

摻雜氮之 TiO₂ 奈米柱成長於矽基板上之特性分析

洪善筑¹ 水瑞鐔¹

國立虎尾科技大學電子工程系
雲林縣虎尾鎮文化路 64 號

摘要

本研究中，利用射頻磁控濺鍍法(R.F Magnetron sputtering)，在P型矽基板上沉積上不同氮流量二氧化鈦(TiO₂)薄膜。對氬氣與不同濃度的氮氣比(分別有20:0、20:3、20:6、20:9、20:12)進行濺鍍，並將濺鍍好的薄膜進行600°C、3小時的退火，再將退火過的薄膜上成長TiO₂奈米柱。隨著氮流量的增加結晶性有變佳的趨勢，流量比例則是在氬氣比氮氣為20:3為最好，退火處理也可以使結晶性變好。材料分析方面，藉由X光繞射儀(XRD)、場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)、螢光光譜儀(PL)之檢測，對二氧化鈦奈米柱進行晶體的結構、表面的形貌與光激發光的特性進行分析。

關鍵詞：射頻磁控濺鍍法，二氧化鈦，矽基板

The characteristics of N-doped TiO₂ nanorods deposited on silicon substrate

SHAN-ZHU HONG¹, WALTER WATER¹

¹Department of Electronic Engineering, National Formosa University, Hu Wei, Yunlin 632, Taiwan

ABSTRACT

Nitrogen-doped TiO₂ thin films were deposited on a p-type silicon substrate by RF magnetron sputter and post-annealed at 600 °C for 3 hours. Then TiO₂ nanorods were grown by hydrothermal method on the TiO₂ thin films. The ratios of argon to nitrogen for sputtering contain 20:0, 20:3, 20:6, 20:9, and 20:12, respectively. Crystal structure, surface morphology, and optical characteristic of the TiO₂ thin films were examined by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM), and photoluminescence (PL). The ratio of argon to nitrogen at 20:3 gets the optimal crystalline structure of TiO₂ thin film.

Key Words: RF magnetron sputtering, Titanium dioxide, Silicon substrate

一、前言

近幾年來，奈米科技、技術與材料被廣泛的研究與應用在生活跟研究中，目前工業界所製造出來元件，也都控制在奈米以下。隨科技的進步，奈米的製成也越來越進步，甚至可達分子或原子的大小，再與線代理論科學和分析做為結

合，進而發展出許多新的技術與應用，如奈米材料、奈米生物、奈米醫學、奈米化學..等。

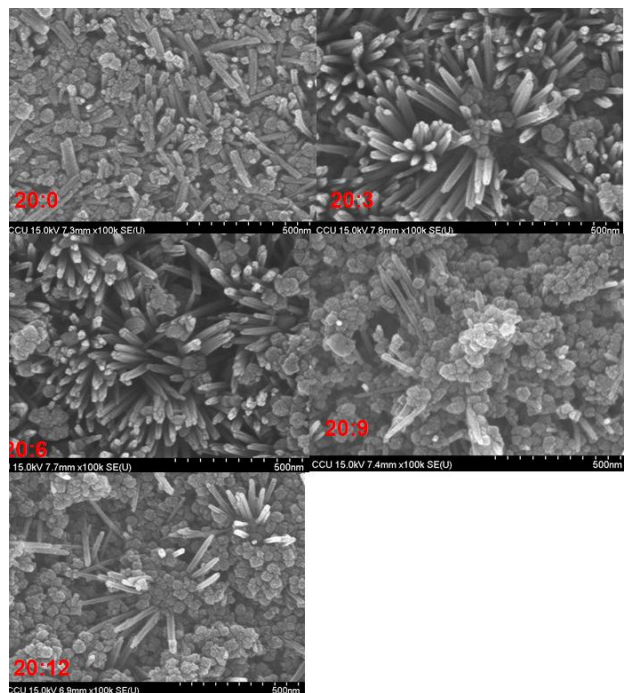
二氧化鈦為n型半導體材料，本身也是一個寬能隙的半導體材料(銳鈦礦 3.2 eV，金紅石 3.0 eV)，以Ti⁴⁺為中心點，周圍為圍繞六個O²⁻，形成配位數為六的八面體結構，

Ti⁴⁺帶有22個電子在裡頭，使外圍的3d軌域中的4個價電子和O²⁻形成共價鍵。二氧化鈦具有金紅石(rutile)、銳鈦礦(anatase)和板鈦礦(brookite)三種晶型結構，低溫時，二氧化鈦以銳鈦礦相結構存在，當溫度升高至600 °C時，會由原本的銳鈦礦相結構轉變成金紅石相結構，其中以銳鈦礦相結構和金紅石相結構最被廣泛應用，不過也因晶體結構的不同，產生兩結構原子間的距離也有所差距，銳鈦礦相結構Ti-Ti之間的距離(3.79 Å和3.04 Å)比金紅石相結構(3.57 Å和2.96 Å)來得大，則銳鈦礦相結構Ti-O結構之間的距離(1.934 Å和1.980 Å)比金紅石相結構(1.949 Å和1.980 Å)來得小，也因此產生這兩種結構在質量密度與電子價帶結構帶有不同的特性。

