

초음파 열분해법을 이용한 ZnO 성장

김길영^{*,**†} · 정연식^{**} · 변동진^{*} · 최원국^{**}

*고려대학교 재료공학과

**한국과학기술연구원 박막재료연구센터

(2004년 12월 24일 접수; 2005년 3월 8일 승인)

Growth of ZnO Film by an Ultrasonic Pyrolysis

Gil Young Kim,^{*,**†} Yeon Sik Jung,^{**} Dong Jin Byun,^{*} and Won Kook Choi^{**}

*Department of Materials Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

**Thin Film Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-791, Korea

(Received December 24, 2004; Accepted March 8, 2005)

초 록

단결정 사파이어 (0001) 기판 위에 저가의 초산아연(Zinc Acetate Dehydrate; ZAH) 전구체를 이용하여 초음파 열분해법과 Ar 가스를 이용한 ZnO 박막을 성장시켰다. Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetry(TG-DSC) 초산아연의 열분해 과정을 조사하여 380°C 이상에서 ZnO로 분해되는 것을 확인하였다. 380 - 700°C에서 증착된 ZnO 박막은 모두 ZnO (002), (101) 결정면으로 부터의 회절피크를 보여주고 있었으며, 400°C 박막의 경우 c-축 스트레인 $\Sigma Z = 0.2\%$, 압축 응력 $\sigma = -0.907$ GPa이 작용하고 있음을 알 수 있었다. 전자 현미경을 이용한 미세 구조의 관찰을 통하여 380 - 600°C에서는 초산아연과 ZnO 초미세 입자가 혼합된 aggregate 형태의 결정립을 형성하고 있었으며, nanoblade 형태의 미세구조를 보였다. 한편 700°C에서 증착된 박막내의 결정립은 찌그러진 육방정계의 형태를 취하고 있으며, 10 - 25 nm 정도의 부결정립 초미세 ZnO 입자로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 초미세 입자의 형성을 임의 핵형성 기구(random nucleation mechanism)로 설명하였고, photoluminescence(PL) 측정을 통하여 광 특성을 조사하였다.

ABSTRACT

ZnO was deposited on sapphire single crystal substrate by an ultrasonic pyrolysis of Zinc Acetate Dehydrate (ZAH) with carrying Ar gas. Through Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetry(TG-DSC), zinc acetate dihydrate was identified to be dissolved into ZnO above 380°C. ZnO deposited at 380 - 700°C showed polycrystalline structures with ZnO (101) and ZnO (002) diffraction peaks like bulk ZnO in XRD, and from which c-axis strain $\Sigma Z = 0.2\%$ and compressive biaxial stress $\sigma = -0.907$ GPa was obtained for the ZnO deposited 400°C. Scanning electron microscope revealed that microstructures of the ZnO were dependent on the deposition temperature. ZnO grown below temperature 600°C were aggregate consisting of zinc acetate and ZnO particles shaped with nanoblades. On the other hand the grain of the ZnO deposited at 700°C showed a distorted hexagonal shape and was composed of many ultrafine ZnO powers of 10 - 25 nm in size. The formation of these ultrafine nm scale ZnO powers was explained by the model of random nucleation mechanism. The optical property of the ZnO was analyzed by the photoluminescence (PL) measurement.

Key words : ZnO, Ultrasonic pyrolysis, Zinc acetate dihydrate, Random nucleation, Photoluminescence

1. 서 론

II-VI ZnO 반도체는 상온에서 3.37 eV의 큰 광학적 밴드갭을 가지는 근자외선 영역에서의 발광 특성을 가지고 있어서, 자외선 및 청색 영역의 광발광 다이오드/레이저 다이오드 및 수광 소자등의 응용에 대한 연구가 활발히

진행되고 있다. 상온에서 ZnO의 엑시톤 결합 에너지는 60 meV로 기존의 GaN(25 meV) ZnSe(19 meV) 등에 비해서 상당히 크고, 진동자 강도(oscillator strength)의 광이득(optical gain) 정도가 GaN(100 cm^{-1})에 비해 ZnO (300 cm^{-1})로 3배 정도 강하며, 포화 속도, v_s (saturation velocity)가 GaN에 비하여 크기 때문에 엑시톤 이용 광소자의 경우 높은 진동자 강도(oscillator strength) 고효율, 고속의 광소자 성능을 기대할 수 있다.¹⁻⁴⁾ 또한 ZnO는 적외선에서 가시광선 영역까지 투명하고 전기 전도성이 크므로 태양 전지용 투명전극 및 반도체 특성을 이용한 가스센서, 자

