



國立臺灣大學電機資訊學院電子工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Electronics Engineering

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Taiwan University

Master's Thesis

以不同粒徑金奈米粒子修飾之氧化鋅奈米線在濕度感
測的應用

ZnO Nanowires Decorated with Variable-sized Gold
Nanoparticles and Their Humidity Sensing Applications

朱柏誠

Po-Cheng Chu

指導教授：毛明華 博士

Advisor: Ming-Hua Mao, Ph.D.

中華民國 113 年 7 月

July, 2024



致謝

在進修碩士學位的這兩年內遇到了許多困難與挫折，一路上不乏有許多人陪伴著我面對並突破困境，為此我想特地感謝所有支持和陪伴我度過這些時光的人。

首先我想由衷地感謝我的指導教授毛明華老師，在研究上老師總是不斷地推進我從不同方面解決各種問題，或是探討更為引人入勝的題目，並提供專業的建議讓我能順利完成論文。另外也要感謝口試委員林浩雄和陳奕君老師，感謝他們在百忙中撥冗參與口試，提供不一樣的觀點與建議，讓我完善這篇論文。

再來是感謝在實驗室一起奮鬥的各位，尤其是博士班的宇謙與琮威學長帶領我踏入學術，不乏細心地教導我實驗的各種技巧與理論知識的運用；謝謝胤嘉、學承、成億不論是在機台使用或是碩士生活的建議都幫助我很多；另外是謝謝郁宜、輝俊、旭憫陪伴我兩年的研究生活，讓我在實驗室的時候不會枯燥乏味。

最後我想對我的家人們致上最深的感謝，不論是生活或是學業上遇到任何困境，你們都在我的背後無條件的支持著我，陪伴我度過人生中各種難關，這個成長過程使我更加完整，豐富了我在體驗這個世界的旅程，也希望你們能夠放下心，去看看那些自己想要但卻因現實犧牲的風景，因為我已經有能力照顧自己，我想這是最好的回報。

朱柏誠 謹誌於

量子元件實驗室

摘要

在本論文中，我們使用金奈米粒子的修飾以介電泳動技術製作之空橋式氧化鋅 (ZnO) 奈米線的感測器元件，除了分析退火時間對金奈米粒子形成的影響，也討論該元件對於濕度變化的電性響應。我們首先在矽基板上沉積二氧化矽作為絕緣層，再利用標準黃光微影技術定義出電極的位置，並利用電子束蒸鍍機鍍上鈦金屬搭配金屬掀離製程(Lift off)製作電極，接著使用介電泳動技術定位奈米線到特定電極上以製作出空橋結構，最後再使用蒸鍍機鍍上金粒子並進行退火製備出氧化鋅奈米線感測器。

透過以上製程，我們計算了退火時間對金奈米粒子大小的影響，也對經過不同退火時間之單純的氧化鋅和金奈米粒子修飾之氧化鋅奈米線元件進行不同濕度下的電性量測，並發現鍍有金奈米粒子的樣品在相同濕度下會具有較大的電流，另外也針對這兩種不同的樣品，改變環境相對濕度，同樣進行電流響應和反應時間的量測。量測結果也展現了經過金奈米粒子修飾的樣品在響應上優勢。

關鍵字:空橋、濕度感測器、氧化鋅、奈米線、奈米粒子、介電泳

Abstract



In this research work, we decorated bridged zinc oxide (ZnO) nanowires with Au nanoparticles. These nanowires were fabricated by dielectrophoretic deposition techniques. Subsequently, we analyzed Au nanoparticles formed under different annealing times and discussed the electrical response of these devices to humidity changes. First of all, we deposited SiO₂ as an insulating layer on a silicon substrate. Then, standard photolithography was used to define the electrode positions, and an electron-gun evaporator was applied to deposit Ti metal, followed by a lift-off process to fabricate the electrodes. By utilizing dielectrophoretic methods, we precisely positioned nanowires onto specified electrodes to form a bridged structure. Finally, gold nanoparticles were deposited using an electron-gun evaporator and annealed to fabricate the Au-decorated ZnO nanowire sensor.

Through this process, we made statistics of the impact of annealing time on the size of gold nanoparticles. We also performed electrical measurements under different humidity conditions on both pure ZnO nanowire devices and those modified with gold nanoparticles. It was found that samples with gold nanoparticles exhibited higher current at the same humidity levels. Furthermore, for these two type samples, we measured the current response

and response time by varying the relative humidity of the environment. The measurement results also demonstrated the advantages of the gold nanoparticle-modified samples in terms of response.



Keywords: Air-bridged, humidity sensor, ZnO, nanowire, nanoparticle, dielectrophoresis



目次

致謝.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iii
目次.....	v
圖次.....	vii
表次.....	x
第一章 序論.....	1
1.1 元件尺度微縮對環境感測器的優勢.....	1
1.2 寬能隙半導體.....	2
1.3 氣體感測器概述.....	4
1.4 氧化鋅氣體感測器.....	8
1.5 研究動機.....	12
1.6 論文架構.....	13
第二章 理論介紹.....	14
2.1 介電泳動(Dielectrophoresis, DEP)原理介紹.....	14
2.2 氧化鋅奈米線濕度感測原理.....	19

2.3 金粒子點綴對提高感測效果的基本原理	22
第三章 實驗製程及介紹	26
3.1 氧化鋅奈米線.....	26
3.2 元件製程步驟.....	26
3.2.1 絕緣層沉積(Deposition).....	26
3.2.2 黃光微影定義電極位置(Lithography).....	27
3.2.3 製作電極與掀離(E-gun evaporation & Lift off).....	27
3.2.4 介電泳(DEP).....	28
3.2.5 金奈米粒子修飾(Au Nanoparticle Decoration)	32
3.2.6 熱退火(Annealing).....	33
第四章 實驗結果與討論	37
4.1 濕度量測與架構.....	37
4.2 相對濕度感測器參數介紹.....	38
4.3 濕度變化電性量測分析.....	39
第五章 結論	52
5.1 總結.....	52
5.2 未來方向	53
參考文獻	54

圖次

圖 1-1 環境感測器之能耗、靈敏度與尺寸之間的關係示意圖[3]	2
圖 1-2 ZnO 纖維鋅礦的六角結構[18]	4
圖 1-3 (a) 氣體和粒子感測器市場的預測；(b) Yole Development 根據 氣體感測器技術提出 2020 至 2026 年的市場份額和趨勢。[20].....	6
圖 1-4 n 型氧化物半導體的能帶圖示：(a) 平帶條件下的能帶圖，(b) 表面吸附分子導致的能帶彎曲。	8
圖 1-5 (a) 每年科學出版物和專利（綠色柱狀圖）以及引用次數（藍 色圓圈）的數量（從 2011 年至 2021 年），這些數據與氧化鋅在化 學電阻氣體感測器應用方面相關 (b) 根據氧化鋅形態分布的已發 表文章數量。數據來自於 2022 年 3 月訪問的 Web of Science，使 用關鍵詞 “zinc oxide” 、 “gas sensor” 和 “chemiresistive sensor” 進行檢索[37]。	11
圖 2-1 奈米線利用介電泳動定位之示意圖[38].....	15
圖 2-2 $\varepsilon DMF \cdot \text{Re}[K(\omega)]$ 與不同頻率之關係圖[39]	17
圖 2-3 不同電極圖案與電場關係圖[39].....	17
圖 2-4 不同電極圖案在電壓 3V 頻率 100kHz 及 600kHz 的 SEM 圖[39]	18
圖 2-5 E. M. Freer 團隊介電泳動架構圖[40]	19

圖 2-6 化學吸附前後示意圖[44].....	21
圖 2-7 複數層水分子吸附在氧化鋅表面時的示意圖[50].....	22
圖 2-8 (a) ZnO 奈米線空乏區之示意圖以及其對 H ₂ S 反應之示意圖..	23
圖 2-9 Au/ZnO 的 XPS 光譜：(a) Au 4f，(b) Zn 2p 和 (c) O 1 s，純 ZnO 的 XPS 光譜：(d) O 1 s[53]	24
圖 3-1 沉積絕緣層製程示意圖	26
圖 3-2 黃光微影製程示意圖	27
圖 3-3 金屬電極示意圖(左圖為側視圖，右圖為俯視圖).....	28
圖 3-4 不同電極圖案在電壓 7V _{pp} 頻率 10kHz 及 2MHz 的 SEM 圖[54]	29
圖 3-5 不同電極圖案在電壓 7V _{pp} 頻率 10kHz~5MHz 之定位成功率統 計圖[54]	29
圖 3-6 不同電極圖案在電壓 7V _{pp} 頻率 10kHz~5MHz 之定位成功中的 單根奈米線機率統計圖[54]	30
圖 3-7 在電壓 7V _{pp} 下不同頻率之定位效果	31
圖 3-8 介電泳示意圖.....	32
圖 3-9 鍍金示意圖.....	33
圖 3-10 鍍金後退火示意圖	33
圖 3-11 鍍有金奈米粒子之氧化鋅奈米線 SEM 圖	34



圖 3-12 不同退火時間之金奈米粒子大小統計	35
圖 3-13 (a) 在 400°C 退火 24 小時後 Au 摻雜在 ZnO_LB 薄膜上的 SEM 平面圖，其中 LB 指利用 Langmuir-Blodgett(LB) assembly technique 生長之 ZnO。(b) 和隨著退火時間變化的平均直徑 (c) 在 ZnO_LB 薄膜上 Au 顆粒尺寸分佈的演變。(d) 在 400°C 退火 24 小時後 Au 摻雜在 ZnO_S 薄膜上的 SEM 平面圖其中 S 指利用 Sputter 生長之 ZnO 薄膜。(e) 和隨著退火時間變化的平均直徑 (f) 在 ZnO_S 薄膜上 Au 顆粒尺寸分佈的演變。[56].....	36
圖 4-1 雙腔體濕度量測架構示意圖[54].....	38
圖 4-2 ZnO 奈米線元件在不同濕度下的 I-V 圖	40
圖 4-3 Au/ZnO 奈米線元件在不同濕度下的 I-V 圖	40
圖 4-4 Au/ZnO 退火 2 小時之奈米線元件在不同濕度下之 I-t 圖	42
圖 4-5 Au/ZnO 退火 5 小時之奈米線元件在不同濕度下之 I-t 圖	43
圖 4-6 Au/ZnO 退火 8 小時之奈米線元件在不同濕度下之 I-t 圖	44
圖 4-7 Au/ZnO 退火 11 小時之奈米線元件在不同濕度下之 I-t 圖	45
圖 4-8 Au/ZnO 退火 14 小時之奈米線元件在不同濕度下之 I-t 圖	46
圖 4-9 退火 2 小時之 ZnO、Au/ZnO 元件濕度響應對比圖.....	49
圖 4-10 退火 5 小時之 ZnO、Au/ZnO 元件濕度響應對比圖	49
圖 4-11 退火 8 小時之 ZnO、Au/ZnO 元件濕度響應對比圖	50

圖 4-12 退火 11 小時之 ZnO、Au/ZnO 元件濕度響應對比圖	50
---	----

圖 4-13 退火 14 小時之 ZnO、Au/ZnO 元件濕度響應對比圖	51
---	----

表次

表 1-1 當代市場上的四種代表性氣體感測器類型。	7
---------------------------------	---

表 3-1 不同退火時間的金奈米粒子之平均值	35
------------------------------	----

表 4-1 Au/ZnO 和 ZnO 退火 2 小時之奈米線元件對不同濕度的反應時間及響應	42
---	----

表 4-2 Au/ZnO 和 ZnO 退火 5 小時之奈米線元件對不同濕度的反應時間及響應	43
---	----

表 4-3 Au/ZnO 和 ZnO 退火 8 小時之奈米線元件對不同濕度的反應時間及響應	44
---	----

表 4-4 Au/ZnO 和 ZnO 退火 11 小時之奈米線元件對不同濕度的反應時間及響應	45
--	----

表 4-5 Au/ZnO 和 ZnO 退火 14 小時之奈米線元件對不同濕度的反應時間及響應	46
--	----

第一章 序論

1.1 元件尺度微縮對環境感測器的優勢



為了提高環境感測器的性能，最直接的辦法便是將環境感測器的尺寸進行微縮，以獲得更大的表面積從而增加更多反應點位。隨著奈米科技（Nanotechnology）的進步使材料尺度微縮，我們得以製作出有著更大的表面積體積比（surface-to-volume ratio）的環境感測器以達到靈敏度的提升[1]，因此在環境感測器領域的研究熱點主要圍繞在一維的奈米元件，如奈米線（Nanowire）、奈米纖維（Nanofiber）、奈米柱（Nanorod）。

隨著科技進步環境感測器現今的應用已拓展至各個領域，產生出更多面向的考量，如現今各國對於能源消耗制定出更完善的法規，就勢必在能源消耗上做出改善，如圖 1-1 所示，元件尺寸的微縮可以帶來減少能源消耗的效果。此外，在減少能源消耗的同時也能夠延長元件的壽命，並提高環境感測器的可靠度，以符合不同場景和長時間的監測，如在生醫領域中利用人類呼吸中的丙酮（Acetone）濃度監測糖尿病的研究[2]，對於元件的可靠度就必須有一定的要求。

如今自動化的領域像是車用電子需求的興起，將拓展出更多可能的應用場景，未來想必對於各種特性的要求只會持續提高，也更能凸顯出元件尺寸微縮的重要性，為此各國團隊正在積極研究高靈敏度與低

功耗的環境感測器，以符合人類對於未來科技的需求。

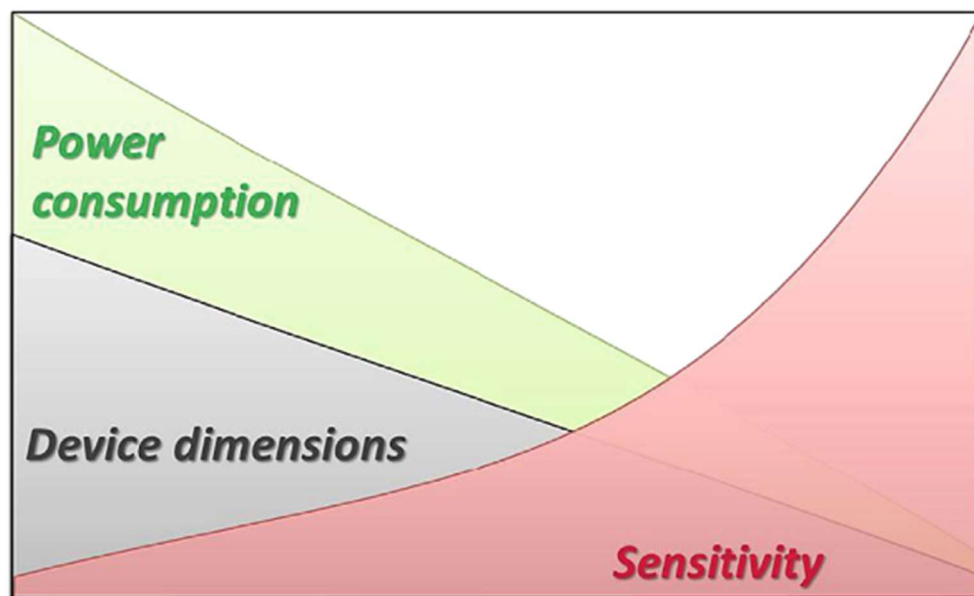
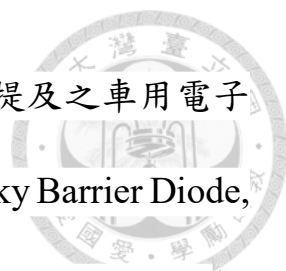


圖 1-1 環境感測器之能耗、靈敏度與尺寸之間的關係示意圖[3]

1.2 寬能隙半導體

在固態物理學中，因電子受到材料晶格的週期性位能障（Periodic Potential Barrier）限制，電子物質波的部分波段會受破壞性干涉而產生能隙（Energy Gap），此能隙的大小及為區分絕緣體（Insulator）、半導體（Semiconductor）、導體（Conductor）的依據，其中導體沒有能隙，半導體能隙與絕緣體的能隙分別是小於 4eV 和大於 4eV ，有別於傳統矽半導體能隙 1.12eV ，寬能隙半導體的能隙落在 2eV 以上，可想而知，由於寬能隙半導體的電子特性相對傳統半導體更接近絕緣體，因此可以讓元件在相對傳統矽半導體高的電壓、頻率和溫度下運行。

近年來因為高品質寬能隙半導體，如氮化鎵（ GaN , 3.4eV ）、碳化



矽 (4H-SiC , 3.3eV) 等製程與技術逐漸成熟，再加上上述提及之車用電子的需求提升讓許多高壓元件，如蕭特基二極體 (Schottky Barrier Diode, SBD) [4]、絕緣閘雙極電晶體 (Insulated Gate Bipolar Transistor, IGBT) [5] 和高電子移動率電晶體 (High electron mobility transistor, HEMT) [6] 等引起許多討論，這些材料的能隙差異與特性使得各種高功率元件都能有相對矽半導體製作的元件有更好的電性，並成為第三代半導體主要的競爭者。

氧化鋅 (ZnO) 屬 II-VI 族的金屬氧化物是近年來被廣泛研究的材料之一，其在室溫時為寬能隙化合物半導體 (3.37eV)，具有直接能隙因此在短波長光電元件的應用備受關注[7, 8]，且由於氧化鋅具有高激子束縛能 (Excitation Binding Energy) (60meV)，可以使其在室溫下或是更高溫的情況穩定的發出紫外光 (UV) [7]，除此之外，氧化鋅對可見光的高穿透率、摻雜後的高導電性[9]以及良好的壓電特性，配合上氧化鋅能夠作為功能材料的多種生長型態，如層次式奈米結構[10]、奈米環[11, 12]、奈米螺旋/彈簧[12]、奈米帶[13, 14]、奈米線[15, 16]和奈米管[17]，使得其具備作為高功率元件和感測器的條件。

在物理性質上，氧化鋅為白色固體，晶格結構屬於具有六角形結構 (hexagonal close packed) 的纖鋅礦結構[17]，可視為一系列由鋅和氧原子組成的四面體交替排列堆疊形成，其壓電與熱電性質便是源自於

