

陰極電弧技術沉積添加Cu、Zn元素之 功能性二氧化鈦薄膜特性研究

李鈺萍* 何偉友**

*明道大學 材料科學與工程學系 大四專題生

**明道大學 材料科學與工程學系 副教授

摘 要

二氧化鈦(TiO₂)是較為熟知之半導體材料，具有光觸媒特性、無毒性、在水溶液中穩定及成本低廉等優點，可以用於分解環境中污染物質。其光觸媒性質來自於寬能階，因此適合應用在太陽能光電轉換之電極材料。然而，此種TiO₂材料存在缺點待改善，因為從文獻得知紫外光波長範圍之轉換效率僅3%，故必須使其能在可見光波長範圍產生光觸媒效應。目前已有一些文獻利用摻雜金屬元素改善TiO₂材料之特性，即經由摻雜金屬元素之TiO₂複合材料的物理、化學和光觸媒特性有可能得到較優的光觸媒材料。

本研究係探討摻雜銅、鋅金屬元素之TiO₂奈米複合薄膜之光觸媒特性。利用陰極電弧沉積技術共沉積含銅、鋅元素之TiO₂奈米複合薄膜於不鏽鋼基材上，製備不同結構的TiO₂奈米薄膜，再以SEM、XRD觀察其微結構及UV光譜儀等檢測其薄膜性質，並藉由亞甲基藍溶液之光照降解率比較含銅、鋅元素之TiO₂奈米複合薄膜於光觸媒之應用性。

關鍵詞：功能性薄膜、陰極電弧沉積、二氧化鈦。

壹、前言

二氧化鈦是目前眾所皆知的半導體材料，其具有多樣化之功能性，例如，可以作為光學元件、氣體感測、微電子之功能性薄膜。二氧化鈦薄膜具有很好之化學安定性(Bendavid, Martin , Takikawa,2000)，在光催化及抗菌功能具有顯著之效果(Szymanowski,Sobczyk,Gazicki-Lipman , Jakubowski,Klimek,2005)。此外，二氧化鈦薄膜具有寬能帶(3.2eV)之特性，使其可以應用在太陽光能之光電轉換之電極用途(Chen, 2009)。在許多二氧化鈦薄膜之研究中，由於其僅對紫外光具有光觸媒反應(Dvoranová,Brezová,Mazúr,Malati,2002)，約只有3%之光源被轉換Mardare,Rusu,Iacomi,Girtan ,Vida-Simiti ,2005)，此結果已不符工業之實際效益。為了使二氧化鈦薄膜之光觸媒反應可以在可見光範圍進行，許多研究都在探討如何由摻雜其他元素來改變其光觸媒之反應效率(Chiou 2008)。

二氧化鈦薄膜材料之金屬摻雜依不同之金屬元素性質而產生不同程度之光觸媒反應，例如由文獻得知在二氧化鈦薄膜摻雜Li(I)/TiO₂、Zn(II)/ TiO₂、Pt/TiO₂具有降解苯酚之光觸媒效果，但是摻雜Co(III)、Cr、Mn(II)、Al(III)、和Fe(III)則不具明顯反應(Dvoranová, Brezová., Mazúr., Malati,2002)。類似之研究如雨後春筍般多。總結來說，摻雜元素影響二樣化鈦薄膜之形貌及反應性，

目前仍有諸多研究需再探討最佳化之二氧化鈦薄膜之特性。銅鋅元素皆為改善二氧化鈦特性之可能元素。而黃銅材料之主要元素為銅、鋅，因此，以黃銅材料為靶材，再將此材料與二氧化鈦共沉積，則可以得到摻雜銅、鋅元素之二氧化鈦薄膜。

二氧化鈦薄膜可以利用不同沉積技術披覆在各式材質上，如化學氣相沉積(CVD)，溶膠凝膠(Sol-gel)等方式(Feng, McCoy,Munir ,Cagliostro,1998)。然而，目前使用陰極電弧蒸鍍系統製備二氧化鈦薄膜並不多。但陰極電弧蒸鍍系統(PVD)在工業應用上有披覆性佳 (David M. Sanders, Andr'e Anders，2000)生產量高等優點。陰極電弧沉積技術(cathodic arc deposition)是一種低電壓、高電流且在真空環境產生高密度電漿之技術。此種技術可以產生高密度之離子電流，且在低溫之基板上沉積，形成高密度之薄膜材料。其缺點是陰極電弧之能量過高容易造成原子團隨離子流飛濺，造成薄膜表面產生微粒(microparticles，droplets)因而影響薄膜表面粗度或是薄膜內部組織之不連續性(Sanders David , Andr'e , 2000)。微粒尺寸最大可達到數微米之巨，產生薄膜之特性劣化現象。然而，陰極電弧沉積技術可以藉由過濾裝置減低微粒之數量或是尺寸，不僅速率快，亦使得薄膜之性質獲得改善。故本文研究利用陰極電弧製備二氧化鈦薄膜探討藉由金屬元素的添加以及鍍膜後之處理，如熱處理對薄膜的影響。

