料、光催化、太阳能电池、气敏材料、场发射显示器等领域^[4]。其中, 气敏性能作为一种重要的应用已有大量研究^[5-6]。

收稿日期: 2012-04-12。收修改稿日期: 2012-06-05。

国家自然科学基金(No.21046007), 中南大学粉末冶金国家重点实验室开放课题资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tangxincun@163.com

如张元等^[7]报道的刷子状 ZnO 次级结构, Hsueh 等^[8]报道的 ZnO 纳米片与纳米线等, 均对乙醇具有较快的响应速度及较高的灵敏度, 但文献中对 ZnO 气敏材料稳定性的研究较少。有研究表明^[9], 单晶气敏材料的稳定性好, 但灵敏度不理想, 而非晶与多晶结构气敏材料具有较高的灵敏度, 但稳定性较差。因此, 如何制备出高灵敏度、高稳定性的气敏材料成为了该领域的一项挑战。

如今通过采用气-液-固和气-固的方法合成 ZnO 纳米材料有大量报导^[10-13], 但由于方法复杂实用性较小。本文采用水热法制备片状碱式碳酸锌前驱体 (LBZC), 经高温处理后成功制备了单晶多孔 ZnO 纳米片。制备的单晶多孔 ZnO 纳米片比表面积大、吸附性能优异, 因此基于该单晶多孔 ZnO 纳米片的气敏传感器的气敏响应位点大大增加, 具有较高的灵敏度, 且为单晶结构, 因此稳定性好。实验结果表明, 基于该材料制备的气敏传感器在 300 °C 下对乙醇具有很好的稳定性, 100 $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 的灵敏度达到 58.5, 具有比较高的选择性以及快速响应-恢复性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂

Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, AR, 天津科欧密; 尿素, AR, 天津大茂化学试剂厂; PVP, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 材料的制备

室温下, 将 2 mmol 二水合醋酸锌(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O)与 0.5 g PVP 加入 40 mL 蒸馏水中, 超声 30 min, 然后加入 10 mmol 尿素, 再超声 30 min。最后将混合溶液移入 50 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中, 密封后于烘箱中 120 °C 保温 12 h。冷却至室温, 离心分离分别用蒸馏水与无水乙醇洗涤数次后 60 °C 真空干燥 12 h, 得白色粉末, 产物在空气气氛下经 600 °C 煅烧 2 h 得产物 ZnO。

1.3 材料的表征

采用场发射扫描电镜(FE-SEM, FEI Sirion, 加速电压 25 kV, 配备 EDS)对样品的表面形貌、粒径及团聚程度进行观察; 透射电镜(TEM, HRTEM, Tecnai G2 20 ST, 加速电压 100 kV)对样品的微观结构进行表征, 并采用选区电子衍射(SAED)、Rigaku D/Max 2500VB+ X-射线衍射仪(Cu K α λ =0.154 056 nm, 管电压 40 kV, 管电流 250 mA, 扫描范围 2θ 为 10°~

80°, 步长为 0.02°·min⁻¹)对样品的晶体结构进行表征分析; 热重-示差分析(TG-DSC)在德国 NETZSCH 公司 STA449 型热分析仪上进行(N₂ 气氛下, 升温速率 10 °C·min⁻¹); 气敏性能测试采用 HW-30A(河南汉威电子股份有限公司)气敏测试仪进行测试。

1.4 气敏元件的制作

气敏元件的制作及测试原理参照文献^[14]报道的方法。采用 HW-30A 气敏测试仪进行测试。定义气敏元件的灵敏度(S)为 $S=R_g/R_a$, 其中 R_g 、 R_a 分别为元件在测试气体中及在空气中的电阻。定义气敏元件响应-恢复时间为元件电阻值达到或恢复到之前电压的 90%。气敏测试在 300 °C 下进行, 相对湿度为 50%。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为前驱体(a)与煅烧产物单晶多孔 ZnO 纳米片(b)的 XRD 图。对比标准卡片可知, 前驱体(a)的特征衍射峰与标准卡片(PDF No.72-1100, 其所对应的晶胞参数分别为: $a=13.580$ nm, $b=6.280$ nm, $c=5.410$ nm)很吻合, 为水锌矿 Zn₅(OH)₆(CO₃)₂, 属于单斜晶系, 空间群为: $C2/m$ 。煅烧 2 h 后所得产物的 XRD 如图 1(b)所示, 从图中可知, 其特征衍射峰与六方纤锌矿结构(PDF No.80-0074)吻合, 且无其他杂峰, 说明前驱体经 600 °C 高温处理后已完全转化为结晶性良好的六方单晶多孔 ZnO 纳米片, 通过与标准卡对照得其所对应的晶胞参数分别为 $a=3.250$ nm, $b=3.250$ nm, $c=5.207$ nm, 空间群为: $P6_3mc$ 。

