

Tổng hợp dây nano ZnO trên đế Ti/thủy tinh bằng phương pháp phún xạ magnetron DC

• **Đinh Thị Mộng Cẩm**

• **Phan Bách Thắng**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG – HCM

• **Nguyễn Thanh Hoàng**

Viện Vật lý Tp. Hồ Chí Minh

(Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2013, nhận đăng ngày 16 tháng 01 năm 2015)

TÓM TẮT

Trong những năm gần đây, vật liệu ZnO với các cấu trúc một chiều như dây nano ZnO, thanh nano ZnO... đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học do ZnO có những tính chất rất độc đáo và khả năng ứng dụng trong nhiều thiết bị có kích thước nano. Trong nghiên cứu này, dây nano ZnO được tổng hợp thành công trên đế Ti/thủy tinh bằng phương pháp phún xạ magnetron DC. Thông thường, ZnO được lắng đọng bằng phương pháp phún xạ sẽ không dẫn đến sự hình thành dây nano mà hình thành màng mỏng ZnO. Do đó, trước khi phủ ZnO, một lớp xúc tác đồng (Cu) được phủ trên đế Ti/thủy tinh bằng phương pháp mạ hóa học với các điều

Từ khóa : ZnO nanowire, ZnO nanorod, cấu trúc nano một chiều

kiện mạ khác nhau. Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy các dây nano ZnO định hướng theo trục c và có chất lượng tinh thể cao. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) chỉ ra các dây nano ZnO có đường kính từ 60 đến 150 nm và chiều dài có thể đạt đến 20 μ m. Tính chất quang của các dây nano ZnO được khảo sát bằng phổ quang phát quang (PL). Sự có mặt của lớp mạ Cu quyết định đến sự hình thành dây nano ZnO. Ngoài ra, nghiên cứu này còn khảo sát chi tiết sự ảnh hưởng của các điều kiện mạ lớp Cu lên đường kính và chiều dài của các dây nano ZnO.

GIỚI THIỆU

Gần đây, các cấu trúc nano một chiều (1D) của các vật liệu bán dẫn đặc biệt được chú ý do những đặc tính kì lạ cùng với các ứng dụng trong các thiết bị có kích thước nano [1-3]. Trong các vật liệu bán dẫn được quan tâm nghiên cứu hiện nay, vật liệu ZnO là một trong những vật liệu chiếm ưu thế trong công nghệ nano. ZnO có độ rộng vùng cấm lớn ($E_g = 3,37\text{eV}$) và có năng

lượng liên kết exciton cao (60 meV), cao hơn nhiều so với các vật liệu được sử dụng phổ biến trong các thiết bị phát quang màu xanh lục như ZnSe (22 meV), GaN (25 meV) [1-6]. Hơn nữa, tính chất ZnO còn phụ thuộc nhiều vào hình dạng và kích thước của các cấu trúc nano ZnO [5]. ZnO có cấu trúc nano 1D đang nhận được sự quan tâm đặc biệt bởi vì chúng không những có

các tính chất nổi bật của vật liệu ZnO mà còn có nhiều hình dạng cấu trúc khác nhau như: các dây nano (nanowire), thanh nano (nanorod),... được chế tạo dễ dàng bằng các phương pháp khác nhau [6]. Với cấu trúc nano 1D kết hợp với những tính chất vật lý vượt trội, dây nano ZnO là vật liệu đầy hứa hẹn và có ý nghĩa quan trọng trong nghiên cứu khoa học cũng như trong các ứng dụng kỹ thuật cao như các thiết bị quang điện tử có kích thước nano: điốt phát quang, laser tử ngoại, mạch logic, transistor hiệu ứng trường, bộ tách sóng quang học, pin mặt trời...[5-7].

Dây nano ZnO được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như: phún xạ magnetron, lắng đọng xung laser - PLD, epitaxy chùm phân tử-MBE, lắng đọng hơi hoá học có tăng cường plasma - PECVD, thủy nhiệt...[7-16]. Với phương pháp phún xạ magnetron có thể điều khiển được quá trình làm việc, nhiệt độ phủ thấp, cho độ bám dính tốt, thời gian tạo mẫu ngắn..., nhưng ZnO được lắng đọng bằng phương pháp này thông thường sẽ không dẫn đến sự hình thành dây nano mà hình thành màng mỏng ZnO (2D-ZnO) [13]. Vì vậy, mặc dù màng mỏng ZnO được nghiên cứu chế tạo rất nhiều nhưng các nghiên cứu chế tạo dây nano ZnO bằng phương pháp phún xạ vẫn chỉ mới bắt đầu, do đó kết quả nghiên cứu chế tạo ZnO 1D bằng phương pháp này còn hạn chế và cơ chế phát triển dây nano ZnO bằng phương pháp phún xạ đến nay vẫn chưa được giải thích rõ ràng.

