



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2016년 2월
석사학위 논문

열화학증착 과정에서의 수평 ITO 나노와이어의 성장 기구

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

서 창 수

열화학증착 과정에서의 수평 ITO 나노와이어의 성장 기구

Growth mechanism of in-plane ITO nanowires during
thermal chemical Vapor deposition

2016년 2월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

서 창 수

열화학증착 과정에서의 수평 ITO
나노와이어의 성장 기구

지도교수 강 현 철

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2015년 10월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

서 창 수

서창수의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이 은 구 (인)

위 원 조선대학교 교수 이 종 국 (인)

위 원 조선대학교 교수 강 현 철 (인)

2015년 11월

조선대학교 대학원

목 차

I. 서론	1
II. 이론적배경	3
A. ITO의 구조 및 특성	3
B. Growth mechansim	7
1. Vapor-Liquid-Solid(VLS)	7
2. Vapor-Solid(VS)	9
C. Thermal Chemical Vapor Deposition(CVD)	11
III. 실험방법	15
A. ITO 증착	15
IV. 결과 및 고찰	18
A. ITO nanowire 700℃	18
1. 700℃ ITO nanowire 특성 분석	18
2. 700℃ ITO nanowire XRD 분석	25
B. ITO nanowire 800℃	27
1. 800℃ ITO nanowire 특성 분석	27
2. 800℃ ITO nanowire XRD 분석	33
C. ITO nanowire 900℃	35
1. 900℃ ITO nanowire 특성 분석	35

2. 900℃ ITO nanowire XRD 분석	36
V. 결론	40
【참고문헌】	44

List of Table

Table.1 Property of ITO nanowire.[15] 6

List of Figures

Figure.1 (100) plane in ITO cubic bixbyite structure.[14]	5
Figure.2 Schematic illustration of metal-alloy catalyzed whisker growth depicting the catalyst droplet formation during the early stages of whisker growth.	8
Figure.3 Schematic illustration of VS growth mechanism	10
Figure.4 example of Carbothermal reduction in CVD (ZnO) [25]	13
Figure.5 ITO of hydrogen reduction reaction.	14
Figure.6 Thermal Chemical Vapor Deposition system used in this study.	16
Figure.7 Chemical Vapor Deposition system used ITO powder in this alumina boat.	17
Figure.8 Schematinc of 700°C initial growth mechanism.	20
Figure.9 700°C High-magnification SEM image. (A) short horizontal ITO nanowire (B) tadpole shape ITO nanowire (C) patterning of ITO nanowires (D) 90° and 180° reflexed ITO nanowire (E) Vertical ITO nanowire (F) Passed ITO nanowire.	21
Figure.10 (A) tadpole shape 700°C High-magnification	

SEM image and EDX profile. (B) tip part point profile
 (C) neck part point profile (D) stem part point profile
 23

Figure.11 700°C EDX mapping image of In-emission and Sn-emission. 24

Figure.12 700°C XRD patterns of ITO nanowires. 26

Figure.13 Schematic of 800°C growth mechanism. ... 28

Figure.14 800°C High-magnification SEM image. (A) Twin boundary produced by bulk nanowire (B) Dropping Sn or In tip (C) twin stem ITO nanowire. ... 29

Figure.15 800°C High-magnification SEM image and EDX profile. (A) tip part (B) stem part. 31

Figure.16 800°C EDX mapping image of In-emission and Sn-emission. 32

Figure.17 800°C XRD patterns of ITO nanowires. 34

Figure.18 900°C High-magnification SEM image. 37

Figure.19 900°C High-magnification SEM image and EDX profile. 38

Figure.20 900°C XRD patterns of ITO nanowires. 39

Figure.21 TEM data of Horizontal nanowire 42

Figure.22 Sketch of metal seed particle (yellow) on graphite substrate[26] 43

ABSTRACT

Growth mechanism of in-plane ITO nanowires during thermal chemical Vapor deposition

Chang-Su Seo

Advisor : Prof. Hyon-Chol Kang

Department of advanced Materials Engineering
Science Graduate School of Chosun University

ITO is the best material to make wide band cap transparent semiconductor for a flat display. Because ITO has high electric conductivity and also high penetrability semiconductor. Additionally ITO can be used to run gas sensor. ITO is mainly made by a thin film and the present sate of study is focused on that manufacture, has high electric conductivity and penetrability. The problems are high payment and exhaustion of Indium for make a thin film of ITO, and to replace all these things many study is passing off by clear electrode. Those are new rising materials, can be used for clear electode; there are Transparent Conduction Oxide TCO, Silver nanowire, Carbon nanotube, CNT, Graphene, Conducting polymer. And those materials are being studied continually and competitively by growing the future display industry. But all these replacements are not good to commercialize better than as much as ITO because their sheet resistance and transmittancy are not enough to. On this thesis we made Horizontal and vertical nanowires, has high electric conductivity , good surface and also not easy to get in ITO. And we deposited channelling nonowire on Sappahire substrate. We tested on; deposited degree is 700~1000°C, Growth-pressure is 10Torr. And we used

mixture gas; it is made by mixing H₂ on Ar gas, as reactant gas. (H₂ content : 4%, 0.5%, 0.2%, 0.05%) As the way of knowing the structure characters Scanning Electron Microscopy(SEM), Transmission Electron Microscopy(TEM), X-ray Diffraction(XRD), Atomic Force Microscopy(AFM) are used. Analysis result through all those equipments is that; at first SnO₂ served as tip and it make a very long tail by making Horizontal nanowires. As a result we finally got nanowires formed by Horizontal nanowires, having high electrical conductivity and also surface is perfect.

I. 서론

ITO는 평면 디스플레이를 위한 넓은 밴드갭 투명 반도체를 만드는데 아주 이상적인 재료이다 왜냐하면 ITO는 높은 전기전도율과 높은 투과성반도체 이기 때문이다. 그리고 ITO는 또한 가스센서에 사용될 수 있다.[1] ITO는 주로 박막형태로 잘 만들어지는데 현재의 연구 추세도 이렇게 전기전도율과 투과성이 좋은 ITO 박막의 제조 및 특성에 초점이 맞춰져 있다.[2] 그러나 ITO 박막을 만드는 것에는 Indium 재료의 고갈과 높은 가격으로 인하여 이를 대체하기 위한 투명전극 소재의 연구가 많이 행하여지고 있다.[3] 현재 투명 전극으로 사용가능한 차세대 소재로 투명 전도성 산화물(Transparent Conduction Oxide TCO), 은나노와이어(Silver nanowire), 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT), 그래핀(Graphene), 전도성 고분자(Conducting polymer)가 연구되고 있으며, 미래 디스플레이 산업의 성장과 함께 경쟁적으로 연구가 되고 있다.[4]

하지만 이러한 대안들이 ITO를 대체하여 상업화를 할 수 있을 만큼의 물리적 성질과 면저항, 투과도가 나오지 않는 실정이다.[5] 본 논문에서는 CVD를 이용하여 전기전도율이 좋고 표면적이 좋고 ITO에서 잘 나오지 않는 Horizontal and vertical nanowires를 만들어 채널링을 형성하는 nanowire를 Sapphire 기판에 증착하였다. 증착온도를 700~1000℃, Growth-pressure를 10Torr에서 실험을 실시하였고, 반응기체로는 Ar gas 에 H₂ 를 섞은 혼합가스를 사용하였다 (H₂ 함유량 4%, 0.5%, 0.2%, 0.05%). 구조적인 특징을 알기 위한 분석 방법으로는 Scanning Electron Microscopy(SEM), Transmission Electron Microscopy(TEM), X-ray Diffraction(XRD), Atomic Force Microscopy(AFM)장비로 측정하였다. 여러 장비를 통한 분석결과 ITO와 CVD에서 잘 생성되지 않는 Horizontal nanowires가 생성하였고, 온도를 변화 시키므로 초기에 생성되는 입자의 크기에 따라 growth mechanism이 달라지는 것을 알 수 있었다. 그리고 tip이 Sn으로 작용하고 In과 Sn이 점점 빠져나와 Horizontal nanowires를 만들면서 매우 길게 꼬리로 형성되는 것을 알 수 있었고 길게 형성된 Horizontal nanowires들이 채널링을 형성해 전기전도성이 좋고 표면적이 좋은 nanowires를 만들 수 있었다. 그리

고 온도가 올라가면 올라갈수록 입자가 커지고 nanowire의 성장도 더디게 된다는 것을 알 수 있었다.

II. 이론적 배경

A. ITO의 구조 및 특성

인듐 주석 산화물 (Indium tin oxide)은 산화 인듐 (In_2O_3)과 산화 주석 (SnO_2)이 섞여져 있으며, 일반적으로 90% In_2O_3 , 10% SnO_2 비중을 갖는다.[6] 흔히 투명전극이나 ITO라고 한다. 얇은 레이어 에서는 투명하고 색이 없다.[7] 1800~2000K 정도 되는 녹는점을 가지고 있고 밀도는 293K에서 $7120\sim 7160\text{kg/m}^3$ 이고 덩어리 상태에서는 노란회색을 띤다.[8] 인듐 주석 산화물의 주된 특징은 넓은 밴드갭을 가지고 있어서 ($E_g = 3.5\sim 4.3\text{ eV}$) 높은 전기 전도도와 광학적 투명성을 동시에 지닌 것이다.[9] 그리고 가시광선 영역에서는 투광 특성이, 적외선 영역에서는 반사 특성이 우수하며 비교적 낮은 전기저항을 갖는 상온에서 안정한 산화물이다.[10] ITO의 구조는 In_2O_3 의 결정구조에서 In자리에 Sn이 치환 고용된 형태인데 Figure.1에서 볼 수 있다.[11] 음이온의 1/4을 제거함으로써 형성된 형석구조와 이온의 작은 교체가 가능하다. ITO가 전기전도도가 좋은 이유는 두 가지가 있는데 산소 공공(Oxygen Vacancy)을 만드는 것과 Sn이 치환형 고용체로 들어가는 것이 있다. 첫 번째로 산소 공공을 이용한 것인데, 일단 ITO는 일부러 Vacancy를 만드는 물질이다.[12] 이온결합에서 음이온인 산소(O)는 -2가의 전하를 가지고 있고 양이온인 인듐은 +3가 이다. 그래서 인듐 2개와 산소 3개가 만나면 전기적 중성을 이룬다. 이때 산소공공이 생기면 재료는 상대적으로 +2 전하값을 가지게 된다. 그러나 재료는 전기적 중성을 맞춰주어야 하니까 전하가 2개가 생기면 중성이 되기 때문에 재료 내에 어딘가에 전자 2개가 생성된다. 이 전자들이 전하운반체인 캐리어(Carrier)가 되어 전기전도 역할을 담당한다. 하지만 산소공공을 마구 증가시키면 자유전자를 생성시켜 전기전도도를 무한대로 올릴 수 있는가 하면, 그게 또 그렇지 않다. 공공은 엄밀히 말하면 결함이기 때문에 오히려 많아지면 이동경로를 방해하고 산란시켜 전자의 이동도를 저하시킬 수 있다. 그리고 두 번째는 +3가인 In과 +4가인 Sn가 만나서 Sn이 In 자리에 치환형 고용체로 작용하여 들어가게 되면서 전자 1개가 남게 되는 구조를 가지

