



2014년 12월

석사학위 논문

X-ray induced synthesis of Au nano-particles on ZnO nano-wires

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

이 무 성



2014년 12월 석사학위 논문

ZnO 나노와이어에 금 나노입자 X-ray 유도합성

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

이 무 성

Collection @ chosun



ZnO 나노와이어에 금 나노입자 X-ray 유도합성

X-ray induced synthesis of Au nano-particles on ZnO nano-wires

2015년 2월 25일

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

이 무 성





ZnO 나노와이어에 금 나노입자 X-ray 유도합성

지도교수 강 현 철

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2014년 10월

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

이 무 성





이무성의 석사학위논문을 인준함

- 위 원 조선대학교 교 수 이종국인
- 위 원 조선대학교 부교수 강 현 철 인

2014년 11월

조선대학교 대학원





목 차

List of Table $\hfill \square$
List of Figure
ABSTRACT
제 1 장 서 론1
제 2 장 이론적 배경
제 1 절 ZnO 나노와이어
제 2 절 수열합성법6
제 3 절 방사선 분해법을 이용한 금 나노입자 합성7
제 4 절 표면 플라즈몬 효과
제 3 장 실험 방법11 제 1 절 수열합성법을 이용한 ZnO 나노와이어 성장11 제 2 절 금 나노입자-ZnO 나노와이어 이종구조 합성12
제 4 장 결과 및 고찰14
제 1 절 금 나노입자-ZnO 나노와이어 구조적 분석14
제 2 절 TEM 및 EDX 분석
제 3 절 광학적 특성분석
제 5 장 결론
참고 문헌





List of tables

Table.	1.	Table.	1	G value(N	Numer per	100eV)			•••••	9
Table.	2.	Table.	2	synthesis	condition	of X-ray	induced	experiment		.3





List of Figures

Fig. 1. Schematic of hexagonal wurtzite, zinc blende structure of ZnO4
Fig. 2. Energy levels as defect in ZnO4
Fig. 3. Physical and chemical reaction of radiation chemistry9
Fig. 4. Schematic of white X-ray induced synthesis Au nano-particle on ZnO
nano-wire 13
Fig. 5. FE-SEM image of Au nano-particles (Top view)15
Fig. 6. Size and number of Au nano-particles
Fig. 7. FE-SEM image of Au-ZnO nano-wires as molefraction dependence
(Cross-section view)16
Fig. 8. FE-SEM image of Au-ZnO nano-wires as standing expose time
dependence (Cross-section view)
Fig. 9. FE-SEM image of Au-ZnO nano-wires as scanning expose cycle_ $2\!/\!4\!/\!6$
(Cross-section view)
Fig. 10. FE-SEM image of Au-ZnO nano-wires as scanning expose
cycle_8/16/20 (Cross-section view)19
Fig. 11. XRD patterns of Au-ZnO nano-wires (Gold_0.2mmol-30min)21
Fig. 12. STEM image and size distribution of Au-ZnO nano-wires
Fig. 13. TEM image of Au-ZnO nano-wires (G.A_0.2-Scan 16)24
Fig. 14. EDX mapping image of Au-ZnO nano-wires (G.A_0.2-Scan 16)25
Fig. 15. EDX mapping profile of Au-ZnO nano-wires (G.A_0.2-Scan 16)25
Fig. 16. PL specta of Au-ZnO nano-wrie
Fig. 17. Micro-Raman spectrum of Au-ZnO nano-wires





ABSTRACT

ZnO 나노 와이어에 금 나노입자 X-ray 유도합성

이 무 성

지도교수 : 강 현 철

조선대학교 재료공학과

ZnO는 3.37eV의 직접천이형 밴드 갭을 가지는 Ⅱ-VI족 화합물 반도체물질로서 우수한 전기적, 광학적 특성에 의해 활발히 연구가 진행되고 있다. ZnO는 VLS 성 장으로 1-D 구조를 갖는 나노와이어의 대표적 물질로서 발광다이오드, 자외선 레 이저, 태양전지 및 가스센서 등에 응용 되고 있다. 특히, ZnO 나노 와이어의 우수 한 광학적 특성에 주목하여 많은 연구자들이 다이오드의 발광 특성향상을 중점적 으로 연구하였다. 대표적인 특성향상 연구 중에 금속 나노입자를 통한 표면 플라즈 몬 효과가 특히 탁월하였으며, 많은 연구가 진행 중에 있다. 금속 나노입자는 뛰어 난 촉매 특성 및 표면 플라즈몬 효과로 많은 주목을 받아왔다. 지난 10년 동안 잘 분산된 금속 나노 입자의 합성과 나노 입자의 독특한 물리적 특성을 이해하기 위 한 연구가 수행 되고 있다. 금속 나노 입자의 표면 플라즈몬 효과는 주로 나노입자 의 크기, 모양 및 조성에 의해 향상 되었다는 보고가 있다.

본 연구에서는 수열합성법에 의해 성장시킨 ZnO 나노와이어에 HAuCl4 수용액을 포항 가속기 White X-ray를 조사하여 금 나노입자를 나노와이어에 유도합성 했다. FE-SEM, TEM 으로 ZnO 나노와이어에 금 나노입자가 주입 됐음을 확인하였고, X-ray diffraction(XRD)를 이용한 결과 ZnO 나노와이어는 (0002) 우선 성장, Au(111) peak 확인 결과 ZnO 나노와이어 표면에 금 나노 입자를 확인 할 수 있었 다. 금 나노 입자는 HAuCl4 수용액의 농도, Agent 용액 첨가 수용액, X-ray 노출 시간을 조절함에 따라 금 나노입자의 직경과 길이, 밀도 등을 조절 가능했고, 광학 적 특성 분석을 위해서 photoluminescence (PL) 을 측정한 결과 380nm에서 N.B.E(near band edge) peak를 측정 하였다. Raman spectroscopy를 통한 광특성 분석 결과 438cm⁻¹에서 E₂(High)mode peak를 관찰 할 수 있었다.





ABSTRACT

X-ray induced synthesis of Au nano-particles on ZnO nano-wires

Mu-Seong Lee

Advisor : Prof. Hyon-Chol Kang Ph. D. Department of Advanced Materials Engineering Graduate School of Chosun University

Metal nano-crystals have been received much attentions owing to their excellent catalytic property and surface plasmon effect. In the last decade, many studies on synthesizing well-dispersive nano-particles and on understanding their distinct physical properties have been performed. There were tremendous reports revealing the electrochemical activities and enhancement of surface plasmonic effect were dependent mainly on the size, shape, and composition. So far, most fabrication methods have been based on vacuum based deposition techniques, such as chemical vapor deposition and electron-beam evaporation, and then annealed them to transform into the nano-particles. Recently, there were several reports regarding to the photoinduced nano-crystal synthesis as an effective way to produce the metal nano-particles. in this study, we report synchrotron X-ray mediated synthesis of Au nano-particles on ZnO nano-wires. ZnO nano-wires were fabricated by hydrothermal method, and then they were dip into a solution having Au clusters. Detailed structural evolution of Au nano-particles was investigated using scanning electron microscopy and photoluminescence measurements. The results on formation of well-dispersive Au nano-particles on ZnO nano-wires will be presented.





