

2013년 8월

석사학위 논문

수열합성법으로 성장된 ZnO 나노
와이어의 구조 및 광학적 특성

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

김 주 현

수열합성법으로 성장된 ZnO 나노 와이어의 구조 및 광학적 특성

Structural and optical properties of ZnO
nano-wires synthesized by hydrothermal method

2013년 8월 23일

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

김 주 현

수열합성법으로 성장된 ZnO 나노 와이어의 구조 및 광학적 특성

지도교수 강 현 철

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2013년 6월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

김 주 현

김주현의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 이 은 구 인

위 원 조선대학교 교 수 신 동 찬 인

위 원 조선대학교 조교수 강 현 철 인

2013년 6월

조선대학교 대학원

목 차

List of Table	II
List of Figure	III
ABSTRACT	IV
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
제 1 절 ZnO의 특성	3
제 2 절 ZnO nano-wire	7
제 3 절 합성방법	9
제 3 장 실험 방법	10
제 1 절 ZnO nano-wire seed layer층 성장	11
제 2 절 온도에 따른 ZnO nano-wire 성장	11
제 3 절 농도에 따른 ZnO nano-wire 성장	11
제 4 장 결과 및 고찰	15
제 5 장 결론	35
참고 문헌	37

List of tables

Table. 1. Growth condition of ZnO seed layer	18
Table. 2. Growth Condition for ZnO nano-wire by hydrothermal method	18
Table. 3. Growth Condition for ZnO nano-wire by hydrothermal method	18

List of Figures

Fig. 1. Schematic of hexagonal wurzite, Zinc blende structure of ZnO	4
Fig. 2. Energy levels as defect in ZnO	6
Fig. 3. Hydrothermal system used in this study	13
Fig. 4. Growth sequences of ZnO nanowire	13
Fig. 5. Schematic of the reactor system used for the growth of ZnO nano-wire	17
Fig. 6. FE-SEM image(Top view) of ZnO seed layer	16
Fig. 7. Surface AFM morphology of ZnO seed layer	16
Fig. 8. The cross sectional line profile and roughness of ZnO seed layer	17
Fig. 9. XRD patterns of ZnO nano-wire (a)Temperature 50°C, 100°C, 150°C, 200°C (b) θ -rocking at ZnO(0002) in 50°C sample	19
Fig. 10. FE-SEM image of ZnO nanowire grown at 50°C, 100°C, 150°C, 200°C(Top view)	21
Fig. 11. FE-SEM image of ZnO nanowire grown at 50°C, 100°C, 150°C, 200°C (Cross-section view)	22
Fig. 12. Size and number of ZnO nanowire grown at the different temperature	23
Fig. 13. Length and density of ZnO nanowire at the different temperature	23
Fig. 14. Optical spectra of ZnO nano-wire as growth temperature	25
Fig. 15. Fig. 15 Micro-Raman spectrum of the ZnO nano-wire	27
Fig. 16. XRD patterns of ZnO nano-wire as molefraction dependence	30
Fig. 17. FE-SEM image of ZnO nanowire as molefraction dependence (Top view)	31
Fig. 18. FE-SEM image of ZnO nanowire as molefraction dependence (Cross-section view)	32
Fig. 19. Optical spectra of ZnO nanowire as molefraction dependence	34

ABSTRACT

수열합성법으로 성장된 ZnO 나노와이어의 구조 및 광학적 특성

김 주 현

지도교수 : 강 현 철

조선대학교 신소재공학과

최근 ZnO는 3.37eV의 넓은 band gap과 상온에서 60meV의 exciton 결합 에너지를 갖는 우수한 광학적 특성 때문에 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 ZnO를 저차원 나노구조체로 만들어 자외선 레이저, 발광 다이오드 및 검출기의 제조에 응용이 되고 있다. 저차원 나노 구조체의 하나인 nano-wire의 경우 다양한 합성 기술 가운데 수열합성법으로 많이 제작 되고 있는데 공정이 간단하고 대량 생산이 가능하며 나노막대, 나노 꽃, 나노 튜브 등 다양한 형태로 합성이 가능하다. ZnO nano-wire를 합성 했을 때 우수한 물리적 광학적 특성을 나타내어 주목받고 있다. 지금까지 nano-wire의 합성에 필요한 seed layer는 sputter를 이용하여 증착을 하였다. 본 연구에서는 이 seed layer 층을 화학적으로 합성하여 기판위에 제작하고 그 위에 nano-wire를 합성 수용액의 온도와 몰농도를 변화 시켜 ZnO nano-wire를 성장 하였다. 결정학적 특성 분석을 위하여 X-ray diffraction(XRD)를 이용한 결과 ZnO nano-wire는 (0002) 우선 성장면으로 성장 하였다. 온도와 농도를 조절 함에 따라서 와이어의 diameter와 길이, 밀도 등을 조절 할 수 있었고, 광학적 특성 분석을 위해서 photoluminescence (PL) 을 측정 한 결과 380nm에서 N.B.E(near band edge) peak를 측정 하였고, Raman spectroscopy를 통한 광 특성 분석 결과 438cm^{-1} 에서 $E_2(\text{High})\text{mode}$ peak를 관찰 할 수 있었다.

ABSTRACT

Structural and optical properties of ZnO nano-wires synthesized by hydrothermal method

Kim-Ju Hyun

Advisor : Prof. Hyon-Chol Kang Ph. D.

Department of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Recently, Zinc oxide (ZnO) has been wildly investigated due to its excellent optical properties such as wide band gap of 3.37 eV and exciton binding energy of 60 meV at room temperature. Recent interest in ZnO related researches has moved to fabrication and characterization of low-dimensional nano-structures, such as nano-wires and nano-dots that can be applicable to manufacturing of optoelectronic devices such as ultraviolet lasers, light-emitting-diodes and detectors. Among the various synthesizing techniques of ZnO nano-wires, the liquid-based hydrothermal process is recently received attention due to its simplicity, mass production, and excellent physical properties of resultant ZnO nano-wires. In addition, the implementation can be possible as the various forms such as nano-rods, nano-whiskers, nano-wires, nano-flowers, and nano-tubes. Up to now, a chemically driven ZnO seed layer has been used as a host for the hydrothermal process. In this study, chemical ZnO layer was employed as a seed. This paper reports on the effect of chemical ZnO seed layer on the structural and optical properties of ZnO nano-wires

synthesized by hydrothermal process. In particular, we found that varying temperature, molecular of aqueous solution resulted in the considerable changes of photoluminescence property as well as morphology of resulting ZnO nano-wires.

제 1 장 서 론

최근 발광다이오드 및 반도체소자에 응용하기 위한 저차원 구조를 갖는 나노 물질의 연구가 활발하게 진행 되고 있다. 이러한 저차원 나노 구조체로는 나노선(nano-wire), 나노점(nano-dot), 나노벽(nano-wall) 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].

이중 nano-wire는 최근까지 활발하게 연구가 진행되고 있으며, 박막에 비해 성장이 비교적 쉽고, 결정성 또한 우수하여, 다양한 특성의 소자 구현에 이르기까지 여러 분야에서 연구 되고 있다. 이러한 nano-wire의 종류는 Si 이외에 기존의 반도체 산업에 쓰이는 GaN, ZnO 등 그 물질이 다양하다. 그중 ZnO는 II-VI족 화합물 반도체의 대표적인 물질로 3.37eV의 wide band gap 과 상온에서 60meV의 exciton 결합에너지를 갖기 때문에 자외선 영역에서의 발광 특성을 가지고 있으며 고효율의 방출에 유용하기 때문에 광소자등에 응용하기 위해 반도체(semiconductor), 압전재료, field-emission-transistor (FET), UV/blue light emitting diode, UV photodetector 등 응용 범위가 넓어 많은 연구가 진행 되고 있다.[3,4,5] ZnO nano-wire를 합성하는 방법에는 Chemical Vapor Deposition(CVD)법 , 수열합성법등 다양한 방법에 의해 합성이 가능하다. 기존에 VLS growth 법을 이용한 성장 메커니즘은 nano-wire의 합성에 있어 경제성과 용이성 다양성 때문에 많이 활용이 되었지만 고온에서 공정이 필요하며 seed 처리 과정에서 Au라는 촉매를 사용하기 때문에 이 물질을 대체 하고자 많은 연구가 진행 되었다. [6,7,8]

그중 수열 합성법은 ZnO nano-wire를 제작하는데 가장 많이 이용되는 방법으로 제작과정이 간단하고 저온공정으로 와이어를 쉽게 만들 수 있고 대면적화가 가능하며 제작비가 낮은 장점이 있다.

본 논문에서는 Au 촉매를 사용하지 않고 수열합성법을 통한 ZnO nano-wire를 제작하여 구조적 광학적 특성을 보고 하고자 한다. Au 촉매를 대신하여 chemical 합성을 통한 ZnO seed layer층을 만들고 만들어진 seed layer층을

합성수용액 내부의 온도를 변화 시키고, 또한 합성수용액의 농도를 바꿔 가면서 nano-wire를 성장시켰다. 이렇게 만들어진 nano-wire들은 온도가 높아질수록 성장 속도가 증가 하였고 와이어 끝의 육각 모양도 점점 뚜렷해지는 것을 알 수 있었다. 수용액의 농도를 변화 시켰을 때는 와이어의 농도에 따라서 nano-wire가 만들어지지 않기도 하였으며 농도가 높은 경우에는 와이어 이외에 ZnO nano-crystals이 2차로 성장되는 것을 확인 할 수 있었다. 본 논문에서는 합성수용액의 온도와 농도 조절에 의해서 만들어진 ZnO nano-wire의 특성을 분석 하였다. 결정학적 방위 관계 및 구조 분석을 위하여 X-ray diffraction(XRD) 와 FE-SEM(Field enhanced scanning electron microscopy) 실험을 수행하였고 광학적 특성 분석을 위하여 Photoluminescence (PL)과 Raman spectroscopy 실험을 수행하였다.

제 2 장 이론적 배경

1. ZnO의 구조 및 특성

1-1. 결정구조

ZnO는 3.37eV의 bandgap 에너지(E_g)를 갖는 II-VI족 화합물 반도체로써, 상온에서 비저항은 결정 성장 조건에 따라 $10^8 \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 나타나며, 낮은 압력에서 일반적인 격자 상수가 $a=3.245 \text{ \AA}$, $c=5.025 \text{ \AA}$ 인 Hexagonal wurzite 결정 구조를 가지고 있다. 또한 Zn 이온이 사면체 격자 자리에 위치하고 O 이온이 육방정계 자리에 위치하여 Zn층과 O층이 교대로 c축 방향으로 구성되어 있는 형태임을 알 수 있다. 결정 성장 과정에서 Zn 침입형 원자나 산소 공공과 같은 결함들을 결정 내에 포함하게 되어 Zn 와 O 의 비율이 1:1 화학량론에서 벗어나는 비화학량론 구조를 가지고 있다. 이러한 점 결함들은 음전하를 띄게 되며 이로 인해 n-type전도 특성을 갖게 된다. ZnO 결정 내에 포함된 주된 점 결함인 Frenkel 결함은 0.74Å의 Zn 이온과, 1.40Å의 O이온의 큰 이온 반경 차이로 인해 생겨난다. 이러한 결함은 ZnO의 전기적, 광학적 특성을 나타내는데 있어 중요한 요인으로 작용하게 된다 [9,10,11].