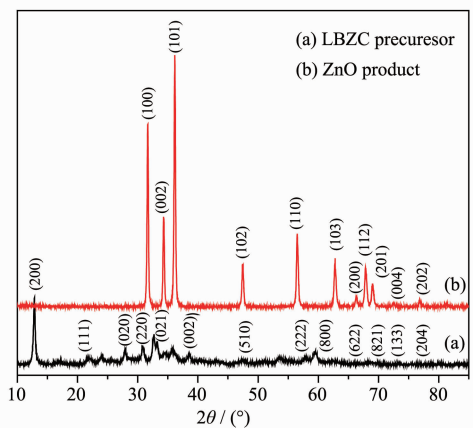


图 1 前驱体 LBZC (a)与煅烧产物单晶多孔 ZnO 纳米片(b)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the LBZC precursor (a) and calcined porous single-crystalline ZnO nanoplates (b)

2.2 形貌与结构分析

通过 600 °C 处理 LBZC 2 h 得到多孔 ZnO 纳米片。图 2(a)为在水热条件下制得的 LBZC,从图中可以看出该样品为较均一的片状,厚度大约为 15 nm,且表面光滑,没有孔存在。经 600 °C 煅烧 2 h 后仍为片状结构,但厚度略有变薄,且变得更松散,同时表面形成了许多孔径为 10~80 nm 的不规则小孔,这是由 LBZC 在高温条件下逐步分解,释放 CO₂ 与 H₂O 所致,见图 2(b)。

为了进一步分析煅烧产物的结构信息,我们对单个多孔 ZnO 纳米片做了 TEM、HRTEM 以及 SAED 表征。图 2(c)为多孔 ZnO 纳米片的 TEM 图,从图中可看出 ZnO 纳米片的表面具有很多不规则的孔洞,且其表面光滑;图 2(d)为多孔 ZnO 纳米片的 HRTEM 图,从图中可看出其晶格排布十分清晰;图 2 (f) 为单晶多孔 ZnO 纳米片的选区电子衍射

(SAED)图,从其选区电子衍射花样可以看出,样品晶型很好,比较规整;综上表明制得的多孔 ZnO 纳米片为结晶性非常好的单晶结构。从图 2(e)的 EDS 分析中可以知,样品中除喷金所含的 Au 元素外只含有 Zn、O 两种元素,进一步说明前躯体经 600 °C 煅烧 2 h 后已经完全转化为单晶多孔 ZnO 纳米片。

2.3 前驱体的 TGA-DSC 分析

前躯体在 N₂ 气氛下的 TGA-DSC 分析图谱,见图 3。样品在 30~100 °C 内 0.18% 的失重属于前躯体表面吸附水的脱除;100~282 °C 范围内出现一个大的吸热峰并伴有比较大的失重现象,由前躯体中 -OH 和 CO₃²⁻ 的分解产生,吸热峰位置在 244 °C 左右;282~500 °C 范围内的失重峰为残存的 -OH 和 CO₃²⁻ 的进一步分解所致。而且 600~1200 °C 温度范围内 TGA 曲线基本为一条直线,没有出现新的失重现象,说明前躯体在 600 °C 的时候已经分解完

