

# 原子層沉積氮摻雜二氧化鈦薄膜之微結構、能隙及光電流特性研究

鄭錫恩<sup>1‡</sup> 李孟融<sup>1</sup> 李文仁<sup>2</sup> 洪敏雄<sup>2</sup>

<sup>1</sup>南台科技大學光電工程系暨研究所

<sup>2</sup>成功大學材料科學與工程系暨研究所  
(NSC95-2221-E-218-019)

## 摘要

本研究利用原子層沉積技術，以四氯化鈦與氨水為反應前驅物，於 n<sup>+</sup>-Si 基材上成長氮摻雜二氧化鈦光觸媒薄膜，藉由改變製程溫度（200 ~ 600 °C）與氨水蒸發溫度（5, 25 °C）來探討不同製程溫度與氨氣/水氣飽和蒸汽壓比例對薄膜性質之影響。以 XRD 分析薄膜之結晶結構、SEM 觀察薄膜之表面顯微型態、XPS 進行薄膜組成成分與化學型態分析、恆電位儀搭配可調變波長之單光源進行薄膜之光電響應分析。實驗結果顯示製程溫度在 300°C 以上才有置換型 -N 產生，氨水 5°C 的 -N 摻雜略高於氨水 25°C。製程溫度 400 °C、氨水蒸發溫度 5 °C 之製程條件下所成長之氮摻雜二氧化鈦薄膜具有最佳可見光響應特性，其光響應截止波長由 387 nm 延伸至 551 nm，能隙由 3.20 eV 縮減為 2.25 eV。

關鍵詞：原子層沉積、氮摻雜、二氧化鈦、光觸媒

## 1. 前言

氫能源是一種高效、無污染的新能源，使用氫能源可解決地球二氧化碳排放過多、環境污染等問題，以太陽能取代石化能源則可解決地球石化能源逐漸枯竭的問題。製氫的方法很多，以煤、石油和天然氣等燃燒所產生的熱或所轉換成的電雖可用來分解水製氫，但顯然在還沒製氫之前就污染環境及消耗石化能源了。因此若能直接將太陽能源轉換成氫能源將是最佳的選擇。Anatase 相 TiO<sub>2</sub> 光觸媒由於其能隙範圍 (energy gap, E<sub>g</sub>) 涵蓋了「H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>」及「O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O」之氧化還原電位，藉由光激發的電子與電洞載子能量可直接分解水形成氫氣與氧氣，但由於其能隙太高 (E<sub>g</sub> ≅ 3.2 eV)，只有紫外光可激發出電子電洞載子，因此太陽能的吸收效率低於 3%，許多研究皆試圖降低其能隙以提高太陽能吸收效率 [1-10]，其中以 C、N、S 等取代 O 摻雜有較佳的效果 [3-5]，但太陽能轉換效率仍低 [4]，需進一步提升方有經濟價值。

ALD 法因具有反應溫度低、良好的鍍膜均勻度、精確的鍍膜厚度控制、幾乎 100% 的階梯覆蓋 (step coverage) 能力... 等優點，可應用於多孔性 or 高深寬比的基材 [11]，若能以 ALD 法成長出高品質 N 摻雜 TiO<sub>2</sub> 薄膜於多孔性基材，將可有效提升其太陽能轉換效率。本研究將藉由 ALD 的精確控制，探討 N 摻雜對原子層沉積 TiO<sub>2</sub> 薄膜之微結構、能隙、載子復合速率及其光電流特性之影響，期望能藉由對 TiO<sub>2</sub> 載子特性的進一步了解，有效的改善其對太陽能的吸收轉換效率。

