

Structural characteristics of ZnO nanostructures synthesized by the thermal evaporation method

Sin Young Bang*, Woo Sik Kim**, Jun Ho Chung*, Bong Geun Choi* and Kwang Bo Shim***,†

*Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Department of Nanotechnology, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received March 28, 2008)

(Accepted April 14, 2008)

Abstract ZnO nanowires were synthesized by the thermal evaporation method and their growth mechanisms were confirmed by the characterization of the structural features depending on the growth conditions. The increase of vaporization temperature accelerates the growth rate and morphologies of ZnO nanowires were drastically changed at the temperature over 1000°C, because of changed CO/CO₂ partial pressure. Au particles play their role on growth of ZnO nanowire as catalyst at growth temperature over 700°C. The synthesized ZnO nanowires exhibit blue emission at 380 nm.

Key words ZnO, Nanostructure, Nanowire, Synthesis, Thermal evaporation method

열증착법으로 합성된 ZnO 나노 구조체의 구조적 특성

방신영*, 김우식**, 정준호*, 최봉근*, 심광보***,†

*한양대학교 신소재공학과, 서울, 133-791

**한양대학교 나노공학과, 서울, 133-791

(2008년 3월 28일 접수)

(2008년 4월 14일 심사완료)

요약 열증착법(thermal evaporation method)에 의해 ZnO 나노선을 합성하였다. 나노선 합성조건에 따른 구조적 특성을 분석하여 그 합성 메커니즘을 확인하였다. ZnO 나노선 합성 시 기화 온도가 고온일수록 성장속도가 빠르고 CO/CO₂ 분압이 역전되는 1000°C 이상에서는 그 형태가 크게 변화하고, 성장온도 700°C 이상에서 Au 촉매가 그 기능을 하고 있음을 확인하였다. 성장된 ZnO 나노선은 380 nm에서의 blue emission을 나타냄을 확인하였다.

1. 서론

ZnO 반도체는 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭을 가지는 근자외선 영역에서의 발광 특성을 가지고 있어, 자외선 및 청색 영역의 발광 다이오드, 레이저 다이오드 및 수광소자 등의 응용이 기대된다. 또한 ZnO는 적외선에서 가시광선 영역까지 투명하고 전기전도성이 크므로 태양 전지용 투명 전극[1], 반도체 특성을 이용한 가스 센서[2], 자외선 차단막과 센서[3], 전계방출 디스플레이(field emission display)[4-7] 등 여러 분야로 응용되고 있다. 상온에서 ZnO의 엑시톤(exiton) 결합에너지는 60 meV로 기존의 GaN(25 meV), ZnSe(19 meV) 등에 비해

서 상당히 크고, 진동자 강도(oscillator strength)가 GaN(100 cm⁻¹)에 비해 ZnO는 3배 정도 강하며(300 cm⁻¹), 포화속도(saturation velocity)가 GaN에 비하여 크기때문에 엑시톤을 이용하는 ZnO 광소자의 경우 높은 진동자 강도, 고휘효율 및 고속의 광소자 성능을 기대할 수 있다[8].

이러한 특성을 가진 ZnO를 선(wire)으로 만드는 방식으로는 기상화학증착법(chemical vapor deposition)[9], 레이저 어블레이션(laser ablation)[11], 기상 증발법(vapor phase evaporation)[12, 13], 전기화학 증착법(electrochemical deposition-template approach)[14-16], solvothermal synthesis법 [17-19] 등이 연구되었다. 이중 열증착법은 원재료의 가격이 매우 낮고, 대량으로 합성이 가능하며, 비교적 공정 변수가 간단하지만 공정변수의 정밀제어가 어렵다는 것이 문제점을 가지는 것으로 알려져 있다.

얻어질 나노크기의 ZnO 구조물, 즉 나노선은 크기

†Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

(size) 감소 및 형태(morphology)의 변화에 따른 큰 표면적(large surface area), 높은 다공성(high porosity), 고효율(high efficiency) 및 활동도(activity)를 가지며, 그 형상과 크기에 따라 다양한 물리적 화학적 특성을 구현할 수 있다[20]. 따라서 1차원적 구조를 갖는 산화물 반도체 나노선(nanowires)은 기존의 후막 재료가 가지는 특성과는 다른 독특한 특성을 나타내게 되어 나노 전자 소자 및 나노 광소자 분야에서 다양하게 응용될 것으로 기대되지만, 현재까지 이러한 나노선이 갖는 특성에 대한 명확하고 일관적인 연구가 미흡하다.