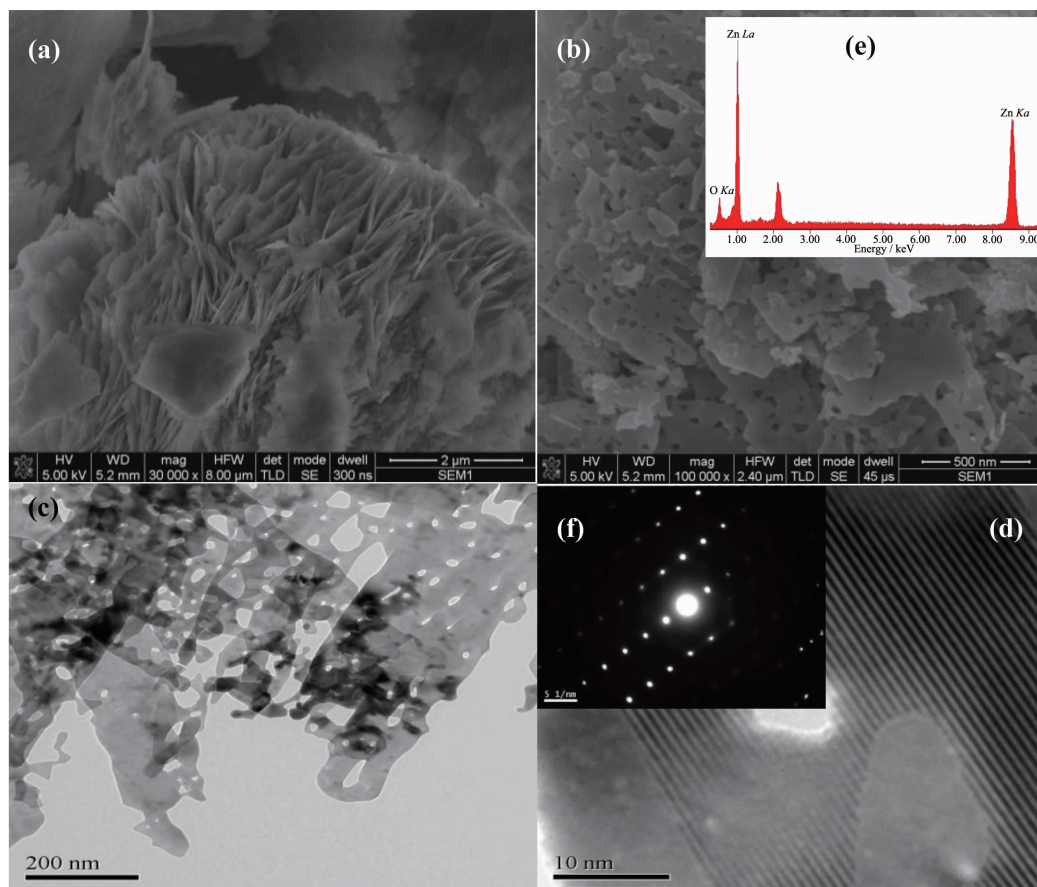


图 2 前躯体和煅烧后得到的单晶多孔 ZnO 纳米片的场发射扫描电镜图(a)、(b);煅烧后得到的单晶多孔 ZnO 纳米片的 TEM (c)、HRTEM (d)、EDS (e)以及 SAED(f)图

Fig.2 FE-SEM images of the LBZC precursor(a) and the as-prepared porous single-crystalline ZnO nanoplates (b); TEM (c) and HRTEM (d) images of the as-prepared porous single-crystalline ZnO nanoplates, Insets(b) show the EDS (e) and (d) selected area electron diffraction pattern(SAED) (f) of the as-prepared porous single-crystalline ZnO nanoplates

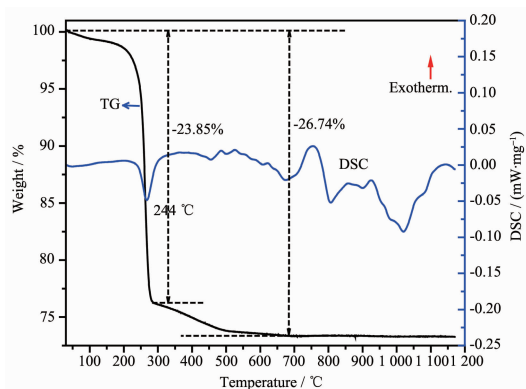
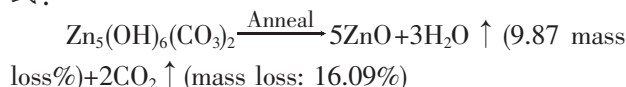


