

수열합성중 계면활성제를 이용한 ZnO 나노구조 형상 제어

박일규*

서울과학기술대학교 신소재공학과

Morphology Control of ZnO Nanostructures by Surfactants During Hydrothermal Growth

Il-Kyu Park*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea
(Received July 28, 2016; Revised August 8, 2016; Accepted August 10, 2016)

Abstract We report on an all-solution-processed hydrothermal method to control the morphology of ZnO nanostructures on Si substrates from three-dimensional hemispherical structures to two-dimensional thin film layers, by controlling the seed layer and the molar contents of surfactants during their primary growth. The size and the density of the seed layer, which is composed of ZnO nanodots, change with variation in the solute concentration. The ZnO nanodots act as heterogeneous nucleation sites for the main ZnO nanostructures. When the seed layer concentration is increased, the ZnO nanostructures change from a hemispherical shape to a thin film structure, formed by densely packed ZnO hemispheres. In addition, the morphology of the ZnO layer is systematically controlled by using trisodium citrate, which acts as a surfactant to enhance the lateral growth of ZnO crystals rather than a preferential one-dimensional growth along the c-direction. X-ray diffraction and energy dispersive X-ray spectroscopy results reveal that the ZnO structure is wurtzite and did not incorporate any impurities from the surfactants used in this study.

Keywords: ZnO nanostructures, Hemisphere, Hydrothermal growth, Surfactant

1. 서 론

반도체 물질 중 Si, GaAs, GaN계 물질과 더불어 가장 많은 연구가 되고 있는 물질로 ZnO를 들 수 있다. ZnO구조는 다양한 형태의 나노구조의 제조가 유리하다는 장점과 더불어 다양한 물리적 특이성을 갖고 있어 학문적으로 많은 각광을 받고 있다[1]. 특히 ZnO 반도체는 3.37 eV의 넓은 전자 에너지 밴드갭을 갖고 있으며, 60 meV이상의 높은 엑시톤 결합에너지를 갖는 장점으로 인해 레이저다이오드, 발광다이오드, 자외선 광검출기 등의 다양한 광전 변환 소자로 응용되고 있다[1,2]. 또한, 육방조밀 구조의 일종인 Wurtzite구조인 결정 구조에서 오는 이방성으로 인해 자발 분극 계수가 크므로, 압전 성능이 우수하여 최근에는 에너지 발생 소자로서의 응용도 활발히 이루어지고 있다[3,4]. 이와 더불어, ZnO 모재에 Ga, In 등의 II-족 원

소 도핑을 통해 높은 전자밀도를 부여함으로써, 인듐주석 산화물(ITO)를 대체할 투명전극 소재로써도 많은 관심을 받고 있다[5]. 하지만, 앞서 언급한 바와 같이 c-축으로의 이방성으로 인한 우선성장 속도가 매우 빨라서 습식이나 건식 성장시 1차원 나노구조로의 성장이 매우 잘 일어남으로써, 2차원 구조인 박막화에 어려움이 있는 것으로 보고되고 있다. 또한 박막형 ZnO구조는 대부분 스퍼터링이나 전자빔 증발법 등을 통한 진공법을 통해 이루어짐에 따라 기판에 플라즈마 결합이 형성될 수 있거나 고온 공정이 필요한 단점이 있다. 이에 최근에는 저온 습식 기반의 ZnO박막 구조 제조 기술에 대한 연구가 관심을 받고 있으며, 다양한 응용을 위해서는 기판상에서 저온 성장법을 통한 ZnO의 형상 제어에 관한 연구가 필요하다고 볼 수 있다. 특히 기판 상에서 ZnO 나노구조를 반구형 또는 성게형 모양으로 제어하고, 이를 필요에 따라 박막형태로

*Corresponding Author: Il-Kyu Park, TEL: +82-02-970-6349, FAX: +82-02-973-6657, E-mail: pik@seoultech.ac.kr