Góp phần thêm cho nghiên cứu về cấu trúc nano 1D của ZnO, công trình này sẽ nghiên cứu chế tạo dây nano ZnO bằng phương pháp phún xạ magnetron với lớp kim loại Cu được tạo bằng phương pháp mạ hóa. Lớp kim loại này đóng vai trò xúc tác cho sự hình thành dây nano ZnO. Tuy nhiên, không phải tất cả các đế có lớp Cu đều thúc đẩy sự phát triển cấu trúc dây nano ZnO.

Hình thái cấu trúc cũng như kích thước của các dây nano ZnO phụ thuộc rất nhiều vào phương pháp và các thông số chế tạo lớp Cu [11, 13,15]. Vì vậy, mục tiêu nghiên cứu là khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện chế tạo lên cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt, kích thước của các dây nano ZnO.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

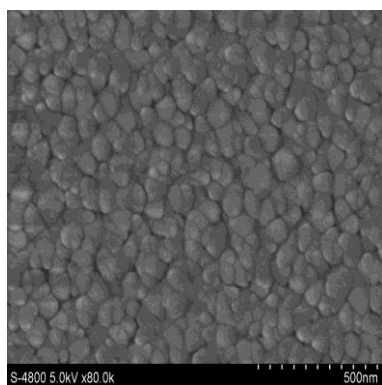
Sử dụng đế thủy tinh có kích thước 25,4 mm x 76,2 mm x 1 mm để phát triển dây nano ZnO. Ban đầu, một lớp Ti được lắng đọng lên trên bề mặt đế bằng phương pháp magnetron DC nhằm tăng độ bám dính và ngăn cản sự khuếch tán giữa lớp Cu và đế thủy tinh. Trước khi phủ lớp ZnO, bề mặt đế Ti/thủy tinh được phủ một lớp Cu bằng phương pháp mạ hoá học. Dung dịch SnCl₂/HCl và PdCl₂/HCl có nhiệm vụ làm nhạy và hoạt hoá bề mặt đế trước khi cho đế vào dung dịch mạ Cu. Dung dịch mạ đồng là hỗn hợp dung dịch gồm các chất tan như sau: 10g/l CuSO₄, 2 g/l NiCl₂, 50 g/l NaKC₄H₄O₆.4H₂O, 2 g/l NaCO₃, 10 g/l NaOH. Tỷ lệ thể tích chất khử formaldehyde với dung dịch mạ đồng ($V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}}$) lần lượt được khảo sát (5 ml/l, 10 ml/l, 15 ml/l). Chúng tôi tiến hành mạ đồng ở nhiệt độ phòng với thời gian mạ là 2 phút. Mẫu sau khi mạ không được gia nhiệt. ZnO được phủ trên đế Cu/Ti/ thủy tinh bằng phương pháp magnetron dc. Trong công trình này, bia kim loại Zn có độ tinh khiết 99,5 % có dạng tròn bán kính 4 cm đặt song song với đế, được dùng làm vật liệu nguồn trong việc tổng hợp dây nano ZnO. Áp suất phún xạ và khoảng cách bia đế lần lượt là 10⁻² Torr và 7 cm. Hỗn hợp khí O₂ (99,99 %) và khí Ar (99,99 %) được đưa vào buồng theo tỉ lệ không đổi là O₂:Ar = 1:2. ZnO được lắng đọng trong thời gian 10 phút, 15 phút và 20 phút. Cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt và tính chất quang của các mẫu thu được xác

định bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ quang phát quang (PL).

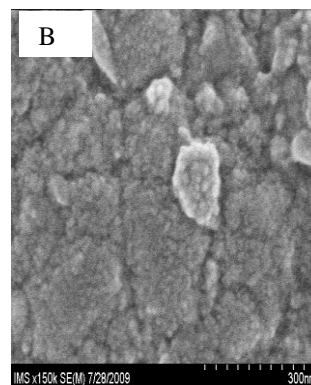
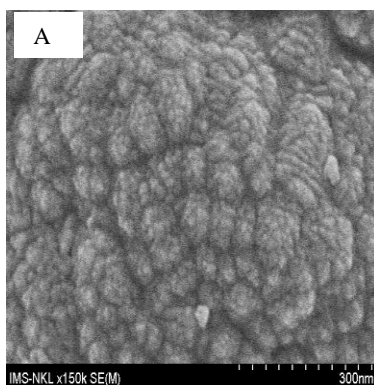
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trước tiên, ZnO được lắng đọng trực tiếp lên đế Ti/thủy tinh (không có lớp mạ Cu) bằng phương pháp phun xạ với các điều kiện chế tạo như trên. Từ ảnh SEM (Hình 1) không thấy cấu trúc dây nano cũng như cấu trúc 1D của ZnO hình thành mà chỉ hình thành màng mỏng ZnO. Với điều kiện chế tạo này, màng ZnO có cấu trúc xốp, đường kính hạt tinh thể khoảng 50 nm. Để tổng hợp được dây nano ZnO bằng phương pháp này, đòi hỏi phải có một lớp kim loại Cu trên đế trước khi phủ lớp ZnO. Theo các nghiên cứu trước đây, lớp Cu được chế tạo bằng phương pháp mạ hóa học cho độ gồ gề cao hơn nhiều so với các lớp Cu được tạo bằng phương pháp phun xạ và phương pháp bốc bay. Chính vì đó mà chỉ những đế có lớp mạ Cu được chế tạo bằng phương pháp mạ hóa học mới dẫn đến sự hình