제1장서론

최근 발광다이오드 및 반도체소자에 응용하기 위한 저차원 구조를 갖는 나노물질 의 연구가 활발하게 진행 되고 있다. 이러한 저차원 나노구조체로는 나노와이어 (nanowire), 나노점(nanodot), 나노벽(nanowall) 등이 있으며 크기 효과(size effect) 와 양자구속 효과(quantum confinement effect)로 인하여 기존의 bulk로 만들어진 물질과는 다른 전기적, 광학적, 자기적 특성을 나타낸다[1.2]. 나노와이어는 최근까 지 활발하게 연구가 진행되고 있으며, 박막에 비해 성장이 비교적 쉽고, 결정성 또 한 우수하여, 다양한 특성의 소자 구현에 이르기까지 여러 분야에서 연구 되고 있 다. ZnO는 Ⅱ-VI족 화합물 반도체의 대표적인 물질로 3.37eV의 넓은 밴드갭과 상 온에서 60meV의 엑시톤 결합에너지를 갖기 때문에 자외선 영역에서의 발광 특성 을 가지고 있으며 고효율의 방출에 유용하기 때문에 광소자등에 응용하기 위해 반도 체(semiconductor), 압전재료, field-emission-transistor (FET), UV/blue light emitting diode, UV photodetector 등 응용 범위가 넓어 많은 연구가 진행 되고 있 다[3,4,5]. ZnO 나노와이어의 우수한 광학적 특성에 주목하여 많은 연구자들이 다이 오드의 발광 특성향상에 힘쓰고 있다. 대표적인 특성향상 연구 중에 금속 나노입자 를 통한 표면 플라즈몬 효과를 이용하여 광학적 특성을 뛰어나게 할 수 있다[6.7]. 금속 나노입자는 뛰어난 촉매 특성 및 표면 플라즈몬 효과로 많은 주목을 받아왔 다. 지난 10년 동안 잘 분산된 금속 나노입자의 합성과 나노입자의 독특한 물리적 특성을 이해하기 위한 연구가 수행 되고 있으며, 금속 나노입자의 표면 플라즈몬 효과는 주로 나노입자의 크기, 모양 및 조성에 의해 변화된다. 우선 ZnO 나노구조 체를 합성하는 방법에는 화학기상증착법(chemical vapor deposition)법, 열증착법 (thermal evalorating), 분자선에피택시(molecular bema epitaxy), 스퍼터링 (sputtering), 필스레이저증착법(pulsed laser deposition), 원자층증착법(atomic laver deposition) 등 다양한 방법에 의해 합성이 가능하다[8,9,10]. 기존에 VLS 성장 방 법을 이용한 합성이 주로 많이 사용 되었다. 이러한 방법은 높은 압력, 온도, 고진 공의 성장조건 요구하며 고가의 장비가 필요한 단점을 가지고 있다. 하지만 수열합 성법은 ZnO 나노와이어를 제작하는데 제작과정이 간단하고 저온공정으로 와이어 를 쉽게 만들 수 있고 대면적화가 가능하며 제작비가 낮은 장점이 있다. 금속 나노 입자는 금속의 자유전자, 나노크기로 인해 표면 플라즈몬이 생성되어 독특한 특성



을 갖는다. 금속이 나노입자의 크기가 되면 가시광선에서 강한 흡수 현상 나타난 다. 이러한 금속 나노입자의 광학적 특성으로 인해 입자크기에 따라 다양한 색을 나타낸다. 100nm미만의 금 입자의 경우 530nm의 가시광선을 강하게 흡수하기 때 문이다. 금 나노입자의 광학적 특성을 이용하여 ZnO 나노와이어의 광학적 특성을 뛰어나게 하기 위한 연구가 진행되고 있으며 금 나노입자의 여러합성 방법을 이용 하여 연구가 진행중이다. 금 나노입자 합성방법은 크게 금속 진공 기화법, 금속이 온 환원법을 이용하여 합성할 수 있다. 이 외에도 음파 분쇄법, 광화학적 방법, 방 사선 분해법 등을 이용하여 나노입자를 제작 할 수 있다. 본 논문에서는 수열합성 법을 통한 ZnO 나노와이어를 제작하여 구조적, 광학적 특성을 보고 금 나노입자를 X-ray로 합성하여 표면 플라즈몬 효과로 인한 ZnO 나노와이어의 광학적 특성이 증대하는지 확인하고자 한다. 금 나노입자는 HAuCl4 수용액 전구체를 이용한 금속 이온 환원법을 활용했다. 금 나노입자의 합성은물의 방사선분해로 생성된 라디칼과 수화전자가 환원제로 작용한다. 수용액상에 이온으로 존재하는 금속과 수화전자, 라디칼의 이온 환원반응에 의해 나노입자가 만들어 진다. high flux, high energy의 가속기 X-선 광원을 제공하는 포항가속기 연구소에서 실험을 진행하였고 모든 파 장영역을 갖는 White beam X-ray를 주입하여 유도합성 하였다. 전구체 용액, 에이 전트 용액 첨가에 따른 입자크기를 조절 하였다. X-ray는 포항가속기연구소(PAL) 에 4B beam line White beam X-ray를 사용했다.

HOSUN UNIVER

금나노입자-ZnO 나노와이어 이종구조의 결정학적 방위 관계 및 구조 분석을 X-ray diffraction(XRD)와 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy), TEM(Transmission electron microscopy) 분석으로 수행하였고 Photoluminescence 과 Micro Raman spectrocopy를 이용하여 광학적 특성 분석을 수행하였다.



