

## CBD법에 의한 ZnO 마이크로 막대 구조체의 2차원 배열 및 수직정렬

### Array of 2-dimensions and Vertical Alignment of Zinc Oxide Micro Rod by the CBD Method

이역규<sup>1</sup>, 남효덕<sup>2</sup>, 이상환<sup>3</sup>, 전찬욱<sup>3,a</sup>

(Yeok-Kyoo Lee<sup>1</sup>, Hyo-Duk Nam<sup>2</sup>, Sang-Hwan Lee<sup>3</sup>, and Chan-Wook Jeon<sup>3,a</sup>)

#### Abstract

A periodic array of zinc oxide(ZnO) micro-rods as fabricated by using chemical bath deposition and photo-lithography. Vertically aligned ZnO micro-rods array was successfully grown by chemical bath deposition method on ZnO seed layer. The ZnO seed layer was deposited on glass and the patterning was made by standard photo-lithography technique. The selective growth of ZnO micro-rods as achieved with the masked ZnO seed layer. The fabricated ZnO micro rods were found to be single crystalline and have grown along hexagonal *c*-axis direction of (0002) which is same as the preferred growth orientation of ZnO seed layer.

**Key Words** : CBD, ZnO, Seed layer, Micro-rod, Photo-lithography

#### 1. 서론

현대 사회가 점차 정보화 사회로의 발전과 더불어 광소자의 사양이 높아짐에 따라 다양한 박막 물질이 연구되고 있는데, 그 중에서도 zinc oxide (ZnO)는 현대 디스플레이 산업과 정보통신 산업에 응용하기에 적합한 물리적 및 화학적 특성을 지니고 있어 그 응용가치가 높은 재료중 하나로 주목 받고 있다.

ZnO는 II-IV족 화합물반도체로서 wurtzite 구조를 가지며 상온에서 에너지 밴드갭이 약 3.2 ~ 3.4 eV, 자유여기자 결합에너지가 직접 천이형 반도체로서 발광소자로 많이 쓰이고 있는 GaN보다 2배 이상인 60 meV로 매우 크기 때문에 상온에서

여기자에 의한 발광이 가능하다. 또한, ZnO 박막은 적외선 및 가시광선 영역에서 광학적 투명성, 높은 굴절률, 큰 압전상수 등의 다양한 특성을 갖는 우수한 재료이다. 이러한 특성을 이용해 투명전극이나 태양전지의 window layer[1], UV detector[2], 발광다이오드(LED) 및 레이저다이오드(LD)[3] 등 광범위한 분야에 응용될 수 있어 많은 연구가 진행 중이다.

최근에는 solar cell과 LED 등 광전자소자의 효율을 높이기 위해 pn 접합면을 극대화하는 연구가 진행되고 있는데, ZnO 막대 구조체를 수직으로 성장시켜 접합면을 극대화하는 방법이 그 좋은 예이다. ZnO 막대 구조체를 형성하는 방법에는 vapor liquid solid(VLS)[4], metal organic vapor phase epitaxy(MOVPE)[5], chemical bath deposition (CBD)[6-8] 등의 방법을 이용할 수 있다. 이 중에서 CBD법은 상대적으로 낮은 온도에서 우수한 재현성을 얻을 수 있으며, 진공을 사용하지 않고 막대 구조체를 형성하기 때문에 가격이 저렴한 장점을 가지고 있다[9].

지금까지 ZnO 막대 구조체의 연구는 대부분 나노막대를 이용한 센서 분야에 집중되어 있다. 그러

1. 영남대학교 나노시스템공학과  
(경북 경산시 대동 214-1)

2. 영남대학교 전자정보공학부

3. 영남대학교 디스플레이화학공학부

a. Corresponding Author : cwjeon@ynu.ac.kr

접수일자 : 2009. 6. 22

1차 심사 : 2009. 7. 3

심사완료 : 2009. 7. 21

나 pn 접합면에서 나노 크기의 막대는 실질적인 pn 접합면적의 향상에 한계가 있기 때문에 나노 막대 대신 마이크로 막대를 이용한 것이 소자 성능에 그만큼 유리하다.