고 있는 것이다. 그리고 이것은 N-type 반도체에서의 전도 효과와 똑같다. 여기서도 Sn의 양을 한도 이상으로 늘리면 전기전도도가 많은 양으로 늘어나지는 않는다. 전자가 지속적으로 많아지면 재료 내부에서는 이들을 그냥 전자로 놔두기 보다는 어디서인가 산소를 받아들여서 -2가로 만들고 공공을 다시 채우며 안정화 시키려는 시도를 하게 된다. 만약 한도 이상 넣었다면 산소 공공은 더욱 감소하게 될 것이고 이렇게 되면 전자 이동도는 증가할지 몰라도 전자수가 너무 줄어 전기전도도가 감소하기 시작한다. 또 Sn을 많이 넣으면 양이온공공이 증가합니다. 그렇게 되면 산소공공을 없애고, 그것도 모자라 그냥 양이온을 빼버려 중성을 맞추려고 한다. 따라서 ITO내에서 최적의 전기 전도를 보이는 적당한 Sn의 양은 약 5~10%정도로 알려져 있고, 상용화되어 사용되는 ITO는 8~10%로 되어 있다.[13]

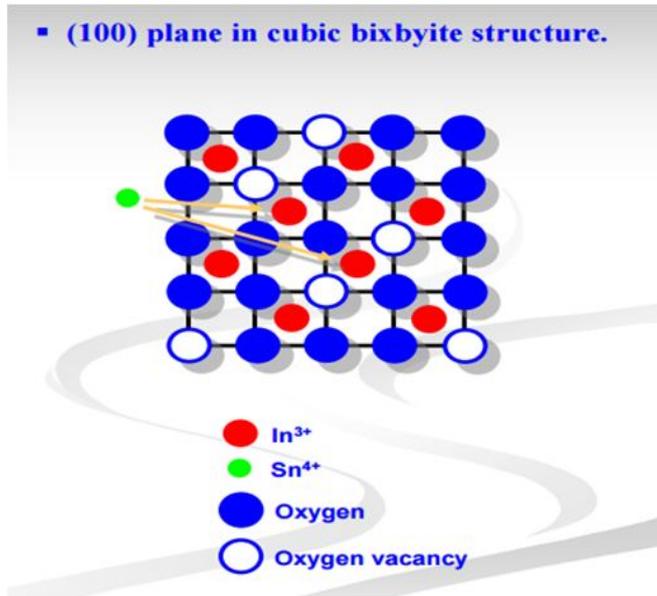


Figure.1 (100) plane in ITO cubic bixbyite structure.[14]

Table.1 Property of ITO nanowire.[15]

Property	ITO
Crystal structure	Cubic bixbyite
Lattice parameter	$10.118\text{\AA} < d < 10.31\text{\AA}$
Melting point	1800-2200K
Density(g/cm ³)	7.12
band gap(eV)	3.5~4.3
Type of semiconductor	n-type
Carrier induction	oxygen vacancy / tin dopant

B. Growth mechanism

1. Vapor-Liquid-Solid(VLS)

나노와이어가 성장하는 mechanism 중에 많은 방법들이 있지만, 그 중에서도 가장 많이 사용되어지고 있는 메커니즘으로 VLS mechanism을 사용한다. VLS mechanism의 방법은 1964년 처음으로 제안이 되었으며, 실리콘 기판위에 액상상태의 골드위에 Si gas를 흘려보내 주어 Si 나노 와이어를 만들었던 것이 시초가 되었다.[16] VLS mechanism은 총 3가지 단계로 나누어서 말 할 수 있다. Figure.2(A)에서 보듯이 기판위에 촉매로 작용할 Metal을 얇게 코팅을 한 후에 열을 주입해 주어 액적 상태의 island 형태로 만들어 준다. 다음에는 Figure.2(B)에서 보듯이 반응을 시켜 나노와이어로 만들고자 하는 물질을 열에 의하여 증기가 되어 액적상태인 metal의 표면으로 흡수가 된 후 아래쪽으로 확산이 된다. 그리고 Figure.2(C)에서 보듯이 흡수와 확산을 통하여 물질이 액적상태의 metal이 과포화가 됨으로써 축 방향으로 고체와 액체 표면에 핵이 생성됨으로써 나노와이어가 성장하게 된다. VLS는 VS mechanism에 비해서 생성에너지가 조금 들며, 생성되어지는 나노와이어의 크기, 생성되어지는 위치는 액적상태의 metal이 활성화 되어져 있는 위치에 따라서 정해진다. 그리고 이 mechanism은 많은 재료에서 이방성을 가지는 배열을 만들 수 있는 특징을 가지고 있다. 사용되는 재료, 진공시스템의 오염의 정도와 실험도중에 유입되는 불순물, 기판 표면의 산화물층의 존재는 액적상태의 metal의 모양을 결정짓는 주요한 요인이 된다. 기판의 표면에 생성되는 액적상태의 metal의 모양은 표면장력과 액체-고체간의 계면장력의 힘의 균형에 의해 결정된다.[17]

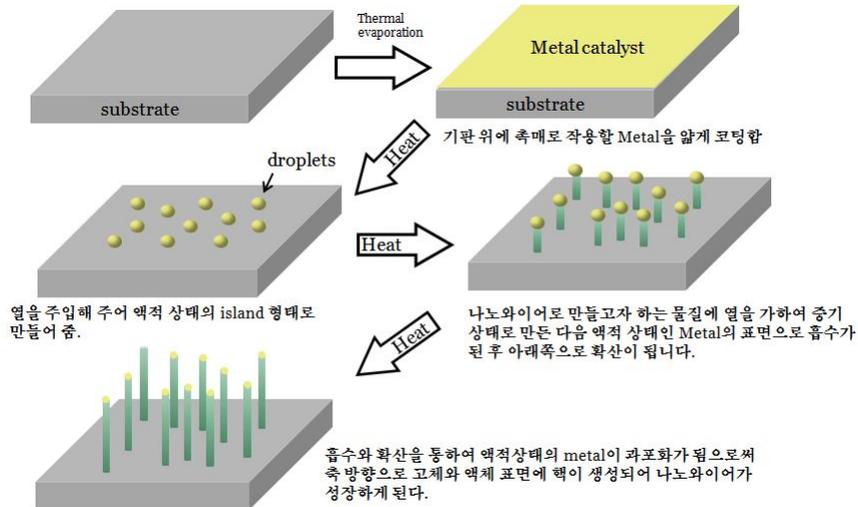


Figure.2 Schematic illustration of metal-alloy catalyzed whisker growth depicting the catalyst droplet formation during the early stages of whisker growth.

2. Vapor-Solid(VS)

나노와이어를 형성하는 많은 방법들 중의 하나인 VS mechanism은 VLS mechanism과는 다른 방법으로써 간단하게 이야기를 하자면 metal catalyst를 사용하지 않는 방법이다. 이 VS의 원리는 증착하고자 하는 물질에 열을 가하여 Vapor 상태를 만들어 기판위에 날려 보내준 후 기판의 표면에서 surface diffusion 및 surface migration을 통하여 물질끼리 합쳐져서 바로 Vapor에서 Solid가 되는 것이다. VS mechanism을 단계별로 나누어 설명을 하자면(Figure.3) 첫 번째 잘 세척된 기판을 준비한다. 두 번째 증착하고자 하는 물질에 열을 가하여 Vapor 상태로 만들어 준다. 세 번째 이 물질들이 정해진 곳 없이 기판 이곳저곳으로 떨어진다. 네 번째 기판에 위치한 물질들이 surface diffusion 및 surface migration을 통하여 이동을 하여 서로 안정한 상태가 되기 위해 뭉친다. 마지막으로 이 뭉쳐져 있는 물질이 과포화와 핵생성을 하게 되어 축방향으로 나노와이어를 성장하게 된다. 즉, Vapor인 물질이 기판 표면에서 서로 안정한 상태가 되기 위하여 모여 Solid가 되는 형태의 성장 mechanism이다. 이 mechanism의 특징은 VLS mechanism과는 다르게 나노와이어 끝에 tip이 존재 하지 않는다는 것이며, 크기나 사이즈를 VLS와 같이 통제를 할 수 없다는 특징이 있다. 이 방법은 VLS 보다 적게 사용이 되고 있다. 이 방법을 통하여 성장을 하게 되면 표면에 위치하고 있는 결함에 의해서 나노와이어의 끝의 모양이 특별하게 만들어 질 수도 있다.[19]

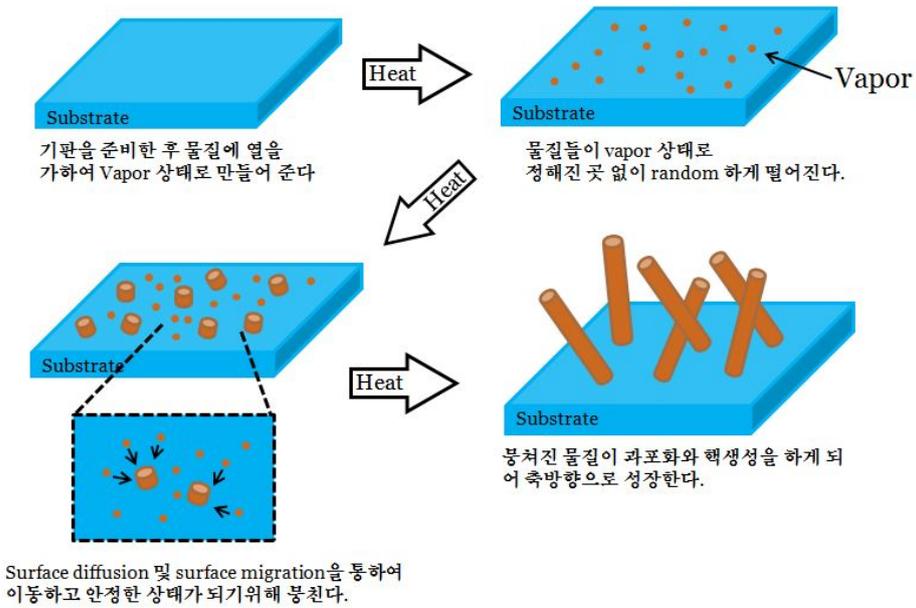
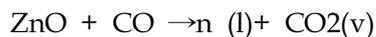
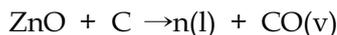