- 2 -



제 2 장 이론적 배경

제 2.1절 ZnO 나노와이어

2.1.1 ZnO 구조 및 특성

ZnO는 상온에서 3.37eV의 밴드 갭 에너지(Eg)를 갖는 대표적인 Ⅱ-VI족 화합물 반도체이다. 격자 상수가 a=3.245Å, c=5.025Å인 Hexagonal wurtzite 결정구조(Zn 이온은 tetrahedral interstitial site에 위치, O이온은 hexagonal site에 위치)를 이루 고 있으나 표면이 입방 결정구조인 기판위에 ZnO를 성장하면 각각 4.47Å의 격자 상수를 갖는 Zinc-blend 결정구조로 성장하며 밴드 갭 에너지는 wurtzite 결정구조 와 같은 3.37eV이다. Zinc-blend 구조는 wurtzite 결정구조에 비해 불안정하여 일반 적인 ZnO의 경우 안정적인 wurtzite 결정구조를 갖는다. Fig. 1는 wurzite 구조와 Zinc-blend 구조를 나타내었다. ZnO는 성장 과정에서 Zn침입형 원자나 O공공과 같은 결함들이 결정 내에 포함되어 있어 Zn와 O의 비율이 1:1 을 벗어나는 비화학 량론 구조를 갖게 된다. 특히 ZnO 결정 내에 포함된 주 결함인 Frenkel 결함(0.74 Å의 Zn이온과 1.40Å의 O이온의 반경차이에 의한 결함)은 ZnO의 전기적, 광학적 특성에 중요한 영향을 준다[11,12,13]. ZnO는 광학소자로 상용화 된 GaN와 결정학 적 특성이 유사하여 LEDs나 LDs 소자재료로 주목받고 있다. ZnO는 넓은 밴드 갭 과 함께 상온에서 60meV의 엑시톤 결합에너지를 가지고 있기기 때문에 높은 효율 의 안정적인 발광이 가능하다. 가시광선영역의 80% 이상의 투과율을 갖는 ZnO의 광학적 특성분석은 PL(photoluminescence)측정을 이용하며 발광기구는 크게 두 가 지로 나눌 수 있다. 밴드 갭 에너지 차이로 인한 375~385nm사이의 N.B.E(near band edge)전이에 의한 UV(ultraviolet)파장의 발광, 가시광선 영역의 500~570nm사 이의 O공공, Zn공공, Zn침입 등과 같은 결함에 관련된 D.L.E(deep level emission) emission의한 발광이 있다. 이런 결함으로 인한 발광은 O공공(V₀)과, Zn침입(Zn_i)에 의한 도너 준위와 Zn공공(Vzn), O빈자리 결함(Ozn)등에 의한 억셉터 준위가 형성되 어 전이에 의한 것이다.[14,15] Fig. 2는 ZnO의 band gap energy level에 따라 생성 되는 여러 에너지 준위들에 의한 발광을 나타낸 것이다.







Fig. 1 Schematic of hexagonal wurtzite, zinc blende structure of ZnO



Fig. 2 Energy levels as defect in ZnO





2.1.2 나노와이어

나노물질은 길이, 폭, 두께 중 적어도 하나 이상의 치수가 100nm이하인 물질을 말 한다. 형태에 따라 나노점(nanodot), 나노막대(nanorod), 나노와이어(nanowire), 나 노박막 등으로 분류 할 수 있다. 나노물질은 전기적, 광학적, 기계적, 열적특성이 뛰어나 물리, 화학, 재료, 전기, 전자 등 많은 학문 분야에서 응용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 나노물질이 우수한 특성을 갖는 것은 작은 크기의 나노물질이 갖는 표면적 효과로 인한 것이다. 일반적으로 입자의 크기가 작아질수 록 표면원자가 차지하는 비율이 높아진다. 고체물질의 표면원자들이 내부 원자들에 비해 자유 에너지에 큰 기여를 한다. 따라서 표면원자의 증가는 나노물질의 녹는점 내림, 상전이 등의 열역학적 성질변화에 영향을 준다. 나노물질의 광학적, 전기적 성질은 표면원자와 무관하게 벌크물질과 많은 차이를 나타낸다. 이는 물질이 갖는 전자 에너지 준위 밀도의 변화를 통해 나타나는데 이는 양자 크기 효과(quantum size effect)에 의한 것이다[16]. 이러한 효과는 금속, 절연체, 분자물질에 비해 반도 체 나노물질에서 잘 나타난다. 이는 나노물질이 벌크물질과 원자, 분자의 중간체로 연속적, 불연속적 준위를 모두 갖고 있기 때문이다. 또한 물질의 크기가 작아지면 전자가 차지하는 공간의 크기가 작아져 전자의 에너지 상태가 높아져 넓은 에너지 밴드갭을 갖게 되는데 이런 현상을 양자 구속 효과(quantum confinement effect)라 고 한다[17]. 이 효과로 인해 나노물질이 벌크물질과는 다른 독특한 전기적, 광학적 특성을 갖게 된다. 이러한 나노물질의 양자역학적인 특성을 이용하여 소자에 적용 하면 높은 효율을 지닌 전자 및 광소자를 구현 할 수 있다. 특히 나노막대. 나노와 이어와 같은 일차원 나노구조체는 전하의 이동에 최적화된 저차원의 나노구조로 단위전자소자 구성에 적용하기에 적합하다. 나노 광전자소자로 응용하기 위한 반도 체 나노와이어의 합성법에 많은 연구 결과가 보고되고 있다.[18]





제 2.2절 수열합성법

ZnO 나노구조를 성장하는 방법에는 화학기상증착법(chemical vapor deposition). 열증착법(thermal evaporating), 분자선에픽택시 (molecular beam epotaxy), 스퍼터 링 (sputtering), 펄스레이저증착법 (pulsed laser deposition), 원자층증착법 (atomic laver deposition)등이 있다. 이러한 합성방법들은 높은 압력, 온도, 고진공의 성장조 건을 만족하기위해 고가의 장비가 필요하며 기판선택의 제한성, 대량생산의 어려움 등의 단점이 있다. 반면 수열합성법(hvdrothermal method)은 제조공정이 간단하고 저온에서 성장가능하며, 대량생산이 가능하다. 또한 도핑 및 화학적 조성을 조절하 기 용이하다. 그리고 저가의 원료를 사용하여 고순도의 물질을 생산 할 수 있어 다 양한 물질의 합성에 이용되고 있다. 수열합성법은 액상에서 합성하는 방법으로 전 구체를 이용하여 bath안을 고온과 고압 분위기를 만들어 합성한다. 직접용융이 어 려울 때 주로 쓰이는 합성법이다[19]. 금속염, 산화물, 수화물, 금속 분말 등을 용액 을 사용하며 수열합성 시 압력, 온도, 용액의 pH, 첨가제나 용매 등을 변화시킴으 로 생성되는 입자의 입경, 형상, 입도의 분포, 조성 등의 제어가 가능해 다양한 특 성을 가지는 생성물의 형성에 장점이 있다. 하지만 합성용액으로부터 물질을 화학 반응으로 합성하기 때문에 공정과정에서 불순물이 첨가될 가능성이 있다. 수열합성 에 사용하는 수용액은 합성과정에 열과 압력을 전달매체로 사용되며 또한 반응제. 용매, 표면흡착제, 촉매 등의 역할을 수행하며 화학반응과 결정화를 촉진 시키는 다양한 역할을 한다[20.21]. 이러한 수열합성법은 저온의 용액 상에서 성장하므로 유연한 폴리머, 플라스틱 소자 제조 공정에 적합한 것으로 보인다. 수열합성 성장 메커니즘은 물질이 합성수용액 상태에서 확산되어 고체-액체의 계면에 흡착을 일 으킨다. 흡착이 되면 고체 표면에서 일어나는 확산이 응집물질의 격자와 반응하여 핵을 생성하여 그 핵을 따라 결정이 성장한다[22].