따라서 본 연구에서는 광전자소자의 pn 접합면적을 넓히기 위하여 수 마이크로 크기의 ZnO 막대 구조체를 2차원 배열 및 수직 성장하였다. 2차원 배열구조는 일반적으로 반도체 공정에 쓰이는 포토리소그래피 공정을 이용하였으며, ZnO 막대 구조체의 성장은 용액성장법인 CBD법을 이용하였다. CBD법으로 ZnO 막대 구조체의 2차원 배열 및 수직으로 성장시키기 위해 1단계에서 ZnO seed layer를 형성하고, 2단계로 포토리소그래피 공정을 이용하여 기판을 패터닝 하였으며, 3단계로 ZnO 막대를 성장시키는 방법을 사용하였다. 완성된 구조체의 메카니즘 분석을 통해 광전자소자 용 ZnO 마이크로 막대 구조체의 최적형상에 대해 고찰하였다.

## 2. ZnO 마이크로 막대의 2차원 배열 및 수직성장

실험공정은 그림 1과 같은 순서로 실시하였다. CBD법에 의한 ZnO 막대 구조체의 수직성장은 1 단계에서 ZnO seed layer를 형성하고, 2단계로 ZnO막대를 성장시키는 방법을 사용하였다[10]. 따라서 우선 RF magnetron sputtering 장비를 사용하여 ZnO 막대 성장을 위한 ZnO seed layer를 soda lime glass(SLG) 기판 위에 증착하였다. 증착 조건은 Al이 2 wt.% 도핑 된 ZnO 타겟을 이용하여 3 mTorr 아르곤 분위기 하에서 파워 200 W, 증착율 1.67 Å/s의 조건으로 500 nm의 두께로 증착하였다. 또한, ZnO 막대 구조체의 크기와 밀도를 조절하고, 2차원 배열구조를 만들기 위하여 포토리소그래피 공정을 이용하였다.

ZnO seed layer 위에 photo resist(PR) 막을 스펀 코팅하고, 직경 3 µm, 간격 4 µm 크기의 마스크를 이용하여 노광공정을 실시하였다. 노광공정으로 노출된 ZnO seed layer 위에서만 선택적으로 ZnO 막대 구조체가 수직 성장하게 유도하였다. PR 막을 제거하지 않은 상태로 ZnO 막대 구조체를 용액성장법인 CBD법으로 성장시켰으며, 그림 2에 본 연구에서 사용된 CBD 장치도를 나타내었다. 그리고 CBD법에 이용된 반응은 다음과 같다[11].

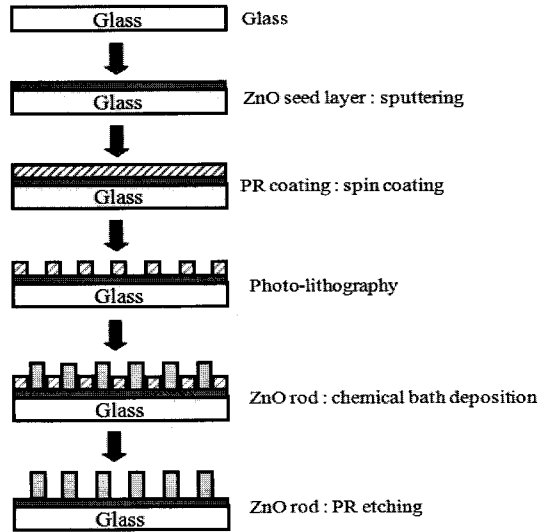
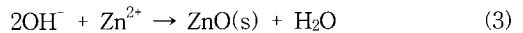
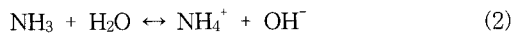


그림 1. ZnO 마이크로 막대 구조체 제조공정.  
Fig. 1. Manufacturing process of ZnO micro-rods structure.



