



姓名：吳季珍

學歷：

國立成功大學化學工程博士

現職及經歷：

國立成功大學化學工程學系副教授

國立成功大學化學工程學系助理教授

中央研究院原子與分子科學研究所博士後研究

台灣積體電路製造公司製程工程師



著作名稱：

1. Jih-Jen Wu and Sai-Chang Liu, 2002, "Low Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition," Adv. Mater. Vol. 14, p. 215-218.
2. Jih-Jen Wu, Sai-Chang Liu and Ming-Hsun Yang, 2004, "Room-Temperature Ferromagnetism in Well-Aligned $Zn_{1-x}Co_xO$ Nanorods", Appl. Phys. Lett., Vol.85, p. 1027-1029.
3. Chen-Hao Ku, Hsuen-Han Chiang and Jih-Jen Wu, 2005, "Bandgap Engineering of Well-Aligned $Zn_{1-x}Mg_xO$ Nanorods Grown by Metalorganic Chemical Vapor

Deposition", Chem. Phys. Lett., Vol. 404, 132-135.

中文簡介：

一維結構奈米材料(one-dimensional nanostructured materials)包括奈米管(nanotubes)、奈米線(nanowires)及奈米柱(nanorods)，不僅可做為材料的光、電、磁及機械等物性之於維度及尺寸的基礎理論研究，並具有很大的潛力應用於奈米光電及功能性奈米結構等元件。氧化鋅(ZnO)為一具有許多特殊性質之材料，已被廣泛地應用於如透明導電膜、聲波元件、氣體感測及光觸媒等各領域。其為六方晶系結構的 II-VI 半導體，在室溫下具有直接能隙 3.37eV，與 III-V

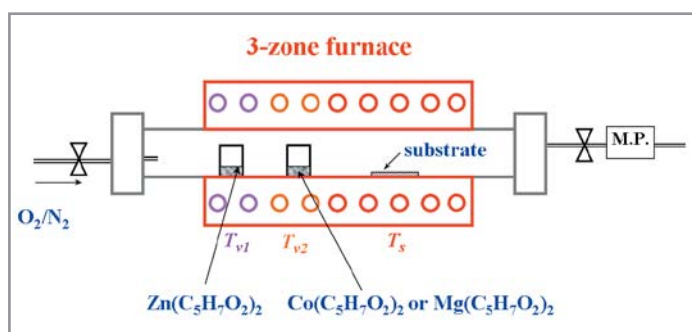
半導體氮化鎵非常相似。但其激子結合能 (exciton binding energy) 於室溫下高達 60 meV，比氮化鎵者及室溫下之熱能 (皆約 25 meV) 高。此一高激子結合能之特性使氧化鋅於室溫具有高激子放射效率，因此目前氧化鋅被認為是非常具潛力的紫外-藍光光電材料。由於氧化鋅奈米線的室溫紫外光雷射特性已於 2001 年被展示，因此氧化鋅一維奈米結構的成長與特性研究遂成為非常熱門的研究主題。一般常採用 vapor-liquid-solid (VLS) 與模板輔助(template-assisted)法來成長一維奈米材料。本研究則首先以化學氣相沉積法，在無觸媒與模板存在的成長環境下，成功地成長高方向性的氧化鋅奈米柱。

相較於 VLS 機制的高溫製程，此方法可於 400-500°C 之低溫下成長高品質的氧化鋅奈米柱。本系列研究也進一步以此方法 in-situ 成長 $Zn_{1-x}Co_xO$ 與 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱，以分別研究其鐵磁與光學特性。