thành dây nano ZnO. Các lớp Cu đạt được với các điều kiện mạ đề cập ở phần trên. Hình 2 là ảnh SEM so sánh hình thái bề mặt của lớp Cu với các tỉ lệ VHCHO/VCu khác nhau. Khi tỉ lệ VHCHO/VCu tăng từ 5/1000 đến 15/1000, lượng Cu trong dung dịch muối giảm nghĩa là phản ứng khử ion Cu kim loại xảy ra trên bề mặt xúc tác (bề mặt đế) tăng, dẫn đến tốc độ mạ Cu tăng. Tuy nhiên, khi tỉ lệ VHCHO/VCu tăng quá giá trị giới hạn (trong nghiên cứu này là 20/1000) tốc độ mạ Cu giảm do phản ứng phụ sinh ra kết tủa CuO₂, là hợp chất làm giảm hiệu suất của quá trình mạ. Hơn nữa, như đã biết, màng càng dày (tốc độ mạ cao) thì độ gồ gề càng cao. Trường hợp khi VHCHO/VCu thấp 5/1000 (Hình 2A), lớp Cu có dạng hạt và nhiều lỗ xốp. Dạng hạt sẽ không xuất hiện và bề mặt Cu trở nên liên tục khi VHCHO/VCu tăng lên (Hình 2B). Các kết quả này sẽ ảnh hưởng đến sự hình thành cấu trúc dây nano ZnO.



Hình 1. Ảnh SEM của lớp phủ ZnO không có lớp mạ Cu



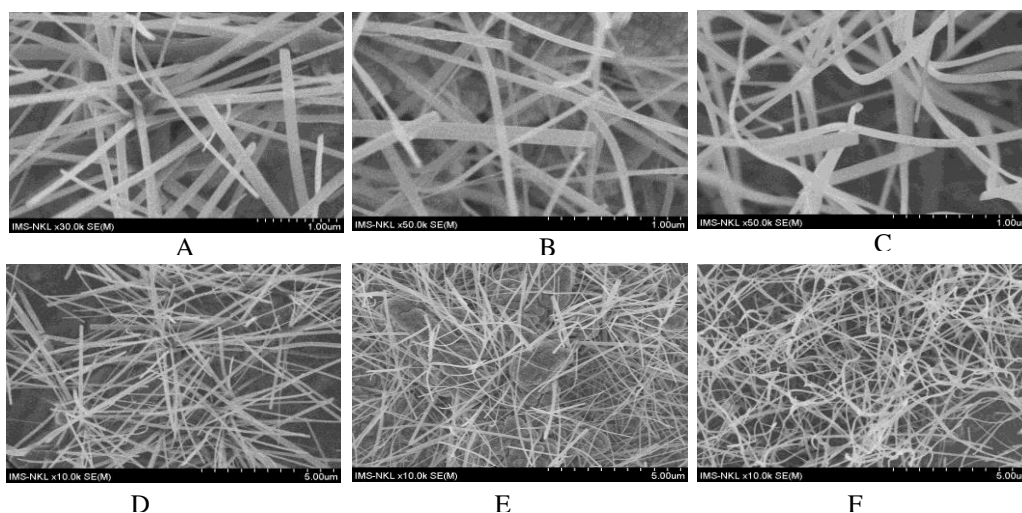
Hình 2. Ảnh SEM của lớp mạ Cu: VHCHO/VCu = 5/1000 (A), VHCHO/VCu = 10/1000 (B)

Để khảo sát ảnh hưởng của lớp mạ Cu lên cấu trúc tinh thể và hình thái bề mặt của dây nano ZnO, lớp ZnO được phủ lên các lớp Cu khác nhau ứng với các tỉ lệ $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}}$: 5/1000,

10/1000, 15/1000. Các mẫu có cùng thời gian phun xạ ZnO là 20 phút. Từ ảnh SEM của các mẫu (Hình 3) cho thấy cấu trúc nano 1D của ZnO - dây nano ZnO, xuất hiện khi có lớp xúc tác Cu.

