

國立交通大學

材料科學與工程學系
博士論文

利用原子層沉積與陽極氧化鋁膜製備
一維二氧化鈦奈米結構陣列及其光學
特性研究

Fabrication and optical characteristics of 1-D TiO₂
nanostructure arrays by atomic layer deposition and
anodic aluminum oxide

研究生：章詠湟

指導教授：陳智博士

中華民國九十九年十二月

利用原子層沉積與陽極氧化鋁膜製備一維二氧化鈦奈米結構陣
列及其光學特性研究

Fabrication and optical characteristics of 1-D TiO₂ nanostructure
arrays by atomic layer deposition and anodic aluminum oxide

研 究 生：章詠滄

Student: Yung-Huang Chang

指導教授：陳智 教授

Advisor: Prof. Chih Chen

國立交通大學
材料科學與工程學系博士班
博士論文



Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

In

Materials Science and Engineering

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年十二月

利用原子層沉積與陽極氧化鋁膜製備一維二氧化鈦奈米結構陣列及其光學特性研究

研究生：章詠滄

指導教授：陳 智 教授

國立交通大學

材料科學與工程學系博士班

摘 要

利用原子層化學氣相沉積和陽極氧化鋁模板，在 400 °C p-type 矽基材上，製備垂直排列的 TiO₂ 奈米管與 TiO₂ 薄膜。TiO₂ 奈米管的管壁厚度與 TiO₂ 薄膜的膜厚可藉由沉積循環數精準地控制。經由 XRD 與擇區繞射影像圖分析，TiO₂ 奈米管與 TiO₂ 薄膜為多晶銳鈦礦 (anatase) 結構。TiO₂ 奈米管與 TiO₂ 薄膜的吸收能力分別隨管壁厚度與膜厚增加而上升。相較於 TiO₂ 薄膜，TiO₂ 奈米管擁有較大的表面積，因此展現出優異的 Photoluminescence 光譜特性。

由於吸收能力隨厚度增加而上升，因此金屬-半導體-金屬結構的 Ti/TiO₂/Ti 電導偵測器展現出與厚度相關的光反應。對 ITO/TiO₂/Si 光二極體而言，光電流由 TiO₂/Si 異質接面(PN 接面)或是 ITO/TiO₂ 異質接面(蕭特基接點，Schottky contact)所控制，但是其方向相反。在短路迴路下，不論正負極接在 ITO 上，由於 TiO₂/Si 異質接面擁有較大

的空乏區與電位勢，因此主宰光載子傳輸方向。在 0 V 至 -1 V 偏壓下，詳細的光電流源轉換過程，由 TiO_2/Si 異質接面轉換至 ITO/TiO_2 接面，可經由光響應圖形偵測得知。

研究蕭特基接點與歐姆接點(Ohmic contact)對於 $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 與 $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 光二極體光電響應之影響。結果顯示 $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 光二極體為一個與厚度相關的光電反應。這是由於 Ti/TiO_2 為歐姆接點對光電流量沒有任何貢獻， TiO_2/Si 異質接面控制光電流量之大小與傳輸方向。對 $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 光二極體而言，蕭特基接點的 ITO/TiO_2 接面調節 TiO_2/Si 所控制的光電流量值，不再呈現和 $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 光二極體一致的管壁厚度正比線性關係。



研究異質接面對於 TiO_2 奈米管與 TiO_2/AAO 奈米管光電反應之影響。相較於 TiO_2 奈米管，由於空間侷限效應， TiO_2/AAO 奈米管展現較優異的 PL 光譜特性。在短路迴路下，由於光產生電子-電洞對在 PL 光譜上的再結合， TiO_2/AAO 奈米管的量子效率表現不夠傑出。藉由在高電場下抑制光產生電子-電洞對的再結合，與 AAO 空乏區的光產生電子注入，使得 TiO_2/AAO 奈米管的量子效率獲得改善。

在紫外光開關照射下，奈米尺寸架構中，傳統的能帶圖觀念很成功地被運用解釋載子傳輸方向機制。相較於材料本身光導特性，這些研究工作強調異質接面也擁有相同的重要性。

Fabrication and optical characteristics of 1-D TiO₂
nanostructure arrays by atomic layer deposition and anodic
aluminum oxide

Graduated Student : Yung-Huang Chang

Advisor: Prof. Chih Chen

Institute of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Vertically aligned TiO₂ nanotubes and TiO₂ thin film are fabricated on p-type Si substrates by using atomic layer deposition system with anodic aluminum oxide template at 400 °C. The wall-thickness of TiO₂ nanotubes and the thickness of TiO₂ thin films can be controlled precisely by controlling the deposition cycle number. A polycrystalline anatase structure for TiO₂ nanotubes and TiO₂ thin film was confirmed by XRD and selected area diffraction pattern. The absorbability for TiO₂ nanotubes and TiO₂ thin film was improved as an increase of the film thickness. Due to the larger surface area, the fabricated TiO₂ nanotubes exhibit an excellent performance on Photoluminescence characteristics, compared with TiO₂ thin film.

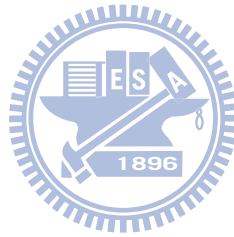
Metal-semiconductor-Metal (MSM) structured Ti/TiO₂/Ti detectors exhibited a highly thickness-dependent photoresponse due to the absorbability was enhanced as an increase of thickness. For the ITO/TiO₂/Si diode, the photocurrent is controlled by either the TiO₂/Si

hetero-junction (p-n junction) or the ITO/TiO₂ hetero-junction (Schottky contact), which is in the opposite direction. In short circuit, no matter positive or negative electrode applied on ITO, the TiO₂/Si hetero-junction dominates the photocarrier transportation direction due to the larger space charge region and potential gradient. For photocurrent sources, the detail transfer process from TiO₂/Si hetero-junction to ITO/TiO₂ hetero-junction was examined in the time-depended photoresponse at the biases of 0 V to -1 V.

Schottky-contact and Ohmic-contact effects upon the photoresponses of ITO/TiO₂/Si and Ti/TiO₂/Si nanotube-based photodiodes were investigated. Results show that the Ti/TiO₂/Si diode exhibits a highly thickness-dependent photoresponse. This is because the photocurrent is driven by the p-n junction at TiO₂/Si alone and it faces no retarding at the Ohmic contact of Ti/TiO₂. For the ITO/TiO₂/Si diode, the Schottky contact at ITO/TiO₂ regulates photocurrent overriding TiO₂/Si as a result of higher efficiency in photogeneration, leading to the opposite response compared with the Ti/TiO₂/Si diode.

The hetero-junction effects on the photoresponses of TiO₂ and TiO₂/AAO nanotube-based photodiodes were investigated. Due to the space confinement effect, TiO₂/AAO nanotubes revealed excellent PL characteristics, compared with TiO₂ nanotubes. In short circuit, due to the recombination of photogenerated electron-hole pairs upon PL spectra, the performance of quantum efficiency in TiO₂/AAO nanotubes was not splendid. It was improved for TiO₂/AAO nanotubes on quantum efficiency by restraining the recombination in high field and the injecting the photogenerated electron from AAO depletion region.

For the nano-scale framework, the classical knowledge of energy band diagram was successfully used to explain the mechanism of the carrier transportation direction under UV on/off illumination. These works emphasize the equal importance of the hetero-junctions as compared with materials' photoconductive properties.



致 謝

首先感謝指導教授陳智老師悉心的教導，使我得以一窺利用原子層化學氣相沉積系統與氧化鋁膜模板於矽基材上製備二氧化鈦奈米管之異質結構光電轉換特性研究領域的深奧，不時的討論並指點我正確的方向，對我的耐心指導與經驗傳授，使我在這些年中獲益匪淺，老師對學問的嚴謹更是我輩學習的典範。

本論文的完成另外亦得感謝曾院介老師及南台科技大學光電工程學系的鄭錫恩老師對我研究上的指教評點與原子層化學氣相沉積系統儀器的協助。國科會貴重儀器經費上的支持及實驗中給予任何協助和指導之先進，也因為有您們使得本論文能夠更完整。

本論文的完成另外亦得感謝南台科技大學的家全、宥儒、羿志學弟與雲林科技大學的坤廷、榮凱、兆洋、意珊、俊佑、冠廷、競鈞、正委學弟妹，以及慶榮、厥揚學長、舜民、世緯、健民、元蔚、佳凌、曉葳、秀吟學弟妹的經驗傳承，給予無數寶貴的意見與實驗上大力協助。因為有你們幫忙，不厭其煩的指出我研究中的缺失，且總能在我迷惘時為我解惑，使得本論文能夠更完整而嚴謹。也感謝書宏、鈺庭、聖翔、程昶、筱芸、翔耀、宗寬、漢文、佑俊、俊宏、哲誠、誠風、永昌、旻峰、宗憲、明慧、瑋安、建志、岱霖、若薇實驗室的大家們當然也不能忘記，你們的幫忙及搞笑我銘感在心。五年多的日子

裡，實驗室裡共同的生活點滴，學術上的討論、言不及義的閒扯、讓人又愛又怕的宵夜、趕報告的革命情感，感謝眾位學長姐、同學、學弟妹的共同砥礪，你/妳們的陪伴讓五年的研究生活變得絢麗多彩。

感謝我的雙親對我的關懷與支持、舒婷與玫鈞適時的關心。讓我可以保持樂觀和衝勁，來完成學業。

最後，謹以此文獻給我摯愛的家人。



目錄

中文摘要	I
英文摘要	III
誌謝	VI
目錄	VIII
表目錄	XIII
圖目錄	XIV
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 研究動機	3
第二章 原理機制與文獻回顧	5
2-1 二氧化鈦	5
2-1-1 二氧化鈦結構	5
2-1-2 二氧化鈦合成方式	6
2-1-3 二氧化鈦之應用	9
2-2 陽極氧化鋁	14
2-2-1 AAO 成長機制	14
2-2-2 影響 AAO 形貌之因素	16
2-3 原子層化學氣相沉積	21



2-3-1 原子層化學氣相沉積之成長機制	21
2-3-2 溫度對原子層化學氣相沉積之影響	23
2-4 光電轉換原理	29
2-4-1 pn 接面光二極體	29
2-4-2 光電導檢測器	30
2-4-3 量子效率與響應率	32
第三章 實驗方法與步驟	36
3-1 AAO 模板製備	36
3-2 ALD 沉積製程與奈米管柱陣列製作	40
3-3 量測電極製備	43
3-4 量測與分析儀器設備	45
3-4-1 紫外光/可見光光譜儀	45
3-4-2 光激發螢光量測	46
3-4-3 X 光粉末繞射儀	47
3-4-4 場發射掃描式電子顯微鏡	47
3-4-5 穿透式電子顯微鏡	48
3-4-6 光電特性量測	50
第四章 結果與討論	55
4-1 TiO ₂ 薄膜成長	55



4-1-1 薄膜形貌與成長速率	55
4-2 TiO ₂ 奈米管成長	60
4-2-1 TiO ₂ 奈米管形貌與成長速率	60
4-3 製備 TiO ₂ 奈米管	67
4-4 TiO ₂ 晶相結構	72
4-5 TiO ₂ 對 UV-visible 光線之穿透率與吸收能力	75
4-5-1 TiO ₂ 薄膜對 UV-visible 光線之穿透率與吸收能力	75
4-5-2 TiO ₂ 奈米管對 UV-visible 光線之穿透率與吸收能力	75
4-6 PL 光譜特性	80
4-6-1 TiO ₂ 薄膜之 PL 光譜特性	80
4-6-2 TiO ₂ 奈米管之 PL 光譜特性	81
4-7 MSM 光二極體之紫外光響應率	92
4-7-1 TiO ₂ 薄膜、TiO ₂ 奈米管與電極之製備	92
4-7-2 TiO ₂ 薄膜與 TiO ₂ 奈米管之紫外光響應率	92
4-8 兩個異質接面對紫外光光響應之影響	96
4-8-1 TiO ₂ 奈米管與 ITO 電極之製備	96
4-8-2 光電流來源之確認	96
4-8-3 電流-電壓特性量測	97
4-8-4 短路迴路下之光電流量測	97

4-8-5	光電流來源區域之轉換	99
4-8-6	光電轉換效率之比較	101
4-9	歐姆接點與蕭特基接點對紫外光光響應之影響	109
4-9-1	TiO ₂ 奈米管與電極之製備	109
4-9-2	光電流來源之確認	109
4-9-3	穿透率量測	110
4-9-4	電流-電壓特性量測	110
4-9-4-1	Ti/TiO ₂ /Si 光二極體	110
4-9-4-2	ITO/TiO ₂ /Si 光二極體	111
4-9-5	正負偏壓對光電轉換效率之影響	113
4-9-6	光反應延遲現象	114
4-9-6-1	ITO 和 Ti 電極之影響	114
4-9-6-2	循環數之影響	115
4-10	AAO/TiO ₂ 異質接面對紫外光光響應之影響	124
4-10-1	TiO ₂ 奈米管與 ITO 電極之製備	124
4-10-2	TiO ₂ 奈米管與 AAO 模板之吸收能力	124
4-10-3	PL 光譜特性分析	124
4-10-4	短路迴路下之光電轉換效率	126
4-10-5	不同偏壓下之光電轉換效率	127

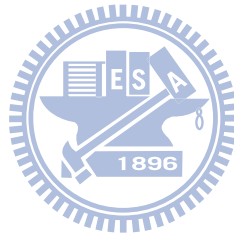
第五章 結論..... 134

參考文獻..... 139



表目錄

表 2-1: Anatase, rutile 與 brookite 之物理性質.....	12
表 4-1: TiO ₂ 薄膜之氧空缺 F ⁺ 和氧空缺 F 相關數據.....	91
表 4-2: TiO ₂ 奈米管之氧空缺 F ⁺ 和氧空缺 F 相關數據.....	91
表 4-3: 200 循環數 TiO ₂ 薄膜和奈米管之氧空缺 F ⁺ 和氧空缺 F 相關數據.....	91



圖目錄

圖 2.1: TiO ₂ 相圖	11
圖 2.2: Rutile 與 anatase 之晶體結構	12
圖 2.3: 二氧化鈦光催化反應機制	13
圖 2.4: 染料敏化太陽能電池工作原理示意圖	13
圖 2.5: 陽極氧化鋁結構，左圖為橫截面圖，右圖為平面圖	18
圖 2.6: 定電壓之下於酸性電解液中，陽極氧化鋁處理電流密度對時間的示意圖	18
圖 2.7: 陽極氧化鋁孔洞形成之機制	19
圖 2.8: 孔洞大小與外加電壓的關係	19
圖 2.9: 不同電解液在最佳電壓下所生成之 AAO(a)硫酸：25V，(b)草酸：40V，(c)硫酸：195V	20
圖 2.10: 原子層沈積系統示意圖。不同前驅物藉由不同的導管引進反應腔體	25
圖 2.11: 原子層沈積四個步驟(1)前驅物引進(2)沖洗(3)反應物引進(4)沖洗	26
圖 2.12: 一個圓環時間等於前驅物與反應物的脈衝時間加上兩個沖洗時間	27
圖 2.13: Al ₂ O ₃ 薄膜經原子層沈積均勻地覆蓋在 HSG 表面上	27
圖 2.14: TiN 薄膜均勻地覆蓋在 25:1 高深寬比的深溝渠內	28
圖 2.15: 原子層沈積窗口，描述表面薄膜成長過程速率跟溫度的關係	28

圖 2.16: (a)逆向偏壓 pn 接面光二極體示意圖，(b)跨於光二極體空乏區的淨空間電荷密度，(c)空乏區內的電場	34
圖 2.17: 在照射波長 λ 入射光之下，半導體材料的載子濃度	35
圖 2.18: 歐姆接點半導體的光電導增益圖	35
圖 3.1: AAO 製具與試片示意圖	38
圖 3.2: 兩階段陽極氧化處理過程示意圖	38
圖 3.3: AAO 之 FESEM 影像圖:(a)(b)平面圖，(c)橫截面圖。陽極氧化處理條件為室溫 25 °C，0.3 M 草酸，40 V 偏壓，孔洞直徑約為 75 nm，孔洞間距約為 100 nm	39
圖 3.4: TiO ₂ 奈米管柱製程示意圖:(a)在矽基材上生成 AAO 模板，(b)利用原子層化學氣相沉積在 400 °C 沉積 TiO ₂ ，(c)經過研磨拋光之後，(d)將試片浸泡於 0.1 wt% NaOH 溶液中將 AAO 模板去除	42
圖 3.5: Ti 金屬電極示意圖	44
圖 3.6: 背電極結構示意圖	44
圖 3.7: 電子躍遷圖	52
圖 3.8: 電子躍遷圖。	52
圖 3.9: X 光繞射量測示意圖	53
圖 3.10: 光電流量測架構圖	53
圖 3.11: 上對上之光電特性量測示意圖	54
圖 3.12: 上對下之光電特性量測示意圖	54
圖 4.1: TiO ₂ 薄膜於 400 °C 下成長之 FESEM 表面形貌圖。(a)為 50 循環數、(b)為 100 循環數、(c)為 200 循環數、(d)為 300 循環數與(e)為 700 循環數	57

- 圖 4.2: TiO_2 薄膜於 400°C 下成長之 TEM 橫截面形貌圖。(a)為 50 循環數、(b)為 100 循環數、(c)為 200 循環數、(d)為 300 循環數與(e)為 700 循環數58
- 圖 4.3: 4.2(b)紅色虛線圓圈之高解析 TEM 橫截面形貌圖。在 400°C 下，100 循環數 TiO_2 薄膜於自然氧化層之上成長結晶59
- 圖 4.4: TiO_2 薄膜於 400°C 下成長之 FESEM 表面形貌圖。(a)為 50 循環數、(b)為 100 循環數、(c)為 200 循環數、(d)為 300 循環數與(e)為 700 循環數63
- 圖 4.5: 在 400°C 下， TiO_2 奈米管之 FESEM 橫截面形貌圖。AAO 模板尚未移除。(a)為 50 循環數、(b)為 100 循環數、(c)為 200 循環數、(d)為 300 循環數與(e)為 700 循環數64
- 圖 4.6: 在 400°C 下， TiO_2 奈米管之 TEM 橫截面形貌圖。AAO 模板尚未移除。(a)為 50 循環數、(b)為 100 循環數、(c)為 200 循環數、(d)為 300 循環數與(e)為 700 循環數65
- 圖 4.7: TiO_2 薄膜與 TiO_2 奈米管之膜厚與管壁厚度對循環數之曲線圖66
- 圖 4.8: (a)為 AAO 模板在未沉積 TiO_2 奈米管於矽基材之 FESEM 平面圖，(b)在 400°C 下完成 700 循環數 TiO_2 沉積，(c)使用機械研磨方式移除 AAO 模板表面 TiO_2 之形貌，(d)經選擇性蝕刻 AAO 模板， TiO_2 奈米柱陣列垂直於矽基材69
- 圖 4.9: (a)為 50 循環數 TiO_2 奈米管將完全倒塌，只留下矽基材陽極化之痕跡，(b)剩餘之 100 循環數 TiO_2 奈米管呈傾斜狀態，且相互倚靠69
- 圖 4.10: 噴濺蝕刻完成後之 FESEM 圖。(a)為 300 循環數 TiO_2 ，(b)為 700 循環數 TiO_2 70
- 圖 4.11: 200 循環數 TiO_2 奈米管之 FESEM 形貌圖。(a)小倍率、(b)大倍率之 TiO_2 奈米管表面形貌圖，部分 AAO 尚未完全移除。(c)小倍率、(d)大倍率之 TiO_2 奈米管橫截面形貌圖，AAO 完全移除70
- 圖 4.12: 300 循環數 TiO_2 奈米管之 FESEM 形貌圖。(a)小倍率、(b)大倍率之 TiO_2 奈米管表面形貌圖，部分 AAO 尚未完全移除。(c)小倍率、

(d)大倍率之 TiO_2 奈米管橫截面形貌圖，AAO 完全移除71

圖 4.13: 700 循環數 TiO_2 奈米管之 FESEM 形貌圖。(a)小倍率、(b)大倍率之 TiO_2 奈米管表面形貌圖，部分 AAO 尚未完全移除。(c)小倍率、(d)大倍率之 TiO_2 奈米管橫截面形貌圖，AAO 完全移除72

圖 4.14: 400°C 下 700 循環數奈米管之擇區繞射影像圖74

圖 4.15: 400°C 下 700 循環數(a) TiO_2 薄膜與(b) TiO_2 奈米管之 XRD 圖譜74

圖 4.16: TiO_2 薄膜之穿透率結果77

圖 4.17: TiO_2 薄膜之吸收能力結果77

圖 4.18: 薄膜厚度對吸收能力之結果77

圖 4.19: TiO_2 奈米管之穿透率結果78

圖 4.20: TiO_2 奈米管之吸收能力結果78

圖 4.21: TiO_2 奈米管管壁厚度對吸收能力之結果78

圖 4.22: TiO_2 奈米管體積比率對吸收能力之結果79

圖 4.23: TiO_2 奈米管表面積比率對吸收能力之結果79

圖 4.24: TiO_2 奈米管管壁厚度對表面積比率之結果79

圖 4.25: TiO_2 之 PL 光學特性圖84

圖 4.26: 在 400°C 下不同循環數 TiO_2 薄膜之 PL 光譜84

圖 4.27: TiO_2 薄膜吸收能力和 PL 光譜強度面積對膜厚之結果。PL 光源為 325 nm 波長之 He-Cd Laser，而吸收能力則是在 325 nm 波長所量測得到之值85

圖 4.28: TiO_2 薄膜之 PL 光譜的 Gauss fitting 圖86

圖 4.29: 在不同 TiO ₂ 薄膜厚度下，氧空位 F ⁺ 和氧空位 F 的分布示意圖	87
圖 4.30: 在 400 °C 下不同循環數 TiO ₂ 奈米管之 PL 光譜	87
圖 4.31: TiO ₂ 奈米管吸收能力和 PL 光譜強度面積對管壁厚度之結果。PL 光源為 325 nm 波長之 He-Cd Laser，而吸收能力則是在 325 nm 波長所量測得到之值	88
圖 4.32: TiO ₂ 奈米管之 PL 光譜的 Gauss fitting 圖	89
圖 4.33: 200 循環數 TiO ₂ 薄膜和奈米管之 PL 光譜與其 Gauss fitting 圖	90
圖 4.34: TiO ₂ 薄膜與 TiO ₂ 奈米管之紫外光響應率圖。右圖為其量測示意圖	94
圖 4.35: 200 循環數 TiO ₂ 薄膜和奈米管之 PL 光譜與其 Gauss fitting 圖	94
圖 4.36: 不同循環數 TiO ₂ 薄膜與 TiO ₂ 奈米管在不同電壓下對紫外光響應率圖	95
圖 4.37: MSM 結構 Ti/TiO ₂ /Ti 之能帶圖形。(a)施加較小之偏壓，(b)施加較大之偏壓	95
圖 4.38: 400 °C 下 200 循環數 TiO ₂ 奈米管與 ITO 電極之 FESEM 圖	103
圖 4.39: ITO 對紫外光之光響應結果，其偵測方式為上對上量測	103
圖 4.40: ITO/Si 與 ITO/TiO ₂ /Si 對紫外光之光響應結果，其偵測方式為上對下量測	104
圖 4.41: TiO ₂ 奈米管之電流-電壓特性曲線圖。鑲入圖為其量測方式。能帶圖藍色區域為逆向偏壓之空乏區，黃色區域為順向偏壓之空乏區	104
圖 4.42: 在紫外光開關循環照射短路迴路下，TiO ₂ 奈米管之光電流曲	

線圖形。(a)為 ITO 電極為正，(b)為 ITO 電極為負。右圖為相對應之能帶圖	105
圖 4.43: 在施加負偏壓於 ITO 電極，紫外光開關照射下，TiO ₂ 奈米管之光電流曲線圖形。(a)為-0.1 V，(b)為-0.2 V，(c)為-0.4 V，(d)為-0.6 V，(e)為-0.8 和(f)為-1 V	106
圖 4.44: TiO ₂ 奈米管之能帶圖。施加於 ITO 電極為負偏壓，(a)為 0 V，(b) 為施加較大之負偏壓	107
圖 4.45: TiO ₂ 奈米管之光電轉換效率結果	107
圖 4.46: TiO ₂ 奈米管之光電轉換效率結果。右圖為相對應之能帶圖	108
圖 4.47: 400 °C (a)100、(b)300 和(c)700 循環數 TiO ₂ 奈米管之 FESEM 表面形貌圖，(d) 100 (e) 300 和(f) 700 循環數 TiO ₂ 奈米管之 TEM 橫截面形貌圖	116
圖 4.48: 在 400 °C 100 循環數 TiO ₂ 奈米管表面沉積(a)Pt/Ti，(b)ITO 電極之 FESEM 橫截面形貌圖。AAO 模板尚未移除	117
圖 4.49: 在短路迴路下，ITO/AAO/Si 與 ITO/TiO ₂ +AAO/Si 對紫外光之光響應結果，其偵測方式為上對下量測	117
圖 4.50: 400 °C 100、300 和 700 循環數 TiO ₂ 奈米管之穿透率，鑲入圖為移除奈米管中空區域影響規格化之穿透率。右圖為穿透率量測方式	118
圖 4.51: (a)為 400 °C 下 100、300 和 700 循環數 TiO ₂ 奈米管，在紫外光開關照射下，Ti/TiO ₂ /Si 光二極體之電流-電壓特性曲線圖，(b)為上對下之量測方式，(c)為 Ti 電極施加正偏壓下，Ti/TiO ₂ /Si 光二極體之能帶圖	119
圖 4.52: 光電轉換效率與吸收能力對管壁厚度之結果	120
圖 4.53: (a)為 400 °C 下 100、300 和 700 循環數 TiO ₂ 奈米管，在紫外光開關照射下，ITO/TiO ₂ /Si 光二極體之電流-電壓特性曲線圖，(b)為上對下之量測方式，(c)為 ITO 電極施加正偏壓下，ITO/TiO ₂ /Si 光二	

極體之能帶圖	121
圖 4.54: 400 °C 下 100、300 和 700 循環數 TiO ₂ 奈米管，在紫外光照射，施加正反偏壓於 ITO 電極下，ITO/TiO ₂ /Si 光二極體之光電轉換特性曲線圖。右圖為相對應之能帶圖	122
圖 4.55: 在 10 V 偏壓，紫外光開關循環照射下，400 °C 700 循環數 TiO ₂ 奈米管(a) Ti/TiO ₂ /Si 和(b) ITO/TiO ₂ /Si 光二極體之光電流曲線圖形	123
圖 4.56: 在 10 V 偏壓，紫外光開關照射下，400 °C 100、300 和 700 循環數 TiO ₂ 奈米管(a) Ti/TiO ₂ /Si 和(b) ITO/TiO ₂ /Si 光二極體之光電轉換效率曲線圖形	123
圖 4.57: 400 °C 200 循環數 TiO ₂ 奈米管 FESEM 圖。(a)移除 AAO 模板，(b)未移除 AAO 模板	129
圖 4.58: (a)AAO 模板與(b)TiO ₂ 奈米管之吸收能力結果	129
圖 4.59: (a)TiO ₂ /AAO 奈米管、TiO ₂ 奈米管與 AAO 模板之 PL 光譜圖形。(b)AAO 模板、(c)TiO ₂ /AAO 奈米管與(d) TiO ₂ 奈米管之 PL 光譜 Gauss fitting 圖形	130
圖 4.60: TiO ₂ /AAO 奈米管之能帶圖	131
圖 4.61: 在短路迴路下，TiO ₂ /AAO 奈米管、TiO ₂ 奈米管與 AAO 模板對紫外光之量子效率結果。右圖為上對下偵測方式示意圖	131
圖 4.62: 在不同偏壓下，(a)TiO ₂ 奈米管與(b)TiO ₂ /AAO 奈米管對紫外光之量子效率結果。(c)為不同偏壓對量子效率結果	132
圖 4.63: ITO/TiO ₂ /Si 光二極體之能帶圖。(a)施加小偏壓，(b)施加大偏壓，且到達空間電荷限制電流效應	133
圖 4.64: TiO ₂ /AAO 奈米管之能帶圖。在紫外光照射下，位於 AAO 模板空乏區的光電子將因內建電位勢而進入 TiO ₂ 奈米管	133

第一章 緒論

1-1 前言

自從Iijima於1991年發現奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs)以來[1]，引領了奈米材料研究的風潮。當材料尺寸逐漸縮小至奈米等級，由於量子侷限效應(quantum confinement)與高表體比等因素，使得奈米材料隨尺度縮小之後，諸多性質均與塊材特性有了差異。在各種奈米材料中，如奈米點(nanodots)[2-5]、奈米管(nanotubes)[1,6-10]、奈米線(nanowires)[11,12]及奈米柱(nanorods)[13,14]等因其結構特殊，具有許多優異的光、電、磁性及機械物理性。不僅可做為材料光、電、磁性及機械等性質之基礎理論研究，更可應用於場發射元件[15,16]、場效電晶體[8,17]、太陽能電池[13,18-20]、光電元件[8,12]、氣體感測器[8,21,22]等其他相關應用。

由於二氧化鈦(titania, TiO_2)具有多樣性的成長方式、高熔點(1855 °C)、間接能隙(indirect band gap, 3.2 eV)、化學穩定性、物理安定性、生物相容性、光穩定性、高光催化反應與高太陽能轉換性率，使得 TiO_2 成為熱門研究材料之一。而製備 TiO_2 奈米管方式有陽極氧化法(anodic oxidation)[23]、模板法(template method)[24,25]、水熱法(Hydrothermal method)[26-30]...等。而其中模板法利用大範圍的奈米結構模板作為成長的基材，藉此以得到高密度的奈米結構。奈米結構模板通常是指

具有多孔性的材料，且其孔洞大小大都落在奈米尺度範圍。而其中又以陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide, AAO)模板為輔助，利用原子層化學氣相沉積(atomic layer deposition, ALD)方式製備最受矚目[31,32]。AAO為一種自我排列的奈米尺寸多孔性模板，具有均一孔徑，並能隨需求而改變其孔徑大小，其孔徑可從數十至數百奈米，且孔洞長度可到達100 nm ~ 100 μm，並可形成大面積垂直排列於基材之奈米孔洞陣列(nanopore arrays)，不但製作簡易而且價格低廉，因此廣泛被應用於成長奈米結構材料。而ALD利用表面飽和化學性吸附(saturated chemisorption)與自我限制(self-limiting)反應機制的特性，具有良好的鍍膜均勻度、精確的鍍膜厚度控制、較低的薄膜成長溫度與幾乎100%的階梯覆蓋(step coverage)能力，因此具有絕佳高深寬比孔洞填充的能力。結合AAO模板與ALD製程技術，無須觸媒(catalyst)之下，可在基材上製作一維TiO₂奈米管陣列(TiO₂ nanotube arrays)，並可精準控制TiO₂奈米管的直徑大小、管壁厚度(wall thickness)與奈米管高度，而且TiO₂奈米管幾乎呈90度垂直排列於基材上。此製程可隨心所欲精準控制TiO₂奈米管的表面幾何形貌，對其他製程而言是為罕見，而如此優異的製備方式，將有利於後續光學特性的應用。本實驗亦利用此優異的製備方式，於矽基材(Si substract)上製作TiO₂奈米管陣列，進而研究其光學性質與其光電轉換特性。

由於TiO₂具優異的光學性質，且在環保綠色能源意識抬頭之下，TiO₂光觸媒[33,34]與染料敏化太陽能電池[18-20]深深吸引著學者投入研究，然而多著重於材料特性與改質的光學特性探討[35-44]，以期能夠增進其競爭優勢。而在室溫空氣環境下，對紫外光直接吸收的光電轉換特性與電極異質接面對於光電轉換的影響，卻甚少人提起。而對於能夠決定一個元件最終的行為表現，在傳統半導體材料光電轉換特性中，電極異質接面必須被鄭重地強調。電極異質接面是半導體元件的基石，由於接面材料功函數的差異，將形成蕭特基接點(Schottky contact)[45-51]或是歐姆接點(Ohmic contact)[49-54]。當元件在光源照射之下，接點的類型將決定載子傳輸方向(carrier transportation direction)，而電位勢(potential gradient)與空乏區寬度(width of depletion region)將決定光電流流量(magnitude of photocurrent)[50, 55, 56]。雖然如此，異質接面對於TiO₂材料的研究依舊很貧乏，尤其是在奈米尺寸之下。

1-2 研究動機

由於環保綠色能源觀念日漸受到重視，因此學者多著重於染料敏化太陽能電池[18-20]、TiO₂光觸媒[33,34]與產氫能源[36]研究等等。但是，在染料敏化太陽能電池TiO₂主要扮演的角色是載子傳輸，非光電轉換；在光觸媒與產氫能源TiO₂主要是在水溶液中進行光電轉

換，研究其表面反應機制。鮮少人在室溫空氣環境下，研究整體 TiO₂ 材料而對於紫外光吸收的光電轉換特性，而非只是表面反應研究。是故，本實驗將在室溫空氣環境下，進行 TiO₂ 材料對紫外光吸收的光電轉換特性之研究。

本實驗將利用 AAO 模板與 ALD 製程技術，在矽基材上製作直徑、高度一致的垂直排列 TiO₂ 奈米管陣列，並利用製程循環數(cycles) 控制 TiO₂ 奈米管管壁厚度。由於鮮少製程可如此精準控制 TiO₂ 奈米管管壁厚度，因此在光激發螢光(Photoluminescence, PL)研究上，亦少見管壁厚度對於 PL 光譜的研究探討。而 ZnO 材料文獻中曾提及 [57-59]，奈米管相較於奈米柱與薄膜有較高之 PL 發光光譜。是故，本實驗將討論 TiO₂ 奈米管管壁厚度對於 PL 光譜之影響，並預期較薄的管壁厚度將會有較優異的 PL 光譜表現。而電極材料的差異將可形成蕭特基接點 [45-51] 或是歐姆接點 [49-54]，而不同接點種類將影響光電流的傳輸方向與流量大小。因此，本實驗將製作兩種不同種類的電極，在不同管壁厚度下，研究其對於光電轉換特性之影響。

第二章 原理機制與文獻回顧

2-1 二氧化鈦

2-1-1 二氧化鈦結構

二氧化鈦主要晶體結構包含銳鈦礦(anatase)、金紅石(rutile)與板鈦礦(brookite)三種。anatase晶相與brookite晶相為存在於低溫下的結構，而rutile晶相為存在於高溫的結構。anatase晶相與brookite晶相約在於600°C高溫下易轉變成rutile晶相，而這轉變通常是不可逆的。其相圖如圖2.1所示[60]。因為brookite晶相較為不穩定，是故在研究及應用上均以anatase與rutile為主。anatase晶相與rutile晶相均屬於正立方晶系(tetragonal system)的結構，其晶相可視為TiO₆八面體。兩者主要差異在於八面體結構的扭曲程度與鍵結方法。anatase晶相是以edge-sharing的方式連接成網狀結構，rutile晶相則是以corner-sharing方式連接成三度空間結構。如圖2.2所示[61,62]。是故不同的鍵結方式，導致兩種晶相截然不同的晶格常數(lattice constants)，anatase晶相的晶格常數為a=b=3.7845，c=9.5146[63,64]，而rutile晶相的晶格常數為a=b=4.5937，c=2.9587[65,66]。而不同的鍵結方式與晶格常數，構成不同的質量密度與電子能帶結構能隙。anatase晶相的密度為3.89 g/cm³，屬於間接能隙其值為3.2 eV，而rutile晶相的密度為4.25 g/cm³，

屬於直能隙其值為3.0 eV。其基本性質如表2-1[61]所示。

2-1-2 二氧化鈦合成方式

製備TiO₂方式包含有陽極氧化法[23]、溶膠-凝膠法(sol-gel method)[67,68]、水熱法[26-30]、蒸鍍法(evaporation)[69,70]、濺鍍法(sputtering)[69,71]、化學氣相沉積法(CVD/PECVD)[72,73]、原子層沉積法(ALD)[74,75]等。

陽極氧化法

於基材上沉積一層Ti金屬層，在適當電解液下，Ti金屬為陽極，惰性金屬(Pt)為陰極，電解液提供氧離子，使位於陽極的Ti金屬形成TiO₂，同時在陰極伴隨著氫氣生成。陽極氧化法受限於鍍膜成份可調整性低。



溶膠-凝膠法

溶膠-凝膠法為一種水解(hydrolysis)與縮合(condensation)的反應過程，所得到的晶粒與孔隙大小具有一致性。利用不同後續處理方式，可得不同樣品型態，如粉末、塊材與薄膜等氧化物材料。而根據前驅物的不同，可分成有機金屬(metal alkoxides)與金屬鹽(metal salts)兩大種類。在溶膠-凝膠法製備中，常用溶劑有水及醇類兩種。為了使溶劑易於揮發及乾燥，具有極性及高蒸氣壓之醇類較常作為溶劑。

水熱法

將反應物均勻混合成水溶液，並放置於密閉反應器中。利用水蒸氣形成溫度大於 100°C 的環境，且隨著溫度增加而產生一個高壓，藉此增加溶質的溶解度。產物在溶液中先行溶解，而再重新排列組合結晶析出，因此水熱法的合成過程為一種溶解-析出反應(dissolution-precipitation reaction)[26]。而利用水熱法可直接於溶液中合成結晶的粉體，無需經煅燒過程，且利用溫度可以控制粉體尺寸，而不同的起始物可得到不同型態之粉體。

蒸鍍法

使用電子槍蒸鍍系統(e-gun evaporation system)，以電子束加熱坩鍋中的Ti金屬或 TiO_2 ，使其成為蒸氣分子並沉積於基板上。由於電子束加熱能量不足，易造成氧不足，因此 TiO_2 膜的品質不佳。

濺鍍法

以Ti金屬或是 TiO_2 為靶材，在濺鍍時通入適當的 Ar/O_2 氣體比，使Ti、 O_2 反應生成 TiO_2 。因直接濺鍍靶材，是故鍍膜效率快，且在高真空下鍍膜，所以雜質較少。而利用大面積靶材即可製作大面積薄膜。且濺鍍出來的粒子能量較高，經過熱處理後，可以直接生成穩定的rutile相，而無需經anatase相再轉變成rutile相。雖然在高溫下經由Ti與 O_2 反應形成 TiO_2 ，但其成分計量比多為 TiO_{2-x} ，易形成低價數的 Ti_3O_4 或是TiO，造成結構上的缺陷，進而影響其電性。

化學氣相沉積法

低溫加熱含鈦溶劑，如丙環氧鈦(titanium isopropoxide)或 $TiCl_4$ 形成蒸氣，再利用運送氣體帶入反應室。高溫加熱以去除有機物的C與H，而留下Ti與O原子形成 TiO_2 。隨溫度之增加，其晶相將由anatase相轉變為rutile相，具有均勻性與階梯覆蓋性佳的優點。

原子層沉積法

以鹵化物或是有機化合物為前驅物(precursors)，並以 H_2O 、 H_2O_2 或是 O_2 為反應物(reactors)，依序將物質以運送氣體帶入反應室，利用表面飽和化學性吸附與自我限制反應機制特性生成 TiO_2 ，因此具有良好的鍍膜均勻度、精確的鍍膜厚度控制、較低的薄膜成長溫度、嚴格的膜組成控制、高密度均勻薄膜、最少缺陷與雜質及幾乎100%的階梯覆蓋能力。因此具有絕佳高深寬比孔洞填充的能力。

每種製程均有其優缺點[76]。例如陽極氧化法與溶膠-凝膠法等製程設備較簡單便宜，具成本優勢。而溶膠-凝膠法，以溶膠-凝膠方式合成 TiO_2 光觸媒，混入溶劑膠後塗布在基材表面形成薄膜，製程中需要結合高溫燒結，因此附著效果有限，薄膜易發生剝落的缺點。蒸著、濺鍍、化學氣相沉積、原子層沉積等需要使用真空系統，製程設備成本相對較高，但可應用於較複雜形狀的基材，鍍膜摻雜成份的變化性也較高，其中蒸著與濺鍍法對多孔性基材的被覆能力較差，化學氣相

沉積反應溫度較高，原子層沉積則具有反應溫度低、100%階梯覆蓋的優點，目前除應用於IC製造上已展現其潛力外，在多孔材觸媒轉化器應用上的研究亦漸漸受到重視。

2-1-3 二氧化鈦之應用

TiO₂為n-type半導體，具化學安定性、物理穩定性、生物相融性、高熔點(rutile為1855 °C)、高能隙(rutile為Eg = 3.0 eV，直接能隙；anatase為Eg = 3.2 eV，間接能隙)、高折射率(rutile為2.609，brookite為2.583，anatase為2.488)、光化學穩定性、高介電常數、高光學轉換效率之金屬氧化物。無毒，不溶於水、稀酸、弱無機酸及有機溶劑、微溶於熱硝酸和鹼，長時間煮沸才能溶於濃硫酸及氫氟酸。在塗料、造紙、塑膠、合成纖維、印刷油墨、橡膠等工業領域均占有一席之地。尤其是在塗料方面，由於rutile在高溫下具高穩定性，且擁有高折射率與紫外光吸收能力，因此常被使用在白色塗料與化妝品。

因TiO₂的特殊光學性質，且在綠色環保意識抬頭之下，光觸媒與染料敏化太陽能電池成為當下最為熱門的研究議題。自從1972年日本Fujishima 和 Honda[77,78]發現，利用TiO₂做為陽極，Pt當做為陰極，以415 nm波長光線照射TiO₂表面，產生催化反應並將水分解氫和氧，而引起人們廣泛的興趣開啟了光觸媒的新應用領域。此現象即為著名之Honda-Fujishima effect，其整體反應如圖2.3所示。在紫外光照射

下，Anatase TiO_2 將電子由價帶(valence band)激發至傳導帶(conduction band)而形成電子-電洞對(electron-hole pairs)，進而分別與環境中的氧分子及水分子反應形成氧自由基與氫氧自由基，並將表面的吸附物質進行氧化或還原，可分解環境中有害的有機化合物，轉換成無害的物質，對於許多反應均有良好的催化效果；同時也具有抗菌、防汙、脫臭、防塵及親水性的功能。在1991年，M. Grätzel[18]及其研究團隊為以高表面積的 TiO_2 奈米結晶性多孔膜(nanocrystalline porous electrode)為工作電極，將 $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2[(\mu\text{-CN})\text{Ru}(\text{CN})(\text{bpy})_2]_2$ 敏化到此多孔膜上，再使用碘離子/碘三根離子(Iodide / Triiodide, I^-/I_3^-)作為電解質溶液，鍍上Pt金屬的導電玻璃為另一電極，如圖2.4所示[79]。在AM 1.5 模擬太陽光下轉化效率超過7%，在漫反射太陽光下高達12%，達至商業化水準而立下染料敏化太陽能電池重要里程碑，此後吸引了許多學者與廠商競相投入開發研究。

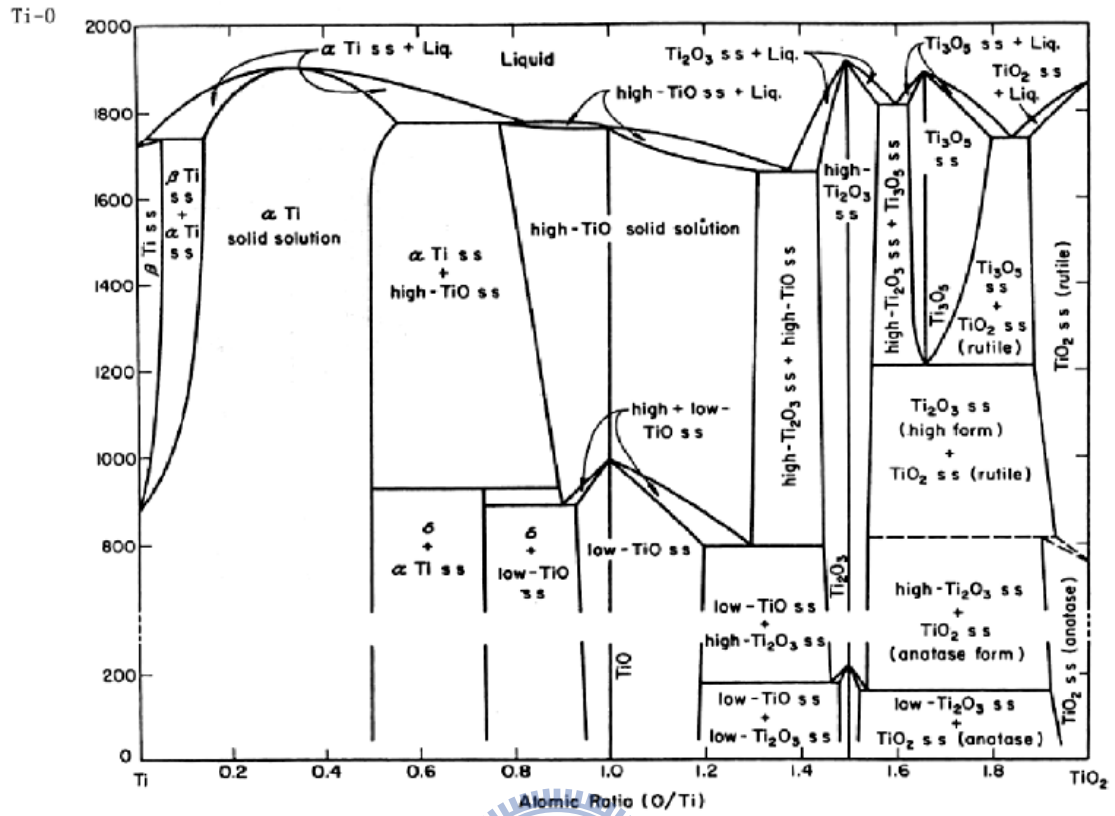


圖 2.1 TiO₂ 相圖。 [60]