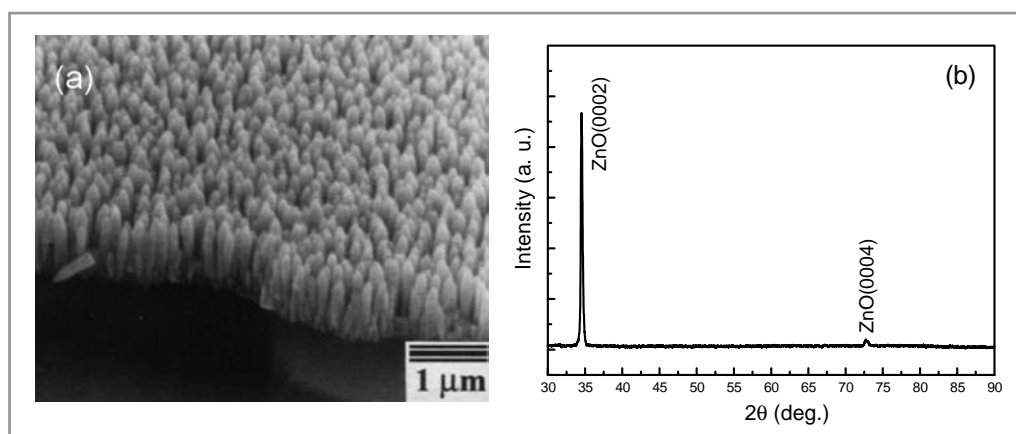
本研究乃利用有機金屬化合物 zinc acetylacetonate (Zn

$(C_5H_7O_2)_2$) 與氧氣作為反應物，於如圖一所示的高溫爐管中成長氧化鋅奈米柱。藉由設定高低溫爐區的溫度可分別控制有機金屬化合物蒸發溫度與基板溫度，以利此無觸媒存在下成長氧化鋅奈米柱之製程。由圖二(a)的掃描式電子顯微鏡圖可知，利用此方式可於石英基材上成長的高方向性的氧化鋅奈米柱。進一步研究結果顯示，高方向性的氧化鋅奈米柱也可成長於其它基材如 Si(100) 與 sapphire(110)。由圖二(b)的 X 光結晶繞射結果可知，成長於基板上的氧化鋅奈米柱具有 c 軸優選方向的特性。

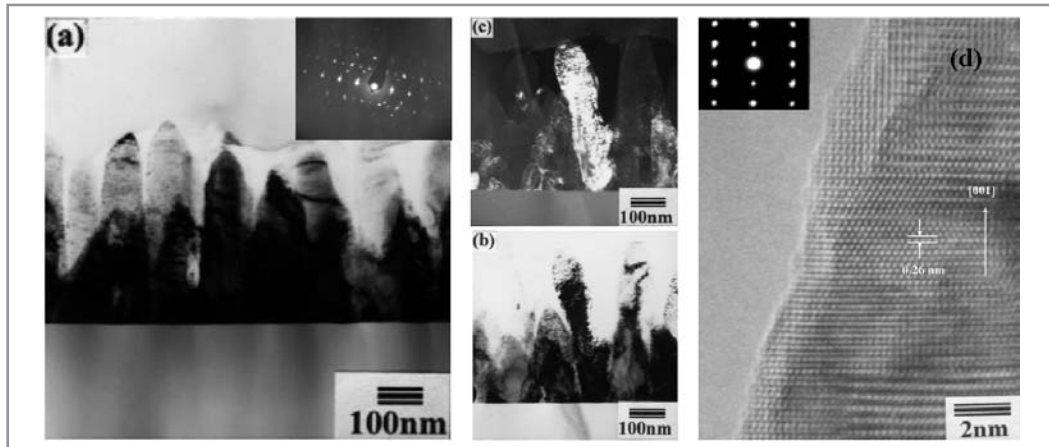
進一步以穿透式電子顯微鏡分析氧化鋅奈米柱，如圖三(a)之橫截面影像所示，大部



圖一：本研究成長氧化鋅奈米柱之化學氣相沉積系統示意圖。



圖二：氧化鋅奈米柱之(a)掃描式電子顯微鏡圖與(b) X光結晶繞射圖。(1)