[†]Corresponding author : Gil Young Kim

E-mail : kimgy@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5569 Fax : +82-2-958-6720

외선 차단막과 센서, 전계방출 디스플레이(field emission display)등 여러 분야로 응용되고 있다.⁵⁾ 일반적으로 ZnO 성장에 사용되고 있는 방식으로는 펄스형 레이저 증착,⁶⁾ 스퍼터링,⁷⁾ 분자선 적층 성장,⁸⁾ 유기금속화학기상법,⁹⁾ 기상운송법(vapor transport methods)¹⁰⁾ 등으로 연구되고 있다. 초음파 열분해법에 의한 ZnO의 성장에 관한 연구 보고는 많지 않다. 초음파 열분해법은 다른 방법에 비해 낮은 온도인 400°C부터 ZnO 성장시킬 수 있으며 대기압에서 실시하기 때문에 별도의 고가 진공 장비가 필요하지 않다는 장점이 있으며, 저가의 초산아연을 사용하여 ZnO를 성장시키기 때문에 저렴한 원료비로 ZnO를 성장시킬 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 기존의 초음파 열분해 증착방법에, 초음파로 발생한 마이크로 크기의 미세입자를 가스로 버블링하는 개념을 추가하여 ZnO를 성장시켰다. 초산아연(Zinc Acetate dehydrate; ZA)를 증류수에 희석한 수용액 상태의 전구체를 초음파를 통해 연무화(mist) 시킨 후 캐리어 가스를 이용하여 버블링한 후 사파이어 (0001) 기판 위에 상압의 분위기에서 저온 열분해하는 방식으로 여러 가지 온도에서 ZnO를 성장시킨 후 미세구조, 결정성 및 광학적 특성에 대한 측정을 실시하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 버블링 초음파 열분해법 성장 장치의 개략도로, 도식한 반응로에서 수용액 상태의 소스를 초음파 마이크로 입자 생성 장치(ultrasonic nebulizer)를 통하여 연무화 시킨 후 순수 Ar(순도 99.999%)을 캐리어 가스로 반응로 내로 공급 사파이어 기판에서 열분해시켜 ZnO를 성장시켰다. 사파이어 기판은 10 × 10 mm의 크기로 절단한 후 트리클로에틸렌(trichloroethylene), 아세톤, 메탄올, 에탄올 순으로 초음파 세척기 내에서 각각 10분씩 세척한 후 120°C의 황산, 인산 3 : 1 비율의 혼합액에 10분간

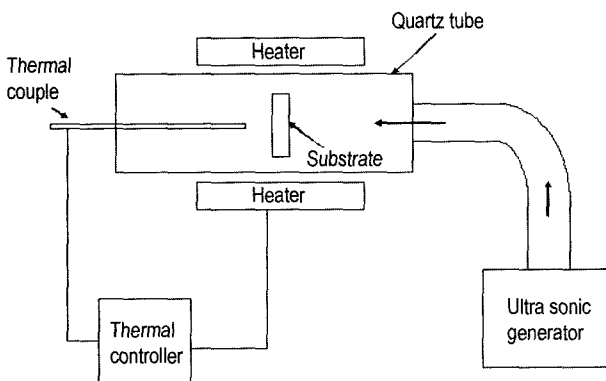


Fig. 1. Thermogravimetry-differential scanning calorimetry analysis of Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O.

담근 후 증류수로 세정하여 표면의 유기물 및 산화물을 제거한 후 사용하였다. 기판은 c-plane 사파이어 (0001) 단결정을 사용하였으며, 소스 물질은 Zinc Acetate Dihydrate (ZAH) 3 g을 100 cc 증류수에 용해시킨 수용액으로 초음파 분무(ultrasonic nebulizer)를 통해 연무화 한 후 증착 조절 인자로서 기판의 온도 즉 열분해 온도를 통하여 조절하였다. 증착 전 반응로 안에 잔류하고 있는 산소와 불순물을 제거하기 위하여 500 sccm의 유량으로 Ar 가스를 약 20분간 흘려주었으며 성장시 유량을 800 sccm 정도로 일정하게 유지하였다. Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetry(TG-DSC) 방법을 통해서 zinc acetate dihydrate 전구체(precursor)의 열분해 온도 곡선을 분석하였다. ZnO를 성장시킨 후 결정학적 특성은 CuK_α(λ = 1.5418, 40 kV, 20 mA, DMax-300 Rigaku Co.) X-선을 사용하여 θ-2θ XRD 분석을 통해 관찰하였고, FE-SEM(s-4200 Hitachi Co.)을 사용하여 표면 미세구조를 관찰하였다. 또한 광학적 특성을 알아보기 위하여 He-Cd laser(λ = 325 nm, 25 mW, 1K3202R-D Kimmon Elec Co.)를 사용하여 photoluminescence(PL)를 측정하였다.