구현할 수 있다면, 표면 형상 제어에 따라 성능을 제어할 수 있는 광전변환 소자의 흡광층이나 광추출층으로써 성능 향상을 꾀할 수 있고, 더욱이 가스센서나 광센서 등으로의 적용시 많은 성능향상을 꾀할 수 있을 것으로 기대할 수 있다[6-8]. 특히 ZnO나노구조 기반의 압전에너지발생소자의 활성층으로 적용시 반구형 형상으로부터 오는 전방위적 응력 흡수로 인한 효율 증대와 내구성을 증대시킬 수 있는 구조로 활용이 가능할 것으로 기대된다. 이에 본 연구에서는 수열합성법을 통해 Si 기판상에서 ZnO를 성장시 전과정을 습식공정으로 진행하여 반구 형태의 나노 구조로부터 박막형태로 제어할 수 있는 기술을 연구하였다. ZnO 나노구조의 형상제어를 위한 계면 활성제로써, Trisodium citrate를 사용하였으며, 성장시 계면활성제의 몰양과 핵형성층의 성장시간을 통해 ZnO 형상을 제어하였다.

2. 실험방법

본 논문에서는 ZnO나노구조 제조를 위해 수열합성법(Hydrothermal method) 기반의 전공정 습식공정을 활용하였다. 이를 위해 핵형성(Seed layer)과 주성장층(Main layer)를 단계적으로 형성하는 2단계 성장법을 적용하였다[9]. 본 논문에서는 기판으로써, $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ 크기의 *p*-Si (100) 기판을 사용하였다. 우선 Si기판의 표면 세척은 아세톤, 에탄올, 증류수에 각각 5분씩 초음파 세척을 진행하였다. 그 후 질소 가스 분사를 통해 표면의 증류수를 제거한 후 건조한다. 핵형성층은 150 mL의 에탄올에 녹인 0.5, 1, 2.5, 5 mM 농도의 Zinc Acetate [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 용액을 사용하였다. 핵형성층을 형성하기 위해 위의 방법으로 제조한 용액을 스펀코팅을 통해 제조한다. 약 20 mL의 핵형성 용액을 떨어뜨린 후, 스펀코팅의 회전속도를 5,000 rpm으로 30 초간 형성하여 기판상에 균일한 핵형성 수용액층을 형성한다. 수용액 층을 증착한 후에는 120°C 로 가열된 hot plate위에서 3분간 가열하여 3차원의 ZnO nanodot 형태의 핵형성층을 형성한다. 핵형성층이 형성된 Si기판은 주성장층을 형성할 수 있는 수용액으로 옮겨 ZnO나노구조층을 형성한다. 주성장층 수용액은 56 mM Zinc Acetate [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], 160 mM NH_4OH 을 150 mL 증류수에 녹여서 제조한다. 이 때, ZnO나노구조의 표면구조 제어를 위한 계면활성제로 Trisodium citrate [$\text{HO}(\text{C}(\text{OONa})_2)_3$]를 사용하였다. TSC의 양은 0, 1, 2.5, 5, 10 mM을 첨가하였다. 완료된 수용액을 95°C 로 가열한 후, 기판을 세로방향으로 수용액에 잠입하여 2시간 동안 ZnO나노구조를 기판에 형성하였다. 반응이 끝난 후에는 깨끗한 증류수에서 20초간 초음파 세척을 함으로써, 핵형성층에 형성되지 않고, 수용액상에서 형성되어 기판에 달

라붙어 있는 free standing ZnO 나노구조 및 반응 부산물 등을 제거해주었다. 이상의 방법으로 제조된 ZnO나노구조는 전계방출 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4700)을 이용하여 자세한 표면 구조 분석을 실시하였고, X-ray회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 통해 분석을 통해 결정구조를 확인하였다. 이를 통해 핵형성층의 구조 및 계면활성제의 몰양에 따른 ZnO나노구조 변화 및 3차원 구조로부터 2차원 박막 구조로 변화해가는 메커니즘을 연구하였다.

