

## Al 치환이 BiCuOSe의 열전 특성에 미치는 영향

안태호<sup>1</sup>, 임영수<sup>2,a</sup>, 서원선<sup>3</sup>, 박철희<sup>4</sup>, 박 찬<sup>1,b</sup>

<sup>1</sup> 서울대학교 재료공학과

<sup>2</sup> 부경대학교 신소재시스템공학과

<sup>3</sup> 한국세라믹기술원 에너지환경소재본부

<sup>4</sup> (주)LG화학/기술연구원 CRD연구소

### The Effects of Al-substitution on Thermoelectric and Charge Transport Properties of BiCuOSe Compounds

Tae-Ho An<sup>1</sup>, Young Soo Lim<sup>2,a</sup>, Won-Seon Seo<sup>3</sup>, Cheol-Hee Park<sup>4</sup>, and Chan Park<sup>1,b</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

<sup>2</sup> Department of Materials System Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

<sup>3</sup> Energy and Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

<sup>4</sup> LG Chem/Research Park, Daejeon 34122, Korea

(Received November 19, 2015; Revised November 23, 2015; Accepted November 24, 2015)

**Abstract:** The effects of Al-substitution on thermoelectric and charge transport properties of BiCuOSe compounds were investigated. The compounds were prepared by a solid-state reaction and consolidated by SPS (spark plasma sintering). In spite of the increase in the hole concentration with increasing Al amounts in BiCuOSe compound, the electrical conductivity at room temperature was kept constant due to the reduction of mobility. However, electrical conductivities of Al-substituted BiCuOSe compounds at elevated temperature (> 600 K) were higher than those of BiCuOSe, and this result was discussed in terms of its band gap energy. The Seebeck coefficient was drastically reduced when Al was substituted in Bi site, which indicated that the electronic structure was influenced by the Al-substitution into Bi-site.

**Keywords:** Thermoelectric, Charge transport, Al substitution, BiCuOSe

#### 1. 서 론

한정적인 화석 연료의 고갈 문제로 인하여 이를 대체할 수 있는 에너지 개발이 시급하다. 대체 에너지로

태양열, 지열, 바람을 이용하여 전기를 생성하는 신재생 에너지가 각광을 받고 있다. 열전발전 기술은 새로운 에너지 기술 중 하나로 폐열을 열전재료를 통하여 직접적으로 전기로 변환시켜 줄 수 있다. 열전재료의 효율은 열전 성능지수에 의해서 결정되는데 열전 성능지수  $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ 이며 제벡 계수  $S$ , 전기전도도  $\sigma$ , 절대온도  $T$ , 열전도도  $\kappa$ 로 구성된다 [1-3]. 높은 열전 효율을 위해서는 높은 제벡 계수, 전기전도도, 낮은 열전도도를 가지면 되지만 제벡 계수, 전기전도도, 열전도도는 서로 상관관계가 있어 독립적으로 제어하기가

a. Corresponding author; [yslim@pknu.ac.kr](mailto:yslim@pknu.ac.kr)

b. Corresponding author; [pchan@snu.ac.kr](mailto:pchan@snu.ac.kr)

Copyright ©2015 KIEEME. 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.

힘들다. 따라서 열전 성능을 향상시키기 위해서 제벡 계수, 전기전도도, 열전도도 간의 최적화가 필요하다.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 [4,5],  $\text{PbTe}$ 계 [6,7],  $\text{CoSb}_3$ 계 [8,9] 열전 재료는 다른 열전재료와 비교하였을 때 높은 효율로 인하여 상업적으로 사용되었거나 사용되려는 시도들이 있었다. 그러나 이 재료들을 구성하는 원소들의 높은 가격 및 독성으로 인하여 앞으로 사용이 제한될 가능성이 높다. 따라서 이 열전재료들을 대체할 높은 효율, 낮은 가격을 가지는 친환경적인 열전재료의 개발이 필요하다. 산화물 열전재료는 낮은 가격, 높은 열적, 화학적 안정성 및 친환경적 요소로 인하여 대체 열전재료로 각광을 받았다. 하지만  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [10],  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  [11],  $\text{SrTiO}_3$  [12] 등의 산화물 열전재료의 열전 성능을 높이기 위한 연구가 진행되었음에도 불구하고 아직 상업적으로 쓰이기에는 열전 성능이 낮은 편이다.

