

# 암모니아를 이용한 그래핀 구조 제어 및 고감도 압력 센서로의 적용

정연욱 · 조승근 · 문해인 · 김영원 · 신유진 · 박길령 · 이정우\*

부산대학교 재료공학부

## A Study on Graphene Structure Control Using Ammonia Gas for a Highly Sensitive Pressure Sensor

Yeon Wook Jung, Seung Geun Jo, Hae-In Moon, Young Won Kim, Yujin Shin, Gil-Ryeong Park, and Jung Woo Lee\*

Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea.

**Abstract:** Graphene has been used in various fields because of its excellent mechanical, optical, electrical, and thermal properties. However, its intrinsic low sensitivity to pressure limits its sensor applications. To overcome this drawback, many researchers have tried to improve the sensitivity by controlling the defects on the graphene, but have yet to report a significant increase in sensitivity compared to the pristine graphene. Herein, we fabricated a graphene-based highly sensitive pressure sensor by flowing ammonia gas during chemical vapor deposition. The ammonia gas assisted the generation of nano-sized defects due to nitrogen doping in the graphene lattice, as well as macro-sized cracks in the graphene layer, due to the corrosion of the Cu surface. We regulated the concentration ratio of ammonia gas and methane gas during the graphene synthesis, which controlled the crack generation. These cracks weakened the in-plane force of the networks in the geometric structure of the graphene, thereby allowing them to deform more easily under external force, and changing the resistance of the sensor dramatically. As a result, the sensitivity of the pressure sensor increased about 10,000 times higher than that of the pristine graphene. These results suggest that controlling defects to improve graphene's mechanical sensitivity provides a promising route to pressure sensor applications.

(Received 1 November 2021; Accepted 7 December 2021)

**Keywords:** graphene, chemical vapor deposition, nitrogen doping, Cu corrosion, pressure sensor, crack

### 1. 서 론

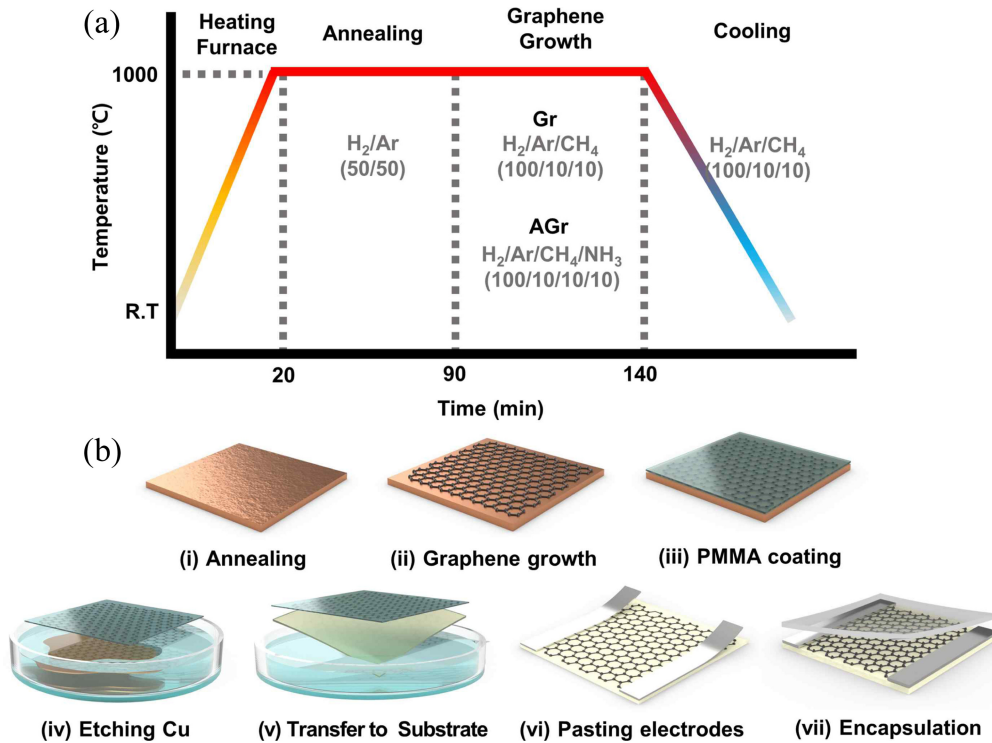
그래핀은 탄소 원자들이 벌집 형태 구조로 이뤄진 이차원 물질로서 기계적[1], 광학적[2], 전기적[3], 열적 특성[4]이 뛰어나 태양 전지, 디스플레이 등의 응용분야에 필요한 투명 전극 소재로 널리 연구되어 왔다 [5-10]. 또한, 그래핀은 적층 또는 리본과 같은 그래핀의 형태 변화[11]를 비롯하여 이중 원소를 그래핀에 도핑하는 방법 등[12] 여러 공정을 통해 그래핀의 밴드 갭을 조절할 수 있는 연구들이 진행됨에 따라 다양한 센서 분야에 적용될 수 있는 차세대 반도체 소재로 각광받고 있다.