图 3 前躯体的热重-差示分析图谱(N_2 气氛, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.3 TGA-DSC analysis of the LBZC precursor with a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under a nitrogen atmosphere

全,同时结合图 1 之 XRD 分析,终产物为单晶多孔 ZnO 纳米片,且结晶性能非常好,也说明前躯体经高温处理后所得产物非常稳定,这对后续气敏元件使用过程中的长期稳定性是十分有利的。同时从图中还可以看出,从 $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内样品总的失重为 26.74%,这与理论计算总的失重 25.96% 非常接近,说明前躯体 $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ 在高温煅烧过程中逐步分解,并释放出 CO_2 和 H_2O ,反应方程式如(1)式:



2.4 单晶多孔 ZnO 纳米片的形成机理探讨

本文采用两步法制备单晶多孔 ZnO 纳米片。先采用水热法($120\text{ }^\circ\text{C}$)制备 LBZC,再通过高温煅烧前躯体得到单晶多孔 ZnO 纳米片。据报道^[15-17],通常具有 $M_a(OH)_b(X^{c-})_{(2a-b)/c} \cdot nH_2O$ ($M=Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ 等)分子组成的金属碱式盐,其晶体结构为层状;且常由带正电荷的水镁石状金属氢氧化物层状结构以及夹在层间以维持电中性的阴离子所组成,其中夹层阴离子(X)可为 $CO_3^{2-}, Cl^-, CH_3COO^-, NO_3^-$ 以及 SO_4^{2-} 等。其中以锌的层状碱式盐最为常见,如 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot nH_2O$ ^[18]、 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ^[1] 等。通过水热法和共沉淀法制备的金属碱式盐常具有层状结构,比如带状^[9]、片状^[1]。综合以上分析可知单晶多孔 ZnO 纳米片的形成过程如图 4 所示。

在水热反应过程中尿素缓慢分解成 NH_3 与 CO_2 ,水解得到 OH^- 、 CO_3^{2-} ,继而与 Zn^{2+} 反应生成片状

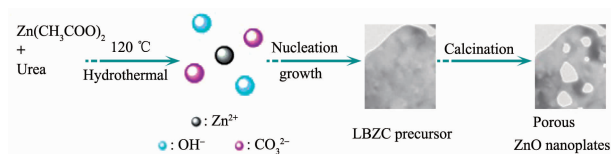
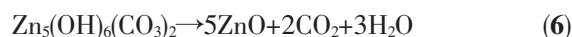
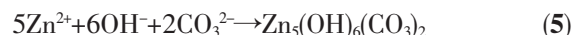


图 4 单晶多孔 ZnO 纳米片的形成机理示意图

Fig.4 Schematic illustration of the formation process of assembled porous single-crystalline ZnO nanoplates

LBZC,经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理 2 h 得到多孔单晶 ZnO 纳米片。相关反应方程式见(1)~(6):



2.5 单晶多孔 ZnO 纳米片的气敏性能测试及机理分析

图 5 为由单晶多孔 ZnO 纳米片制成的气敏元件在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下分别对 $30\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $50\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $100\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 的氨气、甲醇、二氯甲烷、四氢呋喃、丙酮、甲苯以及乙醇蒸气的气敏灵敏度曲线。从图中可以看出该气敏元件对乙醇、丙酮和甲醇的灵敏度远高于对氨气、二氯甲烷、四氢呋喃及甲苯的灵敏度,尤其是对乙醇气体, $100\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 时灵敏度达到 58.5,对 $100\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 的丙酮和甲醇的灵敏度分别为 17.26 与 19.25。说明基于单晶多孔 ZnO 纳米片的气敏元件在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时对乙醇、甲醇与丙酮具有更好的气敏选择响应性能。为了进一步了解该气敏元件的气敏性能,探究工作温度对气敏的影响,测试结果如下所示。