또한 표면이 정육면체(입방) 결정구조를 가지는 기판위에 ZnO를 성장할 경우 Zinc-blend 결정구조로 성장하게 되는데, 이때 ZnO 격자 상수는 각각 4.47Å이다. 에너지 band gap은 wurzite 결정구조와 같은 3.37eV를 가진다. 이 Zinc-blend 구조는 wurzite 결정구조에 비해서 비교적 불안정하기 때문에 일반적인 ZnO의 경우 Hexagonal wurzite 결정구조를 갖는다. Fig. 1에서 wurzite 구조와 Zinc-blend 결정 구조를 나타내었다.

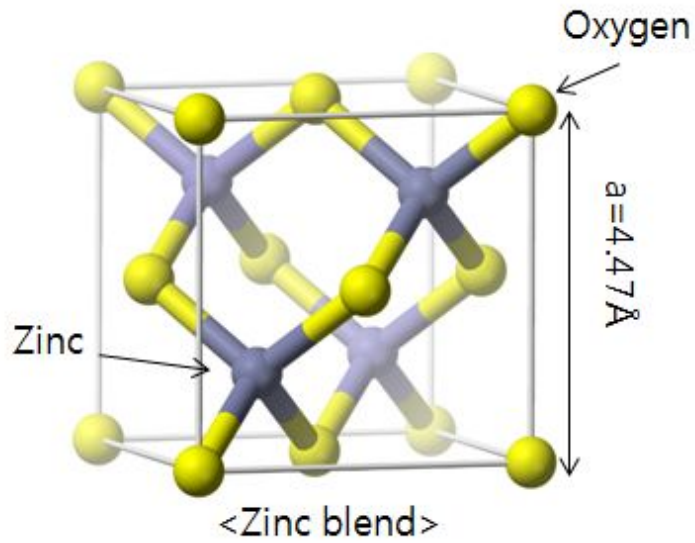
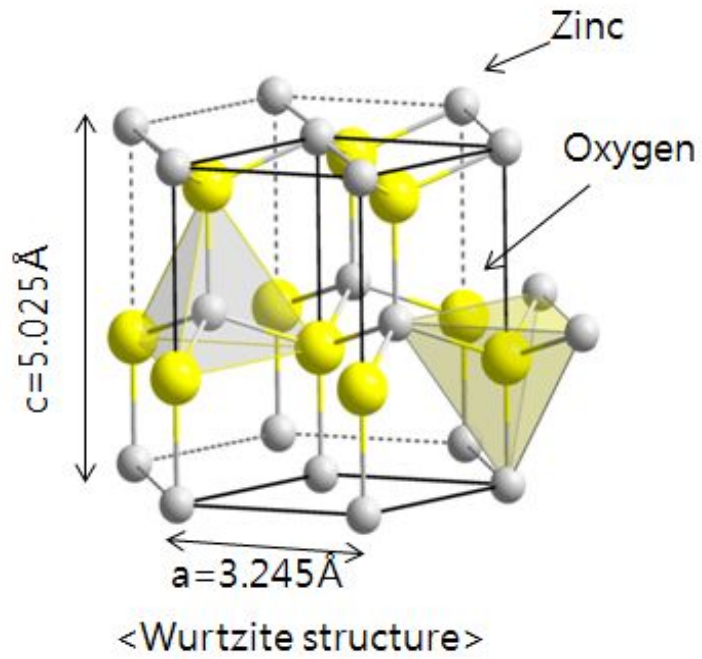


Fig. 1 Schematic of hexagonal wurzite, Zinc blende structure of ZnO

1-2. 광학적 특성

ZnO는 넓은 band gap과 함께 상온에서 60meV의 exciton 결합에너지를 가지고 있어서 효율이 높고 안정적인 발광이 가능하여, 태양전지 및 압전 특성에 의한 광전자 소자에 많은 응용이 가능하다. 가시광선영역의 80%이상의 투과성을 가지는 ZnO의 광학적 특성은 주로 광발광(photoluminescence)측정을 통하여 분석하며, 발광원리는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. ZnO가 완전한 화학조성비를 갖는 결정 상태에서 가전자대로부터 전도대, 즉 band gap 에너지 차이에 의하여 375-385nm 사이의 파장 대에서 관찰이 가능한 N.B.E(near band edge)전이에 의한 발광과 500-570nm사이의 파장 대에서 산소 공공, Zn 공공, Zn침입등과 같은 결함에 관련된 전이에 의한 Green발광이 있다.

이러한 결함으로 인한 발광은 산소 공공 (V_o)과, Zn침입 (Zn_i)에 의한 도너 준위와 Zn 공공 (V_{zn}), 산소 빈자리 결함(O_{zn})등에 의한 억셉터 준위가 형성되어 전이에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다.[12,13,14] Fig.2 에서는 ZnO의 band gap energy level에 따라 생성되는 여러 에너지준위들에 의한 발광을 나타내었다.

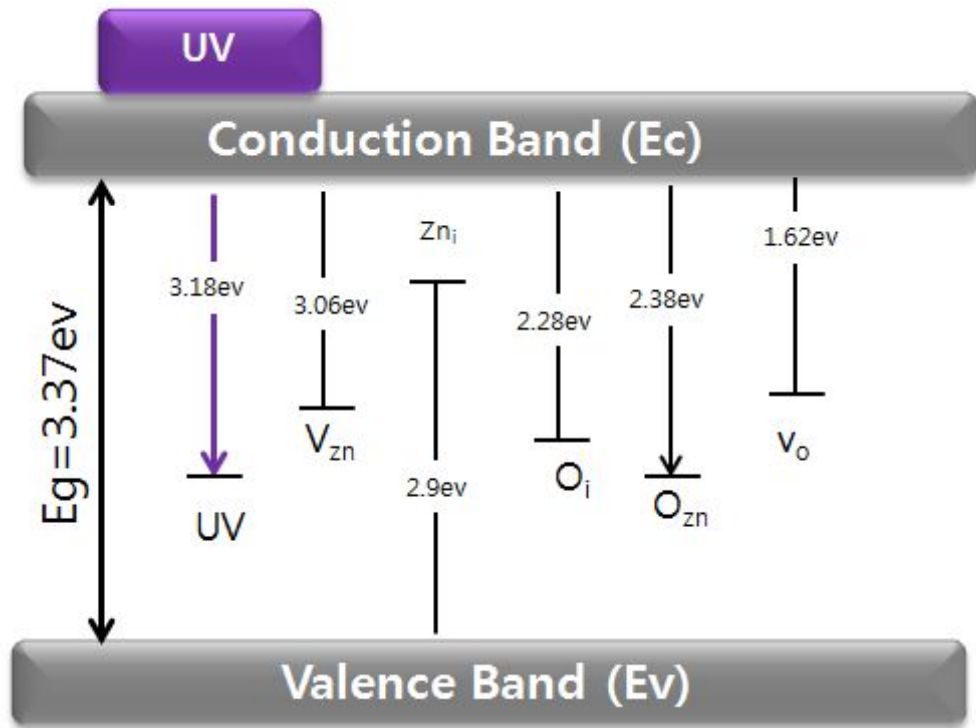


Fig. 2 Energy levels as defect in ZnO

2. Nano-wire

Nano-wire는 길이와 직경의 장경비(aspect ratio)가 매우 큰 1차원 나노 구조체를 가리키며, 박막에 비해 성장이 비교적 쉽고 성장 직후 우수한 결정성을 가지고 있기 때문에 나노막대 및 나노선의 합성법에 관해 수많은 연구결과가 보고되고 있다.

또한 물리적 크기제한으로 인해 양자 크기 효과(Quantum size effect)라는 중요한 물리적 성질을 나타내게 된다. 나노물질이 독특한 특성을 갖는 이유는 체적대비 표면적이 대단히 크기 때문이다. 일반적으로 입자의 크기가 작아질수록 표면원자가 차지하는 비율이 높아지고 열역학적으로 표면을 구성하는 원자들은 내부에 위치한 원자보다 에너지가 높으므로 나노물질이 벌크 물질보다 단위 원자 당 높은 에너지를 가지게 된다. 뿐만 아니라 수많은 입자들로 이루어진 벌크 물질과 몇 개의 원자와 분자로 구성된 물질이 각각 연속적 에너지준위와 불연속적 에너지 준위를 가지는 것에 비하여 나노물질은 두 가지 성질을 모두 가진다. 이로 인해 나노물질은 벌크 성질과 원자 및 분자의 성질과는 또 다른 광학적 전기적 특성이 나타나게 된다. 이러한 현상은 금속이나 절연체, 분자, 결정, 반도체 등 모든 물질에서 나타나지만 반도체 나노물질의 경우에 더욱 두드러지게 나타나 특별히 양자구속효과(Quantum confinement effect)라고 부르게 되었다.[15,16]

이 양자구속효과는 1차원 나노구조의 반도체 nano-rod 및 nano-wire은 전하의 이동에 최적화된 가장 저차원의 나노구조로서 단위전자소자 구성에 적용하기 위한 매우 적합한 소재라고 할 수 있다. 이러한 양자 구속 효과뿐만 아니라 단결정성, 1차원성으로 인해 새로운 물리적, 화학적 성질을 가지면서도 면적밀도, 표면 보호, 공간고립, 전기주입, 소자공정의 수월성 등에서도 상대적으로 매우 우수하다.[17]

최근 나노 전자소자 혹은 나노광전자소자로 응용하기 위한 반도체 nano-rod 및 nano-wire의 합성법에 관해 수 많은 연구 결과가 보고되고 있으며, 이들

소재를 이용하여 단전자 트랜지스터 (Single electron transistor : SET), 전계 효과 스위치(Electric field-effect switching : FET), 화학센서 발광 (Luminescence)소자 등 나노 소자로서의 성능도 입증하고 있다.[18,19,20]

3. 수열합성법

수열 합성법은 액상에서 합성하는 방법으로 전구체를 이용하여 Bath 안에서 저온과 상압 분위기에서 합성한다. 또한 금속촉매를 사용하지 않기 때문에, 촉매를 따로 제거해야 할 필요가 없으며 온도, 전구체의 농도, 확산 등을 통하여 다양한 나노구조체를 만들 수 있다. 또한 대면적으로 합성이 가능하며 공정 또한 간단하기 때문에 대량생산이 가능하다. 하지만 공정과정에서 불순물이 첨가될 가능성이 높고, 나노선간의 밀도 조절이 어려운 단점이 있다. 또한 다른 액상법에 비해 제조공정이 간단하고 회수율이 좋으며 일반적으로 저렴한 원료를 사용하여 고순도의 물질을 대량 생산 할 수 있어 다양한 물질의 합성에 이용되고 있다. 수열합성법은 고온, 고압 하에서 물이나 수용액을 이용하여 물질을 합성하는 방법으로 금속염, 산화물, 수화물, 금속 분말 등을 용액상태나 현탁액 상태에서 용매물질의 농도, 온도, 압력 등을 변화 시켜 물질의 결정을 성장하거나 합성하는 방법을 말한다. 반응물질의 특성에 따라 저온 및 대기압에서 성장이 가능하다.[21] 수열합성 시 압력, 온도, 용액의 PH, 첨가제나 용매 등을 변화시킴으로 생성되는 입자의 입경, 형상, 입도의 분포, 조성등의 제어가 용이하며 다양한 특성을 가지는 생성물의 형성에 장점이있다. 수열 합성시 사용되는 수용액은 합성과정에서 열과 압력을 전달 매체로 사용한다. 따라서 반응제, 용매, 표면흡착제, 촉매등의 여러 역할을 수행하며 화학반응과 결정화를 촉진 시키고 이온교환이나 추출 시 반응 용매의 역할 및 고화 작용제의 다양한 역할을 담당한다.[22,23,24]

성장 메커니즘은 원하는 물질이 합성수용액 상태에서 확산이 이루어져 고체-액체의 계면에서 흡착이 일어나게 되고 그 후 고체 표면에서 일어나는 확산이 응집물질의 격자와 반응하여 핵생성이 이루어지고 핵을 따라 결정이 성장한다.[25]

제 3 장 실험 방법

1. 수열합성법에 의한 ZnO nano-wire의 성장

1-1. ZnO seed layer층 제작

ZnO nanowire을 합성하기 위하여 수열합성법을 이용하였다. 본 연구에서는 ZnO nanowire를 기반으로 하는 광소자에 응용을 목표로 하며 이를 위해 성장 시킬 기판으로 sapphire기판을 사용 하였다.