## 2. 實驗方法

本實驗採用自行設計組裝之原子層沉積系統成

長氮摻雜 TiO<sub>2</sub> 薄膜於 n<sup>+</sup>-Si (電阻率 0.001 ~ 0.005 Ω-cm) 基板上，以四氯化鈦 (純度 99.3%) 與氨水 (NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=29:71) 做為反應前驅物，使用惰性氣體氫氣 (Ar, 純度 99.999%) 做為每次反應氣體脈衝 (pulse) 後清潔反應腔體及管路的淨化 (purge) 氣體。製程脈衝順序為 TiCl<sub>4</sub>; vacuum; Ar; 氨水; vacuum; Ar，脈衝時間為 1; 1; 1; 1; 2; 1 (s)。藉由改變氨水與製程溫度 (200 ~ 500 °C) 探討原子層沉積 N 摻雜 TiO<sub>2</sub> 薄膜之微結構、能隙及光電流特性。

分析方面，薄膜厚度與折射率由光源 632.8 nm 的 MARY-102 橢圓儀量測；薄膜的結晶型態以波長 λ=1.5418 Å 的 RIGAKU D/MAX 3.V X 光繞射儀 (XRD) 分析；薄膜表面型態以 Hitachi S-4100 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 觀察。薄膜構成元素的鍵結狀態以 ULVAC-PHI XPS 分析，X-ray spot size 為 100 μm，功率 25 W，入射角度 45°，分析前試片表面使用 Ar 進行表面清潔 0.4 min，約去除 2.2 nm。

光響應電流以三極式，型號為 Autolab PGSTAT12 之定電位儀量測。以白金為對電極，Ag/AgCl 為參考電極，TiO<sub>2</sub> 薄膜為工作電極，浸泡在 1 M 過氯酸 (HClO<sub>4</sub>) 電解液裡面，試片的面積固定為 1\*3 cm<sup>2</sup>，然後以可變波長光譜照射，量測光電響應截止波長

## 3. 結果與討論

圖 1(a) 為氨水溫度 25°C，反應循環次數 1000 次，各種製程溫度所成長 TiO<sub>2</sub> 薄膜之 XRD 繞射圖。製程溫度 200°C 因原子擴散不足而呈現非晶，300 至 500°C 為 anatase 結晶，300°C 有 (101) 優選取向，隨著溫度升高優選取向漸不明顯。600°C 則轉為 rutile 結晶。圖 1(b) 為氨水溫度降低至 5°C 所成長 TiO<sub>2</sub> 薄膜之 XRD 繞射圖，可看出製程溫度對 TiO<sub>2</sub> 薄膜結晶性之影響類

† 發表作者

‡ 通訊作者：請註明連絡方式。

似氨水溫度 25°C, 但 rutile 結晶相提早在 500°C 出現, 且在 600°C 有 TiON 與 TiN 的結晶產生。氨水溫度 5°C 時 NH<sub>3</sub> 與 H<sub>2</sub>O 的比例較氨水溫度 25°C 時為高, TiCl<sub>4</sub> 與 NH<sub>3</sub> 發生化學反應的比率增加, 因此導致 TiON 與 TiN 結晶的生成。

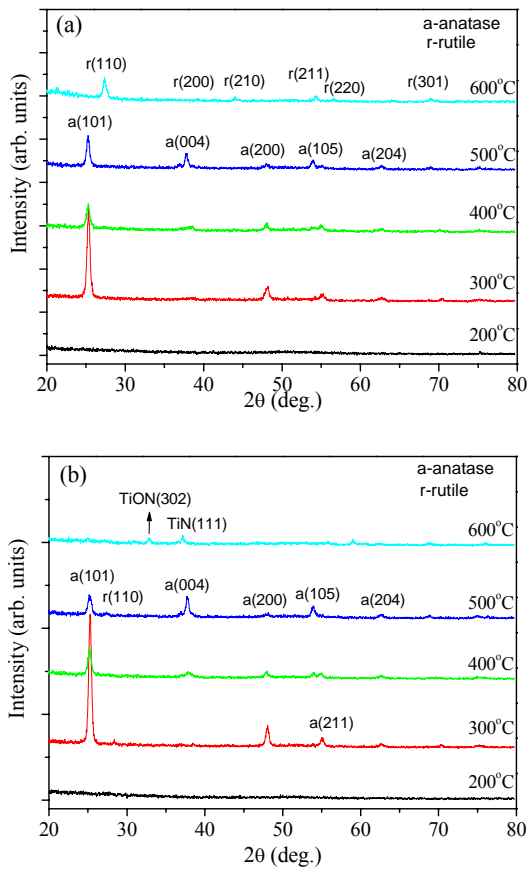


圖 1 不同反應溫度所成長 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 X 光繞射圖譜。  
(a) 氨水溫度 25°C, (b) 氨水溫度 5°C。