최근에  $\text{BiCuOSe}$ 은 열전재료로서 많은 주목을 받고 있다.  $\text{BiCuOSe}$ 는 정방정(space group:  $p4/nmm$ )의 결정 구조를 가지며  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  절연 층과  $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$  전도 층이 계속 교차적으로 쌓여 있는 층상 구조를 가지고 있다 [13-15]. 이 재료는 본질적으로 낮은 열전도도를 가지고 있는데 이는 층간의 약한 결합, 낮은 열률, Bi의 6s orbital의 lone pair electrons에 의한 비조화성에 의한 것으로 보인다 [16]. 반면  $\text{BiCuOSe}$ 는  $\sim 10\text{S/cm}$ 의 낮은 전기전도도를 가지고 있는데 이는 열전재료로서 개선해야 할 부분이다.  $\text{BiCuOSe}$ 의 낮은 전기전도도를 개선하기 위해 Bi 3가 자리에 2가 원소 ( $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ )나 [17-23] 1가 원소 ( $\text{Na}^+, \text{K}^+$ )를 도핑하여 [24,25] 홀 농도를 증가시키거나 Cu vacancy나 Cu, Bi dual vacancy를 형성하여 [26,27] 홀 농도를 증가시켜 전기전도도를 향상시켰다. 또한 도핑량이나 vacancy형성 양을 조절하여 홀 농도를 최적화하여 열전 성능을 향상시키려 하였다. 반면 band gap 조절을 통하여 열전 성능을 향상시키려는 연구는 Bi 자리에 La를 치환 [28]하거나 Se 자리에 Te를 치환하는 [29,30] 연구만이 진행되었다.

본 연구에서는 Bi에 비해 가격이 싼 Al을 선택하여 Al을 Bi 자리에 치환하려 하였다. 이 Al 치환이  $\text{BiCuOSe}$ 의 열전 특성에 미치는 영향에 대하여 관찰하기 위해 Al 치환량을 달리하며 전기전도도, 제벡 계수, 홀 농도, 이동도를 측정하였다. 또한 각각의 특성 측정 결과를 통하여 Al이 치환될 때 band gap이 변하는지 여부도 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 샘플 제작, 측정 및 분석

$\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  화합물 ( $x = 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.1$ )은 고상합성법으로 합성되었다.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.999%, Sigma Aldrich), Bi (99.999%, 5N Plus), Se (99.999%, 5N Plus), Cu (99.99%, Alfa Aesar),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99.99%, Kojundo) 각각의 시료를 설계 조성에 맞게 측량하였다. 측량한 시료들을 섞은 후 알루미나 봉 및 유발을 이용하여 분쇄 하였다. 분쇄한 분말들을 SUS (steel use stainless) 몰드와 핸드프레스를 이용하여 80 MPa로 성형하였다. 이 성형체를 퀴츠에 담아 진공 분위기에서 실링 후 973 K에서 15시간 동안 열처리를 하였다. 열처리 된 샘플을 다시 알루미나 봉과 유발을 이용하여 분쇄해준 후 분쇄된 파우더를 진공 분위기를 유지한 채 948 K, 50 Mpa에서 5분 동안 통전활성 소결법(spark plasma sintering)을 통해 소결하였다.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  화합물의 상 분석은 XRD (X-ray diffraction) method (New D8 Advance, Bruker, Germany)를 통해 이루어졌으며 전기전도도 및 제벡 계수는 4 프로브법 (TPMS, RZ-2001i, Ozawa Science)으로 측정되었다. 마지막으로 홀 농도 및 이동도는 Hall 측정장비 (Hall, ResiTest8300, Toyo Co.)를 통해 측정되었다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  화합물 ( $x = 0.01, 0.02, 0.04, 0.1$ ) 소결체의 X-ray 회절분석 패턴이다. 그림 1에서와 같이  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  화합물 ( $x \leq 0.04$ )의 경우 2차상 없이  $\text{BiCuOSe}$  (PDF #45-0296)상과 일치하는 것을 확인할 수 있다. 그러나  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  화합물 ( $x = 0.1$ )의 경우 주 상은  $\text{BiCuOSe}$ 이나  $\text{Cu}_2\text{Se}$  2차상이 존재하는 것을 확인할 수 있다. XRD 결과를 통해 Bi에 대한 Al 고용한계는 10 mol% 보다 작음을 알 수 있다.