먼저 기판을 초음파 세척법으로 각각 아세톤 5분, 메탄올 5분, DI-water 5분의 순서로 세척하고 세척을 마친 기판을 air로 건조시켰다. ZnO nanowire 성장을 위한 seed layer층은 Zn acetate dihydrate(219) / ethanol(고순도) (0.005mol) (0.219g/200ml)의 비율로 만든 후 교반기로 30분 동안 섞어 준다. 그리고 기판을 seed 용액에 담그고 20초 후에 ethanol에 헹구고 air gun으로 건조, 이 과정을 5번 반복하였다. seed 처리 된 시료를 hot plate에서 250°C로 20분 동안 baking 하였다.(Zinc acetate dihydrate melting point : 237°C) 제작된 seed layer층은 표면 형상 및 표면 거칠기등 표면의 구조적 특성을 분석하기 위하여 Atomic Force Microscopy(AFM) 및 Scanning Electron Microscopy (SEM) 측정을 수행하였다. SEM 측정에서는 기본적으로 표면 형상(top-view)을 촬영하였다.

1-2. 합성수용액의 온도 조절에 의한 ZnO nano-wire의 성장

수열합성법을 위한 합성수용액은 Zinc acetate dihydrate $[Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2]$, 2.19g, [Deionized water, 200mL], 0.05mol에 마그네틱 바를 이용하여 혼합한 후, NH_4OH 를 넣어 PH를 조절 하였다.[26] 이 합성수용액에 seed layer층이 형성된 sapphire 기판을 담그고 50°C, 100°C, 150°C, 200°C 온도로 120분 동안 성장 시켰다. 수열합성 된 ZnO nanowire이 성장된 기판은 합성수용액에서 빼낸 후 고순도 에탄올로 세척 후 air gun을 이용하여 건조 시켰다.

1-3. 합성수용액의 몰농도 조절에 의한 ZnO nano-wire의 성장

수열합성법을 위한 합성수용액의 농도를 각각 0.025mol, 0.05mol, 0.125mol, 0.25mol, 0.5mol로 합성 한후 ZnO nanowire를 200°C 온도로 60분 성장 시켰다. 마찬가지로 ZnO nanowire가 성장된 기판은 합성수용액에서 빼낸후 고순도 에탄올로 세척 후 air gun을 이용하여 건조 시켰다.

1-4. ZnO nano-wire의 합성

Dip coating에 의해서 만들어진 ZnO seed layer기판을 위의 조건에 의해 만들어진 합성수용액에 넣는다. 이때 합성 시 불순물이 반응 하는 것을 최대한 막기 위하여 Teflon으로 제작된 bath를 사용 하였다.

기판은 수용액들과 충분히 반응이 일어 날 수 있도록 거리를 두고 loading 시켰으며 기판의 방향은 바닥을 향하도록 위치 시켰다. 그 이유는 반응 중에 생성되는 ZnO bulk 물질들이 백색으로 석출이 일어나는데 이 석출 물질들이 seed layer에 달라붙어 wire의 성장을 막고 wire가 성장된 이후에도 표면에 달라붙기 때문이다. 그 후 온도와 압력에 충분히 버틸 수 있도록 제작된 Autoclave안에 Teflon bath를 넣고 온도를 가하여 nano-wire를 성장 시켰다. 성장된 ZnO nano-wire를 다양한 분야에 응용하기 위하여 성장조건을 조절하여 직경과 길이, 그리고 밀도 등을 제어하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 nano-wire의 성장온도, 합성수용액의 몰농도 변화에 따라 성장된 ZnO nanowire들은 구조적 광학적 특성 보고를 위해 FE-SEM, AFM, XRD, PL, Raman spectroscopy을 측정 하였다

Condition	Seed layer
Temperature	250°C
Baking time	20min
Coating	Dip coating
Molecular	Zinc acetate : Ethanol(high-purity) (0.005mol)

Table. 1 Growth condition for ZnO seed layer

Condition	Temperature dependence
Temperature	50°C, 100°C, 150°C, 200°C
Growth time	2hr
pH9	NH ₄ OH
Molecular	Zinc acetate : Deionized water (0.05mol)

Table. 2 Growth condition for ZnO nano-wire by hydrothermal method

Condition	Molefraction dependence
Temperature	150°C
Growth time	2hr
pH9	NH ₄ OH
Molecular	Zinc acetate : Deionized water (0.025 ,0.05, 0.125, 0.25, 0.5mol)

Table. 3 Growth condition for ZnO nano-wire by hydrothermal method



Fig. 3 Hydrothermal system used in this study

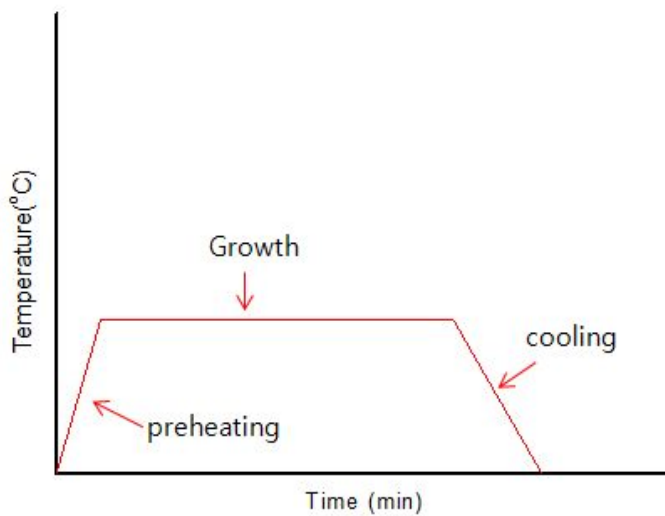
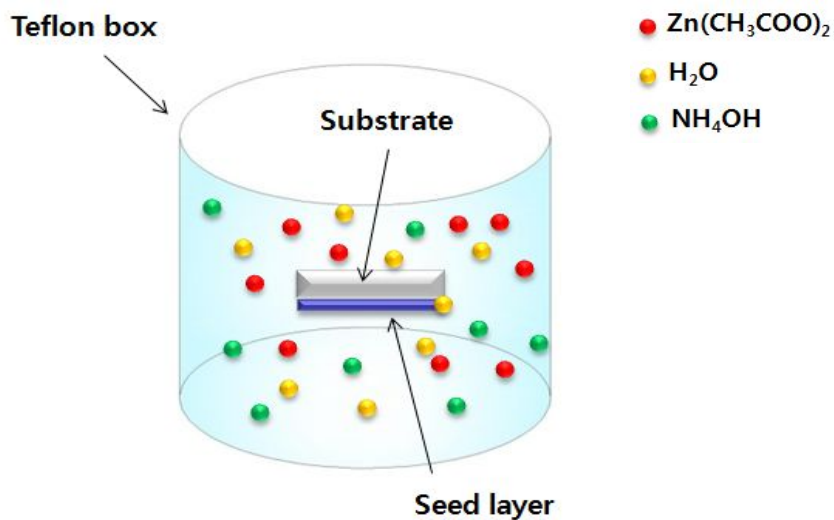


Fig. 4 Growth sequences of ZnO nanowire



Reaction

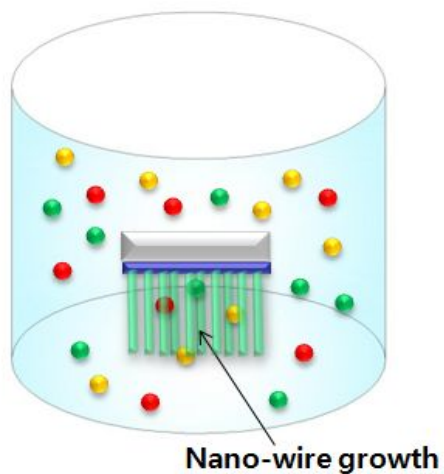
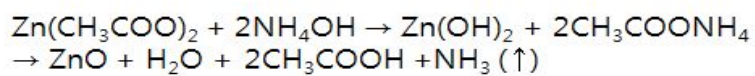


Fig. 5 Schematic of the reactor system used for the growth of ZnO nano-wire

제 4 장 결과 및 고찰

4-1 ZnO seed layer 층의 구조적 특성

seed layer 층은 nano-wire를 성장시키는데 필수적이다. seed layer 층이 핵생성 site로 작용하면서 수용액 안에 있는 ZnO들이 열에너지를 받고 흡착되어 C축 방향으로 성장하게 된다. 또한 nano-wire의 특성조절에 매우 중요한 역할을 하며 나노선의 직경, 밀도, 길이 등이 seed layer층으로부터 많은 영향을 받는다. 본 연구의 목적은 성장 온도 변화에 따른 ZnO nano-wire의 특성변화 이므로 seed layer층의 제작은 한 가지 조건으로 고정하여 수행하였다. seed layer층의 표면 형상 및 표면 거칠기등 표면의 구조적 특성을 분석하기 위하여 Atomic Force Microscopy(AFM) 및 Scanning Electron Microscopy (SEM)을 측정 하였다. SEM 측정에서는 기본적으로 표면 형상(top-view)을 촬영하였다. Fig. 6 을 보게 되면 ZnO seed들이 기판 위에 많이 붙어 있는 것을 확인 할 수 있다. 이 seed들이 나중에 wire가 자라나게 될 nucleation site 역할을 수행하게 된다. AFM은 probe사이의 인력에 의한 상호작용으로 시료를 측정하는 장비이다. 원자 간에 상호작용하는 힘은 전기적 성질에 관계없이 존재하므로 도체나 부도체 모두 측정이 가능하다. 이 그림을 보면 Seed layer층을 AFM을 통해서 분석한 결과이다. 측정 시 시료의 손상을 줄이기 위해서 semi-contact mode로 측정 하였으며, Seed들의 높낮이는 약 4nm 정도이며 RMS 표면 거칠기는 1.028nm이다.