四面體配位結構的非中心對稱結構，如圖 1-2 所示，晶格參數 $a=3.296$ Å 和 $c=5.2065$ Å，另外氧化鋅在無摻雜的情況下會具有 n-type 導電性，此特性來自於氧化鋅在成長過程中產生的兩種本徵性缺陷：氧空缺（oxygen vacancy, V_o ）以及鋅間隙（zinc interstitial, Zn_i ），使其在晶格產生自由電子。化學性質方面，氧化鋅在室溫下可溶於酸、氫氧化鈉、氯化銨等溶液中，但不易溶於水和乙醇，且具有極高的熔點（ 1975°C ）和熱穩定性，此外氧化鋅對某些氣體的化學穩定性，使其具備在多種氣體感測應用中的選擇性，這些特性都顯示氧化鋅具有作為氣體感測器的潛力。

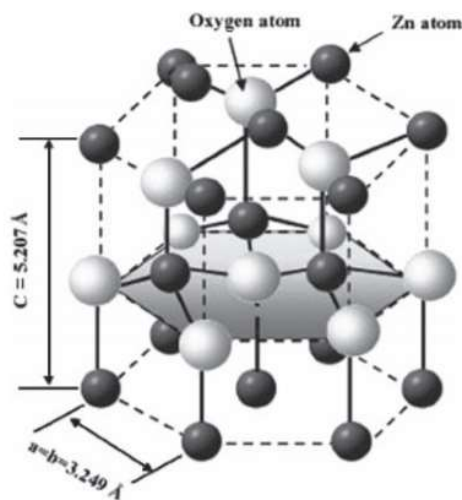


圖 1-2 ZnO 纖維鋅礦的六角結構[18]

1.3 氣體感測器概述

在人類科技與經濟高速發展之下，對於能源的需求日益增長，同時也必須避免對環境造成不可逆的傷害，如工業排放、汽車廢氣和家居廢

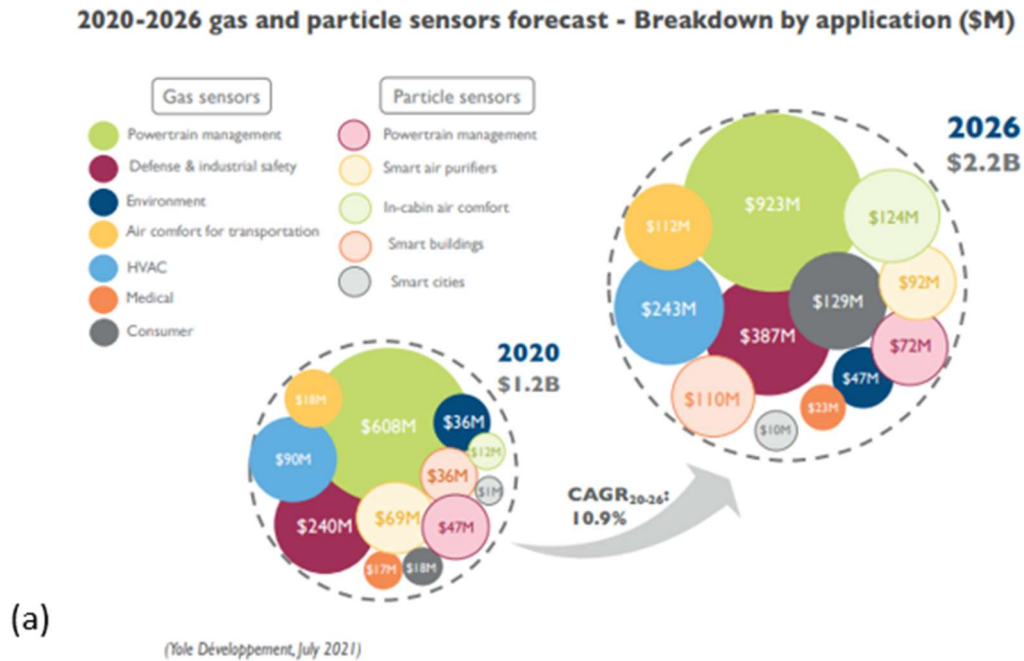


物產生之的 NO_x 、 SO_x 、CO 和碳氟化合物，導致酸雨、全球暖化、病態建築症候群（Sick building syndrome）和臭氧層破壞等多種問題。根據世界衛生組織（WHO）的報告，在 2016 年中空氣污染造成約 420 萬人死亡、家庭空氣污染造成約 360 萬人死亡，除此之外，非傳染性疾病（NCDs）的危險因子，分別佔比導致心臟病死亡的 24%，中風死亡的 25%，慢性阻塞性肺病死亡的 43%和肺癌死亡的 29%[19]，從以上數據能側面看出人類對於空氣品質的要求會逐漸提升，並且根據 2021 年 Yole Development 的市場研究，氣體感測器的需求在各領域將持續增長[20]，在圖 1-3 中預測從 2020 年到 2026 年氣體感測器市場將提高 7 億美元的價值達到 18 億美元，都表明出空氣品質和環境感測器的重要性。

隨著人類科技的發展，氣體感測器不單只應用在工安領域，而是開始觸及環境監測和生物醫學的範疇，可檢測的氣體從傳統的氣體如氮氧化物（ NO_x ）[22, 23]、一氧化碳和二氧化碳氣體[24]，到乙醇[25]等高揮發性物質的氣體感測器，各國研究團隊依照不同需求相繼開發出對應氣體的高靈敏度和選擇性的氣體感測器。根據感測器工作原理的不同，表 1-1 當代市場上的四種代表性氣體感測器類型。中總結出目前市場上主要的四種氣體感測器[20]，與此同時，在圖 1-3（b）顯示這四種氣體感測器在 2020 年的市場占比就已經高達 96%，其中預計成

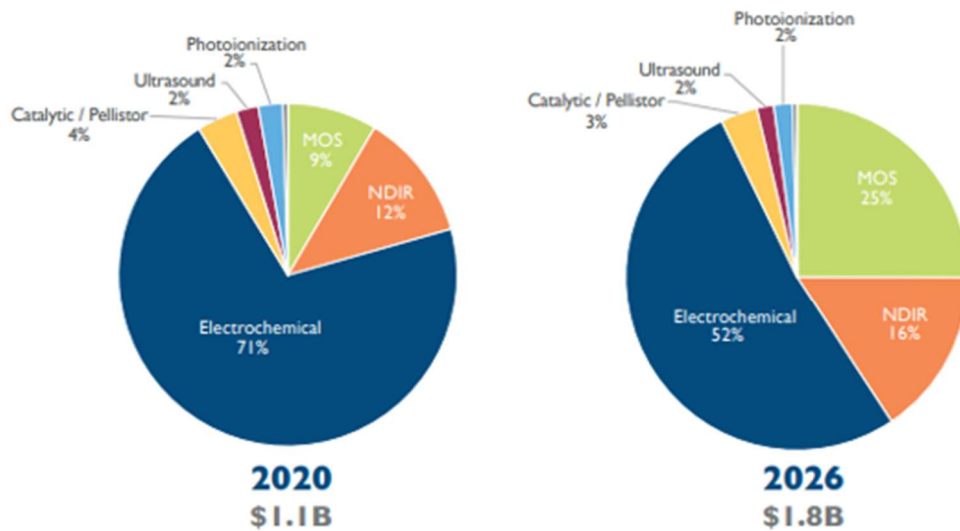


長最多的是金屬氧化物半導體（MOS）氣體感測器，因此以下將對屬於氧化鋅相關之氣體感測器展開討論。



(a)

Gas sensor technology breakdown – 2020 vs. 2026



(b)

Lambda probes are included in electrochemical technology ; other technologies like chemiluminescence are representing less than 1% but are described in the report.

(Yole Développement, July 2021)

圖 1-3 (a) 氣體和粒子感測器市場的預測；(b) Yole Development 根據

氣體感測器技術提出 2020 至 2026 年的市場份額和趨勢。[20]

表 1-1 當代市場上的四種代表性氣體感測器類型。

感測器種類	工作原理與特性
催化燃燒型	可燃氣體在原件上燃燒，使其溫度升高並感測其電阻上升的變化率。運用範圍廣泛，常被運用在安全監控上。
金屬氧化物半導體(MOS)型	目標氣體與特定表面位點交換電荷並感測其電阻的變化率。具有可微小化與大量生產的優勢，適合運用在穿戴裝置上。
電化學型	氣體透過多孔薄膜的背面進入感測器，並在特定電極上發生氧化還原反應，並偵測其電流變化。通常具有較快的響應速度，適合需要實時監測的環境。
非分散式紅外線NDIR(Non-Dispersive Infrared)型	利用氣體分子會吸收紅外光且吸收量會與氣體濃度成正比的特性，去感測紅外光的減少的變化率。透過不同波長的紅外光得知目標氣體濃度，可獲得較高的準確度。



1.4 氧化鋅氣體感測器

氧化鋅是一種典型的化學電阻材料，氣體感測的機制主要是透過目標氣體與材料表面反應時，帶來的電阻率變化作為氣體濃度的依據[21]，當其作為感測器暴露在氧化性氣體時，氧化還原反應中所貢獻的電子會在表面與氣體結合並吸附目標氣體，使得感測器的電阻率上升[22,23]，反之，暴露在還原性氣體時電子傾向於進入氧化鋅的傳導帶，導致電阻率降低[24,25]，圖 1-4 詳細描述了機制，功函數變化 ($\Delta\Phi$) 是由能帶彎曲 (qV_s —離子吸附) 和表面偶極子形成所導致的電子親和力變化 ($\Delta\chi$) 決定，其中表面偶極子由 ($M^{\delta+} - OH^{\delta-}$) 構成。再藉由不同目標氣體所產生的電阻率變化，我們可以定義出響應度 S (sensitivity) 由式 (1.1) 和 (1.2) 表示，其中 R_a 代表沒有通入目標氣體時感測器的電阻， R_g 代表通入目標氣體時感測器的電阻。

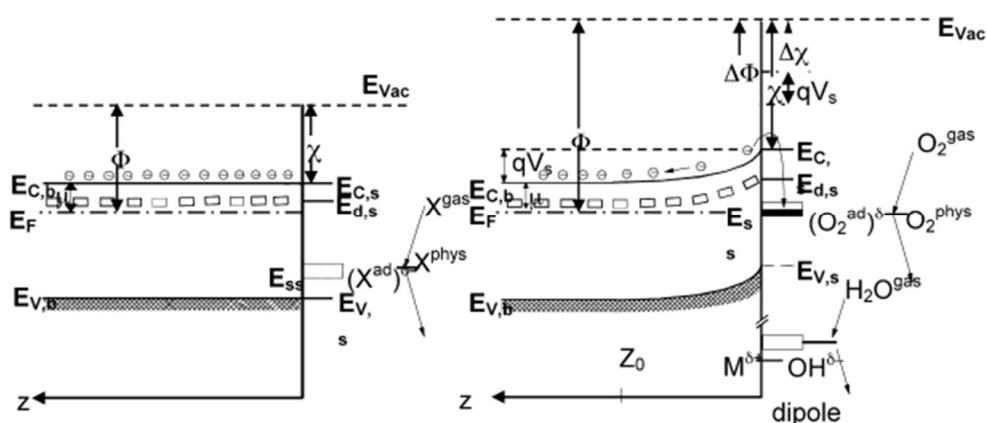


圖 1-4 n 型氧化物半導體的能帶圖示：(a) 平帶條件下的能帶圖，(b)

表面吸附分子導致的能帶彎曲。

$$S = \frac{Ra}{Rg} \text{ 適用還原氣體} \quad (1.1)$$

$$S = \frac{Rg}{Ra} \text{ 適用氧化氣體} \quad (1.2)$$



然而氧化鋅表面具有豐富的氧空缺(Oxygen Vacancy)，可以使空氣中的氧分子容易以化學吸附的方式附著在氧化鋅表面，而在不同溫度下氧分子與氧化鋅的鍵結方式會產生巨大的差異，導致氧化鋅感測器的效能對於溫度也會變得非常敏感，因此在傳統的氧化鋅感測器適用範圍會落在 300°C~500°C，如 H. Gong 的研究中利用氧化鋅感測一氧化碳的最佳感測溫度就落在 350°C [26]，或是 Li-Jian Bie 的研究中最佳溫度落在 350°C~400°C [27]，但是高溫意味著能源的消耗與感測的不穩定，因此各研究團隊開始著眼於降低氧化鋅感測器之感測溫度，如 R. Sankar Ganesh 在氧化鋅中摻雜了銀[28]，使得氧化鋅對氨氣的感測溫到降低到 150°C，又如 Srinivasulu Kanaparthi 和 Shiv Govind Singh 製作出氧化鋅的奈米薄片[29]，使氧化鋅對二氧化碳的感測溫度降低到 250°C。

同時，為了更廣泛用於日常生活中，室溫感測也是另一研究重點，如 Khaled Abdelkarem 的研究成功製作出氧化鋅室溫的二氧化碳氣體感測[30]以及 Jae-Hun Kim 發表出在室溫下以氧化鋅感測一氧化碳和二氧化氮的感測器[31]都對於氧化鋅感測器有顯著的改善。另外在氧化鋅表



面加上金屬的點綴是一種增強感測器響應度常見的手法之一，如添加上金[32]、鉑[33]、鈀[34]，在響應度的方面能夠見到有顯著的提升，並且可以適當地降低感測溫度或是在低溫的情況獲得原始在高溫下量測的成果。

根據上述多項研究不難發現氧化鋅具有做為多種氣體感測器的潛力，但站在另一方面來說，如何使氧化鋅具有感測的專一性將成為下一道難題，如 Shobhna Dixit 的研究中展示了在不同濕度對氧化鋅有毒氣體之氣體感測器的影響[35]，可以發現水氣其實會大幅影響感測的效果，並且在一般環境下濕度會根據所在地的氣候或天氣改變，因此如何克服水氣對氧化鋅的反應是一項重要的課題。在近期的研究中，Ruilong Ma 成功製作出不受水氣影響的二氧化氮氧化鋅氣體感測器[36]，使得氧化鋅氣體感測器又向前邁進一大步。

根據 1-1 節中提及的感測器尺度微縮的優勢，也能在氧化鋅感測器上印證，如圖 1-5 中所示根據 Mariane A. Franco 的研究表明，除了氧化鋅感測器的引用數和專利數在過去十年間持續提升之外，超過一半的相關論文是使用零維的奈米粒子作為感測器的材料尺度以增加表面積體積比，以上數據都顯示出個研究團隊都在推進氧化鋅感測器的發展，更是對於氧化鋅作為感測器材料的肯定。

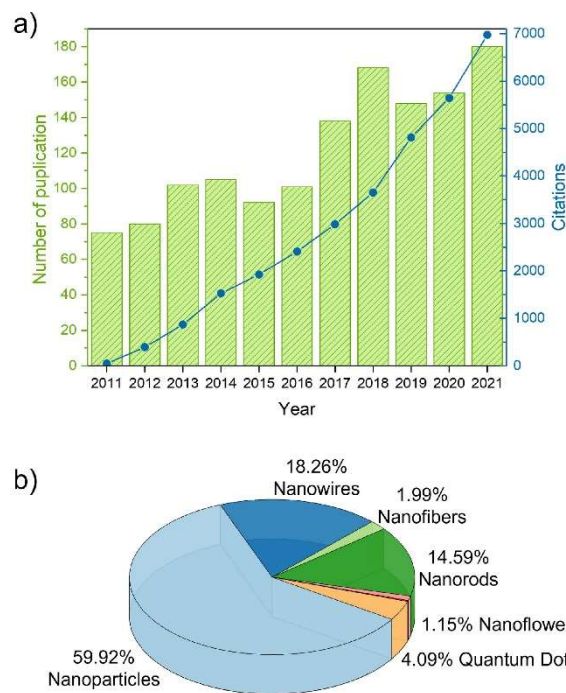


圖 1-5 (a) 每年科學出版物和專利（綠色柱狀圖）以及引用次數（藍色圓圈）的數量（從 2011 年至 2021 年），這些數據與氧化鋅在化學電阻氣體感測器應用方面相關 (b) 根據氧化鋅形態分布的已發表文章數量。數據來自於 2022 年 3 月訪問的 Web of Science，使用關鍵詞 “zinc oxide” 、 “gas sensor” 和 “chemiresistive sensor” 進行檢索[37]。

1.5 研究動機

濕度感測不僅是人類生活中一大常用的感測項目，不論是在實驗場所或是生活空間都能見到相關的儀器或是指標，在搜尋氧化鋅感測器相關的文獻其實不難發現，各個研究的實驗條件通常都會固定濕度，並且其實氧化鋅作為濕度感測器的研究也不在少數，藉由上述二點可以得知濕度會大幅影響氧化鋅感測器的量測效果，因此氧化鋅對於濕度的反應變得更值得研究。

如前面提及，在半導體感測器上點綴金屬粒子是一種常見的手法，用於增強感測器的效果，因此金屬粒子的狀態如幾何尺寸就變得格外重要，如何將金屬粒子的狀態最佳化也是一項新穎的課題。

最後搭配介電泳簡單、低成本的效果，可以方便我們在研究過程中製作大量元件以探討不同實驗參數對於感測器的實際影響。

1.6 論文架構

本論文中，第一章對感測氣結構、寬能隙半導體和氧化鋅氣體感測器做基本介紹並說明研究動機。第二章將講述介電泳定位以及本元件感測水氣的基本原理，並深入探討金奈米粒子對奈米線感測器所造成的影響。第三章中說明本篇論文中以金奈米粒子裝飾之氧化鋅奈米線感測器的製作過程，並分析統計不同退火時間後金奈米粒子在氧化鋅上分布的大小。第四章則是介紹濕度的量測架構和方法，並根據濕度響應與電性量測來進行分析及討論。最後，本文的未來發展方向會在第五章呈現

第二章 理論介紹

2.1 介電泳動(Dielectrophoresis, DEP)原理介紹



傳統的電泳現象中，帶電粒子會在外加電場的作用下在液體中運動，若是要控制這些帶電微粒譬如依照不同特性分離(長度、分子量)，可以通過改變液體濃度、更換液體種類、添加其他物質或是改變液體型態等方式，達到在泳動過程中區分不同粒子的效果。

而介電泳動法 (dielectrophoresis) 延續了電泳的概念，利用不同物質皆具有介電性質的特性，使得不能有效帶電的物質也能達到泳動的效果。受到外加電場的影響，不同材料會產生不同程度的 (電偶) 極化現象，並傾向於順應外加電場的方向進行排列，因此當外加電場在空間上分佈的不均勻，將會導致這些極化微粒受到介電泳動力 (dielectrophoretic force) 產生飄移運動，這種透過不均勻外加電場所發生的運動稱為介電泳動。

