

수직배양된 고집적 CdTe-Si 나노구조체의 제조방법

임진호^{1,2}, 황성환¹, 정현성^{1,a}

¹ 한국세라믹기술원 나노융합소재센터

² 경상대학교 세라믹공학과

Facile Synthesis of Vertically Aligned CdTe-Si Nanostructures with High Density

Jinho Im^{1,2}, Sung-hwan Hwang¹, and Hyunsung Jung^{1,a}

¹ Nano-Convergence Material Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

² Department of Ceramic Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received August 22, 2016; Revised October 25, 2016; Accepted January 31, 2017)

Abstract: Cadmium compounds with one dimension (1D) nanostructures have attracted attention for their excellent electrical and optical properties. In this study, vertically aligned CdTe-Si nanostructures with high density were synthesized by several simple chemical reactions. First, 1 D Te nanostructures were synthesized by silver assisted chemical Si wafer etching followed by a galvanic displacement reaction of the etched Si nanowires. Nanowire length was controlled from 1 to 25 μm by adjusting etching time. The Si nanowire galvanic displacement reaction in HTeO_2^+ electrolyte created hybrid 1D Te-branched Si nanostructures. The sequential topochemical reaction resulted in Ag_2Te -Si nanostructures, and the cation exchange reaction with the hybrid 1D Te-branched Si nanostructures resulted in CdTe-Si nanostructures. Wet chemical processes including metal assisted etching, galvanic displacement, topochemical and cation exchange reactions are proposed as simple routes to fabricate large scale, vertically aligned CdTe-Si hybrid nanostructures with high density.

Keywords: One dimension, CdTe, Galvanic displacement reaction, Topochemical reaction, Cation exchange reaction

1. 서론

나노구조의 재료는 벌크소재와는 다르게 넓은 비표면적과 양자제한 현상 등에 의해 특별한 전기적, 광학적 특성을 보여주기 때문에, 다양한 나노구조를 가진 물질들을 전자소자 및 광학소자에 이용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 나노구조의 물질은 나노소재의 조성, 형상, 크기에 따라 그 특성이 제어될 수 있다. 이러한 나노소재의 조성, 형상, 크기를 제어하는

것은 여전히 많은 어려움이 따르고, 나노소재의 배열 및 비표면적 제어 역시 전자소자 및 광학소자에 나노소재를 적용하기 위해 꼭 필요한 연구이다. 따라서 다양한 응용분야에 나노소재를 적용하기 위해서는 새로운 나노구조를 디자인하고 조절하기 위한 연구가 필수적이다 [1-3]. 특히, 저차원의 나노구조를 가진 카드뮴계 칼코지나이드(황화카드뮴, 셀레늄화카드뮴, 또는 텔루르화카드뮴)는 뛰어난 전기적, 광학적 특성으로 인해 주목 받고 있다 [4-10]. 이 중에서 CdTe는 저렴한 비용으로 태양전지 [11,12], 형광체 [13,14], 발광 다이오드 [15,16], 생물학적 센서 [17,18]에 적용되는 핵심소재 중의 하나이다. CdTe는 근적외선 밴드갭($E_g \sim 1.5$ eV, 827 nm, 25°C)과, 큰 흡수계수(적색영역 $> 10^4$ cm^{-1} , 청색영역 $\sim 10^5$ cm^{-1})를 가지고 있는 소재로서, 광학소

a. Corresponding author; hsjung@kicet.re.kr

Copyright ©2017 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.

자 및 광에너지소자의 주요 소재로 적합한 것으로 알려져 있다 [19,20]. 본 연구에서는 금속 마스크-화학적 에칭을 통해 실리콘 웨이퍼의 표면에 직경 및 길이가 제어된 Si 나노와이어를 형성하고, 연속적인 갈바닉 치환반응, Topochemical 반응과 양이온 교환반응을 통해 일차원의 Te-Si, Ag_2Te -Si, CdTe-Si 하이브리드 나노구조체를 합성하였다. 이렇게 합성된 고집적의 일차원 가지형 CdTe-Si 하이브리드 나노구조체는 매우 높은 비표면적을 가지고, 이에 따른 매우 증가된 광흡수율을 가질 것으로 예상된다. 또한 일반적인 광촉매 및 물분해용 광전극으로 사용되는 TiO_2 와 비교하여 가시광 흡수에 적합한 에너지 밴드갭을 가지고 있어 가시광에 의한 광전류 증가를 예상할 수 있다. 따라서 일반적인 물리적 진공증착 및 화학적 기상증착에 의해 합성된 일차원 CdTe 나노구조체를 이용한 태양전지 및 물분해전지의 광전극 제작에 있어 매우 간단하고 경제적인 공정을 제시할 수 있다. 또한 일반적인 수열 합성 등의 화학적 공정에서의 나노소재의 수직배양의 어려움을 쉽게 극복할 수 있는 효과적인 합성방법을 제시한다.