3. 결과 및 고찰

우선 핵형성층의 구조를 확인하기위해 Si기판에 핵형성층만을 형성한 후 FESEM을 통해 확인하였다. 그림 1(a)와 (b)는 각각 0.5 mM과 2.5 mM의 Zinc Acetate를 사용한 핵형성 층의 표면 구조를 나타낸다. 0.5 mM의 Zinc Acetate를 핵형성으로 사용한 경우, ZnO nanodot의 크기는 약 100 nm이고, $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 의 밀도를 갖는 것으로 확인되었다. Zinc Acetate의 몰양을 2.5 mM로 5배 증가시킬 경우, ZnO nanodot의 크기와 밀도가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 ZnO nanodot들이 부분적으로 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있었다. Volmer-Weber 성장 모드로 형성되므로 안정한 heterogeneous nucleation site를 제공하여 이를 중심으로 우선 핵형성이 나타남으로 기인한 것으로 사료된다[6]. 따라서 수용액 중 Zinc Acetate의 농도를 조절함으로써, 핵형성 층에서 핵의 역할을 하는 ZnO nanodot의 크기 및 농도를 제어할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 Zinc Acetate의 몰양을 증가시킴으로써 핵의 크기를 증가시키고 농도를 증가시킬 수 있다.

그림 2는 핵형성 층의 ZnO nanodot의 크기와 농도를 변화시킨 핵을 바탕으로 성장된 ZnO나노구조의 표면 형상을 나타낸다. ZnO나노구조를 형성하기 위해 수용액은 56 mM Zinc Acetate [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], 160 mM NH_4OH 을 150 mL 증류수에 녹여서 제조하였으며, ZnO나노구조의 표

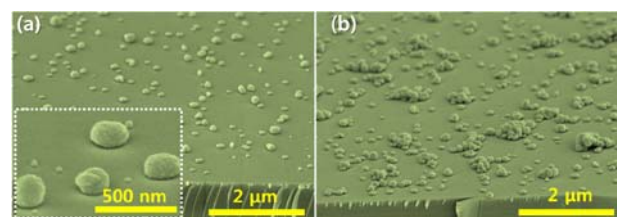


Fig. 1. FESEM images of ZnO seed layers formed by using a seed solution with (a) 0.5 mM and (b) 2.5 mM of Zinc Acetate. Small dots on the surface indicate ZnO seed as discussed in the manuscript.

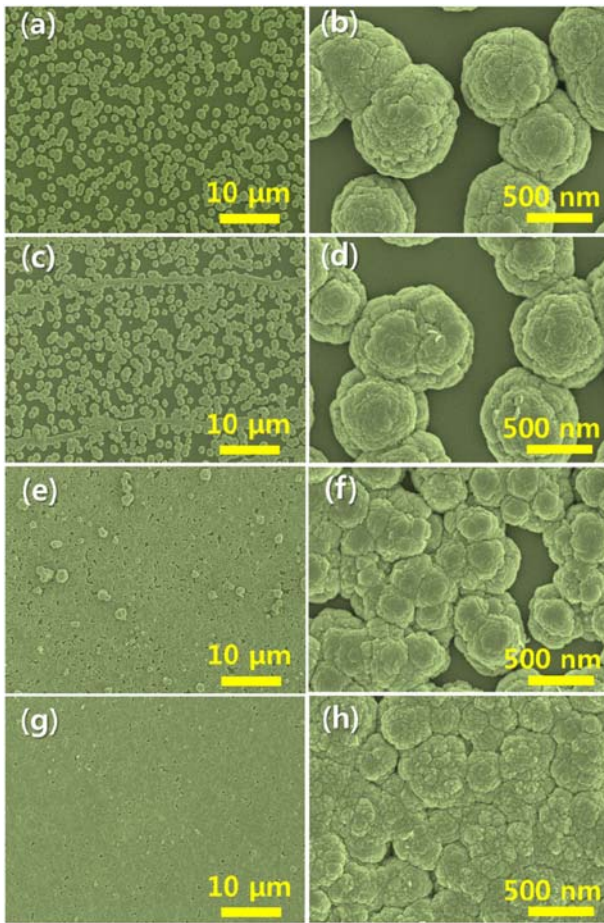


Fig. 2. FESEM images of the ZnO nanostructures grown on seed layers formed by using (a), (b) ; 0.5 mM, (c), (d) ; 1 mM, (e), (f) ; 2.5 mM, and (g), (h) ; 5 mM of Zinc Acetate in the seed solution. TSC molar contents in main solution for all samples are 2.5 mM.