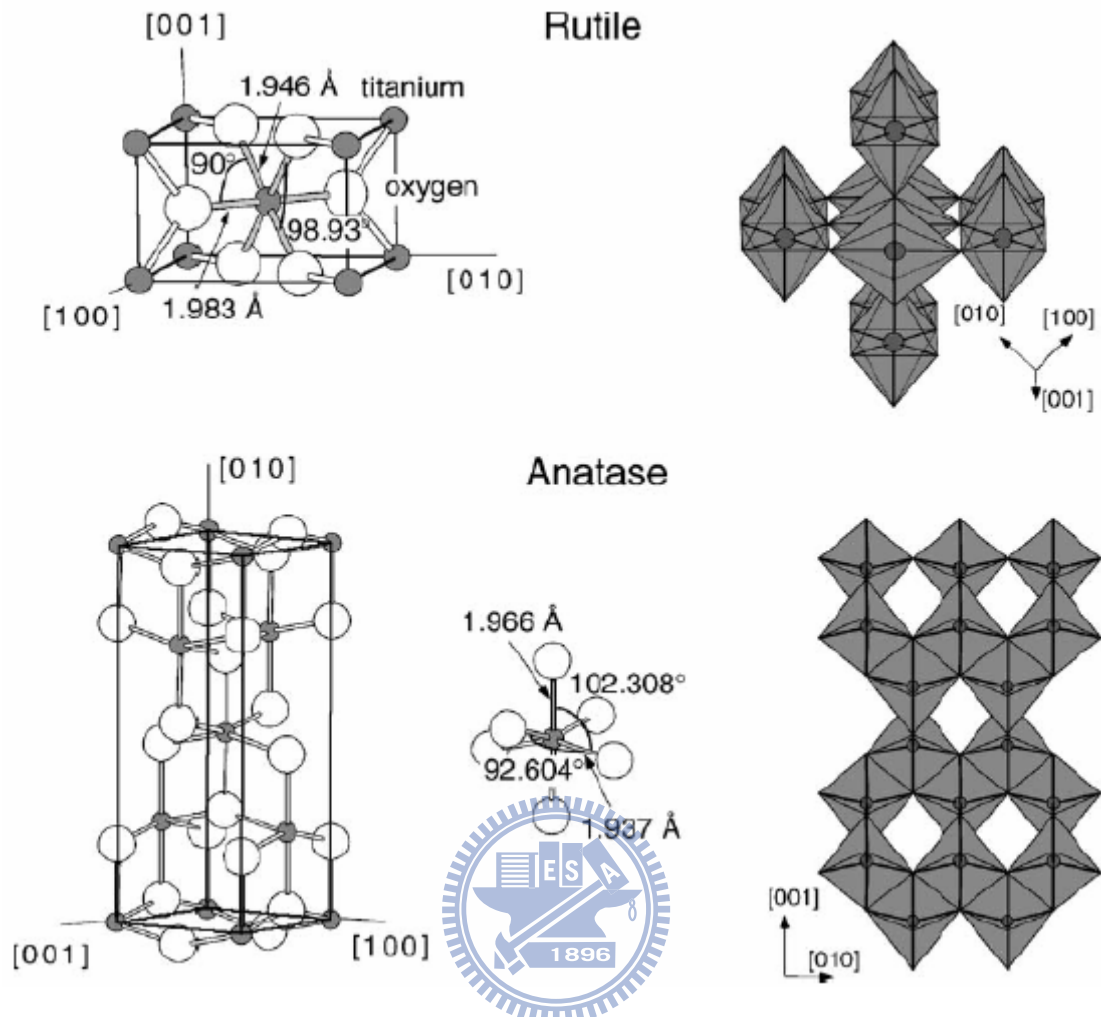


圖2.2 Rutile與anatase之晶體結構。[61]

表2-1 Anatase, rutile與brookite之物理性質。[61]

晶型	晶系	晶格常數 (Å)			能隙 (eV)	密度 (cm ³ /g)
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Anatase	tetragonal	3.733	3.733	9.370	3.2	3.83
Rutile	tetragonal	4.584	4.584	2.953	3.0	4.24
Brookite	rhombohedral	5.436	9.166	5.135	3.2	4.17

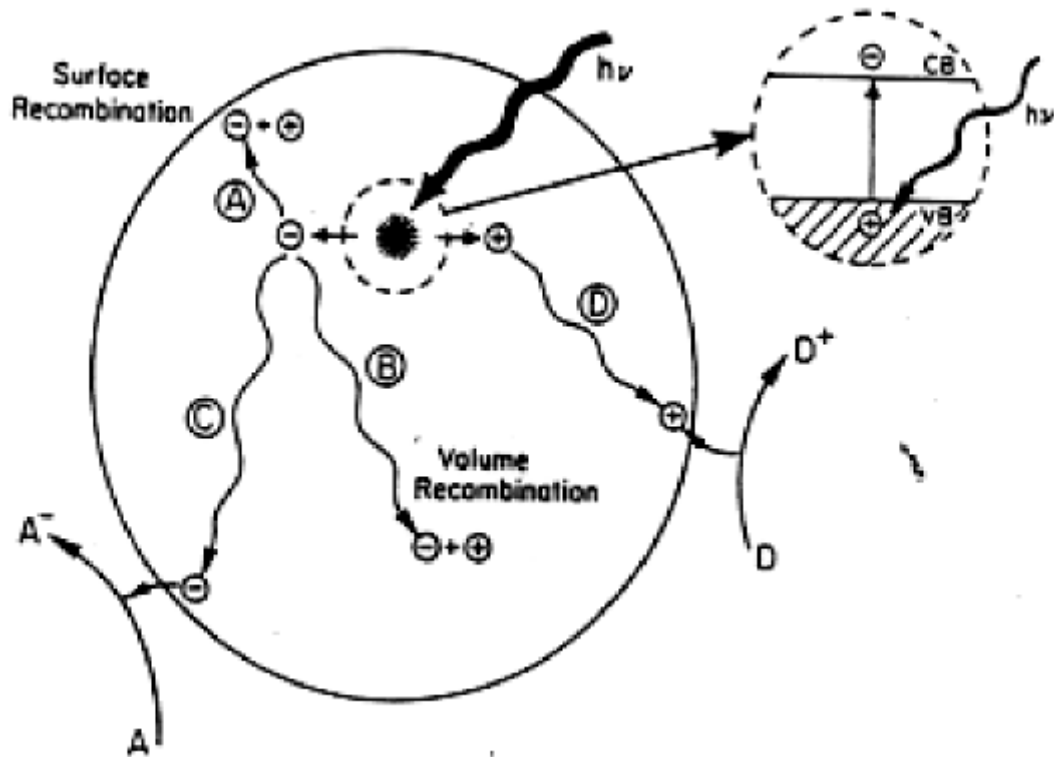


圖2.3 二氧化鈦光催化反應機制。[79]

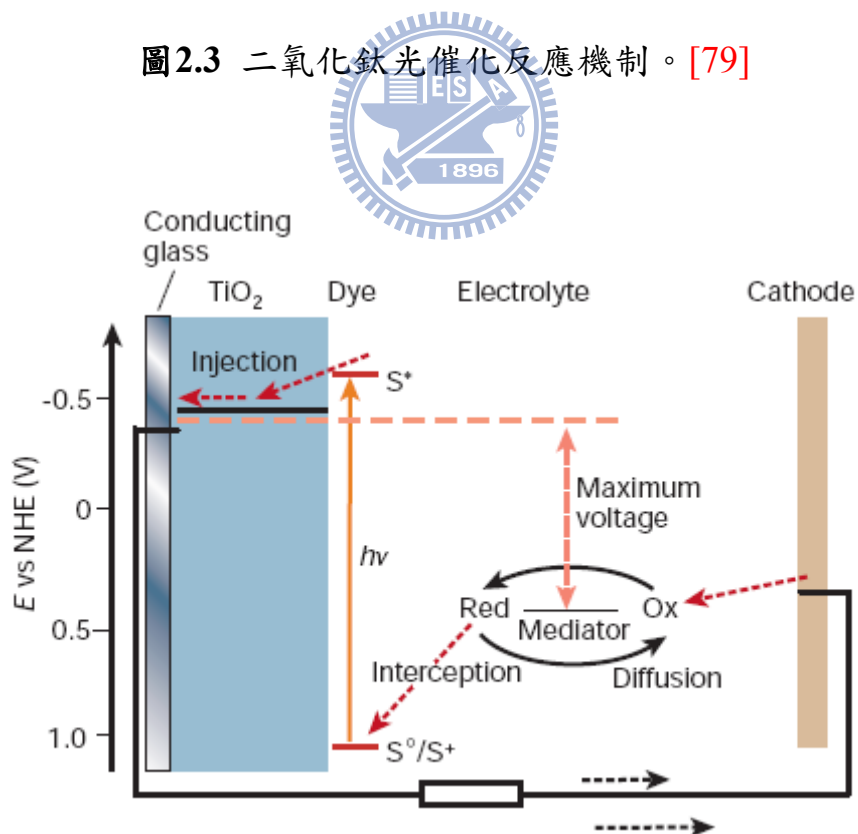


圖2.4 染料敏化太陽能電池工作原理示意圖。[19]

2-2 陽極氧化鋁

陽極處理技術於1920年就被廣泛地研究並應用於鋁合金之抗氧化層與著色處理上。近年來，鋁的陽極氧化處理技術，是將傳統陽極處理技術改善，並從傳統產業技術進入奈米技術。陽極氧化鋁過程為一種電化學反應，在適當電解液下，鋁金屬為陽極，惰性金屬(Pt)為陰極，電解液提供氧離子，使位於陽極的鋁金屬形成氧化鋁，同時在陰極伴隨著氫氣生成。

典型草酸(oxalic acid, $C_2H_2O_4$)溶液所產生的氧化鋁模版為多孔性奈米孔洞，其形貌有如蜂巢式結構，如圖2.5所示。形成六角形的單胞(cell)與其孔洞垂直於鋁基材，底部半圓形阻障層(barrier layer)接鄰著鋁基材。氧化鋁單胞有兩個主要結構，一個是純氧化鋁(relatively pure aluminum)，另一個為非晶氧化鋁(amorphous contaminated alumina)，它的性質介於純鋁跟氧化鋁之間 [80]。

2-2-1 AAO成長機制

AAO模板生長機制根據G.E. Thompson [81]與O. Jessensky [82]觀點，可以分為三個階段：(一)氧化鋁形成與孔洞成核，(二)孔洞形成與(三)穩態成長，如圖2.6與圖2.7所示。

(一) 氧化鋁形成與孔洞成核

在初期的鋁金屬陽極氧化反應，連續性的氧化鋁薄膜開始形成於

鋁金屬表面，使得表面電阻急速上升，電流急速下降。在初期，由於金屬表面突起處有較大電場，因此具有較高的氧化物成長速率。此外，在空氣下生成的天然氧化鋁於鋁金屬突起處易產生裂縫，且金屬中的雜質多聚集於突起處，而突起處易因裂縫與雜質造成電流集中現象，造成整體氧化物厚度不均勻。因此在後續孔洞形成過程中，氧化物厚度較薄的區域會有較高電場，且具有較高電化學溶解速率。在電場之下， O^{2-} 離子將從電解液遷移至金屬/氧化層介面，而將 Al^{3+} 離子從金屬表面遷移至電解液形成緻密的障壁層，此為孔洞成核過程。

(二) 孔洞形成

孔洞成長可視為氧化物生成與溶解兩項反應的競爭。當孔洞成核後，電場與電流大多集中在孔洞下方的阻障層，由於此區域的氧化層厚度較小，因而有較小的電阻，此段電流將呈現上升的趨勢。當孔洞成長未達穩定狀態前，短時間內電化學溶解速率大於氧化鋁成長速率，因此電流將出現上升的趨勢。

(三) 穩態成長

位於孔洞底部電解液/氧化鋁膜界面的氧化鋁膜溶解速度，與底部的阻障層生長速度相同而達到動態平衡。因此位於孔洞底部的氧化鋁阻障層維持一固定厚度。而讓反應持續進行，則生成厚度越厚的氧化鋁模板，直至鋁金屬消耗完畢。在固定反應電壓與溫度的穩態成長

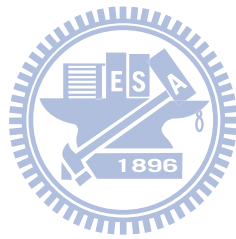
下，若陽極氧化處理時間越久，單胞底部互相擠壓形成的六角形則愈趨規則，此為孔洞的間自我組構所致。

2-2-2 影響AAO形貌之因素

影響AAO模版形貌的因素包括：鋁金屬表面粗糙度、電解液種類、電解液濃度、反應溫度與電壓等等。在氧化鋁形成規則六角形結構時，鋁表面的粗糙程度影響電場的一致性；電解液濃度影響AAO模版的品質；電解液溫度影響AAO模版的反應速率；孔洞直徑大小與外加電壓為線性關係[83,84]，如圖2.8所示；不同電解液所獲得的孔洞直徑大小不一[83]。而電解液多以酸性溶液為主，如硫酸(sulfuric acid, H_2SO_4)、草酸、磷酸(phosphoric acid, H_3PO_4)等等。對不同電解液而言，鋁陽極氧化處理過程分別有一個最佳的外加電壓值，以達到最規則的自組裝排列。以磷酸為電解液時，最佳電壓值為195V；草酸為40V；硫酸則為25V，所得AAO結構的孔洞大小以磷酸最大，草酸次之，硫酸最小，如圖2.9所示[83]。為獲得一致性和規則排列的AAO模版，適當控制外加電壓、陽極氧化時間、鋁表面的粗糙程度、電解液溫度和電解液濃度是很重要的。

在陽極處理初期，反應會由表面的裂縫或缺陷開始進行，因此鋁表面粗糙程度對AAO模版的孔洞結構影響很大。因此為增進AAO模板孔洞的規則性，諸多學者利用磷酸添加鉻酸(chromic acid, $H_2Cr_2O_4$)

移除第一次陽極處理產生的不規則氧化鋁，留下底部規則的凹痕，進行二次或更多次的陽極處理，以產生更具規則性奈米孔洞的AAO模板 [85,86]。



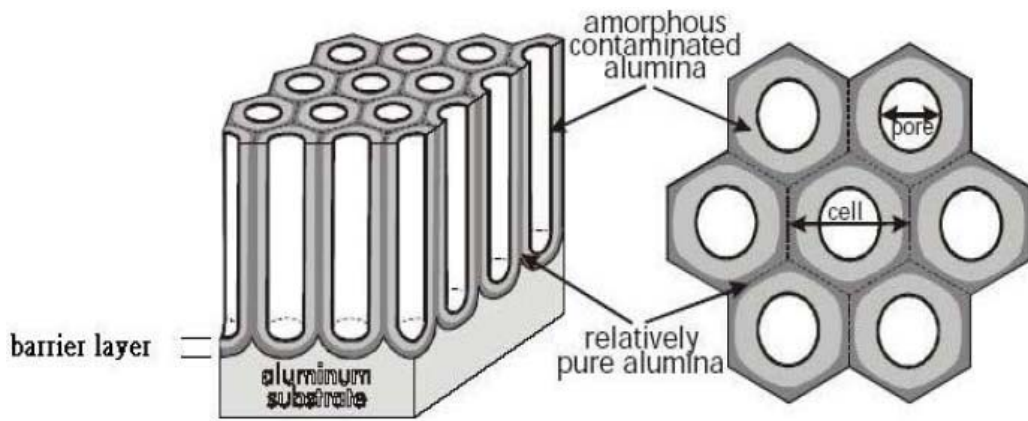


圖 2.5 陽極氧化鋁結構，左圖為橫截面圖，右圖為平面圖。[80]

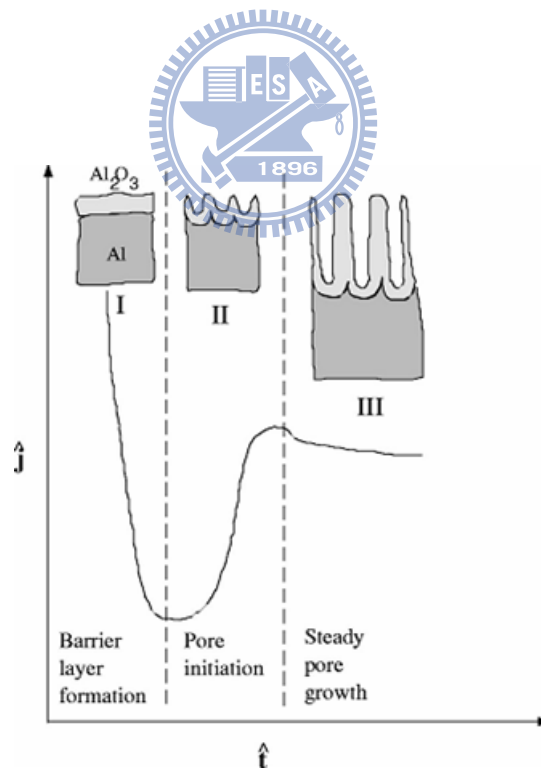


圖2.6 定電壓之下於酸性電解液中，陽極氧化鋁處理電流密度對時間的示意圖。[86]

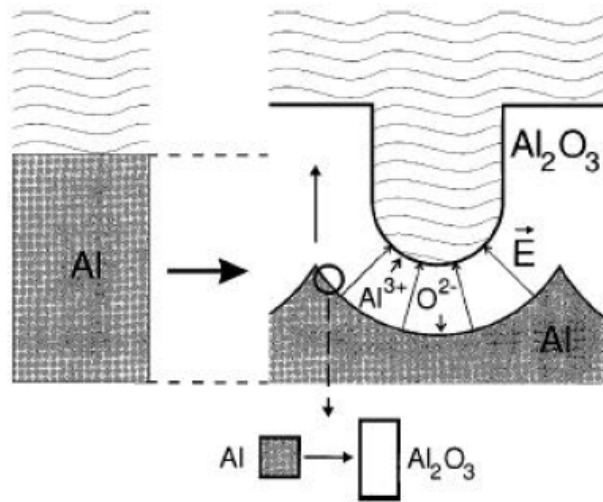


圖2.7 陽極氧化鋁孔洞形成之機制。[82]

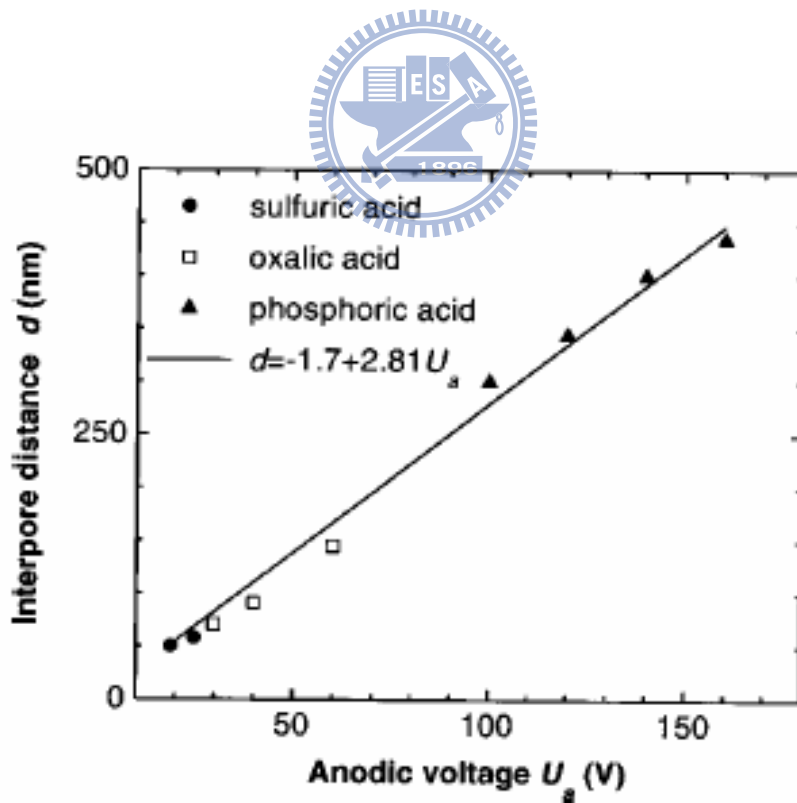


圖 2.8 孔洞大小與外加電壓的關係。[83]

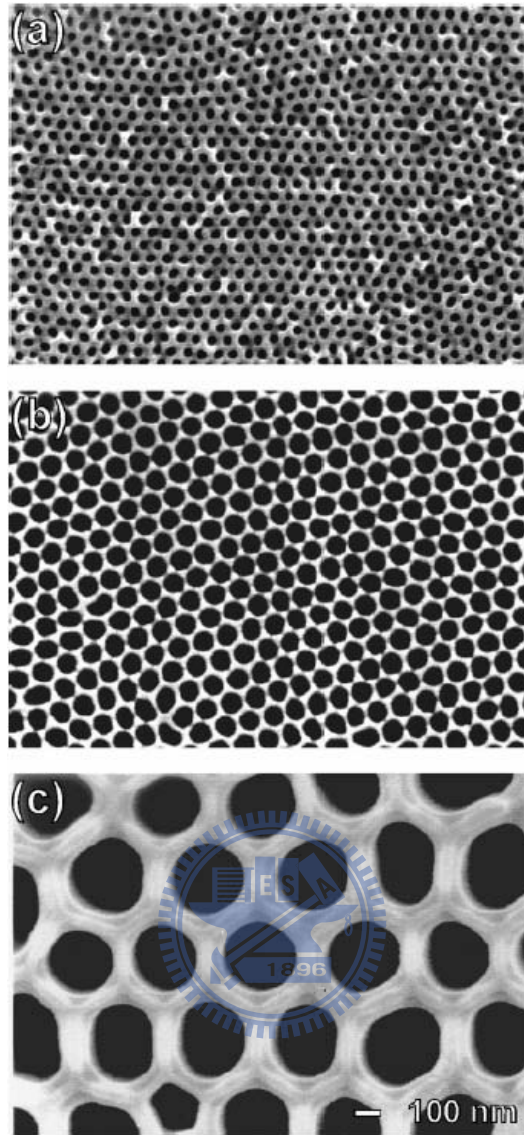


圖2.9 不同電解液在最佳電壓下所生成之AAO(a)硫酸：25V，(b)草酸：40V，(c)硫酸：195V。[83]

2-3 原子層化學氣相沉積

原子層沈積技術，在1970年代由芬蘭的Dr. Tuomo Suntola[87]和他的工作團隊為了製作高品質、大面積的電致發光薄膜(thin film electroluminescence, TFEL)平面顯示器而研發出來。ALD有別於一般傳統化學氣相沈積(chemical vapor deposition, CVD)的成長方式，前驅物依序地被引進反應腔體裡面，藉由前驅物在基材表面的飽和化學吸附及自我限制的化學反應，將原子一層一層地堆疊起來，進行薄膜的成長。而這種成長方式一開始被稱之為原子層磊晶(atomic layer epitaxy, ALE)。由於這項沈積技術今日多使用於成長非晶與多晶的薄膜，是故又稱之為原子層沈積(ALD)或是原子層化學氣相沈積(atomic layer chemical vapor deposition, ALCVM)。

2-3-1 原子層化學氣相沉積之成長機制

原子層沈積技術是將要參與反應的前驅物藉由不同的前驅物導管，如圖 2.10 所示，一次只通入一種前驅物的方式，依序地將前驅物導引至反應腔體。並藉由基材表面飽和化學吸附，一次只吸附一層前驅物，過多的前驅物及副產物，將由鈍氣 Ar 或 N₂ 沖洗(purge)帶走以達自我限制[88,89]。如圖 2.11 所示，一個基本的原子層沈積循環包括四個步驟：

1. 第一前驅物將被導引至基材表面，化學吸附的過程直至表面飽和

時就自動終止。

2. 鈍氣 Ar 或 N₂ 注入，沖洗帶走過多的前驅物及副產物。
3. 第二前驅物注入，並和化學吸附於基材表面的前驅物反應生成所需薄膜，反應的過程直至吸附於基材表面的第一前驅物反應完為止。
4. 鈍氣 Ar 或 N₂ 注入，沖洗帶走過多的第二前驅物及副產物。

這種反應過程:前驅物注入、沖洗、反應物注入、沖洗，稱之為一個循環。而一個循環所需的時間即是第一、二前驅物的注入時間加上兩個沖洗時間的總和，如圖 2.12 所示。因此整個反應的時間便是循環數乘以一個循環的時間。



為達到原子層沈積自我限制的一層一層堆疊，表面飽和對 ALD 而言是一項重要的沈積條件，因此以下將對表面飽和做進一步的描述 [90]:

1. 基材表面必須提供能和前驅物進行化學性吸附反應的反應位子 (reactive sites)，而-OH 和-NH_x 為氧化物及氮化物表面主要的反應位子。當金屬化合物的前驅物吸附於表面形成吸附金屬複合物 (adsorbed metal complex)時，這些吸附金屬複合物將成為反應物的反應位子。
2. 當金屬化合物的前驅物注入於基材表面時，將和反應位子成行共價鍵，亦即成行化學性吸附，因而生成吸附金屬複合物。在反應

溫度下，吸附金屬複合物必須不會有脫離的現象，且須有足夠的活性與反應物進行反應。而吸附金屬複合物只是吸附於基材表面，並未破壞其完整的化學結構。

3. 當金屬化合物的前驅物和反應位子完全反應形成吸附金屬複合物達到飽和時，化學性吸附反應將自動停止。因為對前驅物(金屬化合物)而言，在表面形成的吸附金屬複合物將不能成為表面位子。是故，整個反應是自我限制的，因而可以一層一層地推疊原子。

由於表面飽和化學性吸附及自我限制的反應機制，使得 ALD 擁有下列優點:1.透過循環數的控制，可以精確地控制薄膜的厚度。2.由於表面飽和的機制，因此不需要控制前驅物流量的均一性。3.可生成高均勻性薄膜。如圖 2.13 所示。4.傑出的高深寬比的階梯覆蓋能力。如均勻性的薄膜圖 2.14 所示。5.低溫製程(室溫到 400 °C)。6.製程穩定度高，具備良好再現性。7.可以成長多層材料或超晶格。缺點為:1.一般製程溫度下，前趨物需要有良好的揮發性。2.沈積速率較低。3.在較低成長溫度時，會有較差的結晶性。

2-3-2 溫度對原子層化學氣相沉積之影響

在原子層沈積模式，Dr. Suntola 提出「原子層沈積窗口」(ALD-window)[91]，描述表面薄膜成長過程的速率跟溫度的關係，如圖 2.15 所示。在原子層沈積窗口，薄膜沈積速率是固定的不隨溫度

改變，而通常無機金屬前驅物比有機金屬前驅物有較大的原子層沈積窗口，如圖 2.15 曲線(a)。但是在原子層沈積窗口外，前驅物會隨著溫度的高低有分解(decomposition)、脫離(desorption)、凝結(condensation)及化學反應性不足(insufficient reactivity)等現象，使得薄膜沈積速率隨溫度而改變。分解發生在高溫製程，前驅物因高溫導致分解造成鍍率升高，如圖 2.15 曲線(b)；脫離發生在高溫製程，前驅物因高溫導致脫離基材表面造成鍍率降低，如圖 2.15 曲線(c)；凝結發生在低溫製程，前驅物因低溫在基材表面凝結或形成錯合物造成鍍率升高，如圖 2.15 曲線(d)；化學反應性不足發生在低溫製程，前驅物因低溫導致化學反應性不足造成鍍率降低，如圖 2.15 曲線(e)。當基材表面提供的反應位點隨著溫度改變時，薄膜成長速率亦隨溫度而改變，是故沒有固定的原子層沈積窗口，如圖 2.15 曲線(f)。除了上述的因素會影響沈積速率之外，吸附金屬複合物所造成的空間障礙(steric hindrance)以及鍵結的模式都會影響沈積速率。一般而言，相較於較小的吸附金屬複合物，較大的吸附金屬複合物其成長速率比較慢。而前驅物除了會和一個反應位點產生鍵結之外，其同時還可能和 2 個或是 3 個反應位點產生鍵結，此情況依前驅物種類而定。是故，除了溫度之外，基材的表面性質、前驅物的種類亦會影響 ALD 的薄膜沈積速率。

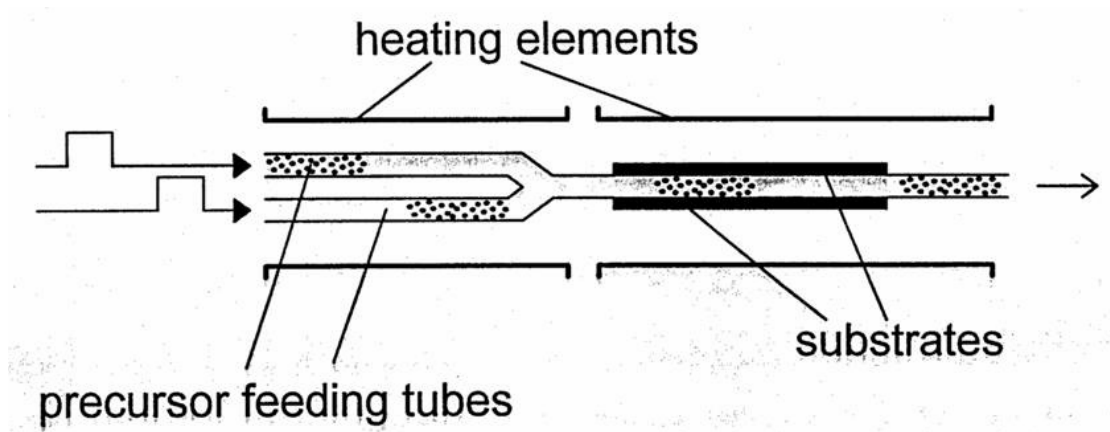
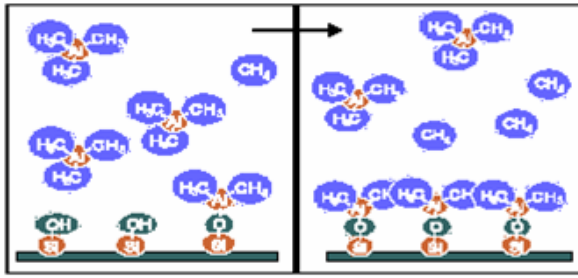
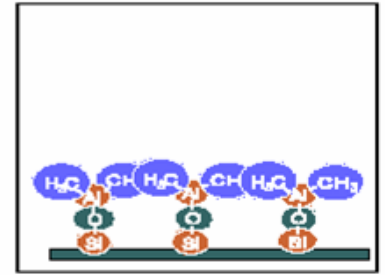


圖 2.10 原子層沈積系統示意圖。不同前驅物藉由不同的導管引進反應腔體。[90]

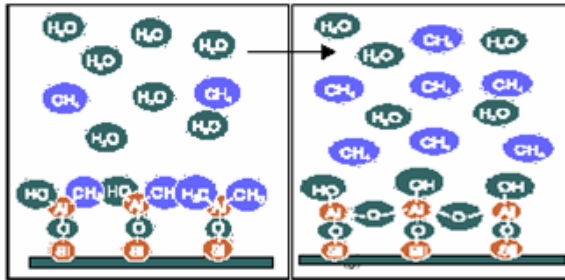




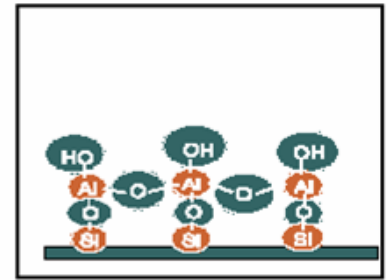
Step 1: Metal Precursor Chemisorption



Step 2: Purge N₂



Step 3: Reaction to Oxide/Nitride with O₂, H₂O, O₃, NH₃



Step 4: Purge N₂

圖 2.11 原子層沈積四個步驟(1)前驅物引進(2)沖洗(3)反應物引進(4)

沖洗。[90]



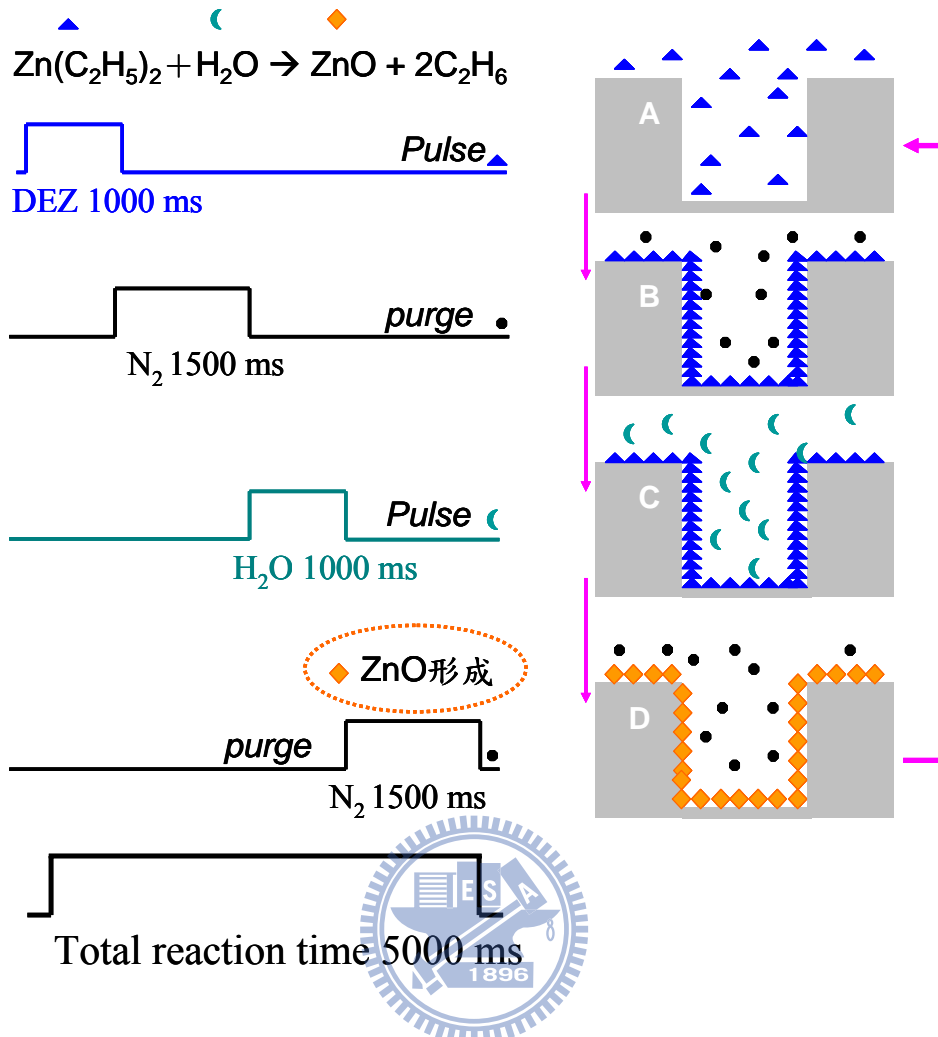


圖 2.12 一個圓環時間等於前驅物與反應物的脈衝時間加上兩個沖洗時間。[90]

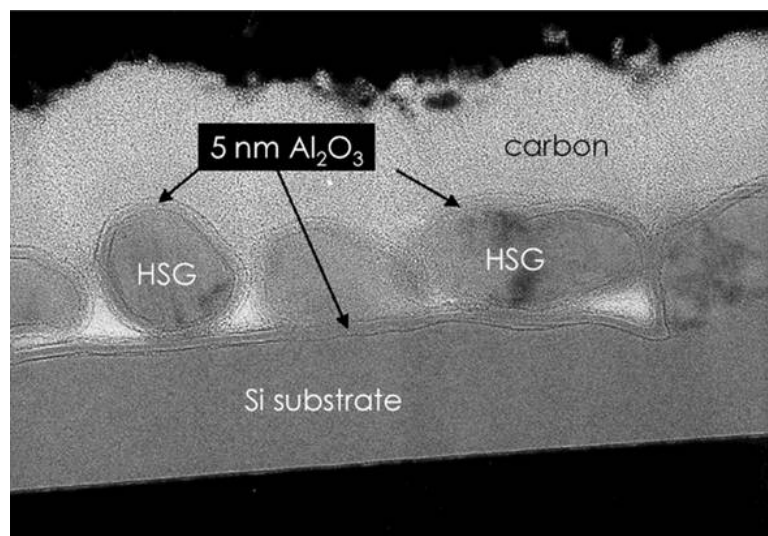


圖 2.13 Al₂O₃ 薄膜經原子層沈積均勻地覆蓋在 HSG 表面上。[90]

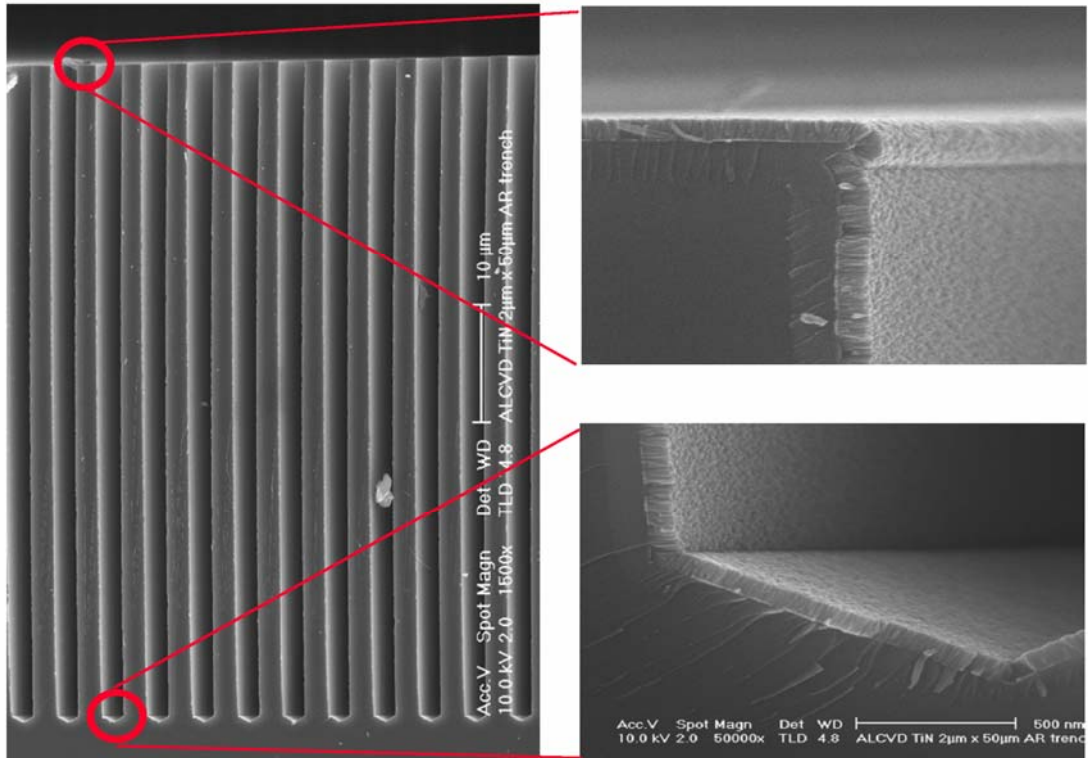


圖 2.14 TiN 薄膜均勻地覆蓋在 25:1 高深寬比的深溝渠內。[90]

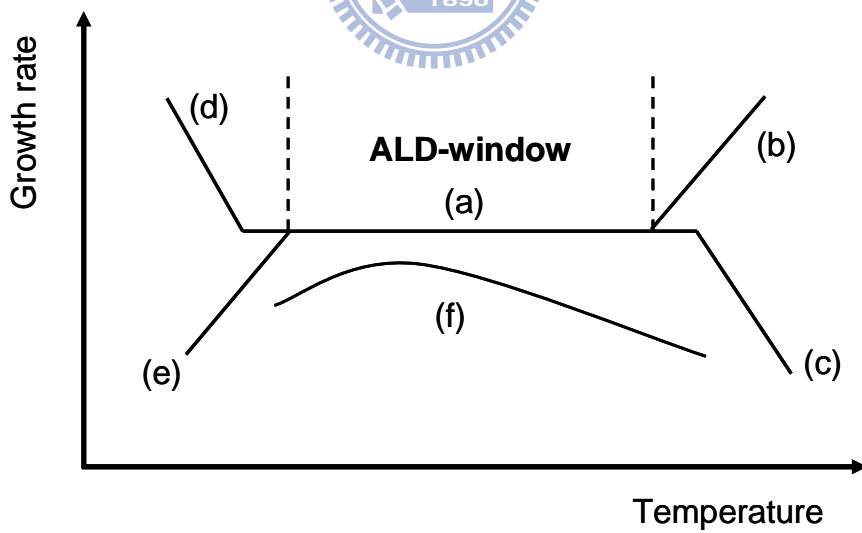


圖 2.15 原子層沈積窗口，描述表面薄膜成長過程速率跟溫度的關係。[91]

2-4 光電轉換原理

2-4-1 pn 接面光二極體(photodiode)

圖 2.16 (a) 為一個典型 pn 接面光二極體之結構示意圖 [92,93]，具備 p^+n 形式的接面，亦即是 p 型受體(acceptor)濃度 N_a 遠大於 n 型的施體(donor)濃度 N_d 。圖 2.16 (b) 為 p^+n 接面處空乏區(depletion region) 的電荷分布情形。空乏區又稱為空間電荷區(space charge region)，此區電荷為 p^+ 面的負受體電荷和 n 面的正施體電荷所構成。而由於 N_a 遠大於 N_d ，因此空乏區幾乎是由淺參雜 n 型半導體所佔滿。光二極體多為逆向偏壓，外加逆向偏壓 V_r 將跨於高電阻的空乏區，使得跨於空乏區的電壓為 V_o+V_r ，而 V_o 為內建電壓。將跨於空乏區上的淨空間電荷密度 ρ_{net} 積分而可得電場，如圖 2.16 (c) 所示。而空乏區寬度 W 隨 V_o+V_r 的電位差而變動，因此電場不僅只存在於空乏區且其量值不均一。位於整個空乏區的電場是為可變，在 p^+n 接面處的電場最大且深入 n 型半導體。在空乏區之外的區域為中性區(neutral region)，此處載子為多數載子，為簡化問題，可將中性區域視為電極至空乏區的延伸電阻。

光子可透過一個降低反射光的抗反射膜(antireflection coating)，一般為氮化矽(Si_3N_4)，進入此元件。當能量高於能隙的光子照射此光二

極體時，光子被吸收而產生自由電子-電洞對，也就是在傳導帶產生電子，在價帶產生電洞。一般而言，光子在空乏區被吸收產生電子-電洞對，而空乏區電場將此電子-電洞對分離，並將電子與電洞往相反方向飄移，直至到達中性區域。電子與電洞的飄移行為產生一個光電流(photo current, I_{ph})在外部電路流動，而提供電信訊號。光電流會在電子與電洞越過空乏區層，到達中性區的區間內持續著。當漂移(drift)的電洞到達中性 p^+ 區域時，會和由電池負極進入 p^+ 區域的電子復合；當漂移的電子到達中性 n 區域時，一個電子會離開中性 n 區域而進入電池的電極。光電流 I_{ph} 和光產生電子-電洞對數目與越過空乏區的載子漂移速度有關，因為電廠為不均勻且空乏區內光子的吸收與波長有關，所以光電流的時間訊號關係，無法以簡單的型式表示。

2-4-2 光電導檢測器

光電導檢測器(photoconductive detectors)[92,94,95]結構很簡單，有兩個電極與接點的半導體材料，如圖2.17所示。此半導體因材料不同，可吸收特定波長範圍內的光子，並將吸收的光子轉換成電子-電洞對，提升載子數目

$$n = (n_0 + \Delta n) \quad (1)$$

$$p = (p_0 + \Delta p) \quad (2)$$

n_0 與 p_0 為半導體原本傳輸載子數目， Δp 與 Δn 為光產生的電子-電洞對，進而增加半導體的傳導係數

$$\sigma = en\mu_e + epu_p = e(n_o + \Delta n)\mu_e + e(p_o + \Delta p)u_p = \sigma_o + \Delta\sigma \quad (3)$$

e 為電荷量， μ_e 與 μ_p 分別電子與電洞的電子遷移率(mobility, μ)， σ_o 為半導體原本傳導係數， $\Delta\sigma$ 為吸收光子所提升的傳導係數，因而增加外部電流

$$\begin{aligned} I &= e(n\mu_e + pu_p)EA \\ &= e(n_o\mu_e + p_o u_p)EA + e(\Delta n\mu_e + \Delta p u_p)EA = I_o + I_{ph} \end{aligned} \quad (4)$$

I_o 為無照射光線下的電流， I_{ph} 為吸收光子所產生的光電流， E 為電場， A 為傳輸截面積。

這種檢測器電極與半導體的接點為歐姆接點。而為歐姆接點者，光導體具有光電導增益(photoconductive gain)，亦即每吸收一個光子，將會有超過一個電子在流動。在一個電場下，一個吸收光子會產生一個電子-電洞對，並往不同方向進行漂移，如圖2.18(a)。電子漂移速度比電洞快，因此很快地離開半導體，而半導體必須維持中性，因此必須有另外一個電子從負電極進入半導體，如圖2.18(b)所示。而這個電子亦具備一樣快速的漂移速度，因此亦快速地離開此半導體，如圖2.18(c)所示。但是在半導體中，電洞仍然以緩慢的漂移速度遷移，因此另外一個電子必須進入半導體材料以維持電中性，如此不斷的進行，直至電洞到達負極或與進入半導體的電子復合為止。因此光電流響應於每吸收一個光子所產生的許多電子在流動，這代表一個增

益(gain)，增益與載子的漂移時間和它們的復合生命期有關。

2-4-3 量子效率與響應率

並不是所有的入射光子會被吸收而產生自由電子-電洞對進而被收集，產生光電流。吸收光子轉變成自由電子-電洞對的效率將以量子效率(quantum efficiency, QE) η 表示[92]

$$\eta = \frac{\text{產生和被收集的自由電子-電洞對數目}}{\text{入射光子數目}} \quad (5)$$

在外部電路測得之光電流 I_{ph} 為由每秒到達光二極體兩端的電子流動，因此每秒被收集的電子數目為 I_{ph}/e 。假設 P_o 是入射光功率，則每秒光子數目為 $P_o/h\nu$ ，因此量子效率 QE[20,37,38,40,92]被定義為

$$\eta = \frac{I_{ph}/e}{P_o/h\nu} = \frac{hc}{\lambda e} \times \frac{I_{ph}}{P_o} = \frac{1240}{\lambda} \times \frac{I_{ph}}{P_o} \quad (6)$$