2. 실험 방법

실험에서 사용된 기판은 면저항이 1-30 $\Omega\cdot\text{cm}$ 인 p 타입 Si (100) 웨이퍼를 사용하였다. 용이한 실험을 위하여 Si 웨이퍼는 $1\times 1\text{ cm}^2$ 의 정 사각형으로 자른 뒤, 표면의 유기물을 제거하기 위하여 아세톤과 에탄올 용액에 넣고 각각 20분간 초음파처리 하였다. 세척된 Si 웨이퍼를 10%의 HF (48.0~51.0%, J. T. Baker), 0.02 M AgNO_3 (Sigma-Aldrich) 용액에 1분 동안 넣어 반응시키고, 표면에 Ag 입자가 균일하게 생기게 되면, 증류수로 세척하여 여분의 Ag^+ 을 제거한다. 그 후 50°C를 유지한 10% HF와 0.6%의 H_2O_2 (Daejung) 혼합용액에 샘플을 넣고 에칭시킨다. 에칭시간은 1분부터 60분까지 제어되었다. 에칭 후 Ag 입자를 제거하기 위해 HNO_3 (70%, Sigma-Aldrich) 용액에 1시간 동안 담가두었다. 에칭된 Si 웨이퍼는 갈바닉 치환반응을 통해 Te-Si 나노구조체를 형성하기 위하여 4.5 M의 HF에 1 M의 CdCl_2 (Sigma-Aldrich)와 1 mM의 TeO_2 (Sigma-Aldrich)를 용해시킨 용액에 담고, 72시간 동안 반응시킨 뒤, 증류수로 여러 번 세척한다. 이렇게 합성된 Te-Si 나노구조체는 5 ml ethylene glycol ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich)에 0.1 M의 AgNO_3 를 용해시킨 용액에서 한 시간 동안 topochemical 반

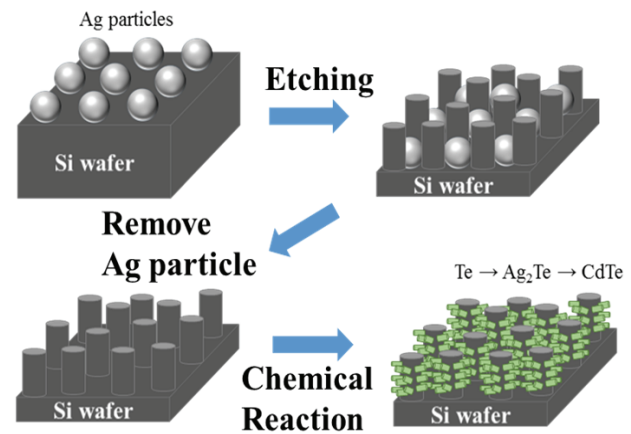


Fig. 1. Schematic illustration for the sequential synthesis of Te, Ag_2Te , and CdTe nanostructures.