본 연구에서는 열증착법을 이용하여 ZnO 나노선을 합성하고 구조적, 광학적 특성을 분석하였으며, ZnO 나노선 형성에 대한 메커니즘을 규명 하고자 하였다.

2. 실험 방법

열증착법은 원재료를 가열하여 VLS(vapor-liquid-solid) 과정을 거쳐 합성하는 방식이다. 나노선 성장 기판으로서 2×1 cm 크기의 Si(100) wafer를 사용하였다. 기판 표면의 산화막을 제거하기 위하여 HF와 DI water 1 : 50 혼합액에 10초간 유지한 후, 증류수-acetone-증류수 순서로 연속적으로 세척한 후 N_2 gas로 건조시켰다. 건조된 기판 표면은 sputter coater(model: CRESSINGTON 108, sputter)를 이용하여 순도 6 N Au를 10 mA에서 120초 동안 코팅하였다. 코팅과정 중에서 형성된 Au 입자는 VLS 과정중 기화된 Zn의 응집과 석출을 유도해주는 촉매 역할을 하게 된다[21]. ZnO 나노선을 합성하기 위한 혼합분말은 ZnO와 graphite를 몰비 1 : 1로 10시간 동안 ball milling을 통하여 혼합 제조하였다. Graphite 분말은 ZnO 분말을 환원시키는 역할을 하고, 공급되는 산소에 의해 CO 혹은 CO_2 로 반응한다. CO/ CO_2 는 974°C 에서 상호 평형분압을 이루는데, 혼합분말이 장입된 고온부에서는 CO가 안정한 상으로 존재하기 때문에 ZnO는 환원되어 Zn과 CO_2 로 분리되고 carrier gas(Ar gas)에 의해 growth zone으로 이동하게 된다. 운반된 Zn와 CO_2 는 상대적으로 낮은 성장온도에서 CO_2 의 분압이 올라감에 의해 Zn은 ZnO로 산화되며, ZnO는 용융상태의 Au입자에 확산된다. 확산되어진 ZnO는 Au입자 내에서 상대적으로 온도가 낮은 기판부위로 석출되며, 하단부위에서 재결합을 이루어 나노선을 만들게 된다[21, 22].

준비된 2개의 alumina boat에 혼합분말 0.1 g과 기판을 각각 올려놓고, 각각의 보트는 15 cm 간격을 유지하여 two heat zone 전기로에 장입하였다. 사용된 장치의 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 혼합분말과 기판의 장입은 Ar gas 및 O_2 gas가 유입되는 방향 쪽에 혼합분말이, 가스가 배기되는 쪽에 기판이 위치하도록 하였다. 보트

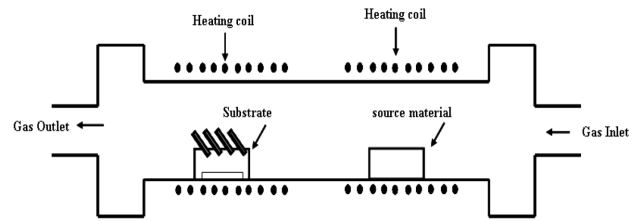


Fig. 1. Schematic diagram of the two-zone electric furnace for synthesis of ZnO nanowire.

장입 후 반응로 내부 초기진공을 10^{-1} torr까지 유지한 후, Ar gas를 공급하여 석영관 내부에 상압까지 주입하는 과정을 두번 반복하여 석영관 내부에 잔존해 있는 가스를 최대한 제거하였다. 이후 Ar gas압이 10 torr가 되도록 유지시킨 후 성장 실험을 진행하였다. 반응로의 온도는 vaporization $900\sim 1100^\circ\text{C}$ (source) 및 growth temperature $600\sim 700^\circ\text{C}$ (growth) 까지 승온시켰다. 각기 설정된 온도에 도달하면 O_2 gas와 Ar gas를 공급시키며, 내부의 기압이 10 torr가 되도록 유지시켰다. 나노선은 40분간 성장 합성하였다. 합성 종료 후 O_2 gas의 공급을 차단하고, 펌프를 사용하여 내부의 잔류 가스를 10분간 제거한 후 반응로 내부의 기압을 10 torr로 유지하면서 상온까지 공냉하였다. 합성된 ZnO 나노선의 구조 및 물성을 scanning electron microscopy(SEM: Jeol JSM-5900LV, Japan), X-ray diffractometer(XRD: Rigaku D/MAX 2C, Japan), photo luminescence(PL KIMMON, IK-series He-Cd laser, Japan)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Si(100) wafer substrate위에 Au를 120초 동안 코팅한 후, 600°C 에서 20분간 열처리한 표면의 모습