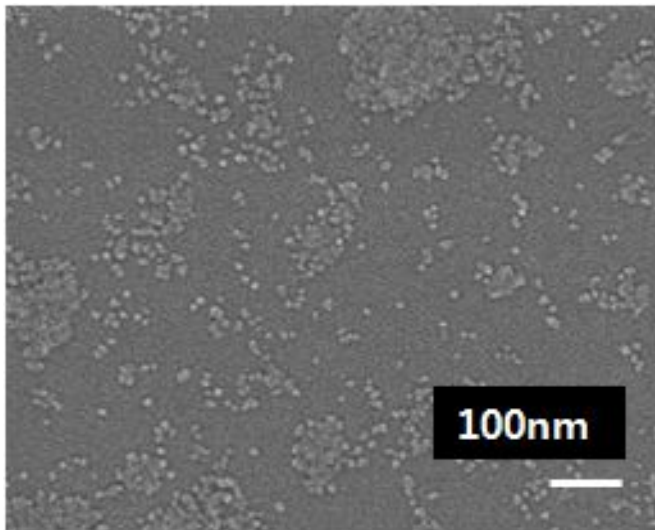


Fig. 6 FE-SEM image(Top view) of ZnO seed layer

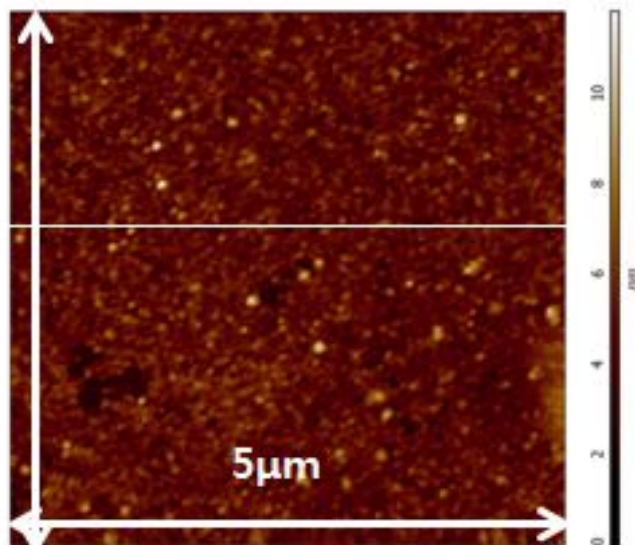


Fig. 7 Surface AFM morphology of ZnO seed layer

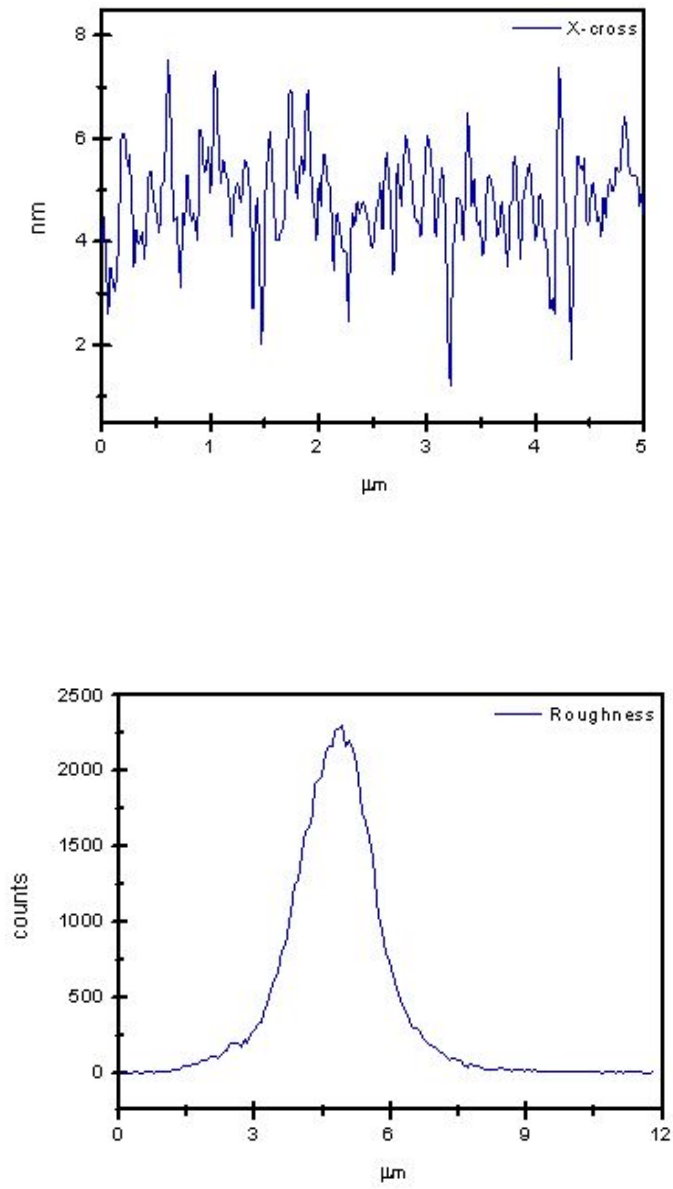


Fig. 8 The cross sectional line profile and roughness of ZnO seed layer

4-2-1 온도 조절에 의해 수열합성법으로 성장된 ZnO nano-wire의 구조 특성

온도에 따라 성장된 ZnO nano-wire의 결정학적 방위 관계 및 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절(XRD)실험을 수행 하였다. 이때 CuK α (파장 1.541Å) X-선 발생장치를 사용하였다. X-선이 θ 각도로 결정 표면에 입사되면 표면의 원자층에 의해 일부 X-선이 산란되고 산란되지 않은 X-선은 원자의 다음 층으로 침투하여 다시 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 패턴으로 시료의 성분 및 결정 구조를 분석 할 수 있다.

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

성장 온도에 따른 ZnO nano-wire는 성장된 sapphire (0006)면에서 기판에 의한 peak를 확인 하였고, 200°C에서 만들어진 nano-wire를 제외하고는 오직 하나의 Bragg 회절피크(2.41Å) 만이 관측되었다. 이 bragg 피크는 Hexagonal 구조의 ZnO(0002)이다 이는 ZnO nano-wire가 수직 방향으로 오직 (0002)면으로 배향 되었다는 것을 의미 한다. ZnO는 wurtzite 구조를 가지는데 가장 면밀도가 높은 결정면이 바로 (0002)면이다. 50°C에서 만들어진 nano-wire의 경우 모양이 wire 보다는 박막 형태를 하고 있기 때문에 (0002)면에 대하여 θ -rocking을 한 결과 기판과 Epitaxial growth 하고 있음을 확인 하였다. 또한 온도가 증가함에 따라서 50°C에서 만들어진 nano-wire를 제외하고는 전부 0.005 정도의 FWHM 값을 나타내었고, peak 세기는 점점 감소하였다. 이때 peak 세기는 ZnO 결정의 양에 비례 하며, FWHM은 ZnO 결정립의 크기에 반비례 한다. 따라서 저온에서 성장된 nano-wire의 결정성이 높은 것을 알 수 있다. 200°C 에서 성장된 ZnO nano-wire의 경우 wire가 휘어짐에 따라 다른 면 (100), (101)면이 나타나는 것을 확인하였고, 빠른 성장속도로 인하여 불순물 증가에 의한 결함 때문에 (0002)면에 해당하는 peak의 세기가 감소하였다.

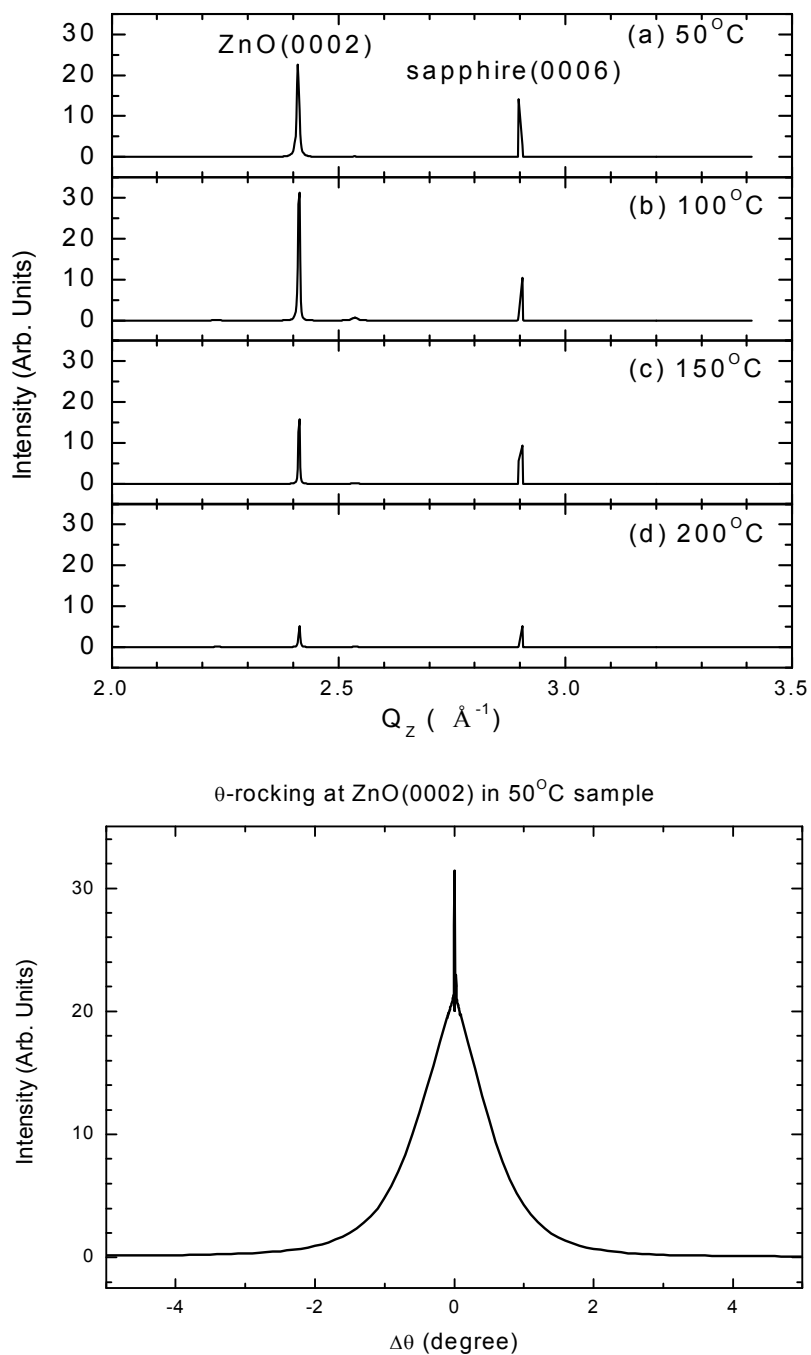


Fig. 9 XRD patterns of ZnO nano-wire (a)Temperature 50°C, 100°C, 150°C, 200°C (b) θ -rocking at ZnO(0002) in 50°C sample