並非所有被吸收的光子都能產生自由電子-電洞對而被收集，有些電子-電洞對可能經由復合而消失，而對光電流沒有貢獻。假如半導體的長度與穿透深度相當，那麼並非所有的光子都會被吸收，因此元件的量子效率 QE 總是小於 1，而且量子效率與半導體的吸收係數和元件有關。降低半導體表面反射，增加空乏區的吸收與避免電子-電洞對在被收集之前的復合或是捕捉，都可以增加量子效率 QE。而方程式(5)的量子效率是對整個元件而言，亦即所謂之外部量子效率(external quantum efficiency)。而內部量子效率則是每吸收一個光子所

產生的電子-電洞對數目，一般而言都很高。定義在方程式(5)的量子效率，如果應用到整各元件時，要加入內部量子效率。

光二極體響應率(responsivity, R)[92]定義為在某特定波長下，每一個入射光功率所產生的光電流

$$R = \frac{\text{光電流}}{\text{入射光功率}} = \frac{I_{ph}}{P_o} (\text{A/W}) \quad (7)$$

從電子效率的定義，可得

$$R = \eta \frac{e}{h\nu} = \eta \frac{e\lambda}{hc} \quad (8)$$

在方程式(6)中， η 與波長有關，因此響應率與波長亦有關係。R 又稱為光譜響應率 (spectral responsivity) 或是輻射靈敏度 (radiant sensitivity)。R 對 λ 的關係，代表光二極體的頻譜響應，一般由製造廠商提供。

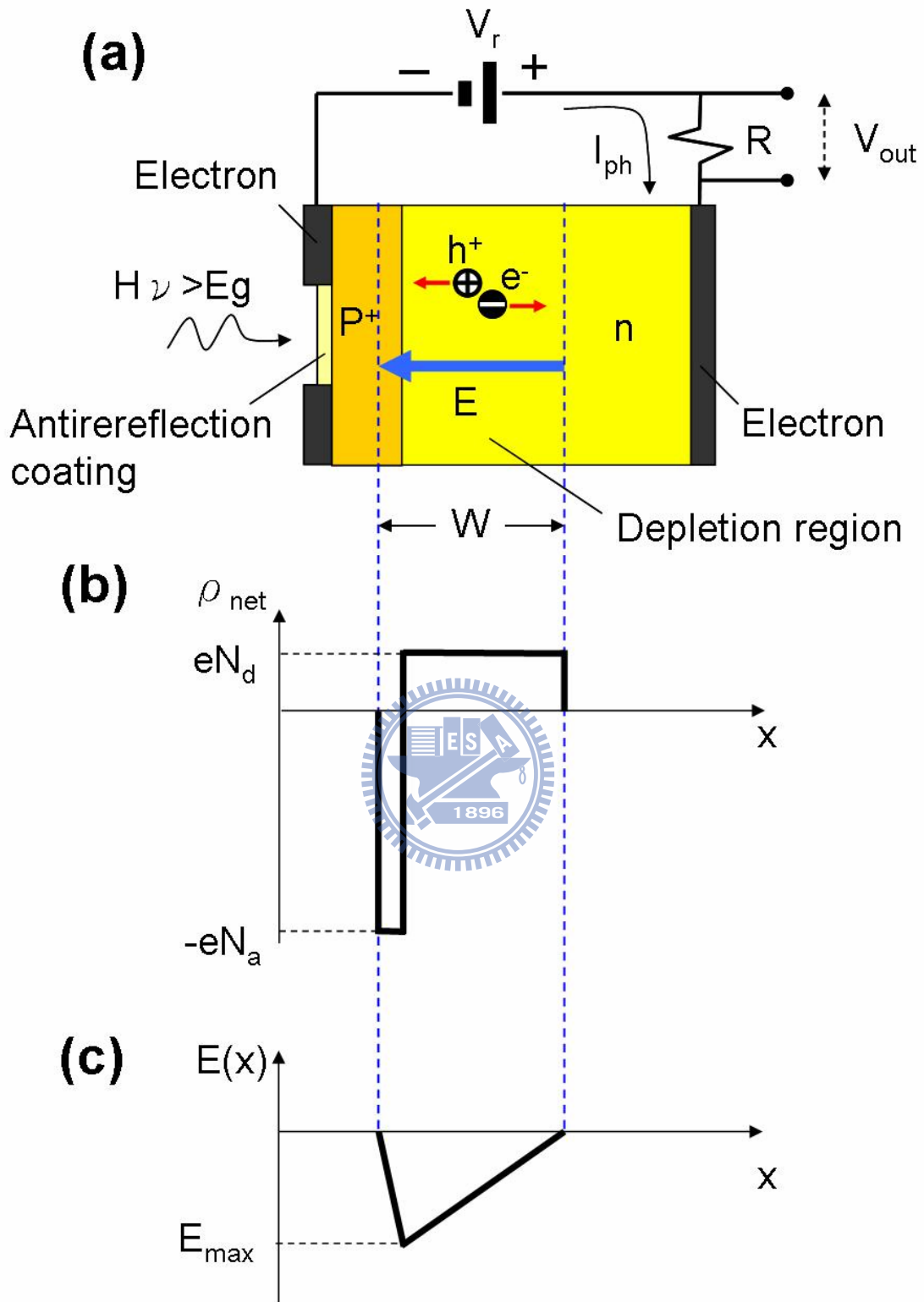


圖 2.16 (a) 逆向偏壓 pn 接面光二極體示意圖，(b) 跨於光二極體空乏區的淨空間電荷密度，(c) 空乏區內的電場。[92]

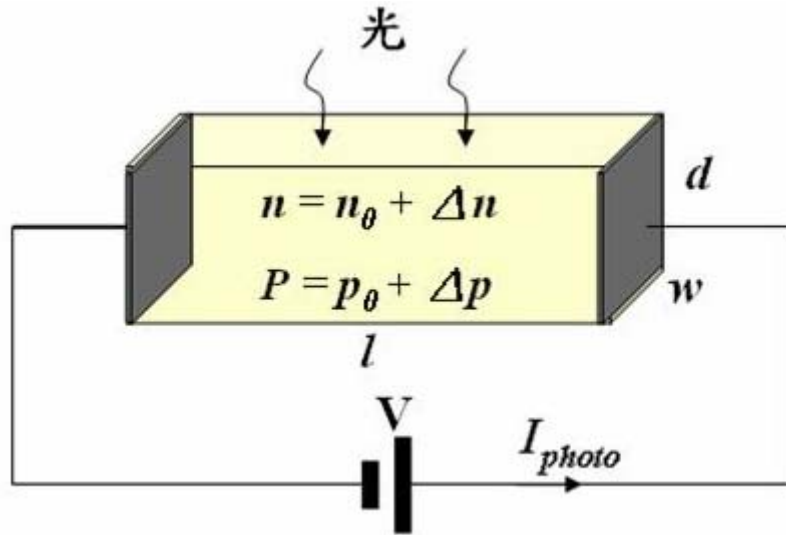


圖2.17 在照射波長 λ 入射光之下，半導體材料的載子濃度。[92]

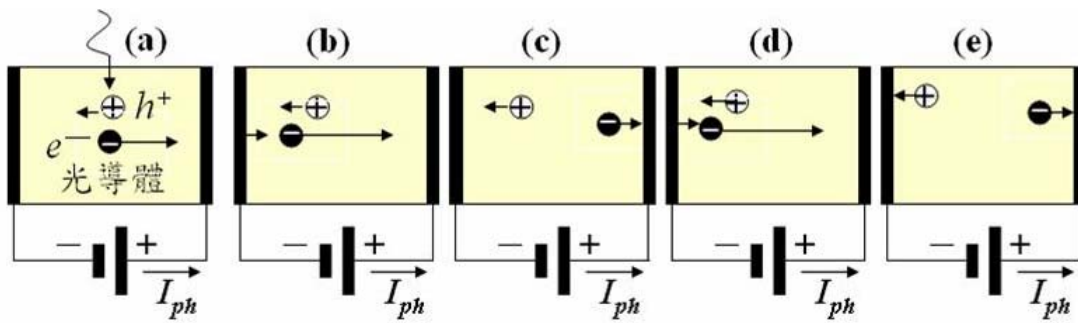
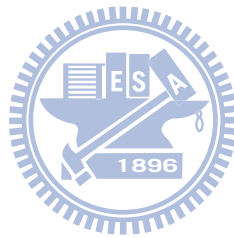


圖 2.18 歐姆接點半導體的光電導增益圖。[92]

第三章實驗方法與步驟

3-1 AAO 模板製備

以 p-type (100)面的矽為基材，並利用熱阻絲蒸鍍系統(thermal evaporator coater)在高真空環境下($< 4 \times 10^{-6}$ Torr)蒸鍍 $1 \mu\text{m}$ 的純鋁(99.999%)作為 AAO 的材料。其工作條件為: 30 ~ 40 W 功率, $9 \text{ \AA}/\text{sec}$ 沉積鍍率。完成上述步驟後，將試片切割成 $20 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 大小，以便進行陽極氧化鋁處理過程。使用抗酸鹼之 PVC 材質為電解槽的製具，並且在其一端製作 1.2 cm 直徑的圓孔做為反應區域。將試片接上陽極，使用白金片當作陰極，如圖 3.1 所示。

運用兩階段之陽極氧化處理法(two-step anodization)製作 AAO，如圖 3.2 所示。首先進行第一階段之陽極氧化鋁反應(first anodization)。在室溫 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下，以 0.3 M 草酸作為電解液[82,83]，施加 40 V 電壓，只留下所需厚度的鋁金屬。再利用 $1.8 \text{ wt}\%$ 鉻酸加上 $6 \text{ wt}\%$ 磷酸[97]，在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下浸泡 40 分鐘移除第一階段所生成的 AAO。在 AAO 與鋁金屬界面上，將會生成規則的阻障層結構。因此將第一階段生成的 AAO 移除後，便會留下凹痕結構的鋁金屬表面。第二階段陽極氧化鋁反應(second anodization)所使用的條件與第一階段相同，電解液將會依照凹痕的位置向下反應，形成規則的 AAO 奈米孔

洞。為使 AAO 結構更加強壯，將製備完成的 AAO 送進退火爐，在 400 °C 下退火 2 小時。最後再利用 5 wt% 磷酸在恆溫 30 °C 下進行擴孔及阻障層移除。

製作完成的 AAO 奈米孔洞直徑約為 75 nm，孔洞間距約為 100 nm。利用兩階段陽極氧化處理方式，不但節省電解拋光步驟，並且亦具備高規則性排列的奈米孔洞，如圖 3.3(a)與(b)所示。如果把第一階段陽極氧化處理時間延長，將可獲得更佳規則排列的 AAO 奈米孔洞。經擴孔步驟後，AAO 孔洞排列整齊地垂直於矽基材，而且孔洞底部的阻障層於擴孔時亦順利地移除，如圖 3.3(c)所示。直接在矽基材上製備 AAO 模板，不但有利於現階段 IC 製程整合，而且對各種應用上將會有較大之方便性與應用性。



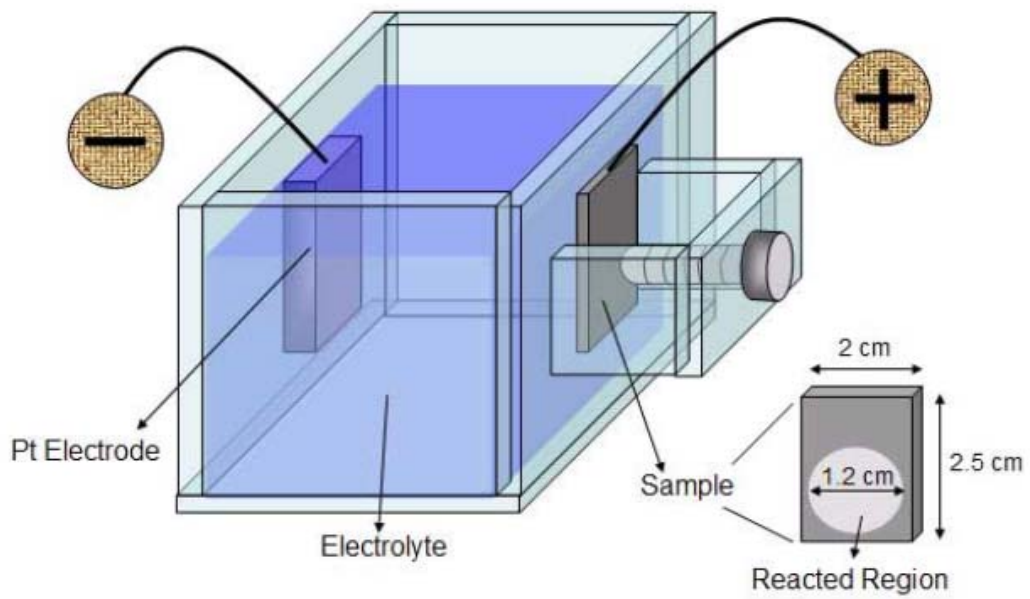


圖 3.1 AAO 製具與試片示意圖。[97]

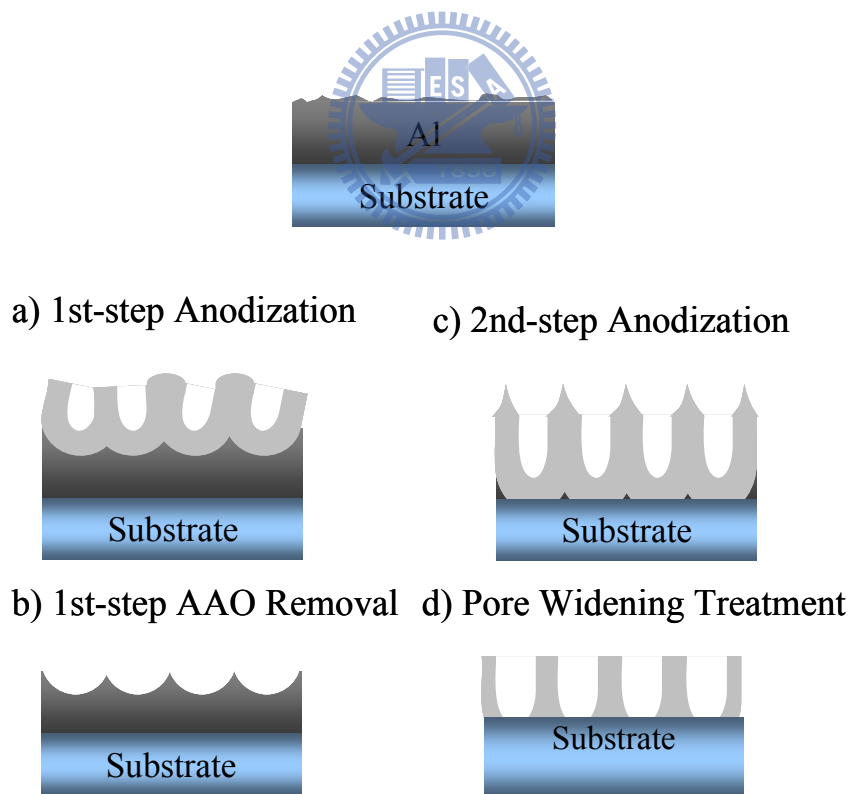


圖 3.2 兩階段陽極氧化處理過程示意圖。[97]

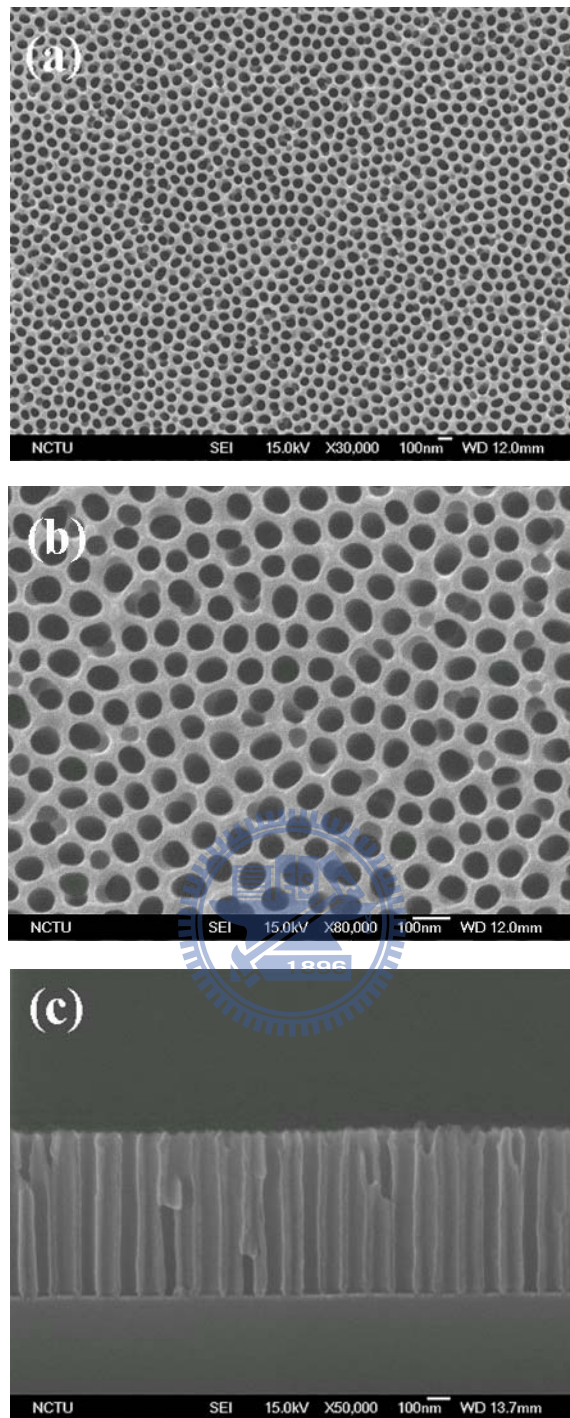


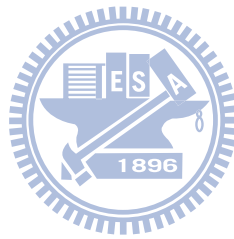
圖3.3 AAO之FESEM影像圖:(a)(b)平面圖，(c)橫截面圖。陽極氧化處理條件為室溫 25°C ， 0.3 M 草酸， 40 V 偏壓，孔洞直徑約為 75 nm ，孔洞間距約為 100 nm 。[97]

3-2 ALD 沉積製程與奈米管柱陣列製作

本實驗利用南台大學鄭錫恩老師所自行設計安裝ALD-TiO₂薄膜沉積系統，在試片上進行TiO₂材料沉積。以99.3%純度的TiCl₄作為前驅物，去離子水(H₂O)作為反應物，並以99.999%純度的氬氣 (Ar) 為沖洗 (purge) 氣體，在p-type矽基材上成長TiO₂薄膜以及在p-type矽基材上之AAO模板成長TiO₂奈米管，進而探討其光學性質。

首先，將p-type矽基材與包含有AAO模板的p-type矽基材放入石英反應腔體，並將腔體抽真空至製程底壓 (base pressure) 5×10^{-2} torr 以下。反應腔體維持在壓力為 1.6×10^{-1} torr，溫度為400 °C的工作環境。前驅物TiCl₄和反應物H₂O分別盛裝在維持30 ± 1 °C和25 ± 1 °C的金屬容器內，作為Ti原子和O原子的來源。Ar氣體除了用來當作沖洗氣體之外，亦可當作前驅物TiCl₄和反應物H₂O的載氣使用。每一沉積循環包含八道步驟: TiCl₄，抽氣，Ar沖洗，抽氣，H₂O，抽氣，Ar沖洗，抽氣。TiCl₄ 和H₂O的脈衝時間(pulse time)為1秒鐘，Ar沖洗的脈衝時間為3秒鐘。為更加確定移走剩餘的前驅物、反應物以及沉積過程中的副產物，在每個步驟之間多加1秒鐘的抽氣步驟。以電腦控制設定製程時序及製程反應循環次數，啟動製程開始進行薄膜成長。製程結束後，試片於反應腔內壓力保持在 5×10^{-2} torr 以下，待溫度降至室溫後，才破真空將試片取出，進行之後的分析工作。

因為ALD為表面化學反應控制，是故會以一層一層(layer by layer)的沉積方式將TiO₂沉積至AAO模板的奈米孔洞。沉積完成之後，TiO₂將會覆蓋於AAO奈米孔洞及其表面上，如圖3.4 (b)所示。繼而利用機械研磨方式，或是噴濺蝕刻(sputtering etching)方式進行研磨，將覆蓋於AAO模板表面的TiO₂移除，如圖3.4 (c)所示。最後將試片浸泡至0.1 wt% NaOH_(aq)溶液中，將AAO模板去除，便可得到垂直排列於矽基材之TiO₂奈米管陣列，如圖3.4 (d)所示。



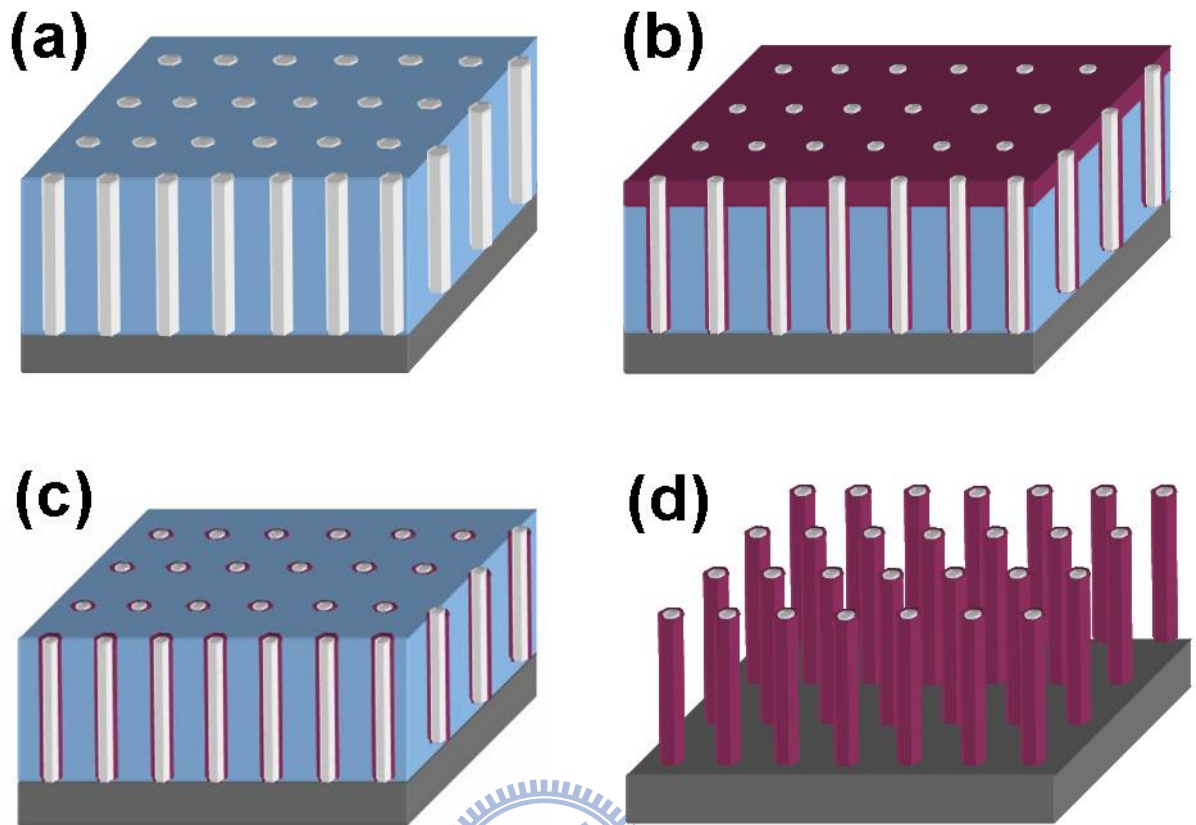


圖3.4 TiO₂奈米管柱製程示意圖:(a)在矽基材上生成AAO模板,(b)利用原子層化學氣相沉積在400 °C沉積TiO₂, (c)經過研磨拋光之後,(d)將試片浸泡於0.1 wt% NaOH溶液中將AAO模板去除。

3-3 量測電極製備

為了在 TiO_2 材料上製作歐姆接點及蕭特基接點，Ti 金屬和銦錫氧化物(indium tin oxides, ITO)分別被選擇當作電極使用，以便紫外光光感測研究。

首先，在已經完成 TiO_2 沉積的試片上，利用金屬遮罩(metal mask)定義電極之大小與相對距離。如圖 3.5 所示。並在高真空環境下($< 4 \times 10^{-6}$ torr)，使用雙電子槍蒸鍍系統(dual e-gun evaporation system)依序蒸鍍 200 nm Ti 金屬和 40 nm Pt 金屬作為電極使用。Ti 金屬工作條件為: 50 mA 電流， $0.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 沉積鍍率；Pt 金屬工作條件為: 100 mA 電流， $0.3 \text{ \AA}/\text{sec}$ 沉積鍍率。在 Ti 金屬上額外蒸鍍一層 Pt 金屬，是為避免 Ti 金屬暴露於空氣中遭受氧化。

而 ITO 電極製作是利用真空濺鍍系統(sputtering system)在高真空環境下($< 4 \times 10^{-6}$ torr)，以 ITO 為靶材，在試片上濺鍍 200 nm ITO 作為電極。其工作條件為: 140 W 功率，40 min 濺鍍時間，20 sccm Ar 氣體流率，19 m torr 工作壓力。

利用熱阻絲蒸鍍系統在高真空環境下($< 4 \times 10^{-6}$ torr)，蒸鍍 400 nm 鋁金屬(99.999%)於試片背部，作為歐姆接點之背電極。其工作條件為: 30 ~ 40 W 功率， $9 \text{ \AA}/\text{sec}$ 沉積鍍率。之後以銀膠(silver paste)為

連接劑，將試片黏貼於另一空白矽試片上，放進烤箱(oven)在 100 °C 下烘烤 30 min。如此便完成背電極之製作，如圖 3.6 所示。

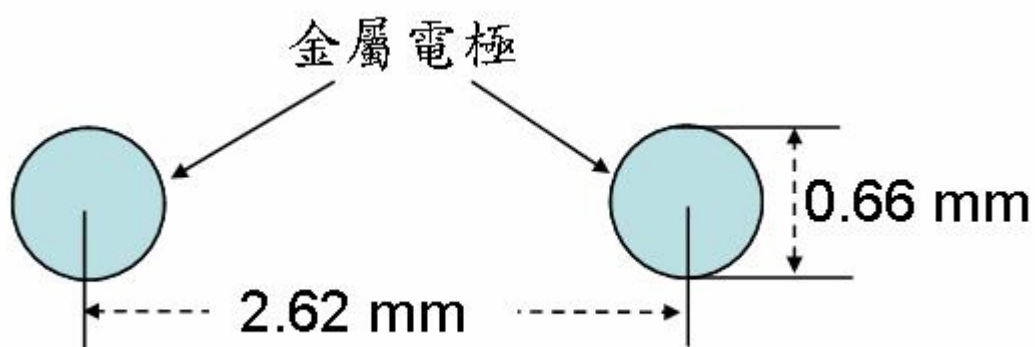


圖 3.5 Ti 金屬電極示意圖。

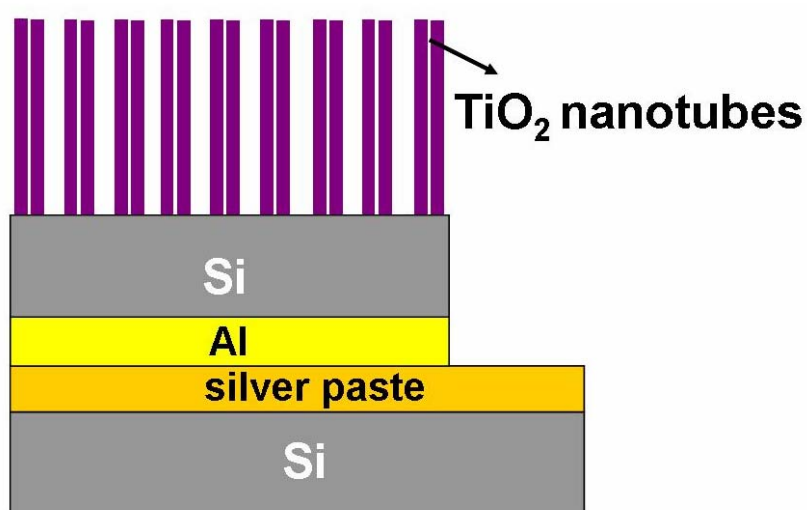


圖 3.6 背電極結構示意圖。

3-4 量測與分析儀器設備

3-4-1 紫外光/可見光光譜儀(UV-Visible Spectroscopy)

利用紫外光與可見光波長之穿透與吸收能力，定義待量測物之吸收波長特性。當物質的電子於基態時遭受到光線照射時，會吸收特定的能量，使得電子自能量較低軌域躍遷到另一個能量較高之軌域。不同的光線能量會造成不同的電子躍遷，在紫外光/可見光的範圍，即形成 UV/VIS 光譜。在分子的電子鍵結軌域方式中，可簡單區分成三種 σ ：單鍵鍵結、 π ：雙鍵以上的鍵結、 n ：未鍵結電子對。其中能量躍遷行為 $n \rightarrow \pi^*$ 及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 所需之能量位於 200 ~ 700 nm 光譜範圍內，如圖 3.7 所示。

儀器型號：

適用材料：為可透光的待測物：ITO, Glass, Quartz, liquid

量測範圍：波長為 200-1000 nm

實驗參數：

選擇量測模式：穿透率(T%)和吸收能力(A)

起始波長設定：900 nm

終止波長設定：230 nm

Y軸範圍：0 ~ 100 %

掃描速度：Auto

掃描間距：1 nm



3-4-2 光激發螢光量測

光激螢光分析可獲得材料的能階結構以及載子躍遷行為，是無破壞的分析技術。藉由分析光激發螢光光譜特徵可得知：材料雜質種類、能隙大小、化合物的組成成分、奈米材料的奈米量子點的尺寸、載子傳輸徑與生命週期等重要訊息，是奈米材料發展上重要量測技術之一。

當物質遭受足夠功率的雷射光線照射時，位於基態的電子吸收雷射光能量，自能量較低軌域躍遷到另一個能量較高的軌域。當激態電子返回初始態時，它會產生一個光子，也可能產生許多的聲子，如

圖3.8所示[98]。



雷射源：325 nm He-Cd Laser, 25 mW,

spot size：100 μm

實驗參數：

起始波長設定：**350 nm**

終止波長設定：**800 nm**

掃描速度：**Auto**

掃描間距：**1 nm**

3-4-3 X光粉末繞射儀 (X-RAY Power Diffractometer, XRD)

以XRD分析薄膜的結晶型態。當X光束撞擊一晶體時，此X光束的一部份會被位於光束路徑內的原子產生繞射現象，而當某些組結晶平面滿足布拉格繞射條件時，會產生高強度的繞射峰，我們即可利用這些繞射峰的出現角度與強度，來決定薄膜結晶型態。圖3.9為X光繞射量測示意圖。

廠牌型號：Rigaku (Japan) _ TTRAX III

重要規格：18 KW Rotating Anode Cu Target (CuK α 射線, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)

實驗參數：

工作電壓：40 KV

工作電流：150 mA

入射角度：0.5度

起始繞射角度 2θ ：20度

終止繞射角度 2θ ：60度

掃描速度：2度/min

掃描間距：0.02度



3-4-4 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM)

FESEM其原理是利用電子槍發射電子束激發試片表面，再利偵測

器偵測表面反射之二次電子的能量，再將偵測二次電子能量經過電腦處理之後轉換成影像，即可將材料表面型態影像呈現於螢幕。為增加試片導電度，利用真空濺鍍機適當地在試片表面上濺鍍一層白金金屬，時間為90秒，電流為20 mA。

廠牌型號：JOEL_JSM-6500F

電子槍：場發射電子源

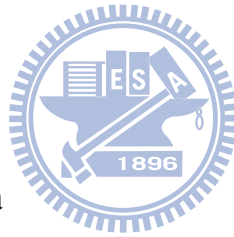
實驗參數：

工作距離：10 mm

加速電壓：15 kV

電子束電流：50 μ A

真空度：9.63 $\times 10^{-5}$ Pa



3-4-5 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)

適用於固體奈米材料、半導體電子材料、陶瓷礦物材料、金屬材料、生醫材料、高分子材料等。以場發射200 KV高能量電子穿透試片，具穿透及掃描功能，可觀察物體的形貌、量測尺寸、分析材料內部之微細組織、缺陷及晶體結構。能同時提供HR高解像分析，microdiffraction微束繞射分析，EDS微區域化學成份分析、化學元素mapping與line profile分析，EELS電子能量損失能譜分析輕元素化學

成份、mapping分佈及原子鍵結組態分析。可作高角度多方位繞射分析及高品質之明、暗視野影像。兼具解析及高解像顯微多重功能，是微觀世界中研究分析材料不可或缺的利器。因為電子束的穿透力有限，因此量測前必須先將試片薄化。首先利用研磨機研磨試片至可透光程度，再利用離子減薄機(precision ion polishing system) 削薄欲觀察的區域，使電子束能夠穿透試片薄區到達顯影板，顯現薄膜微結構的影像。

廠牌型號：JOEL_JSM-2010F

電子槍：場發射電子源

實驗參數：

加速電壓：**200 kV**

電子束電流 = **100 μ A**

真空度 = **10^{-8} Pa**



離子減薄機型號：Model 691

實驗參數：

離子槍：**Miniature Two Penning Ion Guns**

離子束減薄角度：**+10度 ~ -10度**

離子槍能量：**1.5 KeV ~ 6 KeV**

試片座旋轉速率：**1 ~ 6 rpm**

離子源：Ar氣體

操作壓力： 5×10^{-2} Pa

Ion Current Density： 10 mA/cm^2 Peak

3-4-6 光電特性量測

本實驗是使用自組裝之光電特性量測系統，其包含紫外光光源、Keithley 2400電原供應器、控制電腦、量測針座與光遮罩(shutter)，如圖3.10所示。本實驗採用之光源波長為365 nm，紫外光照射至試片表面之強度為 21 mW/cm^2 。且紫外光垂直入射量測試片，行經垂直排列於矽基材之奈米管，是故，紫外光行徑路徑與奈米管一維方向平行，如圖3.11和圖3.12所示。所有試片的光電流特性量測皆利用Keithley 2400電原供應器進行量測，並運用Labview軟體記錄實驗數據。所有實驗皆在室溫空氣中完成。由於儀器本身設計所致，所以當Keithley 2400電原供應器設定為0偏壓時，亦會約有 1.0×10^{-6} V微小偏壓存在，是故將其視為0偏壓亦即是短路迴路(short circuit)。進行紫外光光電特性量測實驗時，其下探針方式可分為二種：上對上(up to up)量測和上對下(up to down)量測，分別如圖3.11和圖3.12所示。上對上量測即是金屬-半導體-金屬(metal-semiconductor-metal, MSM)結構，將探討TiO₂材料本身對紫外光吸收轉換之能力；上對下量測即是異質界面(hetero-junction)結構，將探討異質接面對紫外光吸收轉換能力之影

響。

電流-電壓(I-V)實驗參數：

偏壓： **-10 V ~ 10 V** **-1 V ~ 1 V**

電壓間距： **0.1 V** **0.01 V**

掃描次數：4 次

電流-時間(I-T)實驗參數：

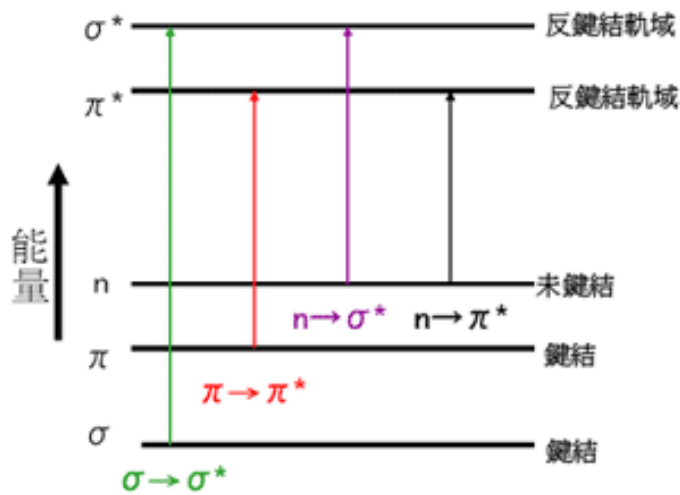
偏壓：**0 V ~ 10 V**

時間：視實驗所需而定

掃描次數：**1 次/每一偏壓**

資料擷取：**1 次/sec**





- $\sigma \rightarrow \sigma^*$: 吸收能在真空紫外線區域, 例如甲烷的C-H.
- $n \rightarrow \sigma^*$: 能量稍低, 約在150~250 nm間, 例如氧, 硫...
- $n \rightarrow \pi^*$: 吸收峰在紫外線及可見光區域.
- $\pi \rightarrow \pi^*$: 吸收峰在紫外線及可見光區域, 具共軛官能基

圖 3.7 電子躍遷圖。

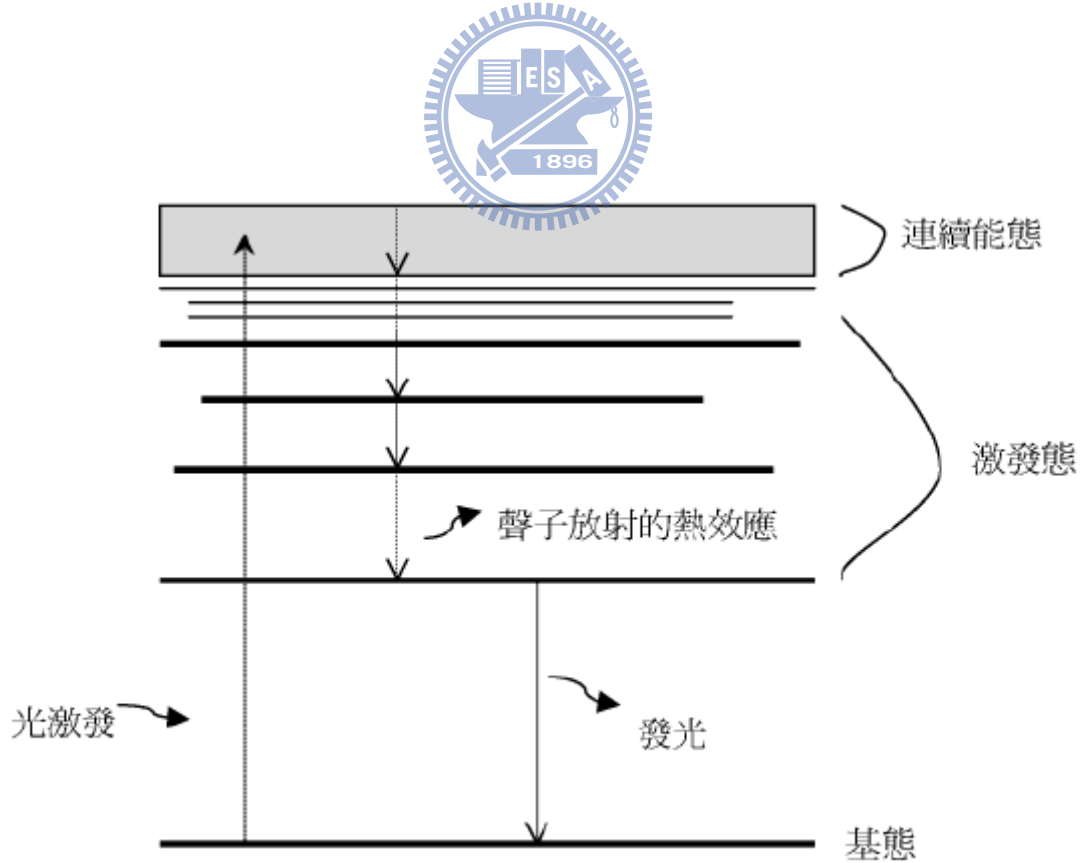


圖 3.8 電子躍遷圖。[98]

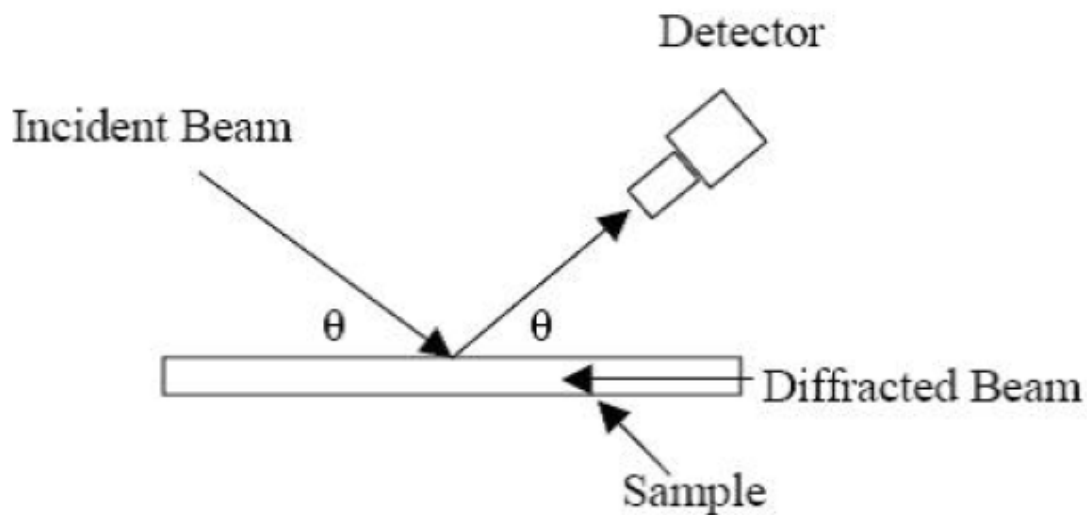


圖3.9 X光繞射量測示意圖。[76]

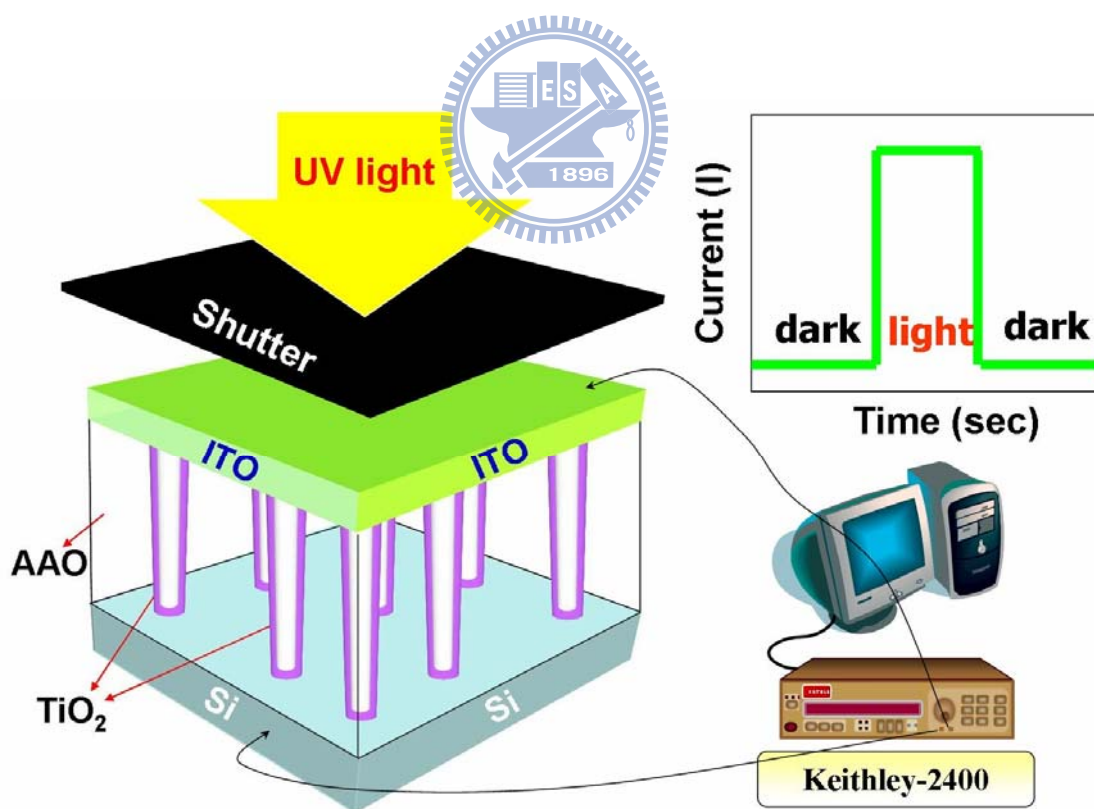


圖3.10 光電流量測架構圖。

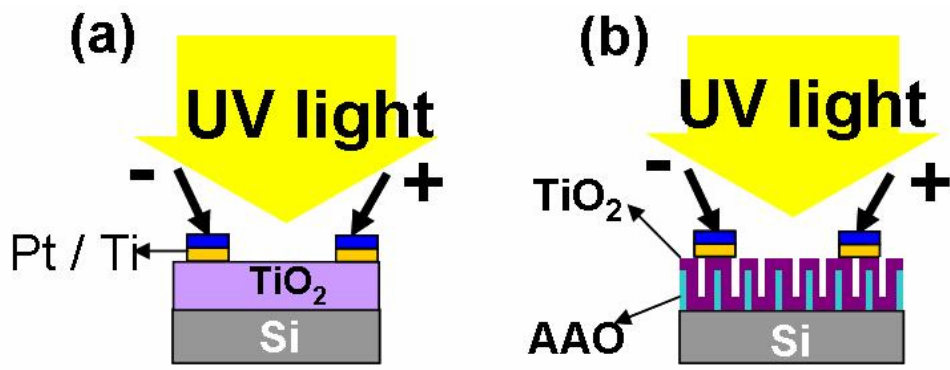


圖 3.11 上對上之光電特性量測示意圖。

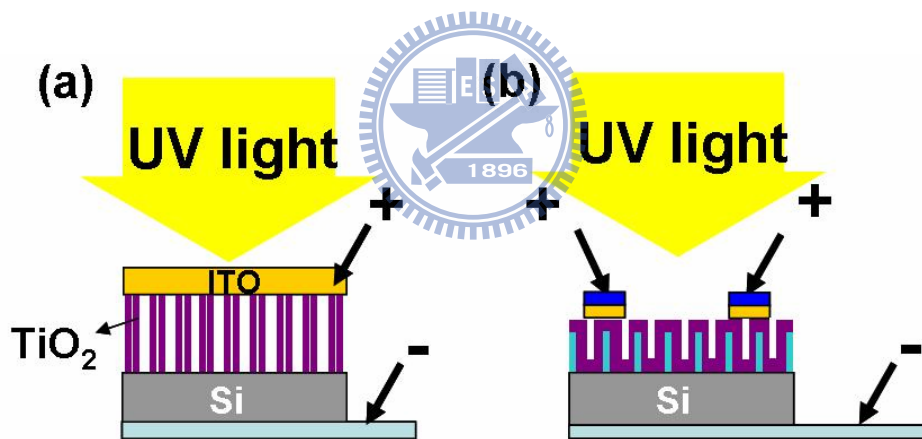


圖 3.12 上對下之光電特性量測示意圖。

第四章結果與討論

4-1 TiO₂ 薄膜成長

本以實驗以 TiCl₄ 為前驅物和 H₂O 為反應物，在 p-type 矽基材上以 ALD 技術成長 TiO₂ 薄膜。一個反應循環包含 8 個階段，反應氣體依序個別注入時序為：「TiCl₄ : pump-down : Ar : pump-down : H₂O : pump-down : Ar : pump-down : Ar = 1 : 1 : 3 : 1 : 1 : 1 : 3 : 1 (sec)」，因此一個反應循環所需時間為 12 sec。而實驗製程壓力為 1.6×10^{-1} torr，溫度為 400 °C，成長循環數包含 50、100、200、300 及 700 次循環。