Figure.3 Schematic illustration of VS growth mechanism

C. Thermal Chemical Vapor Deposition(CVD)

위에서 말한 VLS 및 VS growth mechanism을 성장시키기 위해서 본 실험에서는 CVD를 이용하여 실험을 하였다. CVD(Chemical Vapor Deposition)란 말 그대로 화학적 기상증착법을 의미한다.[20] 이 방법은 집착력이 우수하고 복잡한 형태의 기판에 균일하게 증착시킬 수 있으며, 고순도 물질의 증착이 용이하다.[21] 그리고 특정한 형태의 기판에 원하는 부위를 선택하여 국부적인 증착도 가능하다는 점 때문에 현재 반도체 제조법에 있어 가장 유용한 방법 중 하나로 사용되고 있다.[22] 내마모나 내식성 코팅 등의 여러 산업에도 다양하게 되고 있다. CVD의 기본원리는 기판에 증착하고자 하는 물질을 고체상태가 아닌 기체상태인 가스로 주입하고 반응챔버 내의 기판위에서 고온 분해 또는 고온화학반응을 통해 증착시키는 방법이다. 이때 원활한 반응을 위해서 높은 온도가 필요하게 되므로 CVD법은 보통 약 1000℃ 정도의 고온에서 이루어진다.[23] 고체확산, 수소환원, 치환반응 등을 이용하기도 한다. 이러한 화학적 고온분해나 고온반응이 일어나기 위해서 가장 중요한 변수는 기판의 가열온도 인데, 그렇기 때문에 기판과 증착재료에 제약이 따르게 된다는 단점도 있다. 즉, 고온에서 박막을 제조하였는데 기판과 박막의 냉각시 상변화가 발생하여 성질이 변화하기도 하며, 기판과 박막간의 밀착력이 감소할 수도 있으므로 이들 모두를 고려해야 하므로 제어가 쉽지 않다.[24] 보통 많은 사람들이 자주 사용하는 방법은 Carbothermal reduction 반응을 많이 사용한다. Carbothermal reduction이란 그래파이트 같은 파우더를 실제 증착시키고 싶은 소스파우더에 섞어서 사용하는 방법이다. 주된 특징은 소스가 형성하고 있는 Bonding을 깨뜨려서 melting temperature를 낮추는 역할을 한다. 한 가지 예를 들어 설명하면 Figure.4를 잘 살펴보면



이러한 반응식들을 가지고 있다. 하지만 Carbothermal reduction의 단점은 그래파이트 같은 탄소들은 자체로 Vapor가 되버려 형성하려던 샘플 안으로 들어가

버리는 것과 공정에 대한 어려움이 있는 것이다. 카본이 샘플안으로 들어간다는 말은 불순물이 많이 존재하게 되어버린다는 것이기 때문에 구조 및 특성에 영향이 있을 수 있다. 그렇다면 carbon을 쓰지 않고 melting temperature를 낮출 수 있는 방법을 찾아본 결과 본 실험에서는 hydrogen reduction 반응을 선택하여 실험을 하였습니다. Figure.5에서 보시면 Carrier gas로 Ar에 H2를 섞은 혼합가스를 쓰는데 이 H2가 ITO의 bonding을 깨뜨리는 역할을 하게 된다. H2가 O를 얼마를 끌어들이며 탈착반응을 하게 하는지는 모르겠지만 반응하여 $ITO \rightarrow In_{2-x}Sn_xO_{3-2x} + H_2O(v)$ (부산물) 상태로 만들어 주게 된다. 이러한 hydrogen reduction은 melting temperature가 높은 ITO가 700°C에서도 반응을 가능하게 하는 역할을 하기도 한다.

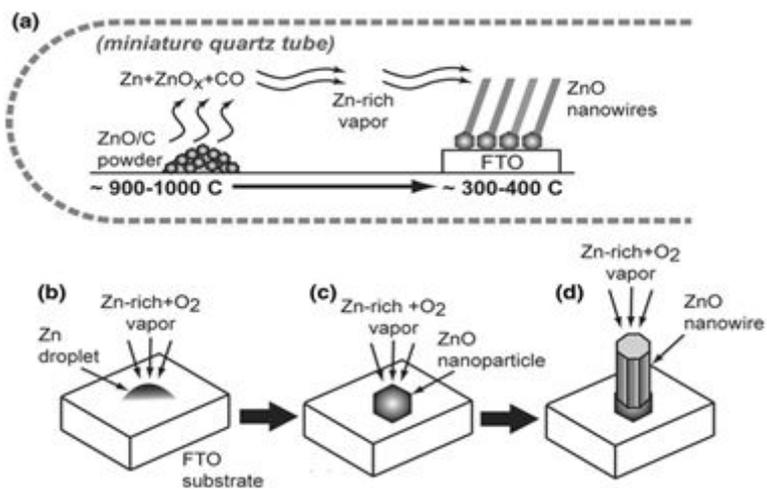


Figure.4 example of Carbothermal reduction in CVD (ZnO) [25]

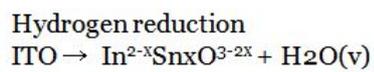
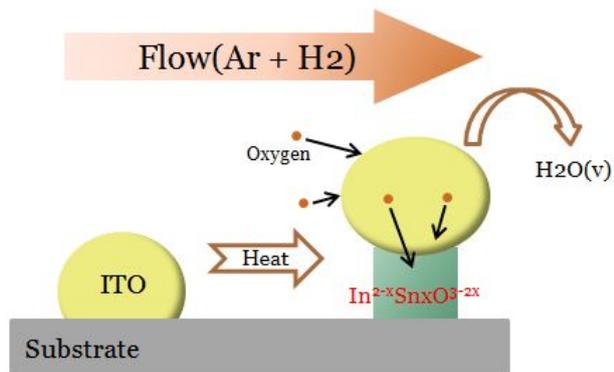


Figure.5 ITO of hydrogen reduction reaction.

Ⅲ. 실험방법

A. ITO 증착

In_2O_3 powder (순도 99.99%)와 SnO_2 powder (순도 99.999%)를 9:1 wt%로 혼합하여 ITO powder를 만들었다. (1g, 0.5g, 0.2g, 0.01g, 0.001g, 0.005g, 0.0001g) 3 zone Thermal CVD를 이용하여서 실험을 진행하였다. Sapphire 기판의 세척은 acetone(CH_3COCH_3), methanol(CH_3OH), deionized(DI) water를 이용, 초음파세척기를 사용하여 각 5min 씩 세척하였다. 그리고 만들어진 ITO powder를 알루미늄 보트 중앙에 담아 놓고 스푼으로 얇게 편 다음에 3 zone Thermal CVD의 가운데에 넣고 진공펌프로 진공상태로 만들어 주어 실험을 용이하게 하였다. 증착온도는 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 에서 증착하였고, Growth-pressure를 10Torr에서 실험을 실시하였고, 반응기체로는 Ar gas 에 H_2 를 섞은 혼합가스를 사용하였다. (H_2 함유량 4%, 0.5%, 0.2%, 0.05%). 본 실험의 변수로는 9:1로 섞은 ITO물질의 질량과 증착온도를 변경하면서 실험을, 그리고 H_2 함유량의 조건을 다르게 하여서 길게 성장하는 ITO 나노와이어의 조건을 찾으려고 노력하였다. 이러한 조건에서 나온 나노와이어들의 결정구조를 알아보기 위해 XRD분석을 하였고, 구조적 형상을 알아보기 위해서 SEM과 TEM을 사용하여 관찰하였다. 그리고 이러한 ITO 나노와이어의 조성을 알아보기 위해서 SEM과 TEM에 있는 EDX로 측정 하였다.



Figure.6 Thermal Chemical Vapor Deposition system used in this study.



Figure.7 Chemical Vapor Deposition system used ITO powder in this alumina boat.

IV. 결과 및 고찰

A. ITO nanowire 700°C

1. 700°C ITO nanowire 특성 분석

1) SEM

본 실험에서는 온도별로 모양과 조성 결정구조가 어떻게 변화 하는지 알아보았고 700°C, 800°C, 900°C 이렇게 단계별로 실험을 진행하였다. 먼저 700°C ITO 나노와이어의 결정구조를 알아보기 위해서 측정한 SEM(Scanning Electron Microscopy) 이미지를 Figure.8에서 나타내었다. 일반적으로 SEM의 관찰은 top-view와 cross-section view가 있다. 본 논문에서는 박막의 두께를 관찰하는 것이 아닌 나노와이어의 형태와 구조를 알아보기 위함이기 때문에 cross-section view는 찍지 않았다. 10 μ m에서 봤을 때에도 확연하게 채널링을 하고 있는 것처럼 보이고 수십 마이크로미터 정도 되는 나노와이어들이 있는 것을 볼 수 있다. Figure.9에서 볼 수 있듯이. 초기에는 적정 크기의 Tip이 생성이 되고 이 Tip은 Sn이나 In일 확률이 높는데, 이것은 Sn이나 In으로 되었을 때 tip으로 작용하는 것이 가장 안정한 상태이기 때문이다. SEM자료를 보았을 때, Figure.9(A)와(B)에서 보듯이 옆으로 짧게 성장하는 나노와이어와 올챙이 모양처럼 성장하는 나노와이어의 모습을 볼 수 있다. 먼저 짧은 나노와이어 모양은 Sn 및 In일 가능성이 높은 tip이 먼저 형성되고 ITO가 계속적으로 공급이 되면 꼬리를 내면서 Horizontal nanowire를 형성하였다. 그러나 ITO의 공급이 점점 줄어들면 Tip에 있는 것들까지 소모하게 되는데 이때 Necking 현상이 일어나는 것이 특징이다. 두 번째로 올챙이 나노와이어 모양을 관찰해 보면 초기에는 엄청 큰 벌크형태의 모양이 먼저 생성이 되고 벌크형태의 모양에 tip으로 작용할 Sn 과 In이 생성이 되고 그 생성된 tip을 기반으로 옆으로 자라는 나노와이어가 생성이 되었다. 그런데 700°C 형태에 짧게 생성된 나노와이어의 조건에서 초기에 생성되는 입자의 크기도 적당하고 공급도 잘되었을 때 길게 생성하고 있는 나노와이어를 관찰 할 수가 있었다. Figure.9(C)에서 보듯이 꼬리를 계속 생성하면서 패터닝을 형성한 모습을 볼 수 있다. 물질의 공급이 끝날 때까지 미리 생성되어 있는 나노와이어

를 만나면 다른 각도로 진행방향을 바꿔서 계속적으로 성장하게 된다. Figure.9(D)에서는 일직선으로 길게 성장하던 나노와이어가 미리 생성된 나노와이어 즉, 장애물을 만나면 방향을 바꾸는데 그 각도가 90° , 180° 로 방향을 바꾸는 것으로 보아 Crystal plane의 영향을 받는 것으로 보인다. Figure.9(E)에서는 진행 방향을 표시해 보았다. 진행방향을 바꾸던 나노와이어가 더 이상 진행방향을 바꿀 수 없는 각도에 도달했을 때에는 수직으로 성장하는 것을 볼 수 있다. 따라서, Figure.9(D)에서 보았던 적절한 공간과 각도만큼이 방향을 바꾸는 것에 필요하다는 것을 알 수 있다. Figure.9(F)에서는 원래 진행하는 나노와이어가 장애물을 만나면 진행방향을 바꿔야 하지만 그렇지 않고 살짝 각도를 꺾어서 위로 넘어가는 나노와이어도 만들어 진다는 것을 알 수 있었다. 이것은 다 surface 에너지 때문에 일어나는 현상이라고 할 수 있다. 짧은 나노와이어가 형성 하는 것이 길게 생성된 나노와이어 보다 Tip 부분이 조금 더 작은 것을 볼 수 있다. 따라서 먼저 생성되는 Tip부분이 매우 작으면 꼬리로 나오는 나노와이어 또한 짧아진다는 것을 알 수 있다. 이것은 ITO 나노와이어를 만드는데 초기 Tip부분의 성장된 크기에 따라 꼬리로 나오는 나노와이어의 길이가 달라진다는 것을 알 수 있다.