하지만 현재 대부분의 그래핀 기반 센서들은 전기화학적 특성과 관련된 성능을 향상시키는 연구들을 위주로 활발히 진행되고 있는 반면[13-17], 물리적 특성과 관련된 센서에 대한 연구는 많이 이루어지지 않은 상태이다. 특히, 그래핀은 인장 강도가 약 130 GPa로 매우 높기 때문에 외부 변형에 의해 변화된 저항값을 측정하는 스트레인 센서나 압력 센서의 소재로 적용 시 변형에 따른 민감도가 낮은 특성을 갖는다. 하지만 2차원 소재에 인위적인 결함 또는 패턴을 형성하여 센서의 민감도를 향상시킬 수 있는 결과들이 발표됨에 따라[18-20], 그래핀 소재에 존재할 수 있는 결함들을 조절하여 그래핀 소재의 낮은 민감도를 향상시키려는 연구들이 관심을 모으고 있다. 그럼에도 불구하고, 주로 그래핀 합성 시 나타나는 결함들을 조절하거나 불순물 원자 도핑을 통하여 그래핀의 민감도를 증가시키는 시도들에서 대부분 순수 그래핀에 비해 크게 증가하

- 정연욱 · 조승근 · 문해인 · 김영원 · 신유진 · 박길령: 석사과정, 이정우: 부교수  
\*Corresponding Author:

[Tel: +82-51-510-2898, E-mail: jungwoolee@pusan.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials



**Fig. 1.** Schematic illustrations of (a) the synthesis procedure of graphene via CVD method and (b) the preparation of graphene-based device. (i) Annealing treatment of Cu foil. (ii) CVD graphene growth on the Cu foil. (iii) Spin-coating of PMMA layer on the graphene. (iv) Etching of the Cu foil. (v) Rinsing & transferring of the PMMA/graphene to the target substrate. (vi) Pasting Ag electrodes on the graphene. (vii) PDMS encapsulation layer on the device.

지 못하였다 [21,22].

본 연구에서는 구리를 촉매로 이용한 화학기상증착법 (Chemical vapor deposition, CVD)을 통해 그래핀을 합성하였으며 합성 공정 중 암모니아 가스를 사용하여 그래핀의 탄소 격자에 질소가 치환된 결합을 형성시켰다. 또한, 이 과정에서 그래핀 표면의 결합뿐만 아니라 박막 형성 중 암모니아 가스에 의해 구리 표면에서 부식이 발생하여 그래핀에 다량의 균열이 생성되었다. 이러한 결합 및 균열이 발생한 그래핀은 같은 변형에도 전기저항이 급격히 변화하여 높은 민감도를 가지게 되어, 최종적으로 이를 활용하여 압력센서에 적용하였다. 또한, 그래핀 성장 시 암모니아 가스의 농도를 조절하여 구리 표면의 구조 변화와 그래핀의 합성 양상을 살펴보았으며, 이에 따른 압력센서에서의 민감도 경향을 확인하였다. 이를 통해, 본 연구에서 제조한 순수 그래핀에 비해 결합 및 균열이 발생한 그래핀의 민감도가 최대 10,000배 향상되었다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 결합 및 균열이 있는 그래핀 합성