4-1-1 薄膜形貌與成長速率

圖4.1為在不同循環數下，薄膜表面形貌之FESEM圖。由FESEM圖可知，薄膜表面皆呈顆粒狀，且隨著循環數的增加，顆粒大小亦隨之增加。在低循環數時，顆粒分布均勻大小一致。隨循環數增加，在700循環數時，可察見較大之顆粒，同時亦有小顆粒存在，其顆粒大小不一且分布不均。

圖4.2為在不同循環數下，薄膜橫截面的TEM形貌圖。由TEM圖形觀察得知，當循環數為50、100、200、300及700時，膜厚分別為6.6 nm、8.1 nm、12 nm、18.2 nm及41.1 nm，其薄膜成長速率約

為 0.058 nm/cycle。圖 4.3 為圖 4.2(b)100 循環數的高解析 TEM 圖形。TiO₂ 薄膜成長在 3 nm 自然氧化層(native oxide)之上，且可觀察到明顯的結晶結構。此現象亦即說明在 400 °C 時，ALD TiO₂ 薄膜沉積的前驅物 TiCl₄ 與反應物 H₂O，即具備足夠能量形成結晶結構。而 100 循環數的晶粒大小為 8.18 nm，其大小與薄膜厚度一致[75]，亦即隨薄膜厚度增加而增加。



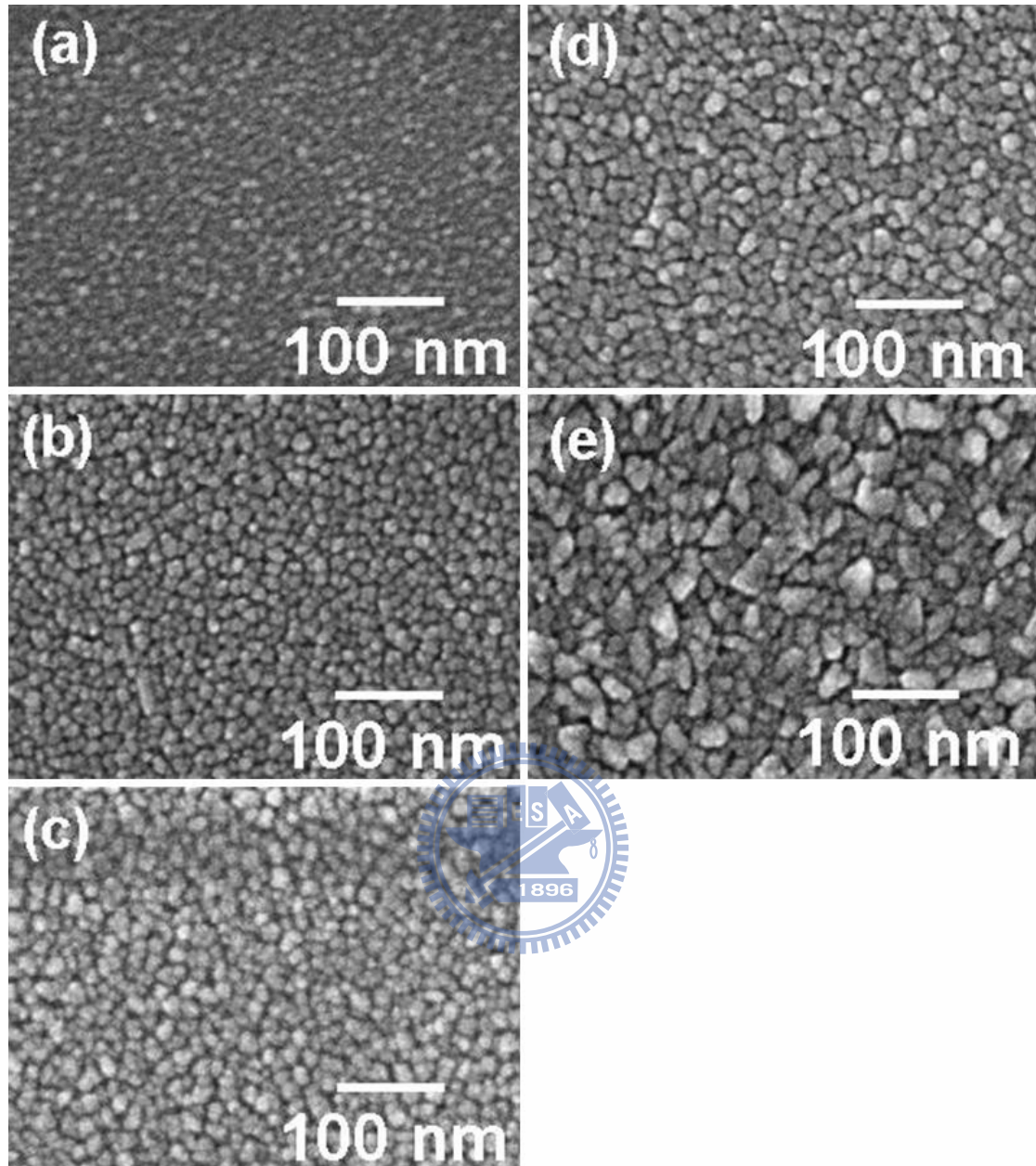


圖 4.1 TiO_2 薄膜於 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下成長之 FESEM 表面形貌圖。(a)為 50 循環數、(b)為 100 循環數、(c)為 200 循環數、(d)為 300 循環數與(e)為 700 循環數。

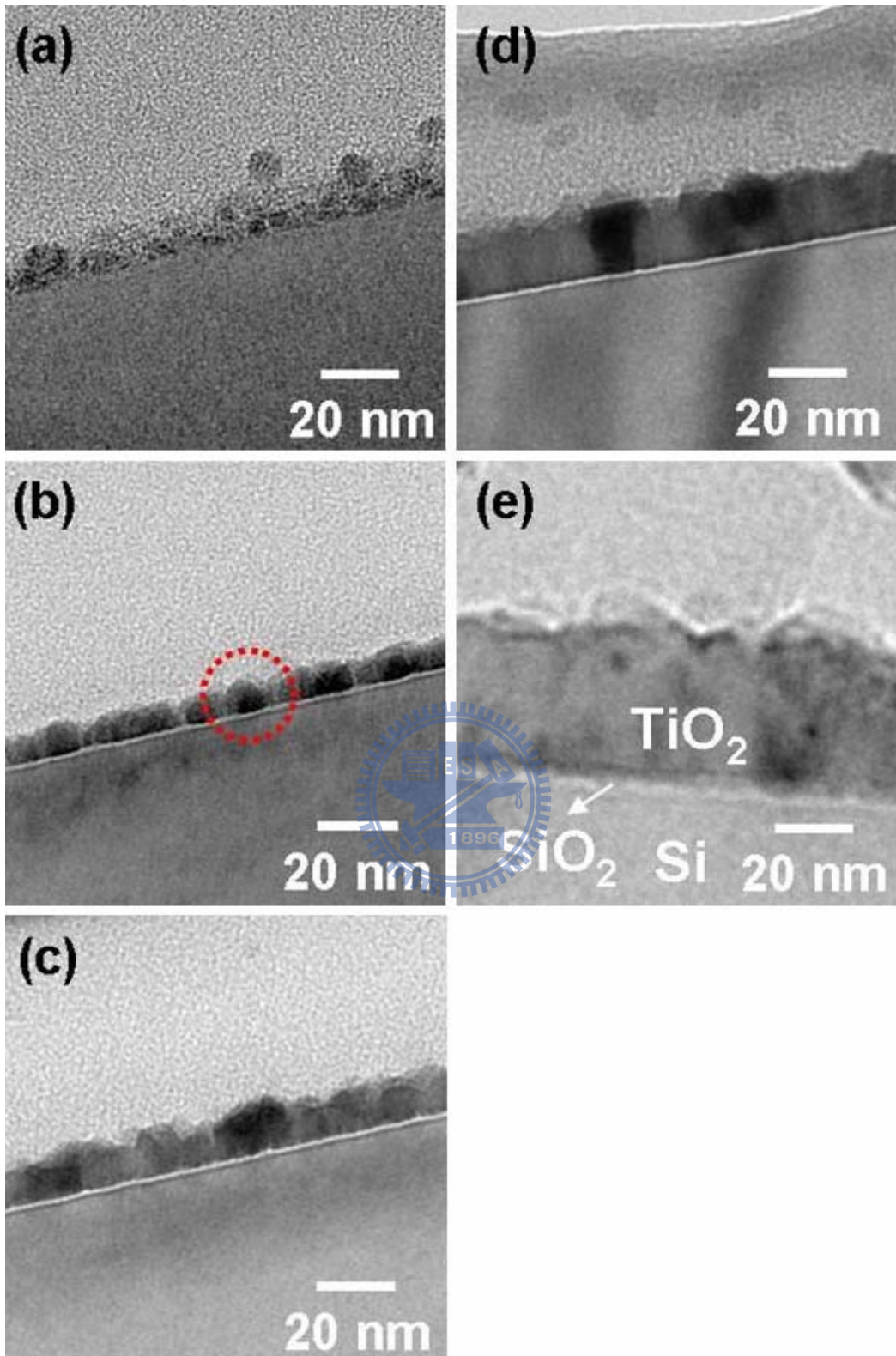


圖 4.2 TiO_2 薄膜於 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下成長之 TEM 橫截面形貌圖。(a)為 50 循環數、(b)為 100 循環數、(c)為 200 循環數、(d)為 300 循環數與(e)為 700 循環數。

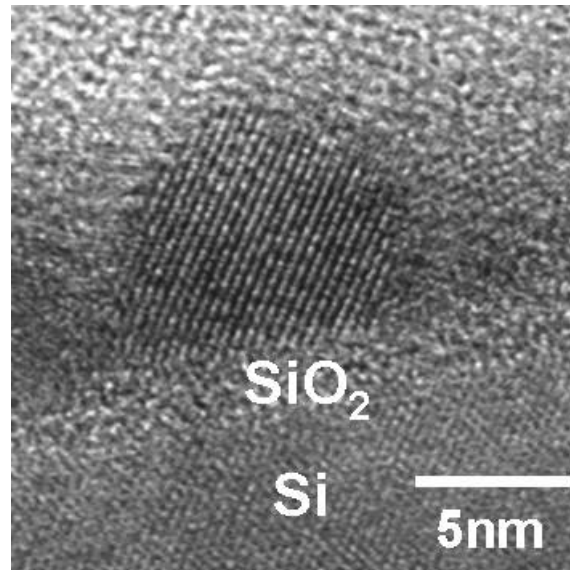
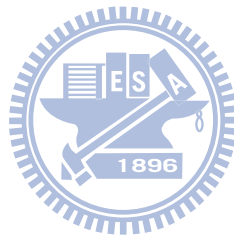


圖 4.3 4.2(b)紅色虛線圓圈之高解析 TEM 橫截面形貌圖。在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下，100 循環數 TiO_2 薄膜於自然氧化層之上成長結晶。



4-2 TiO₂奈米管成長

首先在 p-type 矽基材上製備 AAO 模板，製程如 3-1 節所示。同 4-1 節薄膜製程條件，在 400 °C 下，以 ALD 沉積技術將 TiO₂ 填入 AAO 奈米孔洞之內，成長循環數包含 50、100、200、300 及 700 次循環。

4-2-1 TiO₂奈米管形貌與成長速率

圖4.4為在不同循環數下，成長於AAO模板之TiO₂表面FESEM形貌圖。由FESEM圖形可知，成長於AAO模板的TiO₂表面皆呈顆粒狀，且隨循環數增加，顆粒大小亦隨之增加。然而在同一循環數下，其顆粒大小的均勻程度卻較薄膜不一致。這是由於AAO模板表面是由奈米孔洞所構成，無矽基材平坦之平面，是故吸附金屬複合物無法像在平面一樣進行完美地吸附動作，因而導致顆粒大小不一。例如：一個吸附金屬複合物吸附二個反應位子。

圖4.5為在不同循環數下，成長於AAO模板之TiO₂橫截面FESEM形貌圖。由FESEM圖可得知，隨著沉積循環數之增加，TiO₂管壁厚度依序增加，而AAO奈米孔洞亦逐漸縮小。在同一循環數下，不論是座落於AAO開口端或是位於AAO底部，AAO孔洞直徑具有相當高的一致性。如圖4.5(d)所示，當沉積循環數為300時，可清楚地觀察到AAO開口端直徑為21.9 nm，AAO底部直徑為22.1 nm。

圖4.6為在不同循環數下，成長於AAO模板之TiO₂橫截面TEM形貌圖。由TEM圖形觀察得知，當循環數為50、100、200、300及700時，TiO₂管壁厚度分別為3.0 nm、5.3 nm、8.5 nm、15.2 nm及30.7 nm，其TiO₂管壁厚度成長速率約為0.050 nm/cycle。由TEM圖形可直接觀察到，藉由循環數的控制，可以精確地控制薄膜的厚度。當沉積循環數為300時，座落於AAO開口端的TiO₂管壁厚度約為15.4 nm，而位於AAO底部的TiO₂管壁厚度約為15.1 nm，如圖4.6(d)所示。由TEM圖形直接證實，不論位於AAO孔洞何處，皆可生成高均勻性的TiO₂薄膜。由此可知，藉由表面飽和化學性吸附及自我限制的反應機制，使得ALD透過循環數可精確地控制TiO₂管壁厚度，且可生成高均勻性的薄膜，並且具備傑出的階梯覆蓋能力。顯示出ALD填充高深寬比孔洞的優秀能力。

圖4.6(a)為50循環數之TiO₂沉積於AAO管壁與SiO₂自然氧化層上。由TEM圖形觀察發現，沉積於SiO₂的TiO₂厚度較AAO管壁高，且位在SiO₂的TiO₂具結晶結構，而座落AAO管壁的TiO₂無晶體結構。這可能是吸附於SiO₂表面的金屬複合物活性比較大，具備足夠能量與反應物H₂O進行化學反應，形成晶體結構，是故有較大的膜厚。圖4.7分別為TiO₂薄膜與TiO₂奈米管的膜厚與管壁厚度對循環數之曲線圖。成長厚度與循環數具有良好的線性關係，即說明薄膜厚度可藉由循

環數，以達精確的控制。在同一循環數下，TiO₂薄膜有較高的沉積厚度；且0.058 nm/cycle的薄膜成長速率較0.050 nm/cycle的管壁厚度成長速率為高。這是由於吸附於SiO₂表面的金屬複合物有較大的活性。以及氣體擴散速率於開放性空間與封閉性空間不一，導致在同一製程下，薄膜有較優勢的成長條件；而奈米管管壁逐漸縮小，所需反應時間亦隨之增長。此原因亦導致700循環數TiO₂奈米管在開口端封閉，底部呈管狀結構，如圖4.6(e)所示。



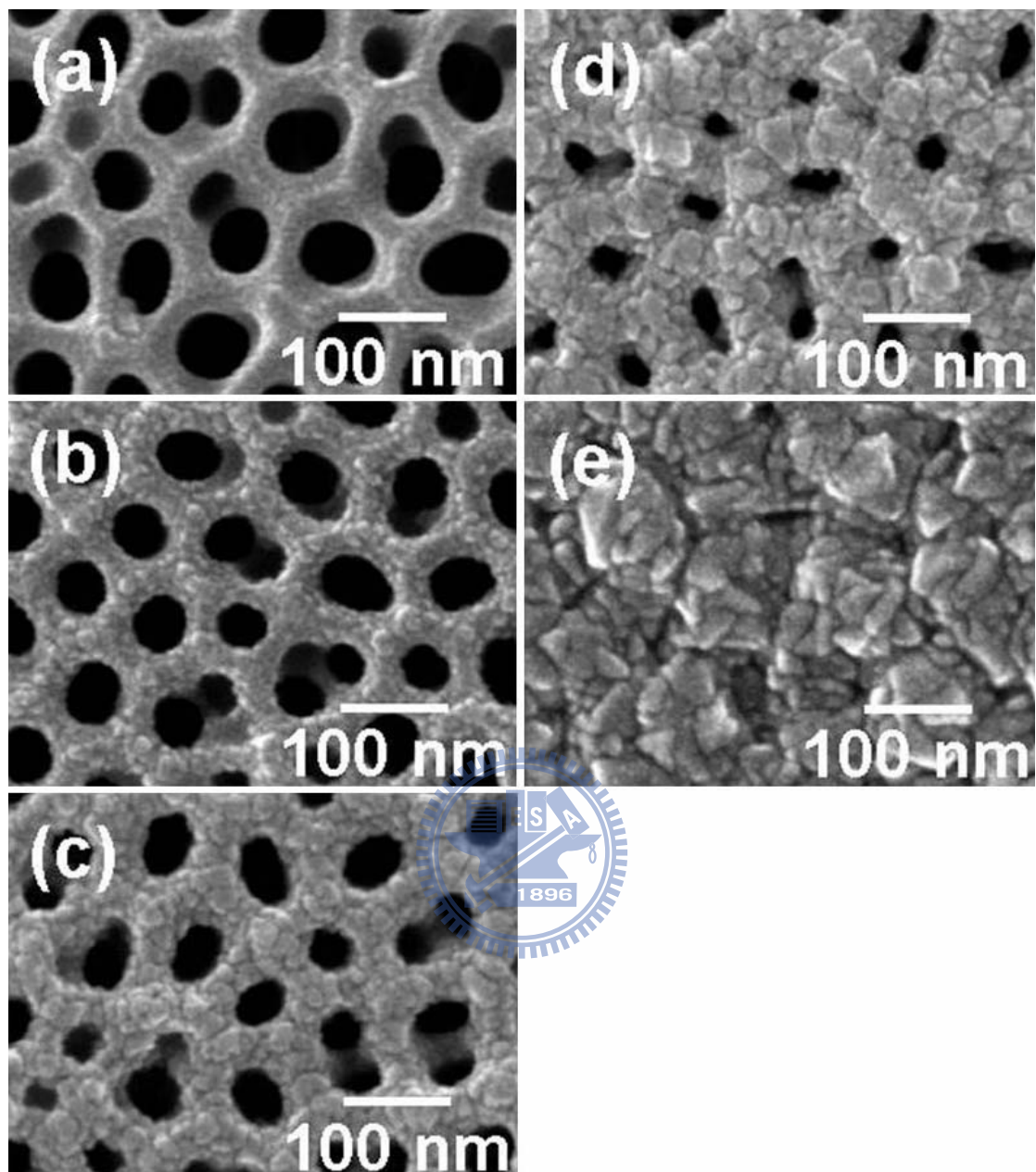


圖4.4 TiO_2 薄膜於 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下成長之FESEM表面形貌圖。(a)為50環數、(b)為100循環數、(c)為200循環數、(d)為300循環數與(e)為700循環數。

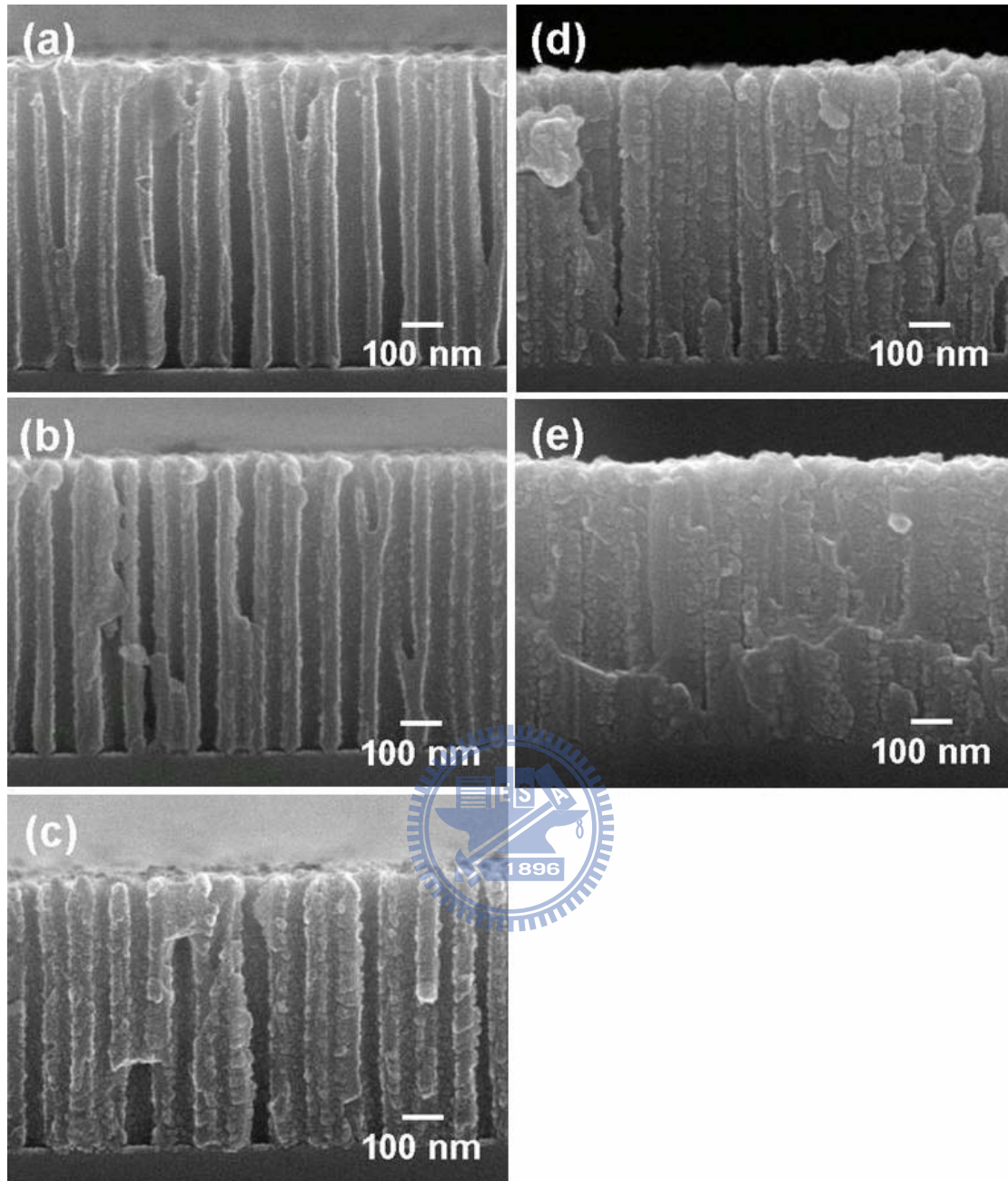


圖4.5 在400 °C下，TiO₂奈米管之FESEM橫截面形貌圖。AAO模板尚未移除。(a)為50循環數、(b)為100循環數、(c)為200循環數、(d)為300循環數與(e)為700循環數。

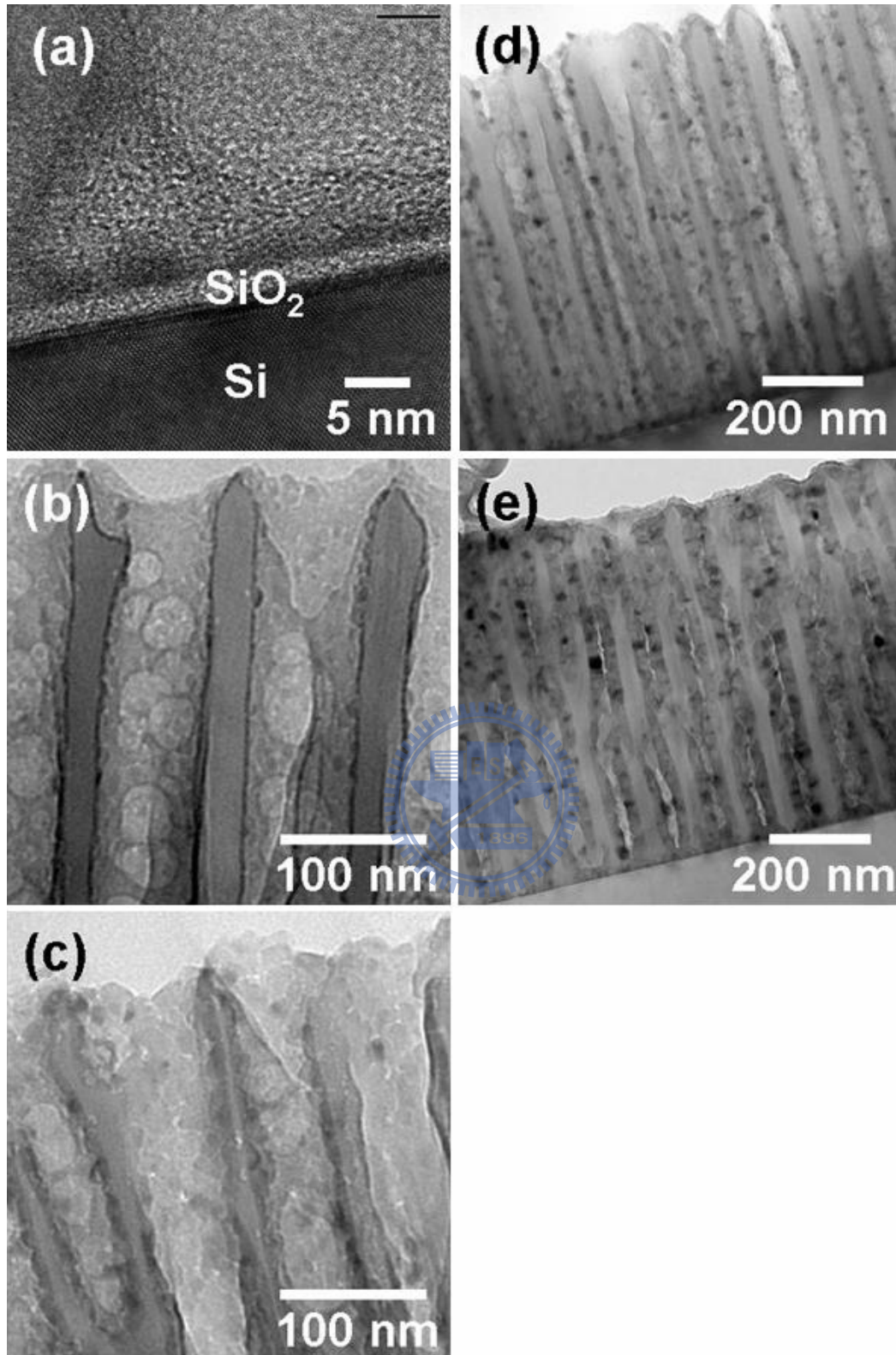


圖4.6 在400 °C下，TiO₂奈米管之TEM橫截面形貌圖。AAO模板尚未移除。(a)為50循環數、(b)為100循環數、(c)為200循環數、(d)為300循環數與(e)為700循環數。

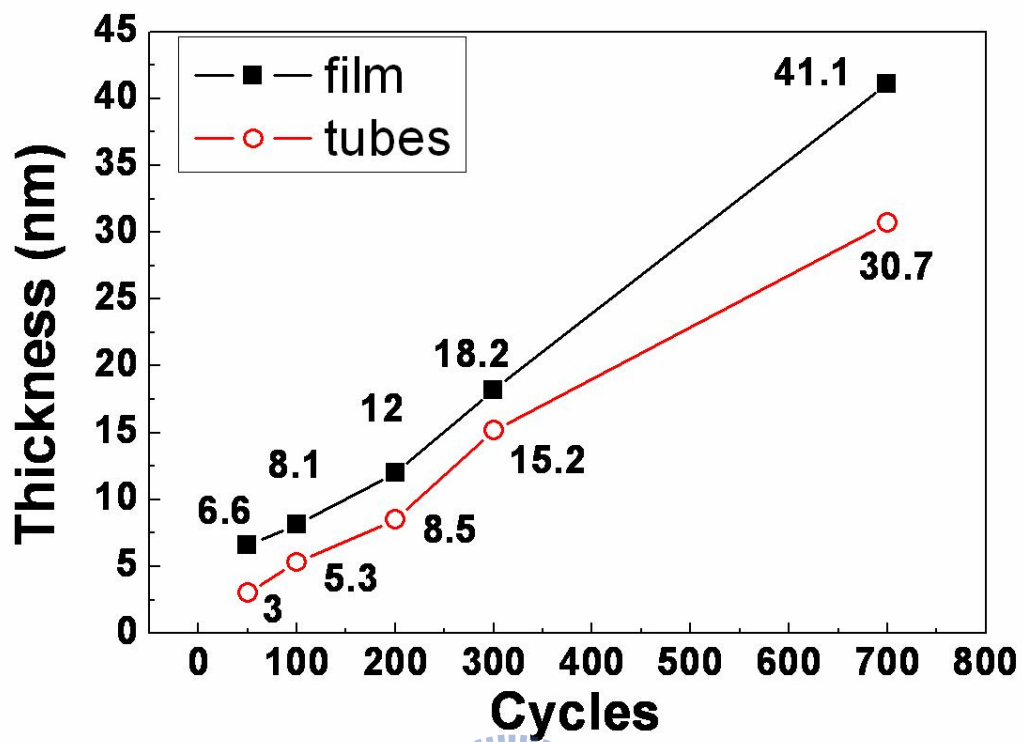


圖4.7 TiO₂薄膜與TiO₂奈米管之膜厚與管壁厚度對循環數之曲線圖。



4-3 製備TiO₂奈米管

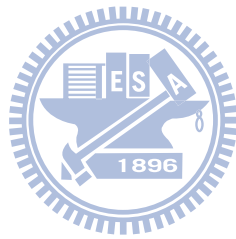
在製備AAO模板之P-type矽基材上，完成ALD TiO₂沉積之後，利用3.2節TiO₂奈米管製備方式，製作TiO₂奈米管。因為使用機械研磨拋光方式移除AAO模板表面之TiO₂，殘餘AAO與TiO₂顆粒將堵塞AAO奈米孔洞，如圖4.8(c)所示。將試片浸泡0.1 wt% NaOH_(aq)溶液30 ~ 60 min，便可將AAO模板完全去除，並獲得垂直排列於矽基材的TiO₂奈米管陣列，如圖4.8(d)所示。

由於50循環數TiO₂奈米管管壁微薄，無法支撐TiO₂奈米管結構，是故完成AAO模板移除之後，50循環數TiO₂奈米管將完全倒塌，只留下矽基材陽極化的痕跡，如圖4.9(a)所示。而100循環數TiO₂奈米管則有部分傾斜，且相互倚靠，如圖4.9(b)所示。直至沉積循環數在200以上，TiO₂奈米管才可以完全垂直排列於矽基材上。

由於機械研磨方式，會導致殘餘AAO和TiO₂顆粒堵塞AAO奈米孔洞。為克服此困難，將以噴濺蝕刻方式進行研磨，取代機械研磨。在40 sccm Ar氣體，150 W功率下，進行3 min噴濺蝕刻，不但移除AAO模板表面之TiO₂，而且未堵塞AAO奈米孔洞，如圖4.10所示。

圖4.11(a)和(b)為200循環數TiO₂奈米管陣列之FESEM表面形貌圖，且TiO₂奈米管孔洞無被堵塞的現象。圖4.11(c)和(d)為TiO₂奈米管陣列之FESEM橫截面圖，由該圖形不難察覺AAO模板均完全被移

除，且留下的TiO₂奈米管皆分離並未彼此接點在一起。TiO₂奈米管陣列高度約為500 nm。而靠近試片邊緣有些許TiO₂奈米管破斷，這是在製備試片時，劈裂關係所致。利用此方式，可製備高度均一的TiO₂奈米管陣列，而且彼此分離，垂直排列於矽基材。圖4.12和4.13為300及700循環數TiO₂奈米管陣列之FESEM形貌圖。



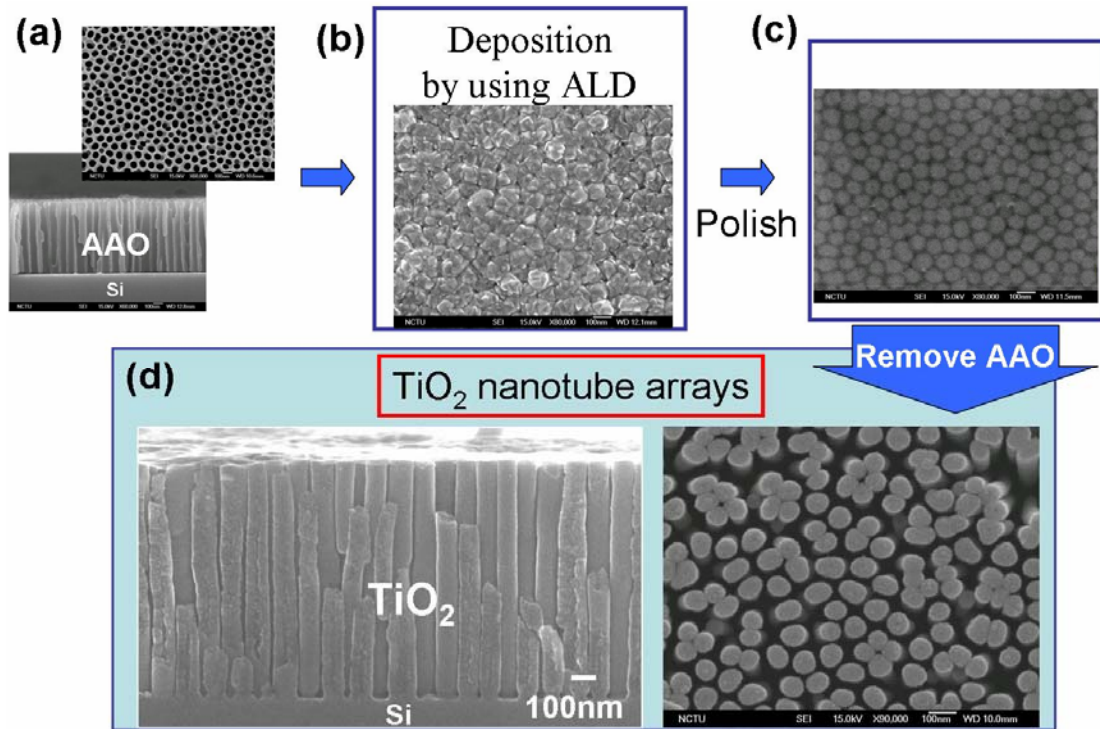


圖4.8 (a)為AAO模板在未沉積TiO₂奈米管於矽基材之FESEM平面圖，(b)在400 °C下完成700循環數TiO₂沉積，(c)使用機械研磨方式移除AAO模板表面TiO₂之形貌，(d)經選擇性蝕刻AAO模板，TiO₂奈米柱陣列垂直於矽基材。

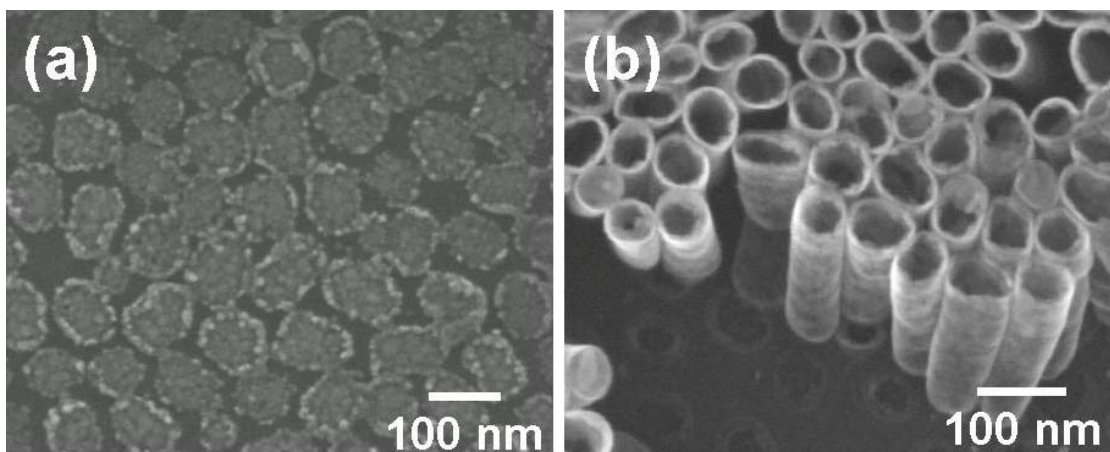


圖4.9 (a)為50循環數TiO₂奈米管將完全倒塌，只留下矽基材陽極化之痕跡，(b)剩餘之100循環數TiO₂奈米管呈傾斜狀態，且相互倚靠。

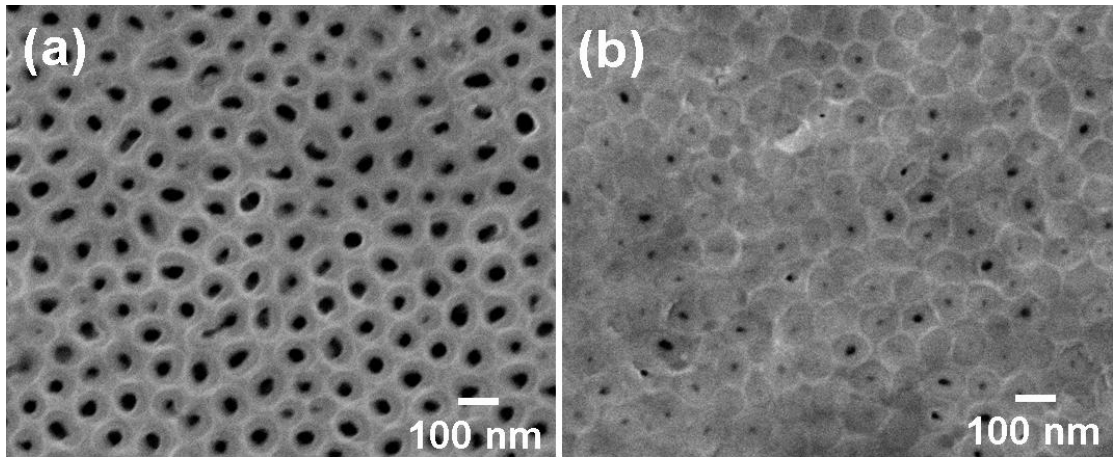


圖4.10 噴濺蝕刻完成後之FESEM圖。(a)為300循環數TiO₂，(b)為700循環數TiO₂。

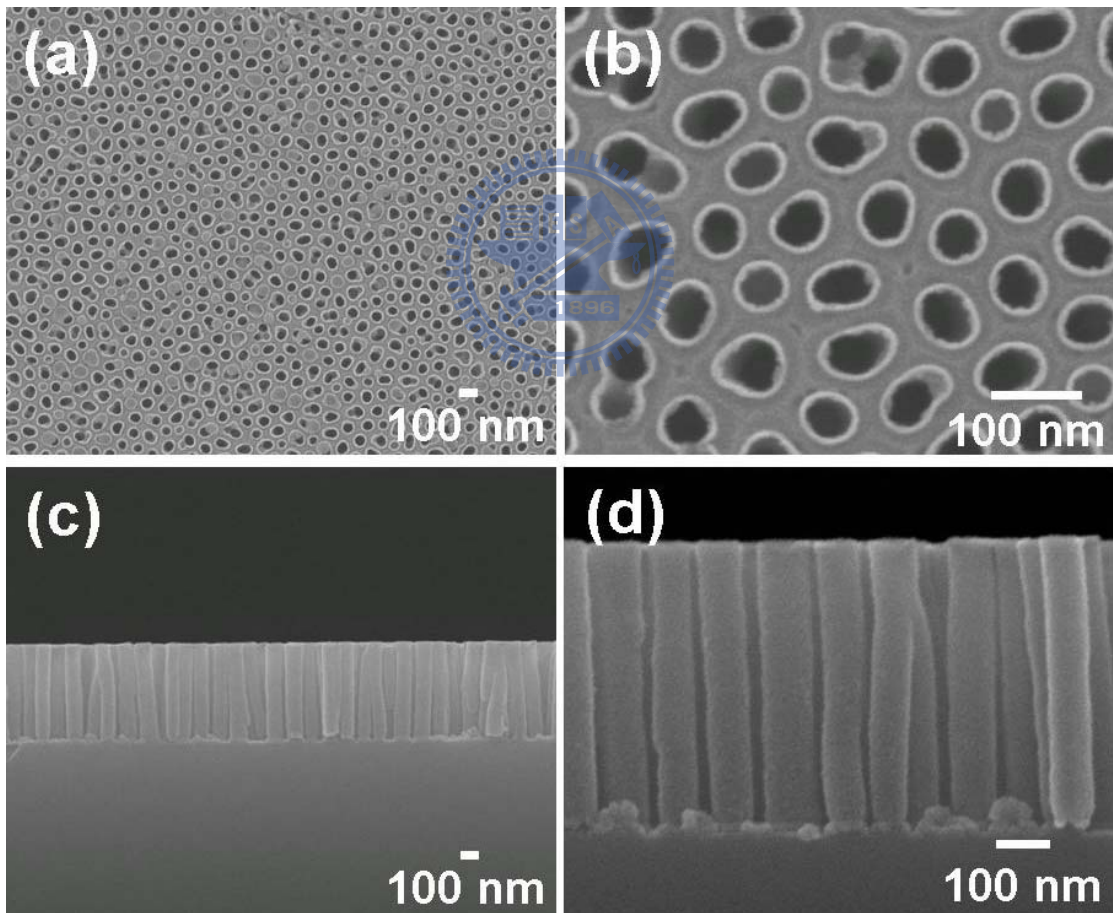


圖4.11 200循環數TiO₂奈米管之FESEM形貌圖。(a)小倍率、(b)大倍率之TiO₂奈米管表面形貌圖，部分AAO尚未完全移除。(c)小倍率、(d)大倍率之TiO₂奈米管橫截面形貌圖，AAO完全移除。

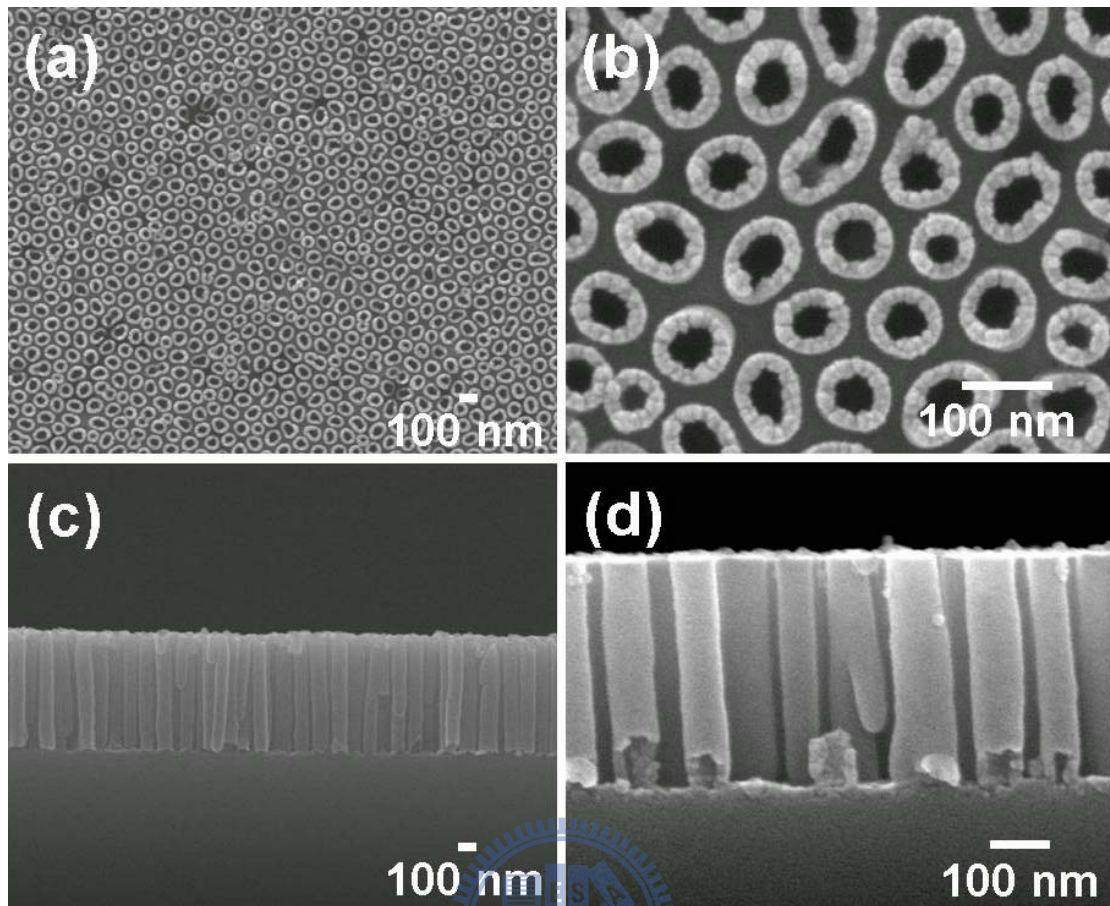


圖4.12 300循環數TiO₂奈米管之FESEM形貌圖。(a)小倍率、(b)大倍率之TiO₂奈米管表面形貌圖，部分AAO尚未完全移除。(c)小倍率、(d)大倍率之TiO₂奈米管橫截面形貌圖，AAO完全移除。