在應用介電泳動這一技術時，通常會使用交流偏壓以形成交流電場當作外加電場，並將頻率設置在射頻 (RF) 範圍內，一方面可以使得我們擁有調節頻率的自由度，同時也可以避免加入直流電場時可能造成的不良效應，例如淨電荷聚積於某一電極或發生電解反應等副作用。圖 2-1 為介電泳動之示意圖。

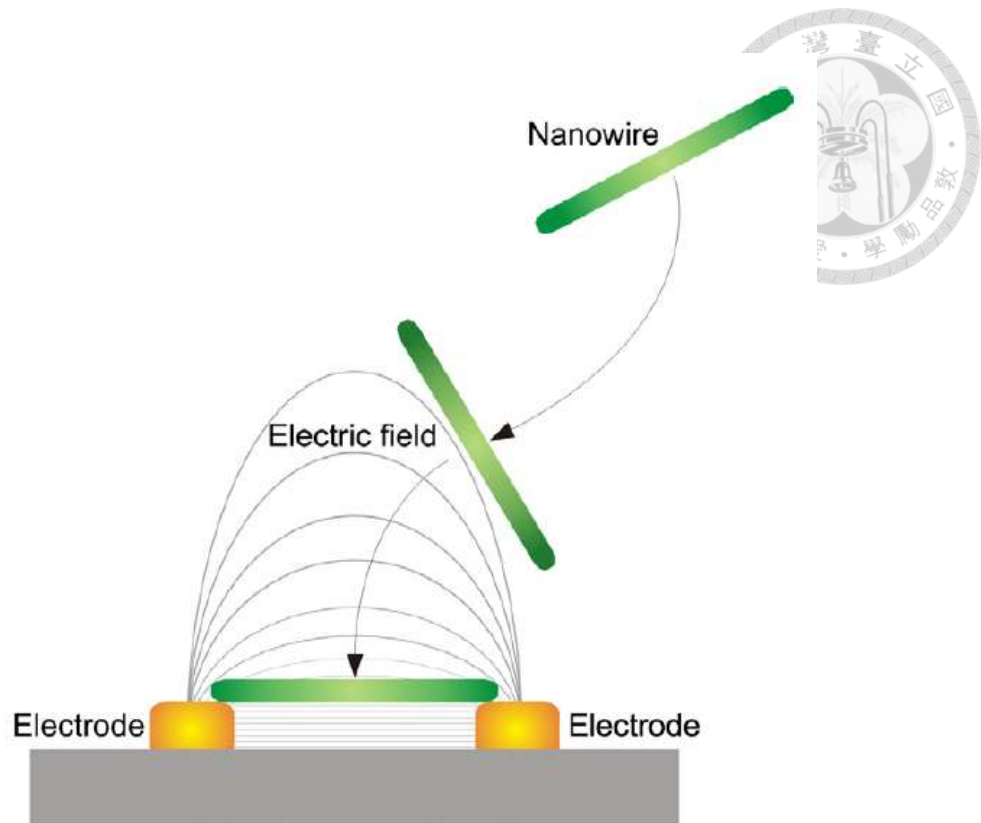


圖 2-1 奈米線利用介電泳動定位之示意圖[38]

我們可以將式(2.1)作為描述奈米線受到的介電泳動力(F_{DEP})[39]。

$$F_{\text{DEP}} = \frac{1}{8} \pi r^2 l \epsilon_m \text{Re}[K(\omega)] \nabla |E|^2 \quad (2.1)$$

其中， r 和 l 分別代表奈米線的直徑、長度， ϵ_m 為介質的介電係數， $\text{Re}[K(\omega)]$ 代表克勞修斯-莫索提因子 (Clausius-Mossotti factor) 的實部，而 E 則代表施加在介質上的外加電場。克勞修斯-莫索提方程式它得名於義大利物理學家莫索提 (Ottaviano-Fabrizio Mossotti) 和德國物理學家魯道夫·克勞修斯，用以表達線性介電質的極化性和相對電容率之間的關係，若要描述表達極化性和折射率之間的關係，也可以將方程式改寫為洛倫茲-洛倫茨方程式 (Lorentz-Lorenz equation)。極化性和相對電



容率分別是介電質內部微觀與巨觀特性，因此也可以將這個方程式視為把介電質的微觀與巨觀屬性連接的方法。而對於奈米線與介質的克勞修斯-莫索提因子，我們以式(2.2)表示。

$$K(\omega) = \frac{\varepsilon_{NW}^*(\omega) - \varepsilon_m^*(\omega)}{\varepsilon_{NW}^*(\omega) + 2\varepsilon_m^*(\omega)} \quad (2.2)$$

其中， $\varepsilon_{NW}^*(\omega)$ 代表奈米線的介電係數， $\varepsilon_m^*(\omega)$ 代表介質的介電係數，帶入式(2.1)可以簡化 $\text{Re}[K(\omega)]$ 的部分為式(2.3)

$$\text{Re}[K(\omega)] = \frac{\omega^2(\varepsilon_m \varepsilon_{NW} - \varepsilon_m^2) + (\sigma_m \sigma_{NW} - \sigma_m^2)}{\varepsilon_m^2 \omega^2 + \sigma_m^2} \quad (2.3)$$

根據上述方程式，我們可以了解當外加電場的當角頻率提高時，奈米線所受到的介電泳動力將由介質和奈米線的介電係數主導；反之角頻率(ω)趨近於 0 時，則介電泳動力將由介質和奈米線的導電率主導。通過選用不同操作條件如介質、奈米線以及頻率，我們可以改變 $\text{Re}[K(\omega)]$ 的正負性，從而使介電泳動力產生需要的方向性，導致奈米線在電場強度較高的區域被吸引或排斥，分別稱為正（positive）或負（negative）介電泳動。

M. P. dos Santos 和其研究團隊使用鎳（Ni）奈米線和二甲基甲醯胺（DMF）作為介電泳動的材料和溶劑[39]。計算中的 DMF 的介電係數和導電率分別為 $36.7 \varepsilon_0$ 和 $2.5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ，Ni 奈米線的導電率為 $1.4 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ，計算結果如圖 2-2 所示，可以發現在頻率超過 100kHz 後奈米線受到的介電泳動力幾乎成指數衰減，另外此團隊也有

根據不同電極圖案來做討論，如圖 2-3 和圖 2-4 所示。

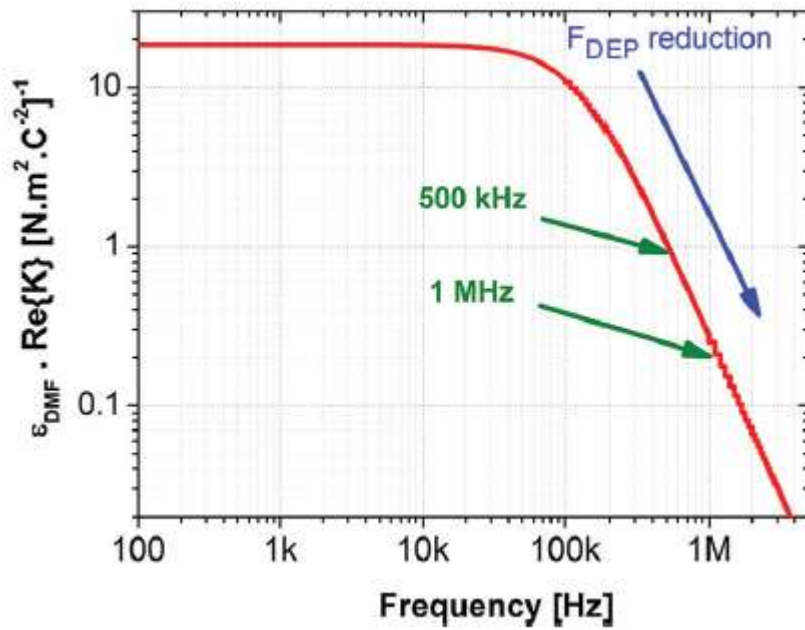


圖 2-2 $\epsilon_{DMF} \cdot \text{Re}[K(\omega)]$ 與不同頻率之關係圖[39]

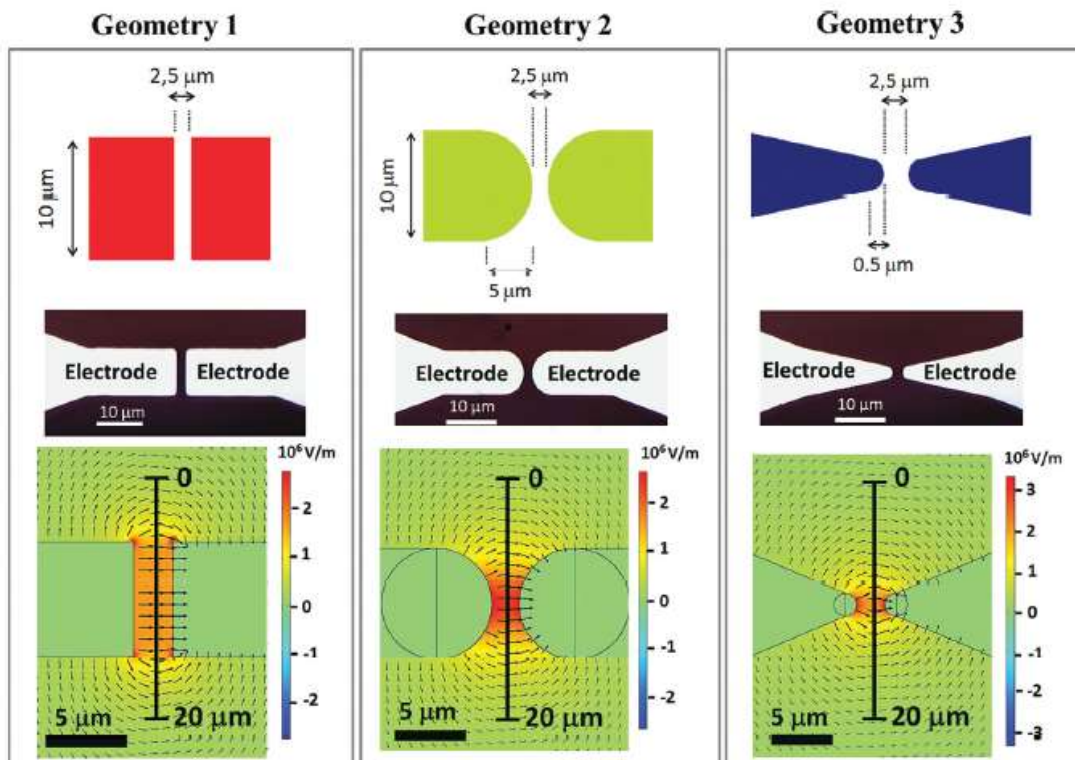


圖 2-3 不同電極圖案與電場關係圖[39]

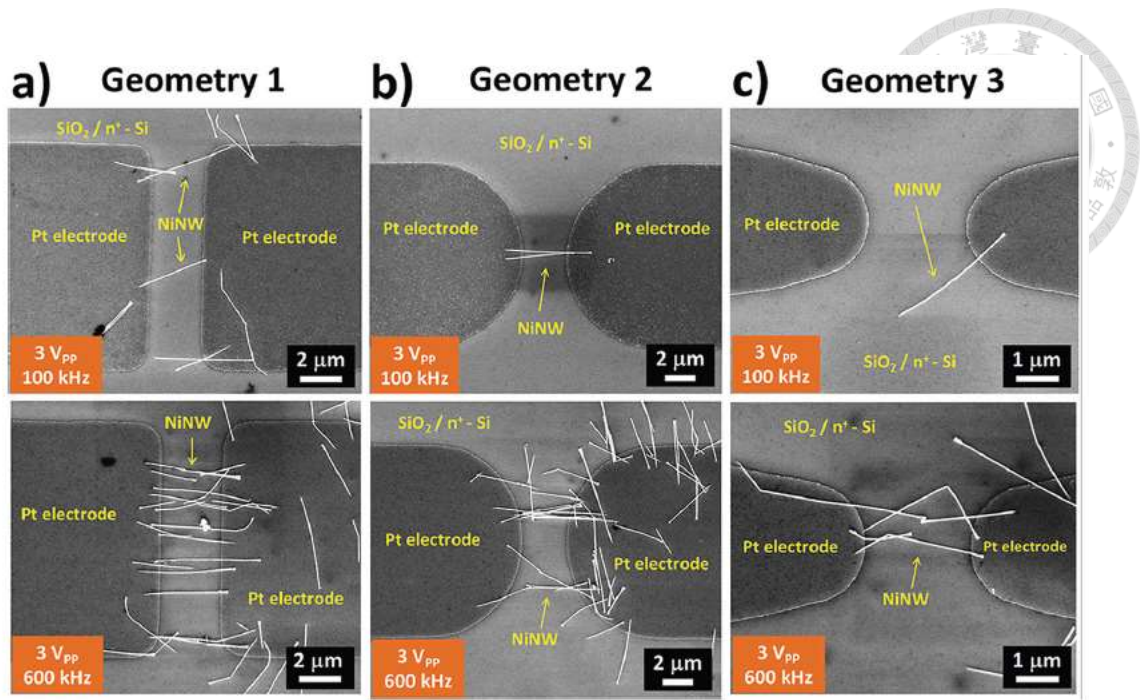


圖 2-4 不同電極圖案在電壓 3V 頻率 100kHz 及 600kHz 的 SEM 圖[39]

根據圖 2-3 的結果，Geometry3 的電場強度較 Geometry1 集中，這將有利於定位連接較少根數的奈米線，如圖 2-4 所示。此外透過與圖 2-2 的對比，我們發現一味地提高介電泳動力 (F_{DEP}) 不一定能定位最多的奈米線，實際上，配合調整頻率和改變電極圖案，才可以達到最佳化的效果。另外除了提高奈米線定位的數量之外，若想有效控制奈米線的數量也可以利用其他方法，如 E. M. Freer 等團隊採用通道配合溶液的高低差的方法，讓奈米線溶液產生流速，以在定位奈米線的同時去除多餘的奈米線，不僅實現了穩定的單根奈米線連接，其成功率甚至達到了 98.5%[40]，其架構圖如圖 2-5 所示。

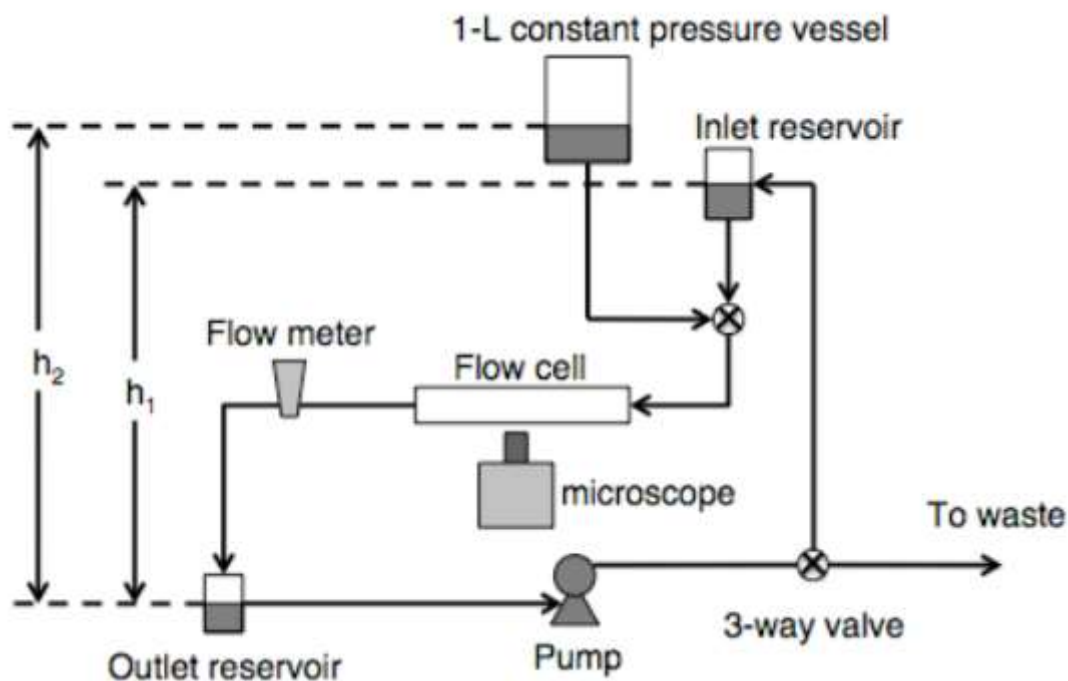
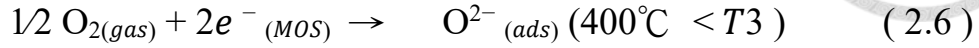
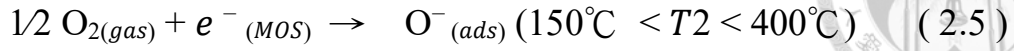
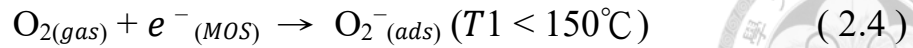


圖 2-5 E. M. Freer 團隊介電泳動架構圖[40]

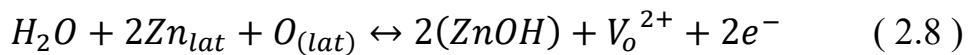
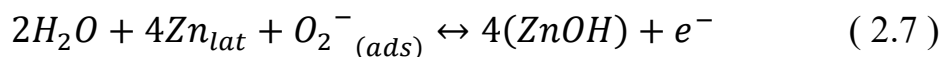
2.2 氧化鋅奈米線濕度感測原理

氧化鋅的氧空缺來自於製程中鋅原子不完美的外延排列方式，這個現象可以透過點缺陷模型中的鋅間隙和氧缺陷來解釋[41]。在 2020 年，Pil 成功地證明了氧缺陷與氣體感測靈敏度之間的關係[42]。氣體分子的偶極矩(dipolemoment)值越高，晶體缺陷對氣體感測的影響就越強，因此，目標氣體為達到更穩定的狀態，氣體感測時目標氣體會容易吸附在豐富的氧缺陷表面，氣體和材料之間就會產生不同程度的電荷轉移。下列化學式(2.4)(2.5)(2.6)，為氧化鋅在一般大氣中不同溫度下會產生氧化並吸附氧氣的反應。



