

摻雜銀氧化鋅奈米柱與n型矽異質界面之電性

徐已侑、李世鴻

E-mail: 387145@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究中，我們使用水熱法(hydrothermal method)在矽基板上製備摻雜銀氧化鋅(argentum-doped zinc oxide)奈米柱並量測不同摻雜濃度氧化鋅奈米柱之表面形貌型態、結構分析與導電性。在製備過程中，首先使用甲醇(methanol, CH₃OH)加入醋酸亞鋅(zinc acetate, Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O)與單乙醇胺(ethanolamine, NH₂CH₂OH)所調製成之溶液，以旋轉塗佈(spin coating)方式於n型矽基板上製備種子層(seeding layer)。之後，調製體積濃度為0.02M的四氮六甲環(hexamethylenetetramine, C₆H₁₂N₄)、體積濃度0.02M的硝酸鋅(zinc nitrate hexahydrate, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O)及不同濃度硝酸銀(silver nitrate, AgNO₃)之混和溶液，然後在90°C溫度下成長兩小時。本研究使用場發式電子顯微鏡(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)、能量質譜儀(energy diffraction spectroscopy, EDS)分析ZnO奈米柱表面型貌及組成成分。以霍爾效應(Hall effect)量測證實所成長的氧化鋅奈米柱為p型，且得知導電率、電阻率、多數載子遷移率與多數載子濃度相關數據。此外，並使用PL量測其峰值以探討ZnO光激發螢光效應。最後，將p型的摻雜銀ZnO奈米柱製作在n型矽基板之上以構成p-ZnO/n-Si異質界面(heterojunction)。此p-ZnO/n-Si異質界面展現整流特性，我們成功量測此異質界面之電流-電壓特性，並成功決定此異質界面之逆向飽和電流密度、理想因子等特性參數。

關鍵詞：氧化鋅奈米柱、異質界面、摻雜銀

目錄

封面內頁 簽名頁 中文摘要	iii
英文摘要	iv
誌謝	v
目錄	vi
圖目錄	ix
表目錄	x
第一章 緒論 1.1 氧化鋅的歷史與簡介	1
1.2 氧化鋅的理論與演進	4
1.4 氧化鋅的應用	8
1.6 氧化鋅的摻雜	14
第二章 相關文獻回顧 2.1 摻雜氧化鋅相關文獻	16
第三章 理論與研究方法 3.1 氧化鋅奈米柱的成長機制	22
3.2 氧化鋅製備方法	24
3.2.1 分子束磊晶(MBE)	24
3.2.2 化學氣相沉積法(CVD)	25
3.2.3 模板法	26
3.2.4 溶膠-凝膠法	27
3.2.4.1 水解與聚縮合反應機制	28
3.2.5 水熱法	29
3.2.6 有機金屬化學氣相沉積法(MOCVD)	30
3.3 實驗流程與步驟	31
3.3.1 實驗流程	31
3.3.2 實驗器材與化學試劑	32
3.3.3 基板清洗	33
3.3.4 成長氧化鋅奈米柱	33
3.3.5 高溫爐管退火	35
3.3.6 電性量測	35
3.4 實驗儀器與原理	36
3.4.1 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)	36
3.4.2 能量散佈分析儀(EDS)	38
3.4.3 霍爾效應(Hall effect)量測原理	40
3.4.4 光激發螢光光譜儀(PL)	45
3.4.4 pn界面(pn-Junction)	48
第四章 實驗結果與討論 4.1 摻雜不同濃度對氧化鋅奈米柱的研究與討論	57
4.1.1 摻雜銀氧化鋅奈米柱之FE-SEM分析	57
4.1.2 摻雜銀氧化鋅奈米柱之EDS分析	66
4.1.3 摻雜銀氧化鋅奈米柱之霍爾效應量測分析	68
4.1.4 摻雜銀氧化鋅奈米柱之PL分析	73
4.1.5 摻雜銀氧化鋅奈米柱之I-V分析	75
第五章 結論	78
參考文獻	80
圖目錄 圖1-1 奈米維度與能隙圖	2
圖1-2 ZnO六方晶系結構	5
圖1-3 ZnO晶體結構分析圖	5
圖1-4 UV-LED的結構示意圖	8
圖1-5 UV-LED的能帶圖	8
圖1-6 ZnO能帶與激子能階示意圖。E _g 為導帶到價帶的躍遷過程所釋放之能量，E _x 為激子束縛能，E _g -E _x 為激子能階到價帶的躍遷所釋放之能量	10
圖1-7 ZnO的green emission強度與Vo數量和自由載子濃度隨溫度變化關係圖	11
圖1-8 ZnO各種缺陷能階躍遷示意圖	11
圖1-9 (a)ZnO : 2N, (b) ZnO : (III族元素, 2N)	13

