

# The field-emission characteristics of zinc oxide tetrananorods

潘韋志、李世鴻

E-mail: 364808@mail.dyu.edu.tw

## ABSTRACT

In this study, zinc oxide (ZnO) nanorods grown by a hydrothermal method were characterized to study the effect of varying growth parameters on the field emission characteristics. In the preparation of ZnO nanostructures, silicon substrates were first spin-coated with 0.0075M zinc acetate dihydrate to form a seeding layer, followed by the growth in the 1:1 mixed solution of zinc nitrate and hexamethylenetetramine. In this study, concentration was varied from 0.005M to 0.1M, temperature was varied from 80°C to 90°C, and growth time was varied from 0.5 hours to 5 hours. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD), field-emission tunneling electron spectroscopy (FE-TEM) were used to investigate the surface morphology, chemical compositions, and microstructure of ZnO nanorods. The ZnO nanorods with the best electron field emission obtained in this study was grown with the concentration of 0.02M at the relatively low temperature of 90 ° C for 2 hours whose field emission was a current density of to 167.52 μ A/cm<sup>2</sup> at the electric field of 9.5 V / μ m. As observed from FE-SEM, ZnO nanorods mentioned above were grown uniformly on the silicon substrate with an average column diameter of 68.2 nm and an average column length of 1.439 μ m, and thus with an aspect ratio of 21.1. EDS shows that the ratio of oxygen atoms to zinc atoms is about 1:1.35. XRD and FE-TEM confirmed that the ZnO nanorods is of hexagonal wurtzite structure with [0001] as the most preferential direction of growth. This illustrates that ZnO nanorods are promising nanomaterials for field emission device applications.

Keywords : zinc oxide nanorods、field emission

## Table of Contents

目錄 封面內頁 簽名頁 中文摘要 . . . . .	iii	ABSTRACT . . . . .
iv 誌謝 . . . . .	v	目錄 . . . . .
vi 圖目錄 . . . . .	ix	表目錄 . . . . .
xiv 第一章 緒論 . . . . .	2	
1.1 氧化鋅的歷史與簡介 . . . . .	2	1.2 氧化鋅的理論與演進 . . . . .
2 1.3 氧化鋅的特性 . . . . .	5	1.4 氧化鋅的應用 . . . . .
6 1.5 研究動機 . . . . .	2	第二章 氧化鋅奈米結構相關文獻回顧 . . . . .
2 2.1 以水熱法製備氧化鋅奈米柱相關文獻 . . . . .	2	第三章 理論與研究方法 . . . . .
18 3.1 電子場發射理論 . . . . .	18	18 3.2 氧化鋅奈米柱的成長機制 . . . . .
21 3.3 氧化鋅製備方法 . . . . .	23	3.3.1 水熱法 . . . . .
23 3.3.2 鋅蒸氣氧化法 . . . . .	24	3.3.3 化學氣相沉積法(CVD) . . . . .
25 3.3.4 物理氣相沉積法(PVD) . . . . .	25	
3.3.5 模板法 . . . . .	26	3.4 實驗流程與步驟 . . . . .
27 3.4.1 實驗流程 . . . . .	27	3.4.2 實驗基材與化學試劑 . . . . .
28 3.4.3 基板清洗 . . . . .	29	3.4.4 成長氧化鋅奈米柱 . . . . .
29 3.4.5 高溫爐管退火 . . . . .	30	3.4.6 電性量測 . . . . .
31 3.5 實驗儀器與原理 . . . . .	32	3.5.1 場發射掃描式電子顯微鏡 . . . . .
32 3.5.2 能量散佈分析儀 . . . . .	33	3.5.3 X光繞射儀 . . . . .
34 3.5.4 場發射穿透式電子顯微鏡 . . . . .	36	
38 第四章 實驗結果與討論 . . . . .		
40 4.1 混合溶液濃度對氧化鋅奈米柱的研究與討論 . . . . .	41	4.1.1 氧化鋅奈米柱的表面型態(FE-SEM)之分析 . . . . .
41 4.1.2 氧化鋅奈米柱的元素成份(EDS)之分析 . . . . .	49	4.1.3 氧化鋅奈米柱的結晶方向(XRD)之分析 . . . . .
50 4.1.4 氧化鋅奈米柱的電子場發射特性之分析 . . . . .	52	4.2 成長溫度對氧化鋅奈米柱的研究與討論 . . . . .
57 4.1.1 氧化鋅奈米柱的表面型態(FE-SEM)之分析 . . . . .	57	4.1.2 氧化鋅奈米柱的元素成份(EDS)之分析 . . . . .
65 4.1.3 氧化鋅奈米柱的結晶方向(XRD)之分析 . . . . .	66	4.1.4 氧化鋅奈米柱的電子場發射特性之分析 . . . . .
68 4.3 成長時間對氧化鋅奈米柱的研究與討論 . . . . .	72	4.1.1 氧化