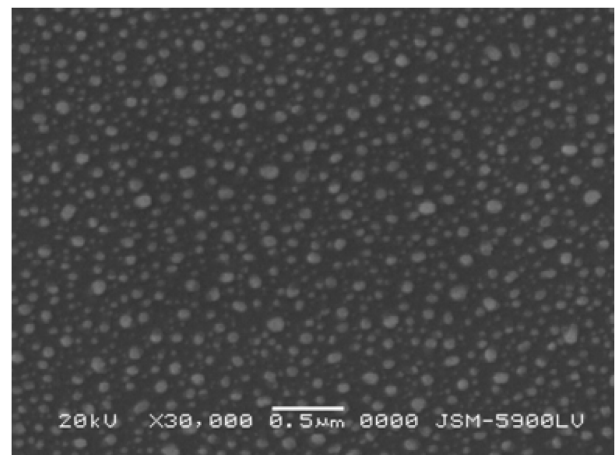


Fig. 2. SEM micrograph of Au-coated Si (100) substrate.

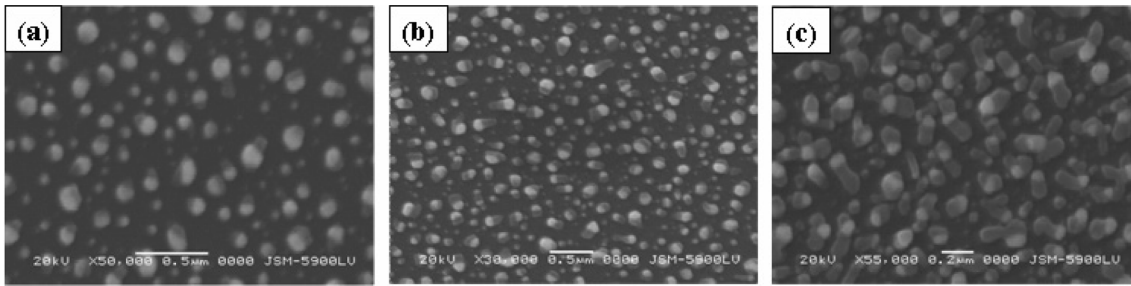


Fig. 3. Growth procedure of ZnO nanowires after heating at 700°C for (a) one minute, (b) two minutes and (c) four minutes.

이다. Au입자는 구형으로 크기는 10~50 nm로 균일하게 분포되어 있다. ZnO 나노선을 합성하는 데 있어서 Au 촉매입자의 크기와 분포는 매우 중요한 변수이다. 나노선 또는 nanosticks가 성장하기 위해서는 기상상태의 ZnO가 뭉칠 수 있는 핵이 필요한데, coating한 Au입자가 이 역할을 한다. 촉매는 VLS process 동안 용융상태에서 대기 중의 ZnO를 받아들여 상대적 온도가 낮은 기판쪽으로 석출 시킨다. 이렇게 석출된 ZnO는 기판 온도에 의해 재배열되며 성장된다[22]. 따라서 촉매의 크기가 나노선의 직경을 결정하며, 촉매의 분포 밀도에 따라 나노선의 밀도 역시 결정 된다.

Fig. 3을 VLS 성장 과정이 진행되어 나노선이 형성되는 모습을 보여주는 SEM 사진이다. 이 과정은 혼합 분말을 1100°C에서 기화시키고, 나노선 성장 온도를 700°C에서 각기 1분, 2분, 4분간 성장시킨 것을 보여준다. Fig. 3(a)는 Au입자와 ZnO가 서로 혼합되어 성장핵이 생성되는 (b)는 생성된 ZnO 성장핵으로부터 ZnO 나노선이 형성되는, 그리고 (c)는 Au입자로부터 ZnO 나노선이 성장되는 모습을 보여준다. SEM 사진에서 밝은 부위가 Au촉매, 어두운 부위가 ZnO 부위이며, Fig. 4에서 성장된 ZnO 나노선의 X선 회절분석 결과 (0002)으로 배향된 wurtzite 구조를 가짐을 알 수 있다[23]. 모든