Kết quả này chứng tỏ rằng lớp mạ Cu đóng vai trò rất quan trọng và là điều kiện cần để hình thành cấu trúc dây nano ZnO. Các dây nano ZnO tổng hợp được có đường kính khoảng 100 – 150 nm và không có sự thay đổi nhiều khi tỉ lệ V_{HCHO}/V_{Cu} tăng từ 5/1000 đến 15/1000 (Hình 3A, B, C). Trong khi đó, chiều dài và mật độ của các dây ZnO tăng khi tăng tỉ lệ V_{HCHO}/V_{Cu} và chiều

dài có thể tổng hợp được khoảng 20 μm (Hình 3D, 3E, 3F). Kết quả này có thể giải thích là do bề mặt Cu trở nên liên tục và độ gồ ghề tăng (độ dày lớp Cu tăng) khi tỉ lệ V_{HCHO}/V_{Cu} tăng dẫn đến các hạt mầm ZnO lắng đọng đều khắp trên bề mặt lớp Cu, nhưng khi V_{HCHO}/V_{Cu} thấp (5/1000), các hạt mầm ZnO chỉ tập trung một số vị trí dẫn đến mật độ dây nano ZnO trên bề mặt để thấp.



Hình 3. Ảnh SEM của dây ZnO với các lớp Cu khác nhau: $V_{HCHO}/V_{Cu} = 5/1000$ (A, D), $V_{HCHO}/V_{Cu} = 10/1000$ (B, E), $V_{HCHO}/V_{Cu} = 15/1000$ (B, F)

Hình 4 là các phổ XRD của các mẫu dây nano ZnO phát triển trên các đế Cu có tỉ số V_{HCHO}/V_{Cu} khác nhau. Kết quả phân tích phổ cho thấy, các dây nano ZnO có cấu trúc đa tinh thể với độ kết tinh cao. Trên phổ XRD xuất hiện ba đỉnh nhiễu xạ (100), (002), (101) đặc trưng cho cấu trúc lục giác xếp chặt (hexagonal wurtzite) của ZnO. Các đỉnh nhiễu xạ có cường độ cao và định hướng ưu tiên dọc theo trục c vuông góc với mặt (002). Khi tỉ lệ V_{HCHO}/V_{Cu} tăng cường độ nhiễu xạ (002) tăng đáng kể, bởi vì khi tăng V_{HCHO}/V_{Cu} mật độ các dây ZnO tăng (kết quả từ ảnh SEM) và cấu trúc tinh thể của các dây ZnO