圖 2 為圖 1(a) 薄膜的表面型態。製程溫度 200°C 時, 薄膜表面非常平整, 無明顯的顆粒, 這與 XRD 量測的非晶結果吻合。製程溫度 300°C 以上皆為明顯的顆粒狀, 300°C 成長的薄膜顆粒最大且為片狀顆粒, 與 XRD 300°C 結晶性最佳吻合; 400~600°C 的顆粒為多角型態, 顆粒隨著溫度上升而變大。圖 3 為圖 1(b) 薄膜的表面型態, 將氨水溫度降低至 5°C, 300°C 成長的 TiO<sub>2</sub> 薄膜片狀顆粒明顯變大; 600°C 因 TiON 與 TiN 結晶的出現而有長條形顆粒產生。

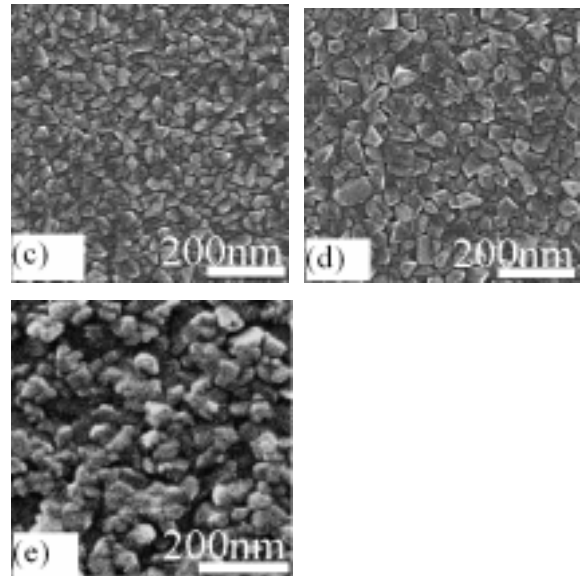
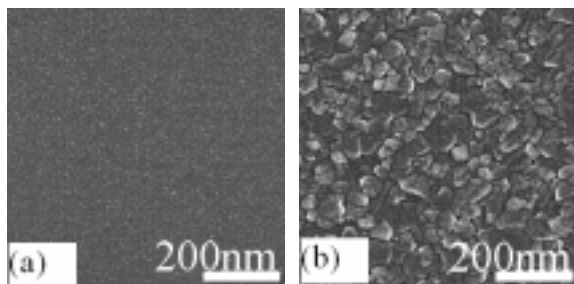


圖 2 氨水溫度 25°C, 反應循環次數 1000 次, 各種製程溫度所成長薄膜之表面 SEM 影像, (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C。