鋅奈米柱的表面型態(FE-SEM)之分析 . . . . .	72	4.1.2 氧化鋅奈米柱的元素成份(EDS)之分析 . . . . .	80	4.1.3	
氧化鋅奈米柱的結晶方向(XRD)之分析 . . . . .	81	4.1.4 氧化鋅奈米柱的電子場發射特性之分析 . . . . .			
. 83 4.1.5 氧化鋅奈米柱的元素成份與晶格繞射(FE-TEM)之分析 . 87 第五章 結論 . . . . .					
. . . . . 89 參考文獻 . . . . .		91 圖目錄 圖1-1 (a) 氧化鋅纖鋅礦結構			
、(b) 不同極性表面的氧化鋅結構模型 . . . . .		2 圖2-1 SEM上視圖顯示，氧化鋅奈米線被曝光定義的圖形 . . . . .	13	圖2-2 SEM上視圖顯示，樣品均以90°C成長8小時，(a) 無種子層拋光Si基板；(b) 2 nm奈米金種子層；(c) 5 nm金薄膜；(d) 10 nm的ZnO奈米粒子 . . . . .	
14 圖2-3 電子場發射的短米線(0.2 μm)為成長2小時，直徑為60 nm。長奈米線(1.3 μm)為成長8小時，直徑為10 nm到20 nm . . . . .		14 圖2-4 水熱法成長氧化鋅奈米柱在XRD的量測結果，其中(a) 為ZnO緩衝層的空片分析，在優選織構較好的ZnO層X-ray圖。(b) 為在原有氧化鋅緩衝層基板上以水熱法成長氧化鋅奈米線的結果 . . . . .			
. . . . .		16 圖2-5 SEM上視圖，圖(a) 濃度1M的硝酸鋅			
, (b) 濃度0.85M的硝酸鋅，(c) 濃度0.75M的硝酸鋅，(d) 濃度0.5M的硝酸鋅，(e) 濃度0.375M的硝酸鋅，(f) 濃度0.25M的硝酸鋅，(g) 濃度0.2M的硝酸鋅，(h) 濃度0.125M的硝酸鋅，(i) 濃度為0.1M的硝酸鋅，(j) 濃度0.05M的硝酸鋅，(k) 濃度0.01M的硝酸鋅 . . . . .		17 圖3-1 (a) 金屬 - 真空能帶示意圖 - 未加電場、(b) 金屬 - 真空能帶示意圖 - 外加高電場 . . . . .		21 圖3-2 鋅蒸氣氯化法製備氧化鋅四針狀鬚結構圖 . . . . .	24
圖3-3 化學氣相沉積示意圖 . . . . .		25 圖3-4 實驗流程圖 . . . . .			
. . . . . 27 圖3-5 場發射掃瞄式電子顯微鏡(附EDS) . . . . .		35 圖3-6 高解析X光繞射儀 . . . . .			
. . . . . 35 圖3-7 場發射穿透式電子顯微鏡(附EDS) . . . . .		37 圖3-8 場發射量測示意圖 . . . . .			
. . . . . 38 圖3-9 場發射量測裝置系統 . . . . .		39 圖4-1 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以3K倍率的FE-SEM上視圖，濃度分別為：(a) 0.005M、(b) 0.01M、(c) 0.02M、(d) 0.05M、(e) 0.1M . . . . .			
43 圖4-2 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以30K倍率的FE-SEM上視圖，濃度分別為：(a) 0.005M、(b) 0.01M、(c) 0.02M、(d) 0.05M、(e) 0.1M . . . . .		44 圖4-3 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以100K倍率的FE-SEM上視圖，濃度分別為：(a) 0.005M、(b) 0.01M、(c) 0.02M、(d) 0.05M、(e) 0.1M . . . . .			
. . . . . 45 圖4-4 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以20K倍率的FE-SEM剖面圖，濃度分別為：(a) 0.005M、(b) 0.01M、(c) 0.02M、(d) 0.05M、(e) 0.1M . . . . .		46 圖4-5 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之直徑關係圖 . . . . .			
. . . . . 47 圖4-6 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之高度關係圖 . . . . .		48 圖4-7 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之高寬比關係圖 . . . . .			
48 圖4-8 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之元素百分比分佈圖 . . . . .		50 圖4-9 XRD晶體結構資料庫(1997 JCPDS-ICDD:36-1451) . . . . .		51 圖4-10 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之XRD頻譜圖(濃度由下至上分別為：0.005M、0.01M、0.02M、0.05M及0.1M) . . . . .	
. . . . . 52 圖4-11 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電流密度與施加電場(J-E)曲線圖 . . . . .		55 圖4-12 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電流密度比較圖 . . . . .		55 圖4-13 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之相對應的大範圍Fowler-Nordheim (F-N)圖 . . . . .	