본 연구에서 그래핀 성장을 위한 금속 촉매로써 구리 포일 (99.8%, 100  $\mu$ m)을 사용하였고 화학기상증착 공정을 통하여 구리 촉매 전처리 및 그래핀 성장을 실시하였다. 먼저 구리 촉매를 아세톤, 아이소프로필 알코올, 증류수 순으로 세척한 후, CVD 챔버 내부에 배치한 다음 진공 상태를 형성하였다. 이후, 그림 1(a)와 같이 수소 (H<sub>2</sub>) 가스와 아르곤 (Ar) 가스를 각각 50 sccm의 유량으로 공급하면서 온도를 1,000 °C까지 상승시켰다. 목표 온도에 도달하면 구리 표면 개질 및 불순물들을 제거하기 위하여 70분 동안 유지 후, 수소 가스 100 sccm, 아르곤 가스 10 sccm, 메탄 (CH<sub>4</sub>) 가스 10 sccm, 그리고 암모니아 (NH<sub>3</sub>) 가스 10 sccm을 동시에 공급하여 메탄과 암모니아의 비율이 1:1인 조건에서 그래핀 (1:1 AGr)을 50 분 동안 성장시켰다. 그래핀 성장이 완료되면 성장 분위기와 같은 유량 조건을 유지하며 상온까지 냉각시켰다. 또한, 암모니아 가스 비율에 따른 그래핀 성장 변화를 살펴보기 위하여 성장 과정 중 메탄 가스의 유량을 50 sccm으로 조절하여 메탄과 암모니아의 비율이 5:1인 그래핀 (5:1 AGr)을 합성하였다. 추가적으로 결합 정도에 따른 특성 비교를 위해, 모두 동일한 조건에서 암모니아 가스를 공급하지 않은 순수 그래핀

(Gr)을 대조군으로 합성하였다.

## 2.2. 그래핀 전사 및 압력센서 제작

각각 합성된 그래핀은 그림 1(b)와 같이 습식 전사 공정을 통하여 기판에 전사되었다. 먼저 전사 공정 중 그래핀이 손상되는 것을 방지하기 위하여 고분자 지지층으로 Poly(methyl methacrylate) 또는 Poly(methyl 2-methylpropenoate) (IUPAC name)를 활용하였다. PMMA 용액을 그래핀이 성장된 구리 포일 위에 1500 rpm으로 40 초 동안 코팅 후, 80 °C에서 5 분간 건조하였다. 다음으로, 0.2 M의 Ammonium persulfate (APS) 수용액에 시편을 띄운 상태로 구리 촉매를 식각하였으며, 구리가 모두 식각된 시편을 증류수로 3 회 세척하여 잔류액을 제거하였다. 이후, PMMA가 코팅된 그래핀을 Polyimide (PI) 기판 위에 전사한 다음, 80 °C에서 건조하였다. 충분히 건조한 뒤, 아세톤 용액을 이용해 PMMA를 제거하였으며, 이후 아이소프로필 알코올을 이용하여 잔류 PMMA 및 아세톤을 제거하였다.

전사된 그래핀 양쪽에 은 도전체를 도포하여 전극을 형성하였으며, 최종적으로 그래핀 표면을 보호하기 위하여 10:1로 혼합된 Polydimethylsiloxane (PDMS)를 0.4 mm로 도포하여 압력 센서 형태로 제작하였다.

## 2.3. 그래핀 및 압력센서 특성 분석

그래핀의 성장 양상을 확인하기 위하여 주사전자현미경 (SEM, TESCAN)을 이용하였으며 성장된 그래핀 샘플 시편에 대하여 기초적인 물성을 분석하기 위하여 532 nm 파장의 레이저의 라만 분광분석기 (RAMANtouch, Nanophoton)를 이용하였다. 또한, 광전자 분광분석기 (HPXPS, K-alpha System, Thermo Fisher Scientific) 분석을 통해 그래핀을 구성하는 각 원소의 결합 상태와 그래핀의 도핑 정도를 확인하였다. 마지막으로, 제작된 그래핀 압력 센서의 전기적 특성을 확인하기 위하여 그림 2와 같이 디지털 멀티미터를 사용하였다.