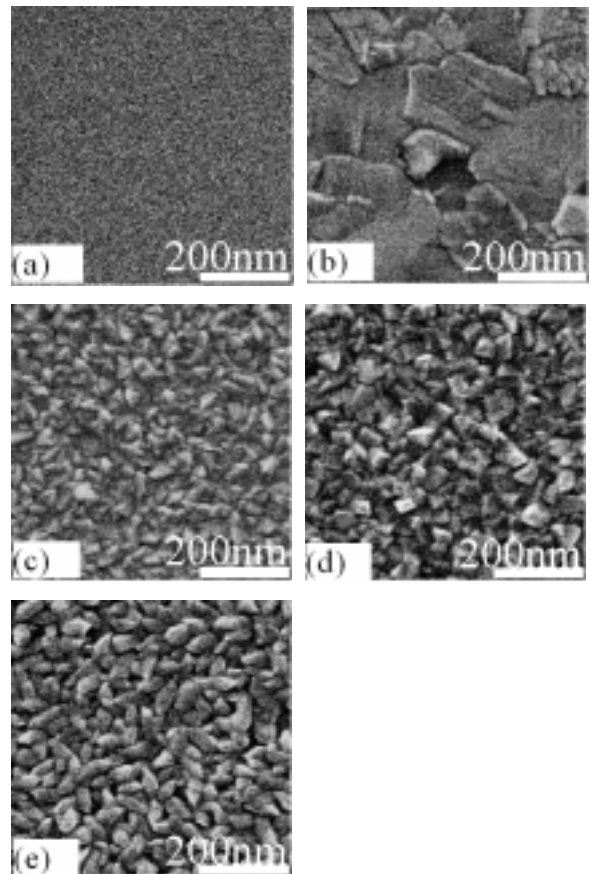


圖 3 氨水溫度 5°C, 反應循環次數 1000 次, 各種製程溫度所成長薄膜之表面 SEM 影像, (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C。

圖 4、5 分別為氨水溫度 25 與 5°C, 各種製程溫度之 N1s XPS 圖譜。氮摻雜至二氧化鈦內會有兩種鍵

結 [3], 束縛能在 400 與 402 eV 是屬於格隙型之摻雜 ( $\gamma$ -N), 而在 396 eV 是屬於置換型之摻雜 ( $\beta$ -N)。置換型的氮原子越多, 薄膜對可見光的吸收率會越高。由圖 4 的結果可知, 製程溫度 200°C 的氮摻雜 TiO<sub>2</sub> 薄膜只有  $\gamma$ -N 的鍵結出現, 顯示沒有能力將氮摻進薄膜中取代氧。製程溫度 300°C 以上就可發現  $\beta$ -N 的鍵結產生, 製程溫度 300-500°C  $\beta$ -N 訊號的強度變化不大, 600°C 則明顯增加, 顯示 N 容易摻入 rutile 結晶相內。氨水溫度 5°C 的  $\beta$ -N 對  $\gamma$ -N 比值較氨水 25°C 高, 這是因為氨水溫度 5°C 時, NH<sub>3</sub> 的比例較高, TiCl<sub>4</sub> 與 NH<sub>3</sub> 發生化學反應的機率增加, 產生 Ti-N 鍵結的機率也隨之增加, 因此  $\beta$ -N 的鍵結比例較高。