3. 결과 및 논의

3.1. TG-DSC 분석

Fig. 2는 TG-DSC 분석을 통해서 Zinc Acetate Dihydrate (ZAH; Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O) 열분해 과정을 측정하였다. Fig. 2에서와 같이 TG-DSC 분석 결과는 Zhao 등에 의해 보고된 것과 비슷한 결과가 나왔다.¹¹⁾ 초기 65°C에서 나타나는 작은 흡열 피크는 ZAH가 가열되면서 ZAH 사이의 부착수가 떨어져 나가면서 질량 변화가 생기게 되며, 130°C(1)에서 큰 흡열 피크가 나타남과 동시에 질량이 66.2 mg에서 59.18 mg로 감소하는 것을 보이는데 그 원인은 ZAH의 부착수가 완전히 분해됨으로써 발생하게 된다. 온도가 증가함으로써 206°C에서 작은 흡열 피크가 나

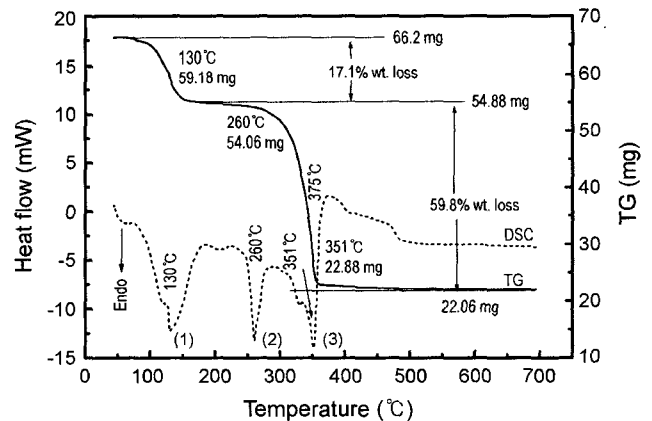


Fig. 2. Schematic of reaction chamber.

타나게 되는데 이는 ZAH 승화에 의해서 발생하는 것으로 생각되어 진다.

두 번째 나타나는 커다란 흡열 피크는 ZAH의 용점인 237°C 보다 높은 온도인 260°C(2)에서 나타나게 되는데 이는 무수 ZAH가 녹는 것을 나타내며, 이 과정 TG 곡선에서는 질량 변화가 나타나지 않는 것으로부터 확인된다. 용융된 무수 ZAH는 351°C(3)에서 ZnO와 유기 화합물로 분해되면서 세 번째 큰 흡열 피크를 나타내게 되며 온도가 증가하면서 ZnO는 결정화를 이루게 되고, 유기 화합물이 375°C 산화함으로써 발열 피크가 나타나게 된다. TG-DSC 실험 결과로부터 본 연구의 증착 온도는 ZnO가 유기 화합물로 분해되어 결정화를 이루는 375°C 이상의 온도에서 히터와 반응관의 온도 구배를 고려하여 380°C 부터 실험을 시작하였다.