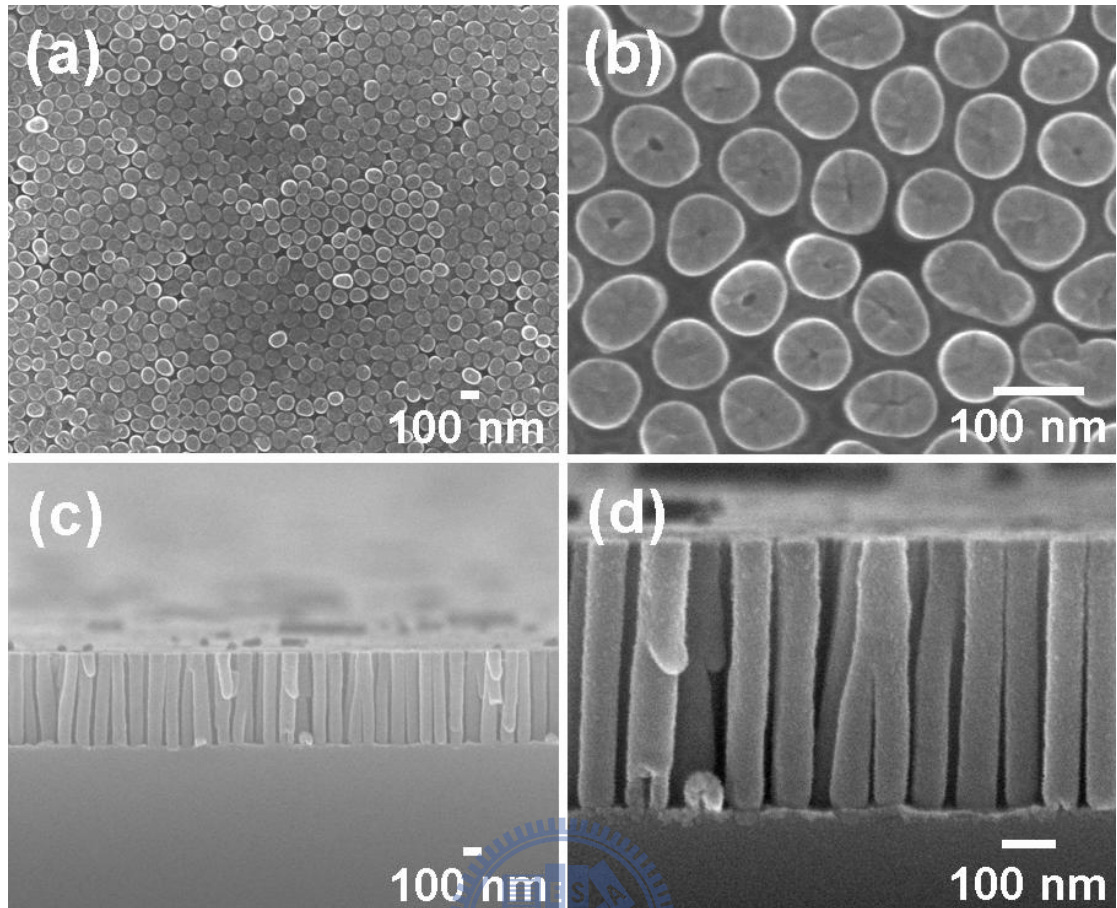


圖4.13 700循環數TiO₂奈米管之FESEM形貌圖。(a)小倍率、(b)大倍率之TiO₂奈米管表面形貌圖，部分AAO尚未完全移除。(c)小倍率、(d)大倍率之TiO₂奈米管橫截面形貌圖，AAO完全移除。

4-4 TiO₂晶相結構

圖4.14為400°C下700循環數奈米管之擇區繞射影像圖(selected area diffraction patterns, SADP)。其繞射環分別為(101)、(004)、(200)、(105)與(213)，經由JCPDS (No.21-1272)[64]比對後確定為anatase TiO₂晶相，並且由環狀繞射圖形得知其結構為多晶結構(polycrystalline structure)。

圖4.15為400°C下700循環數TiO₂薄膜與TiO₂奈米管之XRD圖譜。XRD圖譜經由JCPDS (No.21-1272)比對符合正立方晶系結構的anatase晶相，其主要峰值(peak)為25.281度、37.800度、48.049度、53.890度和55.060度，相對應的晶格方向分別為(101)、(004)、(200)、(105)和(211)[75]。anatase晶相的晶格常數為 $a=b=3.785$ ， $c=9.513$ 。當薄膜厚度與管壁厚度增加時，XRD圖譜強度亦相對提高，這要歸功於晶粒大小(grain size)隨薄膜厚度與管壁厚度增加而增加。

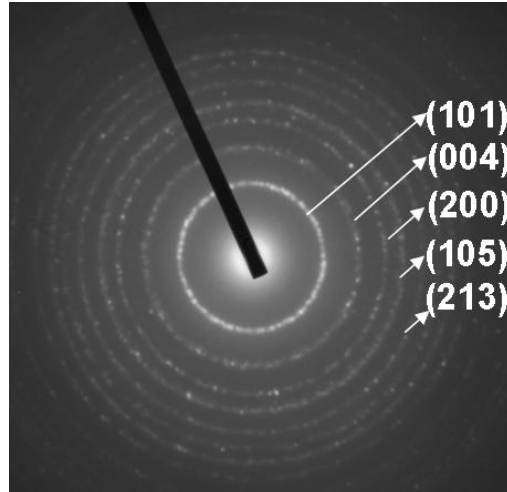


圖4.14 400°C 下700循環數奈米管之擇區繞射影像圖。

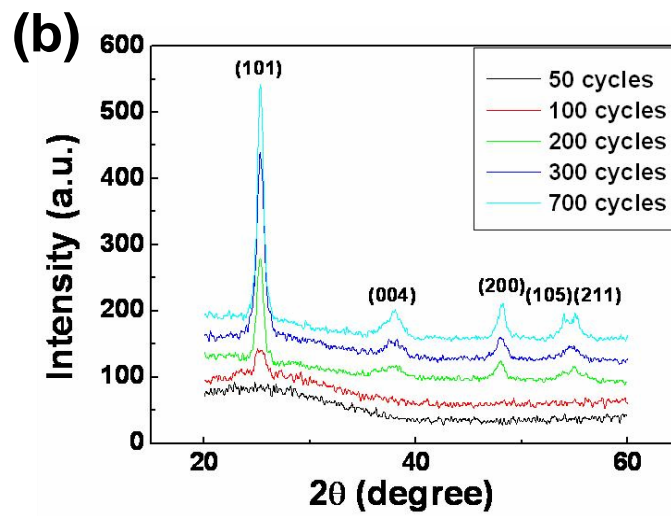
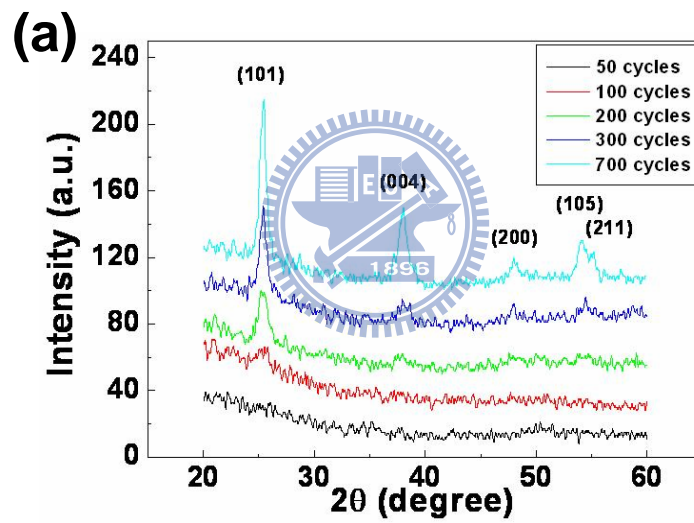


圖4.15 400°C 下700循環數(a) TiO₂薄膜與(b) TiO₂奈米管之XRD圖譜。

4-5 TiO₂對UV-visible光線之穿透率與吸收能力

4-5-1 TiO₂薄膜對UV-visible光線之穿透率與吸收能力

圖4.16為TiO₂薄膜之穿透率圖形，穿透率隨薄膜厚度增加而下降。在入射光為波長365 nm時，對於50、100、200、300和700循環數TiO₂薄膜之穿透率分別為99.2%、97.6%、69.5%、66.4%和34.6%。

圖4.17為TiO₂薄膜之吸收能力圖形，吸收能力隨薄膜厚度增加而上升。由圖形亦可發現，隨著薄膜厚度逐漸縮小，吸收角(adsorption edge)有藍位移之現象。在入射光為波長365 nm時，對於50、100、200、300和700循環數TiO₂薄膜的吸收能力分別為0.003、0.010、0.158、0.179和0.461。由薄膜厚度對吸收能力的圖形可得知，吸收能力雖然伴隨薄膜厚度增加而上升，但是其關係並非是線性，如圖4.18所示。

4-5-2 TiO₂奈米管對UV-visible光線之穿透率與吸收能力

圖4.19為TiO₂奈米管之穿透率圖形，穿透率隨管壁厚度增加而下降。在入射光為波長365 nm時，對於50、100、200、300和700循環數TiO₂奈米管的穿透率分別為92.0%、90.0%、69.1%、64.5%和22.4。

圖4.20為TiO₂奈米管之吸收能力圖形，吸收能力隨管壁厚度增加而上升。在入射光為波長365 nm時，對於50、100、200、300和700循環數TiO₂奈米管的吸收能力分別為0.036、0.046、0.161、0.190和0.650。

為了解吸收能力和管壁厚度、體積與表面積的關係，將其作圖，

如圖4.21-23所示。體積比率是和50循環數奈米管相比較；表面積比率是與700循環數奈米管相比較。由此三圖得知，吸收能力伴隨管壁厚度增加而上升，且其關係近乎是線性；吸收能力雖然亦隨體積比率增加而上升，但是其關係並非是線性。由此判斷使用管壁厚度將更能表現對吸收能力之影響。而管壁厚度和表面積比率對吸收能力之圖形相似但關係相反，是故由管壁厚度對表面積比率之圖形得知，管壁厚度與表面積比率為相反之線性關係，亦即藉由控制管壁厚度將可明確地調整表面積的大小。如圖4.24所示。

由圖形亦可發現，隨著奈米管厚度逐漸縮小，吸收角有藍位移之現象[31,32]，且比薄膜更加明顯。此現象原因尚未清楚，有學者將他歸因於量子尺寸效應(quantum-size effect)[99]，亦有學者認為是直接內部能階轉換(direct inter-band transition) [100,101]。雖然此現象原因尚未明白，但是藉由幾何型貌改變，控制管壁厚度可進而調變光學吸收特性。

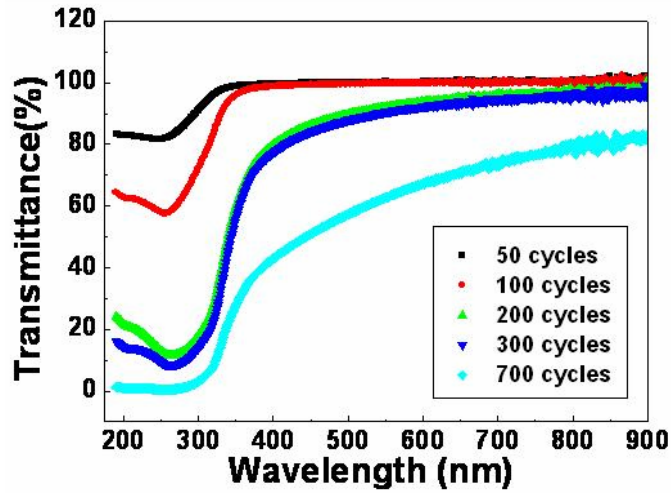


圖4.16 TiO₂薄膜之穿透率結果。

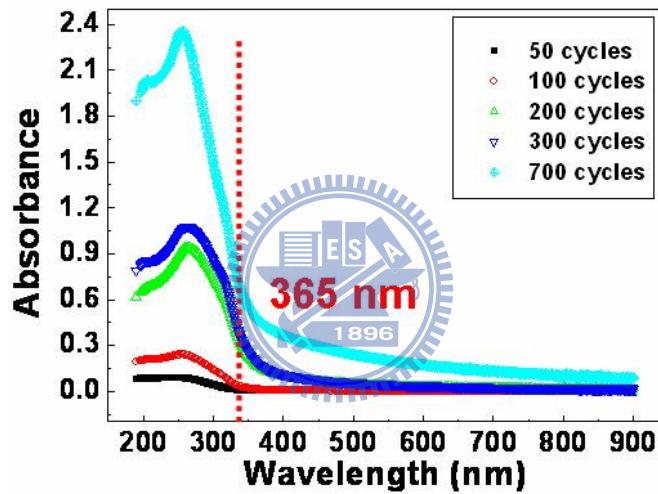


圖4.17 TiO₂薄膜之吸收能力結果。

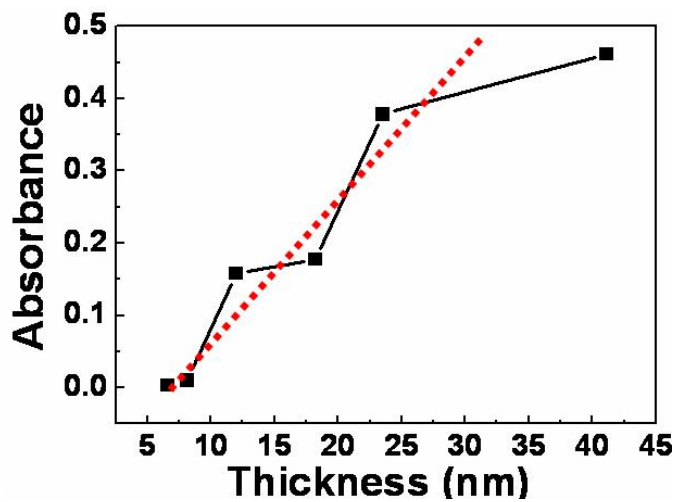


圖4.18 薄膜厚度對吸收能力之結果。

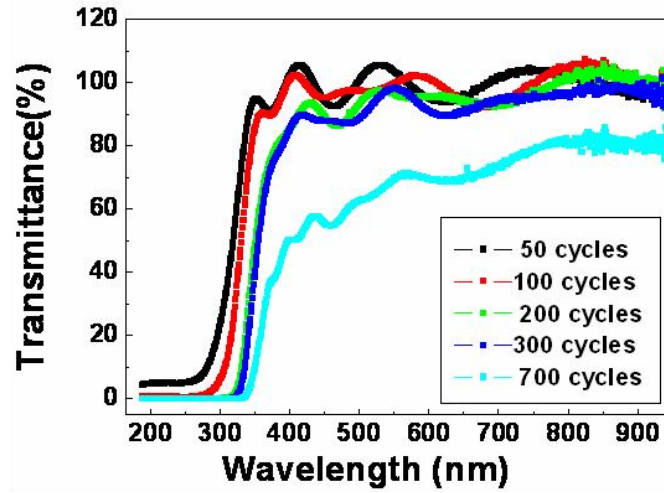


圖4.19 TiO₂奈米管之穿透率結果。

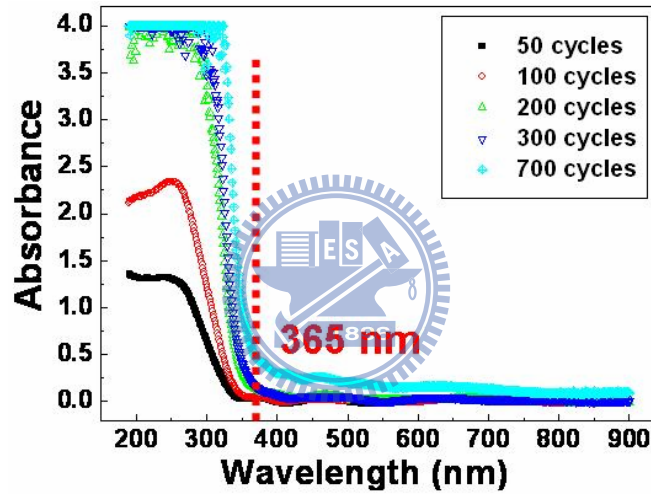


圖4.20 TiO₂奈米管之吸收能力結果。

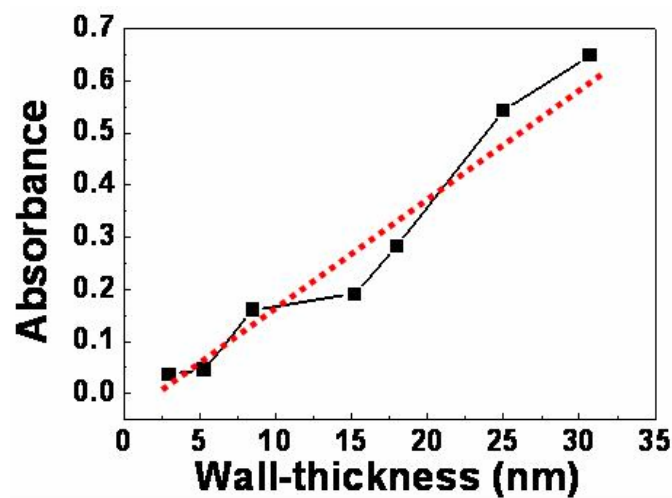


圖4.21 TiO₂奈米管管壁厚度對吸收能力之結果。

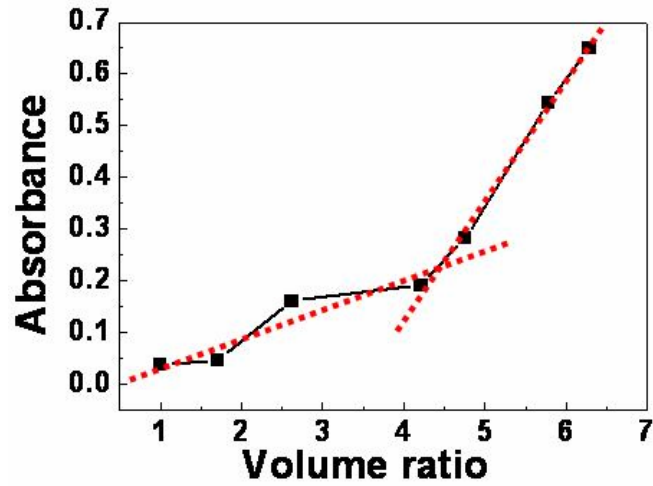


圖4.22 TiO₂奈米管體積比率對吸收能力之結果。

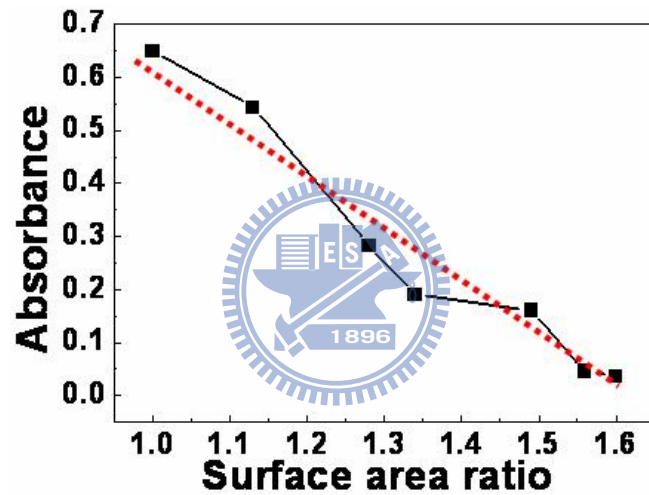


圖4.23 TiO₂奈米管表面積比率對吸收能力之結果。

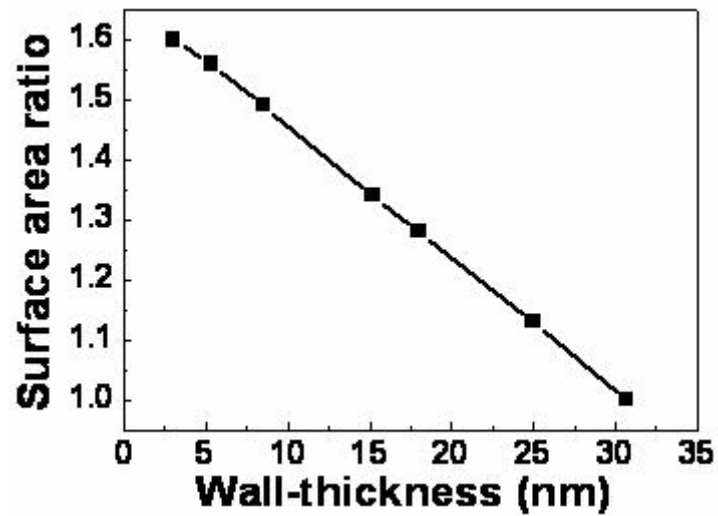


圖4.24 TiO₂奈米管管壁厚度對表面積比率之結果。

4-6 PL光譜特性

在TiO₂PL光學特性研究中，可將造成光譜貢獻之因素分為二種。一是強激子輻射(strong excitation emission)的本質躍遷，由conduction band躍遷至valance band，座落在PL光譜的388 nm光波長紫外光區[102,103]。另一種則是本質缺陷(defects)所引發的躍遷行為，由能隙中的缺陷能階(defect-level)躍遷至傳導帶，位於PL光譜的400-600 nm光波長可見光區。依據文獻可知，能隙缺陷可能為氧空缺(oxygen vacancies)、鈦插入式原子(titanium interstitials)、參雜物質(impurities)或是晶體缺陷(defects in the crystal)，而氧空缺為一般學者所採用[100,104,105]。而氧空缺又可分為包含二個電子的氧空缺(F)和失去一個電子的氧空缺(F⁺)，其光波長分別座落在PL光譜的465 nm和525 nm [102-105]。如圖4.25所示。

4-6-1 TiO₂薄膜之PL光譜特性

圖4.26為在400 °C下不同循環數TiO₂薄膜的PL光譜，並無發現388 nm光波長的本質躍遷，只觀察到可見光的能隙缺陷躍遷。此現象歸因於anatase TiO₂屬於間接能隙，因此能隙缺陷有助於PL光譜，而本質躍遷的光譜貢獻較為罕見。由該圖得知，PL光譜強度隨循環數增加而增強，亦即薄膜厚度可控制PL光譜強度，然而如此，薄膜厚度與PL光譜強度面積並非線性關係，如圖4.27所示。圖4.27顯示吸收能

力和PL光譜強度面積對膜厚之曲線圖形極為相似，亦即在共同膜厚影響因素之下，吸收越多紫外光將會有越優異的PL光譜發光表現。

經由良好的Gauss fitting，200、300及700循環數TiO₂薄膜之PL光譜圖可被分成二個子能帶(sub-band)，如圖4.28所示。這二個子能帶分別為包含二個電子的氧空缺(F)和失去一個電子的氧空缺(F⁺)，其光波長分別座落在PL光譜的465 nm和525 nm。當循環數逐漸下降時，PL光譜強度隨之減少，而子能帶強度亦隨之縮減。這三種循環數的子能帶強度面積分別記錄於表4-1。由表4-1不難發現，氧空缺F的子能帶強度面積隨著循環數減少有著強烈地衰減，反觀氧空缺F⁺的子能帶強度面積雖然衰減，但無氧空缺F之嚴重。相對於200循環數的比率，對氧空缺F而言，從7.09衰減至1；對氧空缺F⁺而言，從3.94衰減至1，更能觀察氧空缺F子能帶強度面積之嚴重衰減。此現象是由於，薄膜表面層空乏區只有氧空缺F⁺，而薄膜內部則包含氧空缺F⁺和氧空缺F，當薄膜逐漸縮小時，位於表面的氧空缺F⁺數量不變，而位於薄膜內部的氧空缺F⁺和氧空缺F數量大幅縮減，因此氧空缺F改變程度將比氧空缺F⁺劇烈，導致會有較大的F⁺/F值，如圖4.29所示。是故，當材料越趨微小時，表體比將越大，表面對於整體材料的表現越趨重要，亦即會有較大的F⁺/F值。

4-6-2 TiO₂奈米管之PL光譜特性

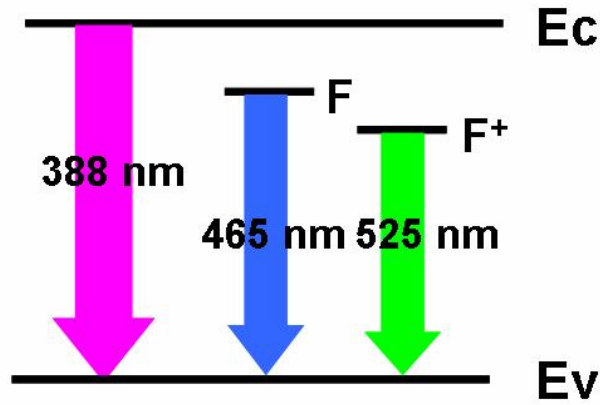
圖4.30為在400 °C下不同循環數TiO₂奈米管之PL光譜。與薄膜一樣，因anatase TiO₂屬於間接能隙，只觀察到能隙缺陷氧空缺所貢獻之可見光光譜。由該圖得知，相較於其他循環數，200循環數TiO₂奈米管有較優異的PL光譜強度表現。即是表面積越大，PL光譜表現越好，這須歸功於原子排列於表面乍然截斷，是故擁有較多的表面缺陷(surface defects) [57-59,102-105]，因此氧空缺的數量亦相對地提高。然而由吸收能力和PL光譜強度面積對管壁厚度作圖發現，兩者有著截然不同的趨勢：吸收能力隨管壁厚度增加而上升，而PL光譜強度面積卻反而下降，如圖4.31所示。對700循環數TiO₂奈米管而言，吸收了較多的紫外光，卻反而沒有傑出的PL發光特性；對200循環數TiO₂奈米管而言，吸收了較少的紫外光，卻反而有著傑出的PL發光特性。而Shen[58]等人討論ZnO奈米柱陣列PL光譜圖時，發現光子-電子轉換效應與光效應對於奈米柱結構會因為直徑下降與表面積增加而有增強的效果。因此，體積與表面積均是影響PL光譜表現之因素，當兩者互為矛盾趨勢時，將由表面積所決定PL光譜表現，亦即是表面氧空缺是影響PL光譜表現的主要因素。

圖4.32為TiO₂奈米管PL光譜之Gauss fitting圖。如之前所述，氧空缺F與氧空缺F⁺分別座落在PL光譜的465 nm和525 nm光波長。300及

700循環數TiO₂奈米管的PL光譜圖可被分成二個子能帶，而200循環數TiO₂奈米管則只有一個525 nm光波長的子能帶。由圖4.32得知，氧空
缺F所貢獻的465 nm光波長，隨循環數減少而降低，甚至於200循環數
便觀察不到。如之前所述，氧空缺F與氧空缺F⁺分布於TiO₂奈米管內
部，奈米管表面層空乏區只有氧空缺F⁺。當奈米管管壁逐漸縮小時，
位於表面的氧空缺F⁺數量不變，而位於薄膜內部的氧空缺F⁺和氧空缺
F數量大幅縮減，因此氧空缺F改變程度將比氧空缺F⁺劇烈，以致最後
只剩氧空缺F⁺，如圖4.32(c)所示。是故，當奈米管管壁越趨微小時，
表體比將越大，表面對於整體材料的表現越趨重要，導致會有較大的
F⁺/F值，如表4-2所示。



圖4.33為200循環數TiO₂奈米管和薄膜之PL光譜與其Gauss fitting
圖。由圖4.33(a)顯示TiO₂奈米管擁有遠大於TiO₂薄膜的PL光譜圖強度
[57-59]，且奈米管PL光譜圖強度面積為薄膜53倍之大，如表4-3所示。
經由表面積與體積分析，在單位平面下，奈米管/薄膜表面積的比值
為28.1，奈米管/薄膜體積的比值為9.9。對於影響PL光譜因素的體積
與表面積，奈米管皆遠大於薄膜，是故，奈米管PL光譜有較薄膜優
異的表現。



F: Oxygen vacancy
 F⁺: Oxygen vacancy losing one electron

圖4.25 TiO₂之PL光學特性圖。

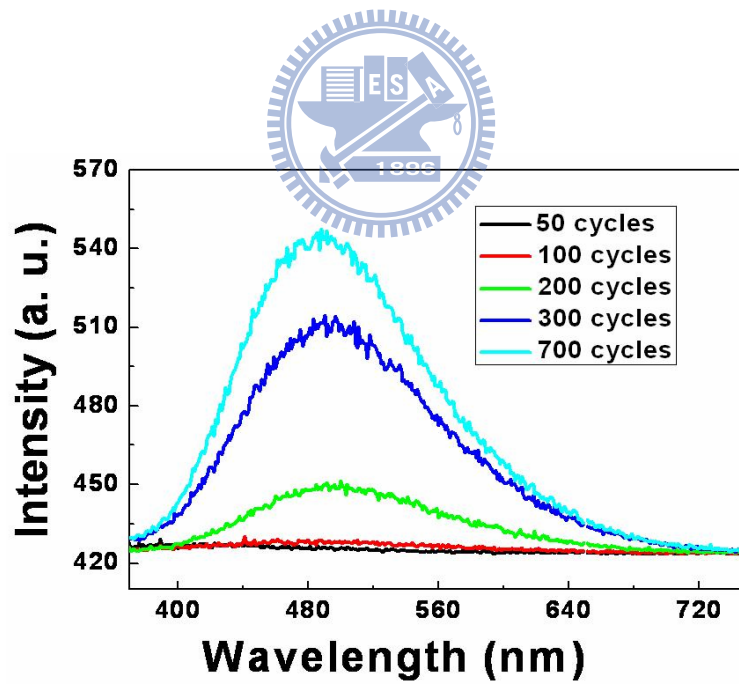


圖4.26 在400 °C下不同循環數TiO₂薄膜之PL光譜。

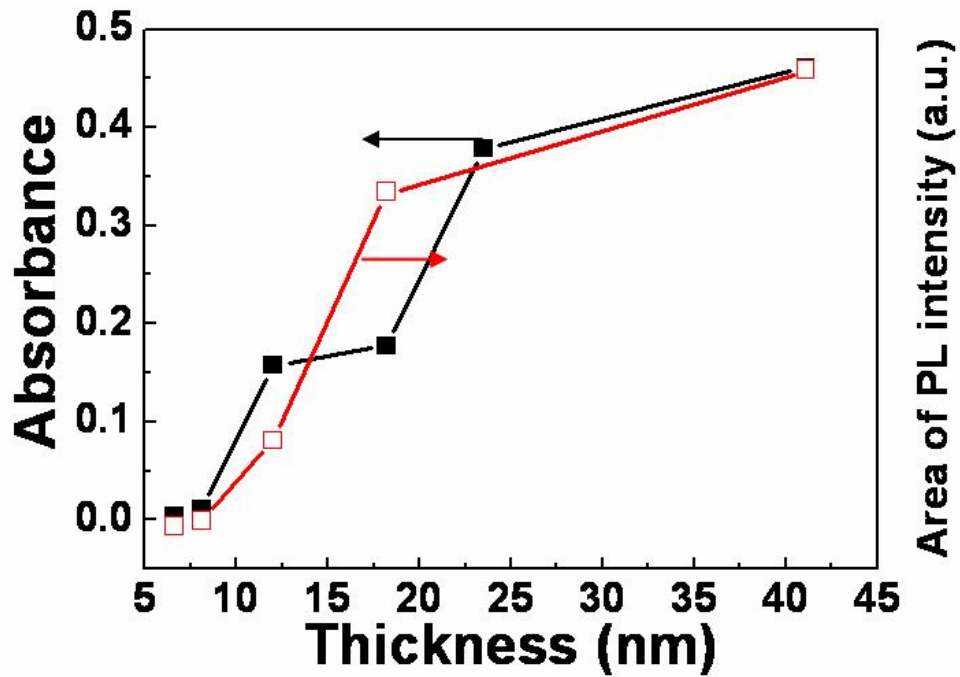


圖4.27 TiO₂薄膜吸收能力和PL光譜強度面積對膜厚之結果。PL光源為325 nm波長之He-Cd Laser，而吸收能力則是在325 nm波長所量測得到之值。



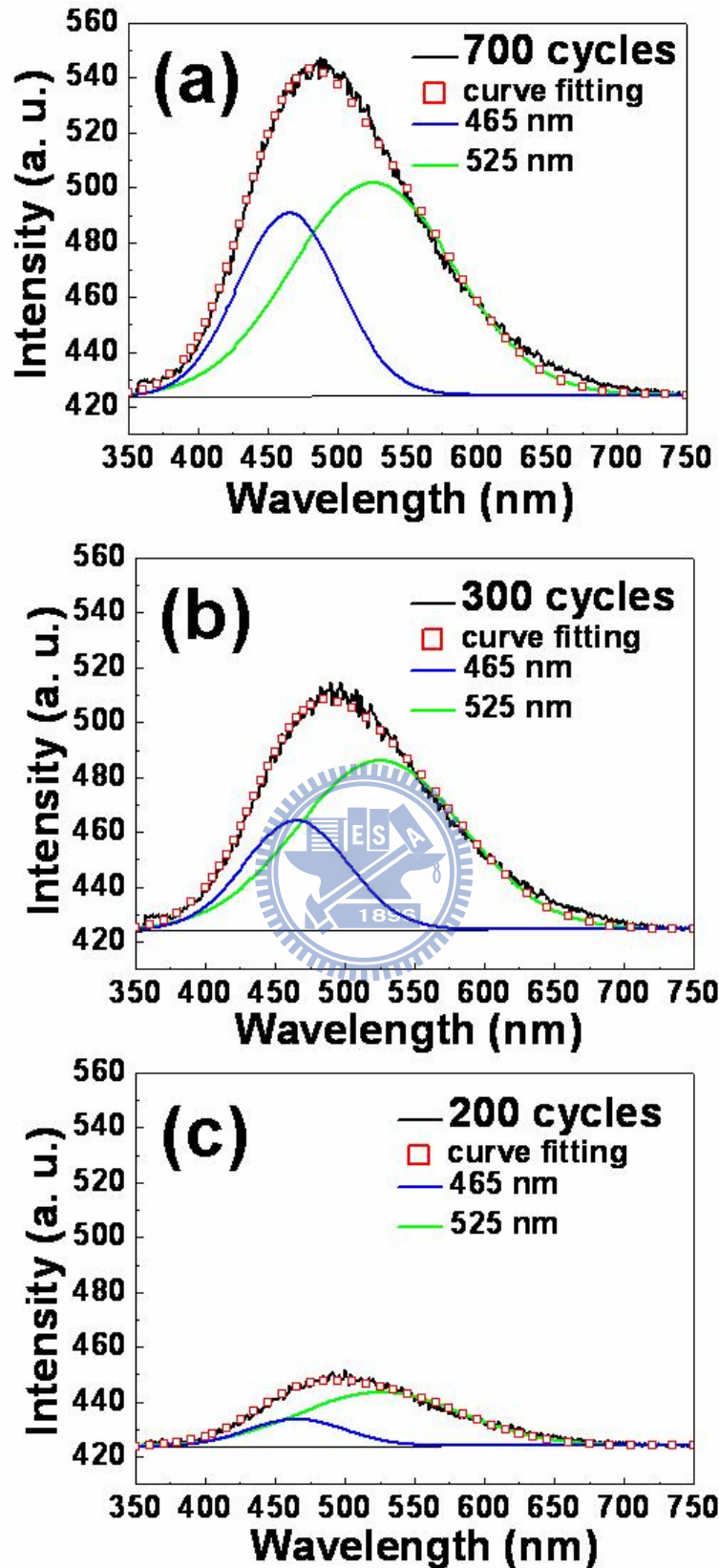


圖4.28 TiO₂薄膜之PL光譜的Gauss fitting圖。

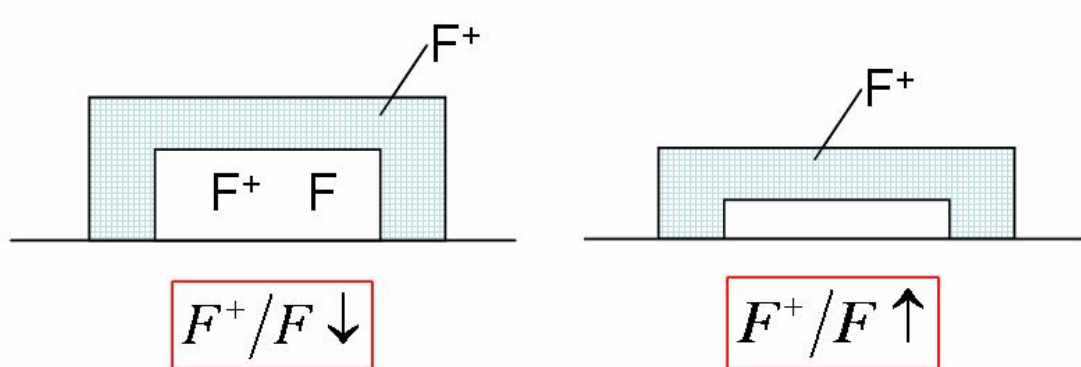


圖4.29 在不同 TiO_2 薄膜厚度下，氧空缺 F^+ 和氧空缺 F 的分布示意圖。

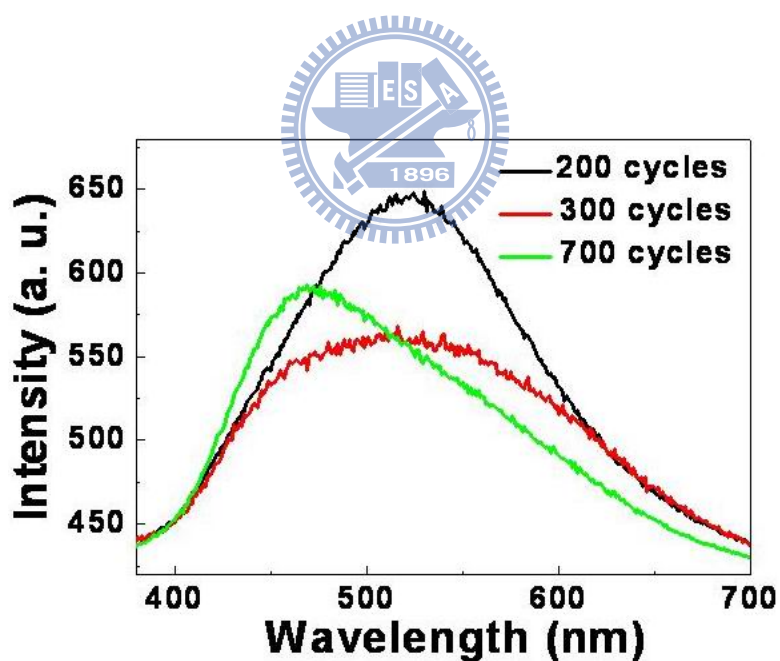


圖4.30 在 $400^\circ C$ 下不同循環數 TiO_2 奈米管之PL光譜。

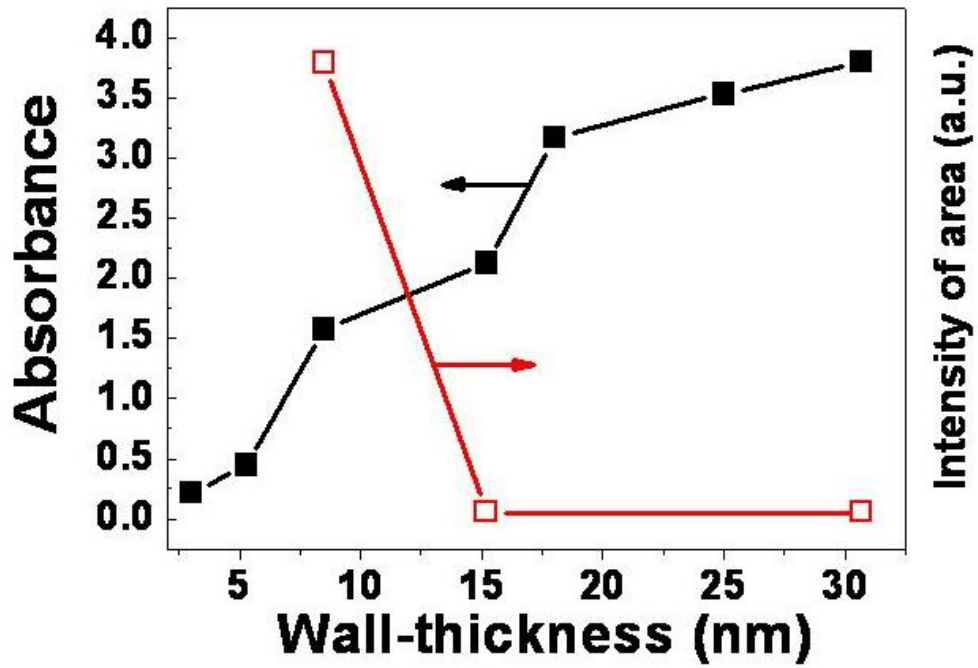
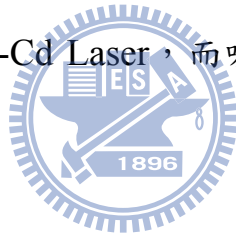


圖4.31 TiO₂奈米管吸收能力和PL光譜強度面積對管壁厚度之結果。

PL光源為325 nm波長之He-Cd Laser，而吸收能力則是在325 nm波長所量測得到之值。



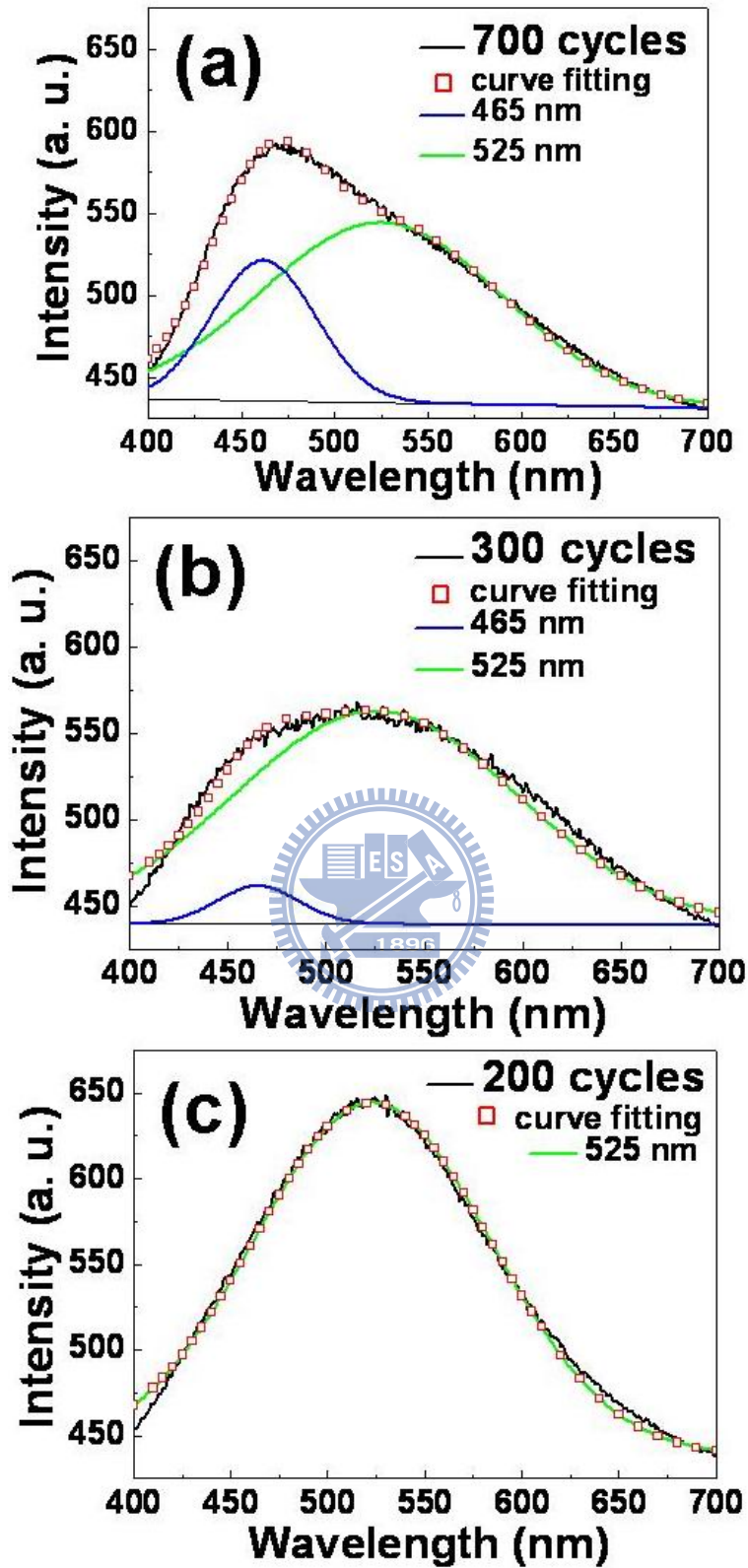


圖4.32 TiO₂奈米管之PL光譜的Gauss fitting圖。

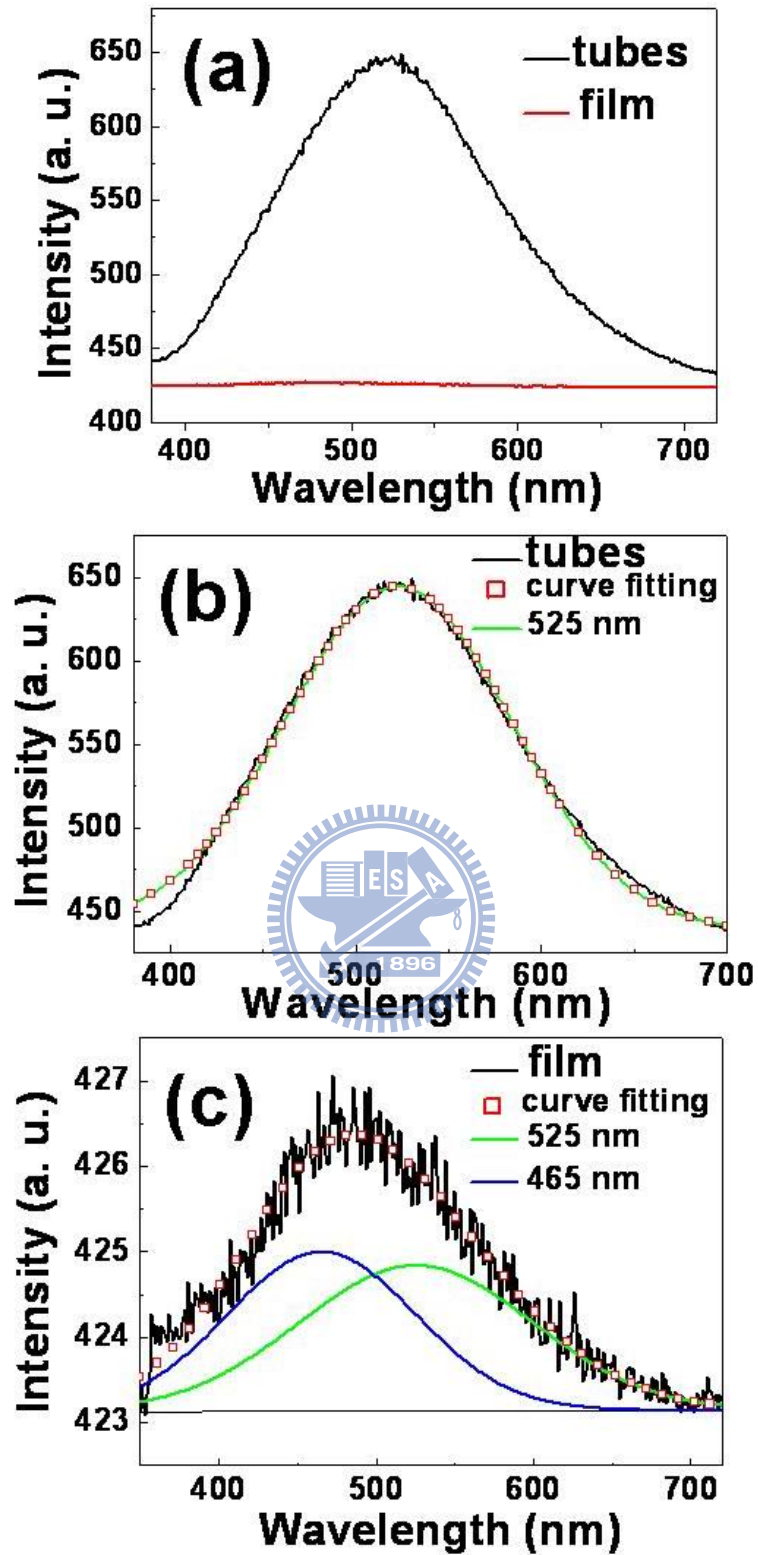


圖4.33 200循環數TiO₂薄膜和奈米管之PL光譜與其Gauss fitting圖。

表4-1 TiO₂薄膜之氧空缺F⁺和氧空缺F相關數據。

cycle	Area of PL intensity for 525 nm band (F ⁺)		Area of PL intensity for 465 nm band (F)		$\frac{I_{525nm}}{I_{465nm}}$	Surface area Volume
700	11336	3.94	6161	7.09	1.84	0.024
300	9240	3.21	3735	4.30	2.47	0.055
200	2879	1*	867	1*	3.32	0.083