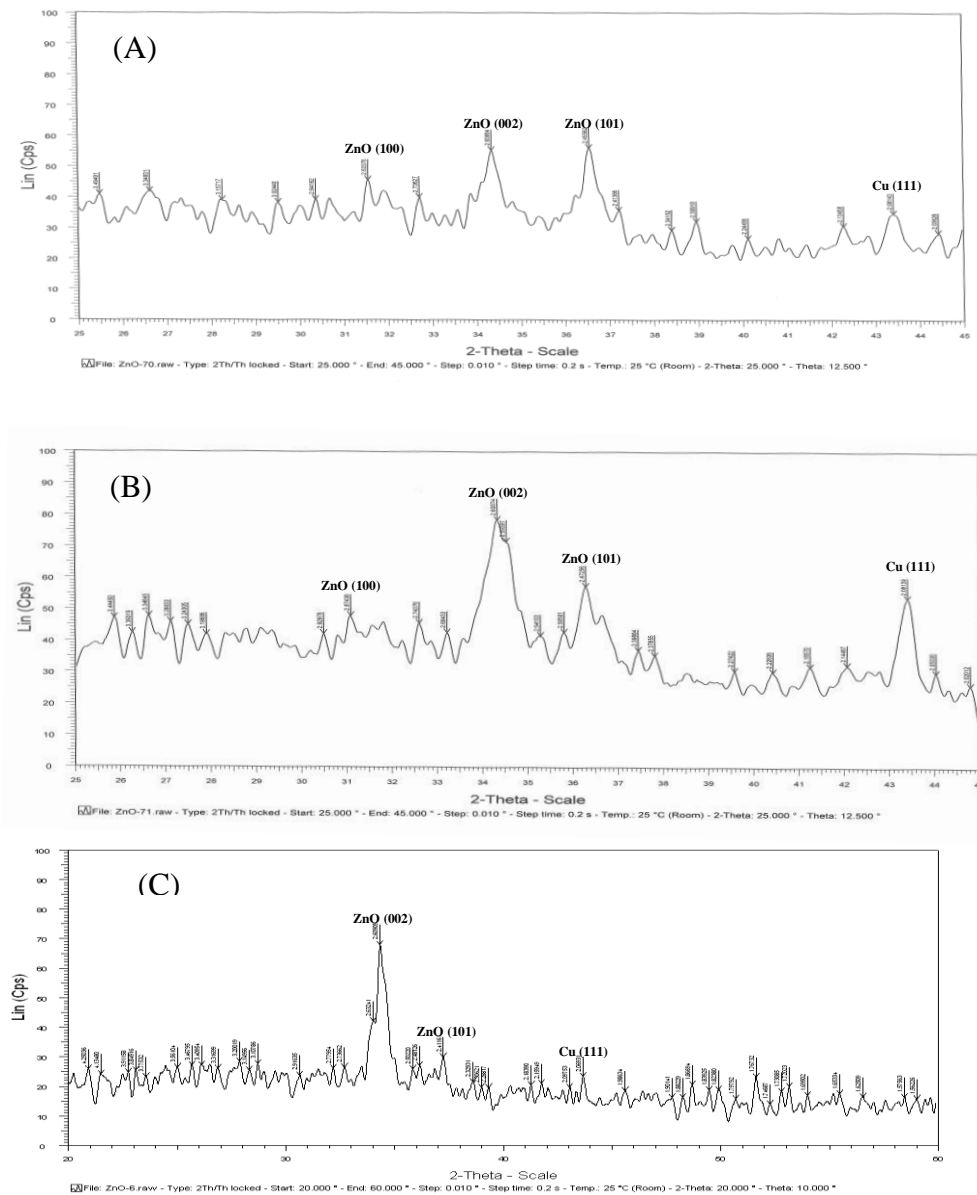
tốt hơn. Hơn nữa, trên phổ XRD có đỉnh nhiễu xạ (111) của lớp Cu.

Kết quả này cho thấy lớp Cu tạo bằng phương pháp mạ hóa học với các thông số đề cập ở trên, có cấu trúc tinh thể tốt, chất lượng cao, thích hợp ứng dụng làm lớp xúc tác để hình thành cấu trúc nano 1D của ZnO (dây nano ZnO).

Khảo sát sự thay đổi tỉ lệ V_{HCHO}/V_{Cu} cho thấy, khi tăng V_{HCHO}/V_{Cu} đến giá trị 10/1000 cường độ của đỉnh (111) Cu tăng theo bởi vì lúc này tốc độ mạ Cu tăng nên lớp Cu dày lên. Tuy nhiên khi tăng V_{HCHO}/V_{Cu} đến giá trị cao hơn (15/1000) trên phổ XRD không quan sát được

đỉnh (111) Cu vì cường độ quá nhỏ. Kết quả này dễ dàng giải thích là vì khi $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}}$ tăng lên 15/1000, trên bề mặt lớp Cu các dây ZnO phát triển với mật độ cao, phủ hầu như khắp nơi trên

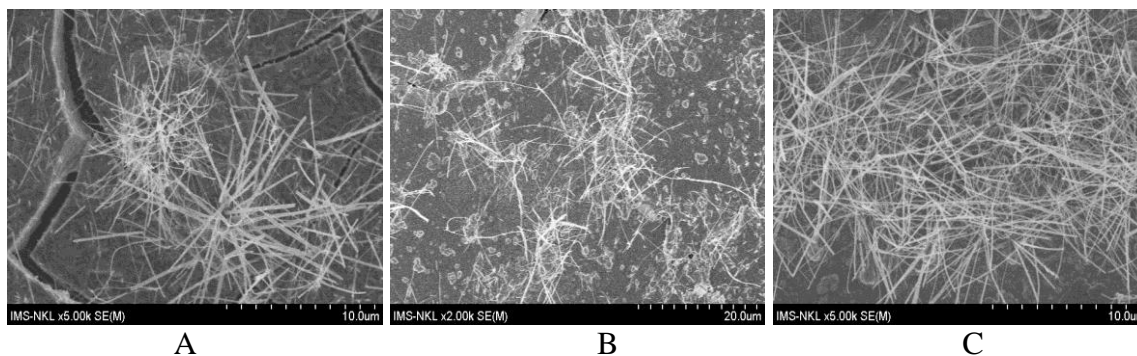
bề mặt lớp Cu, do đó cường độ tia X bị giảm đáng kể khi chiếu đến lớp Cu. Chính vì vậy, không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ (111) của lớp Cu khi tỉ số $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}}$ tăng đến 15/1000.