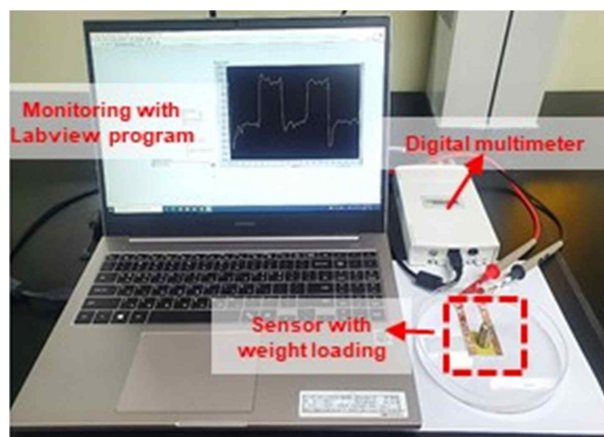


Fig. 2. A photograph of the pressure sensor measurement setup.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 암모니아 가스에 의한 그래핀의 성장 구조 변화를 확인하기 위하여 SEM 분석을 실시하였다. 암모니아는 구리 또는 구리 합금에 대한 대표적인 부식 물질로서[23,24], CVD 그래핀 합성 시 구리 표면구조 변화에 영향을 미친다 [16]. 그림 3(a-d)와 그림 4(a-d)는 그래핀 합성 시 암모니아 가스 농도에 따른 구리 표면구조 변화를 나타낸 것으로 암모니아 가스에 의해 표면에 부식이 진행되며, 이에 따라 그래핀 구조에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 먼저, 합성된 그래핀 시료들을 전사하기 전에 구리 표면을 관찰한 결과, 순수 그래핀 샘플의 경우 어닐링 공정을 통하여 구리 표면에 존재하던 주름들이(그림 4(a)) 개선되어 표면이 매끄러워진 것을 확인할 수 있다(그림 4(b)). 하지만 성장 시 암모니아 가스를 사용한 그래핀 샘플들의 경우, 암모니아 가스에 의해 구리 표면에서 부식이 진행되어 국부적으로 결함이 발생한 것을 볼 수 있으며, 암모니아 가스 농도가 높아짐에 따라 이러한 부식이 가속된 것을 확인할 수 있다. 이후, 그림 4(e-g)에서처럼 기판

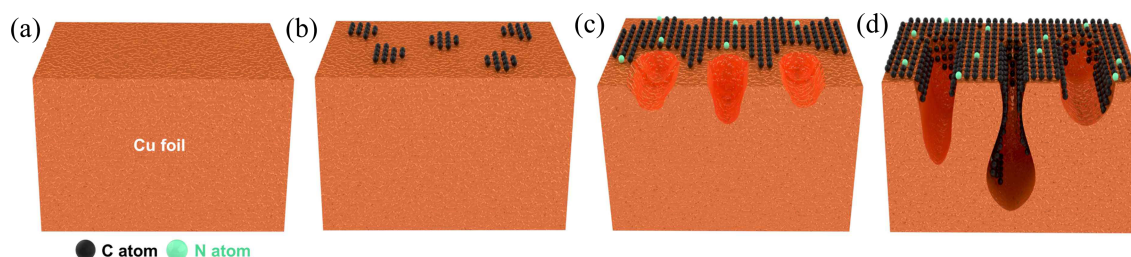
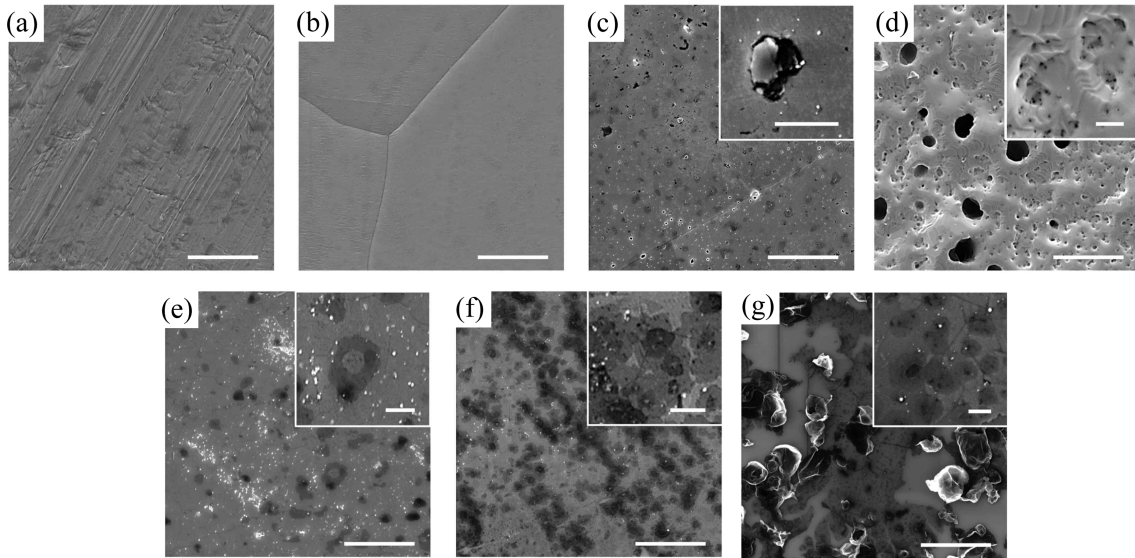