4-2-2 온도 조절에 의해 수열합성법으로 성장된 ZnO nano-wire의 표면 특성

SEM 이미지를 통하여 온도 별로 성장된 ZnO nanowire 끝의 육각 모양의 변화와 단면을 통한 wire의 길이를 분석하였다. 온도가 점점 증가하면서 wire의 성장속도가 빨라지는 것을 알 수가 있는데 SEM의 cross-section 이미지를 보게 되면 wire의 길이들이 점점 증가하다가 200°C wire들이 기울어져서 성장된 것을 볼 수 있다. 이는 200°C에서 이미 wire들의 성장이 전부 일어나고 내부의 압력과 높은 온도에서 수용액들의 대류 현상에 의해서 wire들이 기울어졌다고 설명 할 수 있다. 또한 wire의 diameter를 보게 되면 50°C에서 성장된 wire는 성장 초기 단계로 15nm정도의 diameter를 가지며 온도가 충분하지 않아서 완전한 wire로는 성장 하지 못했다. 길이는 약 300nm이며 ($1400/\mu\text{m}^2$)로 밀도 높게 성장되는 것을 확인 했다. 100°C에서는 성장하기 위한 온도로 도달하여 diameter가 25nm정도로 증가하고 점점 wire의 형태를 나타내면서 wire 끝 모양이 hexagonal로 형성되는 것을 알 수 있다. 이때 길이는 700nm정도로 성장 되었고, 그에 따라 밀도는 $880/\mu\text{m}^2$ 로 감소하였으며 균일하게 wire가 만들어졌다. 온도가 150°C로 올라감에 따라서 wire들이 점점 불균일하게 성장하는 것을 볼 수 있는데 diameter는 30~50nm를 갖는 wire들이 생성되었다. 따라서 밀도는 $850/\mu\text{m}^2$ 정도로 소폭 감소하였고 길이는 1300nm 까지 성장 하는 것을 확인 할 수 있었다. 200°C에서 성장된 wire 들은 작은 것은 40nm diameter를 갖는 것에서부터 크기는 70~90nm정도의 diameter를 갖는 wire들이 불균일하게 성장되는 것을 확인 할 수 있었다. 길이는 대략 863nm이고 밀도는 $300/\mu\text{m}^2$ 정도로 크게 감소하였다. 따라서 온도가 nano-wire의 성장속도에 영향을 미치게 되는데 온도가 점점 증가 할수록 wire의 diameter는 증가 하게 되고 그에 따라 밀도는 감소를 하게 된다. 또한 200°C에서 성장된 wire 들은 이미 wire가 다 만들어 진 후에 stainless steel 안의 압력과 solution의 대류에 영향을 받아 수직으로 계속 서있지 못하고 기울어진 형태로 만들어 졌다는 것을 알 수 있다.

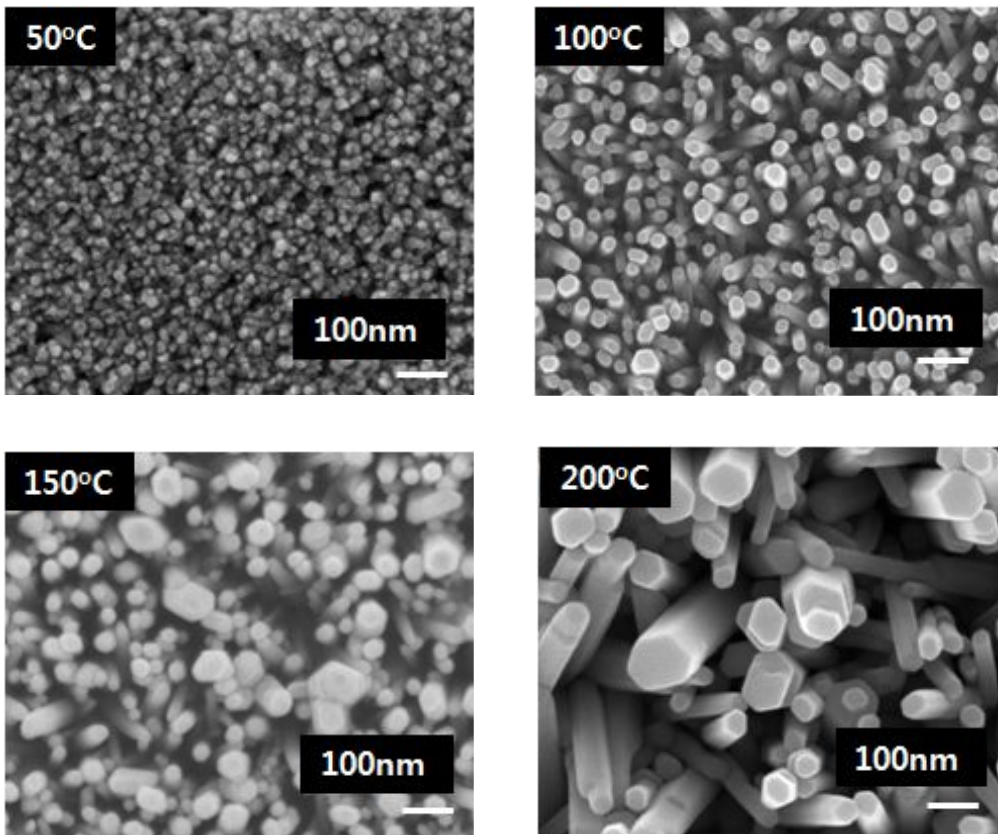


Fig. 10 FE-SEM image of ZnO nanowire grown at 50°C, 100°C, 150°C, 200°C (Top view)

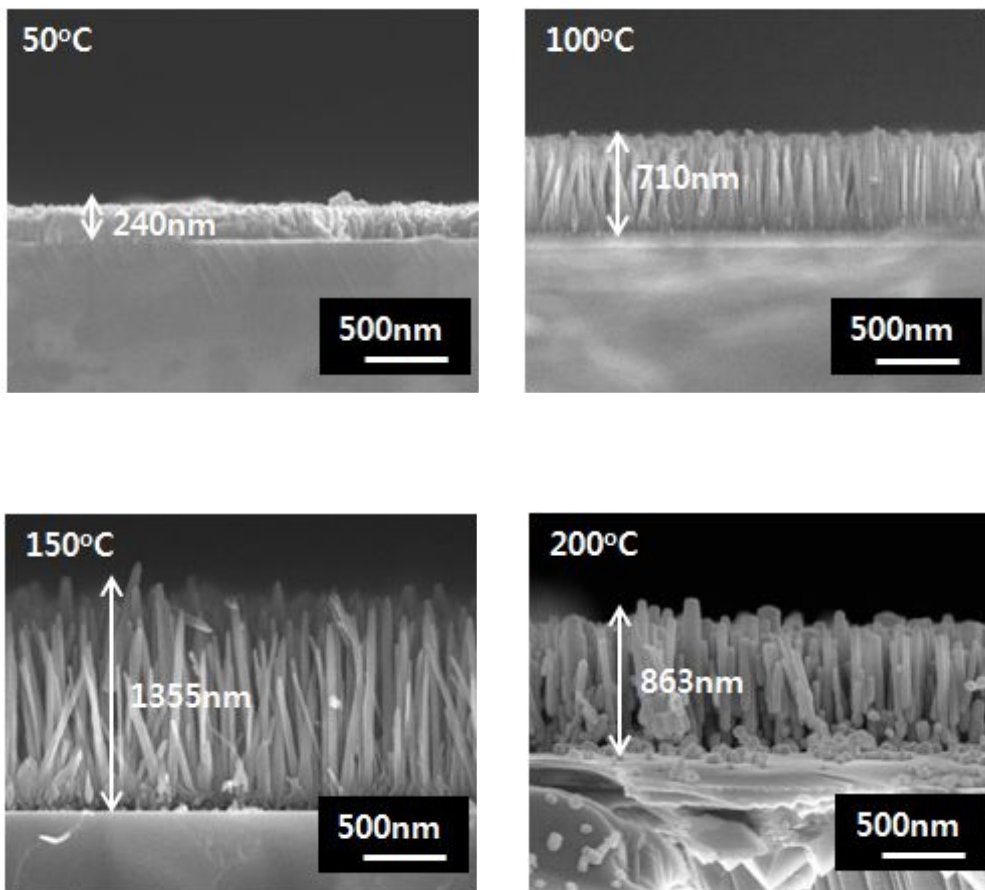


Fig. 11 FE-SEM image of ZnO nanowire grown at 50°C, 100°C, 150°C, 200°C (Cross-section view)

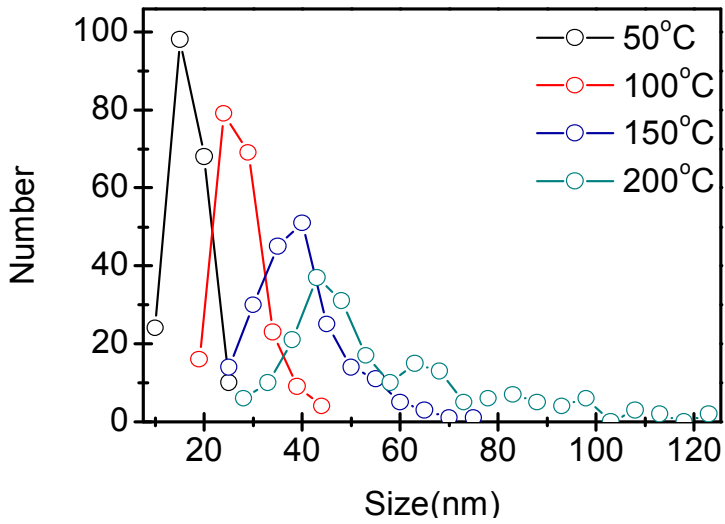


Fig. 12 Size and number of ZnO nano-wire grown at the different temperature

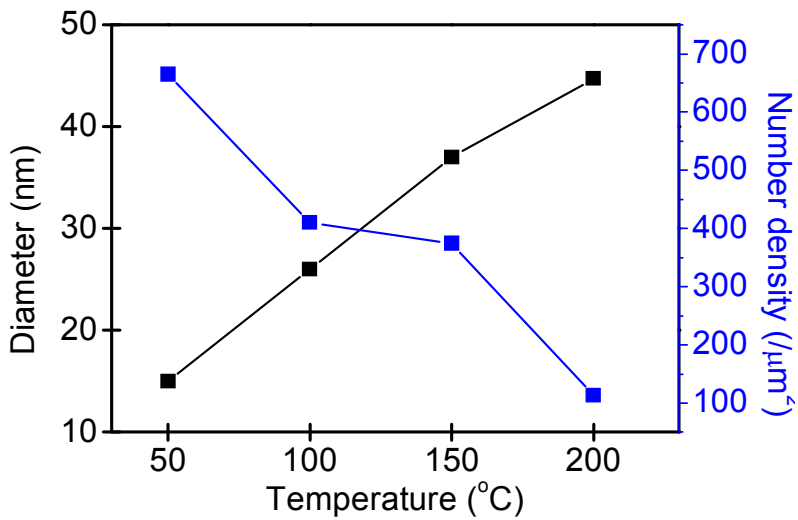


Fig. 13 Length and density of ZnO nano-wire at the different temperature

4-2-3 온도 조절에 의해 수열합성법으로 성장된 ZnO nano-wire의 광학적 특성

(1) photoluminescence (PL)

온도별로 성장된 ZnO nano-wire의 광학적 특성 분석을 위하여 상온에서 325nm He-Cd laser를 이용하여 전자를 여기 시킨 후 방출되는 빛을 PMT detector를 이용하여 1200gr/mm로 신호를 분석하여 350~700nm까지 scan 하였다. 325nm laser에 의해 ZnO의 여기 재결합인 Free-exciton 방출에서 기인하여 380nm에서 나타나는 near band edge peak를 확인 할 수 있었으며 Fitting을 통하여 N.B.E peak의 Xc 값에서 아래 식을 이용하여 band gap을 측정하였다.

$$E=hv =hc/\lambda \text{ wavelength(nm)} \dots\dots\dots (2)$$

(v:진동수, h :6.62 x 10⁻³⁴Js, λ:wavelength)

이때 band gap이 3.21~3.26eV로 측정되었다. 성장온도가 50°C에서 만들어진 wire들의 peak는 세기도 매우 낮고 FWHM 값이 46.86nm로 매우 넓은 영역에서 나타났다. 온도가 높아짐에 따라 N.B.E peak의 세기는 점점 증가 하였고 FWHM 값도 평균 15.4nm정도로 측정 되었다. 또한 결정성이 우수한 nano-wire의 Green의 발광이 매우 약하게 관찰되었고, 높은 온도에서 성장된 wire는 빠른 성장 속도로 인해서 불순물 유입 및 defect들에 의한 deep hole trap(1.0eV)전이에 의하여 Green band peak도 점점 강하게 나타났다.