貳、實驗方法

利用陰極電弧沉積系統將二氧化鈦薄膜沉積在SS304不銹鋼，矽晶片，載玻片等基板上。使用材料為4吋99.9%鈦靶和六吋黃銅靶材(銅:鋅=7:3)。沉積過程中直流偏壓電壓 - 50V。反應氣體壓力 1.3Pa。製程參數如表一所示。第二段之製程方法是採用鍍膜後空氣熱處理，處理方法分別為450℃、550℃各兩小時。使二氧化鈦薄膜結晶為銳鈦礦(Anatase)相。後續之薄膜結構特性以X-Ray繞射光譜儀(XRD:MODEL PAN analyticalX’ PRD (MRD)分析，使用CuK α X-Ray光源。薄膜表面形貌與膜厚則使用熱場式掃描電子顯微鏡(SEM:JOEL JSM-7000)觀察。紫外光-可見光光譜儀(UV-VIS)量測薄膜透光性，波長範圍為300 nm~1000 nm，並計算其能階。利用半導體之臨界波長公式 $\lambda = 1240/E_{bg}$ 求得能帶間隙。

表1、陰極電弧沉積二氧化鈦薄膜之製程參數

基材	SS304、Silicon wafer、載玻片
試片編號	S1:TiO ₂ S2:Cu/Zn-TiO ₂
氧氣分壓(Pa)	1.3
基材偏壓(-V)	50
靶材/輸入電流(A)	鈦(99.9%)/60 黃銅(70:30)/60
沉積時間(min)	3
鍍膜溫度(℃)	<100

水接觸角則是控制水滴量為0.005ml，並將二氧化鈦薄膜不銹鋼試片進行熱處理，在可見光照射5分鐘後量測其親疏水性。光觸媒特性分析則比較亞甲基藍溶液之降解率，使用初始吸收係數設定為OD=0.1，並利用紫外光燈箱控制其光照量，隨照光時間測量降解率。

參、結果與討論

一、鍍膜後熱處理對TiO₂薄膜之影響

二氧化鈦主要以銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)及板鈦礦(Brookite)三種結晶相存在，結晶構造隨溫度變化而產生改變，當溫度約達500～600℃時，會由銳鈦礦晶型轉成金紅石晶型，前者較具有光觸媒特性。圖1為二氧化鈦薄膜經鍍膜後熱處理之X-ray繞射圖譜。由圖1知，經陰極電弧沉積系統得到之二氧化鈦薄膜為非晶質相，當二氧化鈦薄膜在450℃溫度下加熱二小時，二氧化鈦有銳鈦礦的產生，在溫度增至550℃，幾乎以金紅石相為主。

二、加入Cu、Zn金屬元素對薄膜特性的影響

圖2為摻雜銅、鋅元素(比例=7:3)之二氧化鈦薄膜經鍍膜後熱處理之X-ray繞射圖譜。由圖2顯示摻雜銅、鋅元素之二氧化鈦薄膜之繞射圖譜不顯示特性峰，表示其晶體結構仍為非晶質相。在450℃溫度下加熱二小時，二氧化鈦還是維持非晶質相狀態。在溫度增至550℃，加熱