Zinc acetate dihydrate(Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)와 HMT(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)를 전구물질로 사용하였다. 두 가지 전구물질의 몰농도비는 1:1로 고정하고, 공정변수들이 ZnO 막대 구조체의 형상에 미치는 영향을 알아보기 위하여 두 가지 실험을 실시하였다.

첫 번째 실험은 기판의 영향에 대한 실험을 실시하였다. SLG 기판과 SLG 기판 위에 ZnO seed layer를 증착시킨 기판을 사용하여 ZnO 마이크로 막대 구조체의 수직성장성을 확인하였다. 실험조건은 Zn acetate dihydrate와 HMT 0.025 M을 증류수에 용해시켜 교반한 후, 염산(HCl)을 0.5 ml 첨가하여 pH를 조절하였다. 항온조 온도를 95 °C로 유지하고 60분 동안 반응을 실시하였다.

두 번째 실험은 2차원 배열구조를 제작하기 위해 패터닝 한 기판을 이용하여 몰농도에 따른 ZnO 막대 구조체의 특성에 대한 것으로 ZnO seed layer 기판 위에 직경 3 µm, 간격 4 µm의 마스크를 이용하여 포토리소그래피 공정을 실시하고, CBD

법을 이용하여 ZnO 막대 구조체를 제조하였다. CBD 공정 조건으로는 전구물질 몰농도에 따른 ZnO 막대 구조체의 형상을 알아보기 위해 염산 첨가량을 1 ml로 고정하고, 몰농도를 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 M로 변화를 주어 실험을 실시하였다. 또한, 염산 첨가량에 따른 ZnO 막대 구조체의 형상 특성을 알아보기 위해 전구물질 몰농도를 0.025 M로 고정하고, 염산 첨가량을 0, 0.5, 1 ml로 변화하여 실험을 실시하였다.

두 가지 실험에 대한 ZnO 막대 구조체의 형상 및 결정성을 field emission scanning electron microscopy(FE-SEM)과 X-ray diffractometer(XRD)를 이용하여 CBD-ZnO 마이크로 막대 구조체의 메카니즘을 분석하여 Tdau, 분석을 통해 광전자소자용 ZnO 마이크로 막대 구조체의 최적 형상을 도출하였다.

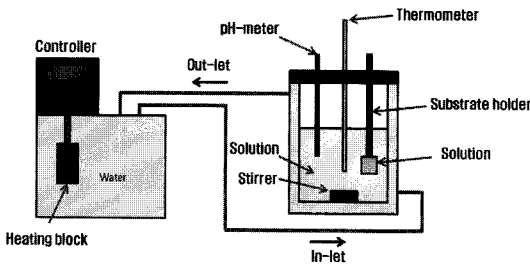


그림 2. CBD 장치 개략도.  
Fig. 2. Schematic diagram of CBD equipment.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 ZnO seed layer가 ZnO 막대 구조체의 수직성장에 미치는 영향

ZnO seed layer가 ZnO 막대 구조체의 수직성장에 미치는 영향에 대해서 알아보기 위해 SLG 기판 위에 ZnO seed layer를 RF magnetron sputtering으로 증착하고 XRD를 측정하였다. 그림 3은 ZnO seed layer의 XRD 결과로서 (0002) 결정면의 34.44° 피크가 관찰되었다. 이는 ZnO seed layer가 c축으로 성장하였음을 의미하며, 결정성을 확인하기 위해 (0002) 방향의 반치폭(FWHM)을 확인한 결과 0.14°의 낮은 값으로 확인되었다. 따라서 RF magnetron sputtering으로 증착한 ZnO가 고품질의 seed layer임을 확인하였다.