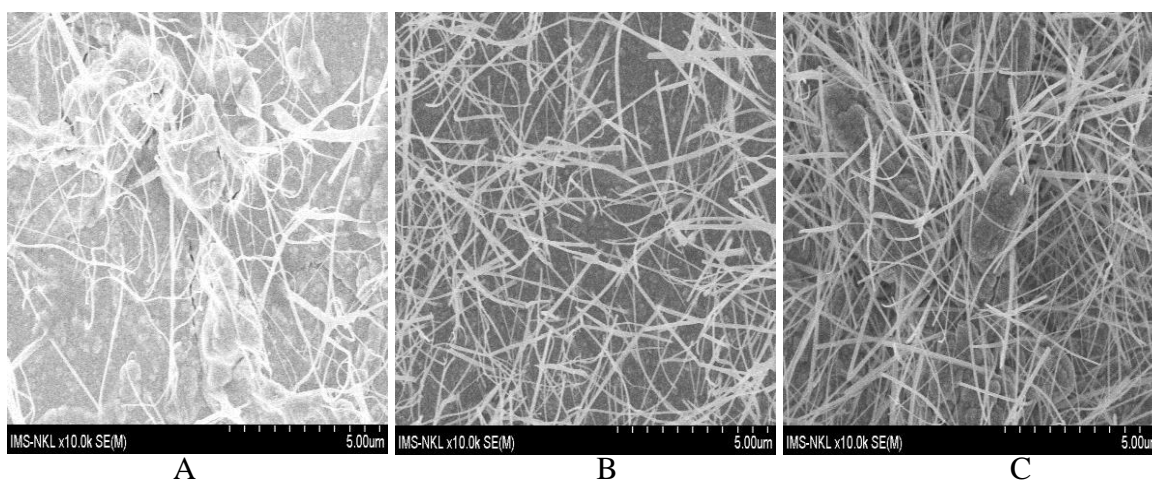
Hình 4. Phổ XRD của dây ZnO có các lớp Cu khác nhau: $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}} = 5/1000$ (A), $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}} = 10/1000$ (B), $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}} = 15/1000$ (C)

Từ các kết quả trên chúng tỏ lớp mạ Cu rất quan trọng trong việc thúc đẩy sự hình thành cấu trúc dây ZnO. Đồng thời lớp Cu có ảnh hưởng

trực tiếp đến kích thước và mật độ của các dây ZnO tạo bằng phương pháp phun xạ magnetron DC.



Hình 5. Ảnh SEM của dây ZnO có thời gian phun xạ 10 phút (A), 15 phút (B), 20 phút (C), trường hợp $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}} = 5/1000$.



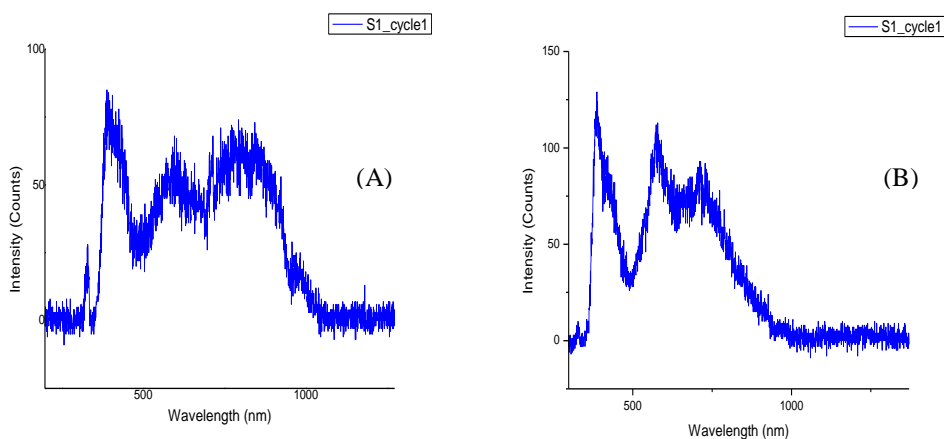
Hình 6. Ảnh SEM của dây ZnO có thời gian phun xạ 10 phút (A), 15 phút (B), 20 phút (C), trường hợp $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}} = 10/1000$.