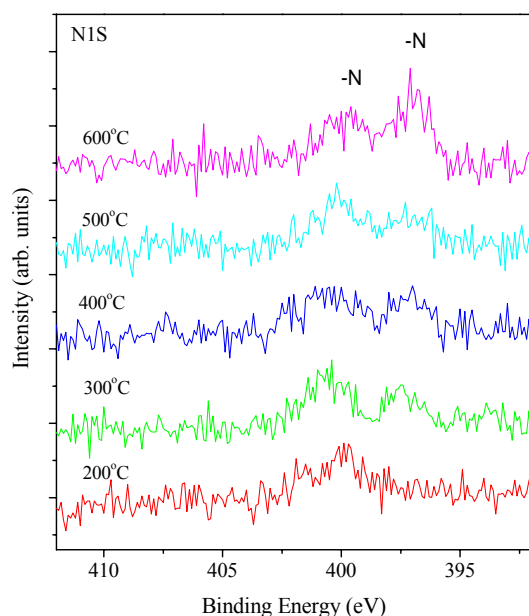


圖 4 氨水溫度 25°C, 各種製程溫度成長薄膜之 N1s XPS 圖譜。

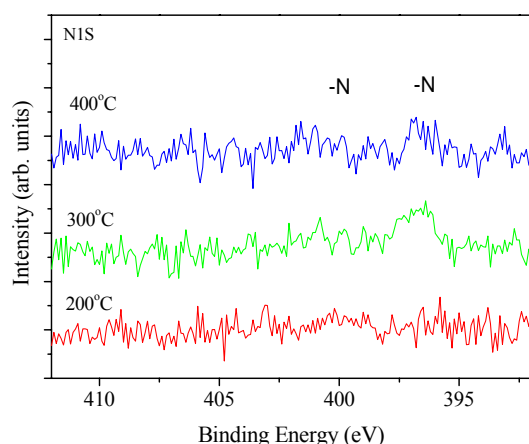


圖 5 氨水溫度 5°C, 各種製程溫度成長薄膜之 N1s XPS 圖譜。

圖 6 為氨水溫度 25°C 所成長 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光電流特性, 其中作為參考的純 TiO<sub>2</sub> 薄膜僅在紫外光照射下有光電響應, 而氮摻雜 TiO<sub>2</sub> 薄膜可將光電響應擴展至綠光區。氨水溫度 25°C, 製程溫度 200°C 成長的薄膜

幾乎無光電響應, 這是因為 200°C 成長的薄膜為非晶結構, 電子電洞復合速率快。300~500°C 成長的薄膜為 anatase 結晶相, 而 600°C 成長的薄膜為 rutile 結晶相, 理論上 anatase 與 rutile 分別僅能吸收波長小於 385 nm 與 412 nm 的紫光, 但氮摻雜後 300~500°C 成長薄膜的光電響應截止波長擴大到約 520 nm, 600°C 的光電響應截止波長擴大到約 545 nm。從 XPS 的結果可知 600°C 成長的薄膜有較強的  $\beta$ -N 訊號, 因此其光電響應也較佳。

圖 7 為氨水溫度 5°C 所成長 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光電流特性, 在紫外光區的光電流值與氨水 25°C 並無太大差別, 不過在可見光區的光電流值增加, 此乃因氨水 5°C 的  $\beta$ -N 摻雜比例較高之故。而 600°C 因薄膜為 TiON 與 TiN 結晶而無光電響應。

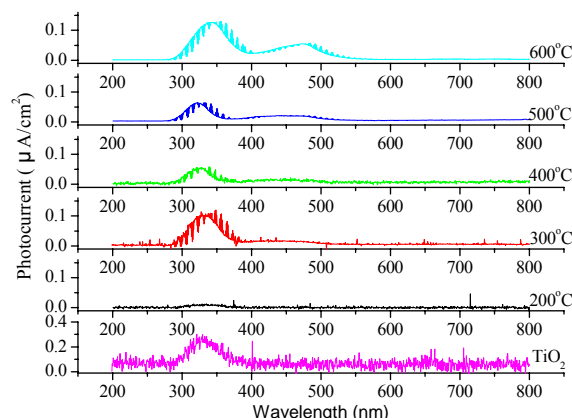


圖 6 氨水溫度 25°C, 反應循環次數 1000 次, 製程溫度對 TiO<sub>2</sub> 光電流之影響。照射燈源為 100W 鎢燈, 偏壓 1 V。