3.2. X-Ray Diffraction

ZnO 결정 구조를 파악하기 위해서 $\theta-2\theta$ XRD 측정을 하였고 Fig. 3에 나타내었다. Sub에 의하면¹²⁾ 초음파 분무법으로 제작한 ZnO 나노 구조는 380°C 미만에서는 XRD 측정 결과로부터 ZnO 결정상과 관련한 어떠한 피크도 관찰되지 않은 보고가 있었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 본 연구에서도 380°C에서 부터 ZnO 관련된 피크가 나타나기 시작하는 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 3에서의 TG-DSC 결과에서 ZnO 375°C에서 ZnO가 증착되는 것을 알 수 있었다. 증착된 ZnO 박막은 모든 온도에서 $2\theta=34.36^\circ$ 의 (002)면과 $2\theta=36.16^\circ$ 의 (101)면의 회절 패턴을 보여주고 있으며 (101)면이 주된 피크로 벌크 ZnO와

같은 결정 성장을 보여주고 있다. 위의 피크 위치로부터 성장된 ZnO의 격자 상수 값이 380°C에서 $a=3.256 \text{ \AA}$, $c=5.227 \text{ \AA}$, 400°C에서 $a=3.251 \text{ \AA}$, $c=5.2195 \text{ \AA}$, 500°C에서 $a=3.2526 \text{ \AA}$, $c=5.2183 \text{ \AA}$, 600°C에서 $a=3.248 \text{ \AA}$, $c=5.2184 \text{ \AA}$, 700°C에서 $a=3.2638 \text{ \AA}$, $c=5.2188 \text{ \AA}$ 인 wurtzite 구조임을 확인할 수 있었다. 육방정계인 ZnO의 격자 상수 c 는 basal plane의 면간 거리 d 의 2배 값을 가지게 되며, d 는 Bragg 회절 방정식을 이용하여 ZnO (002) 피크의 위치로부터 얻을 수 있다. c -축 방향으로의 기판과 박막의 변형(strain) ϵ_z 는 $\epsilon_z=(c-c_0)/c_0$ 으로 주어지며 (c_0 : ZnO 분말로 부터 얻어진 변형이 없는 경우의 격자 (5.209 Å) 변수), 온도에 따른 ϵ_z 변화는 0.35%, 0.2%, 0.18%, 0.18%임을 알 수 있다. 이로부터 탄성률(modulus of elasticity)에 의해 c -축 변과 2-축(biaxial) 박막 응력(stress) σ 는 아래와 같은 관계식¹³⁾을 이용하여 예측할 수 있다.

$$\begin{aligned} \sigma &= -453.6 \times 10^9 \epsilon_z = -1.588 \text{ GPa} \quad (380^\circ\text{C}) \\ \sigma &= -453.6 \times 10^9 \epsilon_z = -0.907 \text{ GPa} \quad (400^\circ\text{C}) \\ \sigma &= -453.6 \times 10^9 \epsilon_z = -0.816 \text{ GPa} \quad (500\sim 700^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

이러한 압축 응력은 사파이어의 산소 부격자(sublattice)의 거리가 2.7477 Å이고, ZnO 박막의 Zn 원자 사이의 거리인 3.2498 Å 사이의 격자 불일치(18.28%)로 인하여 ZnO 박막이 성장하면서 압축응력을 받게 된다. 위에서 알 수 있듯이 온도가 증가하면서 압축응력이 줄어들어서 응력을 적게 받는 박막을 성장 시킬 수 있었다. 또한 $2\theta=41.7^\circ$ 은 사파이어 기판의 (006)면 피크를 나타내고 있으며, 2θ 값이 38°와 40°에서 나타나는 피크는, Zhang¹⁴⁾에 의하면, ZA가 ZnO와 유기 화합물로 분해되지 않고 원상태인 ZA로 남아있는 것으로 추측된다. 이러한 이유는 소스관에서 만들어진 ZA 연무의 양이 너무 많이 발생해서 유리관을 통해 기판으로 도달하기까지 거리가 너무 짧아서 연무로 만들어진 ZA가 충분한 열에너지를 공급 받아서 ZnO와 유기 화합물로 분해되는 시간적인 여유 없이 기판에 증착 되어진 것으로 생각되어지며, 이는 초음파 분무의 전력, 버블링 가스의 유량 및 소스관과 기판 사이의 거리 등의 조절을 통하여 제거될 수 있다고 예상한다.