제 2.3절 방사선 분해법을 이용한 금 나노입자 합성

금속 나노입자의 합성은 금속 진공 기화법, 금속이온 환원법으로 제작할 수 있 다. 금속 진공 기화법은 기화된 금속 원자가 차가운 기판 위에서 응축되어 입자를 형성하는 일반적인 VLS 성장모드를 이용한 것이다. 그리고 금속이온 환원법은 금 속이온에 화원제를 첨가하여 이온 화원반응 시켜 입자를 형성하는 방법이다. 일반 적으로 금속 나노입자는 제작 조건에 따라 다른 크기, 모양, 결정구조 등을 갖는다. 금 나노입자를 제작하는 방법은 1951년 Turkevitch에 의하여 처음으로 보고되었으 며 수용액의 금이온을 시트릭산으로 환원시켜 약 20nm의 입자를 제작하였다.[23] 또한 안정화 물질을 이용하여 생성되는 나노입자의 크기를 조절 할 수 있다. 나노 입자의 물리 화학적 특성이 그 크기에 따라 변하는 정도가 큰데 일정한 크기의 나 노입자를 합성하는 것이 중요하다. 일반적으로 나노입자의 크기분포는 사용하는 전 구체의 농도를 조절하여 합성한다. 그 외에 안정화 물질을 첨가하여 입자크기를 조 절한다. 일반적으로 금 나노입자를 제작할시 환원제를 첨가한 환원법을 이용한다. 하지만 그 외에도 음파 분쇄법, 광화학적 방법, 방사선 분해법 등을 이용하여 나노 입자를 제작 할 수 있다. 본 논문에서는 방사선 분해법을 이용하여 금 나노입자를 합성하였다. Resenberg와 협동연구자들이 처음 X-ray를 이용해 나노입자를 합성하 였다.[24] 하지만 쉽게 사용할 수 있는 실험실용 X-ray를 이용하여 유도합성하기에 는 한계가 있다. 실제 일반실험실용 X-rav를 이용해 30시간의 노출 시켰을 때에는 아무런 반응이 없었지만, high flux, high energy의 가속기 X-ray 광원을 이용하였 을 때는 단 몇 분 안에 나노입자가 합성되어진다는 결과가 보고되었다.[25,26]

방사선 노출에 의해 수용액은 물리적, 화학적 작용단계를 거쳐 여기분자(excited molecule), 이온(ions), 자유라디칼(free radical) 세가지 초기 생성물을 형성한다. 방 사선에 의해 높은 에너지 상태를 띄는 여기분자는 다른 분자로의 에너지 전달을 통해 안정한 기저상태로 돌아간다. 이온은 전리방사선이 분자의 핵에서 전자를 분 리시켜 생성되며, 이온 재결합 해리, 전하이동 등을 통해 소멸한다. 여기분자와 이 온은 방사선의 물리적 작용에 의해 생성되지만, 자유 라디칼은 여기분자의 해리 또 는 이온 반응과 같은 화학적 작용에 의해 생성된다. 자유 라디칼은 라디칼 간의 결 합 및 전하 이동반응에 의해 소멸된다. 물리적 작용시간은 10⁻¹⁵ s로 순간 발생하고 화학적 작용시간은 10⁻³ s로 발생한다. Fig. 3는 방사선에 의한 물리적, 화학적 작



용단계에서의 반응을 화학식으로 나타낸 것이다. 세가지 초기 생성물에서 많은 화 합물이 생성되는데, 물질이 흡수한 방사선 에너지 100eV 당 생성하는 입자의 수를 화학적 수율(G값)이라고 정의 한다. 보통 G값은 0.1~1000 eV당 1개의 결합이 절단 되며 화학 결합의 세기는 2 eV로 나머지는 열로 전환된다. Table. 1는 방사선 분해 로 생성되는 물질의 G값을 표로 나타내었다. 결과적으로 방사선에 의해 물분자가 반응하면 그 결과물로 H, e⁻aq, OH, H₃O⁺, H₂, OH⁻, HO₂, O₂, H₂O₂, O₂⁻ 등의 수소와 산소로 구성된 라디칼 또는 물질들이 생성된다. 특히 금 나노입자의 이온 환원반응은 방사선에 의해 전리된 수화전자(e_{aq}-)와 수소라디칼이 용액상의 금 이온과 환원반응에 반응한다.[27,28]









►G value : 흡수된 방사	ト선 에너지 100eⅤ당 변화의 수
ex) 1MeV 흡수시	OH• 라디칼 27000개 생성

Products	G value	Products	G value
e- _{aq}	2.7	H ₂	0.45
H•	0.55	H ₂ O ₂	0.71
OH•	2.7	H ₃ O ⁺	2.7

Table. 1 G value(Numer per 100eV)





제 2.4절 표면 플라즈몬 효과

도체인 금속의 내부에는 수많은 자유 전자들이 존재하는데 자유 전자는 금속 원자 에 속박 되어 있지 않으므로 외부의 특정 자극에 쉽게 반응한다. 금속과 유전체의 경계에서 특정한 조건 하에 광파가 금속 표면의 자유전자들과 상호 작용하면 자유 전자 공진을 일으킨다. 즉 금속내의 자유전자가 집단적으로 진동하는 입자를 플라 즈몬(plasmon)이라한다. 특히 금속 나노입자는 플라즈몬이 표면에 국부적으로 존재 해 표면 플라즈몬(suface plasmon, SPs)이라고 한다. 광자(photon)가 특정 모양을 가진 구조체 내에 입사 되어 구조체 내에서 움직이면서 공명을 일으킨다. 이를 표 면 플라즈몬 공명(suface plasmon resonance, SPR)이라 하며 SPR로 인해 금속 나 노입자에서 금속 표면의 자유전자가 특정 주파수로 진동을 일으켜 빛이 강하게 흡 수되고 산란된다. 10-150nm 직경의 금속 나노입자들은 높은 효율의 광 흡수 및 광 분산을 가진다. 금속 나노입자의 SPR로 인해 고유의 분광학적 반응이 일어난다. 입자크기, 형태 등을 변화시켜주면 전자기스펙트럼의 가시광선에서 근적외선 영역 에 이르기까지 입자들의 색을 조절 할 수 있다. 금 입자들의 용액은 스펙트럼 녹색 영역에서 강한 분산과 흡수가 일어나 자주색의 빛을 띤다. 금속 나노입자를 이용하 여 소자를 제작하는 경우 벌크 소자로 구현하기 힘들었던 고효율의 전자 소자, 바 이오 활성 분자 검출 소자 등에 응용가능하다.