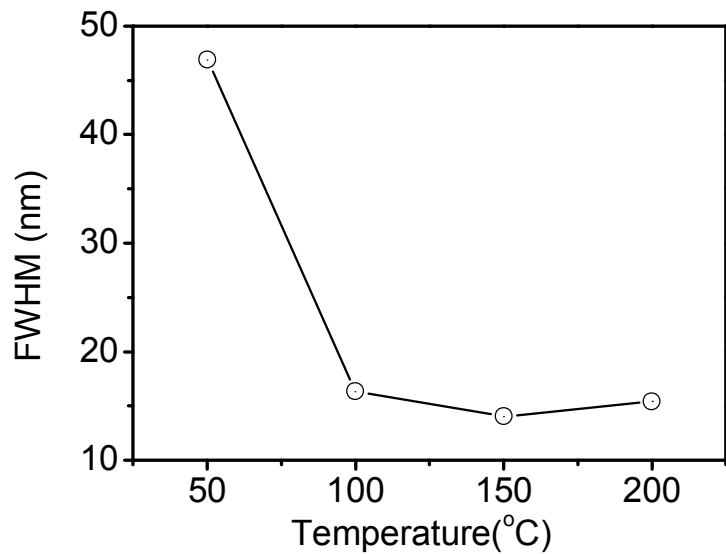
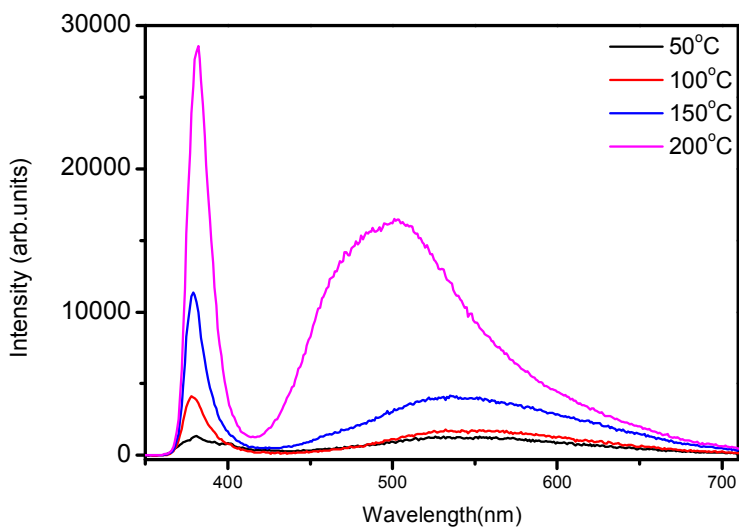


Fig. 14 Optical spectra of ZnO nano-wire as growth temperature

(2) Raman spectroscopy

ZnO nano-wire의 광학적 특성 분석을 위해서 Micro Raman scattering 분석을 수행 하였다. 광원은 514nm Ar gas laser를 이용하여 scattering된 전자들을 1800gr/mm로 신호를 측정하였고 검출기는 CCD(charge coupled device)를 사용하였다. 분석결과 , 438cm^{-1} 에서 E_2 (High) mode, 379cm^{-1} 에서 $A_1(\text{TO})$ mode, 334cm^{-1} (multi phonon mode)의 ZnO raman peak들이 나타나고, 사파이어 기판 peak를 확인 할 수 있었다. 438cm^{-1} 에서 보이는 E_2 high mode peak는 surface phonon mode로 ZnO nano-wire 표면에서 dangling bond의 진동에 의한 에너지를 측정하여 나타나는 peak로 결정성을 알 수 있는 mode이다. 379cm^{-1} 에서 나타나는 $A_1(\text{TO})$ mode는 transverse optical mode로 nano-wire의 횡방향 진동에 의한 에너지를 측정하여 나타나는 peak이다. 온도가 높아질수록 438cm^{-1} E_2 (High) 모드의 대칭성이 좋아지고 FWHM이 좁아지는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 200°C 에서 성장된 nano-wire에서 약하게 334cm^{-1} (multi phonon mode)이 나타나는 것을 확인한 결과 광학적인 특성이 좋게 나타나는 것을 알 수 있었고, 379cm^{-1} $A_1(\text{TO})$ mode peak는 150°C 에서 성장된 nano-wire에서 대칭적이고 세기가 높게 나타난다. 따라서 횡방향으로 배열이 잘 되어 있어서 wire가 수직 방향으로 잘 성장되었다고 할 수 있다.

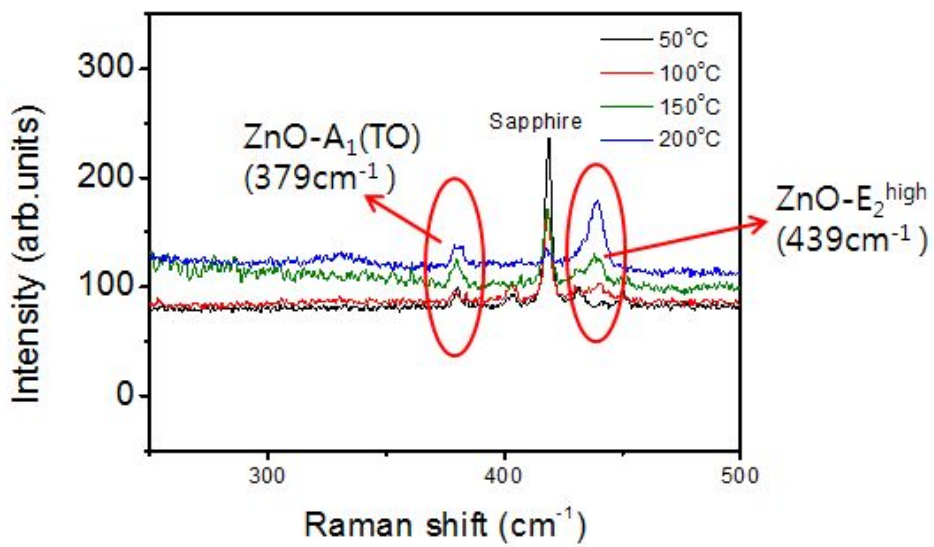


Fig. 15 Micro-Raman spectrum of the ZnO nano-wire

4-3-1. 수용액의 농도 조절에 의해 수열합성법으로 성장된 ZnO nano-wire의 구조 특성

농도를 조절하여 성장한 ZnO nano wire를 마찬가지로 X-ray diffraction(XRD) 분석을 수행 하였다. 몰농도가 0.025mol에서 성장된 경우 wire의 형태로 잘 성장되지 않았기 때문에 우선성장면인 (0002) 면에서는 peak가 거의 보이지 않는다. 따라서 만들어진 nano-wire는 결정성이 좋지 않다는 것을 확인 할 수 있다. 몰농도가 0.05mol, 0.125mol, 0.25mol에서 성장된 nano-wire의 경우 비슷한 값의 FWHM을 가지며 (0002)면으로 우선 성장됨을 확인 할 수 있다. 약간 휘어진 성장으로 인해서 우선성장면 이외에 (101)면과 (100)면에 대한 peak도 아주 약하게 나타나는 것을 확인 하였다. 또한 농도가 0.25mol에서 반응이 진행됨에 따라서 수용액안의 ZnO들이 뭉쳐서 nano-crystals이 만들어지게 되며 0.5mol에서 성장시켰을 경우 nano-crystals의 크기가 점점 커져서 성장하게 되는데 이 nano-crystals에서 (101)면에 해당하는 peak가 나타나는 것을 확인하였다.