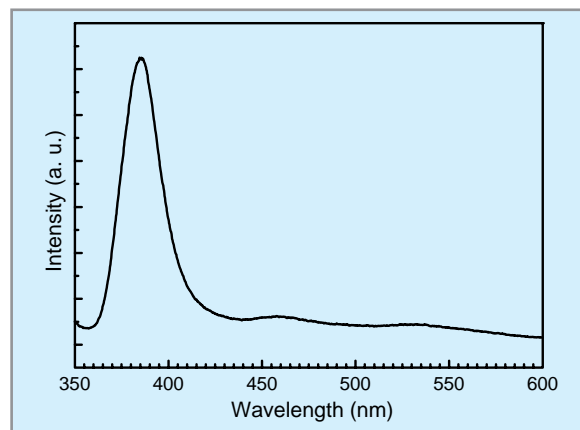


圖三：穿透式電子顯微鏡分析成長於石英基材之氧化鋅奈米柱。(a)橫截面影像、(b)、(c)明視野及暗視野、與(d)單根氧化鋅奈米柱的橫截面高解析穿透式電子顯微鏡影像與其選區繞射圖。(1)

分沉積於基板上的氧化鋅奈米柱皆垂直於基板方向成長，此結果與 X 光結晶繞射分析相符。另由圖三(b)與(c)明視野(bright field)與暗視野(dark field)分析可知，每一根氧化鋅奈米柱皆為單晶結構。而由圖三(a)插圖的選區繞射圖中顯示之不連續繞射環可知，垂直成長於基板的氧化鋅奈米柱們於 a 軸方向則是呈隨機排列。圖三(d)為單根氧化鋅奈米柱於石英基板上橫截面之高解析穿透式電子顯微鏡影像與其選區繞射圖，亦顯示其為單晶結構。

圖四為成長於石英基材上氧化鋅奈米柱的 photoluminescence (PL) 光譜圖。由此 PL 圖譜可知，本研究成長之氧化鋅奈米柱於波長 386nm 處有一非常強的紫外光放射峰，此紫外光放射峰即為氧化鋅近能隙的放射。而與氧化鋅晶格中的氧空缺有關於 550nm 處之放射，則相對幾乎可忽略，顯示以此化學氣相沉積法成長之高方向性氧化鋅奈米柱具有相當不錯之晶體品質。

由於以本方法成長氧化鋅奈米柱時，於氣相及基板上皆未提供金屬觸媒，且由圖一



圖四：成長於石英基材上氧化鋅奈米柱的 PL 光譜圖。(1)

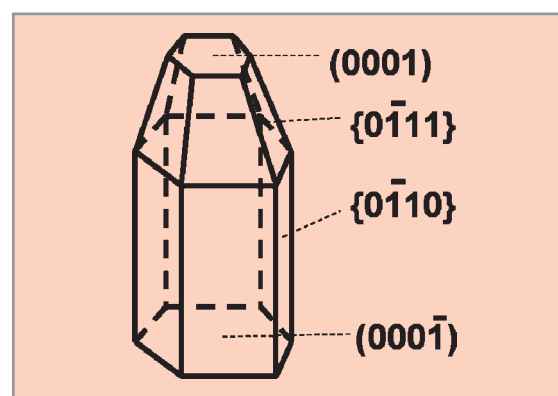
及圖三電子顯微鏡影像中亦顯示於奈米柱頂端與底部確實皆無金屬觸媒顆粒的存在，因此此高方向成長之氧化鋅奈米柱並非以 VLS 機制形成。根據以此低溫化學氣相沉積法成長的氧化鋅奈米柱型態，如圖一所示，我們認為以此方法沉積氧化鋅晶體時，由於沿著此六方晶體不同晶面的成長速率不同，因而導致此一維氧化鋅奈米結構的形成。如圖五所示，本研究之低溫化學氣相沉積法提供的條件乃讓氧化鋅晶體不同晶面的成長速率 R 呈 $R_{<001>} > R_{<101>} > R_{<100>}$ 的關係。利用氧化鋅晶體