제 3 장 실험 방법

제 3.1절 수열합성법을 이용한 ZnO 나노와이어 성장

3.1.1 ZnO seed layer 제작

ZnO 나노 와이어를 성장하기위해 sapphire(0001)기판을 사용하였다. 기판은 아세 톤, 메탄올, DI-water 순서로 각각 5분간 상온에서 세척 하였다. ZnO 나노 와이어 성장을 위한 seed layer는 seed 용액을 이용한 dip coating 방법을 이용했다. seed 용액은 전구체로 zinc acetate dihydrate (Zn(O₂CCH₅)₂·2H₂O, F.W-219.51), 용매 로 99.9% ethanol(C₂H₅OH)를 5mmol (0.219g/200ml)로 제조하였다. dip coatong 방 법은 기판을 seed 용액에 담그고 20초 후에 ethanol에 헹궈 air로 건조, 이 과정을 5번 주기로 실행하였다. 그리고 dip coating이 끝난 기판을 hot plate에 250°C로 20 분 동안 baking 하였다. 이는 zinc acetate dihydrate의 녹는점이 237°C 이므로 기 판에 seed를 결합 시키는 과정이다.

3.1.2 합성수용액 제조 및 ZnO 나노 와이어 수열합성

합성수용액은 zinc acetate dihydrate 분말을 욤매 D.I. water (Deionized water)에 0.05mol (2.1951g/200ml)로 제작하여 상온에서 30분간 교반 하여 Zinc acetate 수용 액을 만들었다. 그리고 암모니아수(NH4OH 25%)를 첨가하며 ZnO를 콜로이드 입자 로 수용액상에 분산 시켰다. 교반이 끝난 Zinc acetate 수용액의 pH는 6.xx 이며, 암모니아수를 첨가하여 수용액을 pH 9 로 맞춰 합성수용액을 제조하였다. Dip coating에 의해서 만들어진 ZnO seed layer기판을 sample holder에 고정시켜 bath 에 넣고 만들어진 합성수용액을 bath안에 채워 넣는다. bath와 holder는 합성 시 불순물이 반응 하는 것을 최대한 막기 위해여 Teflon 재질로 제작하였다. 수용액상 에 기판의 전면을 bath바닥으로 향하게 하였는데 콜로이드 상태로 존재하는 ZnO가 중력에 의해 과도하게 붙어 ZnO 나노 와이어 성장에 방해하기 때문이다. 온도와 압력에 충분히 버틸 수 있도록 stainless steel로 제작된 Autoclave안에 Teflon bath를 고정 시켰다. 그리고 Autoclave에 열을 가하여 나노와이어를 성장 시켰다.





제 3.2절 금 나노입자-ZnO 나노와이어 이종구조 합성

3.2.1 금 전구체 수용액 제조

금 전구체 수용액을 X-ray에 반응시켜 금속이온 환원반응을 통해 금 나노입자를 합성하였다. 실험에 쓰인 금 전구체 수용액 두 가지 종류로 제조하여 사용하였다. 금 화합물인 gold chloride trihydrate(HAuCl4·3H₂O, F.W.-393.83)분말을 수용액으 로 제조(Gold 수용액) 그리고 전구체 용액과 Agent 용액을 섞어 혼합용액(G.A 수 용액)으로 제조하였다. Agent 용액은 sodium hydrogen carbonate (NaHCO₃, F.W.-84.01)분말을 사용하였으며 환원반응에 의해 석출 되는 금 입자의 크기를 조 절할 목적으로 전구체 용액과 1:1로 혼합 제조하였다. 또한 몰수 조절에 따라 합성 되는 금 나노입자의 크기변화를 확인하였다.

3.2.2 금 나노입자-ZnO 나노와이어 이종구조 합성

이 실험에서는 high flux, high energy의 X-선 광원을 제공하는 포항가속기연구 소(PAL)의 4B beam line을 이용하였다. 단색화 장치 없이 가속기에서 나오는 모든 파장영역의 White X-ray를 사용하였다. PLS (Pohang Light Source) 저장링의 사 양은 Energy_3.0 GeV, Current_220~320 mA이다. X-ray beam은 두꺼운 구리로 제 작된 Slit을 이용하여 가로, 세로 2mm 크기로 조절하였다. 그리고 수열합성 성장한 ZnO 나노와이어 기판을 sample holder에 고정하여 전구체 용액으로 채워 넣었다. 그리고 holder를 beam이 조사되는 위치에 고정하여 X-ray beam을 조사하였다. X-ray 노출 실험 조건은 크게 두 가지로 전구체 용액의 변화 조건, beam 노출 방 법과 시간의 변화 조건이다. Table. 3는 실험조건을 표로 나타낸 것이며 Fig. 5는 실험의 과정을 모식도로 나타낸 것이다. X-ray 실험으로 합성된 금 나노입자-ZnO 나노와이어 이종구조의 특성을 분석하였다. 구조적, 결정학적 특성은 XRD 와 FE-SEM, TEM, EDX 분석을 하였고, 금 나노입자 유무에 따른 ZnO 나노와이어의 광학적 특성 변화는 Raman spectrocopy 분석하였다.







Condition	X-ray induced experiment			
Expose method	Standing	Scanning		
Induced Time	3/ 15 /20 /30 min	2/ 4/ 6/ 8/ 16 cycle		
Solution	Gold HAuCl4 (aq)	Gold + Agent HAuCl4 (aq)+NaHCO3 (aq)		
Molecular	0.02/ 0	0.02/ 0.1/ 0.2 mmol		

Table. 2 synthesis condition of X-ray induced experiment



Fig. 4 Schematic of white X-ray induced synthesis Au nano-particle on ZnO nano-wire





제 4 장 결과 및 고찰

제 4.1절 금 나노입자-ZnO 나노와이어 구조적 분석

4.1.1 구조적 특성분석(SEM)

(1) 금 나노입자 크기 및 분포 분석

Gold 용액과, G.A 용액을 각각 X선 노출을 하여 금 나노입자를 합성하였다. 금나 노입자의 크기 및 분포를 분석하기 위해 사파이어 기판에 합성된 나노입자를 흩뿌 려 SEM으로 확인하였다. Fig. X선에 5분 노출하여 합성한 나노입자를 나타낸 것 이다. (a)는 0.2mmol Gold 용액, (b)는 0.2mmol G.A 용액의 분포를 나타낸 것이다. (a)용액으로 합성한 금 나노입자의 크기는 30~45nm의 크기로 분포 되어있고, 주로 40nm의 크기의 입자가 많은 것을 알 수 있다. (b)용액으로 합성한 나노입자의 크 기는 10~25nm 크기로 분포 되어 있으며 주로 15~20nm의 크기의 입자가 많은 것을 알 수 있다. Fig. 는 (a),(b) 나노입자의 크기분포를 나타낸 그래프이다. 이 싫험을 통하여 Agent를 혼합한 수용액이 더 작은 크기의 나노입자를 합성하는 것을 알 수 있었다.