*紅色數據為相對於200循環數之比率

表4-2 TiO₂奈米管之氧空缺F⁺和氧空缺F相關數據。

cycle	S*	V*	F ⁺ 525 nm	F 465 nm	$\frac{I_{525nm}}{I_{465nm}}$	Surface area Volume
700	1	1.67	17818	6004	2.97	0.095
300	1.34	1.61	22378	1161	193.4	0.133
200	1.49	1	31407	0	∞	0.237

S*為相對於700循環數之比率，V*為相對於200循環數之比率

表4-3 200循環數TiO₂薄膜和奈米管之氧空缺F⁺和氧空缺F相關數據。

	S	V	Area of intensity	F ⁺ 525 nm	F 465 nm	$\frac{I_{525nm}}{I_{465nm}}$	Surface area Volume
tube	28.1*	9.89*	53*	31408	0	∞	0.237
film	1	1	1	317	280	1.13	0.083

*相對於薄膜之比率

4-7 MSM光二極體之紫外光響應率

4-7-1 TiO₂薄膜、TiO₂奈米管與電極之製備

依照3-1節和3-2節製備方式製作TiO₂薄膜與TiO₂奈米管。在400 °C下製作50、100、200、300和700循環數TiO₂薄膜，其結果如4-1-1節所述，形貌圖如圖4.1與圖4.2所示。在400 °C下製作50、100、200、300和700循環數TiO₂奈米管，其結果如4-2-1節所述，形貌圖如圖4.4、圖4.5與圖4.6所示。將製作完成的試片，依照3-3節電極製備方式，製作40/200 nm厚度的Pt/Ti電極。TiO₂奈米管的AAO模板皆未移除。Ti與TiO₂奈米管的接面為歐姆接點[49,51]，因此完成MSM結構Ti/TiO₂/Ti光二極體製作，如圖4.34之鑲入圖所示。

4-7-2 TiO₂薄膜與TiO₂奈米管之紫外光響應率

對MSM結構Ti/TiO₂/Ti光二極體而言，歐姆接點的Ti電極只是傳輸載子並未對光電流有任何貢獻，且所施加之偏壓將完全落於TiO₂材料上，因此TiO₂材料本身將主導光電轉換特性。圖4.34為TiO₂薄膜與TiO₂奈米管的紫外光響應率圖。該圖顯示，不論是TiO₂薄膜或是TiO₂奈米管，其紫外光響應率應分別隨膜厚與管壁厚度增加而提升。由2-4-2節與2-4-3節得知， $R = I_{ph}/P_0$ 響應率與光電流呈正比關係，而光電流 $I_{ph} = e(\Delta n\mu_e + \Delta p\mu_p)EA$ 亦隨光產生電子-電洞對增加而上升，而光產生電子-電洞對隨吸收能力增加而上升，而吸收能力隨膜厚與管壁厚度增加而提升(如圖4.35(a)所示)，因此光響應率應分別隨

膜厚與管壁厚度增加而提升。而在單位平面下，於365 nm紫外光可穿越深度之內，TiO₂奈米管相對於TiO₂薄膜有較大的體積，所以有較傑出的吸收能力，如圖4.35(a)與4.35(b)所示，因而圖4.34亦顯示TiO₂奈米管相對於TiO₂薄膜有較優異的光電轉換特性。而TiO₂奈米管與TiO₂薄膜紫外光響應率應隨厚度增加其彼此差距越大，這亦歸因於彼此吸收能力與體積隨厚度增加其彼此差距越大所致。

圖4.36為不同循環數TiO₂薄膜與TiO₂奈米管之電場對紫外光響應率圖。由光電流 $I_{ph} = e(\Delta n\mu_e + \Delta p\mu_p)EA$ 可知，當電場提升時，將加速光產生電子-電洞對的分離，如圖4.37所示，因而提升光電流進而導致紫外光響應率增加。然而由圖4.36(a)亦可發現，在電場增加時，700循環數TiO₂薄膜相較於其他循環數有較快速的增加斜率。這是由於700循環數TiO₂薄膜有較大的結晶顆粒，因此有較高的電子遷移率 μ [75]，使得電場對紫外光響應率的斜率提升。而TiO₂奈米管相較於TiO₂薄膜有較高的電子遷移率 μ [106]，因此TiO₂奈米管亦有較陡峭的斜率表現，如圖4.36(a)與圖4.36(b)所示。

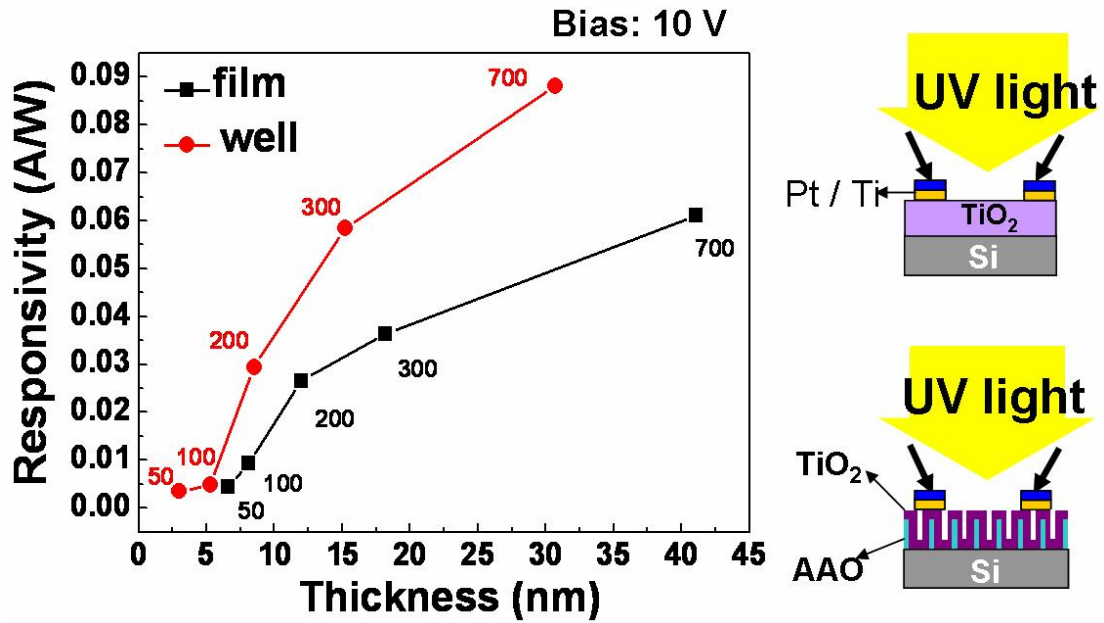


圖4.34 TiO₂薄膜與TiO₂奈米管之紫外光響應率圖。右圖為其量測示意

圖。

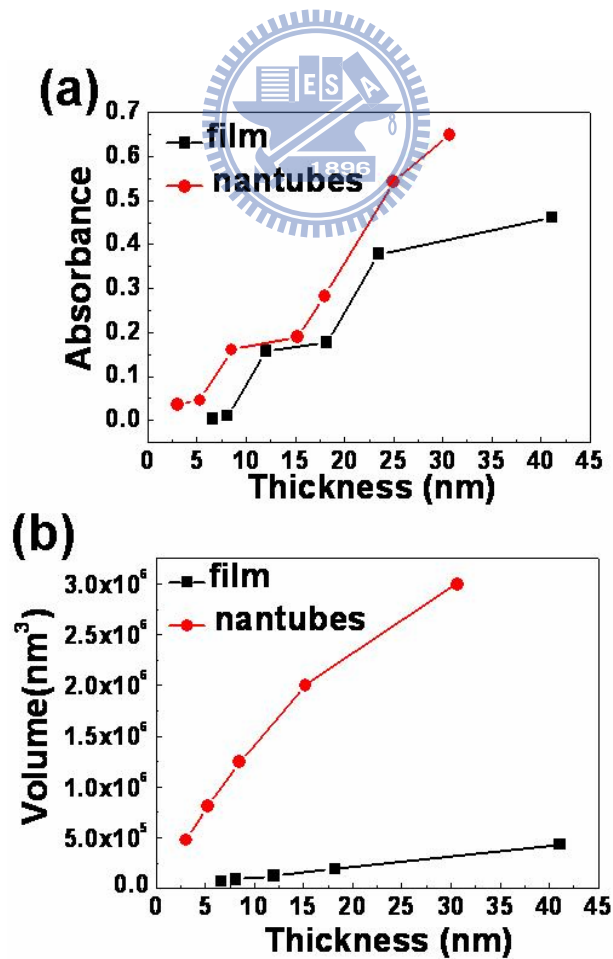


圖4.35 200循環數TiO₂薄膜和奈米管之PL光譜與其Gauss fitting圖。

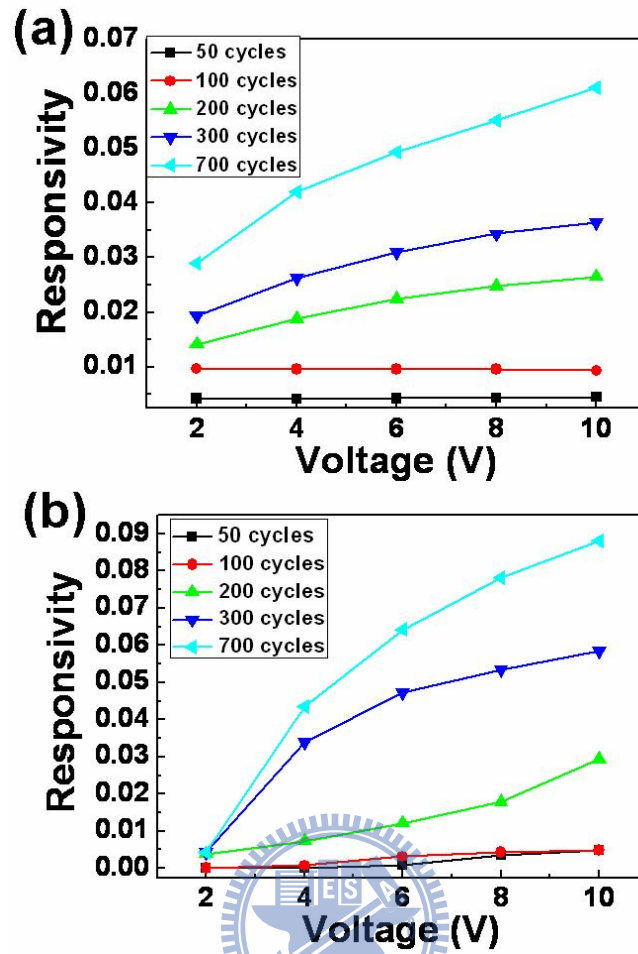


圖4.36 不同循環數TiO₂薄膜與TiO₂奈米管在不同電壓下對紫外光響應率圖。

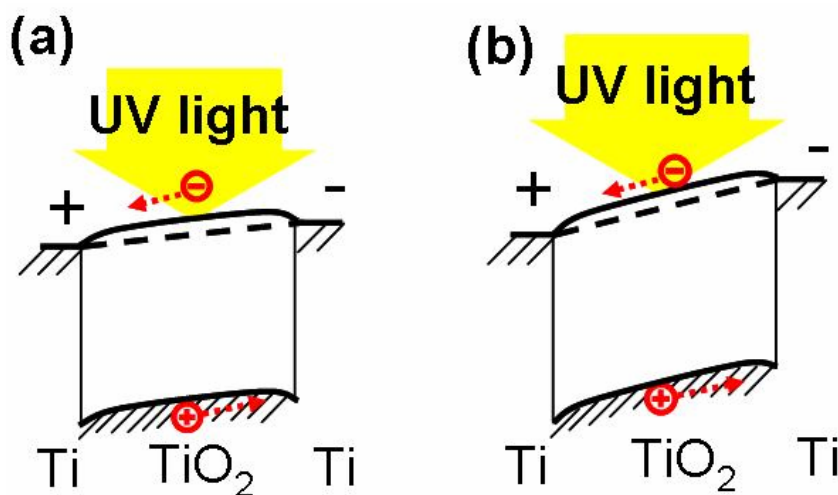


圖4.37 MSM結構Ti/TiO₂/Ti之能帶圖形。(a)施加較小之偏壓，(b)施加較大之偏壓。

4-8 兩個異質接面對紫外光光響應之影響

4-8-1 TiO₂奈米管與ITO電極之製備

依照3-1和3-2節TiO₂奈米管製備方式，在400 °C下製作200循環數TiO₂奈米管，其直徑為75 nm，管壁厚度為8.8 nm，奈米管高度為485nm。在移除AAO模板完成TiO₂奈米管製作之後，依照3-3節電極製備方式，製作450nm厚度的ITO電極。如圖4.38所示。ITO與TiO₂奈米管的接面為蕭特基接點[50]；TiO₂奈米管與p-type矽基材的介面為PN二極體異質接面[107]，是故，此試片上將擁有二種異質接面。

4-8-2 光電流來源之確認

在進行紫外光光響應實驗之前，為確認紫外光光響應為TiO₂奈米管所貢獻，進行如下實驗：



在P-type矽基材上沉積450 nm厚度之ITO，並以上對上量測方式，偵測ITO對於紫外光的光響應，如圖4.39所示。無論照射紫外光與否，其電流值均對紫外光毫無反應。這是由於ITO電性類似金屬，因此紫外光所產生的光電流對其電子海無法造成太大的影響。是故，ITO對紫外光的光響應無貢獻。

以上對下量測方式，偵測紫外光的光響應，如圖4.40所示。當試片不包含TiO₂奈米管，使用紫外光照射矽基材將產生0.013 mA的光電流；當試片包含TiO₂奈米管，使用紫外光照射在矽基材上的TiO₂奈米管將產生約0.127 mA的光電流。包含TiO₂奈米管試片的光電流為無

TiO₂奈米管試片的9.8倍。是故，將忽略矽基材對光電流之影響，而視光電流主要的貢獻來自於TiO₂奈米管本身。

4-8-3 電流-電壓特性(I-V characteristics)量測

圖4.41為TiO₂奈米管電流-電壓特性曲線圖，呈現整流電流特性(rectification current properties)。此電流-電壓特性為一般P-N接面二極體的逆向偏壓電流-電壓曲線圖[108]。量測方法如鑲入圖所示，為上對下量測方式，且正偏壓施加於ITO電極上。當施加正偏壓於ITO電極上，形成蕭特基接點的n-type TiO₂與ITO介面為順向偏壓；而PN二極體異質接面的n-type TiO₂與p-type矽基材介面為逆向偏壓。藉由電流-電壓特性量測實驗呈現的逆向偏壓曲線圖，得以判斷處於逆向偏壓的TiO₂/Si異質介面主導整各電流-電壓特性曲線圖。亦即是TiO₂/Si異質介面擁有較寬廣的空乏區與較高的電位勢。當紫外光照射時，光產生電子電洞對提升載子數量，因此將觀察到較高的電流流量，如圖4.41所示。

4-8-4 短路迴路下之光電流量測

在0 V偏壓短路迴路下，正偏壓施加於ITO電極，經過紫外光開關循環照射，便可量測得到光電流曲線圖形，如圖4.42(a)所示。在紫外光開關循環照射下，該曲線圖呈現優異的再現性，且穩定的光電流值。而在每一秒擷取資料一次設定下，量測到不到一秒的快速光電流

反應行為[20,109,110]。這些傑出的特性使得TiO₂奈米管可作為優異的紫外光偵測器。在照射紫外光，施加正偏壓於ITO電極下，可量測得到約0.129 mA光電流。在照射紫外光下，於空乏區吸收紫外光轉換成為光產生電子-電洞對，因空乏區的內建電位勢(build-in potential gradient)，使得光產生電子-電洞對分離，因而形成光電流，如圖4.42(a)的能帶圖所示。而此試片可產生光電流的場所有兩處，一為ITO/TiO₂界面，另一個為TiO₂/Si異質界面，但是此兩處所產生的光電流方向卻是相反。而量測得到的光電流為正，是故光電流與電場方向一致。因此產生和電場方向一致的光電流之TiO₂/Si異質界面，將主導光電流大小與方向。



在短路迴路下照射紫外光，施加負偏壓於ITO電極，量測得到約-0.129 mA光電流，如圖4.42(b)所示。而量測得到的光電流為負，是故光電流與電場方向相反。因此產生和電場方向相反的光電流之TiO₂/Si異質界面，將主導光電流大小與方向，如圖4.42(b)之能帶圖所示。因此，在短路迴路下，不論偏壓方向為何，TiO₂/Si異質界面主導整體光電流表現。而量測得到相同大小的光電流值(0.129 mA與-0.129 mA)，亦指出光電流為同一來源。而要主導光電流必須要有較寬廣的空乏區與較高的電位勢，此結果亦與電流-電壓特性曲線圖分析一致。

4-8-5 光電流來源區域之轉換

在施加-0.1 V~ -1 V 偏壓於 ITO 電極下，經過紫外光開關照射，便可測得圖 4.43 之光電流曲線圖形。在施加-0.1 V 偏壓下，當照射紫外光源時，光電流將從 0.018 mA 降至-0.036 mA，如圖 4.43(a)所示。如同 4-7-4 節所述，此現象意味著 TiO₂/Si 異質接面依然控制光載子 (photocarriers) 的傳輸方向，即使在-0.1 V 偏壓下，如圖 4.44(a)能帶圖所示。根據傳統半導體物理概念得知[108]，當在 ITO 電極施加負偏壓時，所施加的大部分電壓將落於 ITO/TiO₂ 接面與 TiO₂/Si 異質接面上。因此，隨負偏壓增加，逆向偏壓 ITO/TiO₂ 接面的空乏區區域將逐漸擴大，而順向偏壓 TiO₂/Si 異質接面的空乏區區域將逐漸縮小。所以當偏壓由短路、-0.1、-0.2 增加至-0.4 時，掌控光電流的 TiO₂/Si 異質接面，在順向偏壓下空乏區逐漸縮小，因此淨光電流(net photocurrent)亦分別由 130μA、54μA、19μA 依序降至 3 μA。如圖 4.42(b)、4.43(a)-(c)所示。此時，TiO₂/Si 異質接面依然控制光載子的傳輸方向。雖然快速光反應在紫外光開關瞬間被觀察到，但是光電流逐漸增加和緩慢恢復，在紫外光打開期間和關閉之後，亦明顯的被記錄下來，如圖 4.43(b)和(c)所示。當偏壓增加至-0.6 V 時，在紫外光照射之下，沒有偵察到淨光電流，除了光電流逐漸增加和緩慢恢復之外，如圖 4.43(d)所示。這現象意味著從 ITO/TiO₂ 接面所產生的光電

流在逆向偏壓下逐漸增加，且獲得足夠光載子數量，得以與 TiO₂/Si 異質接面的光電流相抗衡。之後持續增加偏壓至 -0.8 V，在紫外光照射下，光電流由 0.341 mA 上升至 0.344 mA，如圖 4.43(e) 所示。此現象顯示 ITO/TiO₂ 介面所產生的光電流大到足以抵銷 TiO₂/Si 異質接面的光電流，並且掌控光載子的傳輸方向，如圖 4.44(b) 能帶圖所示。當偏壓由 -0.8 增加至 -1 時，掌控光電流的 ITO/TiO₂ 介面，在逆向偏壓下空乏區逐漸擴大，因此淨光電流亦由 3 μA 增加至 9 μA，如圖 4.43(e)-(f) 所示。是故，在負偏壓為 0V ~ -0.6 V 時，由 TiO₂/Si 異質介面控制光載子傳輸方向；而負偏壓為 -0.6 ~ -1V 時，改由 ITO/TiO₂ 介面掌控。因此，偏壓之大小量值與正反方向將會影響光載子的傳輸方向和光電流量，而這些現象均要歸功於 ITO/TiO₂ 介面與 TiO₂/Si 異質接面的空乏區和電位勢於偏壓下的調變。

圖 4.45(a) 為圖 4.43 之光電轉換效率圖形。為了解延遲行為，有些概念應該先被知道。由文獻可知 [110]，當照射紫外光之後，光反應將在 nm 秒到 μm 秒之間快速地完成反應且達成穩定狀態。而且漂移速度(漂移速度 $v = \mu E$ ，電子遷移率 $\mu = 4 \text{ cm}^2/\text{VS}$ [111]，電場(E) 約為 $1/500 = 2 \times 10^{-3} \text{ V/nm}$)和擴散係數(diffusion coefficient)(0.1036，在室溫下 $\mu = 4 \text{ cm}^2/\text{VS}$ ，代入愛因斯坦方程式可得 [108])，對奈米等級尺寸下之 TiO₂ 奈米管，將提供幾 μm 秒的光載子傳輸時間。因此，在

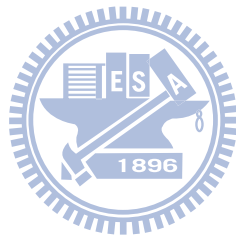
紫外光開關照射下，快速的光反應是可被預期的，但是緩慢恢復仍然被觀察到，在-0.4 V、-0.6 V、-0.8 V 和-1 V 偏壓下分別依序為 140 s、75 s、40 s 和 9 s。此緩慢恢復的現象可能是來自於在空乏區被陷阱補抓到之光載子的逃脫[108,112,113]。隨著空乏區區域的調變，在高電場下，陷阱補抓之光載子可在較短時間內逃脫。然而，此推論還需更進一步的實驗加以確認。圖 4.45(b)為不同偏壓下之光電轉換效率圖形。在負偏壓 0 V ~ -0.6 V 時，TiO₂/Si 異質接面控制光載子傳輸方向，隨負偏壓下降空乏區縮小，轉換效率亦隨之減少；在負偏壓-0.6 V ~ -1 V 時，ITO/TiO₂ 接面控制光載子傳輸方向，隨負偏壓下降空乏區擴大，轉換效率亦隨之增加。



4-8-6 光電轉換效率之比較

對ITO/TiO₂/Si試片而言，ITO/TiO₂接面和TiO₂/Si異質接面二個介面空乏區的延伸和壓縮決定整體光電特性。在圖4.41於0.3 V之後所觀察到之平坦電流-電壓特性曲線，可歸因於空間電荷限制電流(space-charge-limited current)[114,115]，亦即是ITO/TiO₂接面和TiO₂/Si異質接面之空乏區接點，如圖圖4.46能待圖所示。如同4-7-3節與4-7-4節所敘述，TiO₂/Si異質接面擁有較寬廣之空乏區與較高之電位勢，因此在此與生俱來基礎上，只需施加大於0.3 V偏壓之後，空乏區即進入接點飽和狀態。反觀負偏壓須克服TiO₂/Si異質接面空乏區之後，

ITO/TiO₂接面方能控制光電流。因此在偏壓為1 V可得到0.2237之光電轉換效率；而在偏壓為-1 V之下只有0.0083之光電轉換效率。如圖4.46所示。



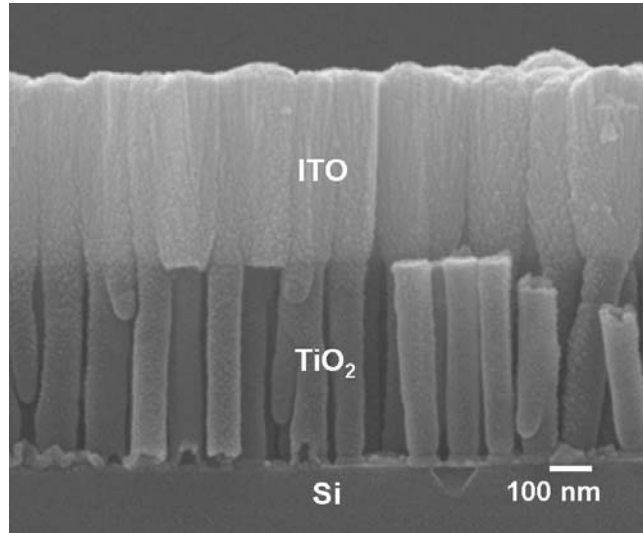


圖4.38 400 °C下200循環數TiO₂奈米管與ITO電極之FESEM圖。

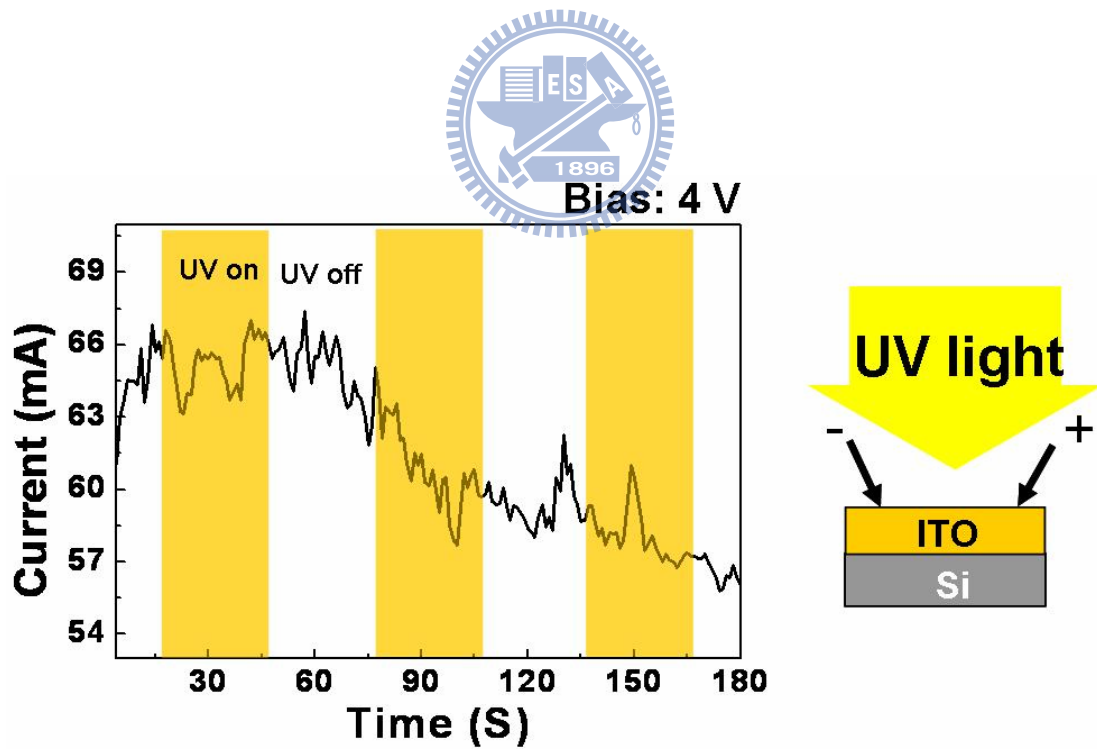


圖4.39 ITO對紫外光之光響應結果，其偵測方式為上對上量測。

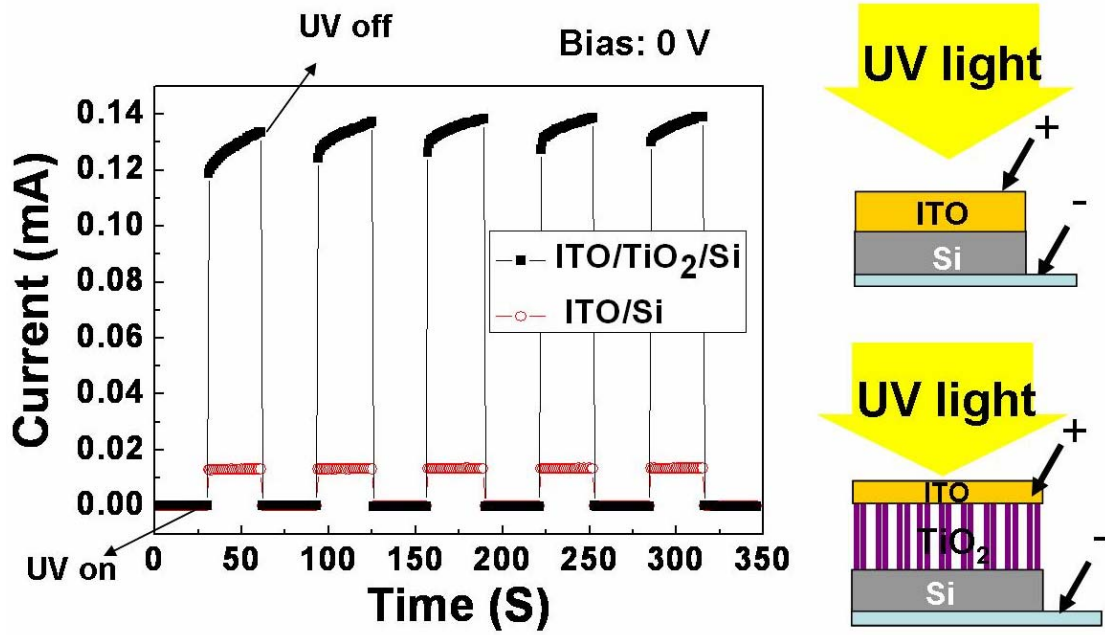


圖4.40 ITO/Si與ITO/TiO₂/Si對紫外光之光響應結果，其偵測方式為上對下量測。

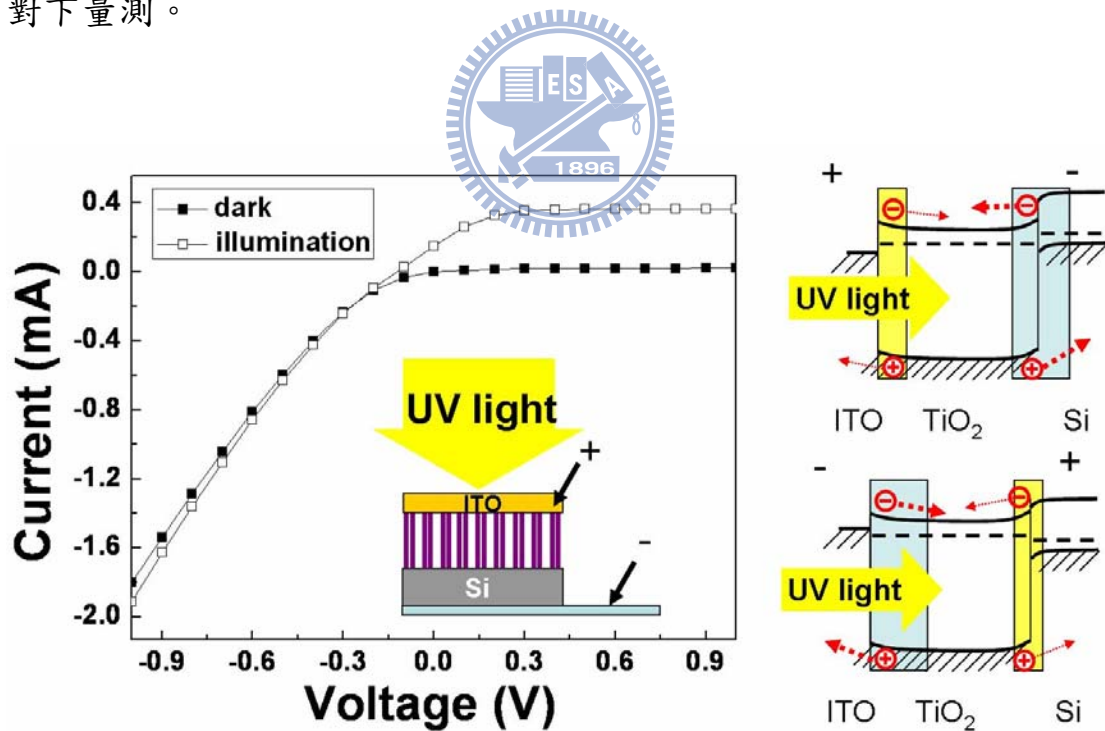


圖4.41 TiO₂奈米管之電流-電壓特性曲線圖。鑲入圖為其量測方式。能帶圖藍色區域為逆向偏壓之空乏區，黃色區域為順向偏壓之空乏區。

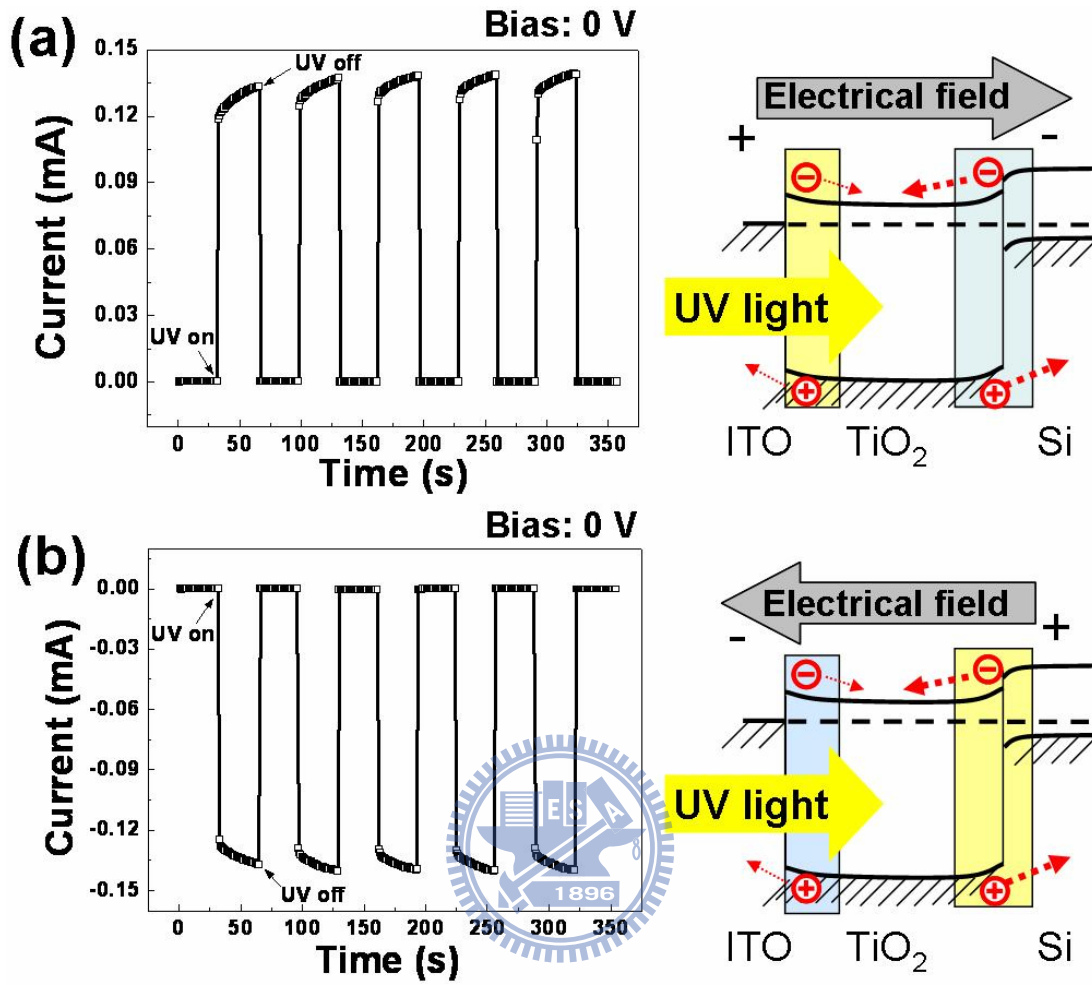


圖4.42 在紫外光開關循環照射短路迴路下，TiO₂奈米管之光電流曲線圖形。(a)為ITO電極為正，(b)為ITO電極為負。右圖為相對應之能帶圖。

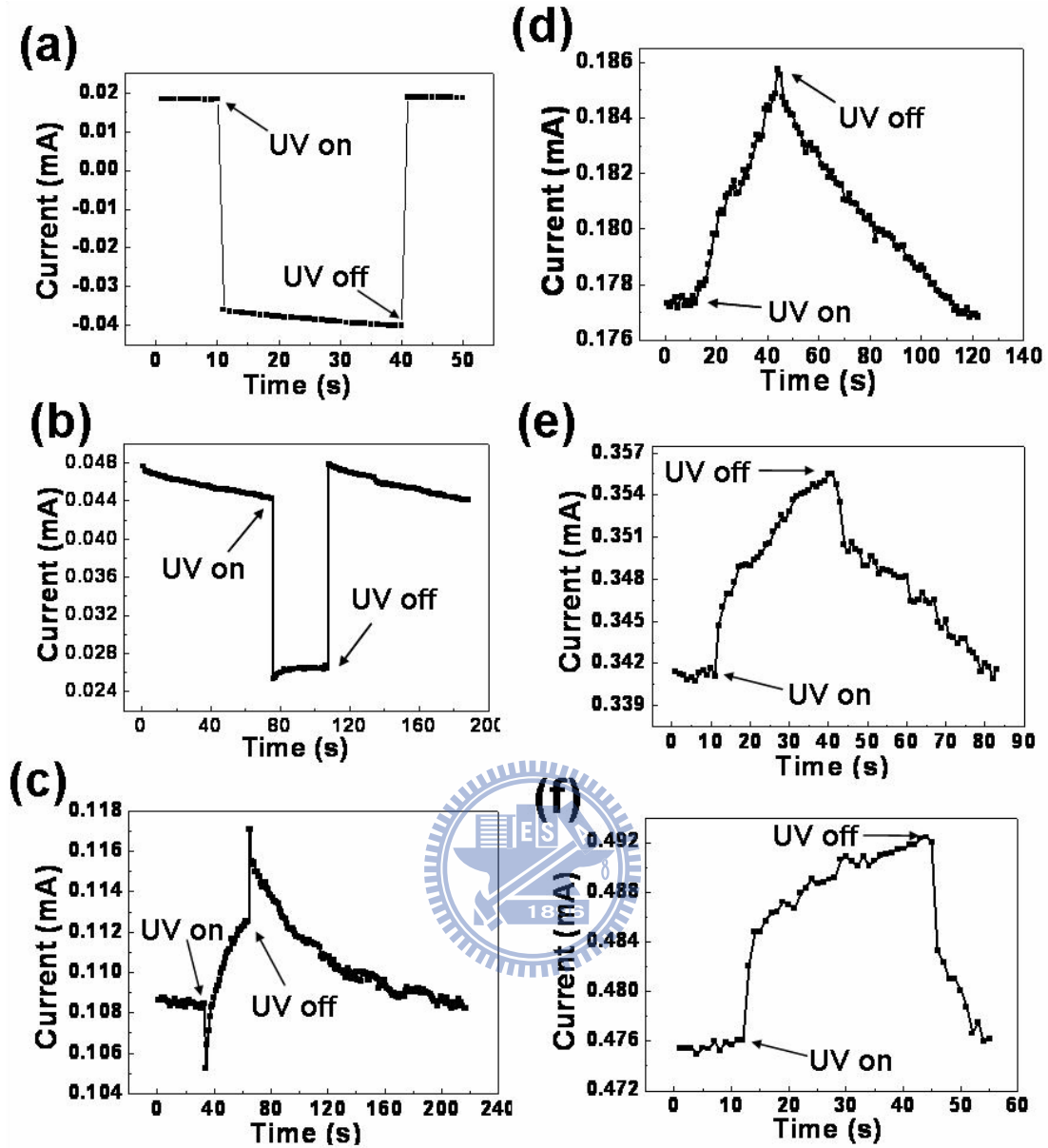


圖4.43 在施加負偏壓於ITO電極，紫外光開關照射下，TiO₂奈米管之光電流曲線圖形。(a)為-0.1 V，(b)為-0.2 V，(c)為-0.4 V，(d)為-0.6 V，(e)為-0.8 和(f)為-1 V。