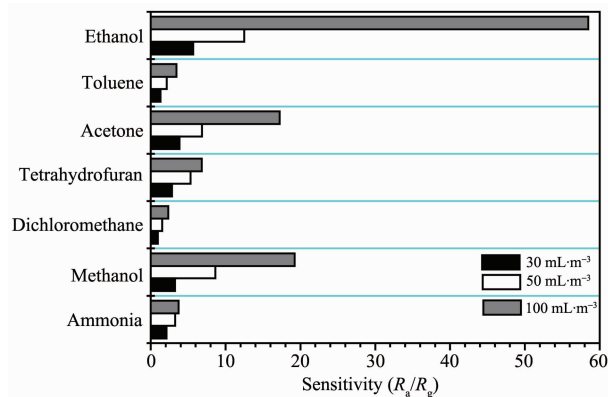


图 5 基于单晶多孔 ZnO 纳米片的气敏元件对不同浓度不同气体的灵敏度

Fig.5 Sensitivity values of the porous single-crystalline ZnO nanoplates sensors to different gases of different ammonia concentrations

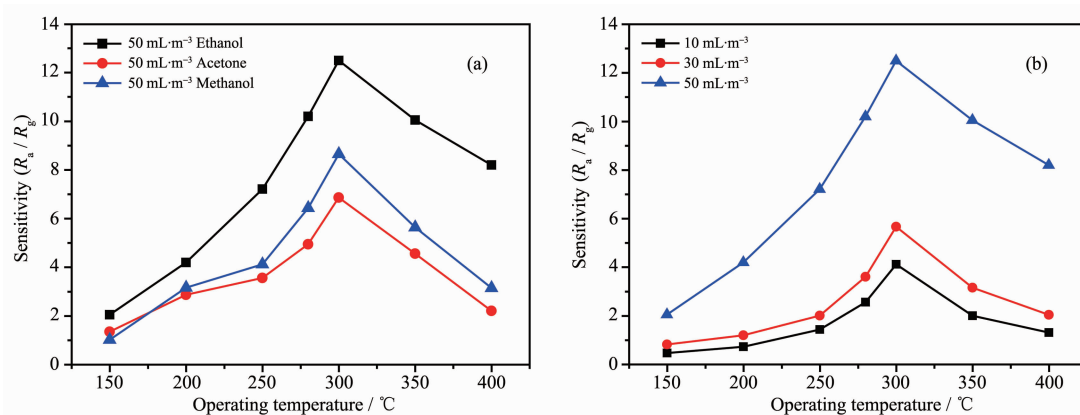


图 6 基于单晶多孔 ZnO 纳米片的气敏元件对 50×10^{-6} 不同有机气体的灵敏度与操作温度关系曲线(a)以及对 $10 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $30 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $50 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 乙醇气体的灵敏度与操作温度关系曲线(b)

Fig.6 Responses to different volatile gases (50×10^{-6}) (a) and to different concentration of ethanol gas ($10 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$, $30 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$, $50 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$) (b) of porous single-crystalline ZnO nanoplates sensors vs operating temperature

图 6 为基于单晶多孔 ZnO 纳米片的气敏元件对 50×10^{-6} 不同有机气体的灵敏度与操作温度关系曲线(a)以及对 $10 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $30 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $50 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 乙醇气体的灵敏度与操作温度的关系曲线(b)。从图中可以看出随着工作温度的升高,该元件对 $50 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 的丙酮、甲醇、乙醇以及分别对 $10 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $30 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $50 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 的灵敏度逐渐升高,并在 300 °C 达到最大,当温度高于 300 °C 时其灵敏度开始下降,这主要是因为随着温度的升高,其表面吸附氧逐渐减少^[20],因此 ZnO 的最佳操作温度在 300~350 °C 之间。在此,选择 300 °C 作为操作温度,进行实验。对于多孔结构的气敏材料,孔径是影响气敏性能的一个重要参数^[21]。气体分子在多孔材料中发生扩散则孔径是整个扩散过程的控速步骤^[22]。单晶多孔 ZnO 纳米片平均孔径在 30 nm,同时具有比较宽的分布(10~80 nm),因此总体来说这是有利于气体的扩散,