면구조 제어를 위한 계면활성제로 Trisodium citrate [HOC-(COONa)(CH₂COONa)₂; TSC]를 2.5 mM을 동일하게 사용하였다. 다만, 앞서 언급한 바와 같이 하부층인 핵형성층의 수용액 농도를 달리하여 핵의 크기와 밀도를 증가시킨 후 동일한 주성장층 수용액으로 성장하였다. 그림 2 (a)와 (b)는 핵형성층의 Zinc Acetate 농도를 0.5 mM로 진행한 경우를 나타낸다. ZnO나노구조는 그림과 같이 반구형으로 균일한 크기가 형성된 것을 알 수 있다. 반구형 ZnO나노구조의 직경은 약 600~700 nm로 균일하며, 각각의 핵으로부터 성장된 ZnO층이 수평방향으로 성장되어 반구형을 형성하는 것을 알 수 있다. 다른 연구에서 보고된 바에 따르면, 핵형성층이 형성되지 않는 경우에는 ZnO나노구조의 형성이 이루어지지 않는 것으로 알려져 있다[6]. 따라서 핵형성층이 ZnO나노구조의 성장에 결정적인 역할을 하고 있음을 알 수 있으며, 이를 바탕으로 형성된 ZnO나노구조들이 수평방향으로 형성됨에 따라 그림 2 (e)~(h)에

서 보는 바와 같이 박막형태로 형성될 수 있음을 알 수 있다. 그림 2 (g)와 (h)에서 보는 바와 같이 Zinc Acetate 핵형성층의 수용액 농도가 5 mM로 증가함에 따라 균일한 ZnO 박막이 형성됨을 볼 수 있다. 그림 2 (h)에서 보는 바와 같이, ZnO 박막의 결정립의 크기는 약 500 nm 크기로 하나의 반구형 ZnO나노구조의 크기에 해당함을 알 수 있으며, 이를 통해 볼 때, 고밀도의 핵으로부터 성장된 ZnO 반구형 도메인이 서로 성장되어 박막을 이루는 것을 알 수 있다. 따라서 수열합성시 계면활성제의 첨가를 통해 ZnO반구형 나노구조를 형성할 수 있으며, 이러한 반구형 나노구조를 형성하기 위한 핵형성 층의 밀도와 크기를 제

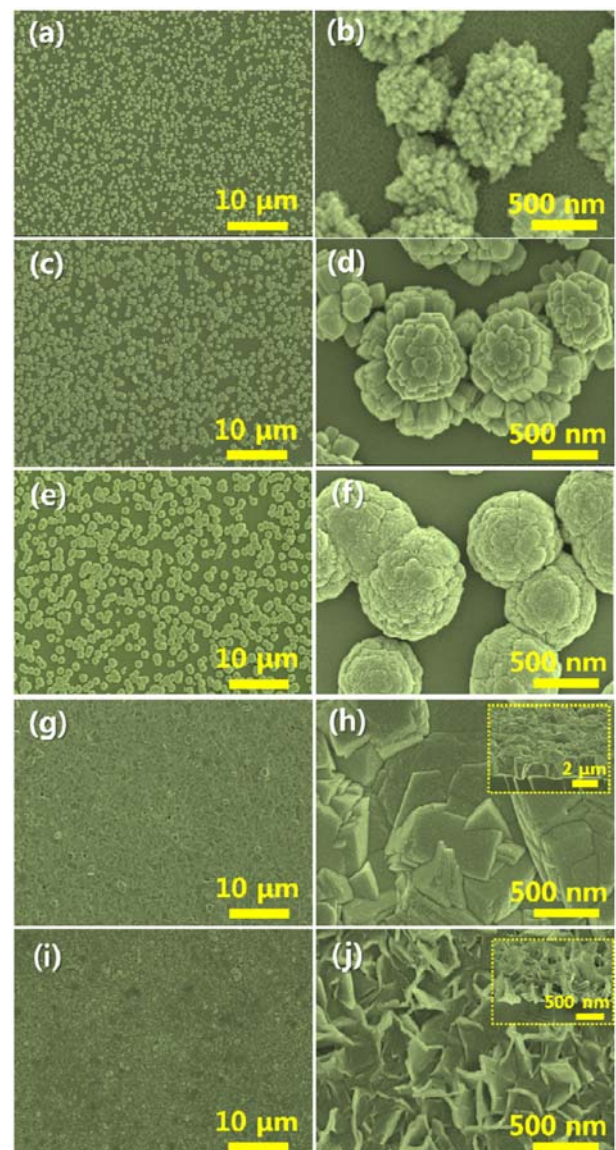
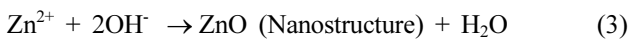
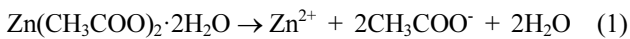