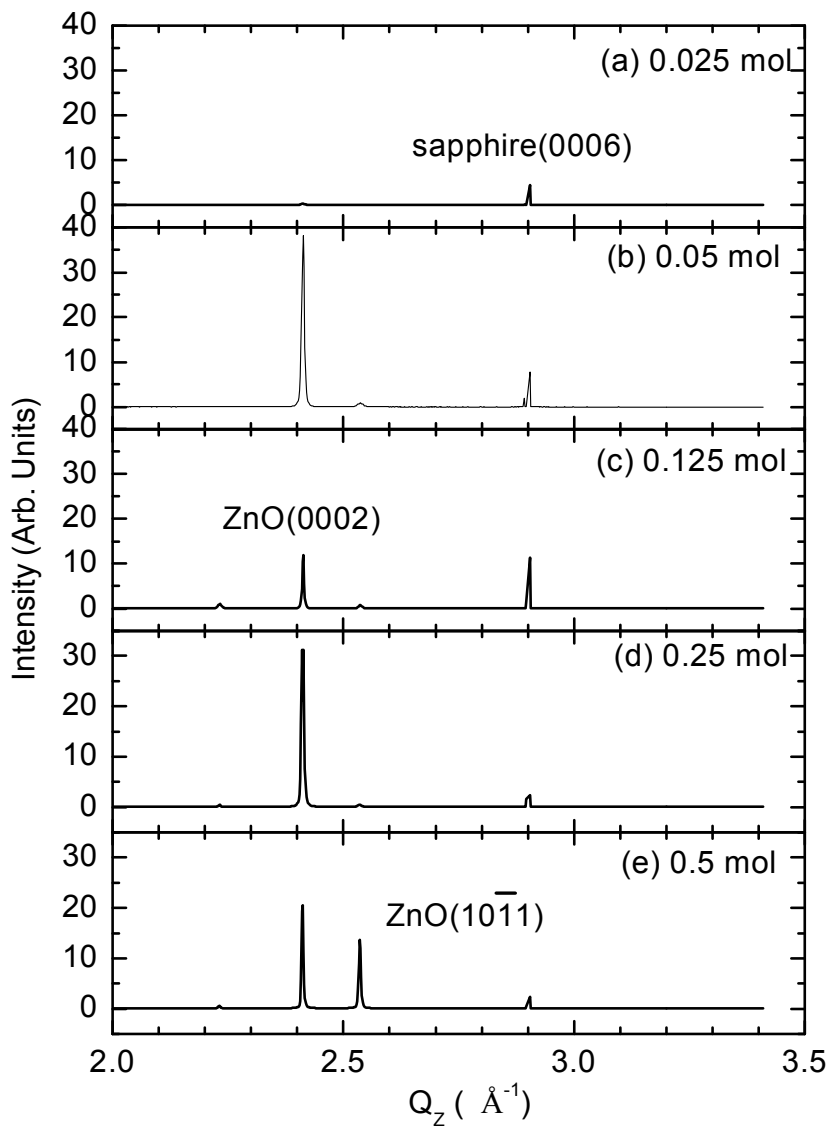


Fig. 16 XRD patterns of ZnO nano-wire as molefraction dependence

4-3-2. 수용액의 농도 조절에 의해 수열합성법으로 성장된 ZnO nano-wire의 표면 특성

합성 수용액의 몰농도를 0.025mol, 0.05mol, 0.125mol, 0.25mol, 0.5mol에서 성장된 ZnO nano-wire를 SEM 장비를 통하여 분석 하였다. 표면 측정을 위해서 Top-view로 측정을 하였고 cross-section 측정을 통해 단면 이미지를 얻었다. 합성 수용액의 몰농도가 0.025mol에서는 ZnO가 wire 형태로 만들어지지 않았다. 이는 수용액 안에 녹아 있는 ZnO 개체수가 너무 적어 seed layer와 반응하는 양도 매우 적기 때문이다. 단면 측정 결과 두께는 198nm로 얇게 성장 되었다. 합성수용액의 농도가 0.5mol에서는 점점 wire의 형태로 성장을 하게 되었는데 wire 끝부분의 모양도 육각 형태를 띄고 있으며 평균 diameter는 25~30nm정도로 균일하게 성장되었다. 길이는 약899nm로 성장되었고, 밀도는 약 $500/\mu\text{m}^2$ 측정되었다. 합성수용액의 몰농도가 0.125mol에서는 육각모양이 훨씬 뚜렷하게 만들어지나 diameter가 60~80nm, 큰 것은 100nm 정도로 불균일하게 성장 되는 것을 확인 할 수 있었다. 단면측정 결과 길이는 1829nm이며 밀도는 감소하여 $200/\mu\text{m}^2$ 로 확인 할 수 있었다. 몰수가 0.25mol로 높아짐에 따라 개체수가 증가하게 되어 wire가 만들어 지는 속도가 증가 하게 된다. wire가 만들어진 후에는 wire 끝부분인 (0002)면에 수용액 내부의 ZnO 들이 뭉쳐서 그 위에 ZnO nano-crystals이 나선 모양을 하게 되면서 성장되었다. 단면 이미지 분석 결과 nano-wire의 길이는 2400nm정도 이고 그 위에 얇게 ZnO nano-crystals이 성장 되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 0.5mol에서 성장된 나노 wire들은 이 ZnO nano-crystals의 양이 많아지고 크기도 점차 커지면서 뚜렷한 나선 모양으로 형성되는 것을 확인 할 수 있다. 이때 nano-wire의 길이는 2400nm정도 이고 그 위에 ZnO nano-crystals이 두껍게 만들어지는 것이 확인 되었다.

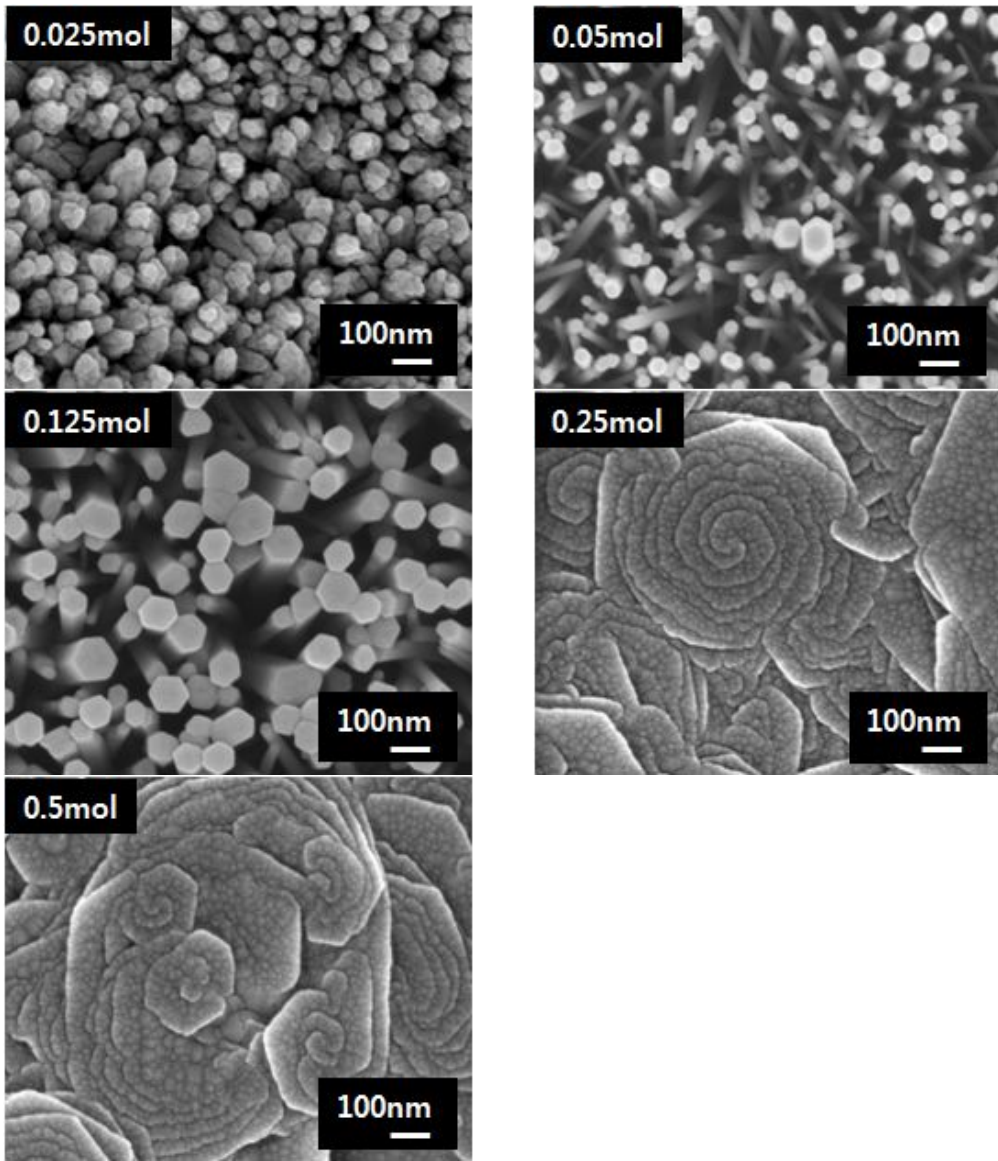


Fig. 17 FE-SEM image of ZnO nano-wire as molefraction dependence (Top view)

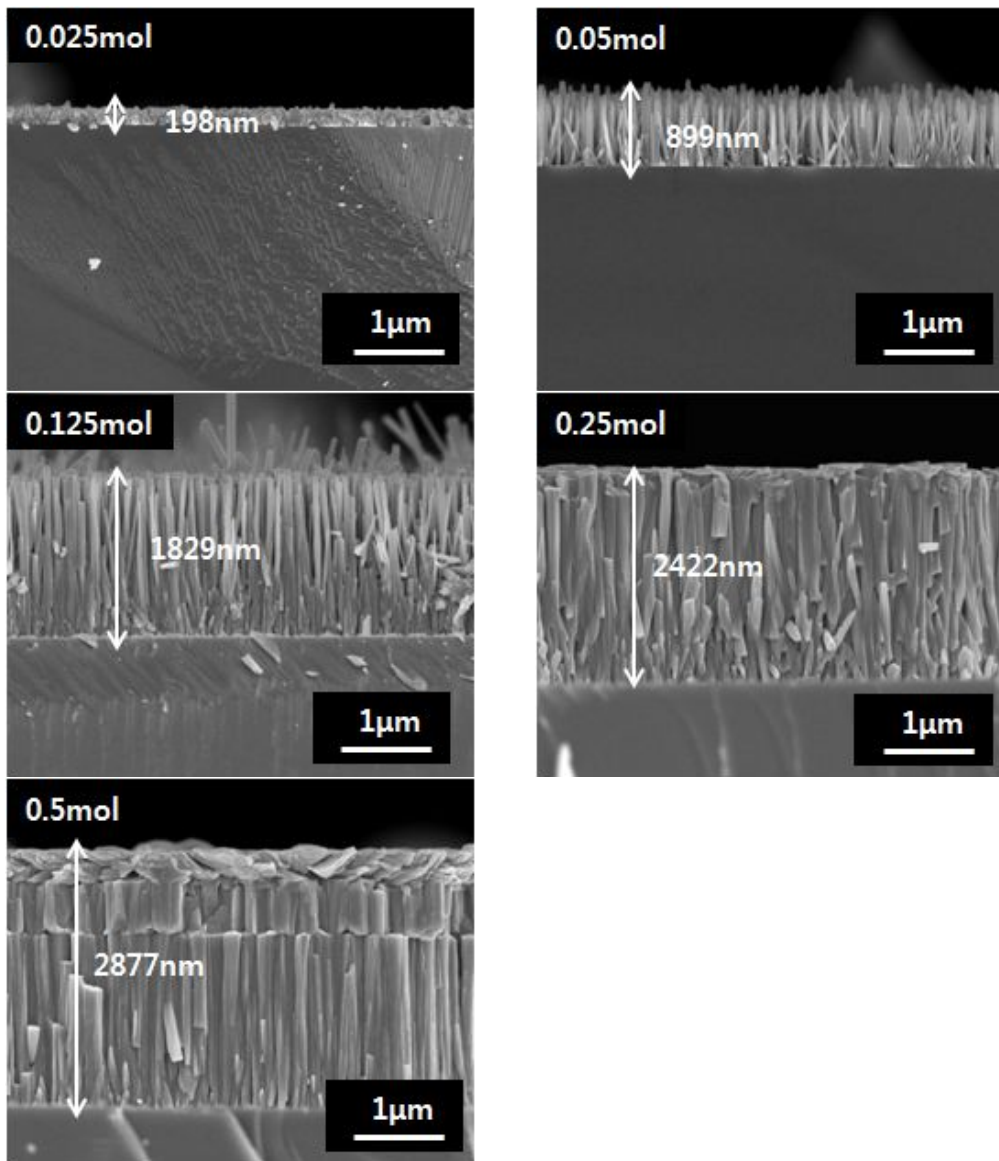


Fig. 18 FE-SEM image of ZnO nano-wire as molefraction dependence (Cross-section view)

4-3-3. 수용액의 농도 조절에 의해 수열합성법으로 성장된 ZnO nano-wire의 광학적 특성

(1) photoluminescence (PL)

합성 수용액의 농도별로 성장된 ZnO nano-wire의 광학적 특성 분석을 위하여 상온에서 325nm He-Cd laser를 이용하여 전자를 여기 시킨 후 방출되는 빛을 PMT detector를 이용하여 1200gr/mm로 신호를 분석하여 350~700nm까지 scan 하였다.