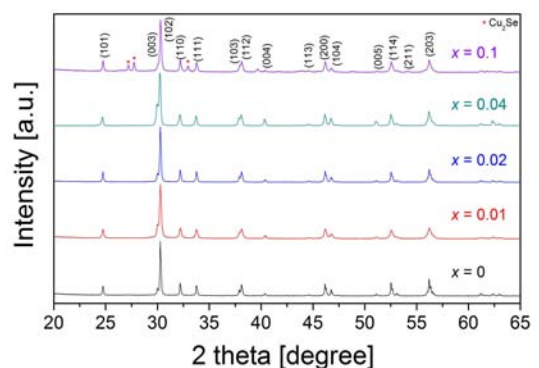
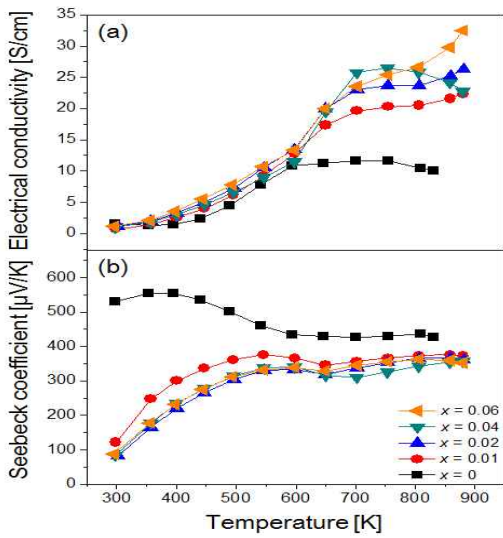


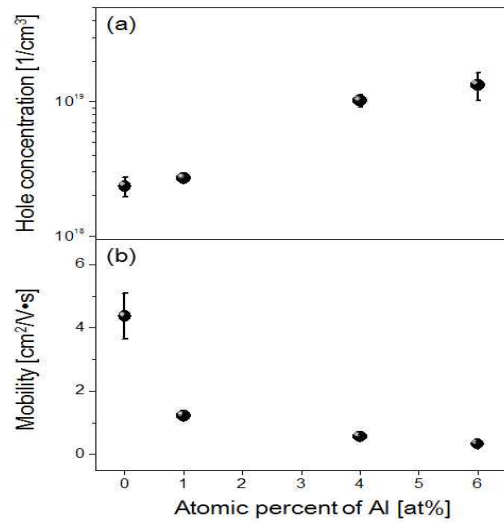
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  compounds.



**Fig. 2.** Temperature-dependent (a) electrical conductivity and (b) Seebeck coefficients of the  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  compounds.

그림 2(a)는  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  화합물 ( $x=0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ )의 전기전도도 온도 의존성을 나타내고 있다. Al 치환량이 증가해도 모든 샘플에서 상온의 전기전도도는 대략  $2\text{S/cm}$ 의 비슷한 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 전기전도도의 온도 의존성을 보면, 모든 샘플에서 온도가 증가할수록 전기전도도가 증가하는 반도체 거동을 보였다. 반면  $600\text{ K}$  이상에서는 Al 치환된  $\text{BiCuOSe}$  샘플들의 전기전도도가 Al이 치환되지 않은  $\text{BiCuOSe}$  샘플의 전기전도도보다 높은 모습을 보이고 있다. 이는 Liu, et al.이 보고한  $\text{BiCuOSe}$ 에 Te를 치환한 이전 연구에서도 비슷한 거동을 보인다 [30].  $\text{BiCuOSe}$ 에 Te를 치환하였을 때 상온의 전기전도도는 비슷한 값을 가지나  $550\text{ K}$  이상부터는 Te이 치환된  $\text{BiCuOSe}$  샘플들의 전기전도도 값이 Te이 치환되지 않은  $\text{BiCuOSe}$  샘플의 전기전도도보다 높은 모습을 보이고 있다. 이러한 고온에서 전기전도도 거동에 대하여 Te이 치환되는 양이 증가할수록 band gap이 줄어들었고 이로 인하여 열적으로 여기되는 소수 캐리어(minority carrier)인 전자의 수가 많아져 고온에서 Te이 치환된  $\text{BiCuOSe}$ 의 전기전도도가 Te이 치환되지 않은  $\text{BiCuOSe}$ 의 전기전도도보다 높은 값을 가진다고 설명하고 있다.