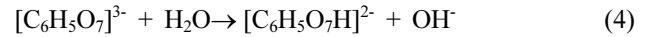
Fig. 3. FESEM images of the ZnO nanostructures grown on Si (100) substrates by using the TSC concentration of (a), (b) ; 0 mM, (c), (d) ; 1 mM, (e), (f) ; 2.5 mM, (g), (h) ; 5 mM, and (i), (j) ; 10 mM in the main solution.

어함으로써, 3차원으로부터 2차원 박막형태로 나노구조의 형상을 제어할 수 있음을 알 수 있다.

그림 3은 핵형성 층의 Zinc Acetate 농도를 1 mM로 고정한 후, 주성장 용액의 계면활성제인 계면활성제인 TSC의 양을 0, 1, 2.5, 5, 10 mM로 변화시켜가면서 성장한 경우이다. 그림에서 보는 바와 같이 TSC가 첨가되지 않을 경우에는 50 nm 이하의 ZnO 주상형 다발이 뭉쳐져 있는 것을 볼 수 있으며, 이 경우에도 앞서 본 바와 같이 핵이 있는 자리로부터 우선 성장된 것을 볼 수 있다. TSC가 1 mM로 증가함에 따라 주상형 ZnO 다발의 개별 두께가 증가하면서 2.5 mM로 증가할 때는 반구형의 ZnO 나노구조가 형성됨을 알 수 있다. 이보다 TSC 몰량이 더욱 증가하게 되면, 그림 3 (g)와 (h)에서 보는 바와 같이, 반구형 ZnO가 만나서 박막형태로 변화함을 볼 수 있다. 이 때 주성장 층의 source로 사용된 Zincacetate와 NH₄OH 수용액 내에서 ZnO의 성장을 위한 반응식은 아래와 같다[6,10,11];



위와 같은 수열합성으로 형성되는 ZnO의 결정구조는 *c*-축 방향으로 이방성을 갖는 wurtzite구조로써, 계면활성제를 주입하지 않는 경우, *c*-축으로의 수직성장속도가 수평성장속도보다 더 빠르므로, 그림 3 (a)와 (b)에서 보는 바와 같이 주상형으로 형성된다. 하지만, 계면활성제인 TSC가 주입되는 경우, 아래의 반응으로부터