$\text{O}_{2(gas)}$ 為氧分子的氣體狀態， $e^{-}_{(MOS)}$ 為金屬氧化物(MOS)中的電子， $\text{O}_2^{-}_{(ads)}$ 、 $\text{O}^{-}_{(ads)}$ 和 $\text{O}^{2-}_{(ads)}$ 為氧離子不同的吸附態。在 T1 的溫度範圍內，此化學吸附為緩慢的放熱反應，當溫度提升至 T2、T3 的範圍時氧的吸附態將由 O^{-} 、 O^{2-} 主導，並且這兩種氧的吸附態較容易與待測氣體發生反應，因此氧化鋅在傳統的研究中會需要在較高溫的環境下進行感測，如 1.4 節中所述。

本篇論文中討論的濕度感測皆在室溫環境下進行，因此可藉由式(2.4)說明大氣中的氧分子進行離子吸附(Ionosorption)時主要的吸附態為 $\text{O}_2^{-}_{(ads)}$ [43]，並且根據此化學式可得知當氧氣與鋅奈米線接觸時，電子將被氧氣捕獲進而形成空乏區，使得氧化鋅的電流下降；而當氧離子和氧化鋅的氧原子接觸到環境中的水氣時，它們會進行化學反應，生成羥基(OH)與氧化鋅鍵結[44-46]，此反應可以用反應式(2.7)(2.8)表示。



當水氣的化學吸附發生時，原先因氧氣而被捕獲的電子將釋放回



奈米線，使得空乏區厚度逐漸減少並導致電流上升。下圖 2-6 示意了水氣化學吸附前後的情況。

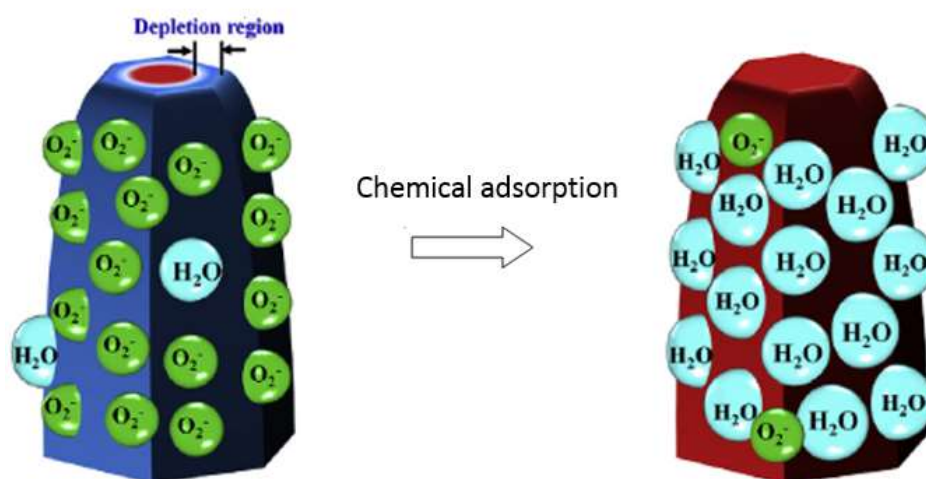
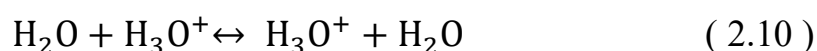


圖 2-6 化學吸附前後示意圖[44]

當相對溼度持續增加時，佈滿羥基的氧化鋅表面會開始產生水分子的物理吸附形成第一層物理吸附層。在這一層中，每個水分子會分別與兩個羥基形成氫鍵，並且在這兩個氫鍵的束縛下，水分子吸附的角度較固定。與此同時，在電極上施加的電場會導致部分物理吸附的水分子進行自解離產生帶正電的氫離子和羥基[47]，而解離後的氫離子會與空氣中其他水分子結合形成更穩定的 H_3O^+ ，反應如式(2.9)。



由於雙氫鍵的束縛，單層水分子的氫離子只能在第一層物理吸附的水分子之間以固定角度跳躍(H^+ hopping)[48, 49]，反應如(2.10)。



因此，在相對濕度能達到形成多層水分子的物理吸附層之前，元件在相對濕度提高所產生的電流提升是由格羅特斯機制（Grotthuss mechanism）引起的。當相對濕度持續提高至元件表面能形成第二層物理吸附層時，特殊的是第二物理吸附層的水分子將只以一個氫鍵與第一層物理吸附層的水分子鍵結，所以第二物理吸附層的水分子可以以不同角度吸附[50]，如圖 2-7 所示，進而使得使氫離子更容易跳躍，提高電流和傳輸速度。

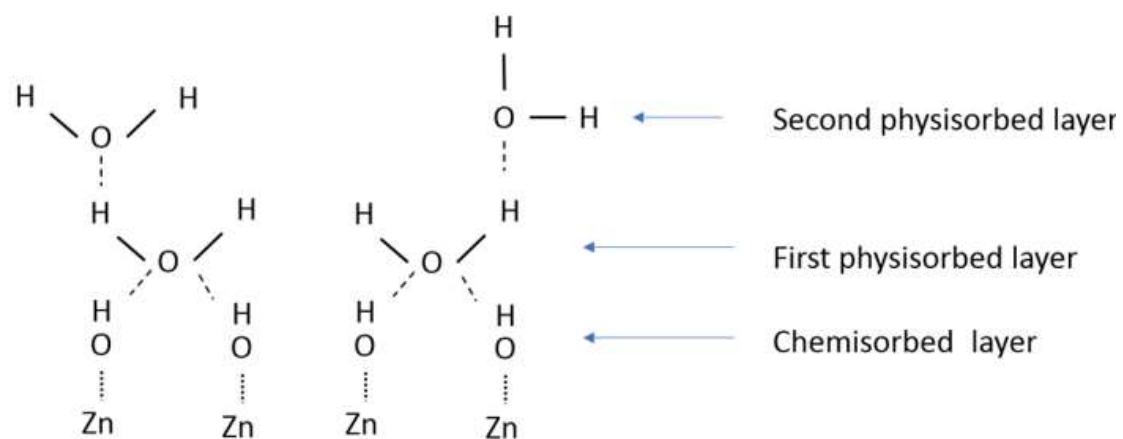


圖 2-7 複數層水分子吸附在氧化鋅表面時的示意圖[50]

2.3 金粒子點綴對提高感測效果的基本原理

在氧化鋅上點綴金奈米粒子以提高感測效果是一種常見的的做法，根據 Majhi 的研究，金奈米粒子具有催化氧氣分子解離的效果[51]，再結合式(2.4)~(2.6)可以得知在氧化鋅表面會有更多氧的吸附態產生，進而導致氧化鋅的空乏區增大，並使得基線電流下降已得到更

好的感測效果；除此之外，在通入目標氣體後金粒子也會對目標氣體進行催化效應，使得感測電流上升進一步提升感測效果。

其次是金粒子的功函數(5.1eV)大於氧化鋅的功函數(4.65eV)，因此在金與氧化鋅的接面會產生蕭特基接觸，使得氧化鋅表面空乏區進一步擴大，如圖 2-8(a)所示。

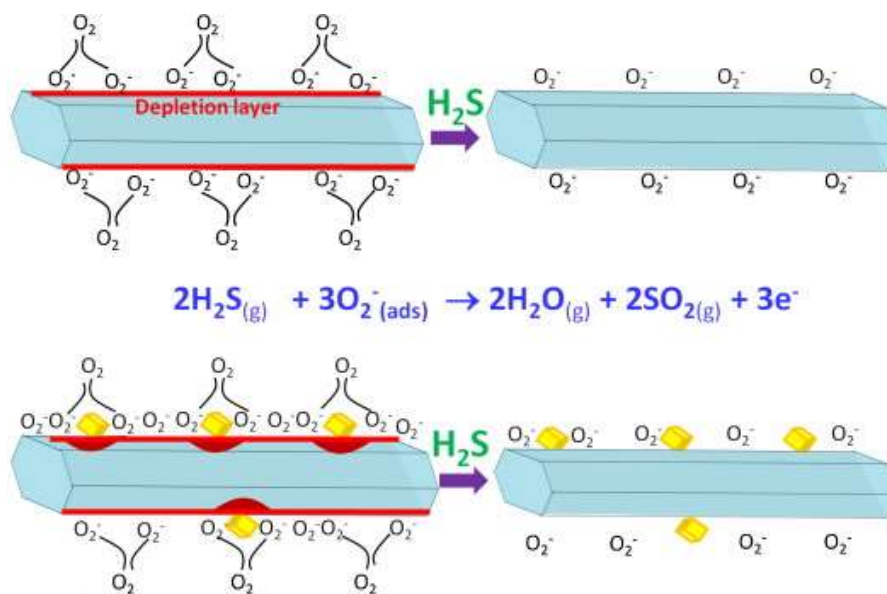


圖 2-8 (a) ZnO 奈米線空乏區之示意圖以及其對 H₂S 反應之示意圖

(b) Au/ZnO 奈米線空乏區之示意圖以及其對 H₂S 反應之示意圖[52]

另外在 Shuguo Yu 的研究中能隙計算與 XPS 光譜的分析也可以側向證明上述能帶關係[53]，如圖 2-9 (a) 所示。

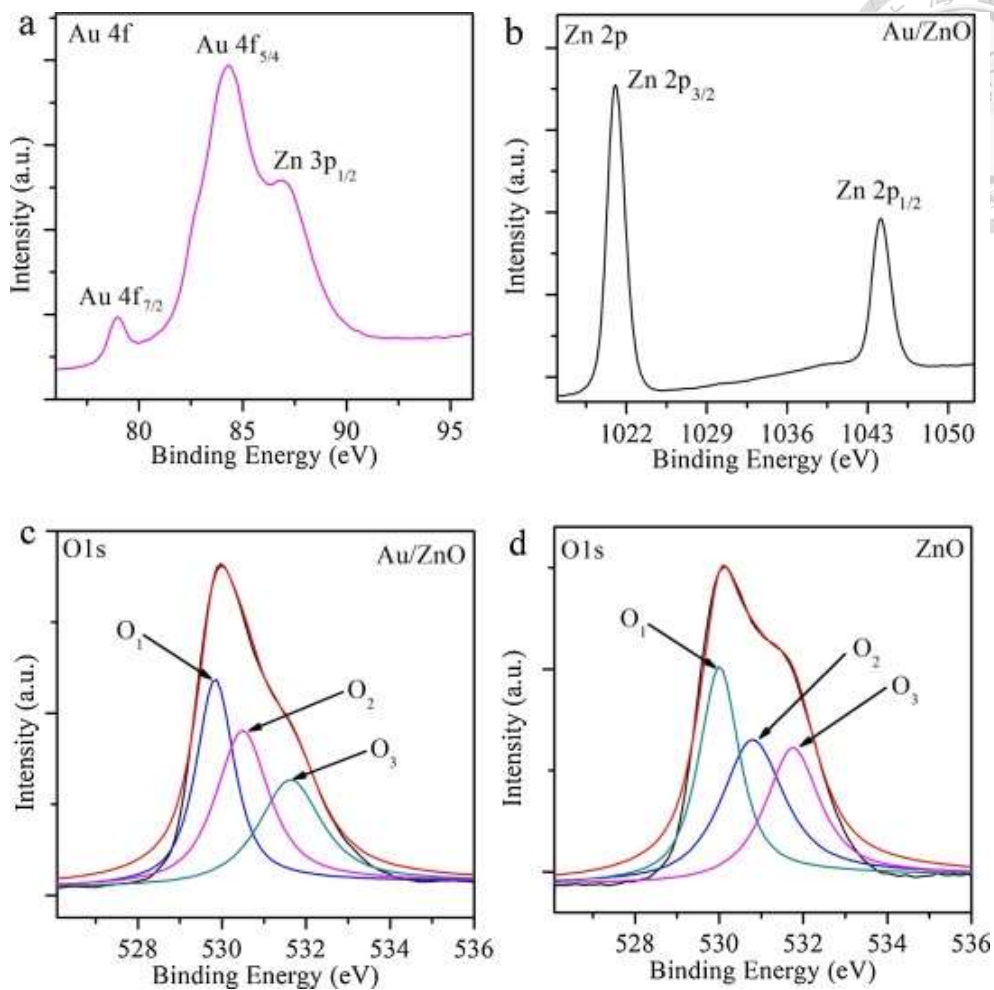


圖 2-9 Au/ZnO 的 XPS 光譜：(a) Au 4f，(b) Zn 2p 和 (c) O 1 s，純 ZnO 的 XPS 光譜：(d) O 1 s[53]

從 XPS 的光譜可以發現 Au 4f 的極值出現在 79.0 eV 和 84.3 eV，相對於純金屬 Au 的極值 84.0 eV 和 87.6 eV 較低，代表電子從氧化鋅的導帶轉移到金粒子的導帶，符合上述金奈米粒子與氧化鋅產生蕭特基界面。另外圖 2-9 (c)和(d)中 O₁、O₂ 和 O₃ 分別代表晶格中的氧原子、氧空缺和羥基，三者佔比從在純氧化鋅中的 38%、31%和

31%改變為 37%、35%和 28%，氧空缺比例的提升也可以加速水分子的解離，對氧化鋅的水氣感測效果也會有所幫助。



第三章 實驗製程及介紹

3.1 氧化鋅奈米線

本研究中所使用的氧化鋅奈米線是於"PlasmaChem GmbH"所購買的奈米線粉末，其規格為直徑介於 50~80nm，長度約為 5~6 μm 。

3.2 元件製程步驟

3.2.1 絕緣層沉積(Deposition)

在本篇論文中我們選用矽(100)作為元件基板。首先我們依序使用丙酮 (Acetone)、異丙醇 (Isopropanol) 和去離子水 (DI Water) 分別進行震洗，震洗時間各皆為 3 分鐘，以清除基板表面的粒子汙染和有機物質等不純物，並利用氮氣槍將基板吹乾以確保基板表面的乾燥。接著我們採用電漿加強式化學氣相沉積 (PECVD) 技術，將 300 奈米厚的二氧化矽 (SiO_2) 沉積在基板上。這個步驟以圖 3-1 中展示。

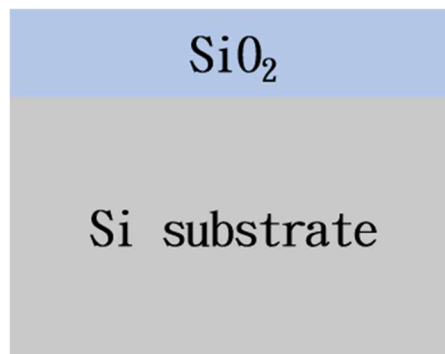


圖 3-1 沉積絕緣層製程示意圖

3.2.2 黃光微影定義電極位置(Lithography)



沉積完二氧化矽後，我們透過塗佈機(spin coater)先旋塗正光阻 LOR5B，對樣品進行第一次軟烤，之後再旋塗正光阻 AZ5214E 並對樣品進行第二次軟烤，接著進行曝光再用顯影液 TMAH 進行顯影。在此處我們使用雙層光阻的作法是為了在顯影時，光阻能夠形成一個 under cut 的結構，使我們在進行金屬掀離時能夠讓電極邊緣更平滑，使我們在進行 DEP 的步驟擁有更好的電場穩定性，如圖 3-2 所示。

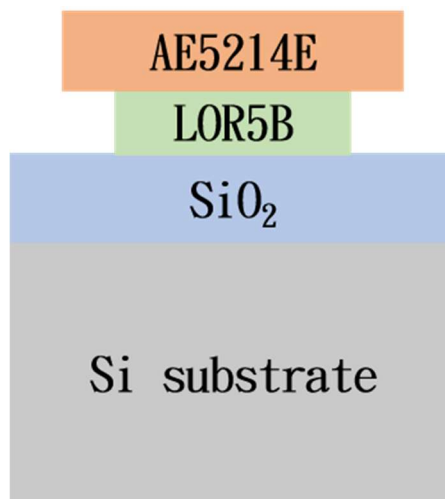


圖 3-2 黃光微影製程示意圖

3.2.3 製作電極與掀離(E-gun evaporation & Lift off)

在本研究中，我們使用電子束蒸鍍機(E-gun evaporation)進行物理氣相沉積(physical vapor deposition PVD)。電子束蒸鍍是一種沉積薄膜的技術，其原理是利用外加電場使燈絲釋放出電子，並使用電場和磁場

來控制電子束的位置，進而將電子束集中轟擊在靶材上並對靶材進行加熱，當靶材溫度升高後蒸鍍機腔體內會充滿靶材蒸氣，而蒸氣將附著於矽晶圓表面形成薄膜。薄膜的鍍率和厚度將透過石英振盪片計算，並實時監測蒸鍍時的薄膜條件以達到我們所需的要求。本論文利用電子束蒸鍍機鍍上 50nm 的鈦金屬(Ti)，再利用加熱至 80°C 的 NMP 進行金屬剝離以完成金屬電極製作，如圖 3-3 所示。

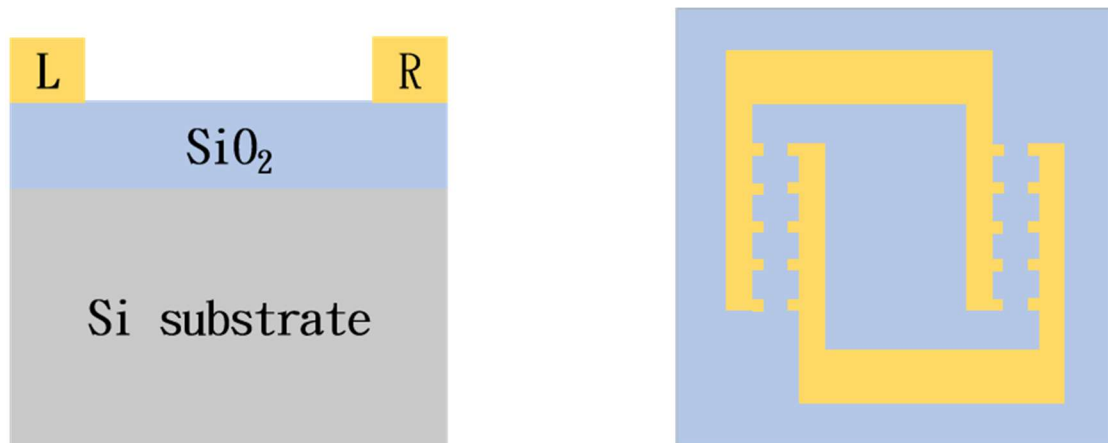


圖 3-3 金屬電極示意圖(左圖為側視圖，右圖為俯視圖)