3.3. Scanning Electron Microscope (SEM)

Fig. 4는 온도 증가에 따라 400 - 700°C에서 각각 1시간 정도 증착된 ZnO 박막의 표면 미세 구조를 보여주고 있다. 미세 표면 구조 사진으로부터 400°C에서부터 600°C까지의 성장된 ZnO 박막 결정립의 모양과 700°C에서 성장된 결정립의 모양이 상이함을 알 수 있다. 즉, 400°C에서는 (101) 방향의 결정면들이 성장하여 수십 nm 크기의 2차원 나노면을 형성하고, 이 면들이 140°의 각도를 가지

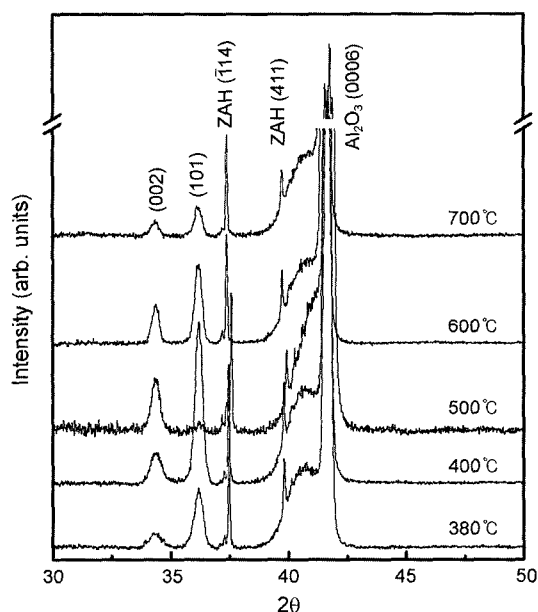


Fig. 3. XRD patterns of ZnO film deposited at various temperatures.

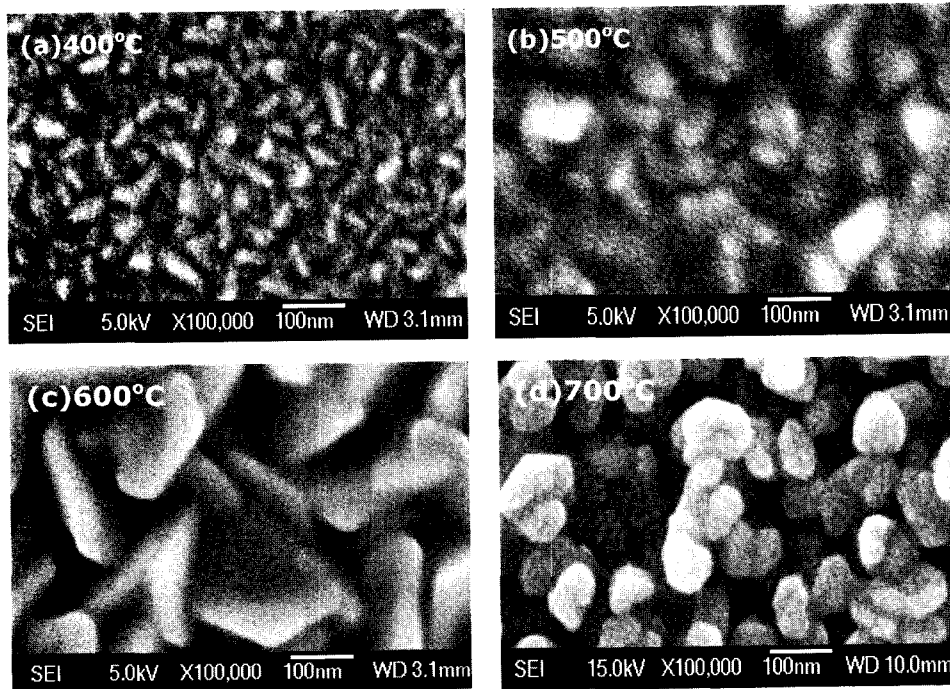


Fig. 4. SEM surface images of ZnO film deposited at various temperatures for 1 h.