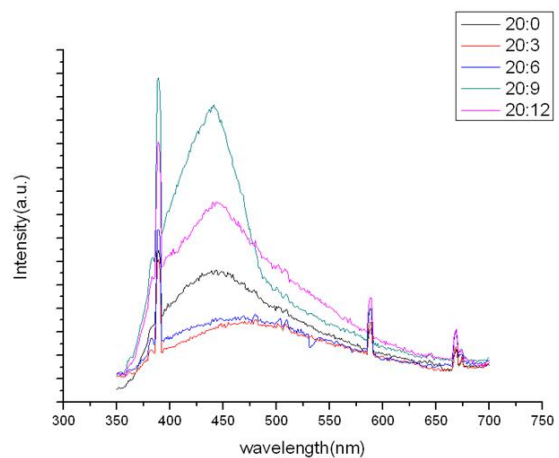
二、實驗方法

本研究用射頻磁控濺鍍系統(R.F Magnetor sputtering)，在矽基板上製備二氧化鈦薄膜，作為二氧化鈦奈米柱成長之晶種層，使用的靶材為二氧化鈦粉靶，實驗步驟如下：

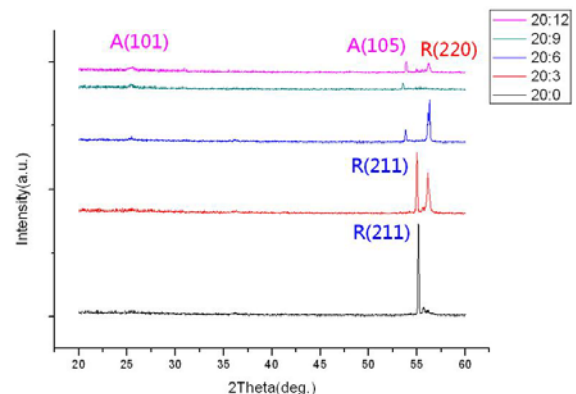
- (1) 將基板依序使用丙酮(ACE)、異丙醇(IPA)、去離子水(D.I water)中，使用超音波震盪器分別震洗10分鐘，已清洗表面基板，再將清洗好的基板放入腔體內。
- (2) 先在腔體內通入反應氣體氫氣與不同濃度的氮氣比(分別有20:0、20:3、20:6、20:9、20:12)進行濺鍍。
- (3) 將基板進行600 °C、3 hr的退火，再進行奈米柱的成長。
- (4) 以三氯化鈦溶液(8.8 ml)及100 ml 的去離子水去調製，攪拌混合均勻，再將基板以斜插方式放置，成長條件為，溫度100 °C，反應時間為9小時。
- (5) X光繞射儀(XRD)、場發射掃描式電子顯微(FE-SEM)、螢光光譜儀(PL)之檢測，對二氧化鈦奈米柱進行晶體的結構、表面的形貌與光激發光的特性進行分析。



圖一. 摻雜不同氮流量比例的SEM圖



圖二. 摻雜不同氮流量比例的PL圖



圖三. 摻雜不同氮流量比例的XRD圖

四、結論

經由實驗研究，可得知以下幾項初步成果：

1. 以射頻磁控濺鍍系統製備二氧化鈦薄膜做為晶種層，以水熱法可成功地長出二氧化鈦奈米柱。
2. 摻雜微量的氮，奈米柱結構也就越完整，因此可藉此摻雜不同氮流量來觀察不同的奈米柱結構。
3. 退火溫度600 °C、3 hr可將二氧化鈦轉成金紅石結構，因此可藉退火溫度來控制二氧化鈦結構。

參考文獻

1. Huang, Huolin, Weifeng Yang, Yannan Xie, Xiaping Chen, Zhengyun Wu (2010) Metal-Semiconductor-Metal Ultraviolet Photodetectors Based on TiO₂ Films Deposited by Radio-Frequency Magnetron Sputtering, *IEEE Electron Device Letters* **31**, 588-590
2. Xue, Hailin, Xiangzi Kong, Ziran Liu, Caixia Liu, Jingran Zhou, Weiyou Chen, Shengping Ruan, Qian Xu (2007) TiO₂ based metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 201118
3. 林士淵(民 97)，以射頻磁控濺鍍法沉積二氧化鈦電致色變薄膜之研究，正修科技大學機電工程研究所碩士論文
4. Ogawa, H., T. Higuchi, A. Nakamura, S. Tokita, D. Miyazaki, T. Hattori, T. Tsukamoto (2008) Growth of TiO₂ thin film by reactive RF magnetron sputtering using oxygen radical, *Journal of Alloys and Compounds* **449**, 375-378
5. Miaoa, L., P. Jinb, K. Kanekoc, A. Teraid, N. Nabatova-Gabaind, S. Tanemura (2003) Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering *Applied Surface Science* **212-213**, 255-263
6. Zhaoa, X. T., K. Sakkaa, N. Kiharaa, Y. Takadab, M. Aritaa, M. Masuda (2005) Structure and photo-induced features of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Microelectronics Journal* **36**, 549-551.
7. Peng, X. and A. Chen (2005) Dense and high-hydrophobic rutile TiO₂ nanorod arrays, *Appl. Phys. A*, **80**, 473
8. Pradhan, S. K., P. J. Reucroft, F. Yang, and A. Dozier (2003) Growth of TiO₂ nanorods by metallorganic chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth*, **256**, 83