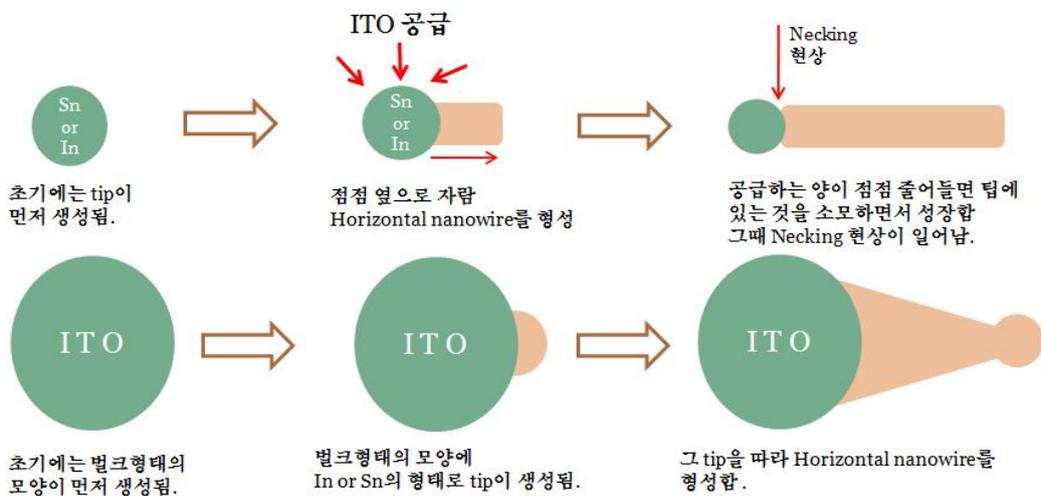


Figure.8 Schematic of 700°C initial growth mechanism.

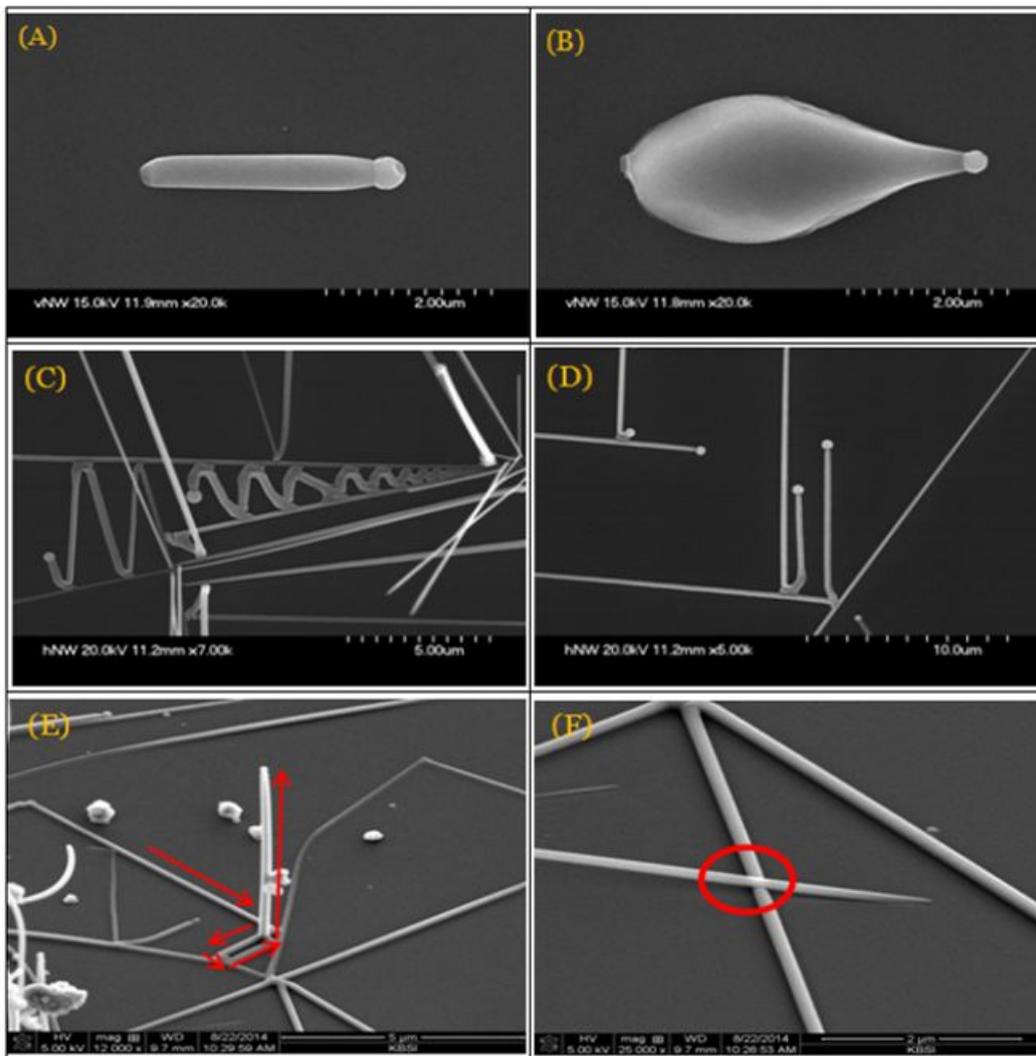


Figure.9 700°C High-magnification SEM image. (A) short horizontal ITO nanowire (B) tadpole shape ITO nanowire (C) patterning of ITO nanowires (D) 90° and 180° reflexed ITO nanowire (E) Vertical ITO nanowire (F) Passed ITO nanowire.

2) EDX

700℃ ITO 나노와이어의 성분을 분석하기 위해서 EDX를 측정 하였다. 이 측정법을 이용하면 Sample을 이루고 있는 성분이 무엇인지를 알 수 있다. Figure.10(A)에서 보듯이 먼저 올챙이 모양의 나노와이어를 전체적으로 EDX를 측정하였는데 Sn의 at%가 많이 낮기는 하지만 그래도 ITO로 잘 구성이 되어 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 O의 함유량이 많은 이유는 기판위에 있는 O가 같이 측정이 되었기 때문이다. 그리고 길게 생성된 나노와이어의 자세한 조성분석을 위해서 tip과 neck 그리고 stem쪽으로 나누어서 point profile을 통한 성분측정을 실시하였다. Figure.10(B)에서 보면 Tip 부분의 point profile 한 데이터인데, Graph peak와 at%(Atomic %)의 차이를 보면 5.22 : 94.78로 현저하게 Tip부분에는 Sn이 많은 것으로 나왔다. 이것을 보았을 때 tip이 Sn많이 이루어져 있다고 말할 수 있다. 그리고 Figure.10(C) 보면 Neck 부분의 point profile 인데, 갑자기 Graph peak와 at%의 차이가 90.93 : 9.07로 뒤바뀐 것을 볼 수 있다. 이것은 ITO가 계속적으로 공급되었을 때 거의 In으로 꼬리를 생성하는 것을 볼 수 있다. Figure.10(D) 보면 Stem 부분의 point profile 한 데이터인데, Neck 부분과 거의 비슷한 Graph peak와 at%의 차이를 볼 수 있었지만, In의 양이 조금 더 늘어난 것을 볼 수 있다. 이로써 길게 생성된 나노와이어는 처음 Tip부분은 Sn의 비중이 높고 그 뒤로 In과 Sn이 동시에 빠져나오면서 나노와이어를 만드는 것을 알 수가 있다. 그리고 성장 메커니즘으로 봤을 때는 초기만 다르고 중기/말기는 거의 같다는 것을 알 수 있다. Figure.11 EDX mapping을 통하여 측정 데이터로써 In과 Sn의 함유량을 정확하게 한눈에 알아볼 수 있고 tip 부분이 온전히 Sn으로 되어있는 걸로 봤을 때 처음에 Tip이 Sn로 시작해서 ITO의 물질 공급을 받으면서 In과 Sn이 빠져나오면서 꼬리를 만들기 시작하면서 나노와이어를 생성한다는 것을 알 수 있다. 그리고 올챙이 모양의 나노와이어 또한 초기에 bulk한 body에서 Tip이 Sn으로 생성되어서 성장된 것을 알 수 있다.

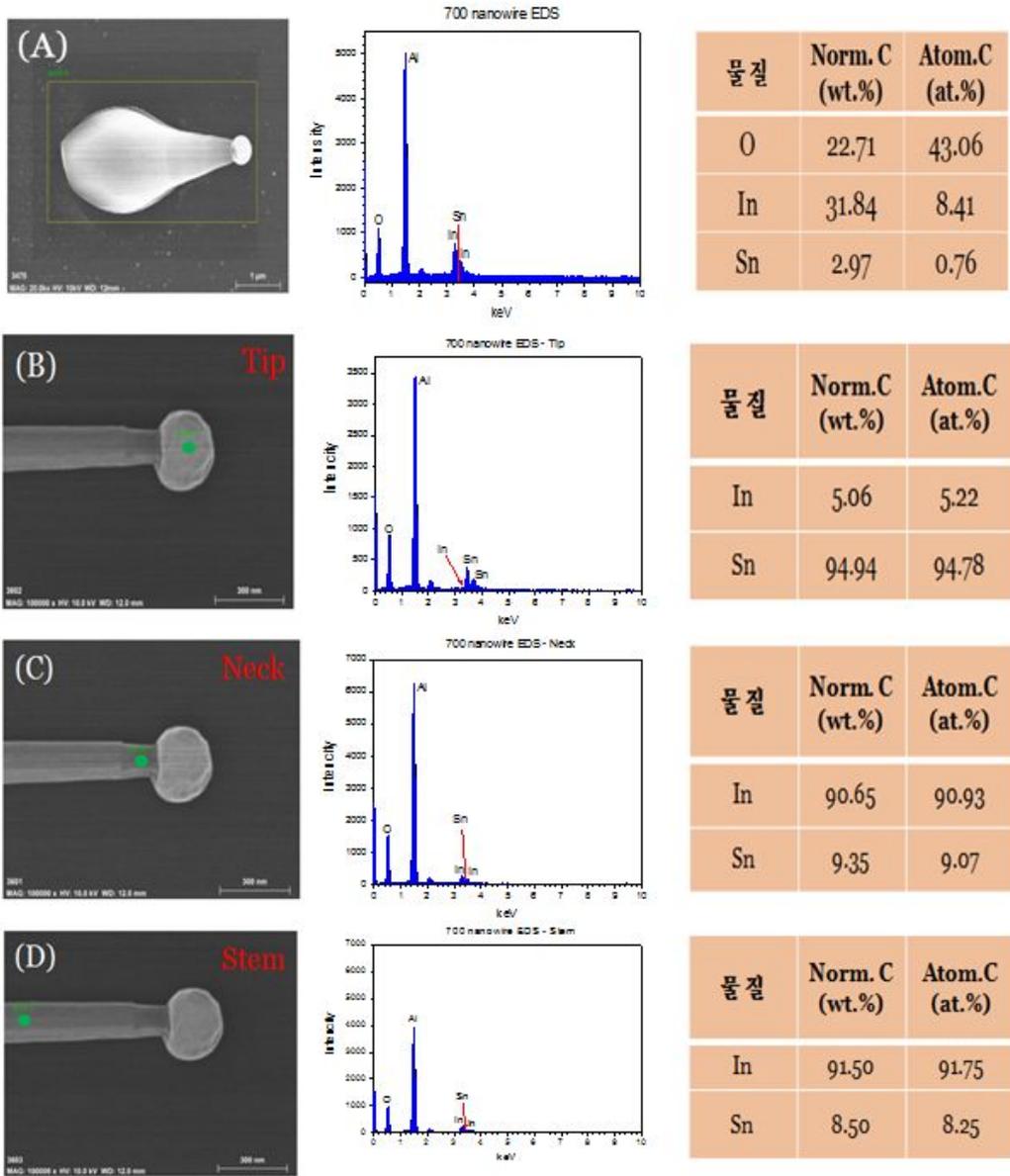


Figure.10 (A) tadpole shape 700°C High-magnification SEM image and EDX profile. (B) tip part point profile (C) neck part point profile (D) stem part point profile