단결정 성장에서 우선 성장 방향은 자유에너지에 의해 결정된다. ZnO는 wurzite 구조이므로, (0001)면으로 우선 배양 성장될 확률이 높는데, 이는 (0001)면이 가장 낮은 표면 자유에너지를 갖기 때문이다. 증착시 표면 자유 에너지에 의하여 자연적으로 형성되는 면을 자유배향면(self-textured orientation)이라 하며, ZnO의 경우 (0001)면으로 자유 배향된 면이 형성된다. VLS 메커니즘에 의해 Au 입자로부터 석출되는 ZnO는 주변온도에 의해 충분한 이동도를 지니고 있고, 나노선 형성시 (0002)방향으로 형성하게 된다. 따라서 (b)의 결과로부터 ZnO 나노선이 c축으로 우선 배향되어 에피성장 하였음을 알 수 있다.

혼합 분말을 사용하여 나노선을 합성하는데 있어 중요한 공정 변수 중 하나는 CO/CO₂ 분압이다. 이 분압에 의하여 나노선의 성장 속도, 크기 및 형태가 변화한다. CO/CO₂ 분압의 변화가 가장 큰 부위는 상평형이 이루어지는 974°C 영역이므로 900°C부터 1100°C 영역에서 온도를 변화시키면서 성장시킨 후 합성된 나노선을 45° 경사 홀더를 사용하여 찍은 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 혼합분말을 900°C에서 기화시키고, 나노선 성장 온도 600°C에서 40분간 성장시킨 ZnO 나노구조체 결과이다. 사진에서 볼 수 있듯이 나노선보다 nanostick에 근접한 형태를 가짐을 알 수 있다. 합성된 나노선은 직경이 100~500 nm 이며, 길이는 0.5~1.5 μm 이었다. Fig. 5(b)는 혼합분말을 1000°C에서 기화시키고, 나노선 성장 온도를 600°C에서 40분간 성장시킨 경우이다. 합성된 나노선은 ribbon의 형태를 지니고 있으며, 크기가 수십 μm에 이른다. Fig. 5(c)는 1100°C에서 기화, 600°C에서 성장한 경우로 나노선의 직경이 약 200~500 nm이며, 길이 또한 수십 μm인 것을 확인 할 수 있다. 합성된 나노선은 기판과 수직인 방향으로 성장되지 않았으며, 각각 성장된 부위를 확인한 결과 촉매인 Au에서 성장된 것이 아닌 ZnO 덩어리에서 성장되었음을 볼 수 있다. 이것은 촉매에 의해 성장되는 속도보다 ZnO의 공급 속도가 빨라 촉매 위를 ZnO가 덮어 성장 되었으며 [24], 대면적에 동일한 형태를 지닌 나노선이 합성되었음을 알 수 있다. Fig. 5(d)는 1100°C에서 기화, 700°C에

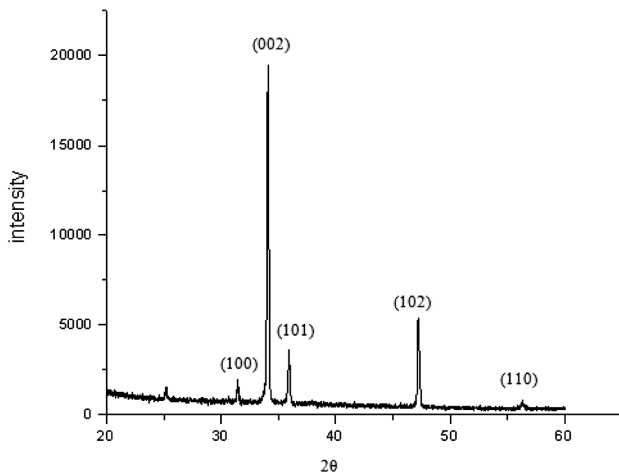


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ZnO nanowires.