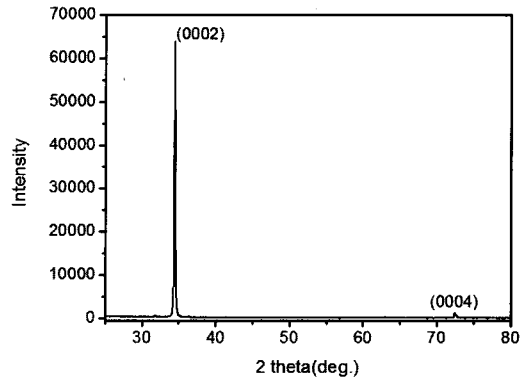


그림 3. SLG 기판 위에 증착한 ZnO seed layer의 XRD 패턴.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the ZnO seed layer on glass substrate.

그림 4는 CBD 법을 이용하여 ZnO 막대를 성장시킨 SEM 사진이다. 그림 4(a)는 SLG 기판 위에 ZnO 막대를 성장시킨 사진으로 ZnO 막대 구조체가 수직성장을 하지 않고, 무작위적으로 성장함을 확인할 수 있었다. 이는 SLG 기판이 비정질이기 때문에 성장초기에 ZnO 핵생성이 우선성장방향을 갖지 않은 결과라고 볼 수 있다. 그림 4(b)는 ZnO seed layer 위에 성장시킨 구조체의 SEM 사진으로 ZnO seed layer의 영향으로 c축 수직성장이 잘 되는 것을 확인하였다. 또한, ZnO 막대의 직경은 SLG 기판 위에 성장시킨 ZnO 막대에 비해 작은 크기인 것을 볼 수 있는데, 이는 ZnO seed layer의 결정립 크기에 의해 막대의 크기가 제한된 것으로 판단된다. 따라서 ZnO 막대 구조체의 수직성장을 위해서는 반드시 동일한 결정구조를 가진 ZnO seed layer가 필요하며, ZnO 막대 구조체의 성장은 seed layer의 결정상태에 영향을 받는 것을 확인하였다.

그림 5는 막대 구조체의 결정성을 알아보기 위하여 XRD를 나타낸 것으로 SLG 기판 위에 성장시킨 ZnO 막대의 경우, ZnO 피크가 c축 수직성장 방향인 (0002) 결정면 외에도 여러 결정면이 나타나는 것을 확인 하였다. 이는 그림 4(a) ZnO 막대가 무작위 성장한 결과라고 할 수 있다.

ZnO seed layer 위에 성장시킨 ZnO 막대 구조체는 ZnO seed layer의 XRD 결과와 동일한 피크 즉, c축 수직성장 방향인 (0002) 피크만 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 결정상태가 좋은 ZnO seed layer의 영향을 받아 ZnO 막대 구조체가 c축으로 수직성장한 결과라고 볼 수 있을 것이다.

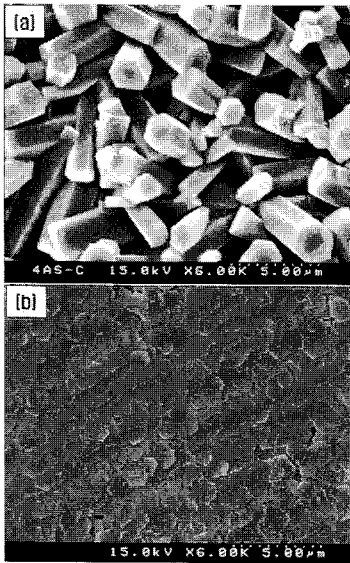


그림 4. CBD법으로 성장시킨 ZnO 막대 구조의 SEM 사진. (a) SLG 기판, (b) ZnO seed layer

Fig. 4. SEM images of the ZnO rod structures formed on: (a) glass substrate, (b) ZnO seed layer substrate.

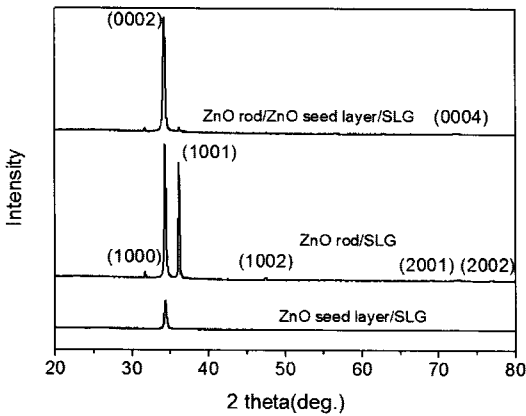


그림 5. 다양한 기판 위에 성장시킨 ZnO 막대 구조체의 XRD 패턴.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the ZnO rod structures on various substrate.