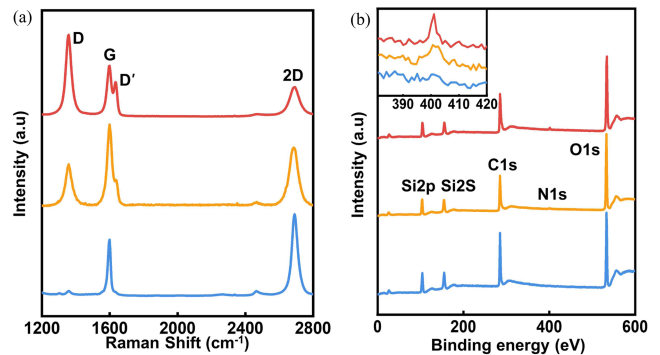
Fig. 3. Schematic illustrations of the graphene growth on Cu foil. (a) Cu surface before graphene growth. (b) Initial state of graphene growth on the Cu foil. (c) Cu corrosion during the graphene growth due to  $\text{NH}_3$ . (d) Cracked graphene appeared at pitting area of Cu foil.



**Fig. 4.** SEM images of (a) Cu surface before annealing (b-d) Cu surface after graphene growth and (e-f) the graphene surface after transfer on SiO<sub>2</sub>/Si wafer. (b) Gr/Cu. (c) 5:1 AGr/Cu. (d) 1:1 AGr/Cu. (e) Gr/SiO<sub>2</sub>/Si. (f) 5:1 AGr /SiO<sub>2</sub>/Si. (g) 1:1 AGr/SiO<sub>2</sub>/Si. (Scale bars in panels: 5 μm and scale bars in insets: 1 μm)

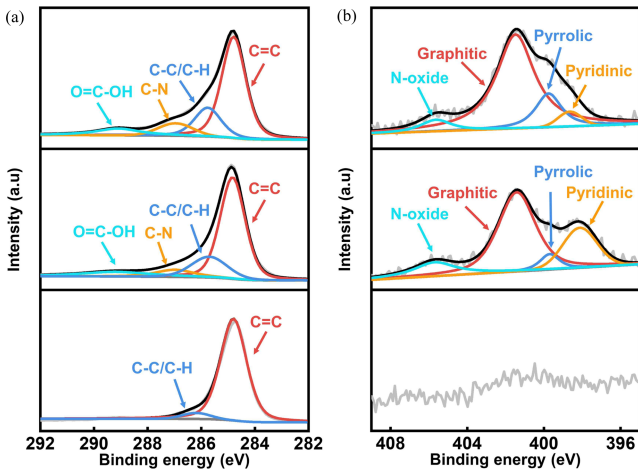
에 전사된 그래핀의 표면을 관찰하였을 때, 메탄과 암모니아가 5:1의 비율로 혼합된 가스 조건에서 성장된 그래핀은 구리 표면에 결함이 적기 때문에(그림 4(c)) 순수 그래핀과 같이 2차원 판상구조를 대부분 유지하면서 전사된 것을 볼 수 있다. 하지만 1:1로 혼합된 가스로 성장된 그래핀은 구리의 부식된 표면에 의해 완전히 성장하지 못한 영역이 증가하여 전사 후, 일부 영역들이 손상되어 뭉쳐져 있는 것을 확인할 수 있다.

암모니아 가스 도입에 따른 그래핀의 결정구조를 분석하기 위하여 그림 5(a)와 같이 SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 각각의 샘플들을 전사하여 라만 분광 분석을 실시하였다. 그래핀에서 상대적인 결함 정도를 나타내는 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 값을 비교해 보았을 때, 순수 그래핀의 경우 0.087로 결함의 정도가 매우 작게 나타났지만, 암모니아 가스가 도입된 그래핀 샘플들의 경우 0.77 (5:1 AGr), 1.22 (1:1 AGr)로 증가하였음을 볼 수 있다. 또한, 순수 그래핀의 스펙트럼에서 나타나는 G 피크, D 피크, 2D 피크 이외의 암모니아 가스가 도입된 그래핀 샘플들에서는 D' 피크 (1633.3 cm<sup>-1</sup> 부근)가 형성된 것을 볼 수 있다. 이는 도핑으로 인해 질소 원자들로 치환됨에 따라 탄소 격자 형성에 영향을 주어 나타난 결함에 의해 나타나는 것으로[25,26], 본 합성 과정에서 암모니아 가스에 의해 질소가 그래핀 격자내부로 도핑된 것으로 볼 수 있으며, 1:1 AGr의 경우 5:1 AGr에 비해 질소 도핑에 따른 결함 외에 그래핀 박막 내 균열로 인해 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 값이 크게 증가하였다.