Tiếp theo, tiến hành thay đổi thời gian phun xạ ZnO: 10 phút, 15 phút và 20 phút để khảo sát ảnh hưởng của điều kiện phủ ZnO lên sự hình thành cấu trúc dây nano ZnO trên đế Ti/thủy tinh. Ảnh SEM của các mẫu có thời gian phun xạ ZnO khác nhau với cùng điều kiện mạ Cu

($V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}} = 5/1000$) (Hình 5A, 5B, 5C: 10 phút, 15 phút, 20 phút, giai đo 10 và 20 μm) cho thấy mật độ các dây ZnO tăng đáng kể khi thời gian phun xạ ZnO tăng. Đường kính của các dây ZnO vào khoảng 60 nm – 100 nm, chiều dài của các dây ZnO tăng khi thời gian lắng đọng ZnO

tăng từ 10 phút đến 20 phút và đạt được chiều dài khoảng 20 μm . Khi thay đổi tỉ lệ $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}} = 10/1000$, ảnh SEM của các mẫu có thời gian phun xạ ZnO khác nhau (Hình 6A, 6B, 6C: 10 phút, 15 phút, 20 phút) cũng cho kết quả tương tự như trong trường hợp $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}} = 5/1000$. Một kết quả rất quan trọng và thú vị nhận được khi quan sát bề mặt của các mẫu trong Hình 5A, 5B, và 6A, đó là tại những vị trí phồng lên của lớp Cu các dây ZnO phát triển rất mạnh mẽ bao xung quanh các vị trí này và tập trung với mật độ cao hơn rất nhiều so với các vị trí khác. Những chỗ

gãy hoặc phồng lên trên bề mặt mẫu sẽ có ứng suất tập trung lớn. Hiện nay, cơ chế của quá trình phát triển cấu trúc nano 1D chế tạo bằng phương pháp phun xạ với lớp xúc tác Cu vẫn chưa được giải thích rõ ràng. Tuy nhiên, theo kết quả trên có thể cho rằng ứng suất chính là tác nhân thúc đẩy sự hình thành cấu trúc 1D của ZnO như dây, thanh,... Do đó, lý do cần thiết phải có một lớp mạ Cu trên đế trước khi cho lắng đọng ZnO là vì lớp mạ Cu có độ gồ gề cao, nên trên bề mặt lớp Cu luôn tồn tại ứng suất lớn.



Hình 7. Phổ PL của các mẫu ZnO khi lớp mạ Cu có tỉ lệ $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}}$ khác nhau: 5/1000 (A), 10/1000 (B).

Tính chất phát quang của các mẫu xác định từ phổ quang phát quang đo ở nhiệt độ phòng với nguồn kích thích là laser He-Cd (325 nm). Hình 7 là phổ quang phát quang (PL) của các dây ZnO được chế tạo với thời gian phun xạ 15 phút và thay đổi tỉ lệ $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}} = 5/1000$ (Hình 7A), 10/1000 (Hình 7B). Phổ PL cho thấy có ba đỉnh phát quang: đỉnh phát xạ trong vùng tử ngoại ứng với bước sóng ~ 388 nm, đỉnh phát xạ xanh ~ 576 nm và đỉnh phát xạ cam ~ 715 nm. Phát xạ tử ngoại (vùng gần) bắt nguồn từ quá trình tái tổ hợp exciton tự do thông qua quá trình va chạm

exciton – exciton. Phát xạ xanh là do khuyết tật điểm như thiếu oxy hoặc nhiễm tạp chất, phát xạ cam là do các khuyết tật bên trong ZnO. Trong các mẫu đỉnh phát xạ tử ngoại có cường độ cao nhất chứng tỏ dây ZnO tổng hợp được có tính chất phát quang tốt. Hơn nữa cường độ đỉnh UV tăng lên nhiều khi $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}}$ tăng từ 5/1000 lên 10/1000. Kết quả này được giải thích là do các dây ZnO trong trường hợp $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}}$ lớn có độ kết tinh cao hơn và mật độ khuyết tật trong các dây ZnO thấp hơn trong trường hợp $V_{\text{HCHO}}/V_{\text{Cu}}$ nhỏ. Nhận xét này hoàn toàn phù

hợp với những kết quả khảo sát ở trên. Ngoài ra trên phổ PL có sự dịch chuyển nhỏ của các đỉnh phát xạ nguyên nhân không phải do sự giam cầm lượng tử vì các dây ZnO có kích thước lớn mà có thể do ứng suất của lớp ZnO.

KẾT LUẬN

Dây nano ZnO được chế tạo thành công bằng phương pháp phún xạ magnetron DC. Sản phẩm dây nano ZnO có cấu trúc tinh thể tốt, độ tinh

khiết cao, và tính phát quang tốt. Mật độ và kích thước của các dây nano ZnO tăng khi nồng độ chất khử, hoặc thời gian phún xạ tăng. Ứng suất trên bề mặt lớp Cu có thể là nguyên nhân dẫn đến sự hình thành các dây ZnO. Như vậy, vai trò của lớp xúc tác Cu rất quan trọng, nó tạo điều kiện cho ZnO phát triển theo cấu trúc 1D mà không phải 2D với điều kiện phún xạ thông thường.