(2) 전구체 용액 몰수에 따른 이종구조 합성

X선을 이용하여 합성한 금 나노입자-ZnO 나노와이어 이종구조의 구조적 특성을 SEM으로 분석하였다. ZnO 나노와이어 표면 전체에 금 나노입자가 균일하게 합성 되었는지 확인하기 위해 시료의 단면 이미지를 관찰 하였다. Fig. 12는 전구체 용 액(Gold)의 몰수를 조절하며 3분 고정노출(standing) 시킨 이종구조의 SEM 사진이 다. 전구체 용액의 몰수에 따라 나노와이어에 금 나노입자의 분포가 다름을 볼 수 있다. 0.02mmol의 전구체에 3분 노출시킨 시료의 금 나노입자의 직경은 약 20nm 의 크기로 나노와이어 표면에 분포 되어 있음을 확인하였다. 0.1mmol, 0.2mmol 전 구체로 3분 고정노출한 시료를 보면 나노와이어 끝에 금 나노입자가 있는 것을 확 인 할 수 있었지만 0.1mmol 전구체 시료는 금 나노입자가 거의 없었으며 0.2mmol 전구체 시료는 나노와이어 끝에 많은 양의 금 나노입자가 나노와이어 끝에 밀집해 분포 된 것을 확인 할 수 있었다. 전구체 몰수 변화로부터 나노입자의 크기변화는 확인 하지 못했으나 나노와이어의 상태에 따라 금 나노입자의 분포가 다름을 알 수 있다.









Fig. 5 FE-SEM image of Au nano-particles (Top view)



Fig. 6 Size and number of Au nano-particles

- 15 -





Gold 0.02mmol - 3min



Fig. 7 FE-SEM image of Au-ZnO nano-wires as molefraction dependence (Cross-section view)



(2) 고정노출시간에 따른 이종구조 합성

Fig 13는 0.2mmol 전구체에 고정노출시간을 조절하여 실험한 이종구조의 SEM사 진이다. 노출시간이 증가할수록 합성되는 금 나노입자는 증가하였으나 나노와이어 끝에 주로 밀집하여 분포 된 것을 볼 수 있다. 30분 노출한 시료는 나노와이어 밑 에 까지 금 나노입자가 합성 되었으나 와이어 끝부분에 주로 밀집해 합성된 금 나 노입자의 양이 상대적으로 더 많이 분포되어 있었다. 고정노출로 합성한 나노입자 는 노출시간에 따라 합성되는 나노입자의 양은 많아졌다. 하지만 나노와이어 끝에 밀집해 붙었으며 입자들끼리 서로 뭉쳐서 합성 되었다.

(3) 주사노출에 따른 이종구조 합성

고정노출 할 경우 합성되는 금 나노입자들끼리 뭉쳐 나노와이어 전체에 분포 되지 못하는 것으로 보인다. 노출 빔 크기는 그대로 두고 sample holder를 z축 위, 아래 로 움직여 주사노출 시켜 실험 하였다. 주사노출의 한주기 1 cycle이 진행되는 시 간은 약 2분이다. 모터의 속도를 조절하여 주기시간을 조정할 수 있다. Fig. 14는 0.2mmol Gold 용액과 G.A 혼합용액에 주사(scanning)노출시켜 주사하는 횟수를 주 기 2/4/6 번 조절하여 실험한 이종구조의 SEM사진이다. 0.2mmol Gold 용액 에 주사노출 한 시료를 보면 금 나노입자가 40~50nm의 크기로 분포 되어 있음을 볼 수있다. 0.2mmol G.A 용액에 주사노출한 시료의 나노입자는 약 20nm의 크기로 분 포 고르게 분포 되어있다. 합성용액의 Agent 함유에 따라 입자 사이즈가 약 2배 정도의 크기로 다르게 합성 되는 것을 볼 수 있다. 또한 주사노출을 한 결과 고정 노출보다 나노와이어에 고르게 금 나노입자를 합성 시킬 수 있었다. Fig. 는 G.A 혼합용액의 몰수를 조절하여 주사노출한 시료의 SEM 사진이다. 노출주기 횟수를 주기 8/16/20/으로 실험하였다. G.A 혼합용액을 사용한 시료들의 나노입자가 더 작게 나노와이어에 합성되었음을 확인하였다. 노출주기가 증가함에 따라 나노입자 가 더 고르게 분포 되어 있음을 확인하였다.







Gold 0.2mmol - 15min



Fig. 8 FE-SEM image of Au-ZnO nano-wires as standing expose time dependence (Cross-section view)



Collection @ chosun







G.A _0.2mmol ... scan_cycle 2/ 4/ 6



Fig. 9 FE-SEM image of Au-ZnO nano-wires as scanning expose cycle_ 2/4/6 (Cross-section view)





G.A _0.2mmol ... scan_cycle 8/ 16/ 20



Fig. 10 FE-SEM image of Au-ZnO nano-wires as scanning expose cycle_8/16/20 (Cross-section view)





4.1.2 XRD 분석

금 나노입자-ZnO 나노와이어 이종구조의 결정학적 방위 관계 및 결정성을 확인 하기 위해 X선 회절(X-ray diffraction, XRD)을 수행 하였다. 이때 CuKa(파장 1.541 Å) X-선 발생장치를 사용하였다. X-선이 θ 각도로 결정 표면에 입사되면 표면의 원자층 에 의해 일부 X-선이 산란되고 산란되지 않은 X-선은 원자의 다음 층으로 침투하여 다 시 산란된다. 일정한 간격으로 놓여 있는 결정 중심에서 생기는 이러한 산란의 종합적인 효과가 X-선의 회절이며 입사하는 X-선이 Bragg's law를 만족할 때 얻어지는 XRD 패 턴으로 시료의 성분 및 결정 구조를 분석 할 수 있다.

 $n\lambda = 2d \sin\theta$ (1)

Fig. 11은 Gold용액 0.2mmol에 X-ray beam을 30분간 고정노출 하여 합성한 이종구 조의 X선 회절 분석한 결과이다. 2.9Å⁻¹에서 sapphire(0006)기판에 의한 peak를 확인 하였고. 2.4Å⁻¹에서 ZnO(002) peak를 확인하였다. ZnO는 wurtzite 구조를 갖는데 높 은 면밀도를 갖는 결정면이 (0002)면이다. (002) peak가 강하게 나온 것은 기판의 수 직방향으로 우선성장하여 와이어의 형태를 띠고 있기 때문이다. 그 외에 2.2Å⁻¹, 2.5 Å⁻¹에서 ZnO(100), (110) peak를 확인 하였다. 그리고 미세하지만 2.65Å⁻¹에서 Au(111) peak가 확인되어 SEM 이미지에서 보인 나노와이어 표면의 점들이 금 나노 입자인 것으로 확인 되었다. ZnO 나노와이어 표면에 금 나노입자가 존재하는 것을 확인 할 수 있다.