응을 통해 Ag_2Te -Si을 합성하였다. 이렇게 합성된 Ag_2Te -Si는 ethylene glycol과 methanol로 수차례 세척하였다. 마지막 과정으로 합성된 Ag_2Te -Si 나노구조체는 5 ml의 methanol에 0.2 mL TBP (Tri-n-butylphosphine, 97%, Sigma-Aldrich), 0.056 M의 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich)를 용해시킨 용액에 담고, 50°C에서 한 시간 동안 양이온 교환반응을 통해 일차원 하이브리드 CdTe-Si 나노구조체를 합성하였다. 반응이 끝난 샘플은 methanol로 수차례 세척되었다. 그림 1은 Ag 금속 마스크 화학에칭에 의해 수직배양된 Si 나노와이어 합성과 이렇게 준비된 Si 나노와이어를 연속적인 화학적 변환 공정에 의해 일차원의 칼코지나이드 나노구조체를 합성하는 공정을 보여주는 모식도이다. 먼저 화학에칭에 의해 준비된 수직배양 Si 나노와이어는 갈바닉 치환반응에 의해 가지형 Te 나노구조체로 변환되고, 연속적인 화학적 변환 공정으로 topochemical 반응과 양이온 교환반응에 의한 각각 Ag_2Te 및 CdTe 나노구조체로 변환되는 전체적인 공정을 보여주고 있다. 각 단계별 세부적 내용은 세부 실험 결과와 함께 묘사된다. 각각의 단계에서 합성한 나노구조체의 미세구조와 조성은 FE-SEM (JSM-7610F, Jeol)과 EDS (X-MAX 50, OXFORD) 및 XRD (RINT-2000, RIGAKU)를 통하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Si기반의 다양한 광 및 전자소자의 개발과 함께 Si의 형상, 크기 및 배열에 관한 많은 연구가 진행되었

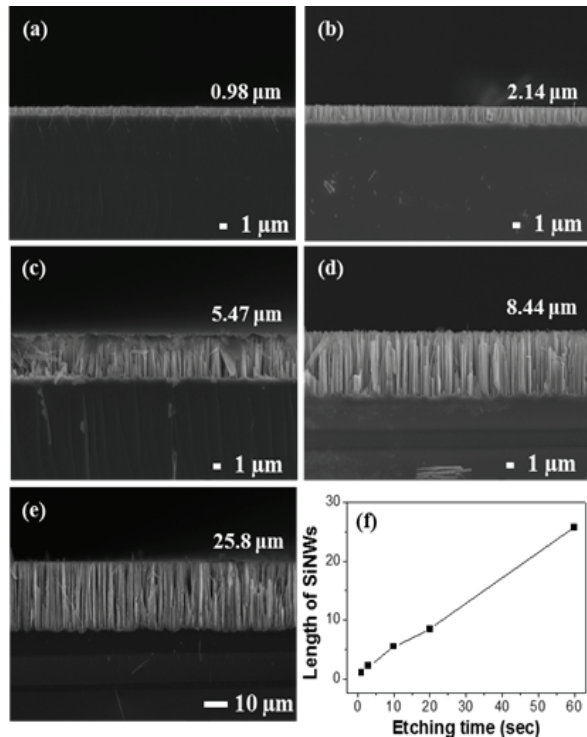
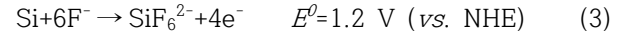
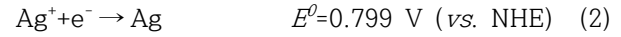
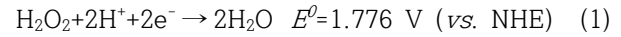


Fig. 2. SEM images of etching time dependent Si nanowires for (a) 1 min etched, (b) 3 min etched, (c) 10 min etched, (d) 20 min etched, (e) 60 min etched, and (f) a graph for length of Si nanowires as a function of etching time.

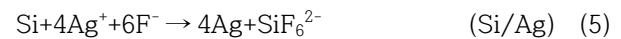
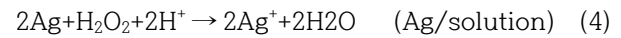
다. 그중에서 금속 마스크 화학에칭 방법에 의하여 수직 배양된 일차원 Si 나노와이어의 개발 및 그 응용에 대한 연구가 활발히 진행되었다 [21-25].

그림 2는 화학적 에칭 방법을 이용하여 Si 기판을 50°C에서 에칭 시킬 때 에칭 시간에 따라 제작되는 Si 나노와이어의 형상을 나타낸다. 1분부터 60분까지 제어된 에칭시간에 따라 약 1 μm부터 약 25 μm까지 길이가 다르게 형성된 Si 나노와이어를 확인할 수 있다. 에칭시간에 따라 수직으로 형성된 Si 나노와이어의 길이가 약 0.4 μm/min의 속도로 증가하는 것을 관찰하였다.