**Fig. 5.** (a) Raman and (b) XPS spectra of 1:1 AGr (red line), 5:1 AGr (orange line) and pristine graphene (blue line) by ammonia concentration control.

또한, 순수 그래핀과 암모니아 가스에 의해 질소가 도핑된 그래핀의 결함 특성을 분석하기 위하여 XPS 분석을 실시하였다. XPS 측정을 위하여 각 그래핀 박막들은 마찬가지로 SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 전사되었으며 이에 따라 그림 5(b)에서 Si 결합 및 O 결합과 관련된 피크들이 크게 나타난 것을 볼 수 있다. 그림 6(a)는 순수 그래핀과 질소 도핑된 그래핀 샘플들의 C 1s 피크를 나타낸 것으로, 순수 그래핀의 경우 284.8 eV 근처의 탄소 간 격자 결합을 나타내는 C=C 결합 피크가 주를 이루며, 286.2 eV 근처에 결함과 관련된 π\* 결합인 C-C/C-H 결합 피크가 형성된 것을 볼 수 있다. 질소가 도핑된 그래핀 샘플들의 경우 그래핀 격자 구조와 관련된 C=C, C-C/C-H 결합 외에도 질



**Fig. 6.** XPS fine scan spectra of (a) C 1s (b) N 1s for 1:1 AGr (top), 5:1 AGr (middle) and Gr (bottom).

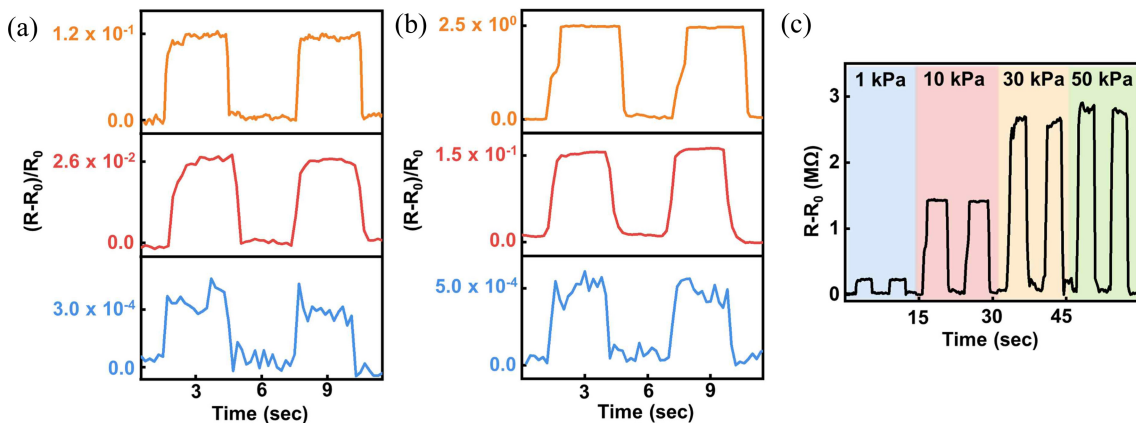
소 도핑에 따른 C-N 결합을 나타내는 피크가 286.96 eV 근처에 형성되며, 본 연구에서 암모니아 가스 농도가 높아 질수록 질소가 도핑되는 정도가 증가하여 탄소 간 격자 결합이 탄소-질소 결합으로 대체됨에 따라 C-N 결합 피크와 C-C/C-H 결합 피크 강도가 증가한 것을 볼 수 있다. 그림 6(b)는 N 1s peak을 분석한 그래프로써 순수 그래핀의 경우 질소 결합에 따른 피크가 명확히 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한, 질소가 도핑된 그래핀 샘플들은 graphitic N 결합, pyrrolic N 결합, pyridinic N 결합과 관련된 피크들이 각각 401.5 eV, 399.8 eV, 398.3 eV 근처에 위치하는 것을 볼 수 있다. 이러한 C-N 결합 간의 에너지는 305 kJmol<sup>-1</sup>로써 C-C 결합 에너지인 346 kJmol<sup>-1</sup> [27,28]에 비해 작고, 또한 pyrrolic N, pyridinic N과 같은 일부 질소 결합에 의해 공공이 형성되기 때문에 그래핀

의 기계적 강도를 크게 저하시킨다 [29,30].