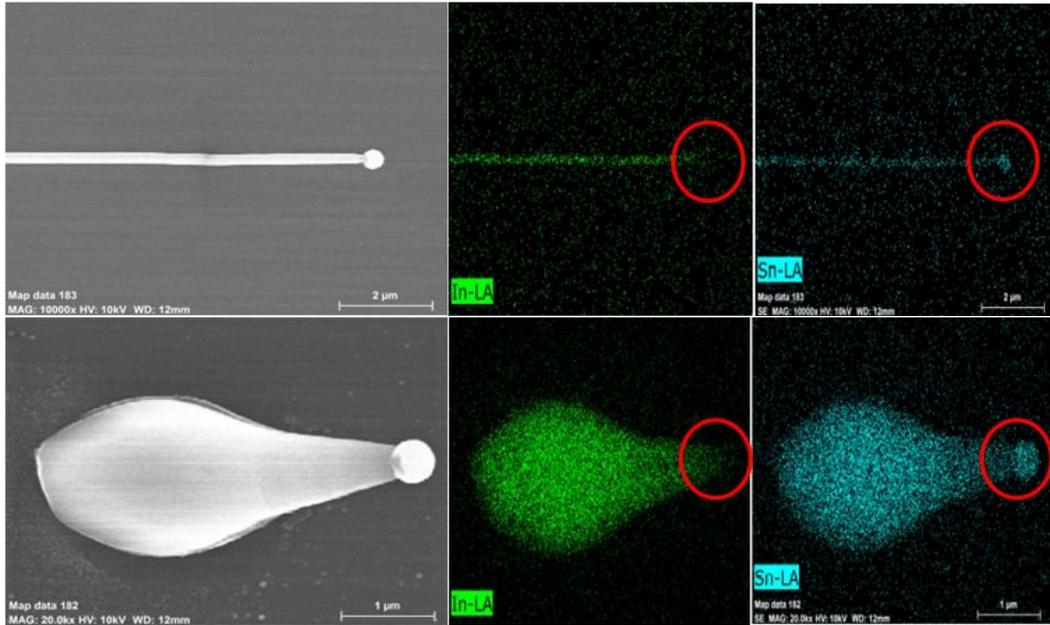


Figure.11 700°C EDX mapping image of In-emission and Sn-emission.

2. 700°C ITO nanowire XRD 분석

XRD는 x-ray diffraction을 통하여 Sample의 결정구조를 측정하는 방법으로 널리 이용이 되고 있으며 이 방법을 통하여 측정을 하게 되면 sample의 성장 면들을 알 수가 있다. 본 실험에서는 sample은 전부다 Sapphire에서 증착을 진행하였으며 Figure.11을 보면 x값으로는 inverse Å을 사용하였다. 이것은 Degree에 1/6정도라고 생각하면 된다. 그리고 In₂O₃(ITO의 피크값과 거의 유사함), In, Sn, cubic and Teragonal JCPDS card와 비교하여서 측정하였다. Figure.11에서 보면 C(222)peak가 있는데 JCPDS card의 번호는 89-4595이다. 이 peak는 cubic구조이고, 격자상수는 $a = 10.1192$, $Z = 16$ 값을 가지고 있다는 것을 알 수가 있었다. 그리고 C(400)peak는 C(222)peak와 똑같은 JCPDS에서 찾았고, In(101)peak는 Tetragonal 구조를 가지고 있고 85-1409번의 JCPDS card 번호에서 찾았다. 그리고 그 번호에서 이 peak의 격자상수가 $a = 3.251$, $c = 4.945$ $C = 1.5211$ $Z = 2$ 라는 것을 알 수가 있었다. 또한 Sn(220)peak는 cubic 구조를 가지고 있고 JCPDS card 89-4789번에서 가장 비슷한 peak를 찾을 수가 있었다. 격자상수는 $a = 6.4892$, $Z = 8$ 이라는 것을 찾을 수 있었다. 이러한 결과는 본 실험에서 강조하고자 하는 나노와이어가 ITO구조를 잘 가지고 있다는 것을 알 수 있었고, In 피크와 Sn 피크가 따로 보이는 이유는 원래 In과 Sn은 물질끼리 안정하기 위해서 뭉치기 때문에 ITO구조 이외에 독립적인 In과 Sn이 뭉쳐서 존재한다. 그리고 FWHM(반치폭)을 측정을 하였는데, FWHM이란 입자가 분포함에 있어서 사이의 거리를 평균적으로 계산한 값이다. 이 거리의 값이 크면 클수록 입자크기가 작다는 것을 의미하는데 700°C에서의 FWHM은 0.0947로 입자크기가 비교적 작은 측에 속하는 FWHM 값을 가지는 것으로 측정이 되었다.

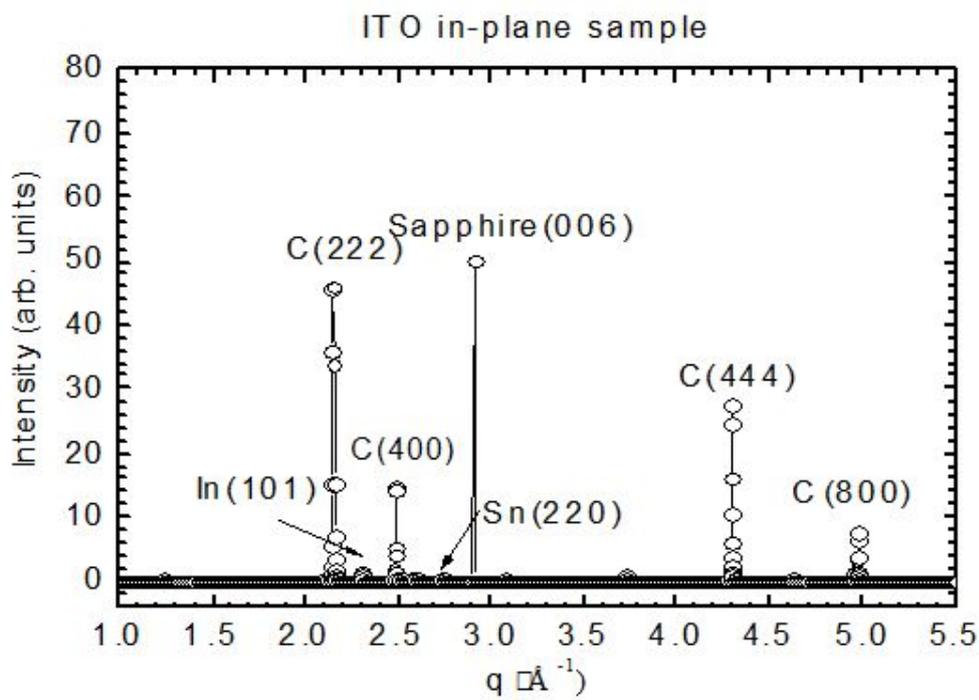


Figure.12 700°C XRD patterns of ITO nanowires.

B. ITO nanowire 800℃

1. 800℃ ITO nanowire 특성 분석(SEM)

1) SEM

800℃도 부터는 700℃도에서 다른 모양이었던 올챙이 모양으로 성장하는 mechanism으로 진행이 되는 것이다. 이것은 온도의 영향이 큰 것으로 보인다. 온도가 올라가면 초기에 입자가 큰 bulk형태의 입자가 생성이 된다. Figure.13에서 보면 이러한 bulk형태의 모양에서 random하게 나노와이어가 자라는데 이 bulk된 초기 입자들이 개체수가 높아서 만약 Tip이 서로 반대방향으로 진행하게 되면 서로 만나 뭉쳐서 위로 솟아오르게 되어 Twin boundary가 형성이 된다. Figure.14(A) 여기에 있는 사진을 보면 Tip 부분에 Tip이 존재하고 있지 않다. 이것은 팁이 원래 존재하고 있었으나 떨어진 것이다. ITO의 공급하는 양이 줄어들면 팁을 소모시키게 되는데 그렇게 되면 팁이 점점 작아지면서 사라지게 돼서 Tip이 계속 얇아진다. body가 너무 커서 공급하는 양이 많아도 점점 사라지는 Tip을 감당하기 어려워진다. 그래서 Figure.14(B)에서 보면 Tip이 떨어져 나가는 것을 볼 수 있다. 그런데 Figure.14(C)에서 볼 수 있듯이 body가 너무 커지면 그곳에서도 Tip이 뭉쳐지게 되면 거기에서도 옆으로 자라는 나노와이어가 생성이 된다. 이렇게 생성된 나노와이어는 두 개의 bulk 형식의 나노와이어가 인접한곳, 만나는 곳에서 생성이 되어서 이렇게 따로 생성된 나노와이어에서도 Twin boundary가 만들어 진다. 즉, Tip은 하나이지만 Stem이 두 개인 나노와이어가 생성이 된다. 따라서 온도가 올라가면 올라갈수록 700℃에서 만들어 졌던 날렵하고 긴 나노와이어를 생성하는 것이 아닌 bulk한 구조가 만들어지게 된다. 만약에 초기의 큰 입자들이 개체수가 적었다면 bulk 하지만 옆으로 계속 자라난 모양이 있었을 것이다.

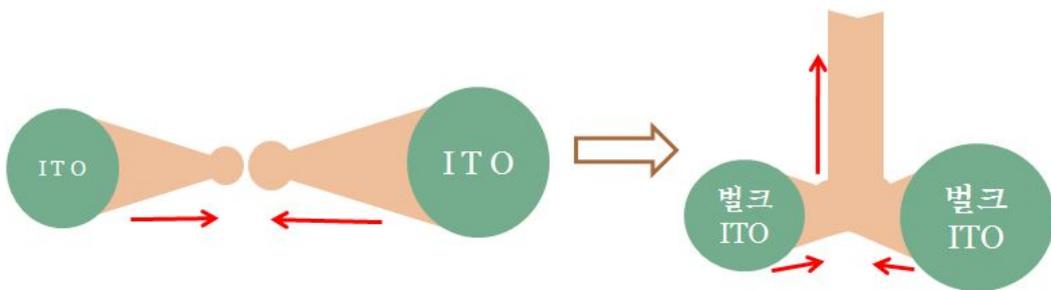


Figure.13 Schematic of 800°C growth mechanism.