3.2.4 介電泳(DEP)

在利用介電泳動法定位奈米線時，我們使用訊號產生器(Function generator)產生振幅(V_{pp})為 7V、頻率為 2MHz 的正弦波訊號，並透過針點系統(Probe system)將此訊號導入電極中。此設定參考於黃胤嘉學長的研究[54]，不同電極圖案與其定位效果如圖 3-4 所示，另外定位效率以及單根奈米線定位率以圖 3-5 和圖 3-6 所示。

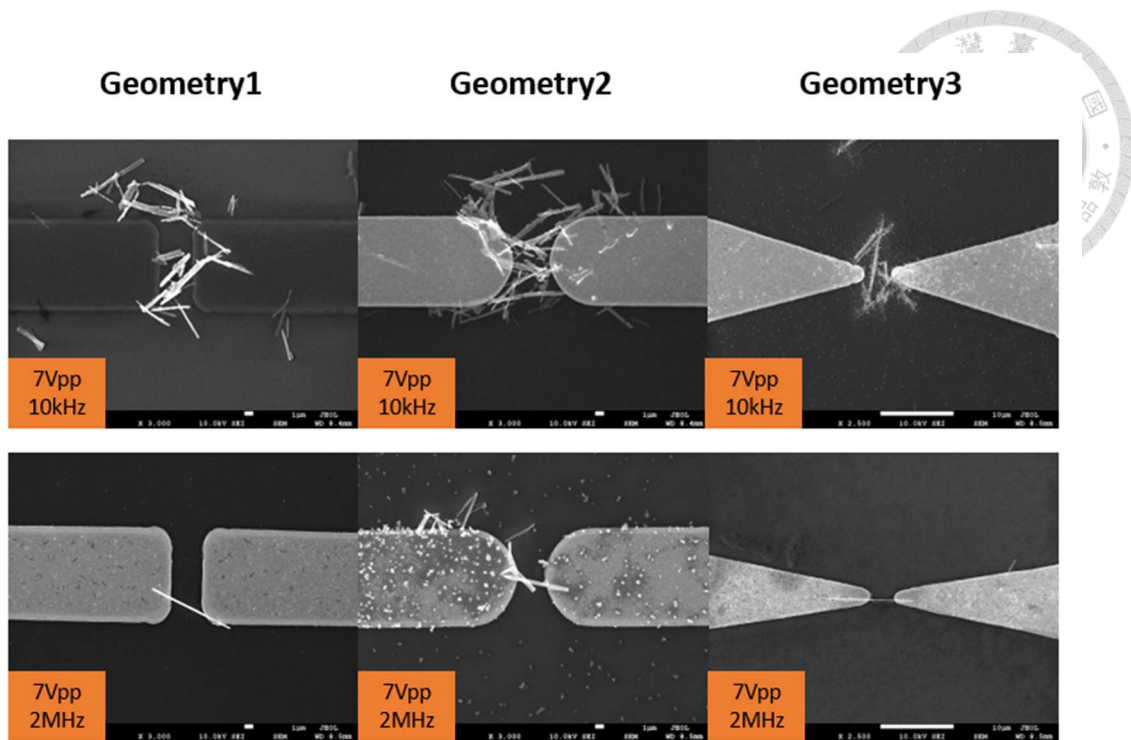


圖 3-4 不同電極圖案在電壓 $7V_{pp}$ 頻率 10kHz 及 2MHz 的 SEM 圖[54]

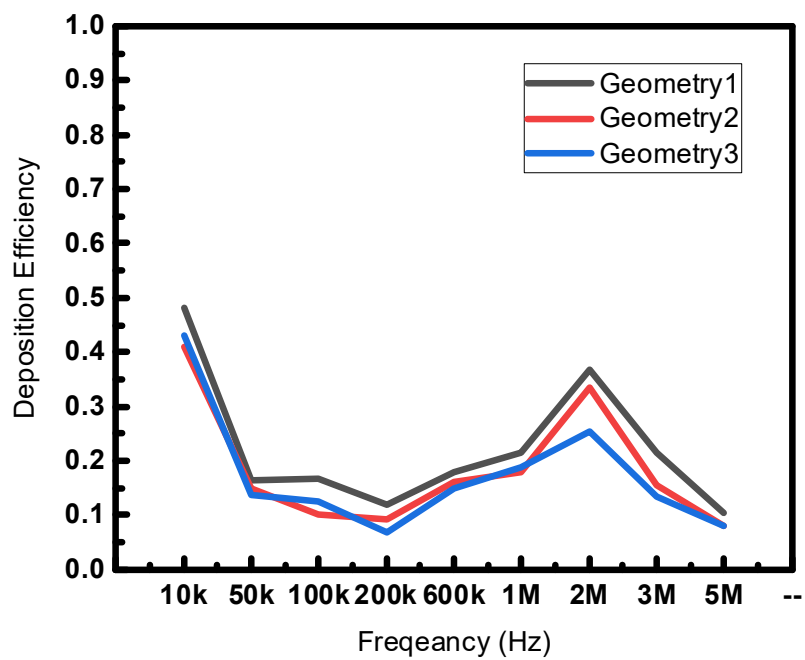


圖 3-5 不同電極圖案在電壓 $7V_{pp}$ 頻率 10kHz~5MHz 之定位成功率統

計圖[54]

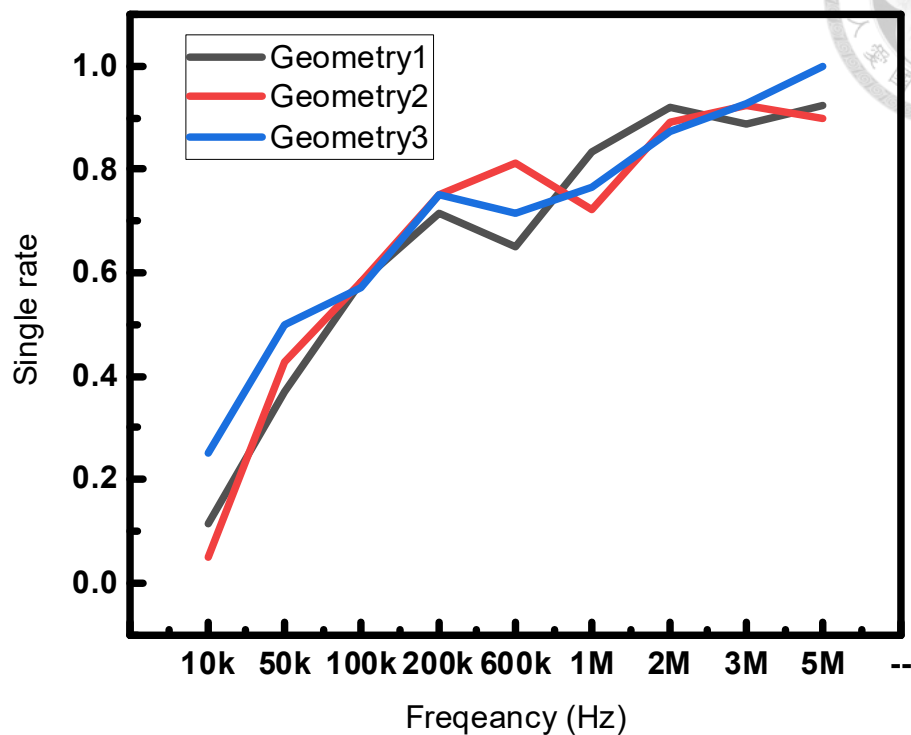


圖 3-6 不同電極圖案在電壓 $7V_{pp}$ 頻率 10kHz~5MHz 之定位成功中的
單根奈米線機率統計圖[54]

根據圖 3-4 所示，在 2MHz 的頻率下訊號特性偏向交流訊號，相較於頻率較低的訊號，高頻下奈米線的定位較容易分散並形成單根結構。如圖 3-5 所示可知氧化鋅在 10kHz 的定位率最高，但是依據圖 3-6 所示，在 10kHz 頻率下單根奈米線的定位率卻最低，這是由於 10kHz 對氧化鋅來說相對低頻[55]，電場變換的不夠快使得溶液平均流速在電極間較低，使得吸引奈米線的效果遠大於分離奈米線的效果，並且當頻率大於 50kHz 之後定位率大幅降低，因此可推測訊號特性對氧化鋅在

50kHz 之後由相對低頻開始轉為相對高頻，再搭配圖 3-5 中 2MHz 在相對高頻區具有相對高的定位率，並且根據圖 3-6 所示 2MHz 時方形電極具有較高的單根定位率，因此最終選擇 2MHz 和方形電極作為操作條件，圖 3-7 為實際測試之定位效果，其結果透過光學顯微鏡進行拍攝。



圖 3-7 在電壓 $7V_{pp}$ 下不同頻率之定位效果

參數測試之效果與黃胤嘉學長的實驗相符，隨著頻率提升奈米線有效的定位數量隨之下降。在 10KHz 定位時有多根奈米線靠近電擊邊緣並糾纏在一起，頻率提高至 50KHz 奈米線糾纏的情況減少，並且在電擊邊緣處的奈米線開始減少，最後在 2MHz 時成功出現單根奈米線被定位的效果，並且在電擊邊緣奈米線附著的情況也更少。

我們所使用的溶液為氧化鋅奈米線粉末與乙醇(Ethanol)的混合液 (6mg/100ml)，並使用超音波清洗機將奈米線在乙醇中均勻分散。乙醇具備較低的電導率、良好的穩定性，因此在氧化鋅奈米線介電泳動法定位的文獻中，乙醇是最常見的溶液介質之一，其他特性相近的有機溶液

如 IPA 也常被用來當作奈米線溶液的介質。定位時，我們使用微量滴管(micropipette)取 5 μ L 的混合液滴在樣品表面，等待約莫 2~3 分鐘混合液揮發後關閉訊號，並以烤盤(Hot Plate)稍微加熱以去除殘留在樣品上的乙醇，奈米線將被固定在樣品表面以完成定位。示意圖如圖 3-8 所示。

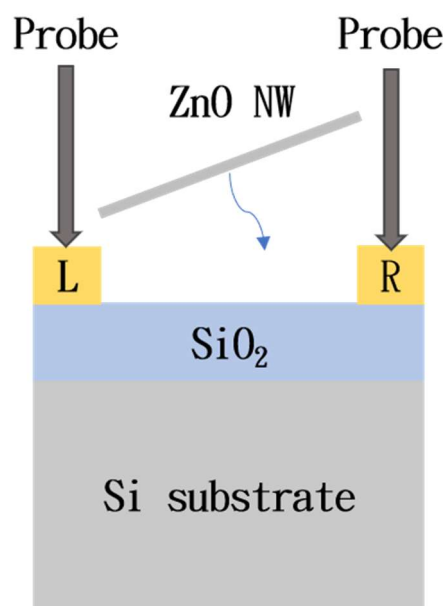


圖 3-8 介電泳示意圖

3.2.5 金奈米粒子修飾(Au Nanoparticle Decoration)

此步驟為利用電子束蒸鍍機鍍上極薄的金屬厚度，將已定位氧化鋅奈米線的樣品以鍍率 0.4 $\text{\AA}/\text{S}$ 蒸鍍 1nm 的厚度，得到金奈米粒子。如圖 3-9 所示。

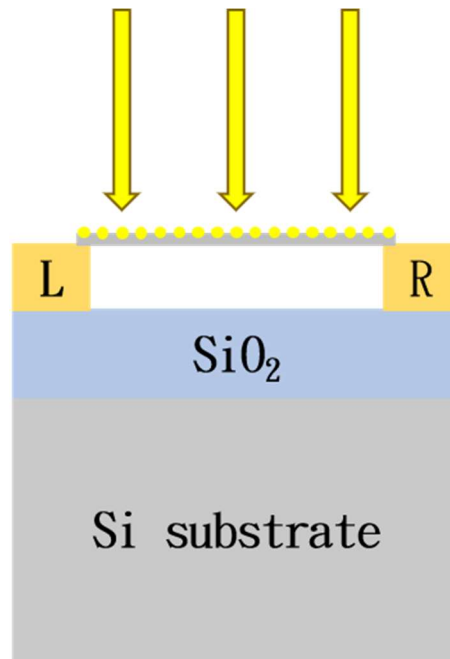


圖 3-9 鍍金示意圖

3.2.6 熱退火(Annealing)

利用爐管將樣品在 400°C 溫度下進行數個小時的退火，在改善奈米線與電極及金屬奈米粒子之間接觸同時，也改善氧化鋅奈米線本身的材料穩定性和性能，如圖 3-10 所示。

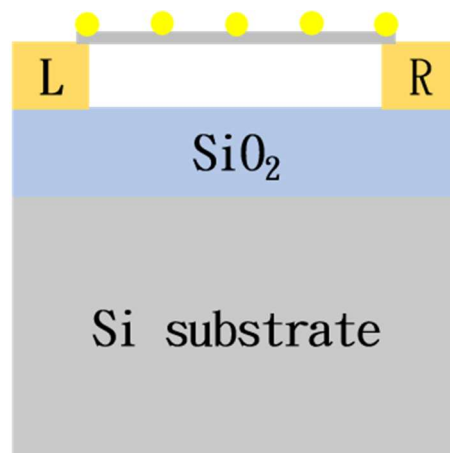


圖 3-10 鍍金後退火示意圖

金奈米粒子會隨著加熱時間的長短，匯聚成不同大小，其聚集速度會與材料表面特性有關，因此我們製作了 5 個不同加熱時間的樣品以探討金粒子大小對於濕度感測的影響，加熱時間分別為 2、5、8、11 和 14 小時，如圖 3-11 所示。

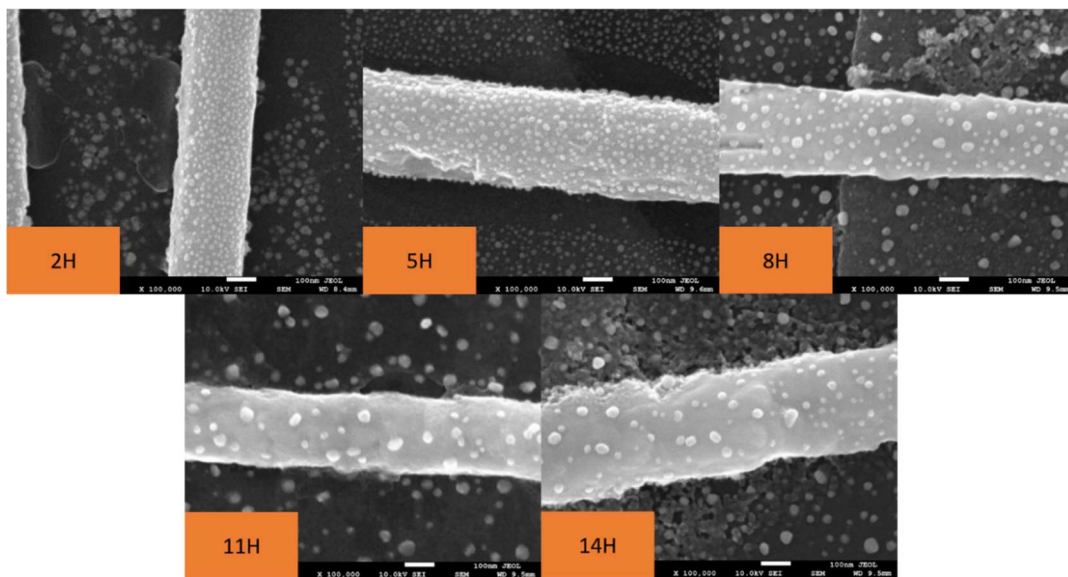


圖 3-11 鍍有金奈米粒子之氧化鋅奈米線 SEM 圖

由 SEM 圖中可得知，加熱時間越長會使得金奈米粒子聚集成更大顆的粒子，為此我們也分析了樣品上的粒徑大小，如圖 3-12 所示，另外如表 3-1 我們計算出各退火時間所產生之金粒子大小的平均值。

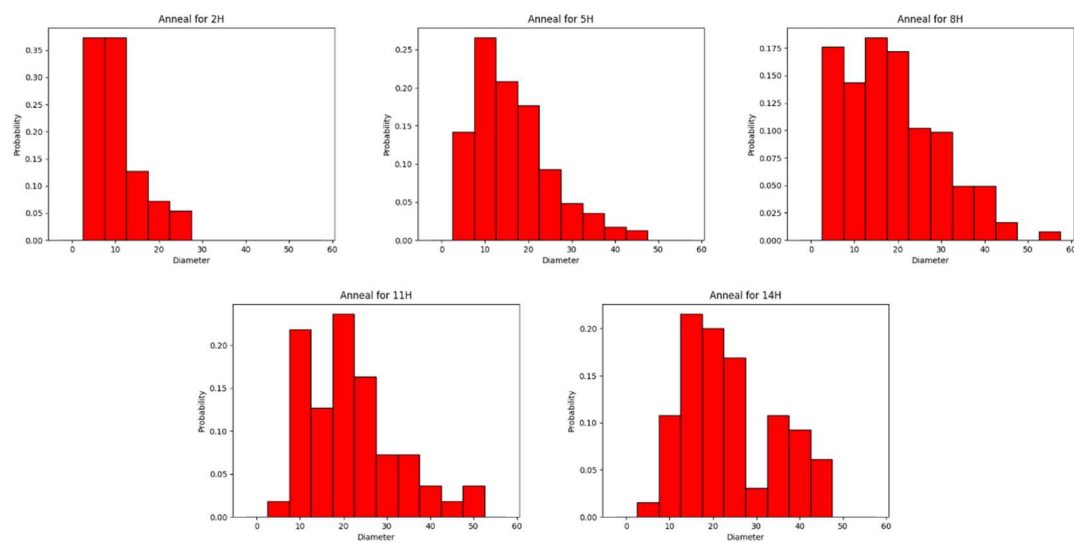


圖 3-12 不同退火時間之金奈米粒子大小統計

	2 小時	5 小時	8 小時	11 小時	14 小時
直徑(nm)	12.99	19.04	21.34	24.74	26.33

表 3-1 不同退火時間的金奈米粒子之平均值

由上述直方圖與統計數據可得知，金粒子將會隨加熱時間增加持續增大，但增大速度將不會線性增長，此現象在 Jiansong Miao 的研究中也有展現[56]，如圖 3-13 所示，除此之外，圖 3-13 也能說明金粒子聚集的速度會與材料特性有關。