圖2-1 不同摻雜濃度下Ag-ZnO薄膜的I-V曲線圖	18	圖2-2 在550 °C下成長不同摻雜比之SZO的載子濃度與電阻率之關係圖	21
圖2-3 在550 °C下成長不同摻雜比之SZO的電阻率與遷移率之關係圖	21	圖3-1 理想化的ZnO晶體在[0001]的界面結構圖像	22
圖3-2 分子束磊晶的結構示意圖	25	圖3-3 化學氣相沉積示意圖	26
圖3-4 溶膠-凝膠變化示意圖	27	圖3-5 實驗流程圖	31
圖3-6 場發射掃描式電子顯微鏡(附EDS)	37	圖3-7 白金鍍金機	38
圖3-8 能量散步分析儀	40	圖3-9 霍爾效應量測儀	41
圖3-10 霍爾效應量測載台	41	圖3-11 載子為電子的霍爾效應	42
圖3-12 載子為電洞的霍爾效應	43	圖3-13 光激發光的原理：(a)價帶與導帶中的自由電子電洞對復合、(b)束縛激子的崩潰、(c)束縛成雜質的電子或電洞復合	46
圖3-14 光激發光儀器示意圖	46	圖3-15 (a)及(b)為光激發光效應儀器	47
圖3-16 樣品量測載台	47	圖3-17 空間電荷區、電荷載子及電場之作用力圖	48
圖3-18 熱平衡時之pn接面的能帶圖	50	圖3-19 pn界面在施予順向偏壓的情況下之穩態少數載子濃度	53
圖3-20 通過pn界面空間電荷區的電子及電洞之電流密度	54	圖3-21 pn界面二極體的理想電流-電壓特性	54
圖3-22 電流於對數座標下之理想pn界面二極體的I-V特性	55	圖3-23 異質界面I-V特性量測裝置	56
圖4-1 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱的3K倍率FE-SEM俯視圖，其中硝酸銀濃度分別為：(a) 0.00002M、(b) 0.00004M、(c) 0.00008M、(d) 0.00016M、(e) 0.0002M、(f) 0.0004M、(g) 0.0008M	60	圖4-2 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱的30K倍率FE-SEM俯視圖，其中硝酸銀濃度分別為：(a) 0.00002M、(b) 0.00004M、(c) 0.00008M、(d) 0.00016M、(e) 0.0002M、(f) 0.0004M、(g) 0.0008M	61
圖4-3 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱的100K倍率FE-SEM俯視圖，其中硝酸銀濃度分別為：(a) 0.00002M、(b) 0.00004M、(c) 0.00008M、(d) 0.00016M、(e) 0.0002M、(f) 0.0004M、(g) 0.0008M	62	圖4-4 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱的7K倍率FE-SEM剖面圖，其中硝酸銀濃度分別為：(a) 0.00002M、(b) 0.00004M、(c) 0.00008M、(d) 0.00016M、(e) 0.0002M、(f) 0.0004M、(g) 0.0008M	63
圖4-5 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱的20K倍率FE-SEM剖面圖，其中硝酸銀濃度分別為：(a) 0.00002M、(b) 0.00004M、(c) 0.00008M、(d) 0.00016M、(e) 0.0002M、(f) 0.0004M、(g) 0.0008M	64	圖4-6 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱直徑關係圖	65
圖4-7 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱高度關係圖	66	圖4-8 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱元素百分比分佈圖	68
圖4-9 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱導電率曲線圖	70	圖4-10 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱多數載子(電洞)遷移率曲線圖	71
圖4-11 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱多數載子(電洞)濃度曲線圖	72	圖4-12 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱電阻率曲線圖	72
圖4-13 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱PL圖	74	圖4-14 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱電流-電壓特性圖	76
圖4-15 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱對數電流-電壓圖	77	表目錄 表1-1 氧化鋅的基本性質	5
表1-2 ZnO p型摻雜的鍵長、受體能階、AX中心形成能量	13	表1-3 不同摻雜的Madelung energy計算結果	14
表2-1 不同摻雜濃度下Ag-ZnO薄膜的晶粒尺寸	17	表2-2 未摻雜ZnO之電性結果	19
表2-3 在550 °C下成長不同摻雜比之ZnO薄膜電性量測	20	表3-1 本實驗製備之基材	32
表3-2 本實驗製備之化學試劑	32	表4-1 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱之直徑及高度關係表	65
表4-2 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱之元素百分比分佈表	67	表4-3 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱之本體濃度、導電率與多數載子(電洞)遷移率表	70
表4-4 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱之多數載子(電洞)濃度與電阻率表	71	表4-5 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱之PL表	74
表4-6 不同濃度硝酸銀所成長的摻雜銀ZnO奈米柱之逆向飽和電流及理想因子	74		