### 3.2 패터닝 한 기판 위에 성장시킨 ZnO막대 구조체의 형상특성

그림 6은 패터닝 된 기판 위에 ZnO 마이크로

막대 구조체의 2차원 배열 특성을 알아보기 위해 Zn 이온과 HMT 몰농도 비를 1:1로 고정하고 몰농도를 0.025 M, 0.05 M, 0.075 M 및 0.1 M로 성장시킨 ZnO 마이크로 막대 구조체의 SEM 사진이다. 몰농도에 따른 성장 특성을 살펴보면, 0.025 M 조건에서는 ZnO 막대가 형성되지 않았으며, 0.05 M, 0.075 M 및 0.1 M 조건에서는 ZnO 막대가 2차원 배열 및 수직성장한 것을 확인 하였다.

D. S. Boyle[12]는 CBD법을 이용한 ZnO 막대 성장에서 Zn 이온과 HMT를 0.005 M을 넣고 약 30분 후 용액의 색깔이 우유빛으로 변할 때 ZnO 막대가 성장되는 것으로 보고하였다. 본 실험에서는 0.025 M의 경우 전구물질을 첨가한 후 약 25분 후 반응이 시작되는 것을 확인하였는데, 염산의 첨가로 식(2)에서 역반응이 일어나 ZnO 막대 성장에 필요한 OH<sup>-</sup>를 생성하지 못하여 25분 동안 반응이 일어나지 않은 것이다. 시간이 지나면서 pH값이 서서히 증가하여 식(2)의 순반응이 일어나 ZnO 막대가 성장하게 되는 것이다. 그러나 25분 동안 염산의 영향으로 ZnO 핵생성이 형성되지 않았거나, ZnO seed layer가 모두 식각되어 ZnO 막대 구조체가 성장되지 않은 결과라고 볼 수 있을 것이다.

그 외 0.05 M, 0.075 M 및 0.1 M의 경우에는 전구물질을 넣고 각각 12분, 6분, 3분 후에 반응이 시작되는 것을 확인하였다. 이는 0.025 M에 비해 상대적으로 염산의 영향을 적게 받아 ZnO 막대 구조체가 형성된 결과이다. 또한, 몰농도가 높아질수록 ZnO 막대들이 인접한 막대와 결합하여 마이크로 큰 크기로 성장할 수 있음을 확인하였다.

또한, 0.05 M, 0.075 M 및 0.1 M의 경우 ZnO 막대 구조체가 몰농도가 높아질수록 수직방향으로 성장하는 비율보다 직경방향으로 성장하려는 비율이 큰 것을 알 수 있었다. 이는 ZnO acetate 농도가 낮을 경우에는 성장에 참여하는 ZnO 핵들이 몰농도가 높을 때보다 상대적으로 작게 형성되어 성장시 ZnO seed layer의 결정구조 즉, c축 수직방향으로 성장하는데 ZnO 핵이 대부분 쓰이게 된다.

그러나 몰농도가 높아지면 용액 내에 ZnO 핵생성이 많이 이루어지게 되어 c축 수직방향으로 성장하는 핵보다 더 많은 핵이 존재하게 된다. 이는 c축 수직 성장뿐만 아니라 ZnO 막대 직경방향으로도 성장을 하여 전체적인 ZnO 막대 구조체의 직경이 커지는 원인이 된다. 이로 인해 ZnO 막대 구조체에서 언더컷(under cut) 현상이 발생하게 되었다. 언더컷 현상은 반도체 소자를 구성할 때, pn 접합에 제대로 형성되지 않는 영역에 해당하므로 반드시 제거되어야 한다.