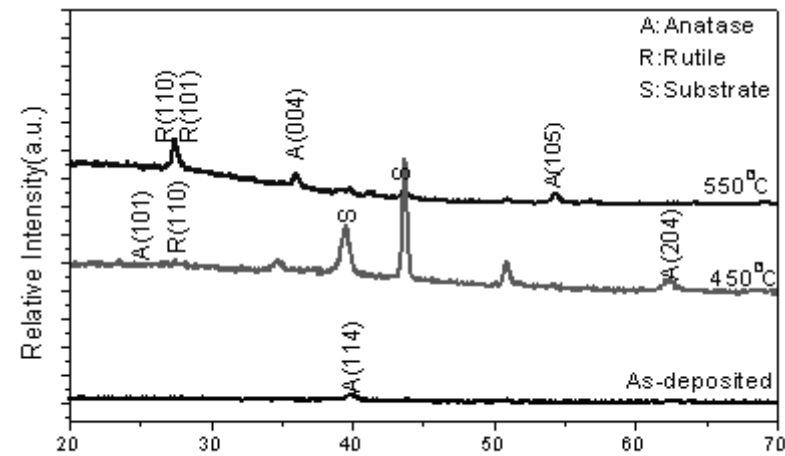


圖1、二氧化鈦薄膜在450°C、550°C熱處理二小時後之XRD圖。

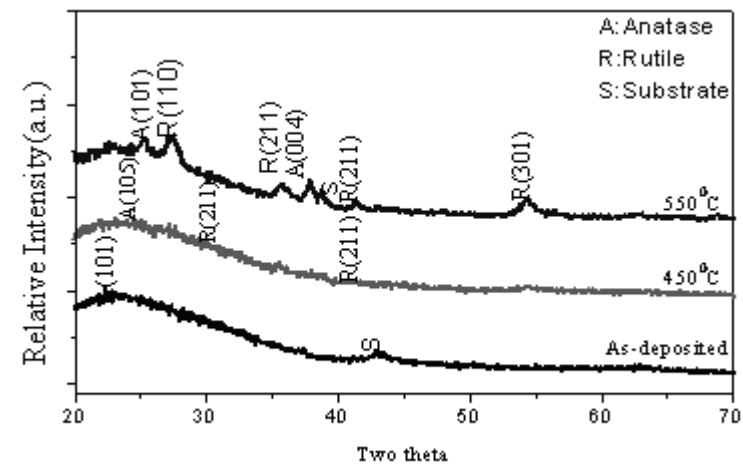


圖2、添加銅、鋅元素之二氧化鈦薄膜在不同溫度熱處理二小時後之XRD圖。

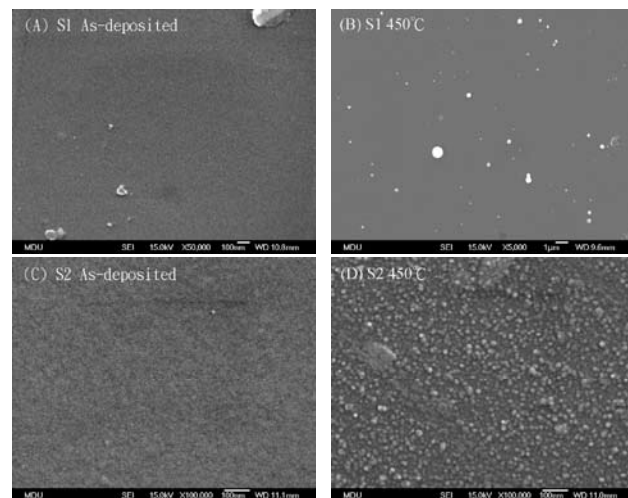


圖3、添加銅、鋅元素之二氧化鈦薄膜在熱處理前後之薄膜表面形貌。(A:S1試片鍍膜後未經熱處理, B:S1試片鍍膜後熱處理450°C, C: S2試片鍍膜後未經熱處理, D:S2試片鍍膜後熱處理450°C、基材:Si wafer)

二小時後，薄膜結構則同時有銳鈦礦及金紅石礦兩種混合相生成。由圖3之SEM表面形貌觀察，二氧化鈦薄膜經摻雜銅鋅元素表面粗糙度增加。由於薄膜之表面粗糙度增加表示表面積增加，預期此時對二氧化鈦光觸媒之特性具有加強之效果。

三、加入Cu、Zn金屬元素對薄膜能階之影響

圖4為以UV-visible光譜儀量測在添加銅、鋅金屬元素前後之二氧化鈦薄膜吸收圖譜。二氧化鈦之臨界波長由UV-visible光譜的吸收峰起始波長與底部延長交界點來決定。並利用半導體之臨界波長公式 $\lambda = 1240/E_{bg}$ 求得能帶間隙。由結果發現經摻雜銅、鋅金屬元素之二氧化鈦薄膜相對於未摻雜之二氧化鈦薄膜可以降低其能隙，雖然幅度不大，從3.3 eV降至3.0 eV。在450°C溫度下加熱二小時熱處理後，S2試片則回覆與S1相同之圖譜。由於S2在可見光範圍有吸收之現