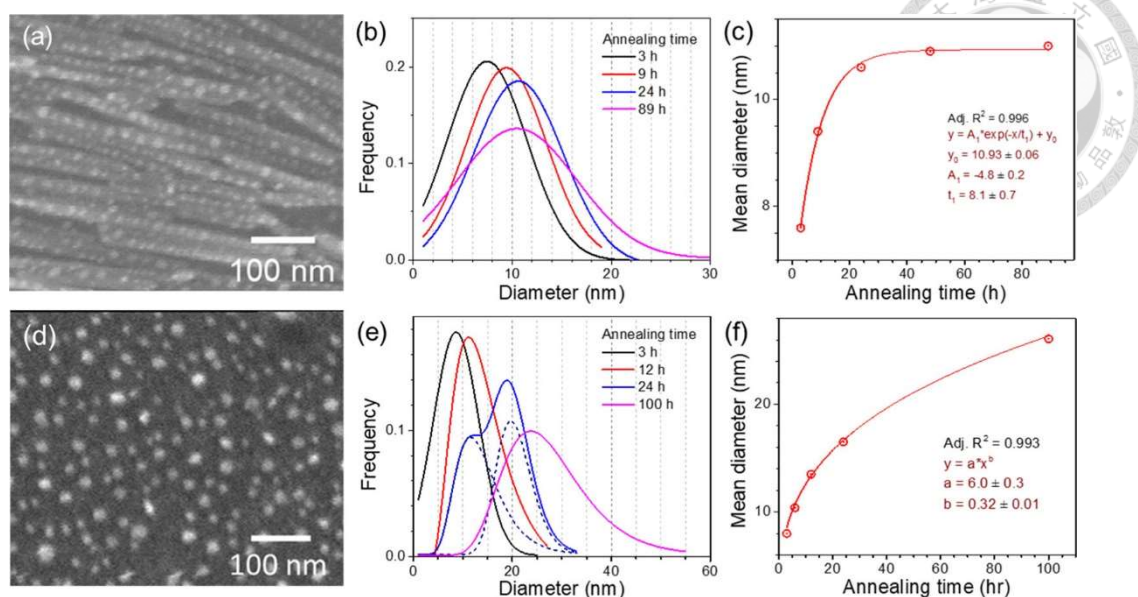


圖 3-13 (a) 在 400°C 退火 24 小時後 Au 摻雜在 ZnO_LB 薄膜上的 SEM 平面圖，其中 LB 指利用 Langmuir-Blodgett(LB) assembly technique 生長之 ZnO。(b) 和隨著退火時間變化的平均直徑 (c) 在 ZnO_LB 薄膜上 Au 顆粒尺寸分佈的演變。(d) 在 400°C 退火 24 小時後 Au 摻雜在 ZnO_S 薄膜上的 SEM 平面圖其中 S 指利用 Sputter 生長之 ZnO 薄膜。(e) 和隨著退火時間變化的平均直徑 (f) 在 ZnO_S 薄膜上 Au 顆粒尺寸分佈的演變。[56]

第四章 實驗結果與討論

4.1 濕度量測與架構

我們在濕度量測中使用 Keithley2636B 電源與電表測量儀器 (Source-Measure Unit, SMU) 來進行電性量測，並利用 Keithley 官方的 Kickstart 軟體進行數據搜集。如 2.2 所述我們通過改變元件周圍的相對濕度，並觀察元件的電性變化。

量測實驗設置如圖 4-1 所示。本論文中我們使用壓克力製作環境腔體，其長、寬、高均為 30 公分，總體積為 27000 立方公分。在高低相對濕度兩腔體中我們均使用 EL-WiFi-21CFR-TH 溫濕度計 (英國 Lascar 公司製造)，以實時監測腔體內的相對濕度。此工業濕度計適用的相對濕度範圍從 0% 到 100%並具有 2%的精確度，數據方面為每 10 秒進行一次採集，另外我們使用工業純度高達 99.999% 的氮氣以控制腔體內的相對濕度。在兩個腔體之間我們設計了一條滑軌，以便我們可以利用與樣品元件連接的 BNC 接頭和線材移動樣品，實現樣品在兩腔體之間進行切換，以達到相對濕度變換的效果，再以此進行電性量測。



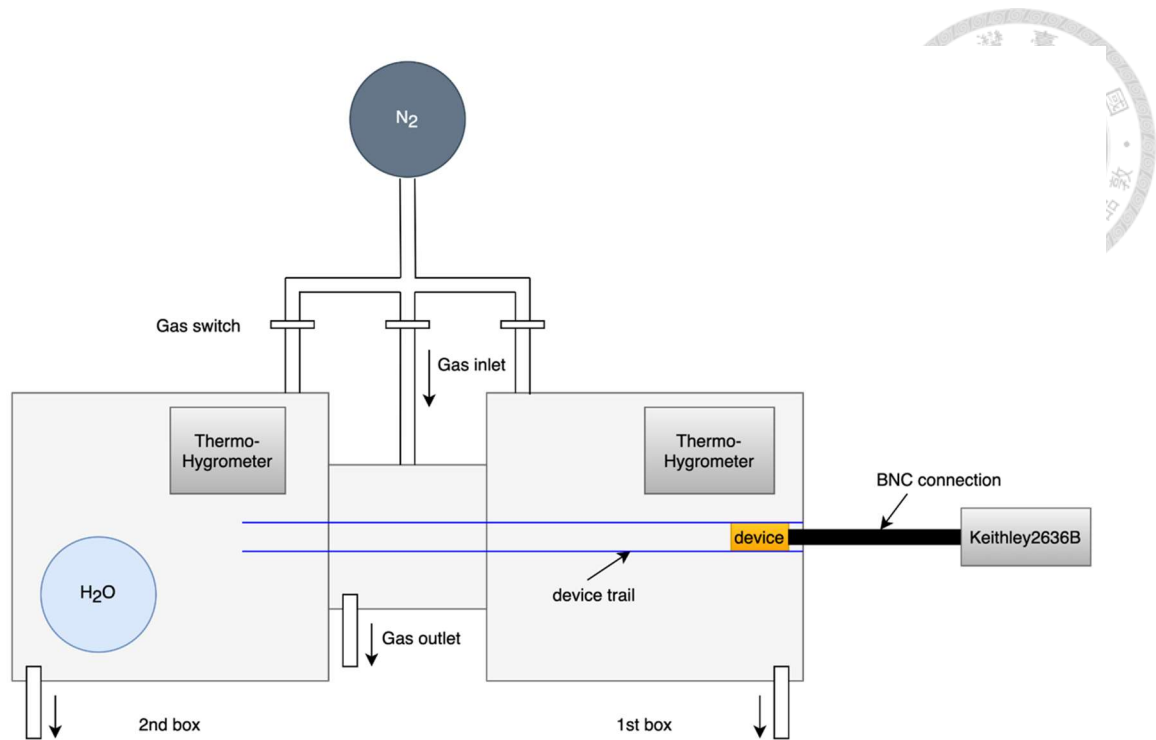


圖 4-1 雙腔體濕度量測架構示意圖[54]

4.2 相對濕度感測器參數介紹

在本篇論文中，我們將以下列這些參數來評估一個元件對於相對濕度變化的感測能力：濕度響應(Response)、相對濕度由低到高/由高到低的響應時間(Transition time of RH low-high/high-low)。

我們將利用元件在不同相對濕度下的電流值之比值作為濕度響應，本論文中所使用的氧化鋅奈米線濕度感測器在相對濕度提升時，電流也會隨之提升，因此在不同濕度時比值大小也會有所不同，並以此求得濕度響應。以下為濕度響應之公式，

$$Response = \frac{I_{RH} - I_{RH,low}}{I_{RH,low}} \quad (1)$$

其中 I_{RH} 為元件在目標相對濕度時的電流， $I_{RH,low}$ 為元件在低相對濕度

腔時的電流，本篇論文將設定為 15%作為低相對濕度。

相對濕度由低到高的響應時間為樣品從低濕度腔體切換到高濕度腔體時，電流變化的 10%與 90%之間之時間差再除以 2.2；相反地，相對濕度由高到低的響應時間為樣品從高濕度腔體切換到低濕度腔體時，電流變化的 10%與 90%之間之時間差再除以 2.2，以下為響應時間之公式。

$$Transition\ Time_{RH\ low-high}\ constant = \frac{T_{90\%}-T_{10\%}}{2.2} \quad (2)$$

$$Transition\ Time_{RH\ high-low}\ constant = \frac{T_{10\%}-T_{90\%}}{2.2} \quad (3)$$

其中 $T_{90\%}$ 為電流變化值達到 90%之時間點， $T_{10\%}$ 為電流變化值達到 10%時間點，有別於常見的響應時間算法並非單純判斷電流在兩個穩態之間的變化時間作為響應時間，而是使用擬合曲線之時間常數作為響應時間，詳細的原因會在下一小節說明。

4.3 濕度變化電性量測分析

首先我們先在單一腔體對有鍍金和無鍍金的兩種氧化鋅奈米線元件做變濕度的 I-V 曲線量測，在腔體中的相對溼度分別為 50%、60%、70%、80%、90%，量測結果如圖 4-2 和圖 4-3 所示，可以觀察出不論有沒有鍍金，當濕度越高電流也會隨之上升，符合我們前面在 2.2 小節的所述。

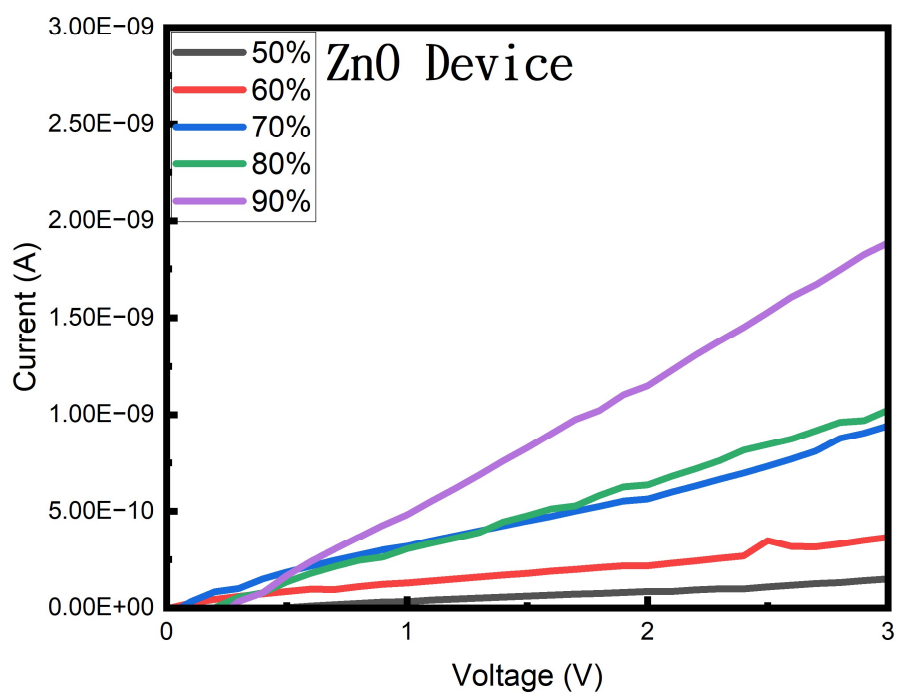


圖 4-2 ZnO 奈米線元件在不同濕度下的 I-V 圖

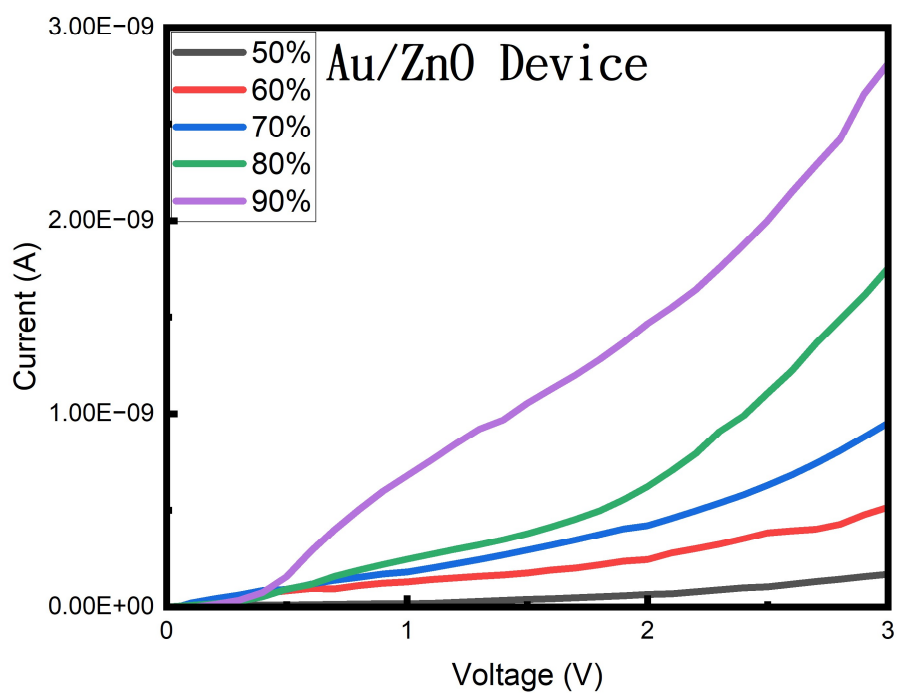


圖 4-3 Au/ZnO 奈米線元件在不同濕度下的 I-V 圖

接著我們對不同退火時間的 Au/ZnO、ZnO 奈米線元件分別做雙腔體的變濕度量測，本論文中量測時將固定電壓於 3V，低濕度腔體持續控制在相對濕度 15%，高濕度腔體則是依序採用 65%、75%、85%、90% 的相對濕度來做量測。並計算個別的反應時間及響應大小。如圖 4-4 到圖 4-8，分別為退火 2、5、8、11 和 14 小時的電流-時間圖，分別對應的響應度與響應時間如表 4-1 到表 4-5 所示。

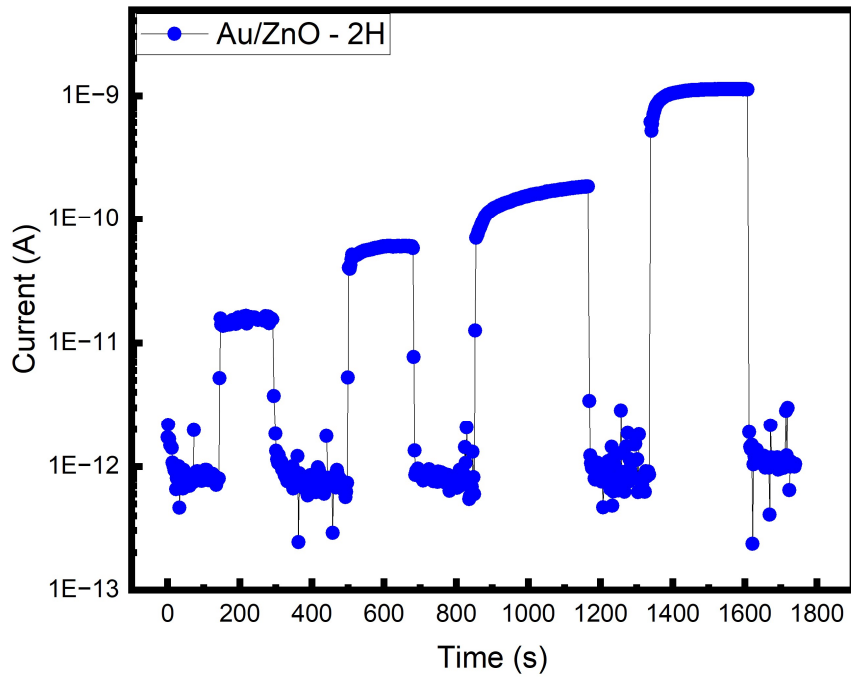


圖 4-4 Au/ZnO 退火 2 小時之奈米線元件在不同濕度下之 I-t 圖

RH_high	65%	75%	85%	90%
<i>Au/ZnO - 2H</i> $T_{RH\ low-high}(s)$	2.56	4.38	6.28	8.02
<i>Au/ZnO - 2H</i> $T_{RH\ high-low}(s)$	1.77	0.84	0.52	0.64
<i>Au/ZnO - Response</i>	20.2	70.6	211.8	1352.9
<i>ZnO - 2H</i> $T_{RH\ low-high}(s)$	4.75	5.60	2.68	2.97
<i>ZnO - 2H</i> $T_{RH\ high-low}(s)$	0.80	0.84	1.43	1.55
<i>ZnO - Response</i>	17.2	53.3	122.1	161.1

表 4-1 Au/ZnO 和 ZnO 退火 2 小時之奈米線元件對不同濕度的反應時間及響應

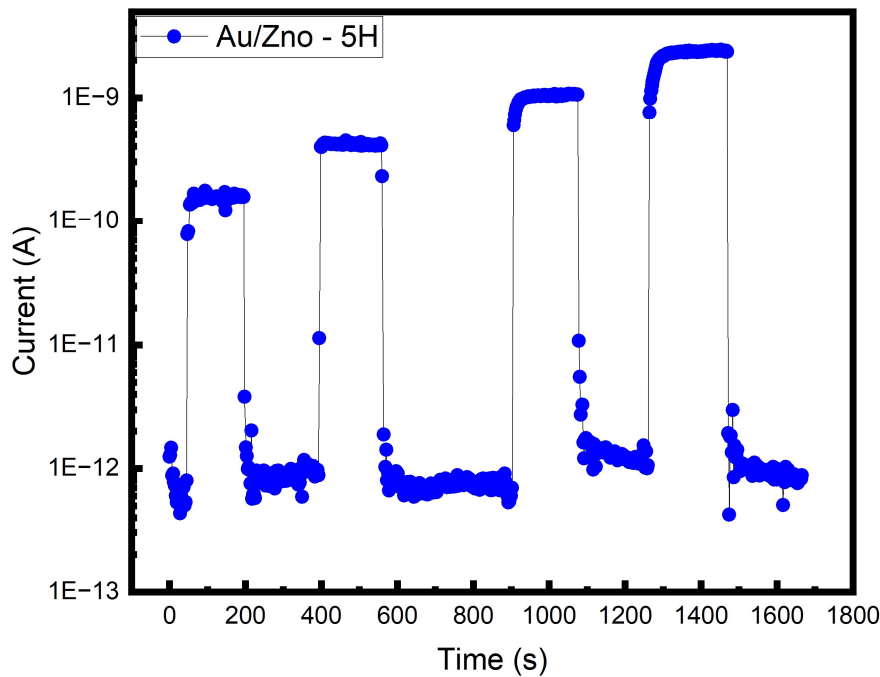


圖 4-5 Au/ZnO 退火 5 小時之奈米線元件在不同濕度下之 I-t 圖

RH_high	65%	75%	85%	90%
<i>Au/ZnO - 5H</i> $T_{RH\ low-high}(s)$	4.70	2.86	3.40	8.02
<i>Au/ZnO - 5H</i> $T_{RH\ high-low}(s)$	0.45	0.62	0.41	0.35
<i>Au/ZnO - 5H</i> Response	198.6	531.3	1312.5	2958.8
<i>ZnO - 5H</i> $T_{RH\ low-high}(s)$	3.13	3.70	10.80	3.87
<i>ZnO - 5H</i> $T_{RH\ high-low}(s)$	0.77	0.82	0.49	1.74
<i>ZnO - 5H</i> Response	162.55	461.95	601.1	668.2