根据 Knudsen 扩散模型:扩散系数(D_k)描述如下:

$$D_k = \frac{4r}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}$$

此处 r 为孔径尺寸, R 为气体常数, T 为环境温度, M 为扩散气体分子的分子量^[23]。因为丙酮的分子量大于乙醇的,所以在相同的条件下其扩散系数小些,因此该元件对乙醇具有更好的灵敏度。除孔径尺寸、分子量外,温度也是影响 D_k 的重要参数。根据该模型可知,若降低温度,则 D_k 减小,气体分子将更难在微孔结构中扩散。图 3~8 显示了具有多孔结构的 ZnO 单晶纳米片在温度低于 300 °C 时,由于 D_k 较小,不利于气体的扩散,因此该元件在低于 300 °C 时灵敏度相对较小,在 300 °C 附近时达到最大,这与表面吸附氧的解释一致。因此在整个气敏测试中我们采用 300 °C 作为工作温度。

从图 7(a)、(b)可以看出,基于单晶多孔 ZnO 纳

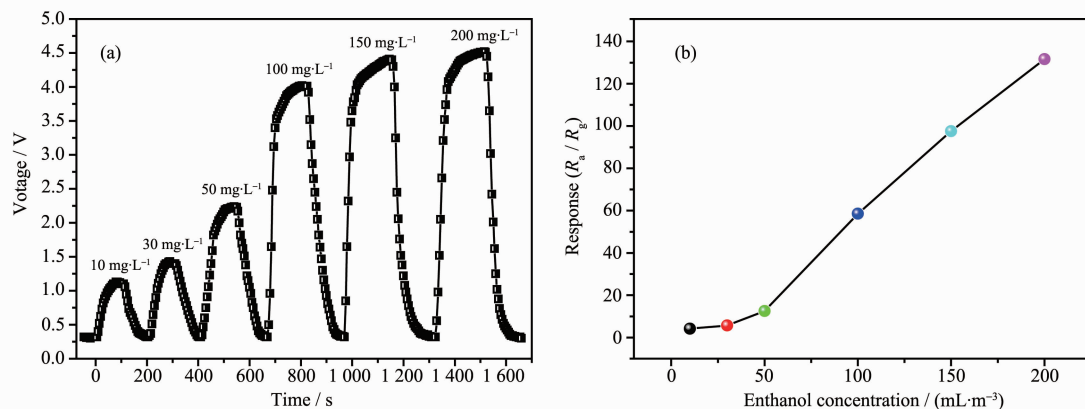


图 7 单晶多孔 ZnO 纳米片对 10~200 $\text{mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 乙醇蒸汽的气敏响应-恢复曲线(a)及相应的灵敏度对乙醇蒸汽浓度的曲线(b)

Fig.7 Dynamic response-recovery curves of porous single-crystalline ZnO nanoplates to ethanol vapor (a) with increasing concentration (10~200 $\text{mL} \cdot \text{m}^{-3}$) and corresponding sensitivity vs ethanol (b) concentration

米片的气敏元件进入乙醇蒸气中时,其响应电压迅速升高,并逐渐达到平衡状态;当元件离开乙醇气氛时其响应电压则迅速降低。说明该元件对乙醇气体具有非常好的响应-恢复性能,其对 $10\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $30\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $50\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $100\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $150\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $200\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 乙醇蒸气的响应时间分别为 58 s、51 s、73 s、45 s、40 s、48 s;恢复时间分别为 54 s、75 s、82 s、90 s、97 s、106 s,相比别处报导^[23]的 ZnO 材料的性能要好。随着乙醇浓度的增加其响应电压变化增大,灵敏度也随之迅速增大,并保持较好的线性关系,其对 $200\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$ 乙醇的灵敏度达到 131。

除响应-恢复性能、灵敏度与选择性外,稳定性也是衡量气敏元件好坏,影响其实际应用的一个重要参数,图 8 为 3 个月内元件对不同浓度乙醇灵敏度稳定性曲线,从图中可以看出 3 个月内其对相同浓度乙醇的灵敏度变化很小,基本保持稳定的状态。

