

工業技術研究院分包學界研究計畫期末報告

電漿法光觸媒薄膜成長技術 與反應效能分析研究

執行期間：自民國 95 年 3 月 1 日起

至民國 95 年 11 月 30 日止

計畫主持人：黃昭銘 助理教授

協同主持人：楊重光 教授

執行機構：崑山科技大學環境工程系

中華民國 95 年 11 月 24 日

中文摘要

本研究在氬氣與反應性氣體硫化氫的氣氛下，於 DC 端放置鋅靶，在 RF 端放置鈦靶及銀線，製備 DC/RF 共濺鍍沈積 Ag-In-Zn-S 光觸媒薄膜。濺鍍過程中固定 RF 功率(50W)及基板溫度(300°C)，改變 DC 功率及 H₂S/Ar 流量比，利用 PL-光譜儀、XRD 及電性量測儀對薄膜進行光穿透率、表面結構及光電流分析，探討濺鍍參數對薄膜性質之影響。由光穿透率結果薄膜能隙值在 2.28 ~ 2.39 eV；XRD 之結果可以發現，隨著 DC 功率的提高，AgInZn₇S₉ 的 peak 並沒有太大的改變，當功率在 60W 時，ZnS (2,2,0)有明顯產生，Zn 所濺射出的量有過多的趨勢。在 DC 功率為 50W 時，H₂S/Ar 氣體流量比為 0.4 所製備之光電極，以 300W 鹵素燈(光強度：100 mW /cm²)為光源，於室溫下 Na₂S(0.35M) + K₂SO₃(0.25M)水溶液中進行光電流量測，可以得到最大光電流(12.96 mA / cm²)，該薄膜於波長 420 nm 時可以得到光量子效率約為 3.7%。以上結果顯示本計畫所運用之反應性共濺鍍法可以製備出高品質、均勻性佳的可見光光觸媒薄膜。

ABSTRACT

Ag and In-doped ZnS thin films were prepared by direct current and radio frequency reactive co-sputtering of a zinc target and an indium target covered by Ag wires in gas mixtures of argon and hydrogen sulfide. The influences of the various deposition parameters on the structural, optical and electrical performances of thin films as visible-light-active photoelectrodes have been investigated. The X-ray diffraction data revealed that the polycrystalline (Ag, In, Zn)S thin films contain mixed structures of AgIn_5S_8 and ZnS. The film deposited in the optimal deposition parameters, DC and RF powers at 50 W using a hydrogen sulfide ratio of 0.40 with a substrate temperature of 300°C , exhibits the smallest refractive index, highest donor density, and the highest photocurrent density under illumination with a solar simulator (AM 1.5) at +1.00 V vs. Ag/AgCl. The band-gap energies of as-prepared films are found to be in the range of 2.28 to 2.39 eV and flat-band potentials determined by application of the Mott-Schottky equation vary from -0.55 to -0.68 V versus normal hydrogen electrode.

1. 計畫緣由與目的

1. 計畫緣由

光電化學反應技術為極具發展潛力之再生能源技術，用太陽能進行光分解水製氫、二氧化碳還原產甲醇，使得太陽能之能量得以化學能的形式儲存，是一項有效太陽能的新應用技術。自從2004年5月後石油價格不斷上漲，再生能源之開發又重新受到重視[1]，美國能源部(DOE)之技術藍圖預計自2005年起發展光催化分解水反應器，預計於2030年前使氫能源之研究發展到達商業化之程度，擁有替代性能源相關技術之國家將為未來之經濟強國。台灣地區由於能源、資源有限，如何提供符合環保與經濟需求之新能源已成為迫切的問題，因此開發具備能分解水產氫之新型可見光光觸媒是一很值得投入之新領域。若將此太陽能應用擴展為發展高效率太陽能反應技術，應用於水分解製氫，或二氧化碳反應產甲醇，並與燃料電池或引擎相結合，則可同時改善能源短缺及石化燃料所帶來的環境問題，將是永續能源之最佳典範。

太陽光之所以可將水分解產生氫氣，主要是藉由半導體材料在吸收太陽光後，材料內部產生電子電洞，利用電洞的氧化力及電子的還原力，將水分解成氧氣和氫氣。由於半導體能間隙的大小會影響到光源的選擇，如要達到美國DOE運用可見光分解水產氫，使其光電轉化率達10~15%，則半導體能間隙需在1.8~2.3 eV左右，因此半導體材料之選擇

便非常重要。此外，半導體材料之表面積、能階之設計亦是關鍵之處，使半導體光觸媒在可見光照射下電子與電洞予以有效分離、移動且避免電子與電洞之再結合，提昇光轉化效率及反應活性是開發光觸媒成為功能性材料之基本要求。