따라서 본 연구에서도 이러한 Te 치환과 마찬가지로 band gap이 줄어들어 이러한 현상이 관찰된 것으로 여겨진다. 그림 2(b)는  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  화합물의 제벡 계수 온도 의존성을 나타내고 있다.  $\text{BiCuOSe}$  샘플의 경우 상온에서  $531\text{ }\mu\text{V/K}$ 의 큰 제벡 계수 값을 나타내고 있다.



**Fig. 3.** Dependence of (a) hole concentration and (b) mobility on the atomic percent of Al in the  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  compounds.

이는 이 재료가  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  절연 층과  $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$  전도 층이 교차적으로 구성되면서 재료 본질적으로 양자 억제 효과(quantum confinement effect)를 갖는 2D 구조를 가져서이다 [18,30]. 반면 Al이 치환된 샘플들의 경우 상온에서  $80\sim 121\text{ }\mu\text{V/K}$ 의 제벡 계수 값을 가지며 Al이 치환되지 않았을 때에 비해 급격하게 낮아지는 모습을 확인할 수 있다. 이는 Al이 치환되면서  $\text{BiCuOSe}$ 의 전자구조가 변했을 가능성을 제시한다. 또한 band gap이 줄어들면서 상온에서 다수 캐리어(majority carrier)인 홀 농도가 증가하여 제벡 계수가 감소하였을 수도 있다. 제벡 계수의 온도 의존성을 비교하게 되면 Al이 치환되지 않은  $\text{BiCuOSe}$ 의 샘플의 경우 온도가 증가할수록 제벡 계수가 감소하는 모습을 보이는 반면 Al 치환된  $\text{BiCuOSe}$  샘플들의 경우 온도가 증가할수록 제벡 계수가 증가하다가 약  $550\text{ K}$ 에서 감소하다가  $650\text{ K}$  이상의 온도부터 다시 증가하는 모습을 보이고 있다. 이러한  $650\text{ K}$  부근에서의 제벡 계수의 거동은 이전 연구들에서 보고된 바가 없으며 이 부분에 대해서는 앞으로 추가적인 고찰이 필요할 것이라고 생각한다. 그림 3(a)는 상온에서  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  화합물의 홀농도를 나타내고 있다. Al 치환량이 증가할수록 홀 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 홀 농도가 증가한 이유는 고유 캐리어 농도와 band gap의 관계를 나타내는 식 (1)로 설명할 수 있다 [31].

$$n_i = N_v(T)N_c(T)\exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right) \quad (1)$$

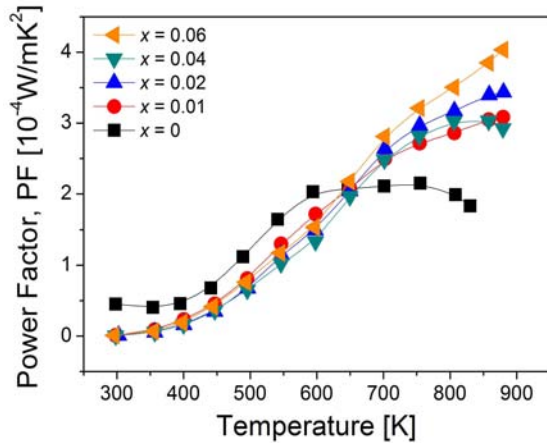


Fig. 4. Temperature-dependent power factor of the  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  compounds.

여기서  $n_i$ 는 고유 캐리어 농도,  $N_c$ 는 전도대에 있는 유효 상태 밀도,  $N_v$ 는 가전대에 있는 유효 상태 밀도,  $E_g$ 는 band gap,  $k$ 는 볼츠만 상수,  $T$ 는 절대 온도이다. 식 (1)에 따르면 band gap이 줄어들게 되면 고유 캐리어 농도가 증가하게 되며, 따라서 3개의 Al이 3개의 Bi 자리에 치환되면서 상온에서 홀 농도가 증가한 것은 doping에 의한 효과가 아니라 band gap이 줄어든 것에 의한 것으로 여겨진다. 그림 3(b)는 상온에서  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  화합물의 이동도를 나타내고 있다. Al 치환량이 증가할수록 이동도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 홀 농도가 증가했음에도 상온에서  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$ 의 전기전도도 값이 비슷한 이유는 이동도가 감소해서 인 것으로 보인다. Al 치환량이 증가할수록 이동도가 감소한 이유는 Al 치환량이 증가할수록 이온화된 불순물양이 많아지게 되고 이 이온화된 불순물에 캐리어가 충돌하여 산란되어 이동도가 감소한 것이다.