긴 사슬의 citrate음이온과 OH⁻이 발생하게 된다. 이러한 반응으로 형성된 OH⁻이온은 위의 (3)번 반응식에서 ZnO가 형성되는데 사용되기도 하지만, 용액의 pH를 증가시키는 원인이 되기도 한다. 또한 긴 사슬의 citrate이온이 Zn²⁺ (0001)면에 선택적으로 부착되어 *c*-축으로의 성장을 억제하여 수평방향으로의 성장을 활성화하게 된다[6,10,11]. 계면활성제인 TSC에서 citrate이온은 3개의 carboxylate 그룹과 1개의 hydroxyl그룹으로 이루어져있으며, 특히 산소에 의해 금속이온들과 다양한 모드로 결합하여 여러 가지 결정구조를 이루는 것으로 알려져 있다[12]. Zn의 경우, citrate이온의 산소와 세자리 리간드로 결합하고, 중앙의 carboxylate가 가교그룹역할을 하여 또 다른 Zn 이온과 결합시키게 되며, Zn-Zn간 가장 짧은 거리는 3.668 Å인 것으로 알려져 있다[12]. 따라서 이러한 방법으로 citrate이온은 Zn이온과 선택적으로 안정한 결합을 이루게 된다. wurtzite구조인 ZnO는 *c*-면에서의 Zn-Zn 이온간 거리는 3.252 Å이고, 여섯 개의 육각기둥면인 *m*-면에서의 Zn-Zn 이온간 거리는 5.210 Å이다[13]. 따라서, citrate이온의 경우, 옆의 기둥면인 *m*-면에 결합하기보다는 *c*-면의 Zn이온과 선택적으로 결합하는 것이 안정하므로, ZnO의 *c*-면에 선택적으로 결합하여, *c*-축 성장을 억제하게 된다. 따라서 그림 3 (a)~(g)에서 보는 바와 같이, TSC의 몰량이 증가함에 따라 얇은 주상 형태의 ZnO나노구조 다발이 굽은 육각기둥 형태로 변화하게 된다. 하지만 TSC가 10 mM로 더욱 증가하게 되면, 그림 3 (i)와 (j)에서 보는 바와 같이 매우 얇은 sheet형태로 변화하게 되는데, 이는 용액상의 TSC가 증가함에 따른 pH의 증가와 citrate 음이온이 Zn²⁺ 이온과 만나서 complex를 이루고 이들이 Zn²⁺이온의 수화

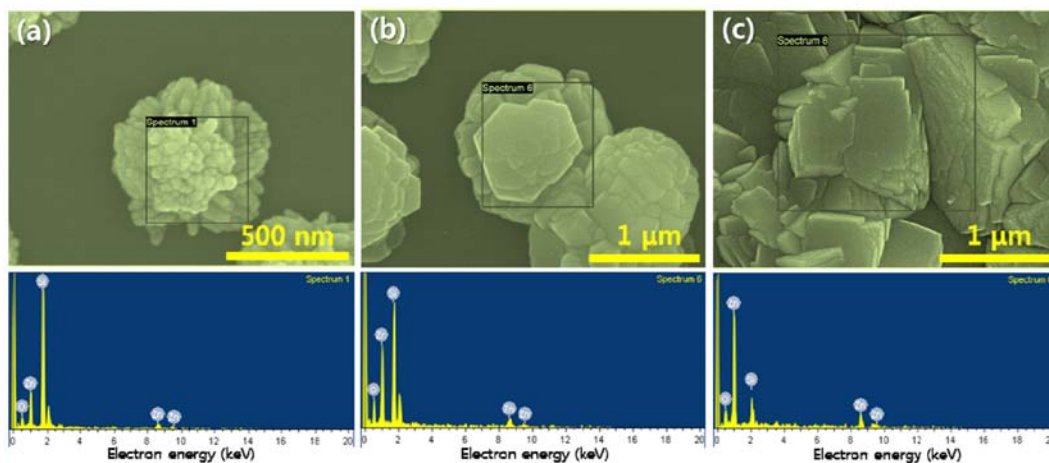


Fig. 4. Enlarged images and EDX patterns of ZnO nanostructures with the TSC concentration of (a) ; 0 mM, (b) ; 2.5 mM, and (c) ; 5 mM in the main solution.

반응을 억제하기 때문인 것으로 사료된다. 최근의 연구결과에 따르면, pH가 증가하여 9 이상이 될 경우, OH⁻ 이온의 영향으로 ZnO 형상이 미세한 sheet형상으로 변화되는 현상이 보고된 바 있다[14]. 따라서, 이러한 결과를 통해 볼 때, 수열합성시 첨가되는 계면활성제의 몰양을 조절함으로써, ZnO 나노구조의 표면 형상을 제어할 수 있음을 알 수 있다.