參考文獻

- [1]Richard Feynman, There's plenty of room at the bottom, J. Micro. Sys.,1(1) (1992) 60-66.
- [2]A. P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, Sci., 271 (1996) 933.
- [3]S. Iijima, Helical microtubes of graphitic carbon, Nature, 354 (1991) 56-58.
- [4]H. D. Sun, T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura and H. Koinuma, Enhancement of exciton binding energies in

ZnO/ZnMgO multiquantum wells, *Appl. Phys.*, 91 (2002) 1993-1997.

[5] C. Klingshirn, The luminescence of ZnO under high one- and two-quantum excitation, *Phys. Status Solidi B*, 71 (1975) 547-559.

[6] L. Spanhel and M. A. Anderson, Semiconductor clusters in the sol-gel process: Quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloid, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2826.

[7] C. Pacholski, A. Kornowski and H. Weller, Self-assembly of ZnO: From nanodots to nanorods, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 1188.

[8] B. Liu and H. C. Zeng, Room temperature solution synthesis of monodispersed single-crystalline ZnO nanorods and derived hierarchical nanostructures, *Langmuir*, 20 (2004) 4196.

[9] X. M. Sun, X. Chen, Z. X. Deng and Y. D. Li, A CTAB-assisted hydrothermal orientation growth of ZnO nanorods, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2002) 99.

[10] L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist and A. Hagfeldt, Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001), 3350.

[11] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt and S. E. Lindquist, Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 4395.

[12] L. Vayssieres, Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solution, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 464.

[13] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally and P. Yang, Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42(2003) 3031.

[14] F. Vigue, P. Vennegues, S. Veizian, M. Laugt and J.-P. Faurie, Defect characterization in ZnO layers grown by plasma-enhanced molecular-beam epitaxy on (0001) sapphire substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 194 – 196.

[15] H. L. Hartnagel, A. K. Jain and C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publication, (1995) 17.

[16] A. Wei, W. Sun, C. X. Xu, Z. L. Dong, Y. Yang, S. T. Tan and W. Hung, Growth mechanism of tubular ZnO formed in aqueous solution, *Nanotechnology*, 17 (2006) 1740.

[17] 吳昌任, 「RTCVD透明半導體薄膜光電特性研究」, 私立大葉大學電機工程學系碩士論文, 2011年。

[18] R. Wang, L. H. King and A. W. Sleight, Highly conducting transparent thin films based on zinc oxide, *J. Mater. Res.*, 11(1996) 1659.

[19] 魏哲源, 「氧化鋅/二氧化鈦核殼奈米線製備及特性研究」, 國立台北科技大學材料科學與工程研究所碩士學位論文, 2008年。

[20] W. W. Wenas, A. Setiawan, F. Adriyanto and H. Sangian, High growth rate transparent conducting zinc-oxide thin film prepared by metalorganic chemical vapor deposition technique for device applications, *IEEE Proc.*, 99 (1999) 322-324.

[21] D. C. Look, Recent advances in ZnO materials and devices, *Mater. Sci. Eng. B*, 80 (2001) 383.

[22] H. Ohata, M. Orita and M. Hirano, Fabrication and characterization of ultraviolet-emitting diodes composed of transparent p-n heterojunction, p-SrCu₂O₂ and n-ZnO, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 5720.

[23] 陳彥宏, 「ZnO之薄膜製備與發光性質研究」, 國立清華大學材料科學工程學系碩士論文, 2011年。

[24] X. T. Zhang, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, X. W. Fan and X. G. Kong, Temperature dependence of excitonic luminescence from nanocrystalline ZnO films, *J. Lumin.*, 99 (2002) 149-154.