表 4-2 Au/ZnO 和 ZnO 退火 5 小時之奈米線元件對不同濕度的反應時間及響應

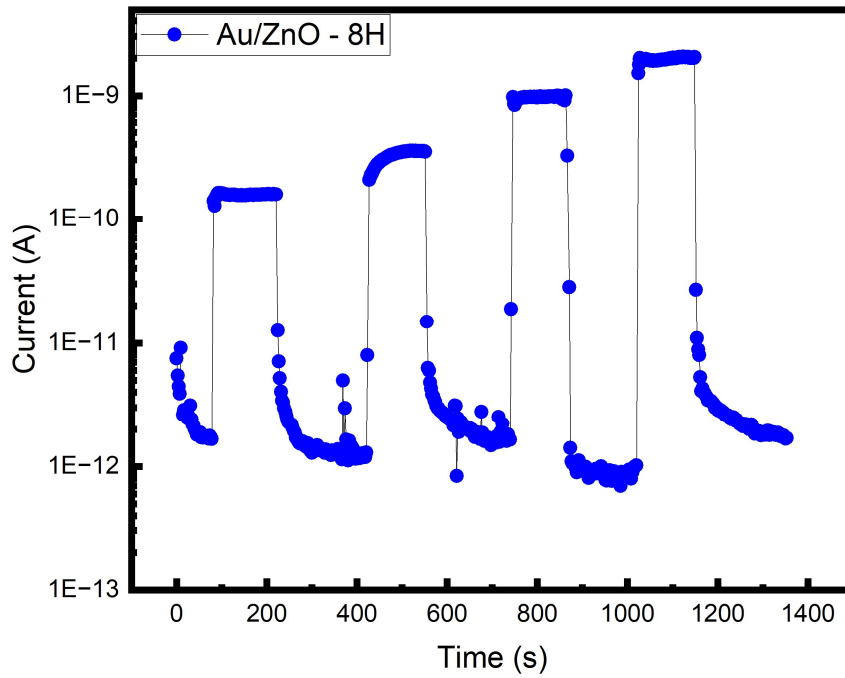


圖 4-6 Au/ZnO 退火 8 小時之奈米線元件在不同濕度下之 I-t 圖

RH_high	65%	75%	85%	90%
<i>Au/ZnO – 8H</i> $T_{RH\ low-high}(s)$	2.30	4.79	3.26	2.53
<i>Au/ZnO – 8H</i> $T_{RH\ high-low}(s)$	1.18	0.91	2.37	0.53
<i>Au/ZnO – 8H</i> Response	90.4	220.1	634.4	1283.3
<i>ZnO – 8H</i> $T_{RH\ low-high}(s)$	3.66	2.21	5.35	5.95
<i>ZnO – 8H</i> $T_{RH\ high-low}(s)$	1.61	0.84	0.41	0.49
<i>ZnO – 8H</i> Response	89.1	138.0	372.1	481.7

表 4-3 Au/ZnO 和 ZnO 退火 8 小時之奈米線元件對不同濕度的反應時間及響應

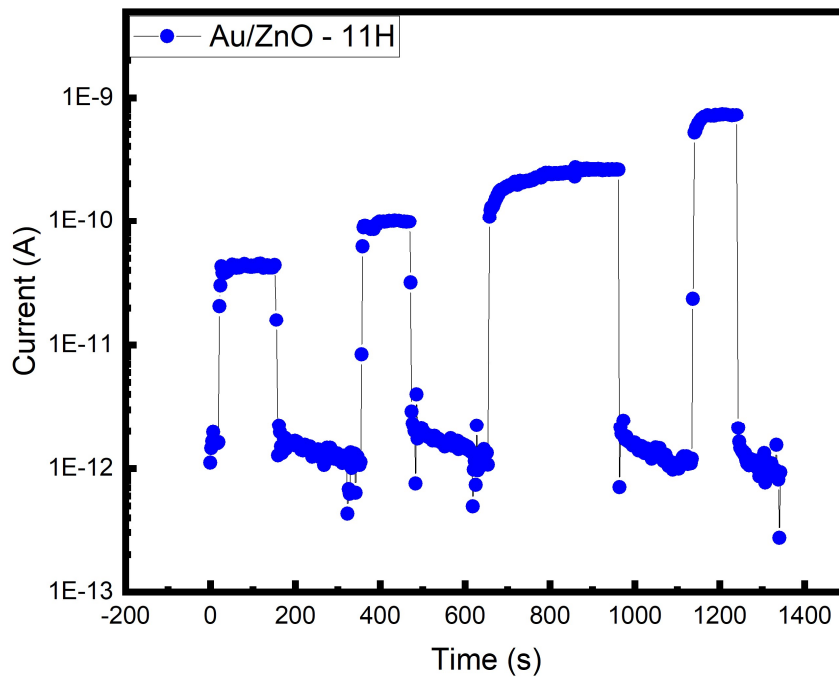


圖 4-7 Au/ZnO 退火 11 小時之奈米線元件在不同濕度下之 I-t 圖

RH_high	65%	75%	85%	90%
$Au/ZnO - 11H \ T_{RH \ low-high}(s)$	2.67	2.27	3.66	5.10
$Au/ZnO - 11H \ T_{RH \ high-low}(s)$	1.17	0.62	0.81	0.54
$Au/ZnO - 11H \ Response$	33.5	77.2	200.7	554.7
$ZnO - 11H \ T_{RH \ low-high}(s)$	5.28	5.04	3.95	4.76
$ZnO - 11H \ T_{RH \ high-low}(s)$	0.65	0.68	1.28	0.87
$ZnO - 11H \ Response$	28.4	53.0	61.1	94.6

表 4-4 Au/ZnO 和 ZnO 退火 11 小時之奈米線元件對不同濕度的反應

時間及響應

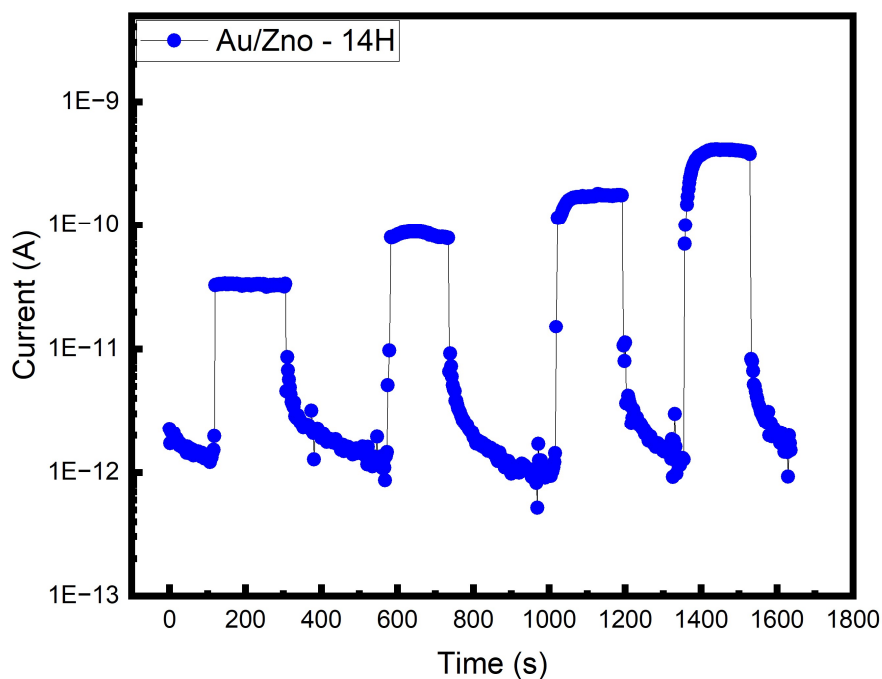


圖 4-8 Au/ZnO 退火 14 小時之奈米線元件在不同濕度下之 I-t 圖

RH_high	65%	75%	85%	90%
$Au/ZnO - 14H \ T_{RH \ low-high}(s)$	2.15	3.44	3.94	19.24
$Au/ZnO - 14H \ T_{RH \ high-low}(s)$	2.58	1.58	1.11	0.51
$Au/ZnO - 14H \ Response$	20.9	55.1	112.1	251.6
$ZnO - 14H \ T_{RH \ low-high}(s)$	6.74	2.92	10.28	7.67
$ZnO - 14H \ T_{RH \ high-low}(s)$	1.44	1.09	0.44	0.66
$ZnO - 14H \ Response$	7.4	15.8	45.6	72.1

表 4-5 Au/ZnO 和 ZnO 退火 14 小時之奈米線元件對不同濕度的反應

時間及響應

由以上數據可以發現所有元件的響應度會隨濕度上升而提高，此現象與圖 4-2 和圖 4-3 趨勢相同，並且鍍有金奈米粒子的氧化鋅奈米線感測器之響應度皆高於無鍍金之樣品，其中又可以由表 4-2 發現鍍金並退火 5 小時的氧化鋅奈米線感測器具有最高的響應度，在相對濕度達到 90%時響應度將近 3000。

根據 2.2 節中提及，在形成第二物理吸附層時，水分子可以不同角度的方式吸附，使得響應度較大，以表 4-1 退火時間 2 小時的樣品為例，有鍍金的樣品在 75%~85%濕度擁有較高的響應變化量，因此我們可以推斷此時第二層物理吸附層開始形成，相對於沒有鍍金並退火 2 小時的樣品在 65%~75%就開始形成第二層物理吸附層，有鍍金的樣品會較晚形成第二物理吸附層。同理在表 4-2 退火時間 5 小時在約莫 75%時開始形成第二物理吸附層，沒有鍍金並退火 5 小時的樣品在 65%~75%就開始產生第二物理吸附層。另外在退火 8 和 11 小時的鍍金樣品概念一致，皆在某一相對濕度時響應度大幅提升。

而退火 14 小時的鍍金樣品之響應大小除了具有持續上升的趨勢，並沒有明顯大幅增加響應度的情況發生，若根據響應時間的概念去解釋，則第二層物理吸附層大約會在 85%~90%開始形成，同樣相對於沒有鍍金的樣品也具有較晚形成第二物理吸附層的現象。

總地來看無鍍金的樣品都相對有鍍金的樣品在較低濕度就開始形



成第二物理吸附層，根據 2.2 節中提及，金奈米粒子會在氧化鋅上產生更多氧空缺，其分佈也可能因金奈米粒子的出現而不均勻，所以需要較長時間才能形成物理吸附層，導致在溼度量測上可能會因為不同機制導致電流需要較長時間達到穩態。更甚的是由於氧化鋅對於濕度響應非常劇烈，使得我們難以判斷常見的響應時間所定義之 90%與 10%的電流值在何時產生，因此我們採用擬合曲線的時間常數作為響應時間，以辨別氧化鋅在濕度響應的變化，也能夠使我們更能具體了解氧化鋅對濕度在不同機制下的響應時間之量級為何。

最後可以發現由低濕度切換到高濕度之響應時間多數皆大於由高濕度切換到低濕度的響應時間，可能的原因是在低濕度切換到高濕度時，需要釋放能量產生鍵結，然外加偏壓與元件自身的發熱持續提供水分子能量，使其較難以達到穩態導致反應時間較長；相反地，由高濕度切換到低濕度時需要斷鍵，因此外加偏壓與元件自身的發熱加速了這一過程，使得反應時間較短。圖 4-9 到圖 4-13 為不同退火時間之 ZnO、Au/ZnO 濕度響應對比圖。