象，預期可見光對摻雜銅、鋅金屬元素之二氧化鈦薄膜產生光觸媒效應。

四、加入Cu、Zn金屬元素對二氧化鈦薄膜光觸媒特性之影響

圖5為水接觸角之實驗數據，由結果發現所有之鍍膜試片所測得之水接觸角均隨熱處理溫度之增加而降低水接觸角，顯示薄膜表面因熱處理使得表面能增加，但是摻雜銅、鋅金屬元素之二氧化鈦薄膜之水接觸角相對較高，其原因是由於摻雜銅、鋅金屬元素所造成二氧化鈦薄膜表面粗化之故。

圖6為二氧化鈦薄膜在紫外光下降解亞甲基藍溶液之比較。由圖6，發現鍍膜後熱處理使二氧化鈦薄膜之光觸媒特性不明顯，對亞甲基藍溶液之降解不會明顯作用。然而，未經過鍍膜後熱處理之二氧化鈦薄膜則有明顯之降解作用。摻雜銅、鋅金屬元素之二氧化鈦薄膜在紫外光照射1小時後，比未經摻雜銅、鋅金屬元素之二氧化鈦薄膜有明顯之作用。

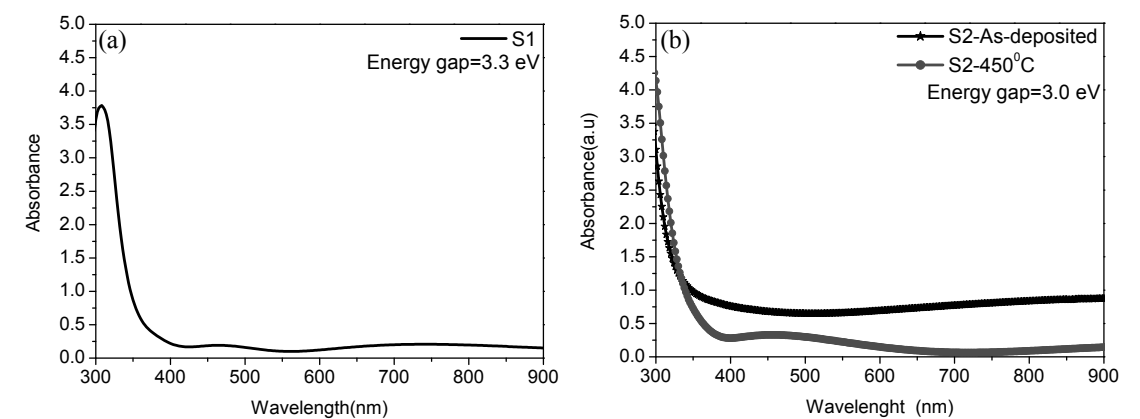


圖4、二氧化鈦薄膜有無摻雜銅鋅經添加熱處理前後之吸收波長圖譜。(a:S1試片其能隙3.3eV及, b:S2試片熱處理前後之吸收波長, 其能隙為3.0eV)。

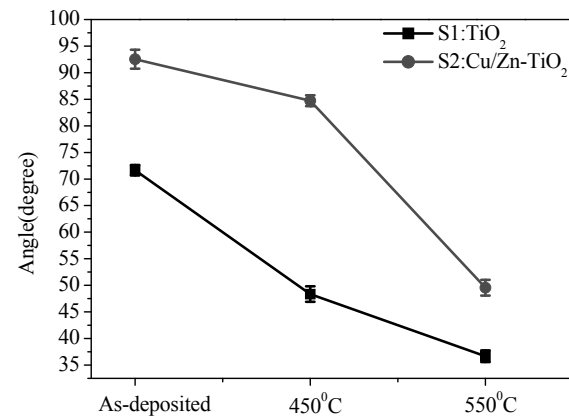


圖5、在不同溫度下熱處理薄膜之水接觸角實驗。

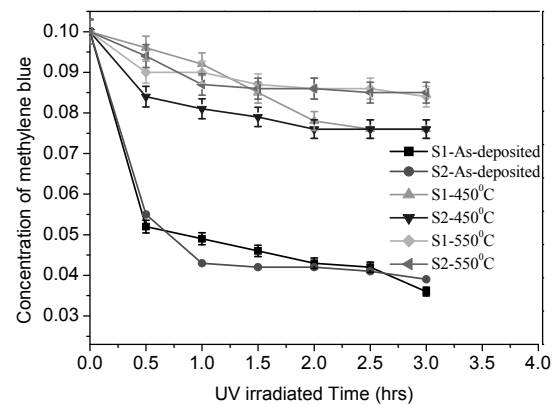


圖6、二氧化鈦薄膜在紫外光下降解亞甲基藍溶液之比較(初使濃度OD=0.1)。

由於兩者經X光繞射分析發現其晶體結構均呈非晶質相，薄膜內可能有金紅石及銳鈦礦兩相，但是表面粗糙度可能具有較明顯之影響，致使表面較粗糙之摻雜銅、鋅金屬元素之二氧化鈦薄膜其光觸媒活性較佳。