0.025mol에서 만들어진 ZnO nano-wire는 325nm laser에 의해 380nm에서 나타나는 약한 세기를 갖는 N.B.E(Near band edge) peak를 fitting을 통해 확인 할 수 있었으며, FWHM은 17.695nm로 측정되었다. 몰농도가 0.05mol, 0.125mol로 증가함에 따라 380nm N.B.E peak의 세기는 증가함을 확인 할 수 있다. ZnO nano-crystals이 만들어지는 0.25mol에서는 380nm peak의 세기가 급격히 감소하였고 nano-crystals의 양이 커지고 많아지는 0.5mol에서는 peak가 넓게 나타나며 shift가 일어났다. ZnO nano-wire에서 나오는 결함들 뿐만 아니고 nano-crystals에 존재하는 결함들에 의해서 N.B.E peak의 감소가 일어나며 Green band에서 나타나는 peak가 더 강하게 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 따라서 nano-crystals에 의해 발광특성이 감소함을 확인하였고, 이때 아래 식을 이용하여 마찬가지로 N.B.E peak를 fitting하여 Xc값에서 band gap을 측정하였다.

$$E=h\nu =hc/\lambda \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ν :진동수, h : 6.62×10^{-34} Js, λ :wavelength)

그 결과 band gap은 대부분 3.24eV로 측정되었지만, nano-crystals이 크게 만들어진 0.025mol sample의 경우 3.19eV로 band gap이 감소하였다.

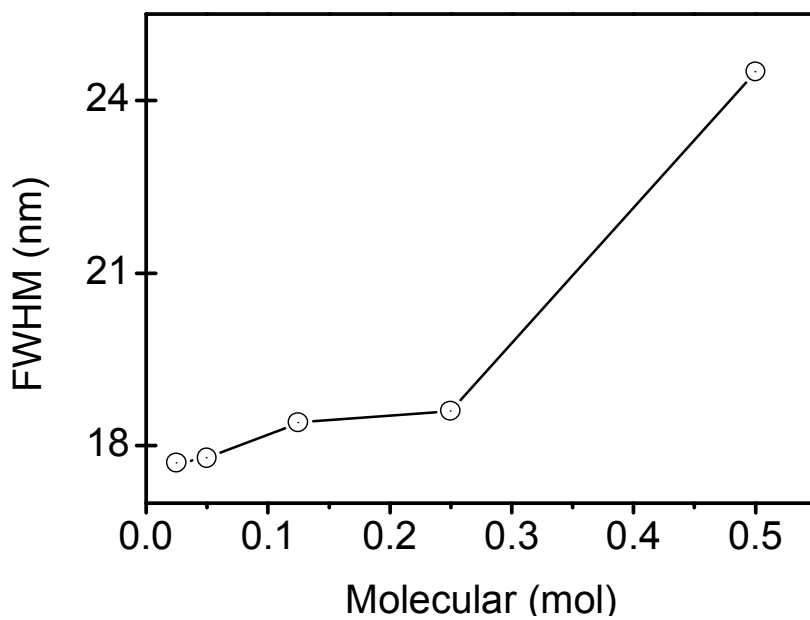
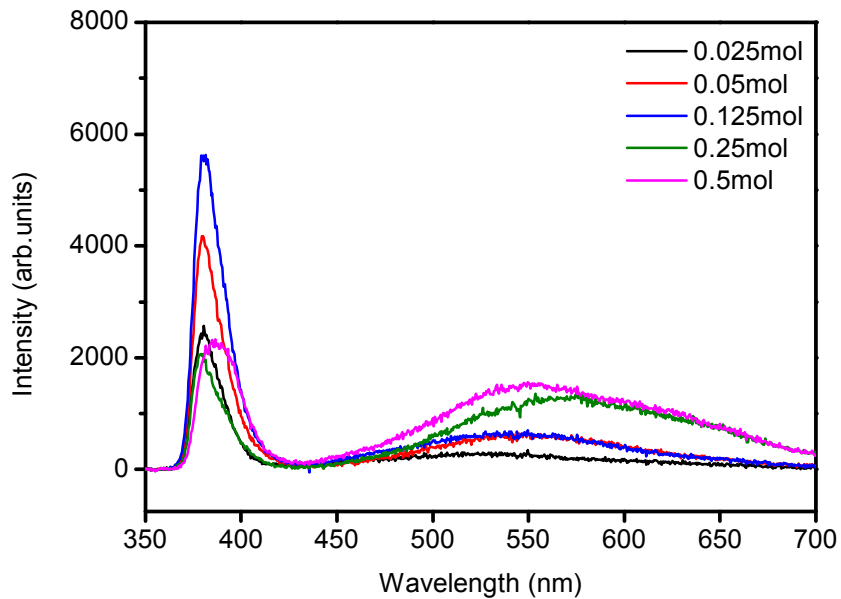


Fig. 19 Optical spectra of ZnO nano-wire as molefraction dependence

제 5 장 결론

본 논문에서는 수열합성법을 이용하여 ZnO nano-wire를 성장 하였다. 첫 번째로 합성수용액의 온도에 따른 nano-wire의 특성을 분석 하였고, 두 번째로 합성수용액의 농도에 따른 nano-wire의 특성 분석을 수행하였다. nano-wire를 성장하는데 있어 필요한 seed layer층을 촉매를 사용하지 않고 화학적인 합성을 통하여 seed layer층을 성장 시켰다. seed layer층을 합성 수용액 안에서 온도별로 실험을 실시하였다. 이렇게 만들어진 nano-wire는 FE-SEM 분석 결과 초기에는 길이가 짧고 diameter도 작은 형태로 만들어 졌으며 온도가 올라감에 따라 수열에 의한 반응속도가 빨라져 길이와 diameter가 증가 하였으며, 200°C 내에서는 시간이 지남에 따라 온도와 압력에 의해 wire가 기울어지는 현상을 볼 수 있다. 성장된 wire 끝부분의 모양은 뚜렷한 육각 모양을 띄었으며, 결정학적 분석을 위해 X-ray diffraction (XRD) 분석을 한 결과 ZnO 우선성장면인 (0002) 방향으로 배향됨을 확인 하였다. 광학적 특성 분석을 위하여 Photoluminescence(PL)과 Raman spectroscopy를 이용하여 측정하였다. PL분석 결과 온도가 증가함에 따라 N.B.E(near band edge) peak에서 강한 UV 발광이 일어났고, wire의 diameter증가에 따라 defect들의 영향도 증가 하여 Green band에서 나타나는 defect peak들도 같이 증가 하였다.

Raman spectroscopy 분석 결과 온도가 증가 할수록, ZnO와 관련된 $E_2(\text{High})$ mode가 대칭적이고 FWHM이 좁게 나타나며 nano-wire가 수직 성장하고 있을수록 $A_1(\text{TO})$ mode의 peak가 대칭적이고 강하게 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 온도에 의하여 만들어진 nano-wire는 diameter가 20nm 정도의 wire에서부터 80nm정도의 큰 diameter를 갖는 wire까지 성장 할 수 있지만 광학적인 특성을 측정한 결과 적당한 온도와 길이, diameter를 가지고 있을 때 좋은 특성을 나타냈다.

두 번째 실험에서 합성수용액의 농도에 의한 wire를 성장 시켰다. FE-SEM을 통한 구조 분석 결과 농도가 낮은 경우에는 수용액내의 개체수가 적기 때문에 반응에 참여하는 양이 너무 적어 wire 성장이 잘 일어나지 않았다. 농도가 증가 하면서 개체수의 증가에 따라 길이와 diameter가 점점 증가 하여 nano-wire로 성장이 되었으며, wire가 성장된 후에 wire 끝부분에 수용액 안의 ZnO 들이 뭉쳐서 nano-crystals이 합성되는 것을 확인 할 수 있었다. 이 ZnO nano-crystals은 침입형 Zn와 O공공 등의 불순물에 의한 결함을

많이 가지고 있어, Photoluminescence(PL)분석 결과 N.B.E(near band edge)에서 나오는 UV발광의 peak가 약하고 넓은 영역에서 나타나며 Green band의 발광이 증가함에 따라 광학적 특성에 좋지 않은 영향을 주는 것을 확인하였다. 온도와 농도를 조절하여 원하는 길이 및 diameter를 갖는 nano-wire를 성장 시켜 Flexible Display, 트랜지스터, 광소자등에 많은 응용이 가능 할 것이라 여겨진다.

참고문헌

- [1] 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.*
- [2] Rui Chen, G. Z. Xing, J. Gao, Z. Zhang, T. Wu, a and H. D. Sunb (2009) *Appl.*
- [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] J.-H. Lim, C.-K. Kang, K.-K. Kim, I.-K. Park, D.-K. Hwang, and S.-J. Park, *Adv. Mater.* 18, 2720 (2006).
- [5] 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).
- [6] C.H.Liu, J.A.Zapien, Y.Yao, X.M.Meng, C.S.Lee, S.S.Fan, Y.Lifshitz, S.T.Lee, *Adv.Mater.* 15(2003)838.
- [7] M.Law, L.E.Greene, J.C.Johnson, R.Saykally, P.Yang, *Nature Mater.* 4(2005)455.
- [8] L.E.Greene, B.D.Yuhas, M.Law, D.Zitoun, P.Yang, *Inorg. Chem.* 45(2006)7535.
- [9] W.D.Yu, X.M.Li, X.D.Gao, *Appl.Phys.Lett.* 84(2004)2658
- [10] T.Andelman, Y.Gong, M.Polking, M.Yin, I.Kuskovsky, G. Neumark, S.O'Brien, *J.Phys.Chem.B* 109(2005)14318.
- [11] P.D.Cozzoli, M.L.Curri, A.Agostiano, G.Leo, M.Lomascolo, *J. Phys.Chem.B* 107(2003)4756
- [12] T.Andelman, Y.Gong, M.Polking, M.Yin, I.Kuskovsky, G. Neumark, S.O'Brien, *J.Phys.Chem.B* 109(2005)14318.
- [13] P.D.Cozzoli, M.L.Curri, A.Agostiano, G.Leo, M.Lomascolo, *J. Phys.Chem.B* 107(2003)4756.
- [14] 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
- [15] 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
- [16] Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang (2001) *Science*, vol. 291, pp. 1947
- [17] Y. H. Lee and M. Sae (2005) *The Korean Physical Society*, vol. 51, pp. 84144
- [18] Minami, T. *Semicond. Sci. Technol.* 20, S35-S44 (2005)
- [19] Sun, X. W.; Yu, S. F.; Xu, C. X.; Yuen, C.; Chen, B. J.; Li, S. 11
Jpn. J. Appl. Phys., Part2 42, L1229-L1231 (2003)
- [20] Calestani, D.; Zha, M.; Mosca, R.; Zappettini, A.; Carotta, M. C.;

- Di Natale, V.; Zanolini, L. *Sensors and Actuators B: Chemical* 144, 472-478 (2010)
- [21] 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
- [22] M. Guo, P. Diao, X. Wang, and S. Cai, *J. Solid State Chem.*, 178, 3120 57(2005).
- [23] S. Hirano, N. Takeuchi, S. Shimada, K. Masuya, K. Ibe, H. Ysunakawa, and M. Kuwabara, *J. Appl. Phys.*, 98, 094305 (2005).
- [24] U. Pal, and P. Santiago, *J. Phys. Chem. B*, 109, 15317 (2005).
- [25] Kim, Y. J.; Lee, C. H.; Joon, Y.; Yi, G. C.; Kim, S. S.; Cheong, H. L *Appl. Phys. Lett.* 89, 163128 (2006)
- [26] H. Jeong *et al* 7 May 2012 / Vol. 20, No. 10 / *OPTICS EXPRESS* 10597