[25] P. Viswanathamurthi, N. Bhattarai, H. Y. Kim and D. R. Lee, The photoluminescence properties of zinc oxide nanofibres prepared by electrospinning, *Nanotechnology*, 15 (2004) 320.

[26] F. Liu, P. J. Cao, H. R. Zhang, C. M. Shen, Z. Wang, J. Q. Lia and H. J. Gao, Well-aligned zinc oxide nanorods and nanowires prepared without catalyst, *J. Cryst. Growth*, 274 (2005) 126.

[27] A. Umar, S. H. Kim, Y. -S. Lee, K. S. Nahm and Y. B. Hahn, Catalyst-free large-quantity synthesis of ZnO nanorods by a vapor-solid growth mechanism: Structural and optical properties, *J. Cryst. Growth*, 282 (2005) 131-136.

[28] Y. Ma, G. T. Du, T. P. Yang, D. L. Qiu, X. Zhang, H. J. Yang, Y. T. Zhang, B. J. Zhao, X. T. Yang and D. L. Liu, Effect of the oxygen partial pressure on the properties of ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 255 (2003) 303-307.

[29] 施堯尹, 「利用常壓化學氣相沉積法製備同向一維氧化鋅奈米柱之研究」, 國立東華大學材料科學與工程研究所碩士論文, 2008年。

[30] 何政宇, 「利用鋅蒸氣氧化法成長陣列氧化鋅奈米柱及其光電性質之研究」, 國立台灣科技大學材料科學與工程所碩士學位論文, 2011年。

[31] Bixia Lin, Zhuxi Fu and Yunbo Jia, Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 943.

[32] S. S. Lin, J. G. Lu, Z. Z. Ye, H. P. He, X. Q. Gu, L. X. Chen, J. Y. Huang and B. H. Zhao, p-type behavior in Na-doped ZnO films and ZnO homojunction light-emitting diodes, *Solid State Commun.*, 148(1-2) (2008) 25-28.

[33] Y. S. Choi, et al., Recent advances in ZnO-based light-emitting diodes, *IEEE Trans. Electron Dev.*, 57(1) (2010) 26-41.

[34] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Solution using a codoping method to unipolarity for the fabrication of p-type ZnO, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett.*, 38(2B) (1999) L166-L169.

[35] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Unipolarity of ZnO with a wide-band gap and its solution using codoping method, *J. Cryst. Growth*, 214-215 (2000) 552-555.