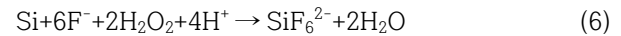
Si 웨이퍼 표면 위에 형성된 Ag 입자는 화학적 에칭의 마스크 역할을 한다. 화학적 에칭에 의한 Si 나노와이어의 형성은 에칭용액과 Ag 사이의 계면과 Ag와 Si 사이의 계면에서 발생하는 산화환원 반응에 의해 일어난다. 이 때 에칭용액에서 Ag 금속이 마스크된 Si 웨이퍼가 에칭되면서 Si 나노와이어 형상이 만들어지는 과정에서의 반응에 참여하는 각 반응의 표준환원 전위를 고려한 화학반응식은 다음과 같다 (식 (1)~(3)).



그리고 위의 알짜 반응식을 이용하여 에칭용액과 Ag 사이의 계면, Ag와 Si 사이의 계면 각각의 위치에서의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다 (식 (4), (5)).



먼저 Ag와 에칭용액 내의 H₂O₂의 환원반응과 Ag의 산화반응에 의해 Ag는 이온화 된다. 이온화된 Ag⁺는 에칭용액 내에서 Ag와 Si 계면에서의 산화환원 반응에 의해 최종적으로 Si 웨이퍼가 표면에 Ag 입자가 분포된 영역에서 에칭되어 나노와이어를 형성한다 (식 (6)).



이 때 Ag 입자는 처음에 Ag⁺로 이온화 되고, Si 웨이퍼가 에칭 될 때 화학반응에 참여하며 다시 Ag 입자로 변하므로, Ag는 Si웨이퍼의 에칭반응에서 촉매로서의 역할을 하는 것을 확인할 수가 있다.

그림 3은 금속 마스크 화학에칭에 의해 제조된 일차원 Si 나노와이어가 갈바닉 치환반응에 의한 화학적 변환에 의해 형성된 Te-Si 나노구조체의 SEM 분석을 보여준다. 갈바닉 치환반응은 무전해 도금의 일종으로 외부의 전압이나 전류를 인가하지 않고 기판 위에 막을 합성시키는 방법으로, 산화환원의 전위차에 의해서 발생하는 반응이다 [26-28]. 에칭에 의해 제조된 Si 나노와이어는 갈바닉 치환반응에 의해 형성되는 Te의 템플릿의 역할을 한다. 갈바닉 치환반응은 식 (4)와 식 (5)에서 보여주듯이 전해질 용액 내의 HTeO₂⁺와 Si의 표준환원 전위차에 의해 자발적으로 진행된다. HTeO₂⁺가 환원되는 반응과 Si가 산화되는 반응에 의해 Si가 Te으로 치환되는 것을 식 (7)과 식 (8)을 통해서 확인할 수 있다. 그림 3은 60분 동안 화학적 에칭된 Si 나노와이어를 가지고 72시간 동안 갈바닉 치환반응을 시킨 Te-Si 나노구조체의 FE-SEM 이미지를 보여준다. SEM 이미지로부터 형성된 Te이 나뭇가지 형태로 화학적 에칭에 의해 형성된 Si 나노와이어 위에서 성장한 것을 관찰할 수 있었고, EDS 분석결과를 통해 갈바닉 치환반응에 의해 형성된 Te을 확인할 수 있었다. 처음

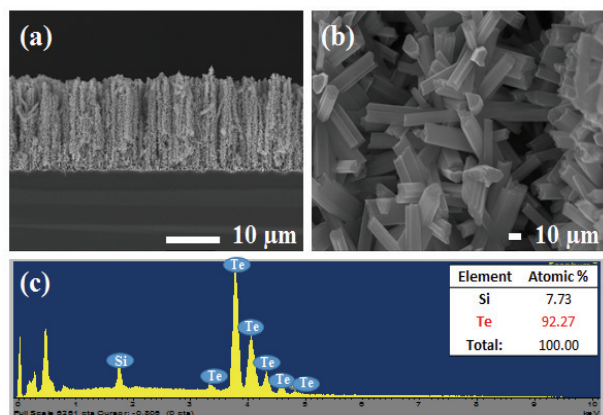
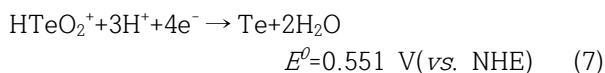


Fig. 3. Te-branched Si nanostructures synthesized by galvanic displacement reaction of Si nanowires: (a) low-magnified (x 2 k), (b) high-magnified (x 50k) SEM images, and (c) EDS analysis.