마지막으로 제작된 압력 센서에 특정 압력을 가한 후 그에 대한 민감도를 측정하였다. 압력 측정 시 기판에 의한 영향을 최소화하기 위하여 점탄성이 낮고 기계적 안정성이 뛰어난 PI 기판을 사용하였으며, 압력 측정 시 그래핀 소재의 손상을 방지하기 위하여 PDMS 소재를 보호층으로 사용하였다. 센서의 민감도 (S)는 압력 (P)에 따른 저항변화율 (R<sub>s</sub> : 초기 저항, R : 측정 저항)로 다음과 같이 나타난다.

$$S = \frac{R - R_s}{R_s} \times \frac{1}{P}$$

그림 7(a)는 1 kPa의 압력을 인가하였을 때의 저항 변화율을 나타낸 그래프로, 순수 그래핀으로 제작된 센서의 경우 2.6 × 10<sup>-4</sup> kPa<sup>-1</sup>의 매우 낮은 민감도를 나타내었다. 하지만 5:1 AGr로 제작된 센서는 1 kPa 압력 인가 시, 질소 도핑에 의해 생성된 결합 덕분에 감도가 2.5 × 10<sup>-2</sup> kPa<sup>-1</sup>로 기존 그래핀에 비해 약 100배 증가하였다. 또한, 1:1 AGr로 제작된 센서는 질소 도핑에 의한 결합뿐 아니라 추가적으로 발생한 그래핀 균열로 인해 1.2 × 10<sup>-1</sup> kPa<sup>-1</sup>의 감도를 가지며 5:1 AGr로 제작된 센서에 비해 감도가 약 10배 정도 증가하였다. 마찬가지로 그림 7(b)에서 10 kPa의 압력을 인가하였을 때 순수 그래핀의 경우 4.5 × 10<sup>-4</sup> kPa<sup>-1</sup>의 민감도를 나타내는 반면, 결합 및 균열이 발생한 그래핀으로 제작된 센서들의 경우 각각 1.4 × 10<sup>-1</sup> kPa<sup>-1</sup> (5:1 AGr), 2.44 kPa<sup>-1</sup> (1:1 AGr)로 순수 그래핀에 비해 약 1,000배, 10,000배로 크게 증가하였다. 또한 1:1 AGr의 경우, 그림 7(c)에서와 같이 압력에 따른 저항 변화를 살펴보면, 인가된 압력이 증가함에 따라 저항 변화가



**Fig. 7.** The resistance change versus time graph of the graphene sensors: the responses to the pressure under (a) 1 kPa and (b) 10 kPa. (c) The response curve of sensor under different pressure with 1:1 AGr.

커짐을 볼 수 있지만, 30 kPa 이후에는 저항 변화가 크게 차이가 나지 않는 것을 확인할 수 있으며 50 kPa 이상에서는 그래핀 박막에서 파단 현상이 일어나 측정되지 않았다. 이러한 측정 결과를 토대로 압력 인가 시 질소 도핑에 의해 발생한 결함들과 구리 부식으로 형성된 균열 덕분에 외부 힘에 의한 구조적 변형에 대해 순수 그래핀보다 더 민감하게 반응하여 압력 센서에서의 민감도가 크게 증가된 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 화학기상증착법을 활용하여 암모니아 가스에 의해 결함 및 균열이 발생한 그래핀을 합성하였으며 메탄과 암모니아 가스 혼합 비율을 제어하여 그래핀의 성장 양상을 관찰하였다. 이후, 그래핀 기반의 압력 센서를 제작하여 전기적 물성을 비교 분석하였다. 그 결과, 암모니아 가스에 의해 질소 도핑된 그래핀이 합성되었으며, 그래핀 합성과 동시에 구리 표면에 국부적인 부식이 발생하는 것을 확인하였다. 또한 암모니아 가스 농도가 높아질수록 부식이 가속되어 균열 또는 공공과 같은 구조적 결함을 가지는 그래핀이 합성되며 이로 인해 결함정도를 나타내는  $I_D/I_G$  비가 1.22로 순수 그래핀보다 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 또한 질소 도핑된 그래핀으로 제작된 센서에 각각 1 kPa와 10 kPa의 압력을 가했을 때 순수 그래핀으로 제작된 센서에 비해 민감도가 약 1,000~10,000배 증가하였다. 이중 원소가 도핑된 그래핀 기반의 센서는 전기화학적 특성과 관련된 분야에서 주로 연구되어 왔지만, 본 연구를 통해 압력 센서와 같은 물리적 센서로의 적용 가능성을 확인하였으며 결함을 이용하여 센서의 민감도를 크게 증가시켜 그래핀의 낮은 민감도를 향상시킬 수 있는 내용을 제시하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부 (NRF-2017M3A7B4049466, NRF-2020R1C1C1013900)와 산업통상자원부 (20016181)의 지원을 받아 수행된 연구임.