. . . . . 56 圖4-14 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之相對應的小範圍Fowler-Nordheim (F-N)圖 . . . . .		56 圖4-15 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以3K倍率的FE-SEM上視圖，溫度分別為：(a) 80°C、(b) 85°C、(c) 90°C、(d) 95°C、(e) 100°C . . . . .		59 圖4-16 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以30K倍率的FE-SEM上視圖，溫度分別為：(a) 80°C、(b) 85°C、(c) 90°C、(d) 95°C、(e) 100°C . . . . .	60
圖4-17 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以100K倍率的FE-SEM上視圖，溫度分別為：(a) 80°C、(b) 85°C、(c) 90°C、(d) 95°C、(e) 100°C . . . . .		61 圖4-18 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以20K倍率的FE-SEM剖面圖，溫度分別為：(a) 80°C、(b) 85°C、(c) 90°C、(d) 95°C、(e) 100°C . . . . .		62 圖4-19 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之直徑關係圖 . . . . .	
. . . . . 63 圖4-20 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之高度關係圖 . . . . .		. . . . . 64 圖4-21 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之高寬比關係圖 . . . . .		. . . . . 64 圖4-22 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之元素百分比分佈圖 . . . . .	66
圖4-23 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之XRD頻譜圖(溫度由下至上分別為：80°C、85°C、90°C、95°C與100°C) . . . . .		. . . . . 67 圖4-24 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電流密度與施加電場(J-E)曲線圖 . . . . .		. . . . . 70 圖4-25 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電流密度比較圖 . . . . .	
. . . . . 70 圖4-26 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之相對應的大範圍Fowler-Nordheim (F-N)圖 . . . . .		. . . . . 71 圖4-27 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之相對應的小範圍Fowler-Nordheim (F-N)圖 . . . . .		. . . . . 71 圖4-28 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以3K倍率的FE-SEM上視圖，時間分別為：(a) 0.5小時、(b) 1小時、(c) 2小時、(d) 3小時、(e) 5小時 . . . . .	74
圖4-29 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以30K倍率的FE-SEM上視圖，時間分別為：(a) 0.5小時、(b) 1小時、(c) 2小時、(d) 3小時、(e) 5小時 . . . . .		75 圖4-30 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以100K倍率的FE-SEM上視圖，時間分別為：(a) 0.5小時、(b) 1小時、(c) 2小時、(d) 3小時、(e) 5小時 . . . . .		76 圖4-31 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱以20K倍率的FE-SEM剖面圖，時間分別為：(a) 0.5小時、(b) 1小時、(c) 2小時、(d) 3小時、(e) 5小時 . . . . .	77
圖4-32 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之直徑關係圖 . . . . .		77 圖4-33 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之高度關係圖 . . . . .		78 圖4-34 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之高度關係圖 . . . . .	79