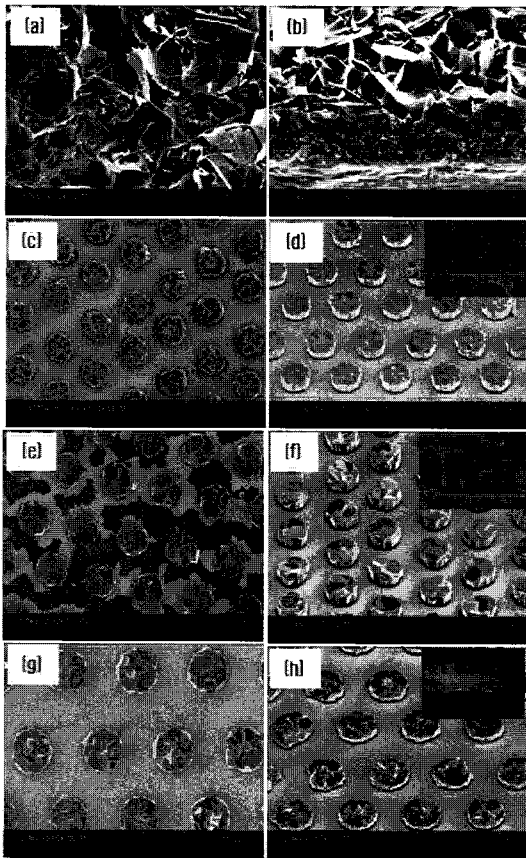


그림 6. 몰농도에 따른 ZnO 막대 구조체의 SEM 사진. (a, b) 0.025 M, (c, d) 0.05 M, (e, f) 0.075 M, (g, h) 0.1 M

Fig. 6. SEM images of ZnO rod structures grown on patterned substrate with different precursor concentrations: (a, b) 0.025 M, (c, d) 0.05 M, (e, f) 0.075 M, (g, h) 0.1 M.

그림 7은 몰농도에 따른 ZnO 막대 구조체의 XRD 특성을 나타내었다. 0.025 M의 경우, XRD 피크가 측정되지 않았다. SEM의 결과에서 볼 수 있듯이 성장초기 25분 정도 염산에 노출되어 ZnO seed layer가 식각되고, 초기 ZnO의 핵생성이 제대로 이루어지지 않아 육각기둥의 막대가 형성되지 않은 결과로 볼 수 있다. 그 외 0.05 M, 0.075 M 및 0.1 M의 경우, 수직성장 방향인 (0002) 결정면이 나타났고, 몰농도가 클수록 피크강도가 커지는 것을 확인 하였다.

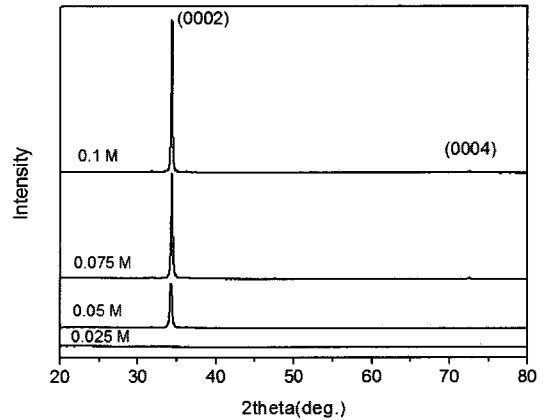


그림 7. Zn-HMT 몰농도에 따른 ZnO 막대 구조체의 XRD 패턴.

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the ZnO rod structures depending on Zn-HMT concentration.