그림 4는  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  화합물의 출력인자(power factor,  $PF$ ) 온도 의존성을 나타내고 있다. 출력인자  $PF = \sigma S^2$ 로 전기전도도와 제벡 계수의 조합으로 이루어진다. 상온에서는  $\text{BiCuOSe}$ 의 출력인자가 Al이 치환된  $\text{BiCuOSe}$  보다 높은 출력인자를 가지는데 이는 Al이 치환된  $\text{BiCuOSe}$ 에 비해 높은 제벡 계수 때문인 것으로 보인다. 그러나 고온에서는 Al이 치환된  $\text{BiCuOSe}$  샘플들이  $\text{BiCuOSe}$  샘플보다 더 높은 출력인자를 가지며 이는 Al이 치환될수록 band gap 감소 효과로 인한 고온부에서의 전기전도도 증진 때문인 것으로 보인다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Bi에 비해 가격이 싼 Al을 Bi자리에 치환하여, 이러한 Al 치환이  $\text{BiCuOSe}$ 의 전하수송 및 열전 특성에 미치는 영향에 대하여 관찰하였다. Al이 치환되면서 band gap이 줄어들어 홀 농도는 증가하였지만 상온에서의 전기전도도는 모든 샘플에서 비슷한 값을 가졌다. 이는 이온화된 불순물 산란으로 인하여 이동도가 감소하였기 때문이다. 반면에 고온에서의 전기전도도는 Al이 치환되었을 때 더 높은 값을 가지는데 이는 Al이 치환되며 band gap이 줄어들어 열적으로 야기된 소수 캐리어에 의한 것으로 보인다. 제벡 계수의 경우 Al이 치환되었을 때 상온에서 급격하게 낮아지는 것이 관찰되었으며 이는 Al 치환이  $\text{BiCuOSe}$ 의 전자구조를 변하게 하거나 홀 농도의 증가로 인한 것으로 보인다. 출력인자의 경우  $\text{Bi}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuOSe}$  화합물( $x = 0.06$ )에서  $0.4 \text{ mW/mK}^2$ 로 다른 샘플들보다 높은 출력인자의 값을 가졌다. 결론적으로 Al이 Bi 자리에 치환되었을 때  $\text{BiCuOSe}$ 의 band gap이 줄어들고 전자구조를 변경시켜 각각의 열전 특성에 영향을 끼친 것으로 보인다. 앞으로 Al이 치환된  $\text{BiCuOSe}$ 의 band gap 측정 및 전자구조 계산을 통해 추가적인 고찰이 필요할 것이라 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 민군 겸용 기술 개발 사업(12-DU-MP-01)의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### REFERENCES

- [1] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC, Boca Raton, 1995). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1201/9781420049718>]
- [2] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration* (Plenum, New York, 1964). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4899-5723-8>]
- [3] T. M. Tritt, *Semiconductors and Semimetals, Recent Trends in Thermoelectric Materials Research: Part One to Three* (Academic, San Diego, 2001).
- [4] Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen, and Z. F. Ren, *Nano Lett.*, **8**, 2580 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl8009928>]
- [5] X. Yan, B. Poudel, Y. Ma, W. S. Liu, G. Joshi, H. Wang, Y. Lan, D. Wang, G. Chen, and Z. F. Ren, *Nano Lett.*,