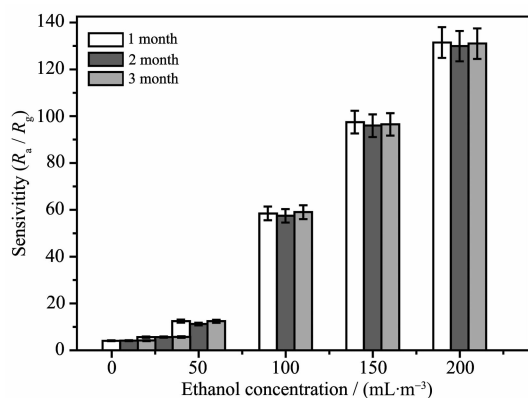


图 8 基于单晶多孔 ZnO 纳米片的气敏元件对乙醇在 3 个月内的灵敏度测试图

Fig.8 Gas-sensing responses of the as-fabricated gas sensor to acetone at different periods

综上表明基于多孔 ZnO 单晶结构的气敏元件综合了多孔材料比表面积大,同时又具有更高稳定性的优点,从而可以用作高灵敏度、高稳定性的气敏传感器。

3 结 论

首先采用水热法制备片状碱式碳酸锌前躯体 (LBZC),然后经高温处理成功制备了单晶多孔氧化锌纳米片。实验结果表明通过加入适量 PVP,可以获得形貌更均一的单晶多孔 ZnO 纳米片,所制备的多孔 ZnO 单晶纳米片直径大约 300~600 nm,厚度约为 15 nm。基于该单晶多孔 ZnO 纳米片的气敏传感器在 300 °C 下对乙醇具有很好的灵敏度、比较高

的选择性、稳定性以及快速的响应-恢复性能,是一种很好的气敏材料。

参考文献:

- [1] Jing Z H, Zhan J H. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**(23):4547-4551
- [2] Govender K, Boyle D S, Brien P O, et al. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(17):1221-1224
- [3] Lu F, Cai W P, Zhang Y G. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**,**18**(7):1047-1056
- [4] Falconi C, Mantini G, Damico A, et al. *Sens. Actuators, B*, **2009**,**139**(2):511-519
- [5] Chen Y J, Zhu C L, Xiao G. *Sens. Actuators, B*, **2008**,**129**(2):639-642
- [6] Liao L, Lu H B, Li J C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(5):1900-1903
- [7] Zhang Y, Xu J Q, Xiang Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(9):3430-3435
- [8] Hsueh T J, Hsu C L. *Sens. Actuators, B*, **2008**,**131**(2):572-576
- [9] Liu J Y, Guo Z, Meng F L, et al. *Nanotechnology*, **2009**,**20**:125501(8pages)
- [10] Duan X F, Lieber C M. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**:298-302
- [11] Chang K W, Wu J J. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**:545-549
- [12] Dai Z R, Pan Z W, Wang Z L. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**,**13**:9-11
- [13] Jiang Y, Meng X M, Liu J, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:323-329
- [14] Sun P, Zhan W, Cao Y, et al. *Cryst.EngCommun.*, **2011**,**13**:3718-3724
- [15] Newman S P, Jones W J. *Solid State Chem.*, **1999**,**148**(1):26-40
- [16] Xu Z P, Lu G Q. *Pure Appl. Chem.*, **2006**,**78**(9):1771-1779
- [17] Xu Z P, Stevenson G S, Lu C Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(1):36-37
- [18] Zhang W X, Yanagisawa K. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**(9):2329-2334
- [19] Song R Q, Xu A W, Deng B, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,**17**(2):296-306
- [20] Trinh T T, Tu N H, Le H H, et al. *Sens. Actuators, B*, **2011**,**152**(1):73-81
- [21] Li L L, Zhang W M, Yuan Q, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**(5):4165-4172
- [22] Tiemann M. *Chem. Eur. J.*, **2007**,**13**(30):8376-8388
- [23] Sakai G, Matsunaga N, Shimanoe K, et al. *Sens. Actuators B*, **2001**,**80**(2):125-131