Fig. 11 XRD patterns of Au-ZnO nano-wires (Gold_0.2mmol-30min)





제 4.2절 TEM 및 EDX 분석

금 나노입자-ZnO 나노와이어 이종구조를 더 자세히 관찰하기위해 TEM분석을 실 시하였다. Fig. 12은 STEM 으로 0.2mmol G.A 혼합용액을 주사주기 16번 시행한 시료를 관찰한 것이다. SEM 단면이미지에서 확인 하지 못한 나노와이어의 밑부분 에도 금 나노입자가 분포 되어 있음을 확인하였다. 나노입자의 크기는 5~25nm 크 기의 입자들이 고르게 와이어 표면에 합성되었으며, 대체적으로 10~15nm 크기의 입자들이 많이 분포 되어 있었다. 사진으로부터 나노입자의 크기를 측정하여 그래 프로 나타내었다. Fig. 13은 TEM으로 금 나노입자-ZnO 나노와이어 이종구조의 원 자배열을 확인하였다. 나노와이어의 면간거리를 측정하여 성장된 방향이 ZnO(002) 방향인 것을 확인하였으며, 와이어 표면에 붙은 나노입자가 Au 나노입자 임을 면 간거리를 측정하여 확인하였다. 면간거리 값을 통해 금 나노입자-ZnO 나노와이어 의 구조를 확인 할 수 있었다. ZnO (002)의 면간거리 d=2.6065Å, ZnO(100) d=2.8171Å이며 Au (111)의 면간거리 d=2.3553Å이다. Fig. 14은 0.2mmol G.A용액 주기노출 16번한 시료의 EDX mapping 사진 결과이다. Zn의 분포는 보라색, O는 하늘색, Au는 노란색으로 표시 되어 있다. 나노와이어의 구성 원소가 Zn, O로 이 루어져 있음을 확인 하였으며 나노와이어 표면에 붙은 입자가 Au임을 Au원소의 분포로 알 수 있다. Fig. 15 금 나노입자-ZnO 나노와이어 이종구조를 EDX mapping 그래프이다. Zn는 8.6388 keV에서 O는 0.523 keV에서 peak를 확인하였으 며 Au는 2.123 keV, 9.711 keV에서 확인하였다. ZnO 나노와이어 표면에 금 나노입 자가 합성한 것을 TEM, EDX 분석을 통해 확인하였다.



G. A _ 0.2mM Scan 16



Fig. 12 STEM image and size distribution of Au-ZnO nano-wires







Fig. 13 TEM image of Au-ZnO nano-wires (G.A_0.2-Scan 16)

Collection @ chosun





Fig. 14 EDX mapping image of Au-ZnO nano-wires (G.A_0.2-Scan 16)



Fig. 15 EDX mapping profile of Au-ZnO nano-wires (G.A_0.2-Scan 16)

Collection @ chosun



제 4.3절 광학적 특성분석

(1) Photoluminescence (PL)

금 나노입자-ZnO 나노와이어 이종구조의 PL분석은 상온에서 325nm He-Cd laser를 이용하여 전자를 여기 시켜 방출 되는 빛을 PMT detector (600gr/mm)로 350~700nm 까지 분석하였다. 레이저의 세기는 25mW이며 노출시간은 5초로 분석하였다. 325nm laser에 의해 ZnO의 여기 재결합인 Free-exciton 방출에서 기인하여 380nm에서 N.B.E emission peak를 확인 할 수 있었으며, 불순물 유입 그리고 결함의 성장으로 deep hole trap(1.0eV)전이에 의한 D.L.E(deep level emission) peak도 확인 하였다. 이는 ZnO의 비화학양론적(non stoichiometry) 조성 때문에 나타난다. 결함의 종류 에 따라 발광 파장이 다른데 580nm의 D.L.E peak는 침입형O의 영향으로 나타나는 peak이다. ZnO 나노와이어와 Au-ZnO 나노와이어 모두 380nm 메인 peak가 나타 났다. Fig. 16는 ZnO 나노와이어의 금 나노입자 유무에 따른 PL 분석한 결과이다. Au-ZnO 나노와이어의 경우 peak세기가 더 세게 나왔는데 금 나노입자의 영향으 로 ZnO 나노와이어의 peak를 증가 되었다.

(2) Raman spectroscopy

Micro Raman scattering 분석을 통하여 ZnO 나노와이어의 광학적 특성을 분석 하였다. 광원은 514nm Ar gas laser를 이용하여 scattering된 전자들을 검출기 CCD(charge coupled device)를 사용하여 1800gr/mm로 신호로 측정하였다. 일반적인 ZnO 나노와이어의 peak는 A₁(TO) mode, E₁(TO) mode, E₂(High) mode 세가지의 peak가 확인된다.분석결과, 416cm⁻¹에서 기판 peak가 확인되었고 438cm⁻¹ 에서 E₂(High) mode, 379cm⁻¹에서 A₁(TO) mode, 334cm⁻¹(multi phonon mode)의 ZnO raman peak들을 관찰 했다. 438cm⁻¹에서 보이는 E₂ high mode peak는 surface phonon mode로 와이어 표면에서 dangling bond의 진동에 의한 에너지를 측정하여 나타나는 peak로 결정성을 알 수 있는 mode이다. 379cm⁻¹에서 나타나는 A₁(TO) mode는 transverse optical mode로 와이어의 횡방향 진동 에너지에 의한 peak이다. Fig 17는 ZnO 나노와이어의 금 나노입자 유무에 따른 Micro raman 분 석 결과이다. 금 나노입자를 합성한 ZnO 나노와이어의 peak들이 더 강하게 나오는 것을 확인 할 수 있다. 특히 E₂(High) mode peak가 더 강하게 나오는 것을 확인하 였다.