不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之高寬比關係圖 . . . . .	79	圖4-35 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之元素百分比分佈圖 . . . . .	80	圖4-36 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之XRD頻譜圖(溫度由下至上分別為：0.5小時、1小時、2小時、3小時與5小時 . . . . .	82	圖4-37																											
不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電流密度與施加電場(J-E)曲線圖 . . . . .	85	圖4-38 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電流密度比較圖 . . . . .	85	圖4-39																													
不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之相對應的大範圍Fowler-Nordheim (F-N)圖 . . . . .	86	圖4-40 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之相對應的小範圍Fowler-Nordheim (F-N)圖 . . . . .	86	圖4-41 氧化鋅奈米柱的FE-TEM圖及元素百分比分佈表 . . . . .	87	圖4-42 氧化鋅奈米柱之FE-TEM圖，其中(a) 低倍解析影像，(b) (c) 高倍解析影像，(d) 選區電子繞射圖譜 . . . . .	88	圖4-43 XRD晶體結構資料庫(1997 JCPDS-ICDD:36-1451) . . . . .	88	表目錄 表1-1 氧化鋅的基本性質 . . . . .	2	表3-1 本實驗製備之基板 . . . . .	28	表3-2 本實驗製備之藥品 . . . . .	28	表4-1 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之直徑、高度與高寬比關係表 . . . . .	47	表4-2 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之元素百分比 . . . . .	49	表4-3 不同濃度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電子場發射所計算的斜率及場發射因子 . . . . .	54	表4-4 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之元素百分比 . . . . .	65	表4-5 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電子場發射所計算的斜率及場發射因子 . . . . .	69	表4-6 不同溫度的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之直徑、高度與高寬比關係表 . . . . .	78	表4-7 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之直徑、高度與高寬比關係表 . . . . .	78	表4-8 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱的元素百分比 . . . . .	81	表4-9 不同時間的混合溶液成長氧化鋅奈米柱之電子場發射所計算的斜率及場發射因子 . . . . .	84