그림 4는 형성된 ZnO나노구조 내에 불순물 함유를 알아보기 위해 각각 TSC가 0, 2.5, 5 mM이 첨가된 ZnO나노구조에 대한 energy dispersive X-ray (EDX) 결과를 보여준다. 세 가지 조건 모두에서 Zn와 O에 해당하는 peak만 나타나는 것을 관측할 수 있으며, 이를 통해 볼 때, TSC 계면활성제로부터 불순물의 혼입은 없는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 사용된 계면활성제인 TSC는 ZnO 표면의 화학적 특성 변화를 통해 ZnO의 성장 방향에 영향을 줄 뿐 결정기저구조로의 혼입은 없는 것을 알 수 있다.

그림 5는 TSC의 몰양에 따라 Si기판 위에 형성된 ZnO 나노구조의 θ - 2θ X-ray Diffraction (XRD) pattern을 보여준다. 형성된 모든 ZnO 나노구조의 XRD pattern은 전형적인 wurtzite구조의 ZnO결정구조(space group: P63mc; JCPDS 79-2205)와 일치하는 것을 알 수 있다. 그림에서 나타낸 세 가지 주 peak는 각각 wurtzite ZnO결정의 (100), (002), (101) peak에 해당됨을 알 수 있으며, 모든 샘플에서 동일한 패턴의 peak이 형성됨을 알 수 있다. 다만, 각 peak의 세기가 TSC의 몰량에 따라 달라짐을 알 수 있다. 특히 TSC의 양이 1과 2.5 mM일 경우, *c*-축에 해당하는 (002) peak의 세기가 가장 높은 것을 알 수 있는데, 이는 그림 3에서 보는 바와 같이, 이 경우에 *c*-축이 가장 잘 발달됨으로 인한

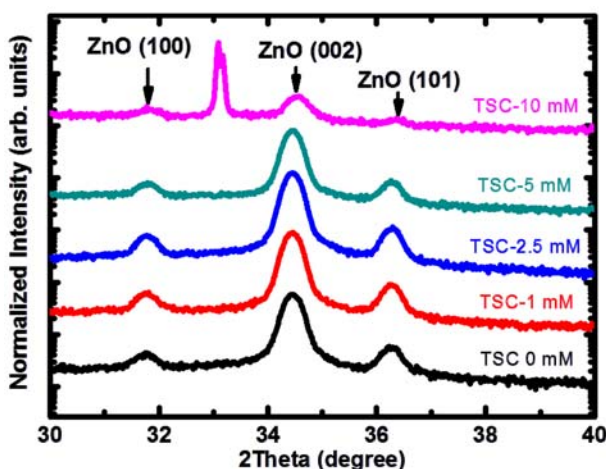


Fig. 5. Normalized θ - 2θ XRD pattern of the ZnO nanostructures on Si (100) substrate by using various TSC concentrations in the main solution.

결과로 보인다. 특이점은 TSC가 10 mM로 증가한 경우, 그림에서와 같이 XRD pattern에서 각 peak의 세기가 줄어드는 것을 볼 수 있는데, 이는 그림 3 (i)와 (j)에서 이미 보인 바와 같이, ZnO의 형성이 억제됨으로 인한 결과로 보인다. 특히 이 경우, $2\theta=33^\circ$ 근처에서 매우 잘 발달된 peak이 형성되는데, 이는 중간상의 형태인 non-stoichiometric Zn-hydroxide로 판단된다. 따라서 위의 연구결과를 바탕으로 기판의 종류에 상관없이 핵형성 층의 제어와 계면활성제의 제어를 통해 ZnO 나노구조를 표면적이 넓은 성게형, 반구형 또는 필요에 따라 박막형태로 구현할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 표면 형상 제어 기술은 향후, 광전변환 소자나 가스센서 또는 압전에너지발생소자의 활성층으로 활용이 될 경우, 소자의 성능 및 신뢰성 향상에 많은 기여를 할 수 있을 것으로 사료 된다.