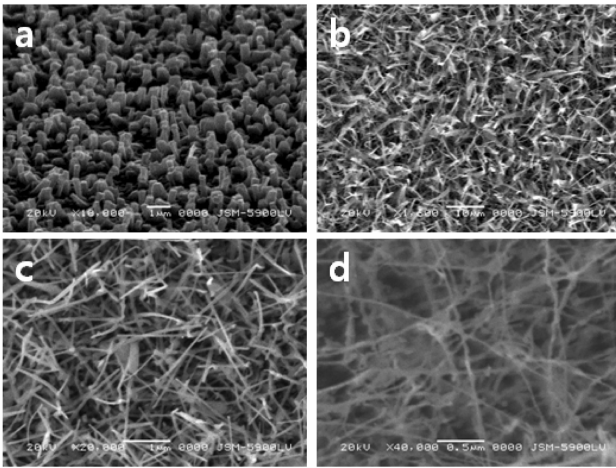


Fig. 5. Morphologies of ZnO nanowires grown at different combination of vaporization (T_v) and growth (T_g). (a) 900°C (T_v), 600°C (T_g), (b) 1000°C (T_v), 600°C (T_g), (c) 1100°C (T_v), 600°C (T_g), (d) 1100°C (T_v), 700°C (T_g).

서 성장한 경우로 합성된 나노선의 직경이 약 20~30 nm이며, 매우 긴 나노선이 형성되었음을 알 수 있다. 이 나노선의 직경은 Fig. 1에서 보여준 Au 촉매 크기와 매우 유사한데, 이는 Au 입자 하나에서 한 개의 나노선이 합성되었음을 반증한다. 동일한 기화 온도인 Fig. 5(c)에 비하여 그 직경과 길이에서 차이가 나는 것은 합성 온도의 영향으로 예상된다. 따라서 위 결과를 정리하면 고온일수록 ZnO의 성장속도는 빠르며, CO/CO₂의 분압이 역전된 1000°C 이상에서는 나노선의 형태가 확연히 변함을 알 수 있다. 그리고 성장온도가 낮으면 나노선의

성장 속도보다 Zn의 공급이 빨라 촉매가 제 역할을 다 못하나 700°C 이상일 때 촉매가 기능을 다 함을 알 수 있다.

Fig. 6에 상기한 실험조건에서 성장한 ZnO 나노선의 PL특성을 나타내었다. 모두 380 nm 영역에서 UV 발광을 하는 것을 알 수 있다. ZnO의 발광현상은 ZnO 밴드갭 에너지에서 가까운 NBE(near band edge)와 deep level transition 발광으로 나눌 수 있는데, Wang *et al.* [25]에 의하면, UV밴드는 에너지가 3.28 eV로서 ZnO 밴드갭 에너지 3.37 eV와 거의 같은 에너지를 가지고 있기 때문에 ZnO 박막은 NBE 발광이라고 제안하였다. NBE는 exciton의 재결합에 의한 피크와 이보다 약 70 meV 낮은 에너지 영역에서 exciton-exciton 충돌로 인한 피크로 분리될 수 있으며[26], deep level 발광은 산소 공공 결함 또는 불순물에 의한 것으로 알려져 있다. 그러므로 일반적으로 결함 및 불순물이 적은 우수한 결정성의 나노선이 보다 NBE에서 강한 발광특성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 또한 ZnO는 매우 다양한 자연적인 결함들을 가지고 있다. Ziegler[27] 등에 의하면 Zn interstitial의 형성 엔탈피가 8 eV 인데 반하여 산소 공공 형성 엔탈피는 1.58 eV로서 산소 공공 생성이 더 쉽기 때문에 전도성에 기여하는 native donor는 산소 공공이라고 밝히고 있다. 또한 Gopel[28]과 Egelhaaf[29] 등에 의하면 산소의 경우 conduction band edge에서 -40 meV 또는 -190 eV 인데 비해 Zn interstitial의 경우는 -50 meV에 위치한다고 보고하고 있어 native donor가 산소 공공임을 뒷받침하고 있다. 따라서 visible ray 영