## REFERENCES

- [1]莊萬發編撰，超微粒子理論應用，復漢出版社。
- [2]S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
- [3]H. D. Sun, T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura and H. Koinuma, Appl. Phys., 91, 1993-1997 (2002).
- [4]R. Wang, L. H. King and A. W. Sleight, J. Mater. Res., 11, 1659 (1996).
- [5]Z. L. Wang, Adv. Funct. Mater., 14, 943 (2004).
- [6]L. Spanhel and M. A. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 113, 2826 (1991).
- [7]C. Pacholski, A. Kornowski and H. Weller, Angew. Chem. Int. Ed., 41, 1188 (2002).
- [8]B. Liu and H. C. Zeng, Langmuir, 20, 4196 (2004).
- [9]X. M. Sun, X. Chen, Z. X. Deng and Y. D. Li, Mater. Chem. Phys., 78, 99 (2002).
- [10]L. Vayssières, K. Keis, S. E. Lindquist and A. Hagfeldt, J. Phys. Chem. B, 105, 3350 (2001).
- [11]L. Vayssières, K. Keis, A. Hagfeldt and S. E. Lindquist, Chem. Mater., 13, 4395 (2001).
- [12]L. Vayssières, Adv. Mater., 15, 464 (2003).
- [13]Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie and M. J. Mcdermott, J. Am. Chem. Soc., 124, 12954 (2002).
- [14]L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally and P. Yang, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 3031 (2003).
- [15]Y. Tak and K. Yong, J. Phys. Chem. B, 109, 19263 (2005).
- [16]K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway and P. O ' Brien, J. Mater. Chem., 14, 2575 (2004).
- [17]H. Nagayama, H. Honda and H. Kawahera, J. Electrochem. Soc., 135, 2013 (1998).
- [18]Deki, Y. Aoi, O. Hiroi and A. Kajinami, Chem. Lett., 25, 433 (1996).
- [19]S. Yamabi and H. Imai, Chem. Lett., 30, 220 (2001).
- [20]S. Yamabi and H. Imai, Chem. Lett., 14, 609 (2002).
- [21]K. Tsukuma, T. Akiyama and H. Imai, J. Non-Cryst. Solids, 210, 48 (1997).
- [22]M. Izaki and O. Shinohara, Adv. Mater., 13, 142 (2001).
- [23]F. Vigu?? P. Venn?縵u?嬪, S. V?膾ian, M. La?世t and J.-P. Faurie, Appl. Phys. Lett., 79, 194 – 196 (2001).
- [24]H. L. Hartnagel, A. K. Jain and C. Jagadish, Semiconducting Transpartent Thin Films, Institute of Physics Publication, pp.17 (1998).
- [25]A. Wei, W. Sun, C. X. Xu, Z. L. Dong, Y. Yang, S. T. Tan and W. Hung, Nanotechnology, 17, 1740 (2006).
- [26]Z. M. Liao, H. Z. Zhang, Y. B. Zhou, J. Xua, J. M. Zhang and Da-Peng Yua, Phys. Lett., 4505-4509 (2008).
- [27]K. Yu, Z. Jin, X. Liu, Z. Liu and Y. Fu, Mater. Lett., 2775-2778 (2007).
- [28]Y. S. Cui, S. Y. Zhang, J. Chen, D. P. Yu, S. L. Zhang, L. Niu and J. Z. Jiang, Appl. Phys. Lett., 263113-263113-3 (2007).
- [29]M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, Saykallyl and P. Yang, Nat. Mater., 4455-459 (2005).
- [30]K. Kakiuchi, E. Hosono and S. J. Fujihara, Photochem. Photobio. A. Chem., 179, 81-86 (2006).
- [31]E. Neshataeva, T. K?倒mell, G. Bacher and A. Ebbers, Appl. Phys. Lett., 94, 091115 (2009).
- [32]Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang, Science 291 (2001) 1947.
- [33]Y. C. Kong, D. P. Yu, B. Zhang, W. Fang and S. Q. Feng, Appl. Phys. Lett., 78, 407 (2001).