갈바닉 반응이 일어날 때는 Si 와이어 모양을 그대로 유지한 상태로 표면만 Te로 치환반응이 일어난다. Si 나노와이어 표면에 형성된 Te 입자들이 시드 역할을 하고, HTeO_2^{2+} 용액에 첨가된 CdCl_2 이 capping agent 역할을 하여 점차 나뭇가지 모양을 형성하게 되어, 고 집적의 나노구조체를 형성하게 된다 [29].



일차원 Si 나노와이어의 갈바닉 치환반응에 의해 형성된 하이브리드 Te-Si 나노구조체는 Ag 용액 내에서 간단한 화학적 반응에 의해 Ag_2Te -Si로 화학적 변화가 이루어질 수 있다.

그림 4는 갈바닉 치환된 하이브리드 Te-Si 일차원 나노구조체의 topochemical 반응에 의해 형성된 하이브리드 Ag_2Te -Si 일차원 나노구조체의 SEM 및 EDS 분석 결과를 보여준다. 하이브리드 Te-Si 일차원 나노구조체의 SEM 이미지에서 보여준 Si 나노와이어 위에 형성된 가지형 구조는 topochemical 반응 이후 합성된 가지형 Ag_2Te -Si 나노구조체에서도 그대로 유지되었다. Te 나노구조체에서의 topochemical 반응은 층상구조를 갖는 Te이 구조상 c축으로 상대적으로 약한 van der Waals 결합을 하고 있어, 판상구조를 갖는 host 화합물 내부로 guest 화학종을 가역적으로 삽입하여 물질의 조성을 변화시켜 특성을 변화시키는 topochemical 반응이

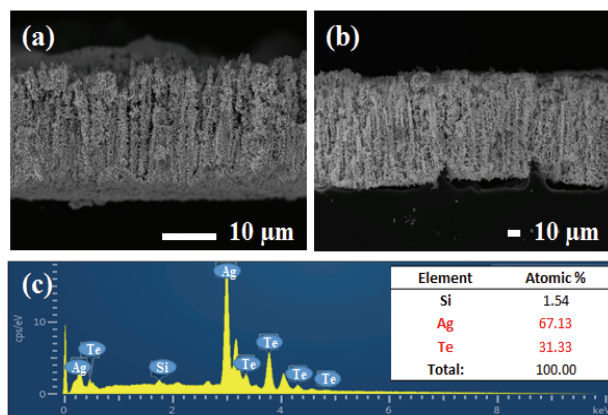


Fig. 4. Ag_2Te -Si nanostructures synthesized by topochemical reaction: (a) low-magnified (x 2 k), (b) high-magnified (x 50 k) SEM images, and (c) EDS analysis.

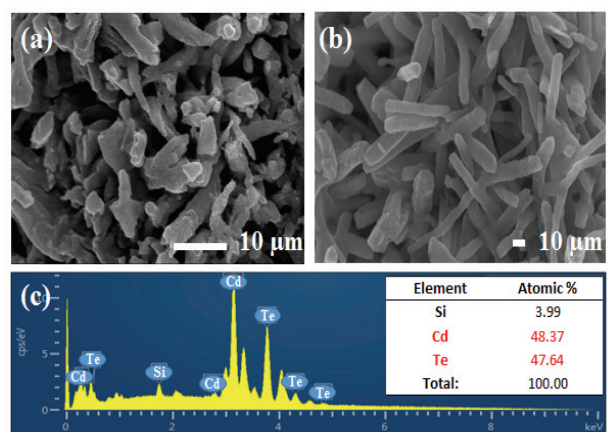


Fig. 5. CdTe-Si nanostructures prepared by cation exchange reaction: (a) low-magnified (x 2 k), (b) high-magnified (x 50 k) SEM images, and (c) EDS analysis.