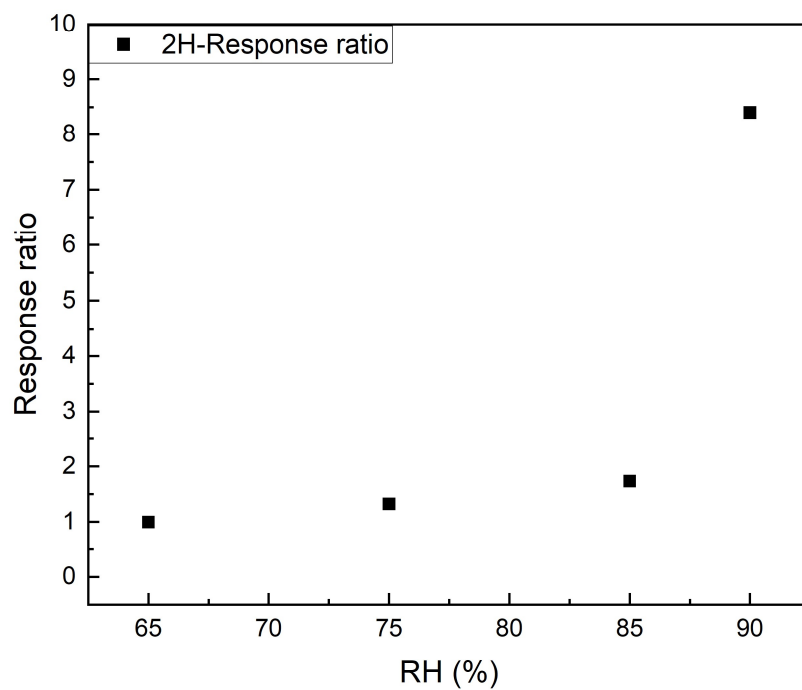


圖 4-9 退火 2 小時之 ZnO、Au/ZnO 元件濕度響應對比圖

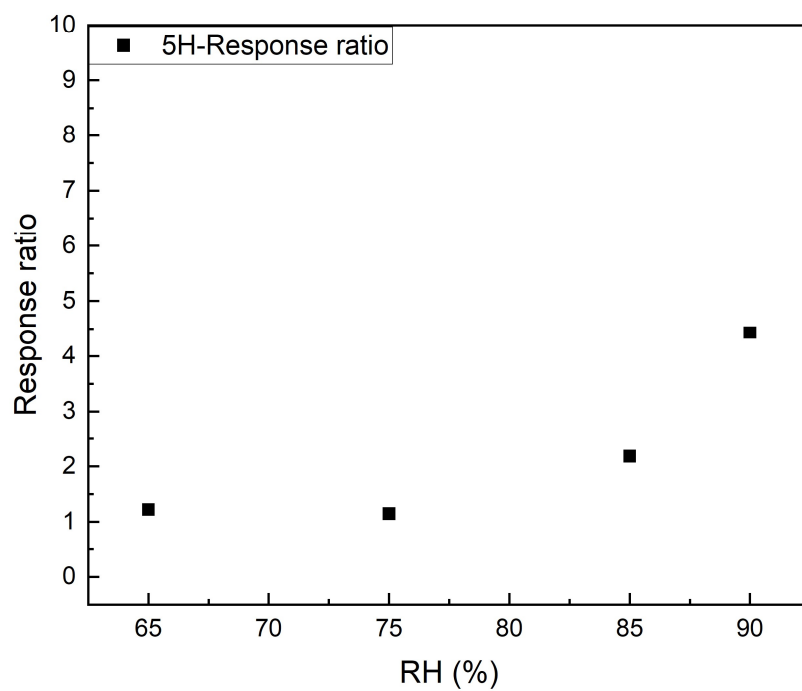


圖 4-10 退火 5 小時之 ZnO、Au/ZnO 元件濕度響應對比圖

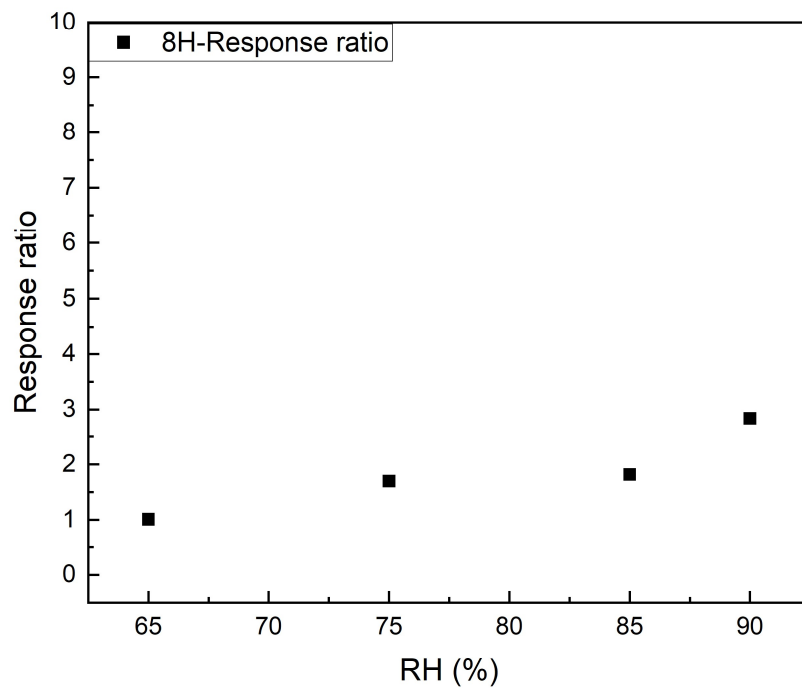


圖 4-11 退火 8 小時之 ZnO、Au/ZnO 元件濕度響應對比圖

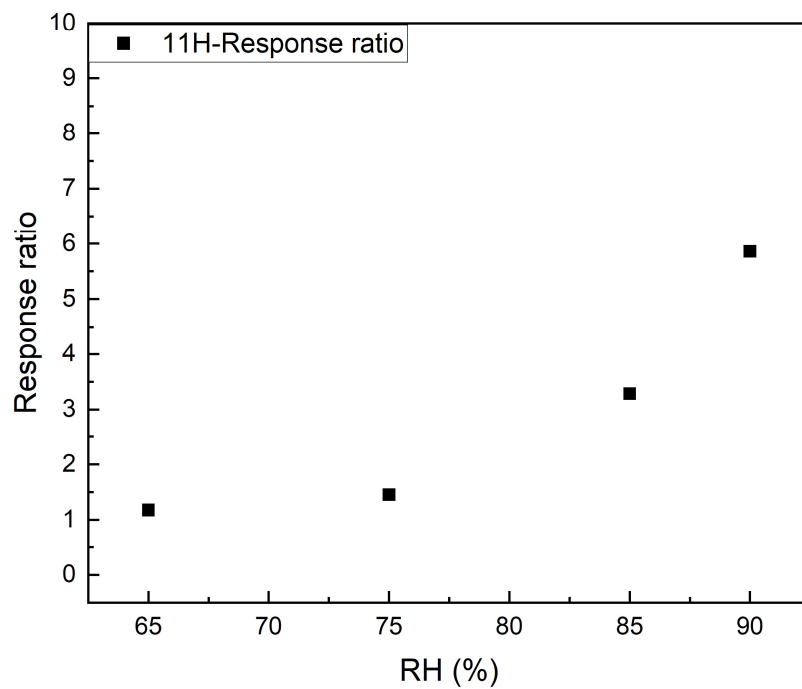


圖 4-12 退火 11 小時之 ZnO、Au/ZnO 元件濕度響應對比圖

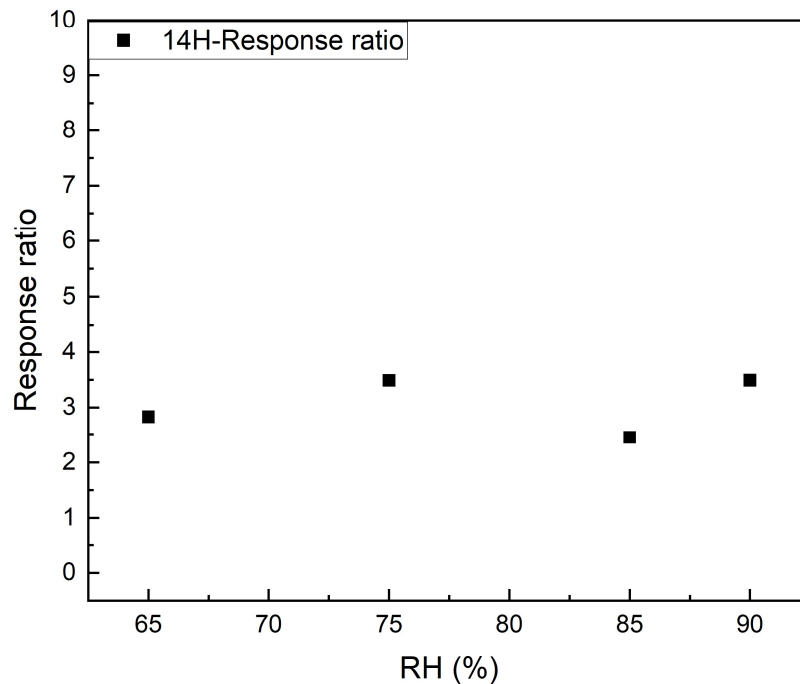


圖 4-13 退火 14 小時之 ZnO、Au/ZnO 元件濕度響應對比圖

根據圖 4-9 到圖 4-13 我們可以發現其實具有最高響應度的元件，也就是鍍金退火 5 小時的元件，對比於沒有鍍金並退火 5 小時的元件其實並沒有具備最高的響應對比，反倒是退火 2 小時與退火 11 小時分別具有最高的響應對比以及平均較高的響應對比，對此我們認為是退火在影響氧空缺之形成的同時，也會增加金粒子的大小，並且根據 Eyvaraghi 的研究金粒子大小會影響到氧化鋅與羥基的鍵結[57]，將進一步影響到響應度的變化率，因此在退火 5 小時的樣品上沒有發現最高的響應對比就顯得合理許多，也可以此證明金粒子大小與分部對於感測效果其實是至關重要的因素。

第五章 結論

5.1 總結

我們在矽(100)基板上利用 PECVD 成長 SiO_2 ，並利用黃光微影定義電極圖，在使用電子束蒸鍍機鍍上鈦金屬後，以介電泳的方式將氧化鋅奈米線定位至金屬電極間並形成歐姆接觸，最後再次利用電子束蒸鍍機鍍上一層金奈米粒子，並調整退火時間的差異控制金奈米粒子的大小。

在退火過程中，我們發現退火時間對金奈米粒子的大小和密度有顯著影響。隨著退火時間的延長，金奈米粒子的尺寸會逐漸增大，而其密度則會顯著降低。因此，控制退火時間是調節金奈米粒子特性的重要因素。

在濕度感測方面，我們討論了鍍金與否造成 ZnO 在不同濕度下感測機制對於響應大小的差異，且在 ZnO 與 Au/ZnO 對比對濕度感測時，後者具有更大的響應，並以此得知添加貴金屬點綴的氧化鋅濕度感測器是具有潛力的研究方向。

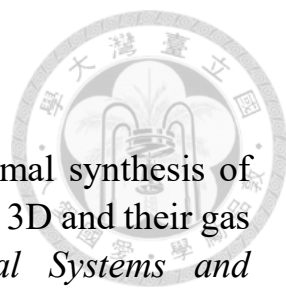


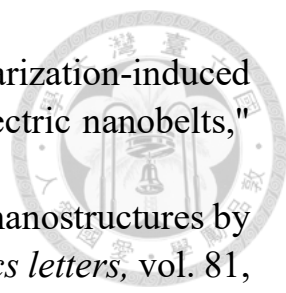
5.2 未來方向

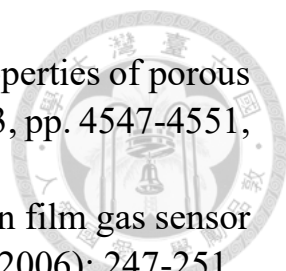
本論文中，我們成功製作不同金奈米粒子大小修飾之氧化鋅奈米線來做為濕度感測器，因此可以嘗試蒸鍍不同材料的貴金屬來做討論。

此外，貴金屬如何影響感測效果的原因複雜，可以透過其他方式去點綴不同大小的金奈米粒子，以最佳化氧化鋅的感測效果。

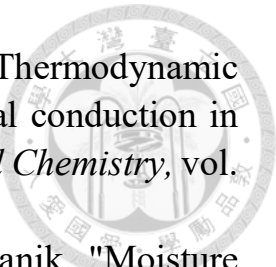
參考文獻

- 
- [1] Y. Yu, W. Zeng, M. Xu, and X. Peng, "Hydrothermal synthesis of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with different nanostructures from 0D to 3D and their gas sensing properties," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 79, pp. 127-132, 2016.
- [2] Verma, Arpit, et al. "Detection of acetone via exhaling human breath for regular monitoring of diabetes by low-cost sensing device based on perovskite BaSnO_3 nanorods." *Sensors and Actuators B: Chemical* 361 (2022): 131708.
- [3] A. Mirzaei, S. Leonardi, and G. Neri, "Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review," *Ceramics international*, vol. 42, no. 14, pp. 15119-15141, 2016.
- [4] S. Han, S. Yang and K. Sheng, "High-Voltage and High- ION/IOFF Vertical GaN-on-GaN Schottky Barrier Diode With Nitridation-Based Termination," in *IEEE Electron Device Letters*, vol. 39, no. 4, pp. 572-575, April 2018
- [5] X. Wang and J. A. Cooper, "High-Voltage n-Channel IGBTs on Free-Standing 4H-SiC Epilayers," in *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 57, no. 2, pp. 511-515, Feb. 2010
- [6] D. Jin and J. A. del Alamo, "Mechanisms responsible for dynamic ON-resistance in GaN high-voltage HEMTs," 2012 24th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs, *Bruges, Belgium, 2012*
- [7] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of applied physics*, vol. 98, no. 4, 2005.
- [8] R. Triboulet and J. Perriere, "Epitaxial growth of ZnO films," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 47, no. 2-3, pp. 65-138, 2003.
- [9] R. Janisch, P. Gopal, and N. A. Spaldin, "Transition metal-doped TiO_2 and ZnO —present status of the field," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, no. 27, p. R657, 2005.
- [10] J. Y. Lao, J. G. Wen, and Z. F. Ren, "Hierarchical ZnO nanostructures," *Nano letters*, vol. 2, no. 11, pp. 1287-1291, 2002.
- [11] Z. L. Wang *et al.*, "Semiconducting and piezoelectric oxide nanostructures induced by polar surfaces," *Advanced Functional Materials*, vol. 14, no. 10, pp. 943-956, 2004.

- 
- [12] X. Y. Kong and Z. L. Wang, "Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts," *Nano letters*, vol. 3, no. 12, pp. 1625-1631, 2003.
 - [13] B. Yao, Y. Chan, and N. Wang, "Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation," *Applied physics letters*, vol. 81, no. 4, pp. 757-759, 2002.
 - [14] H.-q. Yan, R.-r. He, J. Pham, and P. Yang, "Morphogenesis of One-Dimensional ZnO Nano-and Microcrystals," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 5, pp. 402-405, 2003.
 - [15] M. H. Huang *et al.*, "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers," *science*, vol. 292, no. 5523, pp. 1897-1899, 2001.
 - [16] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang, "Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport," *Advanced materials*, vol. 13, no. 2, pp. 113-116, 2001.
 - [17] Y. Xing *et al.*, "Nanotubular structures of zinc oxide," *Solid state communications*, vol. 129, no. 10, pp. 671-675, 2004.
 - [18] M. Vaseem, A. Umar, and Y.-B. Hahn, "ZnO nanoparticles: growth, properties, and applications," *Metal oxide nanostructures and their applications*, vol. 5, no. 1, pp. 10-20, 2010.
 - [19] Dhall, Shivani, et al. "A review on environmental gas sensors: Materials and technologies." *Sensors International* 2 (2021): 100116.
 - [20] J. Mouly. Gas and Particle Sensors - Technology and Market Trends 2021 [Online] Available: <https://s3.i-micronews.com/uploads/2021/07/YINTR21178-Gas-and-Particle-Sensors-Technology-and-Market-Trends-2021-Flyer-Yole.pdf>
 - [21] Zhu, Ling, and Wen Zeng. "Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review." *Sensors and Actuators A: Physical* 267 (2017): 242-261.
 - [22] L. Yu *et al.*, "Both oxygen vacancies defects and porosity facilitated NO₂ gas sensing response in 2D ZnO nanowalls at room temperature," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 682, pp. 352-356, 2016
 - [23] R. K. Sonker, S. Sabhajeet, S. Singh, and B. Yadav, "Synthesis of ZnO nanopetals and its application as NO₂ gas sensor," *Materials Letters*, vol. 152, pp. 189-191, 2015
 - [24] C. Liu *et al.*, "Acetone gas sensor based on NiO/ZnO hollow spheres: Fast response and recovery, and low (ppb) detection limit," *Journal of colloid and interface science*, vol. 495, pp. 207-215, 2017.

- 
- [25] Z. Jing and J. Zhan, "Fabrication and gas-sensing properties of porous ZnO nanoplates," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 23, pp. 4547-4551, 2008.
 - [26] Gong, H., et al. "Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO." *Sensors and Actuators B: Chemical* 115.1 (2006): 247-251.
 - [27] Bie, Li-Jian, et al. "Nanopillar ZnO gas sensor for hydrogen and ethanol." *Sensors and Actuators B: Chemical* 126.2 (2007): 604-608.
 - [28] Navaneethan, M., et al. "Sensitivity enhancement of ammonia gas sensor based on Ag/ZnO flower and nanoellipsoids at low temperature." *Sensors and Actuators B: Chemical* 255 (2018): 672-683.
 - [29] Kanaparthi, Srinivasulu, and Shiv Govind Singh. "Chemiresistive sensor based on zinc oxide nanoflakes for CO₂ detection." *ACS Applied Nano Materials* 2.2 (2019): 700-706.
 - [30] Abdelkarem, Khaled, et al. "Design of high-sensitivity La-doped ZnO sensors for CO₂ gas detection at room temperature." *Scientific Reports* 13.1 (2023): 18398.
 - [31] Kim, Jae-Hun, et al. "Low-voltage-driven sensors based on ZnO nanowires for room-temperature detection of NO₂ and CO gases." *ACS applied materials & interfaces* 11.27 (2019): 24172-24183.
 - [32] E. Wongrat, N. Hongstith, D. Wongratanaphisan, A. Gardchareon, and S. Choopun, "Control of depletion layer width via amount of AuNPs for sensor response enhancement in ZnO nanostructure sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 171, pp. 230-237, 2012.
 - [33] X.-Y. Xue, Z.-H. Chen, L.-L. Xing, C.-H. Ma, Y.-J. Chen, and T.-H. Wang, "Enhanced optical and sensing properties of one-step synthesized Pt– ZnO nanoflowers," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 43, pp. 18607-18611, 2010.
 - [34] T.-J. Hsueh, S.-J. Chang, C.-L. Hsu, Y.-R. Lin, and I. Chen, "Highly sensitive ZnO nanowire ethanol sensor with Pd adsorption," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 5, 2007.
 - [35] Dixit, Shobhna, et al. "Effect of toxic gases on humidity sensing property of nanocrystalline ZnO film." *Journal of Applied Physics* 102.11 (2007).
 - [36] Ma, Ruilong, et al. "Study of the ZnO/MoS₂ heterostructures-based gas sensor for humidity-independent response." *Materials Research Bulletin* 175 (2024): 112775.
 - [37] Franco, Mariane A., et al. "A review on chemiresistive ZnO gas

- sensors." *Sensors and Actuators Reports* 4 (2022): 100100.
- [38] A. Maijenburg *et al.*, "Dielectrophoretic alignment of metal and metal oxide nanowires and nanotubes: A universal set of parameters for bridging prepatterned microelectrodes," *Journal of colloid and interface science*, vol. 355, no. 2, pp. 486-493, 2011.
- [39] M. V. P. dos Santos, F. Béron, K. R. Pirota, J. A. Diniz, and S. Moshkalev, "Electrical manipulation of a single nanowire by dielectrophoresis," in *Nanowires-new insights*: InTech Rijeka, 2017, pp. 41-58.
- [40] E. M. Freer, O. Grachev, X. Duan, S. Martin, and D. P. Stumbo, "High-yield self-limiting single-nanowire assembly with dielectrophoresis," *Nature nanotechnology*, vol. 5, no. 7, pp. 525-530, 2010.
- [41] F. Kayaci, S. Vempati, I. Donmez, N. Biyikli, and T. Uyar, "Role of zinc interstitials and oxygen vacancies of ZnO in photocatalysis: a bottom-up approach to control defect density," *Nanoscale*, vol. 6, no. 17, pp. 10224-10234, 2014.
- [42] P. G. Choi, T. Fuchigami, K.-i. Kakimoto, and Y. Masuda, "Effect of crystal defect on gas sensing properties of Co₃O₄ nanoparticles," *ACS sensors*, vol. 5, no. 6, pp. 1665-1673, 2020.
- [43] Q. Wan *et al.*, "Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors," *Applied physics letters*, vol. 84, no. 18, pp. 3654-3656, 2004.
- [44] C.-L. Hsu, I.-L. Su, and T.-J. Hsueh, "Tunable Schottky contact humidity sensor based on S-doped ZnO nanowires on flexible PET substrate with piezotronic effect," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 705, pp. 722-733, 2017.
- [45] P. K. Kannan, R. Saraswathi, and J. B. B. Rayappan, "A highly sensitive humidity sensor based on DC reactive magnetron sputtered zinc oxide thin film," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 164, no. 1-2, pp. 8-14, 2010.
- [46] V. Platonov, M. Rumyantseva, N. Khmelevsky, and A. Gaskov, "Electrospun ZnO/Pd nanofibers: CO sensing and humidity effect," *Sensors*, vol. 20, no. 24, p. 7333, 2020.
- [47] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, "Humidity-sensing characteristics of divalent-metal-doped indium oxide thin films," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 2, pp. 321-327, 1998.

- 
- [48] J. Fripiat, A. Jelli, G. Poncelet, and J. Andre, "Thermodynamic properties of adsorbed water molecules and electrical conduction in montmorillonites and silicas," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 69, no. 7, pp. 2185-2197, 1965.
- [49] B. Yadav, R. Srivastava, C. Dwivedi, and P. Pramanik, "Moisture sensor based on ZnO nanomaterial synthesized through oxalate route," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 131, no. 1, pp. 216-222, 2008.
- [50] N. Sun *et al.*, "High sensitivity capacitive humidity sensors based on Zn 1– x Ni x O nanostructures and plausible sensing mechanism," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, pp. 1724-1738, 2019.
- [51] Majhi, Sanjit Manohar, Prabhakar Rai, and Yeon-Tae Yu. "Facile approach to synthesize Au@ ZnO core-shell nanoparticles and their application for highly sensitive and selective gas sensors." *ACS applied materials & interfaces* 7.18 (2015): 9462-9468.
- [52] Ramgir, Niranjana S., et al. "Room temperature H₂S sensor based on Au modified ZnO nanowires." *Sensors and Actuators B: Chemical* 186 (2013): 718-726.
- [53] Yu, Shuguo, et al. "Investigation of humidity sensor based on Au modified ZnO nanosheets via hydrothermal method and first principle." *Sensors and actuators B: chemical* 287 (2019): 526-534.
- [54] 黃胤嘉, "以介電泳動定位由金奈米粒子修飾之氧化鋅奈米線之感測器應用," 國立臺灣大學碩士論文, 2023.
- [55] M. V. P. dos Santos, F. Béron, K. R. Pirota, J. A. Diniz, and S. Moshkalev, "Electrical manipulation of a single nanowire by dielectrophoresis," in *Nanowires-new insights*: InTech Rijeka, 2017, pp. 41-58.
- [56] Miao, Jiansong, and Jerry YS Lin. "Nanometer-thick films of aligned ZnO nanowires sensitized with Au nanoparticles for few-ppb-level acetylene detection." *ACS Applied Nano Materials* 3.9 (2020): 9174-9184.
- [57] Eyvaraghi, A. Mahdlou, et al. "Experimental and density functional theory computational studies on highly sensitive ethanol gas sensor based on Au-decorated ZnO nanoparticles." *Thin Solid Films* 741 (2022): 139014.