- [34]J. H. Choi, H. Tabata, T. Kawai, *J. Cryst. Growth*, 226, 493 (2001).
- [35]J. Y. Lee, Y.S. Choi, J.H. Kim, M. O. Park and S. Im, *Thin Solid Films*, 403, 553 (2002).
- [36]W. I. Park, D. H. Kim, S. W. Jung and G. Yi, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 4232 (2002).
- [37]C. L. Wu, Li Chang, H. G. Chen, C. W. Lin, T. F. Chang, Y. C. Chao and J. K. Yan, *Thin Solid Films*, 498, 137 (2006).
- [38]Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T. J. Marks and R. P. H. Chang, *Chem. Mater.*, 17, 1001 (2005).
- [39]G. Zhang, Q. Zhang, Y. Pei and L. Chen, *Science* 53-56 (2004).
- [40]M. Y. Gea, H. P. Wua, L. Niua, J. F. Liua, S. Y. Chenb, P. Y. Shenc, Y. W. Zenga, Y. W. Wang, G. Q. Zhang and J. Z. Jiang, *J. Cryst. Growth*, 305, 162-166 (2007).
- [41]S. H. Yi, S. K. Choi, J. M. Jang, J. A Kim and W. G. Jung, *J. Colloid Interface Sci.*, 313, 705-710 (2007).
- [42]G. Amin, M. H. Asif, A. Zainelabdin, S. Zaman, O. Nur and M. Willander, *J. Nanomater.*, 269692, 9 (2011).
- [43]J. B. Cui, C. P. Daglian, U. J. Gibson, R. P?邵che, P. Geithner and L. Ley, *Appl. Phys.*, 97, 044315 (2005).
- [44]許浩承，以水熱法成長氧化鋅奈米線“清華大學碩士論文”，2004。
- [45]C. Y. Lee, T. Y. Tseng, S. Y. Li and P. Lin, *Nanotechnology*, 16, 1105 (2005).
- [46]K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway and P. O ' Brien, *J. Mater. Chem.*, 14, 2575 (2004).
- [47]W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong and Z. W. Yin, *J. Cryst. Growth*, 203, 186 (1999).
- [48]Z. Zhou, W. Peng, S. Ke and H. Deng, *J. Mater. Process. Technol.*, 89, 415 (1999).
- [49]M. Satoh, N. Tanaka, Y. Ueda, S. Ohshio and H. Saitoh, *Jap. J. Appl. Phys.*, 38, L586 (1999).
- [50]M. H. Hwang, *Science*, 292, 1897 (2001).
- [51]Y. W. Wang, L. D. Zhang, G. Z. Wang, X. S. Peng and Z. Q. Chu, *J. Cryst. Growth*, 234, 171 (2002).
- [52]P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He and H. -J. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, 12(5), 323 (2002).
- [53]S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, H. W. Shim, E. K. Suh and C. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 363, 134 (2002).
- [54]S. Y. Li, C. Y. Lee, T. Y. Tseng, *J. Cryst. Growth*, 247, 357 (2003).
- [55]M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, W. Z. Shen, *Chem. Phys. Lett.*, 363, 123 (2002).
- [56]Y. C. Wang, *Electrochim. Solid-State Lett.*, 5, C53 (2002).
- [57]L. Vayssières, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, *Chem. Mater.*, 13, 4395 (2001).
- [58]J. Q. Hu, *Synthesis of uniform hexagonal prismatic ZnO whiskers*, 14, 1216 (2002).
- [59]Y. C. Wang, I. C. Leu, M. H. Hon, *Electrochim. Solid-State Lett.*, 5, 4, C53 (2002).
- [60]R. F. Service, *Science*, 895, 276 (1997).
- [61]R. A. Laudise, A. A. Ballman, *J. Phys. Chem.*, 64 (5) 688 (1960).
- [62]H. Ohta, M. Orita, and M. Hirano, *J. Appl. Phys.*, 89(10), 5720-5725 (2001).
- [63]H. Kawazoe, M. Tasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature (London)*, 939-942, 389 (1997).
- [64]A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, 73(2), 220-222 (1998).
- [65]Y. R. Ryu, W. J. Kim and H. W. White, *J. Cryst. Growth*, 219, 419-422 (2000).
- [66]郭旭祥，國立成功大學材料科學及工程學系碩士論文(2000)。
- [67]J. W. Shim, J. W. Kim, S. H. Han, I. S. Chang, H. K. Kim, H. H. Kang, O. S. Lee and K. D. Suh, *Phys. Eng.*, 207, 105-111 (2002).
- [68]Y. Chen, D. M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, Ki-Tea Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen and T. Goto, *J. Cryst. Growth*, 181, 165-169 (1997).
- [69]Y. J. Xing, Z. H. Xi, X. D. Zhang, J. H. Song, R. M. Wang, J. Xu, Z. Q. Xue and D. P. Yu, *Appl. Phys.*, 80, 1527-1530 (2005).
- [70]鄭聖賢，氧化鋅奈米線成長技術研究及特性探討，國立成功大學電機工程系研究所碩士論文(2004)。
- [71]S. Deki, Y. Aoi, O. Hiroi and A. Kajinami, *Chem. Lett.*, 25, 433 (1996).
- [72]Z. Chen, L. Gao, *J. Cryst. Growth*, 293, 522 (2006).
- [73]S. H. Yi, S. K. Choi, J. M. Jang, J. A. Kim and W. G. Jung, *J. Colloid Interface Sci.*, 313, 705-710 (2007).
- [74]D. Vernardou, G. Kenanakis, S. Couris, A. C. Manikas, G. A. Voyatzis, M. E. Pemble, E. Koudoumas and N. Katsarakis, *J. Cryst. Growth*, 308, 105-109 (2007).
- [75]X. Qian, H. Liu, Y. Guo, Y. Song and Y. Li, *Nanoscale Res Lett.*, 3, 303-307 (2008).
- [76]S. L. S. Jacoby, J. S. Kowalik and J. T. Pizzo, *Iterative Methods for Nonlinear Optimization Problems*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, ISBN:0 – 13 – 508199 – X, pp. 79-83 (1972).
- [77]R. H. Fowler and L. W. Nordheim, *Proceedings of Royal Society of London*, 119, 173-181 (1928).
- [78]劉漢英，以水熱法製備奈米結構氧化鋅電極應用於染料敏化太陽能電池之研究，大葉大學電機工程系碩士論文(2008)。
- [79]李建宏，氧化鋅奈米柱陣列成長特性，國立成功大學材料科及工程學系博士論文(2009)。
- [80]邱晉億，低維度奈米結構氧化鋅之製備與特性量測，南台科技大學機械工程研究所碩士論文(2006)。
- [81]顏宏全，尖狀氧化鋅奈米柱陣列之製備與場發射特性之研究，國立交通大學電子工程學系電子研究所碩士論文(2008)。