쉽게 일어날 수 있다 [30,31]. 따라서, topochemical 반응에 의한 Ag의 침투로 인해 다각형의 형상이 무너졌으나 전체적인 나뭇가지 형태는 유지하는 것을 확인할 수 있다. Topochemical 반응은 hexagonal 결정구조를 갖는 Te의 격자는 monoclinic 결정구조를 갖는 Ag_2Te 로 lateral volume expansion과 함께 일어나게 된다.

그림 5는 가지형태의 하이브리드 CdTe-Si 일차원 나노구조체의 SEM 분석 결과를 보여준다. 앞서 topochemical 반응에 의해 형성된 하이브리드 Ag_2Te -Si 일차원 나노구조체는 Cd 전해질에서의 양이온 교환 반응에 의해 하이브리드 CdTe-Si 나노구조체로의 화

학적 변환이 쉽게 이루어진다. 이러한 양이온 교환반응은 Ag_2Te monoclinic 결정구조내의 자리하고 있는 Ag^+ 양이온이 용액내의 Cd^{2+} 양이온과 치환되어 새로운 Zinc blend 결정구조의 격자구조를 가지게 된다. 이온 교환반응은 전해질 용액 내에서의 용해도곱(K_{sp})과 관련이 있고, 이 용해도의 곱은 아래 식 (9)에서 나타내듯이 자유에너지 차이(ΔG)와 관련이 있다. R과 T는 기체상수와 온도를 각각 나타낸다. 상대적으로 높은 K_{sp} 값을 갖는 양이온이 낮은 K_{sp} 값을 갖는 양이온과 교환반응이 일어나게 된다.

$$\Delta G = -RT \ln K_{sp} \quad (9)$$

또한, 식 (10)에서 나타내는 것처럼 나노구조의 소재의 경우 벌크 소재에 비해 용해도는 더욱 크게 향상된다. 식 (10)에서 γ 와 A_m 는 각각 표면장력과 용질의 몰당 표면적(m^2/mol)을 나타낸다. 나노 사이즈의 물질은 γ 와 A_m 값이 벌크상태의 물질보다 매우 큰 값을 갖기 때문에 K_{sp} 이 현저히 증가될 수 있다. 벌크상태에서 양이온 치환반응이 일어나기 위해서는 K_{sp} 향상 및 이온 확산을 위해 높은 활성화 에너지가 필요하다. 하지만 나노크기의 물질에서는 표면적 상승으로 인한 K_{sp} 상승 및 열역학적 변화로 인해 양이온 치환반응이 빠르게 일어날 수 있다 [32-35].

$$\log K_{sp} = \log K_{sp, \text{bulk}} + 2\gamma A_m / [3 \log(RT)] \quad (10)$$

Ag^+ 이온은 Cd^{2+} 이온과 비교했을 때, K_{sp} 이 더 크기 때문에 식 9에서 $\Delta G < 0$ 이 된다. 따라서 역반응인 CdTe가 Ag_2Te 로 양이온 교환반응이 가역적으로 일어나게 된다. 하지만 이 실험에서는 Ag와 비교하여 작은 Cd의 K_{sp} 를 극복하기 위하여, TBP를 촉매로 사용하여 Ag_2Te 의 양이온 교환반응에 의해 CdTe가 형성되도록 하였다. 또한 격렬한 반응에 의해 형성되는 다른 화학반응과 다르게 이온교환반응에서도 역시 형성된 CdTe 나노구조체는 템플릿으로 사용된 Ag_2Te 나노구조체의 형상을 그대로 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

그림 6은 갈바닉 치환반응, topochemical 반응, 양이온 치환반응의 화학적 변환반응들에 의해 각각 합성된 일차원 Te, Ag_2Te 과 CdTe 나노구조체의 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다. Si의 갈바닉 치환반응에 의해 합성된 가지형 일차원 Te 나노구조체는 JCPDS# 01-086-2269의 hexagonal 구조의 Te의 결정 패턴과 일치하였고, topochemical 반응에 의해 합성된 Ag_2Te 는 β 상의 monoclinic Ag_2Te (JCPDS#01-081-