고 합쳐져서 nanoblade 모양이 형성되어 가며, 점점 성장하여 600°C에서는 그 크기가 210 nm까지 증가함을 알 수 있다. 한편 700°C에서 성장된 ZnO의 경우 결정립들이 전체적으로 찌그러진 육방정계의 모습을 보이고 그 크기는 80–120 nm이다. 결정립들을 자세히 보면 많은 작은 부결정립(subgrain)들로 이루어져 있음을 알 수 있고, 부결정립의 평균 크기는 약 10–25 nm 정도의 초미세 입자들로 측정되었다. Zhao¹⁵⁾ ZAH 전구체의 온도에 따른 분해 과정 및 스프레이 열분해(spray pyrolysis)를 통하여 초미세 분말이 생성되는 과정을 보고한 바 있다. 이들에 의하면 TG 분석을 통하여 ZAH의 온도에 따른 분해(decomposition) 과정이 임의 핵형성 기구(random nucleation mechanism) 중 Avrami II 형태, 즉 $kt = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$ 를 따르고 있음을 실험적으로 구하였다. α 는 초기 전구체 중에서 반응된 양의 비율을 나타내는 값이다. ZAH 전구체의 기판 온도에 따른 핵 생성을, k (rate constant)와 반응시간, t (reaction time) 변화를 알아보면 다음과 같다. 여기서 반응시간 t 는 α 가 99%에 도달할 때 까지 걸리는 반응 시간을 의미한다. k 는 Arrhenius 방정식인 $k = Ae^{-E/RT}$ 로 표현되며, 여기서 $A(\text{sec}^{-1})$ 는 진동 요소(frequency factor), E

(kJ/mol)는 활성화 에너지이며, R 은 가스 상수(8.314 J/(mol·k))를 각각 나타낸다. ZAH 전구체의 TG 곡선의 curve fitting으로 부터 Zhao 등은 $A = 1.8 \times 10^{-7}/\text{s}$, $E = 103 \text{ kJ/mol}$ 의 값을 얻었다. Avrami II kinetic 방정식의 관계식으로 부터 t 의 값을 얻을 수 있고, Table 1에서 보는 바와 같이 온도가 400°C에서 600°C로 증가하면 k 는 0.18 s^{-1} 에서 12.37 s^{-1} 로 약 70배 정도 증가하나, 반응 시간은 $t = 9.24 \text{ s}$ 에서 $t = 0.134 \text{ s}$ 로 0.0145배 정도로 급격히 짧아져서 결과적으로는 시간에 따른 kt 값이 약 5000배 정도로 증가하여 빠른 핵 형성이 이루어지게 된다. Zhao 등에 의하면 650°C 이하의 온도에서는 ZAH 미세 입자가 미세분말을 형성하는데 충분한 반응시간이 부족하여 미세분말을 형성하지 않으나, 그 이상의 온도에서는 매우 빠른 반응에 의하여 ZnO로 분해되어 순수한 ZnO 초미세 분말을 얻을 수 있었다. 본 연구와 관련하여 Fig. 4의 결과를 살펴보면 600°C까지는 nanoblade 형태의 결정립으로 성장하고 있으며 각각의 sheet-like 결정립들은 완전히 분해되지 않은 ZA와 ZnO를 포함하는 aggregate 입자들로 이루어져 있고, 이러한 결과는 Suh¹²⁾에 의해 TEM 분석을 통하여 이미 발표된 바 있다. 한편 700°C의 경우 빠른 반응 시간

Table 1. Rate Constant k and Reaction Time t of Decomposition of Zinc Acetate at Different Temperatures¹⁵⁾

Reaction temperature (T/°C)	380	400	500	600	700
Reaction constant (k/s^{-1})	0.103	0.180	1.98	12.37	53.2
Reaction time (t/s)	16.152	9.24	0.84	0.134	0.031

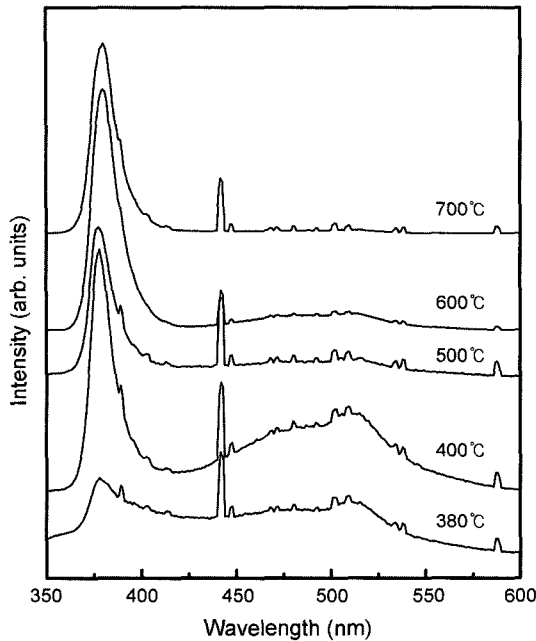


Fig. 5. PL spectra of ZnO film deposited at various temperatures.