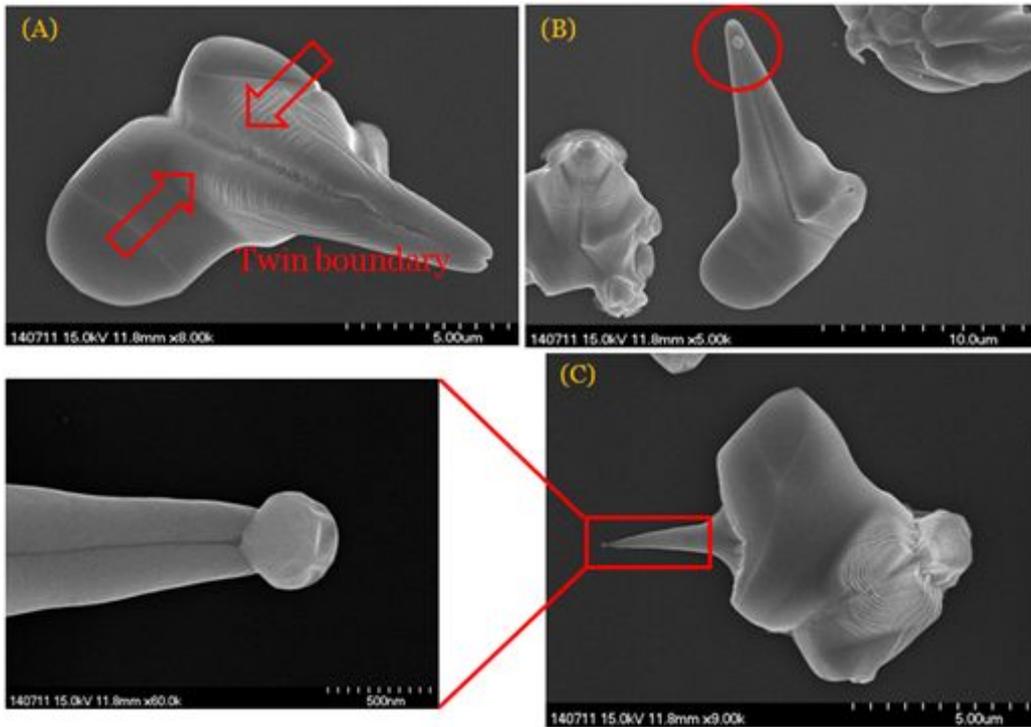


Figure.14 800°C High-magnification SEM image. (A) Twin boundary produced by bulk nanowire (B) Dropping Sn or In tip (C) twin stem ITO nanowire.

2) EDX

800℃ ITO 나노와이어의 성분을 분석하기 위해서 EDX를 측정 하였다. Figure.14(C)에서 볼 수 있는 Twin boundary 나노와이어를 따로 떼어 내어서 EDX를 측정 하였다. Figure.15(A)는 tip쪽으로 EDX point profile을 측정 한 것인데, Graph peak와 at%, wt%의 차이를 보면 In = 15.24wt% / Sn = 57.82wt%, In = 5.76at% / Sn = 21.15at%로 현저하게 Tip부분에는 Sn이 많은 것으로 나왔다. tip 부분은 700℃와 마찬가지로 tip에 Sn의 함유량이 현저히 많다는 것을 알게 되었다. 그리고 Figure.15(B)는 stem 쪽에 EDX point profile을 측정 한 것인데, tip 부분과는 반대로 In = 60.30wt% / Sn = 11.34wt%, In = 21.94at% / Sn = 3.99at%로 In의 양이 현저히 많다는 것을 알 수 있었습니다. 이것은 700℃와 비슷한 조성 분포를 가지고 있으며, 800℃도 처음에 형성하는 mechanism만 다를 뿐 나노와이어를 형성하는 성장 mechanism은 처음에 tip으로 Sn이 작용하고 In이 더 많이 빠져나오면서 stem을 형성하는 것은 700℃와 비슷하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 Figure.16은 800℃의 EDX를 mapping한 데이터인데, 이 데이터를 통하여 측정 데이터로써 In과 Sn의 함유량의 비교를 정확하게 할 수 있었다. 동그라미를 그려진 부분을 보면 잘 알 수 있듯이 tip부분에는 Sn만 있고 In은 별로 없는 것으로 보아 초기에 tip이 Sn으로 작용했다는 것을 알 수 있고, stem부분의 In의 함유량이 많은 것으로 보아 ITO의 공급이 이루어지면 잘 빠져 나와서 줄기를 형성하는 나노와이어를 만드는 것으로 보인다.

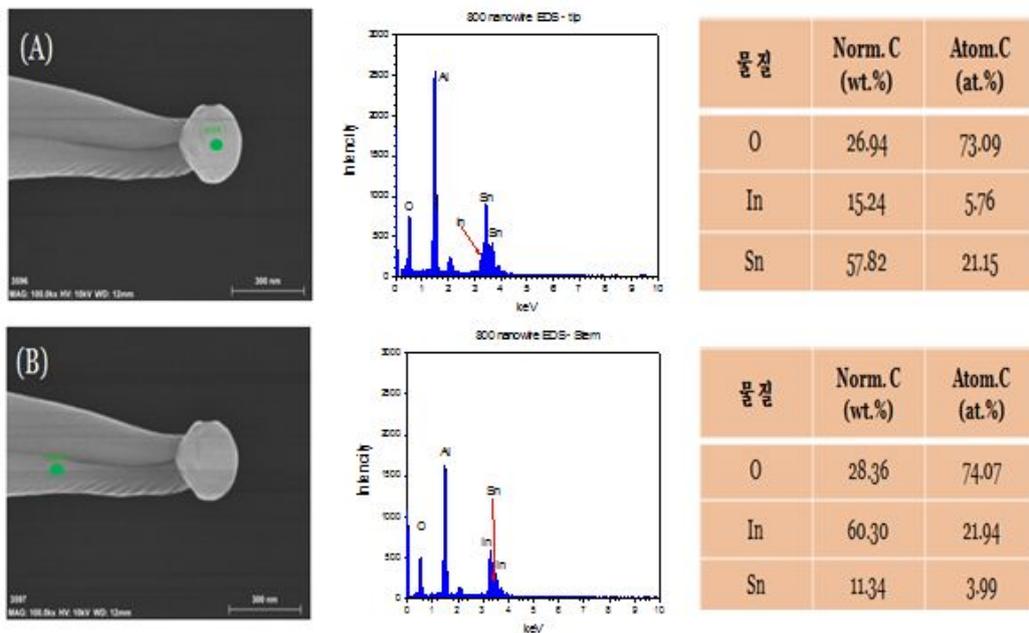


Figure.15 800°C High-magnification SEM image and EDX profile. (A) tip part (B) stem part.

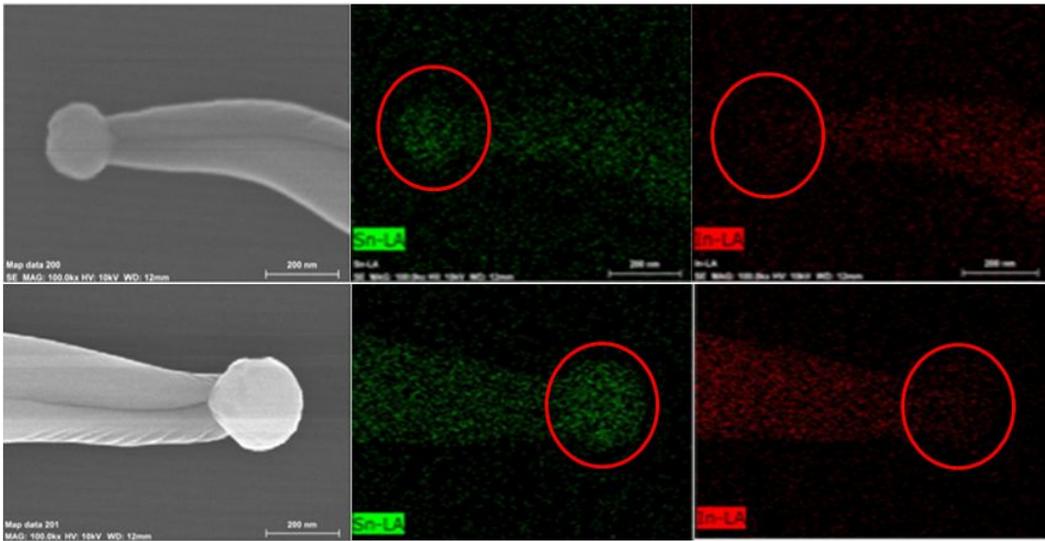


Figure.16 800°C EDX mapping image of In-emission and Sn-emission.

2. 800°C ITO nanowire XRD 특성 분석

Figure.17의 XRD profile은 700°C와 거의 비슷한 peak 값을 가진다. 하지만 y 축으로 사용한 intensity가 700°C의 peak보다 In(101)과 Sn(220)의 부분에서 약간 작아진 점과 중간에 R(006)peak 즉, Rhombohedral 구조를 가지고 있는 In₂O₃가 있는 것이 특징이다. 이 peak는 JCPDS card 73-1809번에서 비교 하였고, 격자상수는 $a = 5.49$, $c = 14.52$, $C = 2.6448$, $Z = 6$ 값을 가지고 있다는 것을 알았다. 800°C에서의 FWHM은 0.0889인데 이것은 700°C의 FWHM 보다 0.0058로 수치가 더 커졌으므로 700°C 보다 800°C의 입자의 크기가 크다는 사실을 알 수 있다. 이것은 온도가 증가하면 증가할수록 초기에 생성하는 입자의 크기가 크다는 사실을 뒷받침 해줄 증거 이다. 또한 온도가 증가하면 증가할수록 나노와이어의 생성을 더디게 한다는 것 또한 유추 할 수 있다.