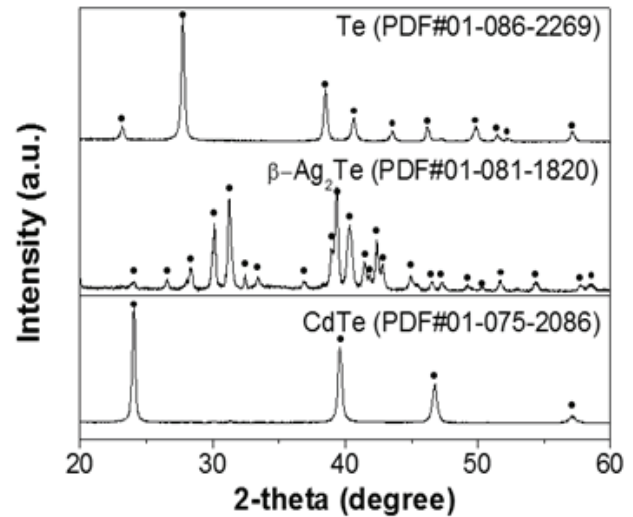


Fig. 6. X-ray diffraction analysis of Te-Si, Ag_2Te -Si and CdTe-Si nanostructures, respectively.

1820)과 일치하는 결정패턴을 나타낸다. 그리고 양이온 교환반응에 의해 합성된 CdTe는 (111) 결정면이 잘 발달된 zinc blend 구조의 CdTe (JCPDS#01-075-2086)와 일치하는 결정패턴을 보여준다. XRD 측정은 각각 다결정질의 Te, $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$, CdTe의 패턴을 보여주고, 반응 전 소재의 XRD 피크를 나타내지 않는 점을 고려할 때, 화학적 변환에 의해 반응이 모두 진행된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 Si 기판에서 Ag 마스크 화학적 에칭을 통하여 Si 나노와이어를 형성하고, 이렇게 형성된 Si 나노와이어를 갈바닉 치환반응의 템플릿으로 사용하여 Si 나노와이어 위에 가지형의 일차원 Te 나노구조체를 제조하였다. 이 후 용액 내에서 순차적으로 간단한 topochemical 반응과 양이온 교환반응에 의해 가지형 하이브리드 Ag_2Te 와 CdTe 일차원 나노구조체를 제조하였다. 이렇게 형성된 가지형 하이브리드 일차원 나노구조체들은 용액 내에서 간단한 치환반응에 의해 템플릿 구조체의 형상을 유지하였다. 각 반응은 자발적 반응과 촉매를 통한 반응이 진행되어, 높은 온도나 압력이 필요하지 않은 간단한 공정에서 이루어진다. 이 간결하고 경제적인 화학적 방법을 통해 고밀도의 CdTe 나노구조체가 대면적, 고집적적인 형상을 가지