#### REFERENCES

1. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
2. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres, and A. K. Geim, *Science* **320**, 1308 (2008).
3. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. Stormer, *Solid State Commun* **146**, 351 (2008).
4. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano letters* **8**, 902 (2008).
5. T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B. H. Hong, J.-H. Ahn, and T.-W. Lee, *Nat. Photonics* **6**, 105 (2012).
6. J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, *ACS nano* **4**, 43 (2010).
7. H. Wang, K. Sun, F. Tao, D. J. Stacchiola, and Y. H. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 9210 (2013).
8. J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 237 (2008).
9. J. Liu, Y. Xue, Y. Gao, D. Yu, M. Durstock, and L. Dai, *Adv. Mater.* **24**, 2228 (2012).
10. J. Y. Hyeon, S.-H. Choa, K. W. Park, and J. H. Sok, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 626 (2020).
11. P. You, Z. Liu, Q. Tai, S. Liu, and F. Yan, *Adv. Mater.* **27**, 3632 (2015).
12. P. Rani and V. Jindal, *RSC advances* **3**, 802 (2013).
13. Y. Deng, Y. Xie, K. Zou, and X. Ji, *J. Mater. Chem. A* **4**, 1144 (2016).
14. A. L. M. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey, and P. M. Ajayan, *ACS nano* **4**, 6337 (2010).
15. Y. Shao, S. Zhang, M. H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I. A. Aksay, and Y. Lin, *J. Mater. Chem.* **20**, 7491 (2010).
16. Y. Ito, C. Christodoulou, M. V. Nardi, N. Koch, H. Sachdev, and K. Müllen, *ACS nano* **8**, 3337 (2014).
17. X. Li, A. Ahmed, and B.-s. Choi, *Korean J. Met. Mater.* **59**, 821 (2021).
18. M. Danish and S. Luo, *Sci. Rep.* **9**, 1 (2019).
19. D. Kang, P. V. Pikhitsa, Y. W. Choi, C. Lee, S. S. Shin, L. Piao, B. Park, K.-Y. Suh, T.-i. Kim, and M. Choi, *Nature* **516**, 222 (2014).
20. P. Fratzl and F. G. Barth, *Nature* **462**, 442 (2009).
21. M. Haniff, S. Hafiz, N. Huang, S. Rahman, K. Wahid, M. Syono, and I. Azid, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 15192 (2017).
22. A. Singh, S. Lee, H. Watanabe, and H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 523 (2020).
23. R. Davalos-Monteiro, *Mater. Res.* **22**, 1 (2018).
24. P. Shi, Q. Wang, Y. Xu, and W. Luo, *Mater. Lett.* **65**, 857

- (2011).
25. Z. Jin, J. Yao, C. Kittrell, and J. M. Tour, *Acs Nano* **5**, 4112 (2011).
26. C. Wang, Y. Zhou, L. He, T.-W. Ng, G. Hong, Q.-H. Wu, F. Gao, C.-S. Lee, and W. Zhang, *Nanoscale* **5**, 600 (2013).
27. Y. Apeloig and M. Karni, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6676 (1984).
28. G. Glockler, *J. Chem. Phys.* **19**, 124 (1951).
29. B. Mortazavi, S. Ahzi, V. Toniazzo, and Y. Rémond, *Phys. Lett. A* **376**, 1146 (2012).
30. M. H. Rahman, S. Mitra, M. Motalab, and P. Bose, *RSC Advances* **10**, 31318 (2020).