4. 결 론

본 논문에서는 수열합성법을 통해 Si 기판 상에서 ZnO 나노구조의 성장시 습식공정을 통해 3차원 반구 형태의 나노구조로부터 2차원의 박막형태로 제어할 수 있는 기술을 연구하였다. ZnO나노구조의 형상제어를 위해 계면활성제를 통한 ZnO 결정의 원자면내 표면 에너지를 제어하였다. 특히 계면 활성제로써, Trisodium citrate를 사용하여 ZnO나노구조 성장시 계면활성제의 몰양과 핵형성 층의 성장시간을 통해 ZnO 형상을 제어하였다. 핵형성 층의 제어는 수용액중 Zinc Acetate의 농도를 조절함으로써, 핵의 역할을 하는 ZnO nanodot의 크기 및 농도를 제어할 수 있음을 알 수 있었고, Zinc Acetate의 몰양을 증가시킴에 따라 핵의 크기와 농도를 증가시킬 수 있었다. ZnO nanodot의 크기와 농도를 변화시킨 핵을 바탕으로 성장된 ZnO나노구조로부터 핵형성 층의 밀도와 크기를 제어함으로써, 3차원으로부터 2차원 박막형태로 나노구조의 형상을 제어할 수 있음을 알 수 있다. 또한 주성장 용액의 계면활성제인 계면활성제인 TSC의 양을 0, 1, 2.5, 5 mM로 변화시켜감에 따라 ZnO나노구조가 3 차원 반구형으로부터 2차원 박막형태로 형상이 변해감을 알 수 있었다. 이는 계면활성제인 TSC가 첨가될 경우, TSC로부터 제공된 긴 사슬의 citrate음이온이 wurtzite 구조의 ZnO결정의 Zn²⁺ (0001)면에 선택적으로 부착되어 *c*-축으로의 성장을 억제하여 수평방향으로의 성장을 활성화함에 따름임을 알 수 있었다. 특히 XRD와 EDX 분석을 통해 형성된 ZnO나노구조에는 불순물의 혼입 및 이중상 형성이 없는 것을 확인하였고, 이를 통해 볼 때, 계면활성제로 사용된 TSC가 ZnO 표면에 에너지 제어에만 사용된 것임을 알 수 있었다. 따라서 본 연구를 통해 ZnO를 다양한 기판상에서 형성시 2차원과 3

차원 구조로 제어할 수 있는 두 가지 방법 및 메커니즘을 규명하였다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] S. Xu and Z. L. Wang: Nano Research, **4** (2011) 1013.
- [2] Y. W. Heo, D. P. Norton, L. C. Tien, Y. Kwon, B. S. Kang, F. Ren, S. J. Pearton and J. R. LaRoche: Mat. Sci. Eng. R, **47** (2004) 1.
- [3] Z. L. Wang and J. Song: Science, **312** (2006) 242.
- [4] S. H. Baek and I. K. Park: J. Korean Powder Metall. Inst., **22** (2015) 331.
- [5] J. H. Lim, D. K. Hwang, M. K. Kwon, I. K. Park, S. Na and S. J. Park: phys. stat. sol. (c), **2** (2005) 2533.
- [6] Y. S. Lee, S. N. Lee and I. K. Park: Ceramics International, **39** (2013) 3043.
- [7] S. H. Baek and I. K. Park: J. Korean Powder Metall. Inst., **22** (2015) 391 (*Korean*).
- [8] K. S. Kim, H. Song, S. H. Nam, S. M. Kim, H. Jeong, W. B. Kim and G. Y. Jung: Adv. Mater., **24** (2012) 792.
- [9] Y. I. Jung, B. Y. Noh, Y. S. Lee, S. H. Baek, J. H. Kim and I. K. Park: Nanoscale Res. Lett., **7** (2012) 43.
- [10] S. Cho, J. W. Jang, S. H. Jung, B. R. Lee, E. Oh and K. H. Lee: Langmuir, **25** (2009) 3825.
- [11] S. Cho, J. W. Jang, S. H. Jung, B. R. Lee, E. Oh and K. H. Lee: Langmuir, **27** (2011) 371.
- [12] P. Che, D. Fang, D. Zhang, J. Feng, J. Wang, N. Hu and J. Meng: J. Coord. Chem., **58** (2005) 1581.
- [13] S. Das, K. Dutta and A. Pramanik: CrystEngComm, **15** (2013) 6349.
- [14] R. Wahab, Y. S. Kim and H. S. Shin: Mater. Trans., **50** (2009) 2092.