게 되면서 다양한 방면에서 효율적인 재료로서 활약을 기대할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술 평가관리원의 지원을 받은 핵심소재 원천기술개발사업(10050890)과 한국세라믹기술원의 원지원 기관고유사업(KPP16003)으로 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3461 (1980). [DOI: <https://doi.org/10.1021/j100462a031>]
- [2] S. Majetich, J. Artman, M. McHenry, N. Nuhfer, and S. Staley, *Phys. Rev. B*, **48**, 16845 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.16845>]
- [3] J. J. Storhoff, R. Elghanian, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, and R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1959 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja972332i>]
- [4] Z. Tang, N. A. Kotov, and M. Giersig, *Science*, **297**, 237 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1072086>]
- [5] Z. Tang, Z. Zhang, Y. Wang, S. C. Glotzer, and N. A. Kotov, *Science*, **314**, 274 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1128045>]
- [6] C. Ma and Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, **17**, 2635 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200500805>]
- [7] R. Banerjee, R. Jayakrishnan, and P. Ayyub, *J. Phys. Condens. Matter*, **12**, 10647 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/50/325>]
- [8] S. Kar, B. Satpati, P. Satyam, and S. Chaudhuri, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19134 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp052600w>]
- [9] S. K. Haram, B. M. Quinn, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8860 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0158206>]
- [10] H. Cao, G. Wang, S. Zhang, X. Zhang, and D. Rabinovich, *Inorg. Chem.*, **45**, 5103 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ic060440c>]
- [11] X. Mathew, G. W. Thompson, V. Singh, J. McClure, S. Velumani, N. Mathews, and P. Sebastian, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, **76**, 293 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00281-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00281-7)]
- [12] Y. Zhou, Y. Li, H. Zhong, J. Hou, Y. Ding, C. Yang, and Y. Li, *Nanotechnology*, **17**, 4041 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/16/008>]
- [13] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, *Science*, **295**, 2425 (2002).
- [14] W. U. Huynh, X. Peng, and A. P. Alivisatos, *Proc. Electrochem. Soc.*, **99** (1999).
- [15] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan, and U. Banin, *Science*, **295**, 1506 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1068153>]
- [16] B. Dabbousi, M. Bawendi, O. Onitsuka, and M. Rubner, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1316 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.113227>]
- [17] S. Wang, N. Mamedova, N. A. Kotov, W. Chen, and J. Studer, *Nano Lett.*, **2**, 817 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0255193>]
- [18] N. N. Mamedova, N. A. Kotov, A. L. Rogach, and J. Studer, *Nano Lett.*, **1**, 281 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl015519n>]
- [19] J. Rockenberger, L. Tröger, A. L. Rogach, M. Tischer, M. Grundmann, A. Eychmüller, and H. Weller, *J. Chem. Phys.*, **108**, 7807 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.476216>]
- [20] K. Mitchell, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **48**, 829 (1977). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.323636>]
- [21] Z. Huang, H. Fang, and J. Zhu, *Adv. Mater.*, **19**, 744 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200600892>]
- [22] K. Peng, M. Zhang, A. Lu, N. B. Wong, R. Zhang, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 163123 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2724897>]
- [23] K. Peng, H. Fang, J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. Yan, and S. Lee, *Chemistry*, **12**, 7942 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.200600032>]
- [24] K. Q. Peng, J. J. Hu, Y. J. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. T. Lee, and J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 387 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200500392>]
- [25] K. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y. Yan, S. T. Lee, and J. Zhu, *Small*, **1**, 1062 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.200500137>]
- [26] M. Zhang, J. Kim, S. Kim, H. Park, H. Jung, N. G. Ndifor-Angwafor, J. Lim, Y. Choa, and N. V. Myung, *Chem. Mater.*, **26**, 2557 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm4041067>]
- [27] H. Park, H. Jung, M. Zhang, C. H. Chang, N. G. Ndifor-Angwafor, Y. Choa, and N. V. Myung, *Nanoscale*,

- 5, 3058 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c3nr00060e>]
- [28] H. Jung, H. Suh, C. M. Hangarter, J. H. Lim, Y. I. Lee, Y. H. Choa, K. Hong, and N. V. Myung, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 223105 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4722919>]
- [29] J. H. Lim, G. J. Shin, T. Y. Hwang, H. R. Lim, Y. I. Lee, K. H. Lee, S. D. Kim, M. W. Oh, S. D. Park, N. V. Myung, and Y. H. Choa, *Nanoscale*, **6**, 11697 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4NR02469A>]
- [30] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber, *Nature*, **415**, 617 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1038/415617a>]
- [31] B. Yoo, C. K. Huang, J. Lim, J. Herman, M. Ryan, J. P. Fleurial, and N. Myung, *Electrochim. Acta*, **50**, 4371 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.016>]
- [32] J. Barnes, J. Rayne, and R. Ure, *Phys. Lett. A*, **44**, 215 (1973). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(73\)90888-8](https://doi.org/10.1016/0375-9601(73)90888-8)]
- [33] S. Cho, Y. Kim, A. DiVenere, G. K. Wong, J. B. Ketterson, and J. R. Meyer, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1401 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.124707>]
- [34] C. H. Chang, Y. Rheem, Y. H. Choa, D. Y. Park, and N. V. Myung, *Electrochim. Acta*, **55**, 1072 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.066>]
- [35] M. S. Martin-González, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, and A. M. Stacy, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, C546 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1509459>]