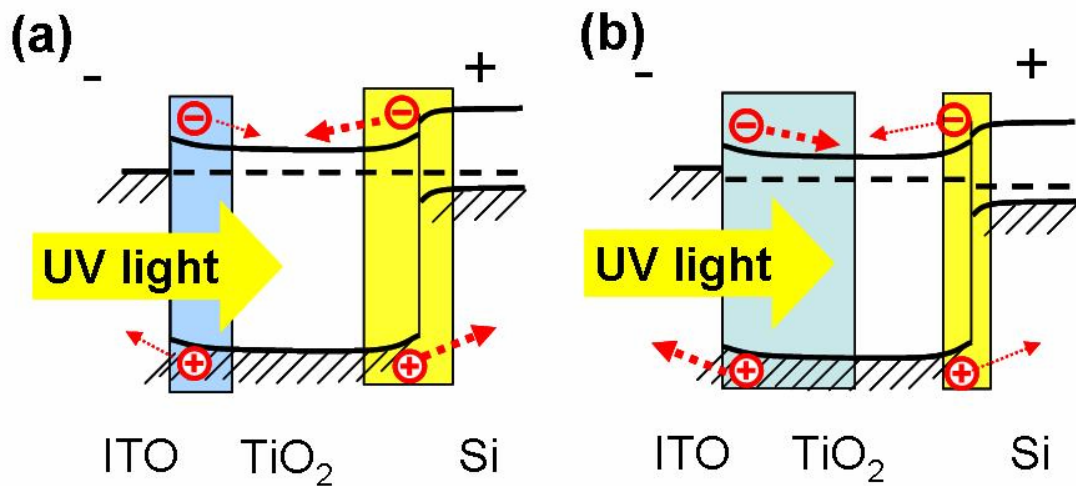


圖4.44 TiO_2 奈米管之能帶圖。施加於ITO電極為負偏壓，(a)為0 V，(b)為施加較大之負偏壓。

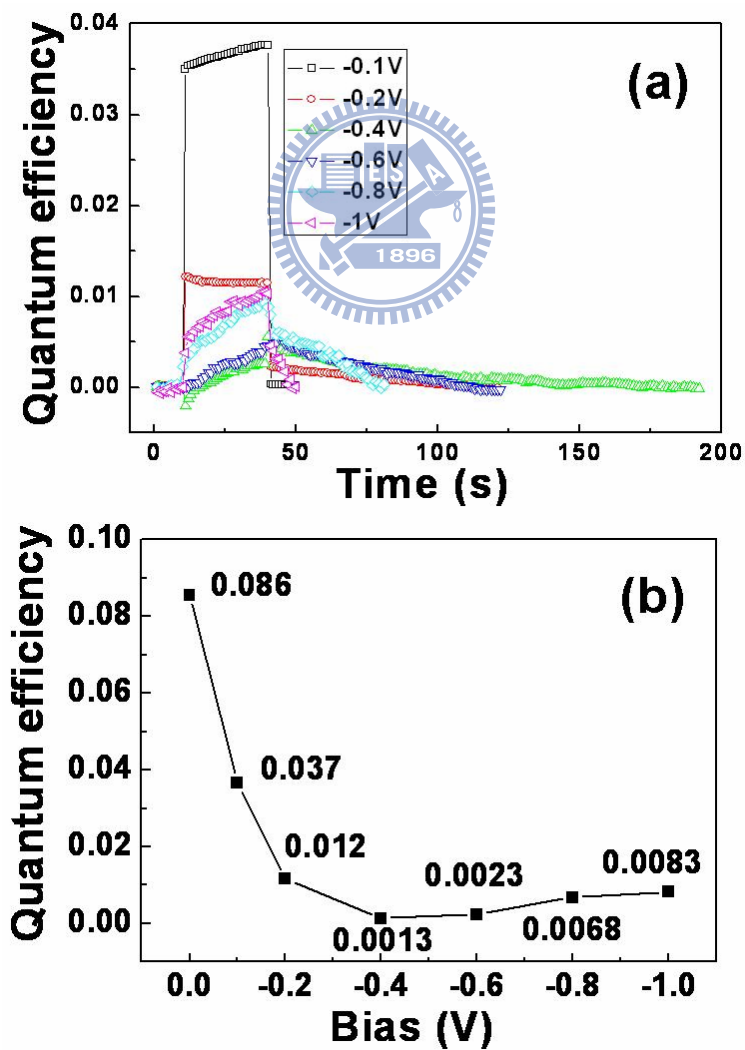


圖4.45 TiO_2 奈米管之光電轉換效率結果。

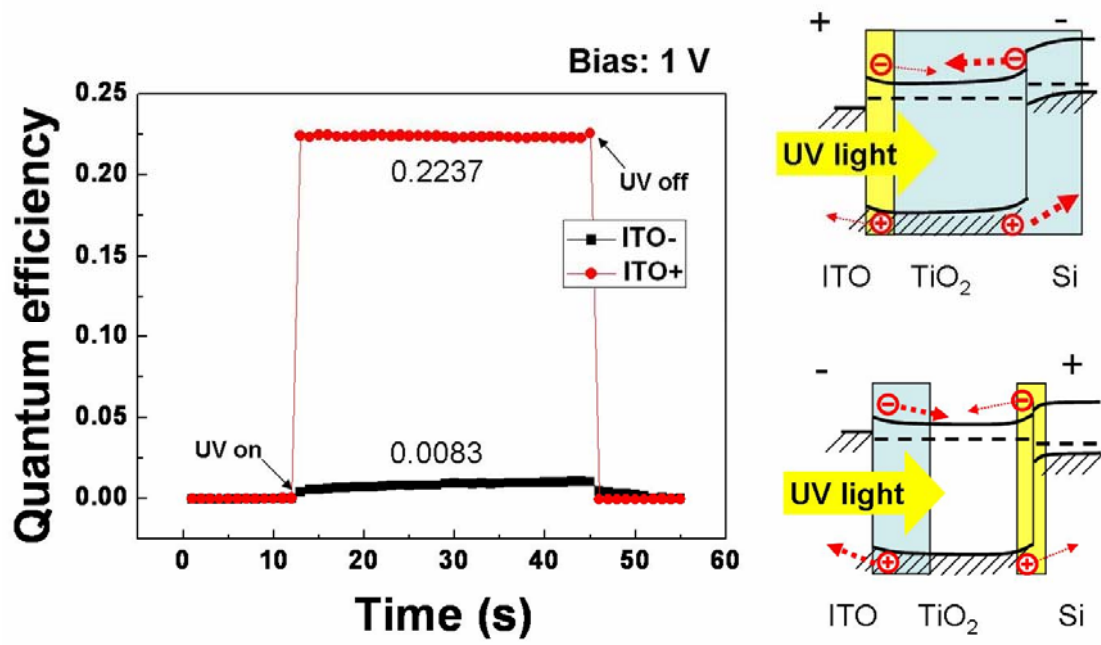
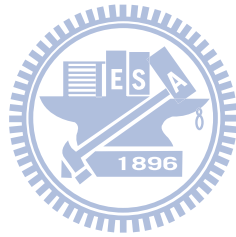


圖4.46 TiO₂奈米管之光電轉換效率結果。右圖為相對應之能帶圖。



4-9 歐姆接點與蕭特基接點對紫外光光響應之影響

4-9-1 TiO₂奈米管與電極之製備

依照3-1節和3-2節TiO₂奈米管製備方式，在400 °C下製作100、300和700循環數TiO₂奈米管，其直徑為75 nm，管壁厚度分別為5.3 nm、15.2 nm和30.7 nm，如圖4.47所示。

將製作完成之奈米管，依照3-3節電極製備方式，在720 nm奈米管上，製作40/200 nm厚度之Pt/Ti電極。在研磨移除覆蓋於AAO模板表面之TiO₂，並依照3.3節電極製備方式，在520 nm奈米管上，製作200 nm厚度之ITO電極。其AAO模板皆未移除，如圖4.48所示。Ti與TiO₂奈米管之接面為歐姆接點[49,51]，ITO與TiO₂奈米管之接面為蕭特基接點[50]，因此完成Ti/TiO₂/Si與ITO/TiO₂/Si二種不同接點種類電極之光二極體製作。

4-9-2 光電流來源之確認

在進行紫外光光響應實驗之前，為確認紫外光光響應為TiO₂奈米管所貢獻，進行如下實驗：

在P-type矽基材上製作AAO模板，並且沉積200 nm厚度之ITO電極，以上對下量測方式，偵測AAO模板對於紫外光之光響應，如圖4.49所示。使用紫外光照射AAO模板將產生0.011 μA之淨光電流。而在包含400 °C 300循環數TiO₂奈米管時，照射紫外光將產生約0.411 μA之淨光電流，為AAO模板淨光電流的37.4倍，如圖4.49所示。是故，

將忽略AAO模板對光電流之影響，而視光電流主要貢獻來自於TiO₂奈米管本身。

4-9-3 穿透率量測

為確認365 nm光波長之紫外光能夠完全穿越TiO₂奈米管，將在玻璃基材上製作TiO₂奈米管並進行穿透率量測，如圖4.50所示。穿透率定義為 I_x/I_0 ， I_0 和 I_x 分別為入射光強度在進入TiO₂奈米管之前和之後。而明顯之藍位移現象可歸因於量子尺寸效應[99]，或是直接內部能階轉換[100,101]。在365 nm光波長下，100、300和700循環數TiO₂奈米管之穿透率分別約為90%、64%和29%。而100循環數TiO₂奈米管之高穿透率主要是由於大部份中空管洞所貢獻。因此，去除中空管洞對穿透率之貢獻[107]，100、300和700循環數TiO₂奈米管之規格化穿透率分別約為27%、28%和24%，如圖4.50鑲入圖所示。這結果顯示部份之光子可穿透TiO₂奈米管到達基材，亦即光子確實可以在TiO₂/Si異質界面進行光電轉換。

4-9-4 電流-電壓特性量測

4-9-4-1 Ti/TiO₂/Si光二極體

圖4.51(a)為400 °C下100、300和700循環數TiO₂奈米管，在紫外光開關照射下，Ti/TiO₂/Si光二極體之電流-電壓特性曲線圖。量測方法如圖4.51(b)所示，為上對下量測方式，且正極接於Ti電極上。圖4.51(a)

顯示，當TiO₂奈米管循環數增加，管壁厚度增厚，光電流量亦隨之上升。是故，Ti/TiO₂/Si光二極體為一種與管壁厚度依賴關係之光電轉換反應。將光電流量對管壁厚度作規格化處理，亦即將光電流量轉換成光電流密度時，可得到大致相同量值之光電流密度，如圖4.51(a)之鑲入圖所示。圖4.51(c)為Ti/TiO₂/Si光二極體之能帶圖，此試片有兩個接面，一為Ti/TiO₂異質接面，另一個為TiO₂/Si異質接面。因為Ti/TiO₂為歐姆接點，所以對光電流量沒有任何之貢獻。而TiO₂/Si異質接面擁有空乏區與電位勢，即可吸收光子產生光電流，亦即控制光電流量之大小與方向，所以淨光電流 $I_{\text{photo}} = I_{\text{ITO/TiO}_2}$ 。而由4-5-2節可知，TiO₂奈米管對光子之吸收能力與管壁厚度呈正比線性關係。因此管壁厚度越大，TiO₂/Si異質接面之空乏區越寬廣，將吸收越多光子轉換成光電流。圖4.52為光電轉換效率與吸收能力對管壁厚度之圖形，光電轉換效率與吸收能力皆與管壁厚度呈正比線性關係，亦可更加說明，管壁厚度控制光吸收能力，進而掌控了光電轉換效率。因此，方可得到如圖4.51(a)之鑲入圖所示，相同量值之光電流密度。

4-9-4-2 ITO/TiO₂/Si光二極體

圖4.53(a)為400 °C下100、300和700循環數TiO₂奈米管，在紫外光開關照射下，ITO/TiO₂/Si光二極體之電流-電壓特性曲線圖。量測方法如圖4.53(b)所示，為上對下量測方式，且正極接於ITO電極上。圖

4.53(a)顯示，當TiO₂奈米管循環數增加，管壁厚度增厚，光電流量並無隨之上升，反而呈現光電流量約略一致之情況。是故，ITO/TiO₂/Si光二極體為一種與管壁厚度無依賴關係之光電轉換反應。圖4.53(c)為ITO/TiO₂/Si光二極體之能帶圖，如4-8-4節所述，而此試片可產生光電流之場所有兩處，一為ITO/TiO₂界面(光電流為I_{ITO/TiO₂})，另一個為TiO₂/Si異質界面(光電流為I_{TiO₂/Si})，但是此兩處所產生之光電流方向卻是相反。當施加正偏壓於ITO電極上，順向偏壓ITO/TiO₂界面之空乏區區域較小，而逆向偏壓TiO₂/Si異質界面之空乏區區域較大，且產生之光電流與電場方向一致，因此TiO₂/Si異質界面主導光電流大小與方向，所以淨光電流 $I_{\text{photo}} = I_{\text{TiO}_2/\text{Si}} - I_{\text{ITO}/\text{TiO}_2}$ 。雖然I_{TiO₂/Si}與管壁厚度呈正比線性關係，而ITO/TiO₂界面卻直接面對紫外光光源，在相同吸收能力下，單位長度會有較多吸收轉換之光電流，是故不能忽略I_{ITO/TiO₂}對淨光電流I_{photo}量值的影響。因此在兩光電流競爭之下，淨光電流I_{photo}不再呈現與管壁厚度之正比線性關係。而在圖4.53(a)約4 V之後所觀察到之平坦電流-電壓特性曲線，如4-8-6節所述，可歸因於空間電荷限制電流現象[114,115]。

因此，Ti/TiO₂/Si與ITO/TiO₂/Si兩光二極體之電極種類差異，將導致截然不同的光電反應。這都要歸因於歐姆接點之Ti/TiO₂界面，對光電流量沒有貢獻，而蕭特基接點ITO/TiO₂異質界面提供之空乏區，將

會影響光電流流量之大小。

4-9-5 正負偏壓對光電轉換效率之影響

圖4.54為400 °C下100、300和700循環數TiO₂奈米管，在紫外光照射，施加正負偏壓於ITO電極下，ITO/TiO₂/Si光二極體之光電轉換特性曲線圖。如前所述，產生光電流之ITO/TiO₂界面(光電流為 $I_{\text{ITO/TiO}_2}$)與TiO₂/Si異質界面(光電流為 $I_{\text{TiO}_2/\text{Si}}$)，互為競爭關係。在施加負10 V偏壓於ITO電極下，如同4-8-5節所述，逆向偏壓之空乏區優勢在ITO/TiO₂界面，且ITO/TiO₂界面具接近紫外光光源之優勢。因此，ITO/TiO₂界面將主宰整個光電流反應，淨光電流 $I_{\text{photo}} = I_{\text{ITO/TiO}_2} - I_{\text{TiO}_2/\text{Si}}$ ，將淨光電流簡化為 $I_{\text{photo}} = I_{\text{ITO/TiO}_2}$ ，使得光電轉換特性隨管壁厚度增加而提升。在施加10 V偏壓於ITO電極下，如同4-8-6節所述，逆向偏壓之空乏區優勢在TiO₂/Si異質界面，而ITO/TiO₂界面具接近紫外光光源之優勢。因此淨光電流 $I_{\text{photo}} = I_{\text{TiO}_2/\text{Si}} - I_{\text{ITO/TiO}_2}$ ，雖然TiO₂/Si異質界面控制光電流方向，但是卻不能忽略光電流 $I_{\text{ITO/TiO}_2}$ 對於淨光電流流量之貢獻。使得光電轉換特性隨管壁厚度增加而受到壓抑。這結果證實ITO電極之正負偏壓轉換，將導致逆向偏壓之空乏區優勢在ITO/TiO₂界面與TiO₂/Si異質界面之間的轉換，在不同管壁厚度下，展現不同之趨勢。

4-9-6 光反應延遲現象

4-9-6-1 ITO和Ti電極之影響

在10 V偏壓下，400 °C 700循環數TiO₂奈米管之ITO/TiO₂/Si和Ti/TiO₂/Si光二極體，經過紫外光開關循環照射下，便可量測得到光電流曲線圖形，如圖4.55所示。不論是ITO/TiO₂/Si光二極體或是Ti/TiO₂/Si光二極體，皆呈現優異之再現性與穩定之光電流值。且ITO/TiO₂/Si光二極體具有不到一秒之快速光電流反應行為[20,109,110]。這些傑出特性使得TiO₂奈米管可作為優異之紫外光偵測器。

由圖可清楚得知，ITO/TiO₂/Si光二極體對紫外光有快速之反應，但是Ti/TiO₂/Si光二極體卻展現延遲現象在紫外光開和關之後。時間延遲現象在許多金屬- n-type半導體介面均有被發現[20,48,53]。此延遲現象是由於氧分子會捕抓位於n-type半導體表面之自由電子，而釋放/吸收氧分子在紫外光開關之間將導致光反應延遲。對於Ti/TiO₂/Si光二極體而言，光電流偵測實驗在大氣環境下進行，而歐姆接點之Ti/TiO₂介面會有電子聚集(electron accumulation)，因此將可能與氧分子發生反應導致延遲。而對於ITO/TiO₂/Si光二極體而言，雖然光電流偵測實驗亦在大氣環境下進行，然而蕭特基接點之ITO/TiO₂介面會形成一空乏區，由於電位勢將使載子快速分離，將沒有電子聚集現象，因此在

照射紫外光下將無遭遇延遲。

4-9-6-2 循環數之影響

在10 V偏壓，紫外光開關照射下，400 °C 100、300和700循環數TiO₂奈米管之ITO/TiO₂/Si和Ti/TiO₂/Si光二極體，可測得光電轉換效率曲線圖形，如圖4.56所示。對於Ti/TiO₂/Si光二極體而言，如同4-9-6-1節所述，歐姆接點Ti/TiO₂接面之電子聚集現象將導致光反應延遲。當TiO₂奈米管循環數增加時，奈米管管壁增厚，光反應延遲更加嚴重。此結果可歸因於管壁增厚導致更多電子聚集，因而造成延遲時間增長。而對於ITO/TiO₂/Si光二極體而言，如同4-9-6-1節所述，蕭特基接點ITO/TiO₂之空乏區沒有電子聚集，因而無光反應延遲現象被觀察到。



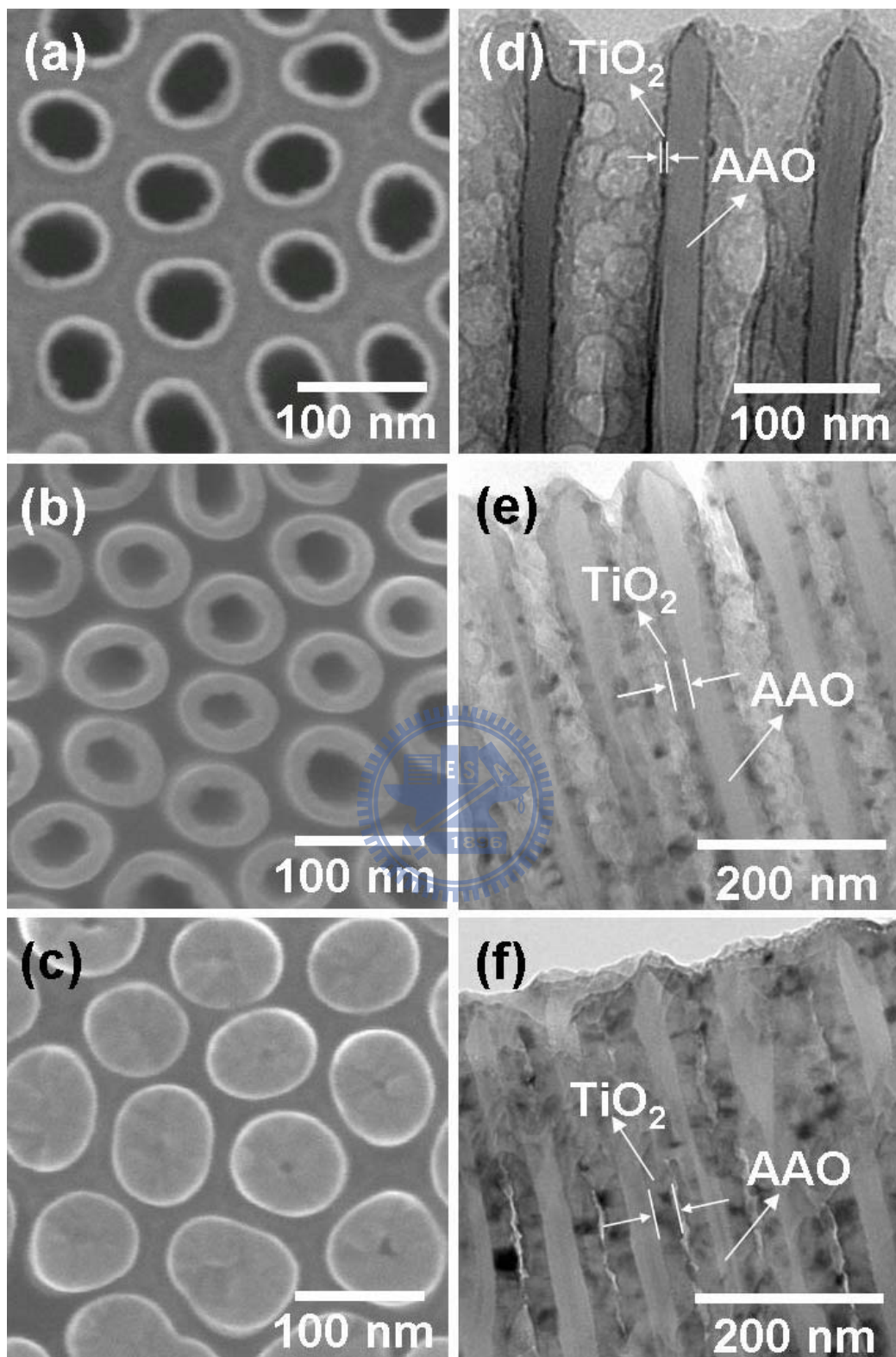


圖4.47 400 °C (a)100、(b)300和(c)700循環數TiO₂奈米管之FESEM表面形貌圖，(d) 100 (e) 300和(f) 700循環數TiO₂奈米管之TEM橫截面形貌圖。

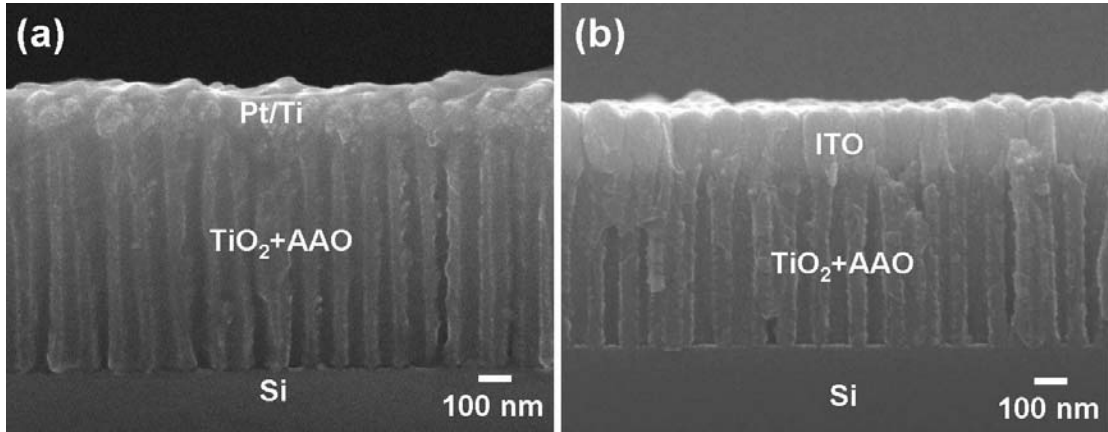


圖4.48 在400 °C 100循環數TiO₂奈米管表面沉積(a)Pt/Ti，(b)ITO電極之FESEM橫截面形貌圖。AAO模板尚未移除。

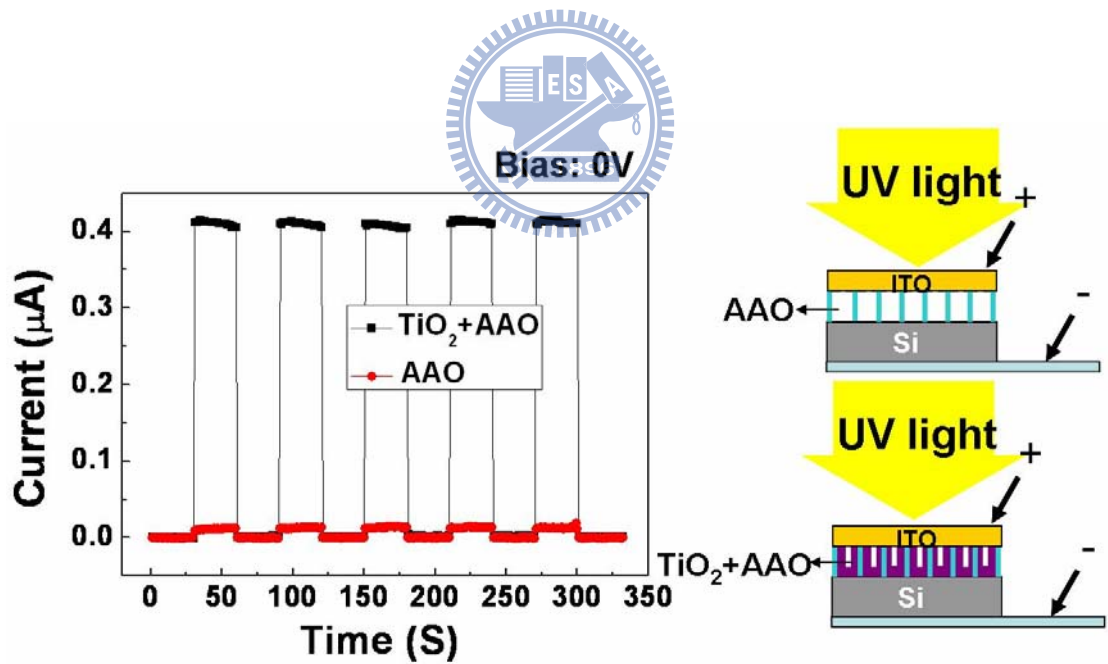


圖4.49 在短路迴路下，ITO/AAO/Si與ITO/TiO₂+AAO/Si對紫外光之光響應結果，其偵測方式為上對下量測。

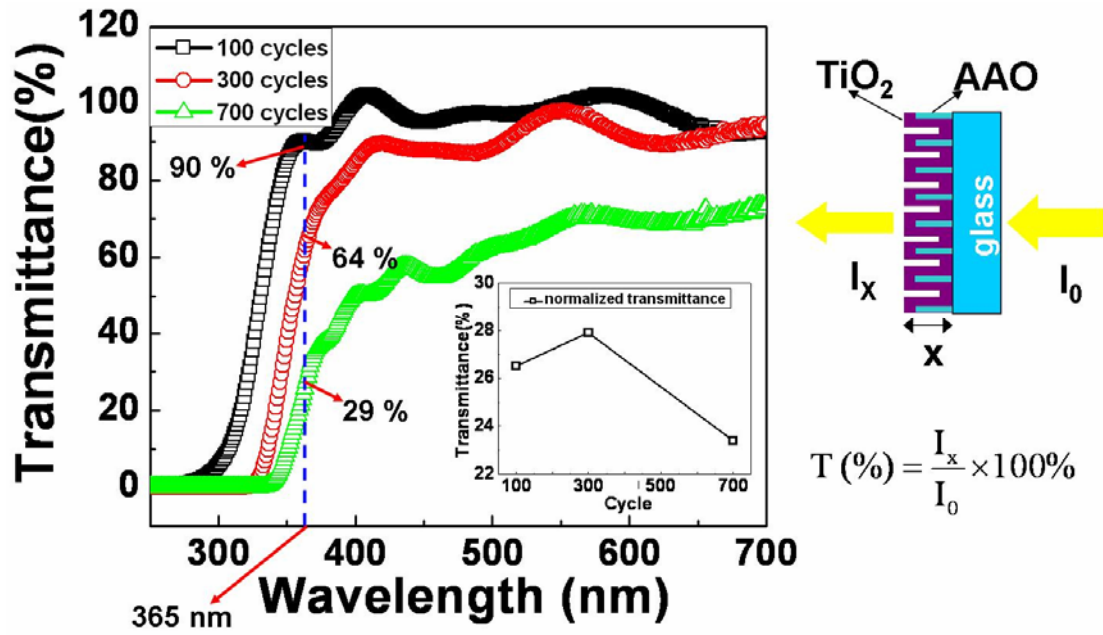
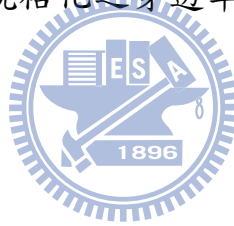


圖4.50 400 °C 100、300和700循環數TiO₂奈米管之穿透率，鑲入圖為移除奈米管中空區域影響規格化之穿透率。右圖為穿透率量測方式。



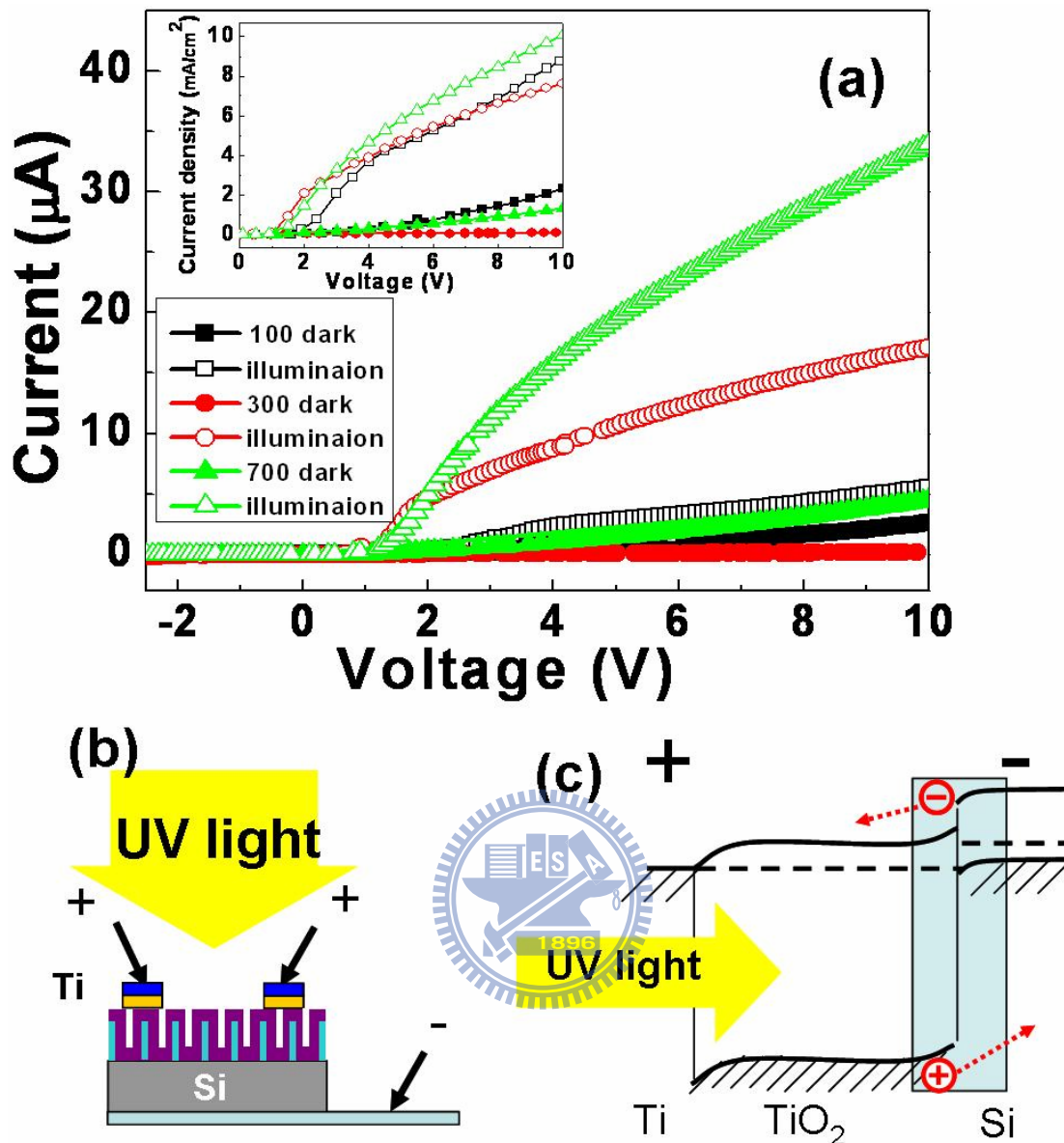


圖4.51 (a)為400 °C下100、300和700循環數TiO₂奈米管，在紫外光開關照射下，Ti/TiO₂/Si光二極體之電流-電壓特性曲線圖，(b)為上對下之量測方式，(c)為Ti電極施加正偏壓下，Ti/TiO₂/Si光二極體之能帶圖。

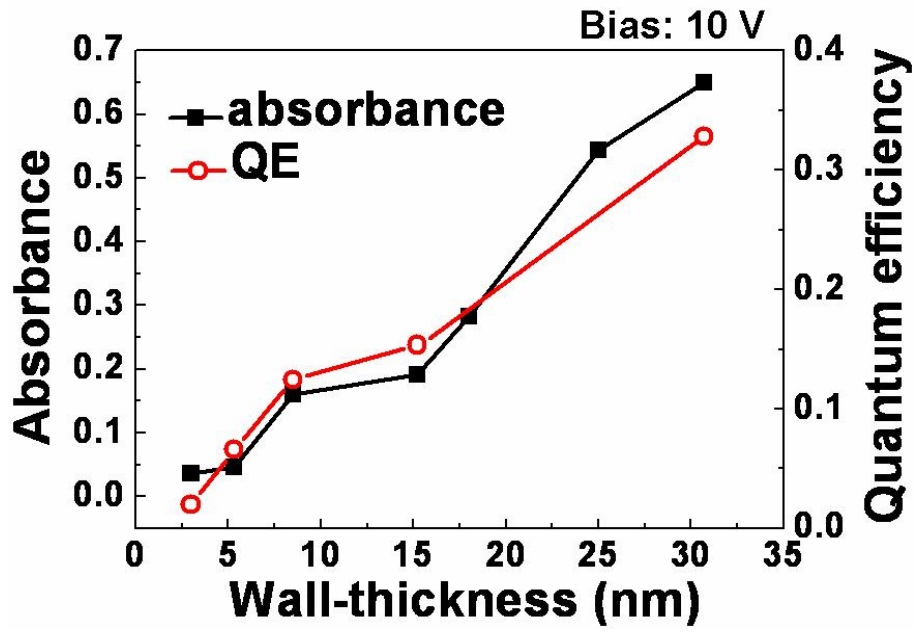
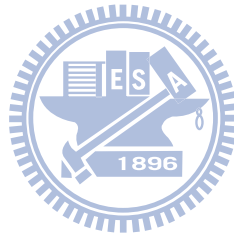


圖4.52 光電轉換效率與吸收能力對管壁厚度之結果。



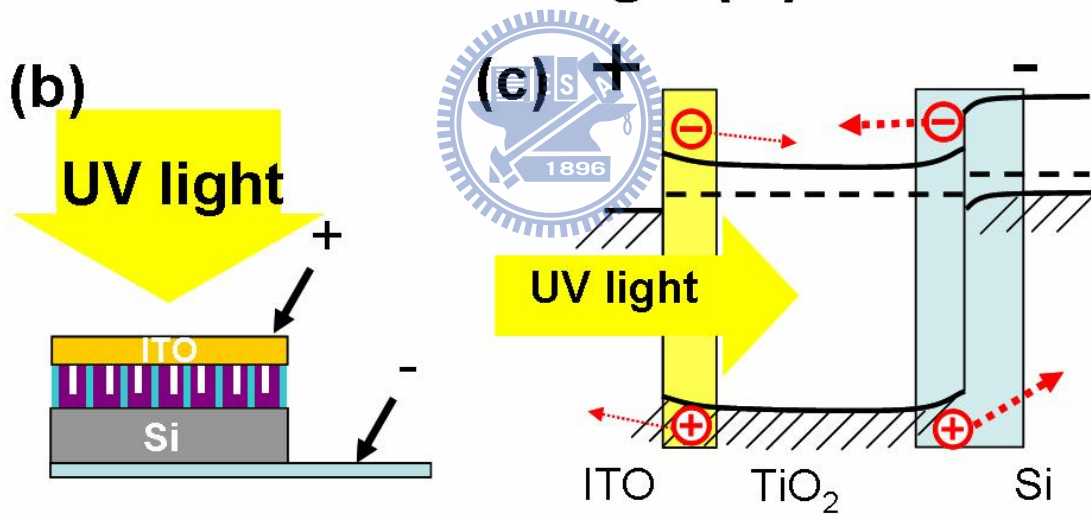
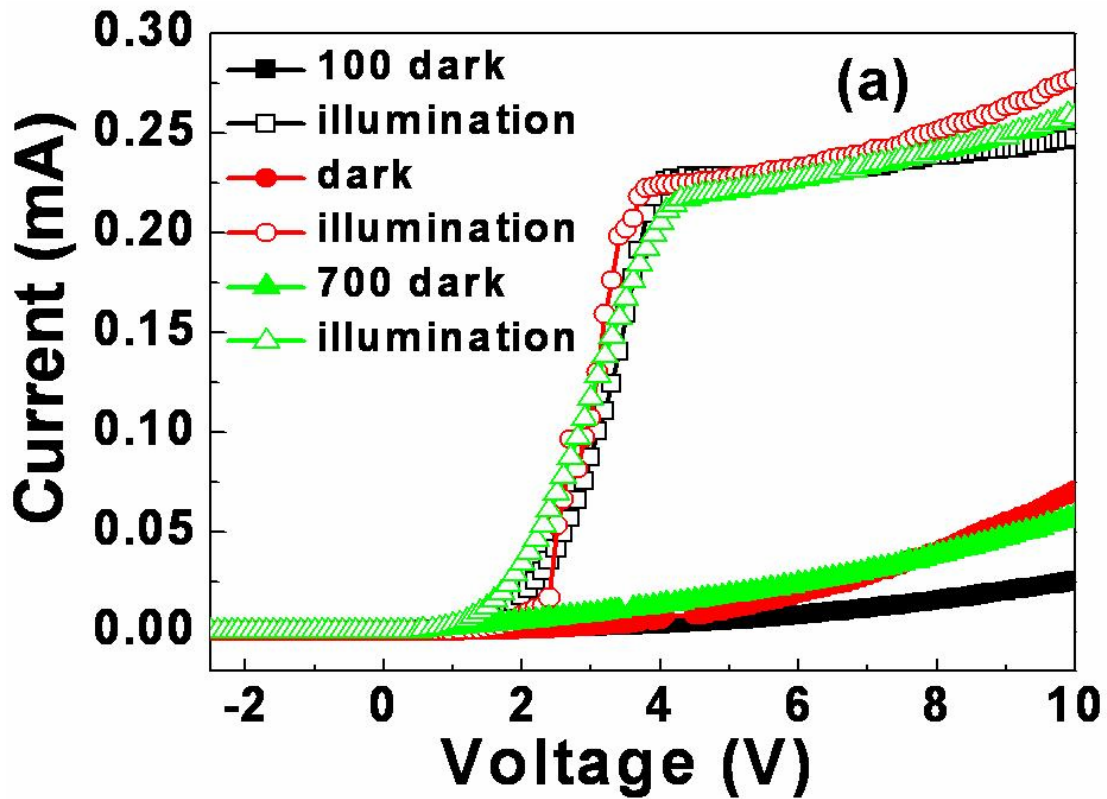


圖4.53 (a)為400 °C下100、300和700循環數TiO₂奈米管，在紫外光開關照射下，ITO/TiO₂/Si光二極體之電流-電壓特性曲線圖，(b)為上對下之量測方式，(c)為ITO電極施加正偏壓下，ITO/TiO₂/Si光二極體之能帶圖。

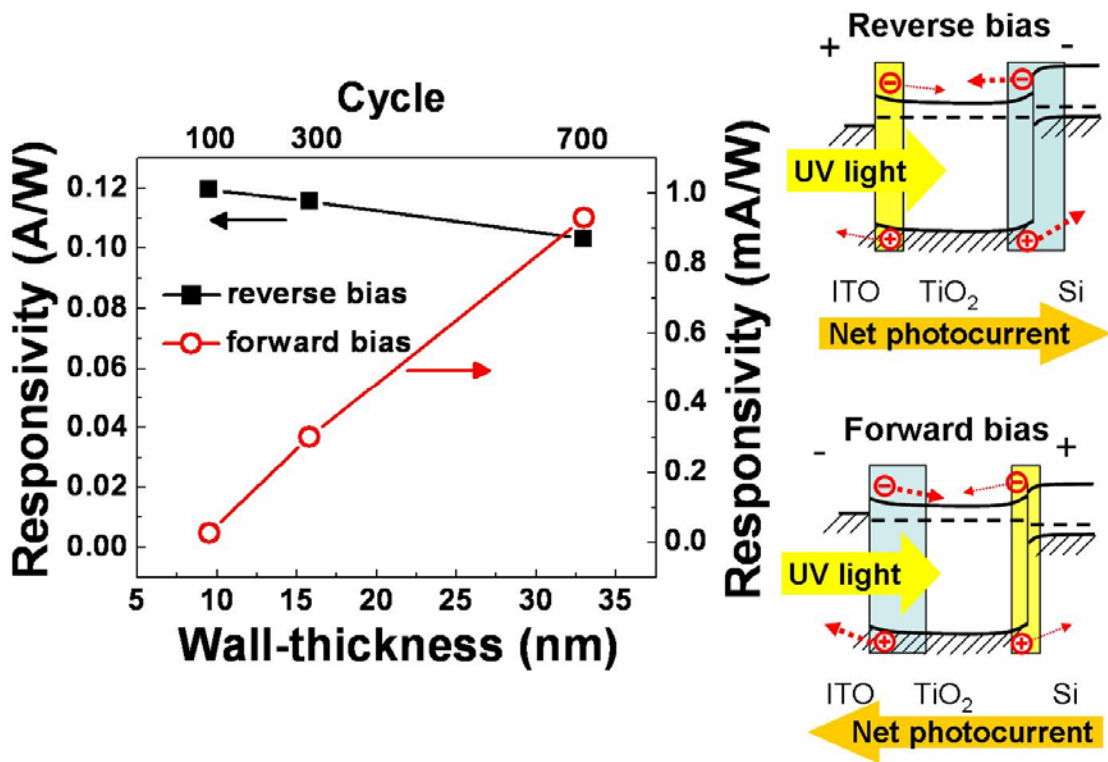


圖4.54 400 °C下100、300和700循環數TiO₂奈米管，在紫外光照射，施加正反偏壓於ITO電極下，ITO/TiO₂/Si光二極體之光電轉換特性曲線圖。右圖為相對應之能帶圖。

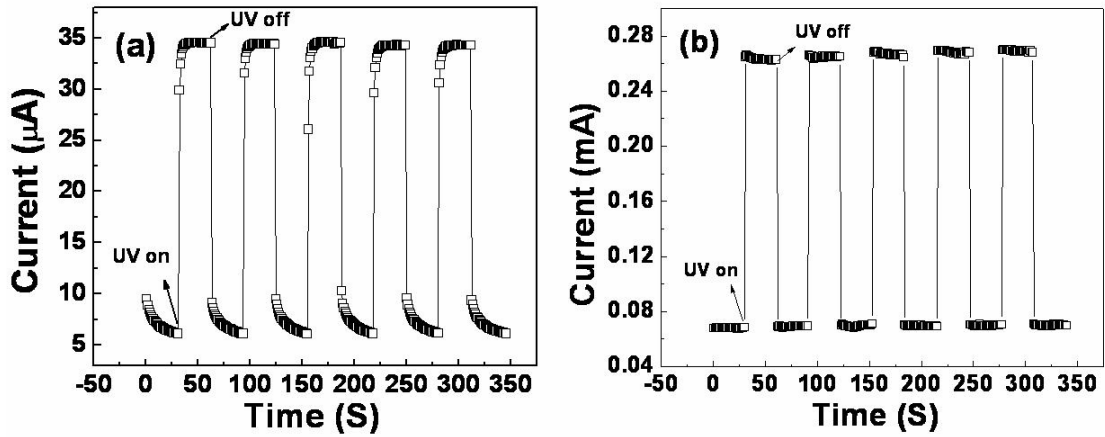


圖4.55 在10 V偏壓，紫外光開關循環照射下，400 °C 700循環數TiO₂ 奈米管(a) Ti/TiO₂/Si和(b) ITO/TiO₂/Si光二極體之光電流曲線圖形。

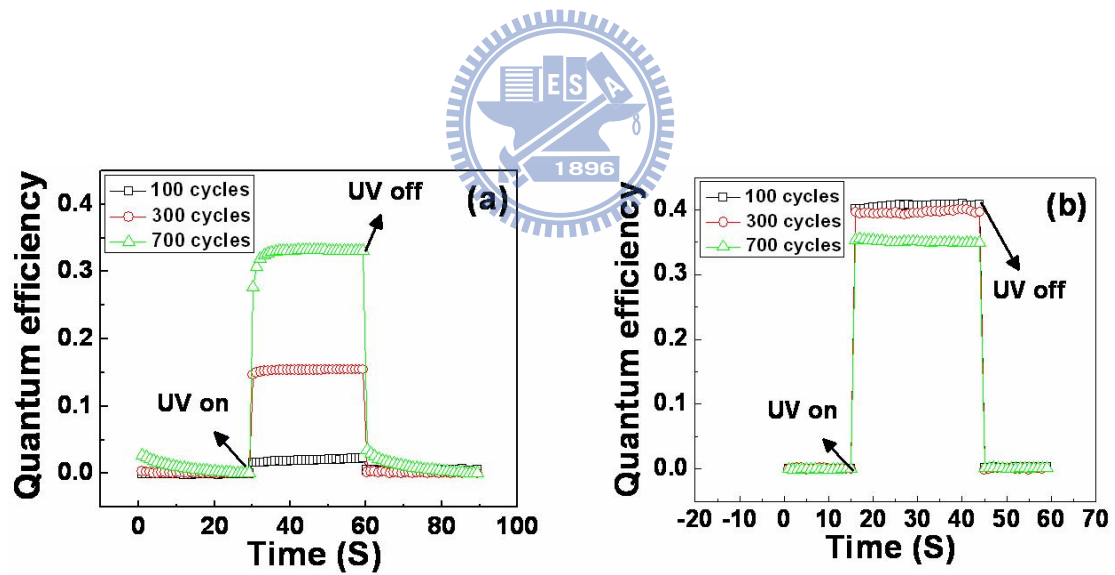


圖4.56 在10 V偏壓，紫外光開關照射下，400 °C 100、300和700循環數TiO₂奈米管(a) Ti/TiO₂/Si和(b) ITO/TiO₂/Si光二極體之光電轉換效率曲線圖形。

4-10 AAO/TiO₂異質接面對紫外光光響應之影響

4-10-1 TiO₂奈米管與ITO電極之製備

依照3-1和3-2節TiO₂奈米管製備方式，在400 °C下製作200循環數TiO₂奈米管，其直徑為75 nm，管壁厚度為8.8 nm，奈米管高度為485nm。分別在移除與未移除AAO模板之TiO₂奈米管依照3-3節電極製備方式，製作450nm厚度之ITO電極，如圖4.57所示。

4-10-2 TiO₂奈米管與AAO模板之吸收能力

圖4.58為TiO₂奈米管與AAO模板之吸收能力圖形。在入射光波長為325 nm時，AAO模板吸收能力為0.091，TiO₂奈米管吸收能力為1.6。TiO₂奈米管吸收能力是AAO模板吸收能力的17.6倍。在入射光波長為365 nm時，AAO模板吸收能力為0.096，TiO₂奈米管吸收能力為0.16。TiO₂奈米管吸收能力是AAO模板吸收能力的1.76倍。不論在325 nm或是365 nm波長下，TiO₂奈米管吸收能力均遠大於AAO模板吸收能力。

4-10-3 PL光譜特性分析

圖4.59為TiO₂/AAO奈米管、TiO₂奈米管與AAO模板之PL光譜圖形。雖然325 nm波長鐳射光源無法直接激發6.2 eV能隙的AAO模板，將價電帶電子躍遷至傳導帶，但是AAO模板表面結構為非晶氧化鋁[80](如2.2節所述)，因此有多的表面缺陷，在能隙中提供輔助躍遷，因此可吸收325 nm波長鐳射光源。圖4.59(a)顯示AAO模板有較優異的PL光譜發光特性，其次是TiO₂/AAO奈米管，TiO₂奈米管表現則最差。