에 의해 형성된 부결정립들로 이루어진 찌그러진 육방정계의 ZnO 미세 구조를 관찰할 수 있었다. 이러한 초미세 부결정립들의 생성은, 마이크로 크기의 ZAH가 ZnO로 분해되면서, ZAH는 물부피가 약 14% 정도 작은 ZnO로 줄어들게 되고, 이로 인하여 ZnO 핵 사이에 큰 응력이 발생하게 된다. 이러한 부피 감소와 핵 생성율의 급격한 증가로 ZnO 핵으로 분리되게 되며, 20~30 nm ZnO 초미세 분말을 형성하게 된다고 보고와 일치하고 있다.¹⁵⁾ 즉 600°C까지는 ZAH의 분해시 낮은 핵형성율과 ZAH 내부의 응력이 충분치 않아서 핵으로 분리될 수 없어서 초미세 분말이 형성될 수 없음을 알 수 있다.

3.4. PL 특성

PL 측정을 통한 증착된 ZnO 박막의 광특성을 분석한 결과를 Fig. 5에서 보여주고 있다. 380~400°C에서 증착된 ZnO 박막의 PL스펙트럼으로 부터 378 nm의 밴드갭 근처의 광방출(Near Band Edge; NBE)과 475 nm와 510 nm에 중심을 두고 있는 산소 공공등의 고유(intrinsic) 결함에 기인한 광방출(Defect-Level Emission; DLE) 이 동시에 측정되고 있다. 온도가 상승함에 따라 DLE의 강도는 점점 감소하고, 이에 반해 NBE 피크의 강도는 증가함을 알 수 있다. 증착 온도가 700°C인 경우 DLE는 거의 관측되지 않았으며, 단지 NBE 피크만이 관측되었다.

두께에 대한 효과를 알아보기 위하여 700°C에서 10~60 분 동안 각각 50~300 nm의 두께를 조절하여 PL 특성을 조사하였다. Fig. 6에서 ZAH 38-700-20 (ZAH38은 시료 분류 번호이고, 700°C은 증착 온도 20은 증착 시간(분))

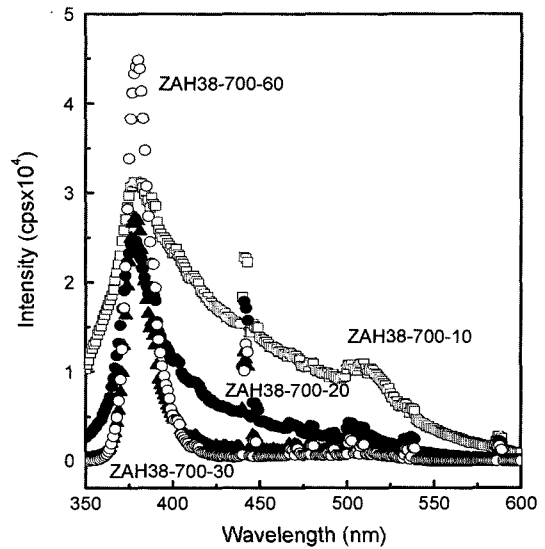


Fig. 6. PL spectra of ZnO film deposited at various times and at 700°C.

의 경우까지 DLE가 관측되고 있으나 30분 이상의 경우, 즉 150 nm 이상에서 부터는 DLE peak이 거의 사라지고, NBE peak만이 관측되고 그 강도도 증가함을 알 수 있다. 위의 결과는 PLD법에 의해 박막의 두께를 변화시키면서 측정된 PL의 경우 두께가 증가할수록 발광 특성이 좋아진다¹⁶⁾는 보고와 잘 일치하고 있다. 한편 Fig. 5에서 보면 600°C에서 증착된 ZnO의 경우 그 두께가 275 nm정도의 두께를 보이고 있는데 DLE peak이 어느 정도 관측되고 있는 것으로 부터 두께에 의한 효과 이외에 결정립 또는 aggregate의 결정성 정도와 관련된 것으로 여겨진다. 즉 600°C까지는 ZAH 전구체 내의 응력이 핵분열에 필요한 만큼 크지 않아 ZAH와 ZnO가 혼합된 aggregate의 형태이나, 700°C에서는 큰 내부 응력으로 인한 핵 생성이 이루어지고 각각의 순수한 ZnO 초미립자들로 구성된 ZnO 박막으로 NBE만이 관측되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