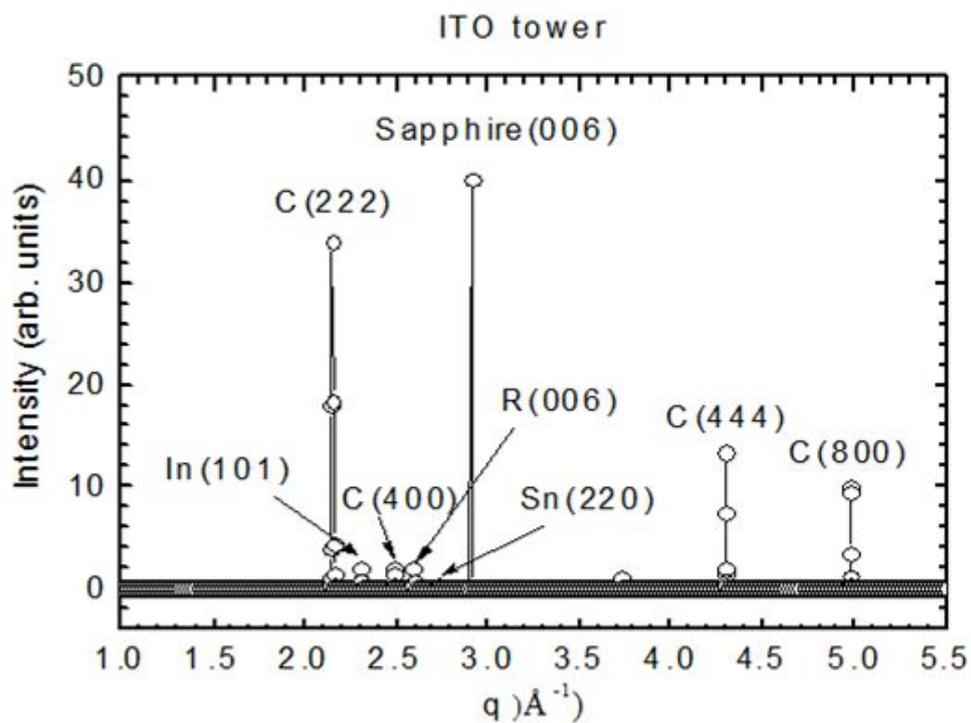


Figure.17 800°C XRD patterns of ITO nanowires.

C. ITO nanowire 900°C

1. 900°C ITO nanowire 특성 분석

1) SEM

900°C 부터는 금속성인 Tin이 vapor 상태로 존재 할 수 있는 가능성이 매우 줄어들다. 그 이유는 온도가 높아지면 Sn이나 In이 끊어서 증발하는 온도까지 올라가 버려서 Figure.18에서 보듯이 In₂O₃ 크리스탈로 주로 만들어지고 거기에 cooling 하는 동안 Sn과 In이 서로 뭉쳐서 따로 떨어져 있는 형태가 보인다. 이것은 앞서 말했던 hydrogen reduction 반응 때문에 이런 현상이 이어난다. hydrogen reduction 반응은 O에 있는 Bonding을 깨뜨리면서 melting temperature를 많이 낮추는 역할을 하기 때문에 900°C,1000°C 이상의 온도로 증착을 하려고 하면 다 증발해서 flow를 타고 밖으로 나가 버린다. 따라서 In이나 Sn이 뭉쳐서 액상을 형성해야 하지만 기화되는 속도가 너무 빨라서 액상상태를 유지 할 수 없게 된다. 그렇게 되면 tip을 형성할 수 없기 때문에 나노와이어가 만들어 지지 않고 마이크로 크기인 크리스탈 형태의 모양이 나타나게 되는 것이다. 그리고 또한 ITO에서 hydrogen을 집어넣으면 melting temperature만 낮추는 것이 아니라 vapor 상태로 변화하게 하려는 것도 높여 주어서 원래 In과 Sn의 melting temperature는 300°C인데 hydrogen도 넣고 온도까지 너무 높아져 버려서 남아 있지 않고 다 흘러 나가 버리는 것이다.

2) EDX

Figure.19에서 보듯이 900°C는 나노와이어를 형성하지 못하고 마이크로 크기의 크리스탈 형태로 되어있는 것을 보게 된다. 이것은 Sn과 In이 시드 역할을 해주지 못하고 액상을 만들어 주지 못하여 증착할 수 있는 tip을 만들어 주지 않아서 나노와이어로 성장을 못했다. 그리고 함유량을 보면 In = 60.20wt% / Sn = 10.58wt%, In = 21.49at% / Sn = 3.65at%로 최소한의 In과 Sn이 있다는 것을 알 수 있다. 또한 cooling 할 때 안정되기 위해서 응축이 되고 그때에 남아있는 것들이 크리스탈 내로 들어가면서 In과 Sn이 측정이 되는 것이다.

2. 900°C ITO nanowire XRD 특성 분석

Figure.20의 XRD profile data를 살펴보면 C(222) peak 이외에 Sn(101) peak가 있는 점이 특징인데, 700°C 와 800°C에 있었던 그 많은 peak들은 보이지 않고 단순하게 보지 못했던 피크가 나온 이유는 900°C 이전에 말 했듯이 melting temperature를 넘어가 버려서 핵생성을 하지 못하고 전부 날아가 버려서 cooling 될 때 자기들 끼리 뭉치기를 원하는 Sn이 있다는 것을 볼 수 있다. 그리고 Sn이 유독 튀는 peak를 가지는 다른 이유는 ITO로 존재하는 것 이외에 Sn 덩어리가 존재하기 때문이다. 여기에 나온 Sn(101) peak는 JCPDS card 04-0673번과 비교를 하였고, Tetragonal 구조를 가지고 있다. 또한 격자상수는 $a = 5.831$, $c = 3.182$, $C = 0.5457$, $Z = 4$ 값을 가진다는 것을 알 수 있었다. 900°C 에서의 FWHM은 0.0526인데, 700°C와 800를 비교 했을 때 보다 더 큰 입자크기를 가지고 있다는 것을 알 수 있었다. 이로써 온도가 변함에 따라 입자크기가 달라진다는 것이 증명이 되었다.

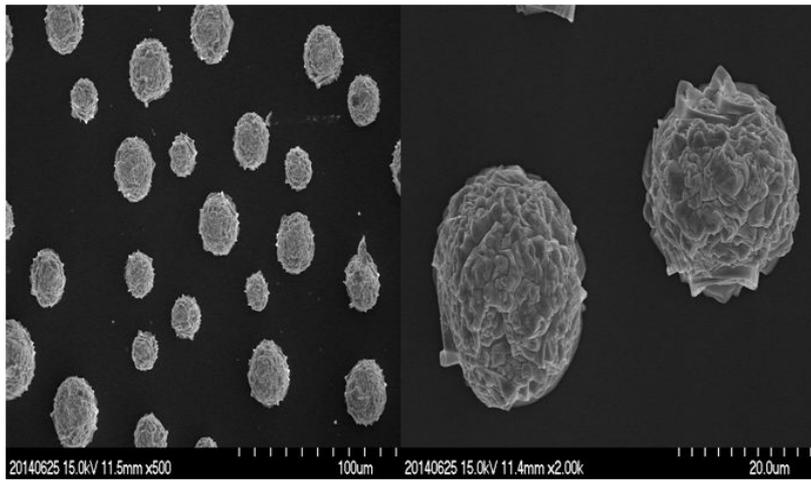


Figure.18 900 °C High-magnification SEM image.

물질	Norm. C (wt.%)	Atom. C (at.%)
O	29.22	74.85
In	60.20	21.49
Sn	10.58	3.65

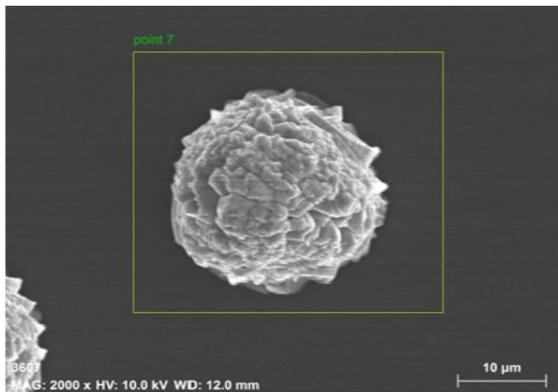
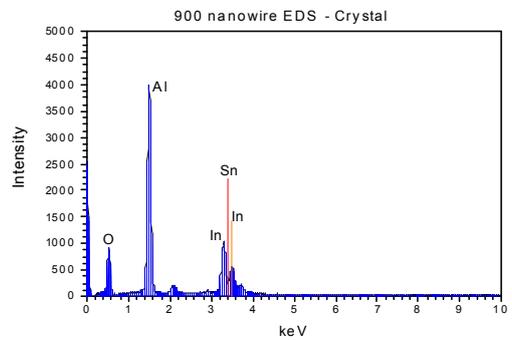


Figure.19 900°C High-magnification SEM image and EDX profile.

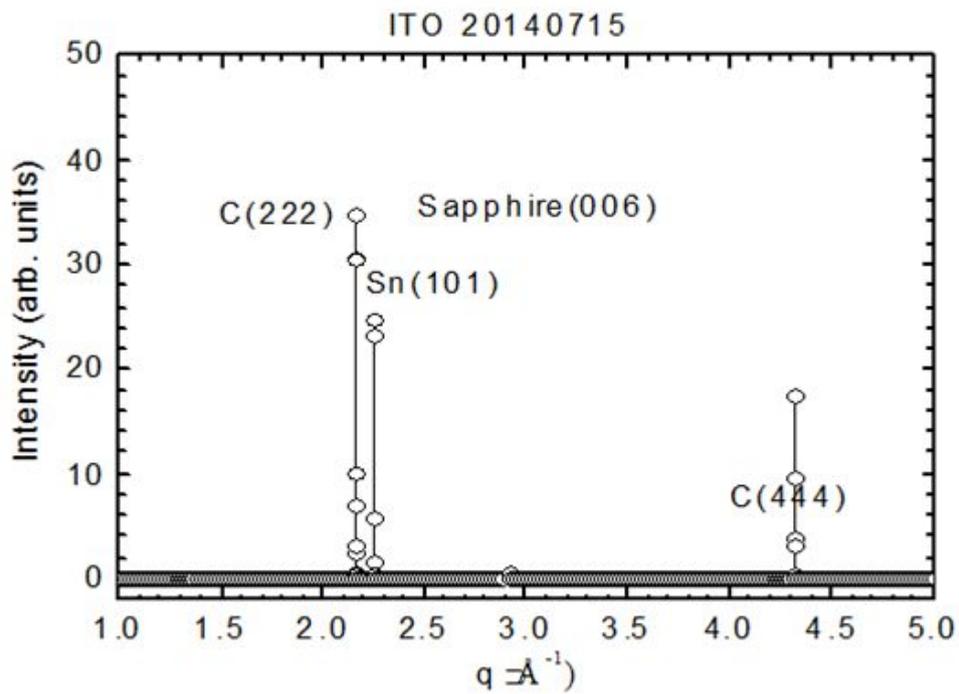


Figure.20 900°C XRD patterns of ITO nanowires.