此非等向性成長之特點，本研究亦發現，藉由調變成長參數，如有機金屬化合物蒸發溫度、基板溫度與氮 / 氧氣流量時，可以成功地調節奈米柱的長徑比(aspect ratio)。

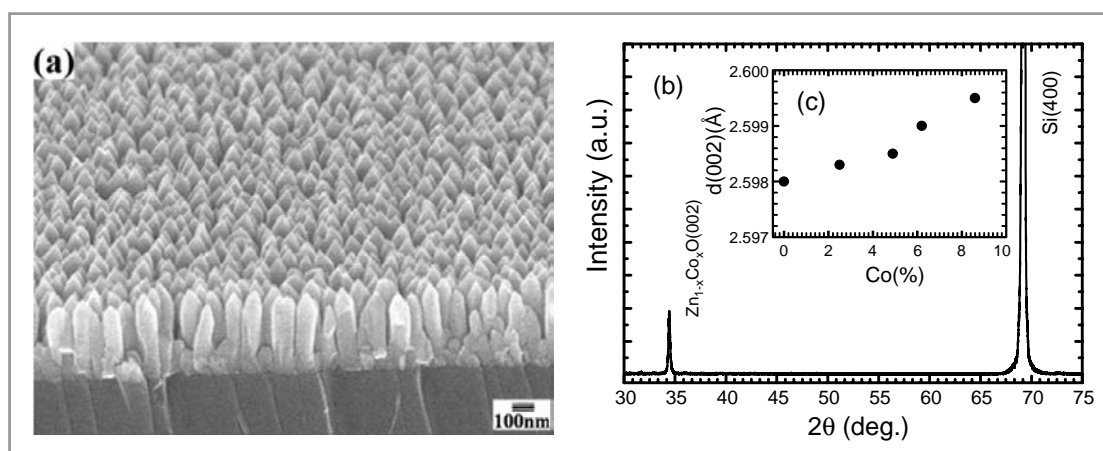
稀釋型鐵磁性半導體(diluted magnetic semiconductors, DMSs)乃將非磁性半導體中部份的陽離子以磁性過渡金屬陽離子取代形成三元合金。由於此三元合金材料將同時具有半導體的電荷及電子自旋特性，因此近來稀釋型鐵磁性半導體的相關研究非常受矚目。本系列研究進一步利用圖一之化學氣相沉積系統，分別以 zinc acetylacetonate ($Zn(C_5H_7O_2)_2$)與 cobalt acetylacetonate ($Co(C_5H_7O_2)_2$)為鋅與鈷的反應物，in-situ 成長 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱。圖六(a)為典型之 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱電子顯微鏡影像。由此圖可知，高方向性 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱可均勻垂直成長於 Si(100)基板上。由圖六(b)的 X 光結晶繞射結果可知，成長於 Si(100)基板上的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱亦具有 c 軸優選方向的特性，且無氧化鈷或鈷金屬結晶相之繞射峰出現。圖六(c)為於不同鈷含量下 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱的

c 軸晶格常數之變化。當 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱的鈷含量於 $x=0-8.7\%$ 間時，其 c 軸晶格常數乃隨著鈷含量增加而增加。進一步以穿透式電子顯微鏡分析 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱，顯示 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱亦為單晶結構，且並未發現氧化鈷或鈷金屬結晶相。由上述之結構分析可判定， $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱中的鈷以取代氧化鋅晶格中鋅的位置之方式存在。

不同鈷濃度的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱之磁性乃以 superconducting quantum interference device magnetometer (SQUID) 分析之。圖



圖五：氧化鋅奈米柱示意圖。各方向相對成長速率為 $R_{\langle 001 \rangle} > R_{\langle 101 \rangle} > R_{\langle 100 \rangle}$ 。