肆、結論

本研究藉由陰極電弧沉積技術製備摻雜銅、鋅元素之二氧化鈦薄膜，由X光繞射分析薄膜均呈非晶質相。SEM發現摻雜銅、鋅元素使二氧化鈦薄膜表面較粗糙。UV-VIS圖譜證實摻雜銅、鋅元素使二氧化鈦薄膜之寬能帶降低，銅、鋅元素的導電性有助於能隙的降低，使二氧化鈦薄膜由原先的 3.3 eV下降至 3.0 eV。紫外光照射薄膜對降解亞甲基藍溶液之分析發現摻雜銅、鋅元素增加二氧化鈦薄膜之光觸媒特性。鍍膜後熱處理則會減低薄膜之光觸媒特性。

五、參考文獻

1. Bendavid A., Martin P.J., Takikawa H. (2000), Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition, Thin Solid Films, 360, 241-250.
2. Chwei-Huann Chiou (2008), Preparation of Undoped and Metal-Doped Titanium Dioxide Catalysts for Photodegradation of Phenols in Aqueous Suspension, Yuan-Ze University. department of Chemical Engineering and Materials Science, doctor's degree.
3. Chia-Hung Chen(2009), Investigation of characteristics of TiO₂ doped with Zn²⁺、Cr³⁺ and Cu²⁺, Yuan-Ze University. department of Chemical Engineering and Materials Science, Master's degree.
4. Dvoranová D., V Brezová., Mazúr M., Malati M. A., Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 37 (2002) 91-105.
5. Aiguo Feng, Benjamin J. McCoy, Zuhair A. Munir, Domenick Cagliostro, Wettability of transition metal oxide surfaces, Materials Science and Engineering A, 242 (1998) 50-56.
6. Mardare Diana, Rusu G.I., Iacomi Felicia, Girtan Mihaela, Vida-Simiti Ioan, Chromium-doped titanium oxide thin

films, Materials Science and Engineering B, 118 (2005) 187-191.

7. Sanders David M., Anders Andre'e, Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium, Surface and Coatings Technology, 133/134 (2000) 78-90.
8. Szymanowski H., Sobczyk A., Gazicki-Lipman M., Jakubowski W., Klimek L., Plasma enhanced CVD deposition of titanium oxide for biomedical applications, Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 1036-1040.

Characteristic Studies of Functional Titanium Dioxide Films Doped with Copper and Zinc Elements by Cathodic Arc Deposition

Yu-Ping Lee ^{*}, Wei-Yu Ho ^{**}

^{*} Under-graduate student, Departemnt of Materials Science and Engineering, ChangHua, Taiwan

^{**} Associate Professor, Departemnt of Materials Science and Engineering, ChangHua, Taiwan

Abstract

Due to the special properties such as non-toxic, stable and low cost, titanium dioxide (TiO₂) film is a promising photocatalytic material that can decompose and remove the pollutants from the environment. TiO₂ is a material with wide bandgap, which has an excellent chemical stability that makes it suitable as electrode for photoelectrochemical conversion of solar energy. But in order to use TiO₂ film as photocatalysts, it is necessary to improve its photochemical properties

in the visible range, since TiO₂ has a photocatalytic activity only under the ultraviolet light, which represents the total amount of about 3% in solar radiation. This improvement can be accomplished by doping with metallic atoms.

The aim of this paper is to investigate the properties of Cu/Zn-doped TiO₂ films in order to extend the photocatalytic activity of this oxidic material to the visible part of the absorption spectrum. The studied materials are obtained by using cathodic arc deposition process co-deposited with Cu/Zn and TiO₂ films on stainless steel substrates. The properties of the thin films were explored by XRD, SEM and UV-visible spectrum. The photocatalytic activity of the films was conducted by measuring absorption peak changes of methylene blue.

Keywords : Functional films, Cathodic arc deposition, Titanium dioxide