V. 결론

Sapphire 기판위에 Thermal CVD 방법에 의해 VLS growth mode 및 VS growth mode에 hydrogen reduction을 이용하여 온도변화를 주어 ITO 나노와이어를 제조하고 그 온도에 따른 각각의 특성들을 살펴보았다. SEM image를 통해서 ITO 나노와이어의 모양과 초기에 핵생성 할 때의 성장 mechanism이 달라져서 짧게 생성되는 나노와이어 올챙이 모양의 나노와이어 그리고 길게 성장 하는 나노와이어가 만들어 질 수 있다는 것을 알았고 초기에 Sn이 tip으로 작용해서 반응을 하다가 ITO의 공급이 계속 이루어지면 많은 In과 소량의 Sn이 꼬리부분으로 점점 성장해서 긴 나노와이어를 만드는 것을 알 수 있었다. 그리고 EDX를 통해서 정확한 profile을 실시하여 수치로 나타내었고 tip부분에는 Sn 함유량이 In보다 더 많고 neck부분에서 stem부분으로 점점 이동하면서 In의 함유량이 점점 늘어난다는 것을 알 수 있었다. 또한 EDX mapping을 통해서 구체적인 조성 분포를 통하여 In과 Sn의 분포정도를 정확하게 한눈으로 알 수 있었다. 그리고 XRD를 통해서 In과 Sn각각의 구조를 알 수 있었다. 그리고 Figure.22의 TEM을 통해서 Horizontal nanowire가 ITO로 잘 구성하고 있다는 것을 알았다. 이러한 실험 방법 및 측정을 통해서 온도가 변화함에 따라 초기에 생성되는 입자의 크기가 달라지고 그 입자의 크기에 따라 생성되는 나노와이어의 길이 및 모양이 달라지는 것을 알 수 있었다. 또한 그에 따른 성장 mechanism도 달라지는 것을 알 수가 있었다. 그리고 Figure.22은 초기에 surface 에너지의 평형상태를 새로 만들어지는 surface 에너지 평형상태가 어느 쪽이 더 안정한지에 따라서 수직으로 성장하느냐 수평으로 성장하느냐가 결정된다. (A)는 A'에 대한 성장을 하기 위해서는 LS와 GS를 감소를 시켜야 한다. 왜냐하면 표면에너지가 증가하면 불안정 하기 때문에 그쪽으로 안정하게 하기위해서 움직이기 때문에 이것이 Vertical하게 성장하는 초기 생성 방법이고, (B)는 C'를 성장시키기 위한 방법은 표면에너지 GS를 증가 시켜서 Horizontal 한 나노와이어를 만드는 것이 안정한 반응이 계속 하는 것이다. 따라서 이러한 실험적인 그리고 측정을 통해서 채널링이 가능하고 표면적도 좋은 옆으로 가는 나노와이어를 만드는 것은 앞으로의 향후 ITO

의 연구에 발전을 가져다주고 더불어 나노와이어의 센서 및 전기전도성 물질에 응용이 가능 할 것으로 보인다.

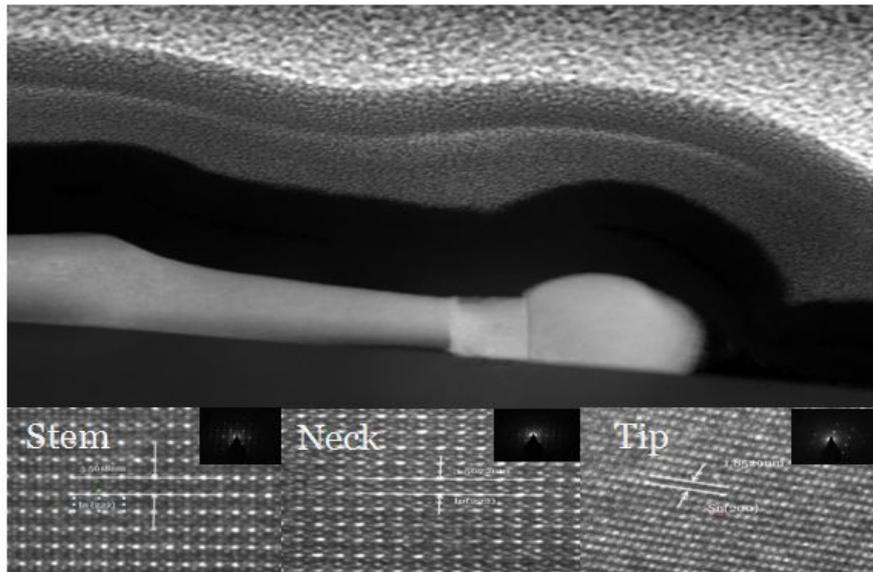


Figure.21 TEM data of Horizontal nanowire

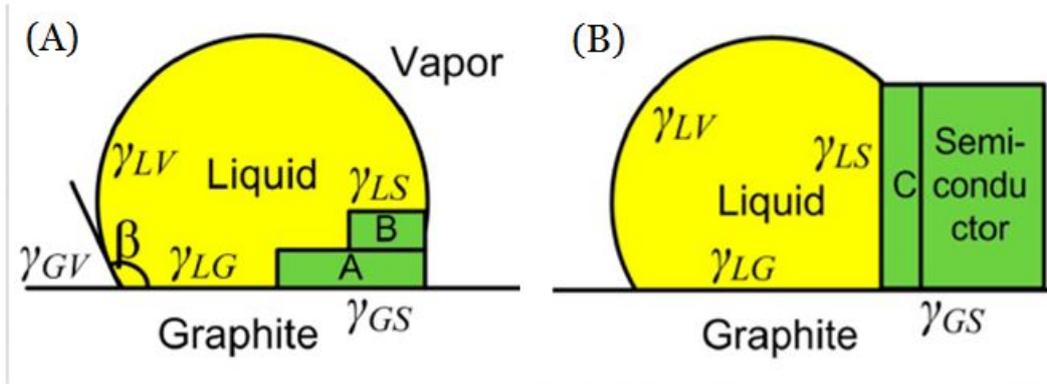


Figure.22 Sketch of metal seed particle (yellow) on graphite substrate[26]

【참고문헌】

- [1] J. K. Wassei and R. B. Kaner, Graphene a promising transparent conductor, *Materialstoday*, 13, 52-59 (2010).
- [2] K. Nakashima and Y. Kumahara, Effect of tin oxide dispersion on nodule formation in ITO Sputtering, *Vacuum*, 66, 221-226 (2002).
- [3] S. Wagner, W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 4, 89 (1964); in *Whisker Technology*. ed. by A.P. Levitt (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1970)
- [4] H.-J. Choi, J.-G. Lee, *J. Mat. Sci.* 30, 1982 (1995)
- [5] Y. Wu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 3165 (2001)
- [6] F.M. Ross, J. Tersoff, M.C. Reuter, *Phys. Rev. Lett.* 95, 146104 (2005)
- [7] V. Schmidt, J.V. Wittemann, S. Senz, U. Gosele, *Adv. Mat.* 21, 2681 (2009)
- [8] E.A. Sutter, P.W. Sutter, *ACS Nano* 4, 4943 (2010)
- [9] E.J. Schwalbach, P.W. Voorhees, *Nano Lett.* 8, 3739 (2008)
- [10] Wagner, R. S.; Ellis, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.* 1964, 4, 89–90.
- [11] Lieber, C. M.; Wang, Z. L. Functional nanowires. *MRS Bull* 2007, 32, 99–108.
- [12] Xia, Y. N.; Yang, P. D.; Sun, Y. G.; Wu, Y. Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y. D.; Kim, F.; Yan, Y. Q. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications. *Adv. Mater.* 2003, 15, 353–389.
- [13] Dick, K. A.; Deppert, K.; Larsson, M. W.; Martensson, T.; Seifert, W.; Wallenberg, L. R.; Samuelson, L. Synthesis of branched 'nanotrees' by controlled seeding of multiple branching events. *Nat. Mater.* 2004, 3, 380–384.
- [14] Lao, J. Y.; Wen, J. G.; Ren, Z. F. Hierarchical ZnO Nanostructures. *Nano Lett.* 2002, 2, 1287–1291.
- [15] J. Stangl, V. Holy, and G. Bauer, *Rev. Mod. Phys.* 76, 725 (2004).
- [16] G. H. Lu and F. Liu, *Phys. Rev. Lett.* 94, 176103 (2005).

- [17] L. G. Wang, P. Kratzer, M. Scheffler, and N. Moll, *Phys. Rev. Lett.* 82, 4042 (1999).
- [18] Lieber, C. M.; Morales, A. M. *Science* 1998, 279, 208.
- [19] Wu, Y.; Xiang, J.; Yang, C.; Lu, W.; Lieber, C. M. *Nature* 2004, 430, 61.
- [20] Wang, Z. L.; Gao, R. P.; Gole, J. L.; Stout, J. D. *Adv. Mater.* 2000, 12, 1938.
- [21] He, J. H.; Wu, T. H.; Hsin, C. L.; Chen, L. J.; Wang, Z. L. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005, 8, G254-G257.
- [22] Wu, Y.; Cui, Y.; Huynh, L.; Barrelet, C. J.; Bell, D. C.; Lieber, C. M. *Nano Lett.* 2004, 4, 433.
- [23] He, J. H.; Wu, T. H.; Hsin, C. L.; Li, K. M.; Chen, L. J.; Chueh, Y. L.; Chou, L. J.; Wang, Z. L. *Small* 2006, 2, 116.
- [24] Li, Y.; Xiang, J.; Qian, F.; Gradecak, S.; Wu, Y.; Yan, H.; Blom, D. A.; Lieber, C. M. *Nano Lett.* 2006, 6, 1468.
- [25] Huang, M. H.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P. D. *Science* 2001, 292, 1897.
- [26] Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L. *Science* 2001, 291, 1947.
- [27] Jung, J.-Y.; Guo, Z.; Jee, S.-W.; Um, H.-D.; Park, K.-T.; Moon, S. H.; Yang, J. M.; Lee, J.-H. *Nanotechnology* 2010, 21, 445303.
- [28] Stelzner, T.; Pietsch, M.; Andra, G.; Falk, F.; Ose, E.; Christiansen, S. *Nanotechnology* 2008, 19, 295203.
- [29] Alguno, A.; Usami, N.; Ujihara, T.; Fujiwara, K.; Sazaki, G.; Nakajima, K.; Shiraki, Y. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83 (6), 1258 - 1260.
- [30] Lewis, N. S. *Science* 2007, 315, 798 - 801.
- [31] Wu, Y. Y.; Yang, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 3165 - 3166.
- [32] Ge, S. P.; Jiang, K. L.; Lu, X. X.; Chen, Y. F.; Wang, R. M.; Fan, S. S. *Adv. Mater.* 2005, 17, 56 - 61.
- [33] Dailey, E.; Drucker, J. J. *Appl. Phys.* 2009, 105, 064317-1 - 064317-5.
- [34] Yan, H. F.; Xing, Y. J.; Hang, Q. L.; Yu, D. P.; Wang, Y. P.; Xu, J.; Xi, Z. H.; Feng, S. Q. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 323, 224 - 228.
- [35] Zhang, R. Q.; Lifshitz, Y.; Lee, S. T. *Adv. Mater.* 2003, 15, 635 - 640.

- [36] Berbezier, I.; Ayoub, J. P.; Favre, L.; Ronda, A.; Morresi, L.; Pinto, N. Surf. Sci. 2011, 605, 7 - -11.
- [37] Wang, Y.; Schmidt, V.; Senz, S.; Gösele, U. Nat. Nanotechnol. 2006, 1, 186 - -189.
- [38] Chen, S. Y.; Chen, L. J. Thin Solid Films 2006, 508, 222 - -225.
- [39] Chen, C.-Y.; Wu, C.-S.; Chou, C.-J.; Yen, T.-J. Adv. Mater. 2008, 20, 3811 - -3815.
- [40] Peng, K. Q.; Hu, J. J.; Yan, Y. J.; Wu, Y.; Fang, H.; Xu, Y.; Lee, S. T.; Zhu, J. Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 387 - -394.