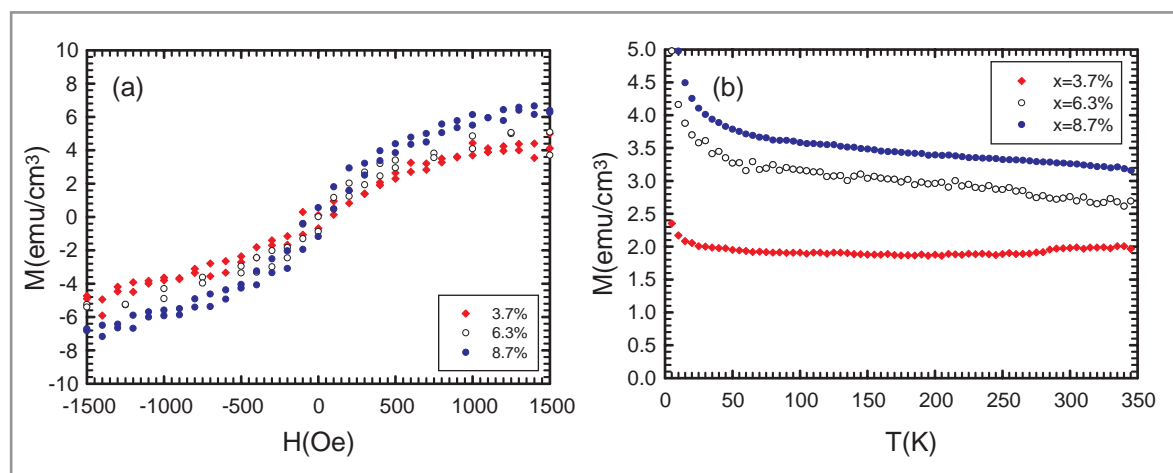


圖六： $Zn_{1-x}Co_xO$ 氧化鋅奈米柱之 (a) 掃描式電子顯微鏡圖、(b) X 光結晶繞射圖。(c) 不同鈷含量下 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱的 c 軸晶格常數。(2)

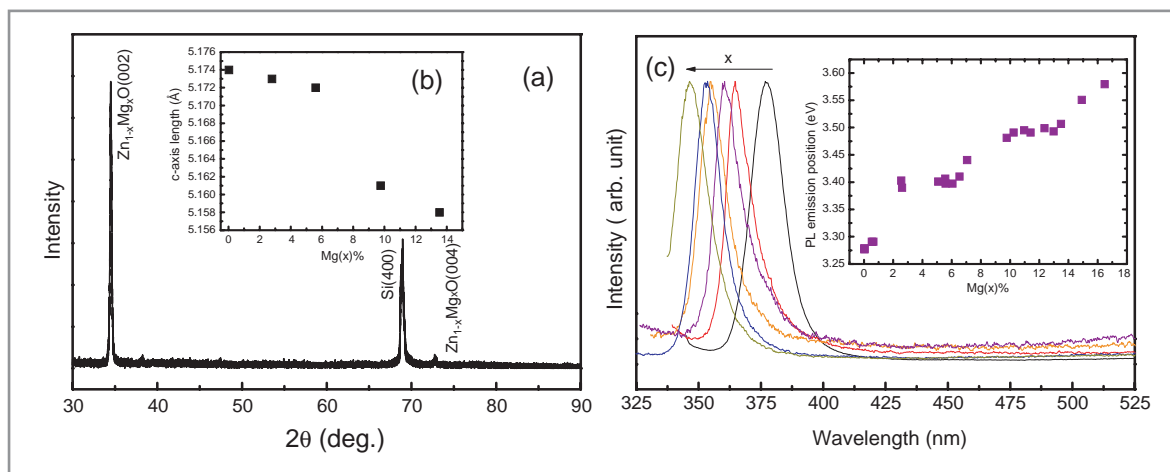
七(a)為於室溫下外加磁場對 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱的磁化率之關係圖，在此圖中已將 Si 基板反鐵磁之貢獻去除。由此圖的遲滯曲線可知， $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱於室溫的 coercive field (H_c) 為 75 Oe，顯示其於室溫下具有鐵磁特性。另外，此圖亦顯示 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱的單位體積飽和磁化率乃隨著鈷含量之增加而上升。而由飽和磁化率估算於 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱中每一個鈷原子所貢獻者為 $0.22 \mu B$ 。圖七(b)為在外加磁場 0.1 T 時，三種不同鈷濃度之 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱的單位體積磁化率隨溫度變化的關係。由此結果可知， $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱於 350 K 時仍維持鐵磁特性，其居禮溫度 T_c 應高於 350 K，顯示本研究成長的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱具有室溫鐵磁特性。