그림 8은 언더컷 현상이 없는 ZnO 마이크로 막대 구조체를 제작하기 위해 몰농도를 0.025 M로 고정하고 염산의 첨가량 변화에 따른 ZnO 막대 구조체의 형상을 알아보았다 염산을 첨가하지 않은 ZnO 막대 구조체의 경우, 전구물질을 첨가하자마자 반응이 시작되었다. 패턴 내에 직경이 20 nm인 ZnO 막대가 독립적으로 수직성장한 것을 볼 수 있었다. 염산을 첨가하지 않아서 성장초기 ZnO seed layer의 식각현상이 일어나지 않았기 때문이다. 이로 인해 작은 크기의 ZnO핵들이 ZnO seed layer 위에 위치하게 되어 직경이 작은 ZnO 나노막대가 수직성장한 결과라고 볼 수 있다.

염산을 0.5 ml 첨가한 그림 8(b) 경우, 전구물질을 첨가하고 10분 후에 반응이 시작되었다. 직경이 3 μm의 패턴 내에 직경 약 1 μm의 ZnO 막대가 인접한 막대와 결합한 형태로 수직성장한 것을 볼 수 있다. 직경이 커진 이유는 초기 염산의 첨가로 ZnO seed layer가 식각되어 인접한 결정들과 결합해 ZnO의 큰 핵들이 위치할 수 있는 틀을 만들어 주었기 때문이다. 또한, 성장시킨 ZnO 마이크로 막대 구조체에는 언더컷 현상이 일어나지 않았는데, 이는 몰농도가 0.025 M로서 용액 속에 핵들이 적당량 존재하게 되어 c축 수직방향으로 성장하는데 대부분의 핵이 참여한 것으로 볼 수 있을 것이다. 또한, 이 때 생성된 구조체의 크기는 약 1 μm의 ZnO 막대가 여러 개 결합한 형태이고, 직경 3 μm,

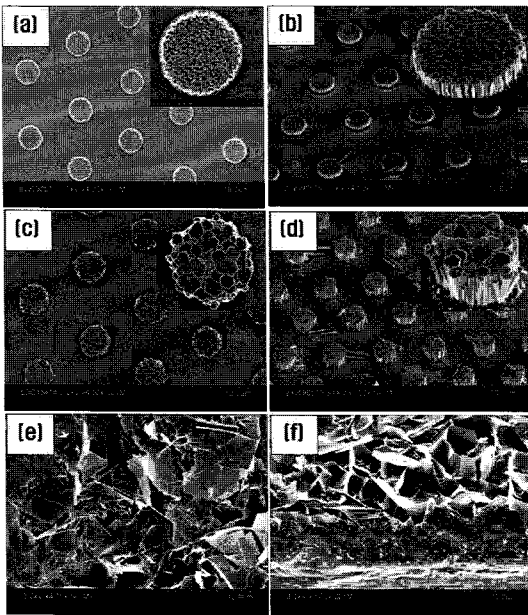


그림 8. 염산 첨가량에 따른 ZnO 막대 구조체의 SEM 사진. (a, b) 0 ml, (c, d) 0.005 ml, (e, f) 1 ml

Fig. 8. SEM images of ZnO rod structures grown on patterned substrate in 0.025 M solutions with different HCl contents: (a, b) 0 ml, (c, d) 0.005 ml, (e, f) 1 ml.

높이 2.5  $\mu\text{m}$ , 간격 4  $\mu\text{m}$ 로 나타났으며, 본 연구결과를 이용하여 pn 접합 구조를 만들 경우 2차원 pn 접합 면적 보다 40 % 늘어난 pn 접합 면적을 얻을 수 있을 것이다.

#### 4. 결론

pn 접합으로 이루어진 광전소자에서 pn 접합 면을 극대화하기 위한 일환으로 ZnO 나노 막대 대신 마이크로 막대 구조체로 제조하였다. ZnO 마이크로 막대 구조체의 수직성장 및 2차원 배열구조를 용액성장법인 CBD 법과 반도체 공정인 포토 리소그래피 공정을 이용하여 실험한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

ZnO 막대 구조체를 수직성장하기 위해서는 c축 수직방향인 (0002) 피크를 갖는 고품질의 ZnO seed layer가 필요한 것을 알 수 있었다. 그리고 ZnO 막대 구조체의 직경크기를 결정하는 요인으

로 전구체의 몰농도와 염산 첨가량, 즉 성장초기 기판의 에칭 영향이 큰 것을 확인하였다.