Synthesis of ZnO nanowires on Ti/glass substrates by DC magnetron sputter deposition

- Dinh Thi Mong Cam
- Phan Bach Thang

University of Science, VNU-HCM

- Nguyen Thanh Hoang
- Institute of physics – HCM city

ABSTRACT

One-dimensional (1-D) zinc oxide (ZnO) nanostructures, such as ZnO nanowires and nanorods, have in recent years attracted a lot of attention due to their many unique properties and possibility that can be applied to various nanoscale functional devices. In this study, ZnO nanowires have been successfully synthesized on Ti/glass substrates by an DC magnetron sputter deposition technique. Deposition of ZnO using this technique generally leads to the formation of ZnO thin film but not of nanowire. So prior to the ZnO deposition, a Cu layer was prepared on the Ti/glass substrate using an electroless plating method under different

conditions. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed that the ZnO nanowires with wurtzite structures have high crystal quality and are c-axis orientated. Scanning electron microscopy (SEM) showed the diameters of nanowires normally range from 60 to 150 nm and their lengths reach 20 μm . Photoluminescence (PL) measurements were adopted to analyze the optical properties of the nanowires. The existence of an electroless Cu layer is critical for the growth of the ZnO nanowires. In addition, the effect of the Cu deposition conditions on the diameters and lengths of the ZnO nanowires is discussed in details.

Key words : ZnO nanowires, ZnO nanorods, one dimensional nanostructures

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.Y. Park, S.W. Choi, S.S. Kim, Fabrication of a highly sensitive chemical sensor based on ZnO nanorod arrays, *Nanoscale Res Lett*, 5, 353-359 (2010).
- [2] J.Y. Park, D.E. Song, S.S. Kim, An approach to fabricating chemical sensors based on ZnO nanorod arrays, *Nanotechnology*, 19, 105503, 5 (2008).
- [3] G. Chai, O. Lupan, L. Chow, H. Heinrich, Crossed zinc oxide nanorods for ultraviolet radiation detection, *Sensors and Actuators A*, 150, 184–187 (2009).
- [4] I. M. Tiginyanu, O. Lupan, V.V. Ursaki, L. Chow, M. Enachi, *Comprehensive Semiconductor Science & Technology*, Elsevier, Chapter 3.11, 396 – 479 (2011).
- [5] G.C. Yi, C. Wang, Won II Park, ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications, *Semicond. Sci. Technol.*, 20, S22-S34 (2005).
- [6] Wang. Z. L, Nanostructures of zinc oxide *Materialstoday*, 7, 26 (2004).
- [7] L. Li, T. Zhai, Y. Bando, D. Golberg, Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells, *Nano Energy*, 1, 91 – 106 (2012).
- [8] S. Oh, M. Jung, J. Koo, Y. Cho, S. Choi, S. Yi, G. Kil, J. Chang, The mechanism of ZnO nanorod growth by vapor phase transportation, *Physica E*, 42, 2285–2288 (2010).
- [9] R.S. Kumar, R. Sathyamoorthy, P. Matheswaran, P. Sudhagar, Y.S. Kang, Controlled synthesis of ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*, 506, 351–355 (2010).
- [10] H. Wang, J. Xie, K. Yan, M. Duan, Growth mechanism of different morphologies of ZnO crystals prepared by hydrothermal method, *J. Mater. Sci. Technol.*, 27, 153-158 (2011).
- [11] T. L. Chou, W. Y. Wu, J. M. Ting, Sputter deposited ZnO nanowires/thin film structures on glass substrate, *Thin Solid Films*, 518, 1553 – 1556 (2009).
- [12] X. Qu, W. Wang, W. Liu, Z. Yang, X. Duan, D. Jia, The growth and optical property of ZnO rods evolved from layered basic zinc acetate in humid atmosphere, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 14, 241–246 (2011).
- [13] W. T. Chiou, W. Y. Wu, J. M. Ting, Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition, *Diamond and Related Material*, 12, 1841-1844 (2003).
- [14] T.L. Chou, J.M. Ting, Deposition and characterization of a novel integrated ZnO nanorods/thin film structure, *Thin Solid Film*, 494, 291-295 (2006).
- [15] M.T. Chen, J.M. Ting, Sputter deposition of ZnO nanorods/thin-film structures on Si, *Thin Solid Films*, 494, 250-254 (2006).
- [16] P.S. Kumar, A.D. Raj, D. Mangalaraj, D. Nataraj, Growth and characterization of ZnO nanostructured thin films by a two step chemical method, *Applied Surface Science*, 255, 2382–2387 (2008).