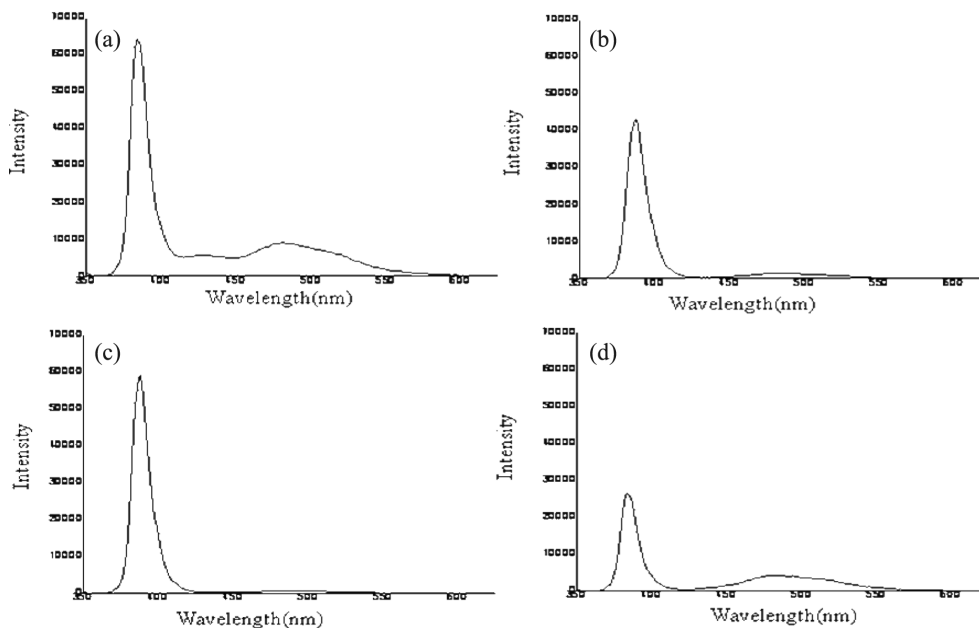


Fig. 6. Photoluminescence characteristics of ZnO nanowires grown at different combination of vaporization (T_v) and growth temperature (T_g). (a) 900°C (T_v), 600°C (T_g), (b) 1000°C (T_v), 600°C (T_g), (c) 1100°C (T_v), 600°C (T_g), (d) 1100°C (T_v), 700°C (T_g).

역에서 나오는 발광은 산소 공공에 의해 방출되는 것이다[30]. 이러한 산소 공공의 종류로는 neutral 산소 공공, singly and doubly ionized 산소 공공이 있으며, 이것에 의하여 ZnO는 3개의 다른 전하상태를 지니게 된다. 이 3개의 파장은 각각 UV의 강한 380 nm, visible ray의 파랑 440±480 nm, visible ray의 녹색 510±580 nm이다[31]. 이상의 각 PL결과에서 모든 ZnO 나노선은 UV 영역의 blue emission 함을 확인하였다. 이 380 nm 영역은 앞에서 말한바와 같이 NBE 발광이며, ZnO의 특징적 파장이다. Fig. 6에서 보이는 440~580 nm 영역의 발광으로부터 합성된 ZnO 나노선에 산소 공공이 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 각각의 합성 온도와 성장 온도, 나노선의 형태로부터 Zn의 공급이 느리게 합성된 나노선에 산소 공공이 많이 존재하며, 빠르게 공급되었다 하더라도 나노선의 성장 속도가 빠르면 공공이 형성됨을 확인할 수 있다.

4. 결 론

기상합성법을 이용하여 다양한 형태를 갖는 ZnO 나노구조물을 합성하였다. 기화온도와 성장온도의 변화를 통해 형태(morphology)를 조절 할 수 있었고, 이를 통하여 ZnO 1D 나노선을 얻을 수 있었다.