패턴된 기판 위에 성장시킨 ZnO 마이크로 막대 구조체는 선택적으로 노출된 영역에서만 ZnO 막대 구조체가 패턴의 크기와 동일한 크기로 성장되어 2차원 배열구조가 가능함을 알 수 있었으나, 몰농도가 높아질수록 과도한 ZnO 핵생성이 형성되어 수직방향 외에 직경방향으로 성장되는 경향이 나타났다.

이상의 반응 메커니즘을 분석한 결과, 광전소자 용으로 활용하기 위한 최적 조건은 몰농도 0.025 M, 염산첨가량 0.5 ml인 것을 확인하였으며, 생성된 구조물은 기격이 약 1  $\mu\text{m}$ 의 ZnO 막대가 여러 개 결합한 형태이고, 직경 3  $\mu\text{m}$ , 높이 2.5  $\mu\text{m}$ , 간격 4  $\mu\text{m}$ 로 2차원 배열 및 수직성향 것으로 나타났다.

#### 참고 문헌

- [1] M. A. Martinez, J. Herrero, and M. T. Gutierrez, "Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 45, p. 76, 1997.
- [2] Q. A. Xu, J. W. Zhang, K. R. Ju, X. D. Yang, and X. Hou, "ZnO thin film photoconductive ultraviolet detector with fast photoresponse", *J. Crstal Growth*, Vol. 289, p. 44, 2006.
- [3] H. Kim and C. M. Gilmore, "Transparent conducting aluminum-doped Zinc oxide thin films for organic light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vo. 76, No. 3, p. 259, 2000.
- [4] Y. Ding, P. X. Gao, and Z. L. Wang, "Catalyst-nanostructure interfacial lattice mismatch in determining the shape of VLS Grown nanowires and nanobelts: A case of Sn/ZnO", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, p. 2066, 2004.
- [5] A. Dadgar, A. krtschil, F. Bertram, S. Giemsch, T. Hempel, P. Veit, A. Diez, N. Oleynik, R. Clos, J. Christen, and A. Krost, "ZnO MOVPE growth: From local impurity incorporation p-type doping", *Superlattices and Microstructures*, Vol. 38, p. 246, 2005.
- [6] X. Gao, X. Li, and W. Yu, "Flowerlike ZnO nanostructures via hexamethylenetetramin-

- assisted thermolysis of zinc-ethylenediamine complex", J. Phys. Chem., Vol. 109, p. 1155, 2005.
- [7] X. Liu, Z. Jin, S. Bu, J. Zhao, and Z. Liu, "Crowth of ZnO films with controlled morphology by aqueous solution method", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 89, No. 4, p. 1226, 2006.
- [8] P. Y. Wu, J. Pike, F. Zhang, and S. W. Chan, "Low-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles", Int. J. Appl. Ceram. Technol., Vol. 3, No. 4, p. 272, 2006.
- [9] 이삼동, 진미진, 신경식, 정순옥, 김상우, "습식화학방법에 의해 다양한 기판위에 ZnO 나노구조물의 성장", 전기전자재료학회논문지, 21권, 7호, p. 599, 2008.
- [10] L. L. Yang, Q. X. Zhao, M. Willander, and J. H. Yang, "Effective way to control the size of well-aligned ZnO nanorod arrays with two-step chemical bath deposition", J. Crystal Growth, Vol. 311, p. 1046, 2009.
- [11] Z. Chen and L. Gao, "A facile route to ZnO nanorod arrays using wet chemical method", J. Crystal Growth, Vol. 293, p. 527, 2006.
- [12] D. S. Boyle, K. Govender, and P. O'Brien, "Novel low temperature solution deposition of perpendicularly orientated rods of ZnO: substrate defects and evidence of the importance of counter-ions in the control of crystallite growth", Chem. Comm., p. 81, 2002.