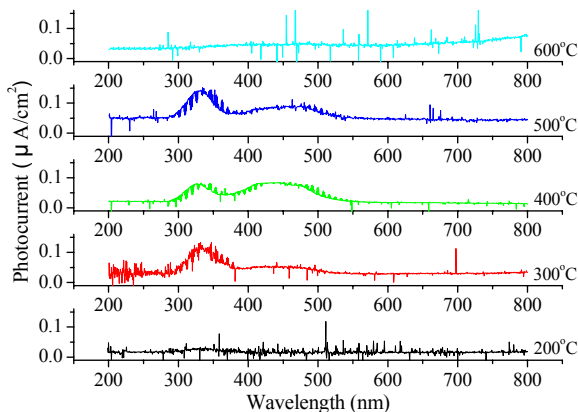


圖 7 氨水溫度 5°C, 反應循環次數 1000 次, 製程溫度對 TiO<sub>2</sub> 光電流之影響。照射燈源為 100W 鎢燈, 偏壓 1 V。

圖 8 為氨水溫度 25°C, 反應循環次數從 1000 次增至 3000 次, TiO<sub>2</sub> 薄膜的光電流特性。可發現在紫外光區的光電流值與反應循環次數 1000 次並無太大差別, 在可見光範圍中反應循環次數 3000 次的光電流值略高於反應循環次數 1000 次, 但是薄膜厚度增加 3 倍, 光電流值卻無倍數成長, 這是因為厚度增加, 電子電洞需要移動的距離也相對變長, 復合的機率也

變大，因此光電流值才無明顯增加。在可見光的照射下，製程溫度 500°C 成長的薄膜，其光電響應截止波長有較佳的紅移，大約至 560 nm

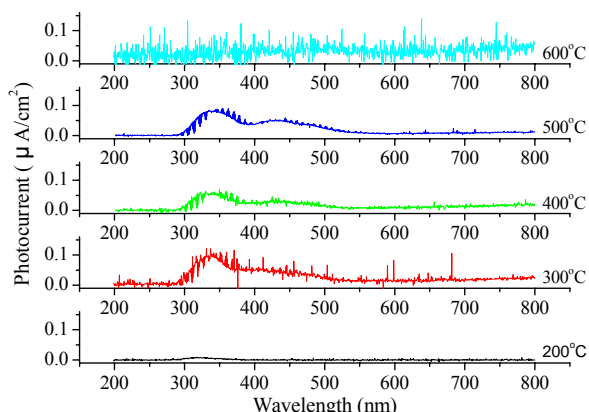


圖 8 氨水溫度 25°C，反應循環次數 3000 次，製程溫度對 TiO<sub>2</sub> 光電流之影響。照射燈源為 100W 鎢燈，偏壓 1 V。

#### 4. 結論

1. 氨水溫度 25 與 5°C 所成長的 TiO<sub>2</sub> 薄膜，結晶結構隨溫度變化趨勢大致相同，主要差異為氨水 5°C 時 rutile 結晶相生成的溫度較低，且在製程溫度 600°C 出現 TiON 與 TiN 結晶。
2. XPS 的量測發現製程溫度在 300°C 以上才有置換型 -N 產生，氨水 5°C 的 -N 鍵結略高於氨水 25°C。
3. 使用氨水成長氮摻雜的 TiO<sub>2</sub> 薄膜，對光的吸收波段確實可移至可見光範圍，且氨水溫度降低至 5°C 與增加反應循環次數至 3000 次的光電響應啟始波長皆有較佳的紅移現象，分別為 550 與 560 nm。
4. 降低氨水溫度與增加反應循環次數皆可增加光電流值，但是由於厚度的增加使得電子電洞的復合機率提高，因此增加的幅度並不大。

#### 4. 參考文獻

- [1] M.I. Litter, Appl. Catalysis B, 23 (1999) 89.
- [2] A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 637.
- [3] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Sci., 293 (2001) 269.
- [4] S.U.M. Khan, H. Al-Shahry, W.B. Ingler Jr., Sci., 297 (2002) 2243.
- [5] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh K. Asaia, Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 454.
- [6] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, S. Tanaka, T. Sumita, K. Asaia, J. Appl. Phys., 93 (2003) 5156.
- [7] W. Li, Y. Wang, H. Lin, S.I. Shaha, C. P. Huang, D. J.

Doren, S.A. Rykov, J. G. Chen, M.A. Barteau, Appl. Phys Lett., 83 (2003) 4143.

- [8] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 1230.
- [9] H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, Y. Yan, Chem. Mater., 16 (2004) 846.
- [10] H. Irie, S. Washizuka, Y. Watanabe, T. Kako, K. Hashimoto, J. the Electrochem. Soc., 152 (2005) E351
- [11] M. Leskela, M. Ritala, Thin Solid Films, 409 (2002) 138.