- 10**, 3373 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl101156v>]
- [6] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Sarmat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. J. Snyder, *Science*, **321**, 554 (2008).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1159725>]
- [7] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C. I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, *Nature*, **489**, 414 (2012) [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nature11439>]
- [8] X. Shi, H. Kong, C. P. Li, C. Uher, J. Yang, J. R. Salvador, H. Wang, L. Chen, and W. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 182101 (2008).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2920210>]
- [9] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, and L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7837 (2011).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja111199y>]
- [10] H. Ohta, K. Sugiura, and K. Koumoto, *Inorganic Chemistry*, **47**, 8429 (2008).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ic800644x>]
- [11] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Nature*, **423**, 425 (2003). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nature01639>]
- [12] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, and K. Koumoto, *J. Appl. Phys.*, **97**, 034106 (2005).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1847723>]
- [13] M. Palazzi, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **292**, 789 (1981).
- [14] W. J. Zhu, Y. Z. Huang, C. Dong, and Z. X. Zhao, *Mater. Res. Bull.*, **29**, 143 (1994).  
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90134-1](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(94)90134-1)]
- [15] B. A. Popovkin, A. M. Kusainova, V. A. Dolgikh, and L. G. Akselrud, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **43**, 1471 (1998).
- [16] L. D. Zhao, J. He, D. Berardan, Y. Lin, J. F. Li, C. W. Nan, and N. Dragoe, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2900 (2014).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C4EE00997E>]
- [17] J. L. Lan, B. Zhan, Y. C. Liu, B. Zheng, Y. Liu, Y. H. Lin, and C. W. Nan, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 123905 (2013).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4799643>]
- [18] J. Li, J. Sui, C. Barreateau, D. Berardan, N. Dragoe, W. Cai, Y. Pei, and L. D. Zhao, *J. Alloy. Compd.*, **551**, 649 (2013).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.160>]
- [19] F. Li, T. R. Wei, F. Kang, and J. F. Li, *J. Mater. Chem., A*, **1**, 11942 (2013).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta11806a>]
- [20] L. D. Zhao, D. Berardan, Y. L. Pei, C. Byl, L. Pinsard-Gaudart, and N. Dragoe, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 092118 (2010).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3485050>]
- [21] J. Li, J. Sui, Y. Pei, C. Barreateau, D. Berardan, N. Dragoe, W. Cai, J. He, and L. D. Zhao, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8543 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c2ee22622g>]
- [22] J. Sui, J. Li, J. He, Y. L. Pei, D. Berardan, H. Wu, N. Dragoe, W. Cai, and L. D. Zhao, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2916 (2013).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3ee41859f>]
- [23] L. Pan, D. Berardan, L. Zhao, C. Barreateau, and N. Dragoe, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 023902 (2013).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4775593>]
- [24] S. D. N. Luu and P. Vaqueiro, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 12270 (2013).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta12753b>]
- [25] J. L. Lan, Y. C. Liu, B. Zhan, Y. H. Lin, B. Zhang, X. Yuan, W. Zhang, W. Xu, and C. W. Nan, *Adv. Mater.*, **25**, 5086 (2013).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201301675>]
- [26] J. Li, J. Sui, Y. Pei, X. Meng, D. Berardan, N. Dragoe, W. Cai, and L.-D. Zhao, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4903 (2014).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta14532h>]
- [27] D. S. Lee, T. H. An, M. Jeong, H.-S. Choi, Y. S. Lim, W. S. Seo, C. H. Park, C. Park, and H. H. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 232110 (2013).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4837475>]
- [28] Y. Liu, L. D. Zhao, Y. Liu, J. Lan, W. Xu, F. Li, B. P. Zhang, D. Berardan, N. Dragoe, Y. H. Lin, C. W. Nan, J. F. Li, and H. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 20112 (2011).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja2091195>]
- [29] Z. Li, C. Xiao, S. Fan, Y. Deng, W. Zhang, B. Ye, and Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 6587 (2015).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b01863>]
- [30] Y. Liu, J. Ding, B. Xu, J. Lan, Y. Zheng, B. Zhang, Y. Lin, and C. Nan, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 233903 (2015).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4922492>]
- [31] C. Barreateau, D. Berardan, L. D. Zhao, and N. Dragoe, *J. Mater. Chem. A*, **137**, 6587 (2015).
- [32] Y. Liu, J. Lan, W. Xu, Y. Liu, Y. L. Pei, B. Cheng, D. B. Liu, Y. H. Lin, and L. D. Zhao, *Chem. Commun.*, **49**, 8075 (2013).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3cc44578j>]
- [33] M. A. Green, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2944 (1990).