- [36]C. H. Park, S. B. Zhang and S.-H. Wei, Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective, *Phys. Rev. B*, 66(7) (2002) 073202.
- [37]M. Afzaal, M. A. Malik and P. O' Brien, Preparation of zinc containing materials, *New J. Chem.*, 31 (2007) 2029.
- [38]S. J. Young, L. W. Ji, S. J. Chang, S. H. Liang, K. T. Lam, T. H. Fang, K. J. Chen, X. L. Du and Q. K. Xue, ZnO-based MIS photodetectors, *Sensors and Actuators A*, 135 (2007) 529-533.
- [39]S. F. Lee, L. Y. Lee, J. F. Hsu and Y. P. Chang, Characterization of dye-sensitized solar cell with ZnO nanorod multilayer electrode, *J. Eng. Tech. & Edu.*, 5(4) (2009) 545-552.
- [40]J. L. Chiang, J. F. Hsu, S. F. Lee, L. Y. Lee and H. Y. Liu, Ion sensitivity of the flower-like ZnO nanorods synthesized by the hydrothermal process, *J. Vac. Sci. & Technol. B*, 27 (2009) 1462-1465.
- [41]H. Cao, J. Y. Xu, E. W. Seeling and R. P. H. Chang, Microlaser made of disordered media, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 2997.
- [42]B. D. Yao, Y. F. Chan, and N. Wang, Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 757-759.
- [43]J. H. Choi, H. Tabata and T. Kawai, Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition, *J. Cryst. Growth*, 226 (2001) 493.
- [44]J. Y. Lee, Y. S. Choi, J. H. Kim, M. O. Park and S. Im, Optimizing n-ZnO/p-Si heterojunctions for photodiode applications, *Thin Solid Films*, 403 (2002) 553.
- [45]J. -J. Wu and S. -C. Liu, Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition, *Adv. Mater.*, 14 (2002) 215.
- [46]M. A. Thomas and J. B. Cui, Electrochemical route to p-type doping of ZnO nanowires, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (2010) 1090.
- [47]M. K. Gupta, N. Sinha, B. K. Singh and B. Kumar, Synthesis of K-doped p-type ZnO nanorods along(1 0 0) for ferroelectric and dielectric applications, *Mater. Lett.*, 64 (2010) 1825.
- [48]G. D. Yuan, W. J. Zhang, J. S. Jie, X. Fan, J. A. Zapien, Y. H. Leung, L. B. Luo, P. F. Wang, C. S. Lee and S. T. Lee, P-type ZnO nanowire arrays, *Nano Lett.*, 8 (2008) 2591.
- [49]J. C. Li, Y. H. Jiang, L. T. Shan and D. C. Ba, Preparation and characterization of Ag doped ZnO thin films by sol-gel method, *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 32(12) (2011).
- [50]吳明憲, 「摻雜銻之p-type氧化鋅薄膜特性分析」, 國立台北科技大學光電工程學系碩士學位論文, 2008年。
- [51]W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong and Z. W. Yin, Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, *J. Cryst. Growth*, 203 (1999) 186.
- [52]K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway and P. O' Brien, Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 2575.
- [53]R. W. Nosker, P. Mark and J. D. Levine, Polar surfaces of wurtzite and zincblende lattices, *Surf. Sci.*, 19 (1970) 291.
- [54]李世鴻, 「半導體工程原理」, 全威圖書有限公司, 1997年。
- [55]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年。
- [56]M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li and W. Z. Shen, Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique, *Chem. Phys. Lett.*, 363 (2002) 123.
- [57]S. Deki, Y. Aoi, O. Hiroi and A. Kajinami, Titanium(IV) oxide thin films prepared from aqueous solution, *Chem. Lett.*, 25 (1996) 433.
- [58]蔡裕榮、周禮君, 「以溶膠凝膠法製備透明導電氧化物薄膜的探討」, 國立中正大學碩士論文, 2002年。
- [59]馬振基, 「奈米材料科技原理與應用」, 全華圖書股份有限公司, 2007年。
- [60]R. F. Service, Will UV lasers beat the blues?, *Science*, 895(1997) 276.
- [61]R. A. Laudise and A. A. Ballman, Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide, *J. Phys. Chem.*, 64(5) (1960) 688.
- [62]H. Ohta, M. Orita and M. Hirano, Fabrication and characterization of ultraviolet-emitting diodes composed of transparent p-n heterojunction, p-SrCu₂O₂ and n-ZnO, *J. Appl. Phys.*, 89(10) (2001) 5720-5725.
- [63]H. Kawazoe, M. Tasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono, P-type electron conduction in transparent thin films of CuAlO₂, *Nature (London)*, 939-942 (1997) 389.
- [64]A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono and H. Kawazoe, SrCu₂O₂: A p-type conductive oxide with wide band gap, *Appl. Phys. Lett.*, 73(2) (1998) 220-222.
- [65]Y. R. Ryu, W. J. Kim and H. W. White, Fabrication of homostructural ZnO pn junctions, *J. Cryst. Growth*, 219 (2000) 419-422.
- [66]郭旭祥, 國立成功大學材料科學及工程學系碩士論文, 2000年。
- [67]B. P. Zhang, N. T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki and N. Usami, Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 1635.
- [68]Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, W. Z. Xu, L. P. Zhu and B. H. Zhao, Well-aligned ZnO nanowires grown on Si substrate via metal-organic chemical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 250 (2005) 280-283.
- [69]B. P. Zhang, N. T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Kashiwaba and K. Haga, Synthesis and optical properties of single crystal ZnO nanorods, *Nanotechnology*, 15 (2004) S382.
- [70]Dieter K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 2nd ed., Wiley, New York, 1998.

[71]N. S Yuksek, N. M. Gasanly and H. Ozkan, Thermally stimulated current analysis of shallow levels in TlGaS₂ layered single crystals, *Semicond. Sci. Technol.*, 18 (2003) 834-838.

[72]李志晃，私立大葉大學電機工程學系碩士論文，2007年。

[73]R. Thangavel, Rakesh Singh Moirangthem, Wei-Shan Lee, Yia-Chung Chang, Pei-Kuen Wei and J. Kumar, Cesium doped and undoped ZnO nanocrystalline thin films: A comparative study of structural and micro-Raman investigation of optical phonons, *J. Raman Spectrosc.* 41(2010) 1594-1600.

[74]D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*, McGraw Hill, 1997.

[75]楊賜麟，「半導體物理與元件」，滄海書局，1997年。