만들어진 ZnO 나노선은 ZnO 단일상임을 확인 하였고, 나노선의 경우 C축 방향으로 주성장 하였음을 확인 하였다. 합성된 나노선은 rods, wires 등의 다양한 형태를 얻을 수 있었다. PL 분석을 통하여 ZnO 나노선은 blue emission인 380 nm 피크를 가짐을 확인 하였다. 정리하면 고온 일수록 ZnO의 성장속도는 빠르며, CO/CO₂의 분압이 역전된 1000°C 이상에서는 나노선의 형태가 확연히 변함을 알 수 있다. 그리고 성장온도가 온도가 낮으면 나노선의 성장 속도보다 Zn의 공급이 빨라 촉매가 제 역할을 다 못하나 700°C 이상일 때 촉매가 기능을 다 함을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] V. Srikant and D.R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide", J. Appl. Phys. 83 (1998) 5447.
- [2] J.T. Hu, T.W. Odom and C.M. Lieber, "Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes", Acc. Chem. Res. 32 (1999) 435.
- [3] K.S. Wei, X. Rieder and J. Muller, "Conductivity model for sputtered ZnO-thin film gas sensors", Thin Solid Films. 300 (1997) 30.
- [4] B.J. Jin, S. Im and S.Y. Lee, "Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition", Thin Solid Film. 366 (2000) 107.
- [5] M. Okosh, K. Higashikawa and Hanabusa, "Pulsed laser deposition of ZnO thin films using a femtosecond laser", Appl. Surf. Sci. 154/155 (2000) 424.
- [6] L. Dinh, M.A. Schildback, M. Balooch and W. Mclean II, "Pulsed laser deposition of ZnO nanocluster films by Cu-vapor laser", J. Appl. Phys. 86 (1999) 1149.
- [7] Y.R. Ryu, S. Zhu, J.M. Wrobel, H.M. Jeong, P.F. Miceli and H.W. White, "Comparative study of textured and epitaxial ZnO films", J. Cryst. Growth 216 (2000) 326.
- [8] D.C Reynolds, "Recent advances in ZnO materials and devices", Mat. Sci. Eng. B80 (2001) 383.
- [9] J. Westwater, D.P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui and H. Ruda, "Microelectronics and nanometer structures", J. Vac. Sci. Technol. B 15 (1997) 554.
- [10] D.P. Yu, Q.L. Hang, Y. Ding, H.Z. Zhang, Z.G. Bai, J.J. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, G.C. Xiong and S.Q. Feng, "Amorphous silica nanowires: Intensive blue light emitters", Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3076.
- [11] D.P. Yu, Z.G. Bai, Y. Ding, Q.L. Hang, H.Z. Zhang, Y.H. Zou, J.J. Wang, W. Qian, H.T. Zhou, G.C. Xiong and S.Q. Feng, "Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation", Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3458.
- [12] Z.G. Bai, D.P. Yu, *et al.*, "Nano-scale GeO wires synthesized by physical evaporation", Chem. Phys. Lett. 303 (1999) 311.
- [13] Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhang, W. Fang and S.Q. Feng, "Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach", Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 407.
- [14] C.R. Martin, "Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach", Science 266 (1996) 1961.
- [15] L. Wang, K. Yu-Zhang, A. Metrot, P. Bonhomme and M. Troyon, "TEM study of electrodeposited Ni/Cu multilayers in the form of nanowires", Thin Solid Film 288 (1996) 86.
- [16] S.B. Liu, J. Zhang and W.M. Jiang, "Neutron and pair production by interaction of ultrashort and intense laser pulses with plasmas", Chin. Phys. Lett. 17 (1999) 120.
- [17] Y.F. Liu, J.H. Zeng, W.X. Zhang *et al.*, "Solvothermal route to Bi₃Se₄ nanorods at low temperature", J. Mater. Res. 16 (2001) 3361.
- [18] Z. Jiang, Y. Xie, J. Lu, *et al.*, "Simultaneous in situ formation of ZnS nanowires in a liquid crystal template by γ -irradiation", Chem. Mater. 13 (2001) 1213.
- [19] B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, *et al.*, "Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium", Adv. Funct. Mater. 12 (2002) 219.
- [20] K. Hiruma, T. Katsuyama, K. Ogawa, G.P. Morgan, M. Koguchi and H. Kakibayashi, "Quantum size microcrystals grown using organometallic vapor phase epitaxy", Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 431.
- [21] R.S. Wagner and W.C. Ellis. "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth", Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 89.
- [22] Y. Wu and P. Yang, "Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth", J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 3165.

- [23] N. Fufimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu and T. Ito, "Control of preferred orientation for ZnOx films: Control of self-texture", *J. Crystal. Growth.* 130 (1993) 269.
- [24] C.J. Lee, T.J. Lee, S.C. Y. Zhang and H.J. Lee, "Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature", *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3648.
- [25] D. C. Reynolds, C.W. Litton and T. C. Collins, "Electroreflectance at a semiconductor-electrolyte interface", *Phys. Rev.* 140 (1965) A17.
- [26] B. Lewis and J.C. Anderson, "Nucleation and growth of thin films", Academic Press, New York (1978) 5.
- [27] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer", *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 353.
- [28] F.A. Ponce, J.S. Major, W.E. Plano and D.F. Welch, "Crystalline structure of AlGaIn epitaxy on sapphire using AlN buffer layers", *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 2302.
- [29] H. Amano and I. Akasaki, "Stimulated emission near ultraviolet at room temperature from a GaN film grown on sapphire by MOVPE using an AlN buffer layer", *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L205.
- [30] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.K. Talant, J.A. Voigt and B.E. Gnade, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders", *J. Appl. Phys. Lett.* 79 (1996) 7983.
- [31] Z.L. Wang and J. Phys. "Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and Applications", 16 (2004) R829.