另外，在氧化鋅薄膜中加入鎳或鎂形成合金來調節氧化鋅能隙之研究也受到重視，本系列研究也以前述化學氣相沉積系統，進一步以 zinc acetylacetonate ($Zn(C_5H_7O_2)_2$) 與 magnesium acetylacetonate ($Mg(C_5H_7O_2)_2$) 分別為鋅與鎂的反應物，in-situ 成長

$Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱，並探討其光學特性。由圖八(a)的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱的 X 光結晶特射圖可知，成長於 Si(100) 基板上的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱亦具有 c 軸優選方向的特性，且無氧化鎂或鎂金屬結晶相之雜質形成。圖八(b)則為於不同鎂含量下 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱的 c 軸晶格常數之變化。當 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱的鎂含量於 $x=0-13\%$ 間時，其 c 軸晶格常數乃隨著含量增加而降低。進一步以穿透式電子顯微鏡分析 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱，亦未發現氧化鈷或鈷金屬結晶相。圖八(c)為於室溫下量測平均直徑約 50-70 nm 之 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱的 PL 圖譜。由此圖可知， $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱的近能隙的紫外光放射峰波長隨著鎂含量 x 的增加而有藍位移之現象。觀察此紫外光放射峰的能量與鎂含量 x 間之變化，如圖八(c)之插圖所示， $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱的紫外光放射峰能量隨鎂含量 x 的增加而增加。綜合結構分析與 PL 研究結果顯示，本研究以化學氣相沉積法 in-situ 成長的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱中，鎂以取代氧化鋅晶格中鋅的位置之方式存在，因此隨著鎂含量的增加， $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱



圖七：不同鈷濃度的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 奈米柱之(a)室溫 M-H 圖與(b) M-T 圖。(2)



圖八：(a) $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱的 X 光結晶繞射圖。(b)、(c) 不同鎂含量下 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱的 c 軸晶格常數之變化與 PL 圖譜。(3)

的 c 軸晶格常數降低，而其能隙則有增大之趨勢。

本研究成功地開創以化學氣相沉積法，在無觸媒與模板存在的成長環境下，沉積高方向性的氧化鋅奈米柱的製程。此外，本研究也進一步利用此化學氣相沉積法，成功地 *in-situ* 成長 $Zn_{1-x}Co_xO$ 與 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 奈米柱。除氧化鋅奈米柱外，我們也已利用此法成功地成長其他具非等向性成長特性的一維奈米材料，如 TiO_2 與 Fe_2O_3 奈米柱等。顯示我們提供了除 VLS 與模板輔助法外，另一成長高品質一維奈米結構之製程。

評審簡評：

吳季珍教授於 2002 年起，發表一篇非

常具創造力的化學氣相沉積法，於低溫之下成長均勻排列的氧化鋅，這三年期間這篇原創性的論文已經是這方面領域的代表作。我們可以由這篇 *Adv. Mater.* 文章在 2002 年發表後至 2005 年底止，已經被引用 200 次觀出，堪稱是 2000 年後國內所發表的單獨實驗（不計高能物理及生化基因等國際團隊）被引用次數最高的論文。

難得的是她還是本土博士畢業生，其後的研究工作專注於相關衍生物的研究，以添加鈷離子增加鐵磁性，並以添加鎂離子來改變螢光波長，學術成果傑出，假以時日，吳教授應能成為國內少數具有國際知名度的年輕學者。