Fig. 16 PL specta of Au-ZnO nano-wrie



Fig. 17 Micro-Raman spectrum of Au-ZnO nano-wires

- 27 -





제 5 장 결 론

본 논문에서는 수열합성으로 성장한 ZnO 나노와이어의 광학적 특성 향상을 위해 금 나노입자를 합성하였다. ZnO 나노와이어는 수열합성법으로 성장하여 사용하였 으며, 금 나노입자 합성은 가속기의 X선을 이용하여 합성하였다. 전구체 용액으로 부터 나노입자를 이온 환원반응하여 합성하였다. Agent 용액의 첨가로 금 나노입 자의 크기를 조절 할 수 있었다.전구체 0.2mmol Agent 혼합용액으로부터 10~20nm 크기의 금 나노입자를 만들어 SEM 이미지를 통하여 크기와 분포를 확인 하였다. 수열합성한 ZnO 나노와이어를 전구체 용액에 담가 가속기 X선을 주입하여 전구체 의 물 분자로부터 방사선 분해된 수화전자, 라디칼에 의해 금 이온이 나노입자로 합성 되었다. X선 노출 방법에 따라 고정노출, 주사노출을 실시하여 금 나노입자 -ZnO 나노와이어 이종구조를 합성하였는데 고정노출 결과 와이어 끝에 주로 밀집 해 나노입자가 생성되었다. 이는 수열합성으로 성장한 ZnO 나노와이어의 서로간의 간격이 좁아 우선적으로 노출되는 나노와이어 끝에 밀집하여 생성된다. 이러한 문 제를 해결하고자 주사노출방법으로 주기 횟수를 조절하여 이종구조를 합성하였다. 주사노출로 합성하여도 우선적으로 와이어 끝에 성장하였으나 나노입자들간 뭉치 는 현상을 최대한 줄일 수 있었다. 합성된 금 나노입자-ZnO 나노와이어 이종구조 의 XRD 분석하여 ZnO(002)방향으로 우선성장한 나노와이어에 Au(111) peak를 확 인하여 금 나노입자의 존재를 확인하였다. TEM으로 이종구조 분석결과 나노와이 어 표명에 금 나노입자의 합성 확인하였고, 주사노출로 성장한 이종구조에 금 나노 입자가 와이어 전체에 고르게 분포 되어 있음을 확인하였다. 합성한 나노입자의 크 기는 30nm이하의 크기로 분포하였으며 주로 10~15nm크기의 입자로 합성된 것을 확인 하였다. 금 나노입자의 유무에 따른 ZnO 나노와이어의 광학정 특성의 증가를 확인하기 위해 PL(photoluminescence), Raman spectrum을 이용하였다. PL분석 결 과 N.B.E(near band edge) peak에서 UV 발광이 일어났으며, 금 나노입자가 합성 된 이종구조에서 더 높은세기의 발광이 일어났다. 또한 불순물 유입 및 결함에 의 한 D.E.L(deep level emission) peak에서 Green발광도 같이 증가하였다. Raman 분 석으로 ZnO 나노와이어의 A1(TO) mode, E2(High) mode peak가 나타났다. 금 나 노입자로 인해 ZnO 나노와이어의 A₁(TO) mode, E₂(High) mode peak가 강하게 나 타났다. 특히 E2(High) mode peak는 약2배 가량 증가하였다. 금 나노입자의 표면





플라즈몬 효과로 인해 ZnO 나노와이어의 광학적 특성을 증가 할 수 있었으며, X선 노출에 의해 빠르고 쉽게 이종구조를 합성 할 수 있었다. 또한 전구체 용액의 몰수 를 조절하여 합성하고자 하는 입자크기를 조절 할 수 있으며, Agent용액을 첨가하 여 나노입자의 크기조절을 쉽게 할 수 있다. ZnO 나노와이어는 Flexible Display, 트랜지스터, 광소자 등 많은 응용이 가능한 재료이다. 이러한 ZnO 나노와이어의 광 학적 특성을 더 좋게 하게 위해 금 나노입자의 표면 플라즈몬 효과는 탁월한 방법 이다. 금 나노입자, 즉 플라즈모닉스를 이용한 소자의 특성 개선은 기존의 소자 특 성을 개선하기 탁월한 방법이며, 앞으로도 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 생각 된다.





참고문헌

[1]Rui Chen, G. Z. Xing, J. Gao, Z. Zhang, T. Wu,a and H. D. Sunb (2009) Appl.

[2] G. W. She, X. H. Zhang, W. S. Shi, X. Fan, J. C. Chang, C. S. Lee, S. T. Lee and C. H. Liu (2008) Appl. Phys. Lett.

[3] W.-K. Hong, J. I. Sohn, D.-K. Hwang, S.-S. Kwon, G. Jo, S. Song, S.-M. Kim, H.-J. Ko, S.-J. Park, M. E. Welland, and T. Lee, *Nano Lett.* 8, 950 (2008).

[4] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, and S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.* 86, 243503 (2005).

[5] J.-H. Lim, C.-K. Kang, K.-K. Kim, I.-K. Park, D.-K. Hwang, and S.-J. Park, *Adv. Mater.* 18, 2720 (2006).

[6] Atwater, H. A.; Polman, A. nat. Mater. 2010, 9, 205.

[7] Schaadt, D. M; Feng, B.; Yu, E. T. Appl. Phys. Lett. 2005, 86, 063106.

[8] J. J. Wu and S. C. Liu, Adv. Mater. 12. 215 (2002).

[9] M. Qiu, Z. Ye, J. Lu, G. Ge, J. Huang, L. Zhu, and B. Zhao, Appl. Surf. Sci. 255. 3972 (2009).

[10] Y. W. Heo, L. C. Tien, D. P. Norton, B. S. Kang, F. Ren, B. P. Gila, and S. J. Peaton, Appl. Phys. Lett. 85. 2002 (2003).

[11] T. Andelman, Y. Gong, M. Polking, M. Yin, I. Kuskovsky, G. Neumark, S. O'Brien, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 14318.

[12] P. D. Cozzoli, M. L. Curri, A. Agostiano, G. Leo, M. Lomascolo, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 4756.

[13] W. D. Yu, X. M. Li, X. D. Gao, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 2658.

[14] T. Andelman, Y. Gong, M. Polking, M. Yin, I. Kuskovsky, G. Neumark, S. O'Brien, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 14318.

[15] R.Viswanatha, S. Sapra, G. S. Sen, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev, D. D. Sarma, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 6303.

[16] Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang (2001) Science, vol. 291, pp. 1947

[17] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang (2001) Science, vol. 292, pp. 1897

[18] Calestani, D.; Zha, M.; Mosca, R.; Zappettini, A.; Carotta, M. C.;

Di Natale, V.; Zanotti, L. Sensors and Actuators B: Chemical 144, 472-478 (2010)

[19] M. Wang, C. H. Ye, Y. Zhang, G. M. Hua, H. X. Wang, M. G. Kong and L. D. Zhang (2006) Journal of Crystal Growth, vol. 291, pp. 334





[20] U. Pal, and P. Santiago, J. Phys. Chem. B, 109, 15317 (2005).

[21] S. Hirano, N. Takeuchi, S. Shimada, K. Masuya, K. Ibe, H. Ysunakawa, and M. Kuwabara, J. Appl. Phys., 98, 094305 (2005).

[22] H. Jeong et al 7 May 2012 / Vol. 20, No. 10 / OPTICS EXPRESS 10597

[23] J. Turkevitch et al., Discuss. Faraday Soc. 11, 55 (1951).

[24] F. Karadasm G. Ertas, E. Ozkaraoglu, S. Suzer, Langmuir 21 (2005) 437-442.

[25] H. J. Lee, J. G. Je, Y. Hwu, W. L. Tsai, Nucl. Instrum. Meth. B 199 (2003).

[26] P. H. Borse, J. M. Yi, H. J. Je, W. L. Tsai, Y. Hwu, J. Appl. Phys. 95 (2003).

[27] E. Gachard, H. Remita, J. Khatouri, B. Keita, L. Nadjo, J. Belloni, New J. Chem. 22 (1998) 1257-1265.

[28] J. Belloni, M, Mostafavi, H. Remita, J. L. Marignier, M. O. Delcourt, New j. Chem. 22(1998) 1239-1255.