雖然在325 nm波長鐳射光源照射下，TiO₂奈米管有較傑出的吸收能力表現，且為AAO模板吸收能力的17.6倍，但是由於TiO₂奈米管為間接能隙材料，且AAO模板表面非晶氧化鋁結構多為Al₂O_{3-x}[80]，提供發光所需之氧空缺能階，因此AAO模板有優異的PL光譜表現。而為進一步研究TiO₂/AAO奈米管PL光譜高於TiO₂奈米管的原因，將PL光譜作Gauss fitting，如圖4.59(b)-(c)所示。AAO模板PL光譜可被分成二個子能帶，其光波長分別座落於410 nm和475 nm[116,117]，如圖4.59(b)所示。TiO₂奈米管PL光譜只可有一個能帶，座落於525 nm[102-105]，如圖4.59(d)所示。TiO₂/AAO奈米管PL光譜可被分成五個子能帶，其光波長分別座落於386nm、410 nm、465 nm、475 nm和525 nm，如圖4.59(c)所示。410 nm和475 nm能帶為AAO模板所有；386nm、465 nm和525 nm能帶則為TiO₂奈米管所貢獻，386nm能帶為強激子輻射之本質躍遷[102,103]，465 nm和525 nm能帶則分別為氧空缺F與氧空缺F⁺所引發之躍遷行為[102-105]。相較於AAO模板PL光譜，在TiO₂/AAO奈米管PL光譜中，AAO模板所貢獻之PL光譜強度下降。此現象可歸因於TiO₂奈米管沉積於AAO表面時，AAO表面氧空缺將會被填補[104]；且TiO₂取代AAO成為表面結構材料，因而降低PL光譜發光強度。而相較於TiO₂奈米管PL光譜，在TiO₂/AAO奈米管PL光譜中，TiO₂奈米管所貢獻之PL光譜強度上升。能帶圖圖4.60所示[118]，在紫外光

照射下，光產生電子將由空乏區遷移且聚集於TiO₂奈米管，而由於AAO的高能隙，光產生電洞將由空乏區遷移且聚集於TiO₂與AAO介面，不進入AAO材料，形成空間侷限效應。由文獻得知[119]，空間侷限效應將增進PL光譜強度，因此在TiO₂/AAO奈米管PL光譜中，TiO₂奈米管所貢獻之PL光譜強度因而改善，PL光譜強度面積增加為其原本10倍之多。由於PL光譜於室溫空氣下測得，需進一步低溫實驗驗證子能帶。

4-10-4 短路迴路下之光電轉換效率

對TiO₂/AAO奈米管、TiO₂奈米管與AAO模板而言，在0 V偏壓短路迴路下，正偏壓施加於ITO電極，經過紫外光開關循環照射，便可量測得到量子效率曲線圖形，如圖4.61所示。AAO模板在紫外光開或關之下，均對光電轉換效率毫無貢獻。不論是TiO₂/AAO奈米管或是TiO₂奈米管，在紫外光開關循環照射下，該曲線圖呈現優異的再現性，且穩定的量子效率。且具有不到一秒的快速光電流反應行為[20,109,110]。這些傑出的特性使得TiO₂/AAO奈米管與TiO₂奈米管可作為優異的紫外光偵測器。在紫外光照射下，TiO₂/AAO奈米管可測得約0.014量子效率；TiO₂奈米管可測得約0.082量子效率。TiO₂奈米管的光電轉換效率是TiO₂/AAO奈米管的5.86倍。在同樣吸收能力的TiO₂奈米管之下，對TiO₂/AAO奈米管而言，有較佳的PL光譜發光表

現，因此吸收轉換的光產生電子電洞對，多又再結合成為PL光譜發光，是故停留在導電帶與價電帶的光產生電子電洞對相對減少許多，所以有較差的量子效率。相反的，對TiO₂奈米管而言，較差的PL光譜發光表現，使得相對較多的光產生電子電洞對停留在導電帶與價電帶，因此有較優異的量子效率。

4-10-5不同偏壓下之光電轉換效率

在不同正偏壓施加於ITO電極下，經過紫外光開關照射，便可量測得到TiO₂奈米管與TiO₂/AAO奈米管的量子效率曲線圖形，如圖4.62所示。對ITO/TiO₂/Si試片而言，ITO/TiO₂接面和TiO₂/Si異質接面二個介面空乏區的延伸和壓縮決定整體光電特性。如同4-7-3節與4-7-4節所敘述，處於逆向偏壓下的TiO₂/Si異質接面主導光電轉換特性。空乏區區域大小隨著偏壓增加亦擴大，因此有更大的光吸收區域，可產生更多的光電子電洞對，如能帶圖4.63所示。是故，當偏壓由0 V、0.1 V增加至1 V時，TiO₂奈米管的量子效率由0.082、0.152提升至0.224。同樣的結果亦在TiO₂/AAO奈米管觀察到，當偏壓由0 V、0.1 V增加至1 V時，TiO₂/AAO奈米管的量子效率分別由0.014、0.018提升至0.210。由於再結合效應(如同前節所述)，相較於TiO₂/AAO奈米管，TiO₂奈米管有較優異的光電轉換表現。而當達到空間電荷限制電流效應時[114,115]，TiO₂奈米管量子效率亦即不再隨偏壓上增而增加，如圖

4.62(a)與(c)所示。但是TiO₂/AAO奈米管卻依然持續增加，甚至當偏壓大於2 V時，TiO₂/AAO奈米管量子效率為0.268高於TiO₂奈米管的0.221，如圖4.62(b)與(c)所示。當偏壓增加，座落於TiO₂/AAO奈米管的電場亦隨之上升，因而增加光產生電子電洞對的漂移速度，進而壓抑光產生電子電洞對的再結合效應，增加傳輸載子數目。而且在紫外光照射下，位於空乏區AAO模板所產生的光電子，因TiO₂/AAO的內建電位勢而進入TiO₂奈米管，增加傳輸載子數目，因而提升量子效率，如圖4.64所示。是故，在4.12 MV/m高電場下(4.12 = 2/485 V/nm)，TiO₂/AAO奈米管的量子效率將高於TiO₂奈米管。在照射與關閉紫外光時，當偏壓持續由2 V增加至8 V，可觀察到TiO₂/AAO奈米管量子效率緩慢增加與延遲現象，如圖4.62(b)所示。TiO₂奈米管並無觀察到此現象，因此現象可能是由於TiO₂/AAO介面缺陷捕抓的光電子電洞對在高電場下逐漸逃脫所造成[108,112,113]。在照射與關閉紫外光下，隨著電場上升，逃脫光電子電洞對數目增加，因此量子效率斜率越大，且延遲時間逐漸縮減。

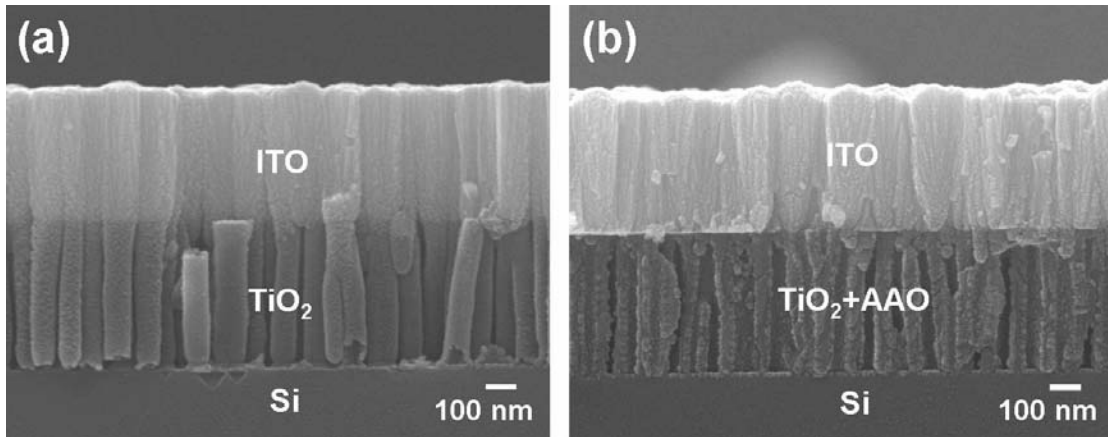


圖4.57 400 °C 200循環數TiO₂奈米管FESEM圖。(a)移除AAO模板，(b)未移除AAO模板。

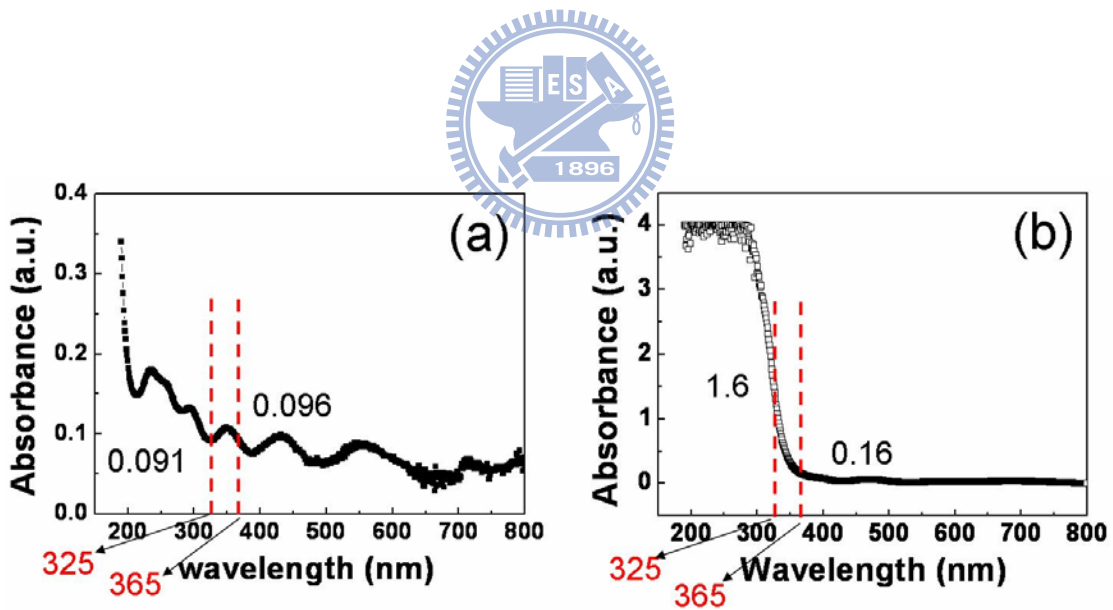


圖4.58 (a)AAO模板與(b)TiO₂奈米管之吸收能力結果。

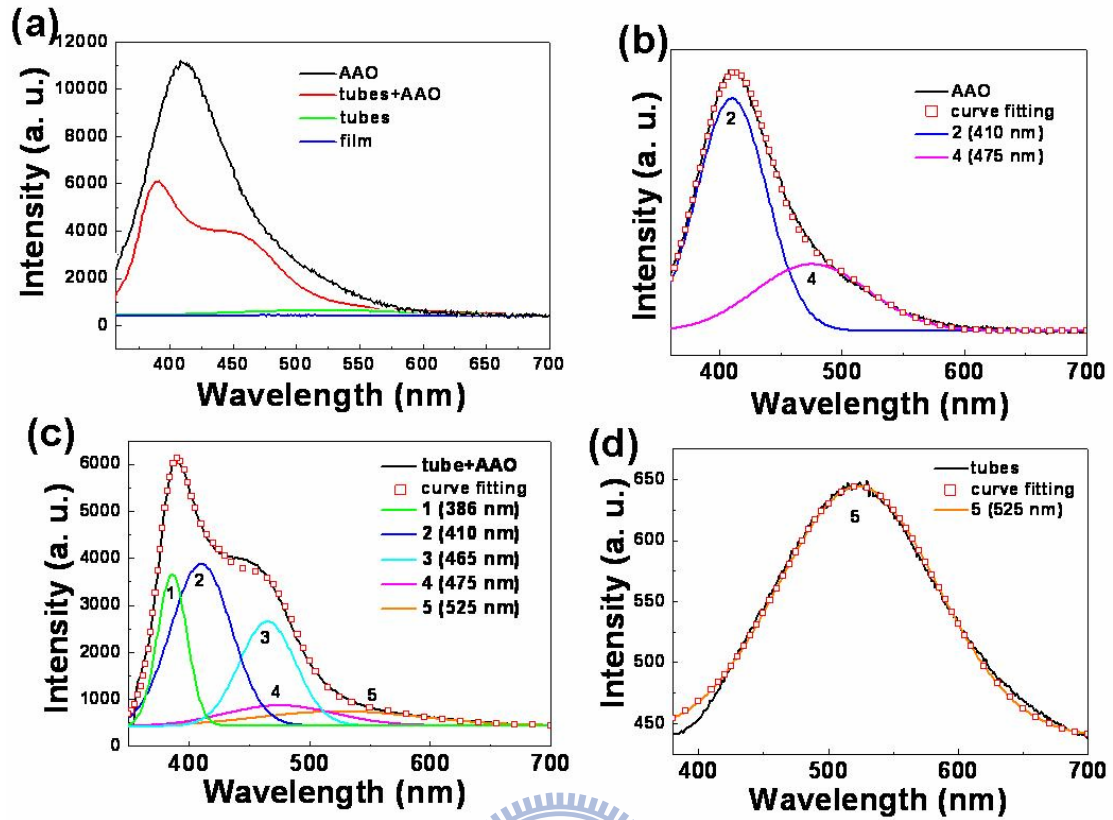


圖4.59 (a)TiO₂/AAO奈米管、TiO₂奈米管與AAO模板之PL光譜圖形。
 (b)AAO模板、(c)TiO₂/AAO奈米管與(d) TiO₂奈米管之PL光譜Gauss fitting圖形。

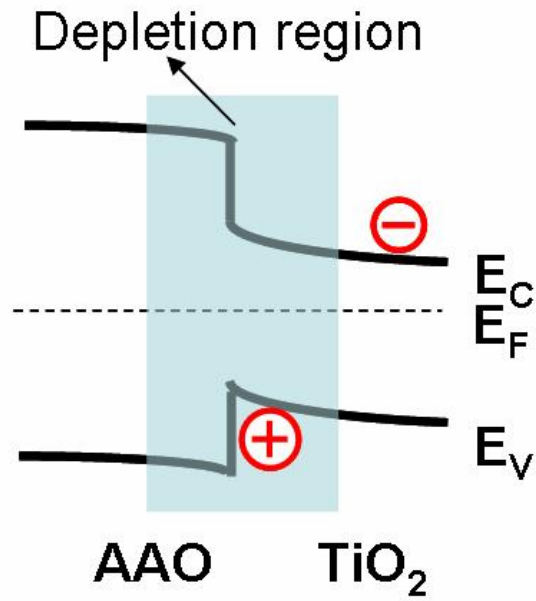


圖4.60 TiO₂/AAO奈米管之能帶圖。

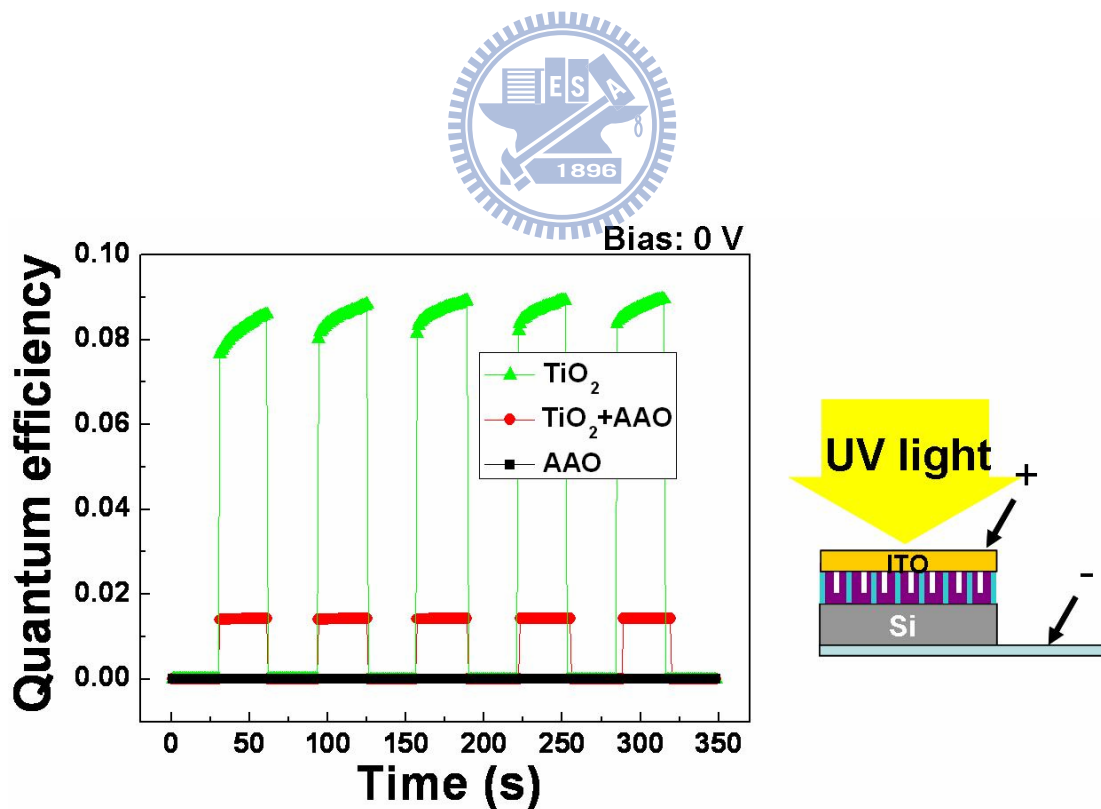


圖4.61 在短路迴路下，TiO₂/AAO奈米管、TiO₂奈米管與AAO模板對紫外光之量子效率結果。右圖為上對下偵測方式示意圖。

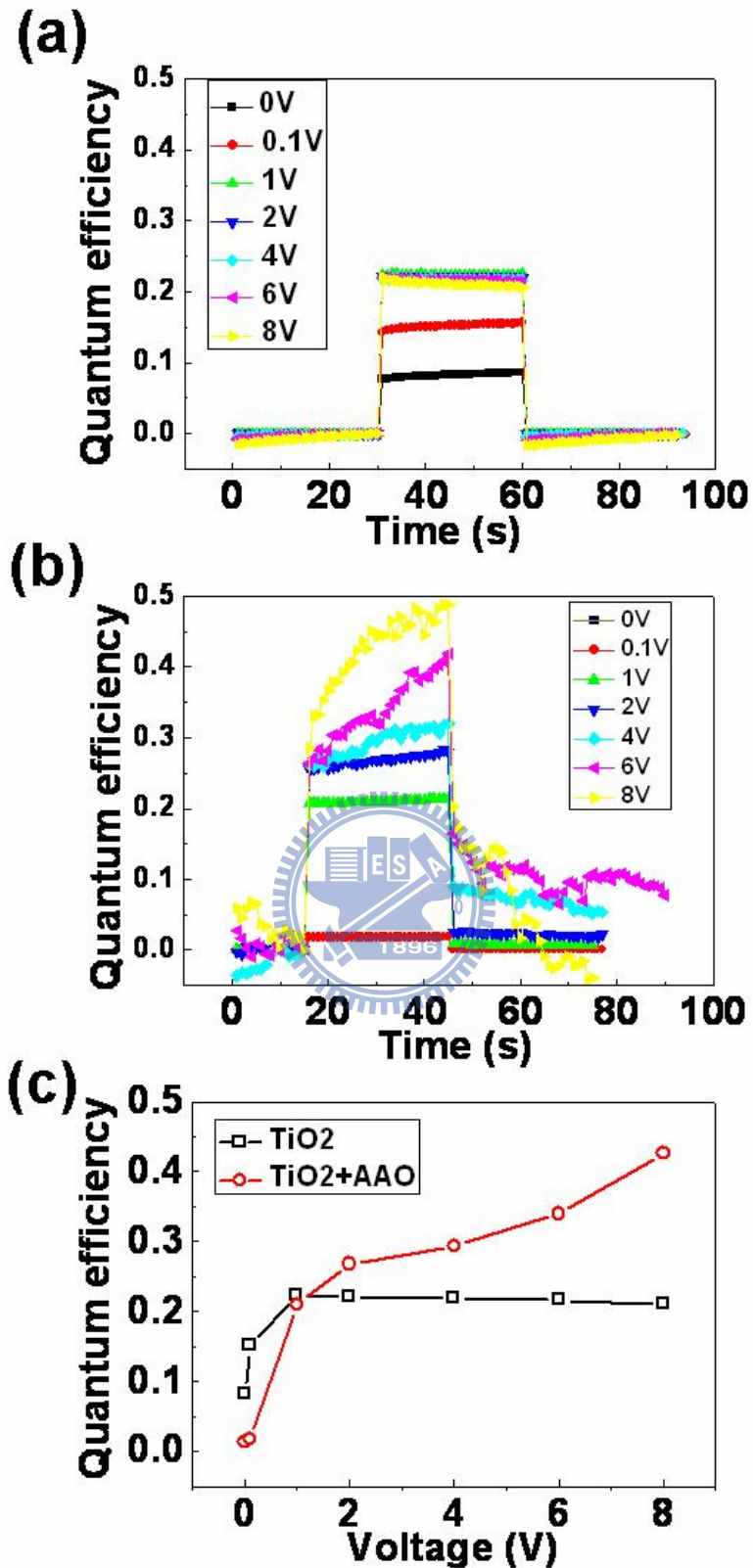


圖4.62 在不同偏壓下，(a)TiO₂奈米管與(b)TiO₂/AAO奈米管對紫外光之量子效率結果。(c)為不同偏壓對量子效率結果。

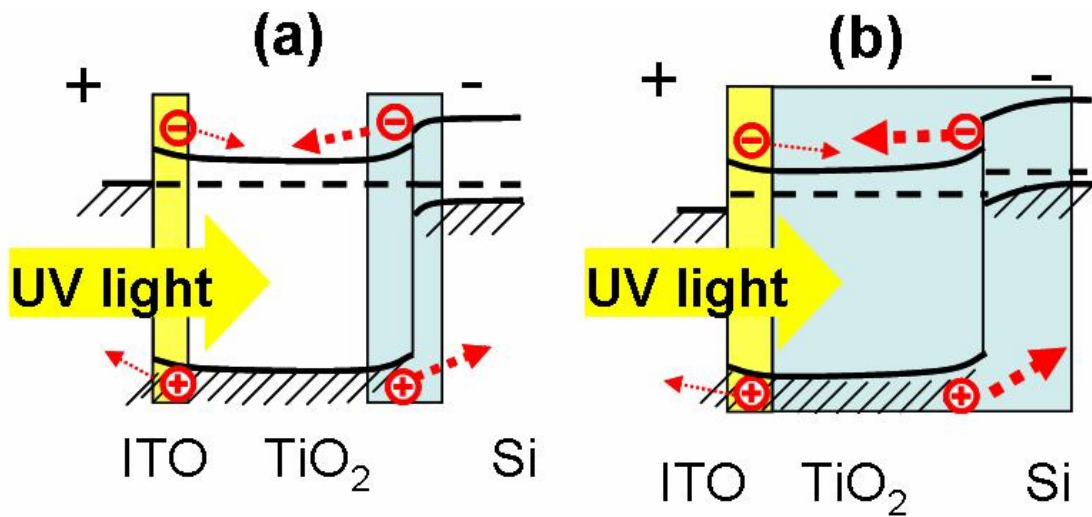


圖4.63 ITO/TiO₂/Si光二極體之能帶圖。(a)施加小偏壓，(b)施加大偏壓，且到達空間電荷限制電流效應。

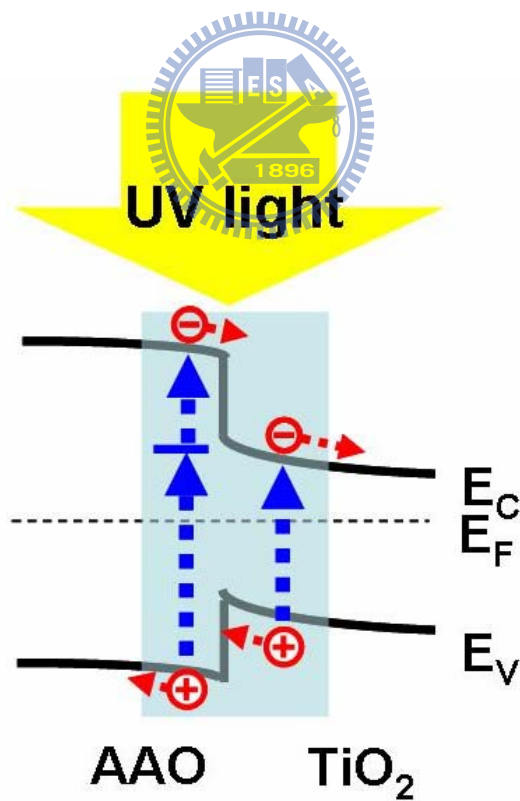


圖4.64 TiO₂/AAO奈米管之能帶圖。在紫外光照射下，位於AAO模板空乏區的光電子將因內建電位勢而進入TiO₂奈米管。

第五章 結論

利用 AAO 模板與 ALD 沉積技術在矽基材上製備 TiO₂ 薄膜與 TiO₂ 奈米管。在 50、100、200、300 和 700 循環數沉積條件下，製備膜厚為 6.6 nm、8.1 nm、12 nm、18.2 nm 與 41.1 nm 之 TiO₂ 薄膜，其薄膜成長速率約為 0.058 nm/cycle；亦製備管壁厚度為 3.0 nm、5.3 nm、8.5 nm、15.2 nm 與 30.7 nm 之 TiO₂ 奈米管，其 TiO₂ 管壁厚度成長速率約為 0.043 nm/cycle。移除 AAO 模板之後，大於 8.5 nm 管壁厚度的 TiO₂ 奈米管可以垂直排列於矽基材上。經 XRD 與擇區繞射影像圖分析，TiO₂ 為多晶 anatase 結構。晶粒大小與薄膜厚度及管壁厚度一致，亦即隨薄膜厚度及管壁厚度之增加而增加。

在入射光為波長 365 nm 時，對於 50、100、200、300 和 700 循環數 TiO₂ 薄膜之穿透率分別為 99.2%、97.6%、69.5%、66.4% 和 34.6%；吸收能力分別為 0.003、0.010、0.158、0.179 和 0.461。吸收能力雖然隨薄膜厚度增加而上升，但是其關係並非是線性。在入射光為波長 365 nm 時，對於 50、100、200、300 和 700 循環數 TiO₂ 奈米管之穿透率分別為 92.0%、90.0%、69.1%、64.5% 和 22.4；吸收能力分別為 0.036、0.046、0.161、0.190 和 0.650。吸收能力隨管壁厚度增加而上升，且其關係近乎是線性。

PL 光譜強度隨 TiO_2 薄膜厚度增加而增強。對 TiO_2 奈米管而言，管壁越小擁有較多的表面氧空缺，PL 光譜表現越傑出。體積與表面積均是影響 PL 光譜表現因素，當兩者互為矛盾時，將由表面積所決定 PL 光譜表現，亦即是表面氧空缺是影響 PL 光譜表現的主要因素。當薄膜厚度與奈米管管壁越趨微小時，表體比(表面積/體積)將越大，表面對於整體材料之表現越趨重要，亦即會有較大之 F^+/F 值。對 200 循環數 TiO_2 奈米管和薄膜之 PL 光譜而言，奈米管 PL 光譜圖強度面積為薄膜 53 倍之大。在單位平面下，奈米管與薄膜表面積比值為 28.1，體積比值為 9.89。對於影響 PL 光譜因素的體積與表面積，奈米管皆遠大於薄膜，是故，奈米管 PL 光譜有較薄膜優異的表現。

對 MSM 光二極體而言，光響應率應分別隨膜厚與管壁厚度增加而提升。而在單位平面下， TiO_2 奈米管相對於 TiO_2 薄膜有較大之體積，有較傑出之吸收能力，因而有較優異之光電轉換特性。當偏壓增加時，電場上升因而提高光電流進而導致紫外光響應率增加。較厚的 TiO_2 薄膜擁有較大之結晶顆粒，因此有較高之電子遷移率，使得電場對紫外光響應率之斜率提升。而 TiO_2 奈米管相較於 TiO_2 薄膜有較高之電子遷移率，因此 TiO_2 奈米管亦有較陡峭之斜率表現。

對 200 循環數 TiO_2 奈米管之 ITO/ TiO_2 /Si 光二極體而言，ITO/ TiO_2 為蕭特基接點， TiO_2 /Si 為 PN 二極體異質界面。電流-電壓曲線呈現

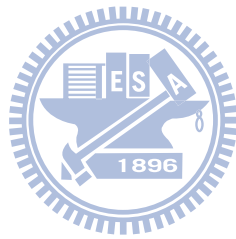
整流電流特性，且處於逆向偏壓的 TiO_2/Si 異質界面主導整各電流-電壓特性曲線圖。光電流由 ITO/TiO_2 與 TiO_2/Si 的空乏區產生。在短路迴路下，無論正或負極接於 ITO 電極， TiO_2/Si 異質界面控制光電流大小與傳輸方向。在負偏壓 $0\text{ V} \sim -0.6\text{ V}$ 時， TiO_2/Si 異質界面控制光載子傳輸方向，隨負偏壓下降空乏區縮小，淨光電流分別由 $130\ \mu\text{A}(0\text{ V})$ 、 $54\ \mu\text{A}(-0.1\text{ V})$ 、 $19\ \mu\text{A}(-0.2\text{ V})$ 、 $3\ \mu\text{A}(-0.4\text{ V})$ 依序降至 $0\ \mu\text{A}(-0.6\text{ V})$ ，光電轉換效率亦隨之減少。在負偏壓 $-0.6\text{ V} \sim -1\text{ V}$ 時， ITO/TiO_2 界面控制光載子傳輸方向，隨負偏壓下降空乏區擴大，淨光電流分別由 $0\ \mu\text{A}(-0.6\text{ V})$ 、 $3\ \mu\text{A}(-0.8\text{ V})$ 依序升至 $9\ \mu\text{A}(-1\text{ V})$ ，轉換效率亦隨之增加。在偏壓為 1 V 可得到 0.2237 量子效率；而在偏壓為 -1 V 只有 0.0083 量子效率。此現象要歸功於 TiO_2/Si 異質與生俱來的寬廣空乏區與較高的電位勢。

對 $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 光二極體而言， Ti/TiO_2 為歐姆接點對光電流量沒有任何貢獻， TiO_2/Si 異質界面控制光電流量之大小與傳輸方向。 TiO_2 奈米管對光子之吸收能力與管壁厚度呈正比線性關係，因此在 Ti 電極施加正偏壓下， $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 光二極體與管壁厚度為依賴關係之光電轉換反應。對 $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 光二極體而言，光電流由 ITO/TiO_2 與 TiO_2/Si 的空乏區產生，但是其光電流方向卻是相反。雖然 $I_{\text{TiO}_2/\text{Si}}$ 與管壁厚度呈正比線性關係，而 ITO/TiO_2 界面卻直接面對紫外光光源，不能忽

略 $I_{\text{ITO}/\text{TiO}_2}$ 對淨光電流 I_{photo} 量值的影響。在 ITO 電極施加正偏壓下，淨光電流 $I_{\text{photo}} = I_{\text{TiO}_2/\text{Si}} - I_{\text{ITO}/\text{TiO}_2}$ ，不再呈現與管壁厚度之正比線性關係。在施加負 10 V 偏壓於 ITO 電極下，ITO/TiO₂ 界面將主導整個光電流反應，且 ITO/TiO₂ 界面具有接近紫外光光源優勢，淨光電流 $I_{\text{photo}} = I_{\text{ITO}/\text{TiO}_2} - I_{\text{TiO}_2/\text{Si}}$ ，將淨光電流簡化為 $I_{\text{photo}} = I_{\text{ITO}/\text{TiO}_2}$ ，使得光電轉換特性隨管壁厚度增加而提升。ITO/TiO₂/Si 光二極體因 ITO/TiO₂ 空乏區效應，所以對紫外光有快速反應；Ti/TiO₂/Si 光二極體因 Ti/TiO₂ 電子聚集效應，所以對紫外光反應延遲。

對 TiO₂/AAO 奈米管與 TiO₂ 奈米管而言，在 PL 光譜表現上，因 TiO₂/AAO 奈米管具有空間侷限效應，所以 PL 光譜強度面積增加為 TiO₂ 奈米管 10 倍之多。當偏壓由 0 V、0.1 V 增加至 1 V 時，空乏區隨偏壓增加而擴大，因此 TiO₂ 奈米管的量子效率由 0.082、0.152 提升至 0.224；TiO₂/AAO 奈米管量子效率分別由 0.014、0.018 提升至 0.210。由於空間侷限效應，TiO₂ 奈米管有較於 TiO₂/AAO 奈米管優異的光電轉換表現。因為空間電荷限制電流效應，TiO₂ 奈米管量子效率不再隨偏壓上增而增加。在 4.12 MV/m 高電場下，因為壓抑光產生電子電洞對的再結合效應且有 AAO 模板注入之光電子，因此 TiO₂/AAO 奈米管的量子效率為 0.268 將高於 TiO₂ 奈米管的 0.221。在偏壓由 2 V 增加至 8 V，TiO₂/AAO 奈米管量子效率緩慢增加與延遲現象可能是由於

TiO₂/AAO 介面缺陷捕抓的光電子電洞對在高電場下逐漸逃脫所造成。



參考文獻

- [1] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [2] Y. Lei and W. K. Chim, *Chem. Mater.*, **17**, 580 (2005).
- [3] P. L. Chen, C. T. Kuo, F. M. Pan and T. G. Tsai, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3888 (2004).
- [4] S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999).
- [5] K. Shin, K. A. Leach, J. T. Goldbach, D. H. Kim, J. Y. Jho, M. Tuominen, C. J. Hawker and T. P. Russell, *Nano. Lett.*, **2**, 933 (2002).
- [6] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Langmuir*, **14**, 3160 (1998).
- [7] J. M. Macák, H. Tsuchiya and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2100 (2005).
- [8] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun¹, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, *Adv. Mater.*, **15**, 353 (2003).
- [9] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
- [10] W. A. de Heer, A. Châtelain and D. Ugarte, *Science*, **270**, 1179 (1995).
- [11] Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, and Y. Tang, *Nano. Lett.*, **2**, 717 (2002).
- [12] Z. L. Wang, *Materials Science and Engineering R*, **64**, 33 (2009).
- [13] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally and P. Yang, *Nature Materials*, **4**, 455 (2005).
- [14] Y. Qin, X. Wang, and Z. L. Wang, *Nature*, **451**, 14 (2008).
- [15] P. L. Chen, W. J. Huang, J. K. Chang, C. T. Kuo and F. M. Pana, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8**, H83 (2005).
- [16] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J-M. Bonard, and K. Kern, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2071 (2000).
- [17] M. H. Yang, K. B. K. Teo, L. Gangloff, W. I. Milne, D. G. Hasko, Y. Robert and P. Legagneux, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 113507 (2006).
- [18] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [19] M. Grätzel, *Nature*, **414**, 338 (2001).
- [20] A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4007 (2008).
- [21] Il-D. Kim, A. Rothschild, B. H. Lee, D. Y. Kim, S. M. Jo and H. L. Tuller, *Nano. Lett.*, **6**, 2009 (2006).

- [22] T. Gao and T. H. Wang, *Appl. Phys. A*, **80**, 1451 (2005).
- [23] P. Hoyer, *Langmuir*, **12**, 141 (1996).
- [24] M. Adachi, Y. Murata, M. Harada and S. Yoshikawa, *Chem. Lett.*, 942 (2000).
- [25] M. Adachi, Y. Murata, I. Okada and Yoshikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, G488 (2003).
- [26] W. J. Dawson, *Ceram. Bull.*, **67**, 1673 (1988).
- [27] J. Yang, S. Mei and M. F. Rerreira, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1361 (2000).
- [28] M. Inagaki, Y. Nakazawa, M. Hirano, Y. Kobayashi and M. Toyoda, *Inter. J. Inorg. Mater.* **3**, 809 (2001).
- [29] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao and L. Qi, *Chem. Mater.*, **7**, 663 (1995).
- [30] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara., *Langmuir*, **14**, 3160 (1998).
- [31] M. S. Sander, M. J. Côté, W. Gu, B. M. Kile and C. P. Tripp, *Adv. Mater.*, **16**, 2052 (2004).
- [32] L. K. Tan, M. A. S Chong and H. Gao, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 69 (2008).
- [33] J. H. Park, S. Kim and A. J. Bard, *Nano. Lett.*, **6**, 24 (2006).
- [34] Z. Liu, D. D. Sun, P. Guo and J. O. Leckie, *Nano. Lett.*, **7**, 1081 (2007).
- [35] A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995).
- [36] N. N. Rao and S. Dube, *Int. J. Hydrogen energy*, **21**, (1996) 95.
- [37] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes, *Nano Lett.*, **5**, 191 (2005).
- [38] J.H. Park, O.O. Park and S. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 163106 (2006).
- [39] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, R. Hahn and P. Schmuki, *Nano Lett.*, **7**, 1286 (2007).
- [40] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry and W. B. Ingler, Jr., *Science*, **297**, 2243 (2002).
- [41] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh and K. Asai, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 454 (2002).
- [42] J. H. Park, S. Kim and A. J. Bard, *Nano Lett.*, **6**, 24 (2006).
- [43] A. Ghicov, J. M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey and P. Schmuki, *Nano Lett.*, **6**, 1080 (2006).
- [44] T. Ma, M. Akiyama, E. Abe and I. Imai, *Nano Lett.*, **5**, 2543 (2005).
- [45] M. Jakob, H. Levanon and P. V. Kamat, *Nano Lett.*, **3**, 353 (2003).
- [46] Y. Gu, E.-S. Kwak, J. L. Lensch, J. E. Allen, T. W. Odom and L. J. Lauhon, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 043111 (2005).
- [47] P. Deb, H. Kim, Y. Qin, R. Lahiji, M. Oliver, R. Reifemberger and T. Sands, *Nano Lett.*, **6**, 2893 (2006).
- [48] Y. Jin, J. Wang, B. Sun, J. C. Blakesley and N. C. Greenham, *Nano Lett.*, **8**, 1649 (2008).

- [49] Z.Y. Fan, D. Dutta, C.J. Chien, H.Y. Chen, E.C. Brown, P.C. Chang and J.G. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 213110 (2006).
- [50] W. Dai, X. Wang, P. Liu, Y. Xu, G. Li, and X. Fu, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13470 (2006).
- [51] H. Chen, S. Chen, X. Quan, H. Yu, H. Zhao and Y. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9285 (2008).
- [52] J.Salfi, U.Philipose, C.F.de Sousa, S.Aouba and H.E.Ruda, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 261112 (2006).
- [53] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo and D. Wang, *Nano Lett.*, **7**, 1003 (2007).
- [54] H. K. Yadav, K. Sreenivas and V. Gupta, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 172113 (2007).
- [55] R. Agrawal, P. Kumar, S. Ghosh and A. K. Mahapatro, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 073311 (2008).
- [56] Y. I. Alivov, J. E. Van Nostrand, D. C. Look, M. V. Chukichev, and B. M. Ataev, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2943 (2003).
- [57] C. C. Wu, D. S. Wu, P. R. Lin, T. N. Chen and R. H. Horng, *Crystal Growth & Design*, **9**, 4555 (2009).
- [58] X. P. Shen, A. H. Yuan, Y. M. Hu, Y. Jiang, Z. Xu and Z. Hu, *Nanotechnology*, **16**, 2039 (2005).
- [59] M. Q. Israr, J. R. Sadaf, L. L. Yang, O. Nur, M. Willander, J. Palisaitis and P. O. Å. Persson, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 073114 (2009).
- [60] Phase diagrams for Ceramists, *The American Ceramic Society, inc.*, **76**, 4150 (1975).
- [61] U. Diebold, *Surf. Sci. Reports*, **48**, 53 (2003).
- [62] J. K. Burdett, T. Hughbabs, J. M. Gordon, J. W. Richardson Jr. and J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3639 (1987).
- [63] T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn and H. Fuess, *Ultramicroscopy*, **81**, 263 (2000).
- [64] *Powder Diffraction File*, Card No.21-1272, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Swarthmore (1997).
- [65] J. Muscat, N. M. Harrison and G. Thornton, *Physical Review B*, **59**, 2310 (1999).
- [66] *Powder Diffraction File*, Card No.21-1276, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Swarthmore (1997).
- [67] T Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Langmuir*, **14**, 3160 (1998).
- [68] B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi and C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **9**, 2544 (1997).
- [69] P. Löbl, M. Huppertz and D. Mergel, *Thin Solid Films*, **251**, 72 (1994).
- [70] H. K. Pulker, G. Paesold and E. Ritter, *Applied Optics*, **15**, 2986 (1976).

- [71] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid and F. Lévy, *J. Appl. Phys.*, **75**, 2042 (1994).
- [72] H. Yoshitake, T. Sugihara and T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **14**, 1023 (2002).
- [73] W. G. Lee, S. I. Woo, J. C. Kim, S. H. Choi and K. H. Oh, *Thin Solid Films*, **237**, 105 (1994).
- [74] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar and T. Uustare, *Appl. Surf. Sci.*, **172**, 148 (2001).
- [75] H. E. Cheng and C. C. Chen, *J Electrochem. Soc.*, **155**, D604 (2008).
- [76] 黃群勝,“原子層沉積二氧化鈦薄膜之結構與光響應特性研究”,南台科技大學九十四學年電機工程研究所碩士論文.
- [77] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- [78] Y. Yamada, H. Uyama, T. Murata and H. Nozoye, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 19**, 2479 (2001).
- [79] Y. Nosaka and M. A. Fox, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1983 (1988).
- [80] D. Routkevitch, A. N. Govyadinov and P. P. Mardilovich, *MEMS.*, **2**, 39 (2000).
- [81] G. E. Thompson, *Thin solid films*, **297**, 192 (1997).
- [82] O. Jessensky, F. Müller and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173 (1998).
- [83] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).
- [84] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, *Adv. Mater.*, **11**, 483 (1999).
- [85] Y. Kanamori, K. Hane, H. Sai and H. Yugami, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 142 (2001).
- [86] S. K. Thamida and H. C. Chang, *Chaos*, **12**, 240 (2002).
- [87] T. Suntola and J. Antson, US Patent 4 058 430 (1977)
- [88] T. Suntola, Atomic layer epitaxy, in Handbook of Crystal Growth, Ed. D. T. J. Hurle, Thin Films and Epitaxy, Part B: Growth Mechanisms and Dynamics, Elsevier, Amsterdam, **3**, 14 (1994)
- [89] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar and Väino Sammelselg, *J. Cryst. Growth*, **220**, 531 (2000).
- [90] 章詠煌, 陳智, 彭智龍, 原子層沉積系統原理及其應用, 科儀新知, 民國96年, 159, 33-43.
- [91] T. Suntola, A. J. Pakkala and S. G. Lindfors, US Patent 4 413 022 (1983).
- [92] S. O. Kasap, *Optoelectronics and Photonics principles*, Prentice-Hall published.
- [93] E. Monroy, F. Omnès and F. Calle, *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, R33 (2003).
- [94] H. L. Xue, X. Z. Kong, Z. R. Liu, C. X. Liu, J. R. Zhou, W. Y. Chen, S. P. Ruan and Q. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 201118 (2007).
- [95] X. Z. Kong, C. X. Liu, W. Dong, X. D. Zhang, C. Tao, L. Shen, J. R. Zhou, Y. F. Fei, and S. P. Ruan, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 123502 (2009).
- [96] T. Shimizu, T. Xie, J. Nishikawa, S. Shingubara, S. Senz, and Ulrich Gösele, *Adv. Mater.*, **19**, 917 (2007)

- [97]楊慶榮,“利用氧化鋁膜為模板製備自組裝奈米結構於矽基材之研究”,交通大學九十六學年材料科學與工程學系博士論文.
- [98] J. M. Shieh, Y. F. Lai, Y. C. Lin and J. Y. Fang, 奈米通訊, 第十二卷第二期, P28.
- [99] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama and Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4305 (1987).
- [100] N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinovt, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16646 (1995).
- [101] S. Monticone, R. Tufeu, A. V. Kanaev, E. Scolan and C. Sanchez, *Appl. Surf. Sci.*, **162-163**, 565 (2001).
- [102] D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazhnyi and H. Haneda, *J. Solid State Chem.*, **178**, 3293 (2005).
- [103] D. Fang, K. Huang, S. Liu and J. Huang, *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**, 1059 (2008).
- [104] Y. Lei, L. D. Zhang, G. W. Meng, G. H. Li, X. Y. Zhang, C. H. Liang, W. Chen and S. X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1125 (2001).
- [105] J. M. Wu, H. C. Shih and W. T. Wu, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **23**, 2122 (2005).
- [106] K. S. Brammer, S. Oh, J. O. Gallagher and S. Jin, *Nano Lett.*, **8**, 786 (2008).
- [107] Y. H. Chang, C. M. Liu, Y. C. Tseng, C. Chen, C. C. Chen and H. E. Cheng, *Nanotechnology*, **21**, 225602 (2010).
- [108] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics & Devices*, Irwin published.
- [109] K. W. Liu, J. G. Ma, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Y. Jiang, B. H. Li, D. X. Zhao, Z. Z. Zhang, B. Yao and D.Z. Shen, *Solid-State Electron.*, **51**, 757 (2007).
- [110] Y. Y. Lin, C. W. Chen, W. C. Yen, W. F. Su, C. H. Ku and J. J. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 233301 (2008).
- [111] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid and F. Lévy, *J. Appl. Phys.*, **75**, 2042 (1994).
- [112] A. M. Cowley and S. M. Sze. *J Appl. Phys.*, **36**, 3212 (1965).
- [113] J. W. Yoon, T. Sasaki and N. Koshizaki, *Thin Solid Films*, **483**, 276 (2005).
- [114] M. Dutta and D. Basak, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 212112 (2008).
- [115] I.-S. Jeong, J.H. Kim and S. Im, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2946 (2003).
- [116] Y. Du, W. L. Cai, C. M. Mo, J. Chen, L. D. Zhang and X. G. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2951 (1999).
- [117] Y. Shen, R. P. Jia, H. Q. Luo, X. G. Chen, D. S. Xue, Z. D. Hu, *Spectrochimica Acta Part A*, **60**, 1007 (2004).
- [118] H. Date, H. Tomozawa, T. Takamasa, K. Okamoto and M. Shimosuma, *J. J. Appl. Phys.*, **46**, 417 (2007).
- [119] E.d Sun, F. H. Su, Y. T. Shih, H. L. Tsai, C. H. Chen, M. K. Wu, J. R. Yang and M. J. Chen, *Nanotechnology*, **20**, 445202 (2009).