단결정 사파이어 (0001) 기판 위에 저가의 초산아연 전구체를 이용하여 초음파 열분해법과 Ar 가스를 이용한 버블링을 통하여 ZnO 박막을 성장 시켜본 결과, 380~600°C에서는 초산아연과 ZnO 초미세 입자가 혼합된 aggregate의 형태를 띤 nanoblade 결정립을 형성하였고, 그 크기는 600°C의 경우 210 nm까지 크게 증가하였다. 이에 비하여 좀더 높은 온도인 700°C에서 증착된 박막내의 결정립에서는 10~25 nm 정도의 부결정립 초미세 ZnO 입자가 형성되었는데, 이는 임의 핵형성 방식 기구에 마이크로 크기의 초산아연이 ZnO로 분해되면서, 초산아연 물 부피의 급격한 감소로 인한 ZnO 핵 사이에 큰 반응 상수 값과 ZAH

전구체 내부 응력의 증가로 인한 초미세 핵 분열의 원인으로 작용한 것으로 여겨지며, 600°C까지의 aggregate 형태의 결정립으로 부터는 DLE이 관측된 반면, 700°C에서 증착된 초미세 ZnO 나노 분말로 이루어진 박막에서는 NBE만 관측되었다.

감사의 글

본 연구는 KIST의 대형복합-미래원천 프로그램(2E18160)과 한국 과학 재단의 특정 기초 연구 사업(R01-2004-000-10715-0) 지원하에 이루어졌음에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Y. H. Leung, "Changing the Shape of ZnO Nanostructures by Controlling Zn Vapor Release : From Tetrapod to Bone-like Nanorods," *Chem. Phys. Lett.*, **385** 155-59 (2004).
2. X.-L. Hu, "Sonochemical and Microwave-Assisted Synthesis of Linked Single-Crystalline ZnO Rods," *Mater. Chem. Phys.*, **88** 421-26 (2004).
3. Y. Dai, "The Octa-Twin Tetraleg ZnO Nanostructures," *Solid State Commun.*, **126** 629-33 (2003).
4. J. D. Albrecht, "High Field Electron Transport Properties of Bulk ZnO," *J. Appl. Phys.*, **86** 6864-67 (1998).
5. Y. W. Zhu, "Efficient Field Emission from ZnO Nanoneedle Arrays," *Appl. Phys. Lett.*, **83** 144-46 (2003).
6. V. Craciun, "Growth of ZnO Thin Films on GaAs by Pulsed Laser Deposition," *Thin Solid Films*, **259** 1-4 (1995).
7. Q. P. Wang, "Mechanisms of Green Emission from ZnO Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *Opt. Mater.*, **26** 23-6 (2004).
8. K. Iwata, "ZnO Growth on Si by Radical Source MBE," *J. Cryst. Growth*, **214** 50-4 (2000).
9. M.-C. Jeong, "Comparative Study on the Growth Characteristics of ZnO Nanowires and Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)," *J. Cryst. Growth*, **268** 149-54 (2004).
10. R. Tena-Zaera, "Study of the ZnO Crystal Growth by Vapour Transport Methods," *J. Cryst. Growth*, **270** 711-21 (2004).
11. Y. Yang, "Size Control of ZnO Nanoparticles via Thermal Decomposition of Zinc Acetate Coated on Organic Additives," *J. Cryst. Growth*, **263** 447-53 (2004).
12. H. W. Suh, "Growth and Properties ZnO Nanoblade and Nanoflower Prepared by Ultrasonic Pyrolysis," *J. Appl. Phys.*, **97** 44305-10 (2005).
13. M. K. Puchert, "Postdeposition Annealing of Radio Frequency Magnetron Sputtered ZnO Films," *J. Vac. Sci. Tech.*, **A14** 2220-30 (1996).
14. S. Zhang, "Characterization of Zinc Carbonate Hydroxides Synthesized by Precipitation from Zinc Acetate and Potassium Carbonate Solutions," *Mat. Res. Bull.*, **39** 1939-48 (2004).
15. X. Zhao, "Acetate-Derived ZnO Ultrafine Particles Synthesized by Spray Pyrolysis," *Powder Tech.*, **100** 20-3 (1998).
16. E. S. Shim, "Effect of the Variation of Film Thickness on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited on Sapphire Substrate Using PLD," *Appl. Surf. Sci.*, **186** 474-76 (2002).