在可見光光觸媒於光分解水產氫方面，Akihiko Kudo 在 2004 年提出的 $\text{AgInZn}_7\text{S}_9$ [2-5]，使用 solid state reaction (固態反應法)將 AgNO_3 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 等溶液及 H_2S 氣體等依比例混合後攪拌，於石英管中再經 1123 K 燒結 5 小時，合成出 wurtzite-type 晶型之可見光光觸媒，在 300 W Xe lamp 搭配濾鏡(L42)於 $\lambda > 420 \text{ nm}$ 照射下，產氫速率可達 $944 \mu\text{mol/h}$ 。在 2005 年提出的 $\text{ZnS-CuInS}_2\text{-AgInS}_2$ [9]，使用 solid state reaction (固態反應法)將 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 溶液及 H_2S 氣體等依比例混合後攪拌，於石英管中再經 873 K 燒結 2 小時， $\text{ZnS-CuInS}_2\text{-AgInS}_2$ 之產氫速率可達 $2300 \mu\text{mol/h}$ ，是目前已知可見光下光反應產氫能力最好的一種，Kudo 於可見光光觸媒水分解產氫方面之研究如表一所示。綜合 Akihiko Kudo 於可見光光觸媒水分解產氫方面之研究，可發現以 ZnS 為主體，摻雜過渡金屬改變 band gap 之結構，使能間隙(band gap)在 2.3~2.5 eV 之間，於可見光下可得到很高之產氫量 [6-10]。固態反應法合成之過程複雜且難度很高，雖然可得到高效率之光觸媒粉末，但在應用上有回收之問題急需克服。如何將光觸媒材料均勻且牢固地分散在不同種類的基材上，如塑膠、玻璃及金屬網(板)等，是目前許多應用產品的關鍵技術，這也是開發高效率光催化反應器需要解決的問題。

表 1 含光觸媒之犧牲試劑於 $\lambda > 420 \text{ nm}$ 照射下產氫、產氧之產率

Photocatalyst	Band gap (eV)	Reactant	Activity($\mu\text{mol/h}$)	
			H_2	O_2

Pt/CdS	2.4	K ₂ SO ₃ aq.	850	—
WO ₃	2.8	AgNO ₃ aq.	—	65
BiVO ₄	2.4	AgNO ₃ aq.	—	421
AgNbO ₃	2.86	AgNO ₃ aq.	—	37
Bi ₂ MoO ₆	2.7	AgNO ₃ aq.	—	55
Bi ₂ WO ₆	2.8	AgNO ₃ aq.	—	3
Ag ₃ VO ₄	2.0	AgNO ₃ aq.	—	17
TiO ₂ : Cr,Sb	2.5	AgNO ₃ aq.	—	42
In ₂ O ₃ (ZnO) ₃	2.6	AgNO ₃ aq.	—	1.3
Pt/In ₂ O ₃ (ZnO) ₃	2.6	CH ₃ OH _{aq.}	1.1	—
Pt/SrTiO ₃ :Cr,Sb	2.4	CH ₃ OH _{aq.}	78	—
Pt/SrTiO ₃ :Cr,Ta	2.3	CH ₃ OH _{aq.}	70	—
Pt/NaInS ₂	2.3	K ₂ SO ₃ aq.	470	—
Pt/AgInZn ₇ S ₉	2.4	K ₂ SO ₃ +NaS _{aq.}	940	—
Cu-ZnS	2.5	K ₂ SO ₃ aq.	450	—
Ni-ZnS	2.3	K ₂ SO ₃ +NaS _{aq.}	280	—
Ru/ZnS-CuInS ₂	2.4	K ₂ SO ₃ +Na ₂ S _{aq.}	940	—
Ru/ZnS-AgInS ₂	2.4	K ₂ SO ₃ +Na ₂ S _{aq.}	1160	—
Ru/ZnS-CuInS ₂ -AgInS ₂	2.1	K ₂ SO ₃ +Na ₂ S _{aq.}	2300	—

註：1.0 gram光觸媒粉末、300~370 ml溶液、300 W Xe 燈搭配L42濾鏡

1.2 研究目的

為了解決光觸媒粉末在使用上的問題，本研究使用磁控共濺鍍法將半導體光觸媒沈積於各種基材之表面，開發能間隙在2.5~2.8 eV之間，具可見光作用之光觸媒薄膜運用於光生電流上，並探討各實驗條件對於反應效能之影響，找出製備光觸媒薄膜之最佳操作條件。

2. 研究方法及步驟

2.1 研究方法

本研究採用磁控共濺鍍系統，以純度各為 99.9%之鈮靶、銀線(RF

端)及鋅靶(DC 端)，於玻璃基板製備(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ 薄膜。在製備光觸媒薄膜前，將基板(ITO)分別以丙酮、乙醇和去離子水，在超音波震盪下各清洗 30 min。反應氣體為 H₂S (99.99%) 與 Ar (99.995%) 之混合氣體。濺鍍系統經由機械幫浦與渦輪幫浦，將系統抽至 5×10⁻⁶torr 之基礎壓力後，即可通入反應氣體進行鍍膜。為了有效控制薄膜組成成份，和結構特性與鍍膜參數之間的關係，固定濺鍍壓力 5×10⁻³torr、熱退火溫度 500 及鍍膜時間為 30 min。改變直流濺鍍功率及反應性氣體流量比 (H₂S/Ar)，探討在不同的濺鍍條件下對光觸媒薄膜物性之影響。

2.2 薄膜性質結構分析

濺鍍後的薄膜分別利用 XRD、PL 螢光光譜儀、恆電性量測儀等分析儀器進行薄膜的微結構及光電性質量測。實驗流程圖如圖一所示。

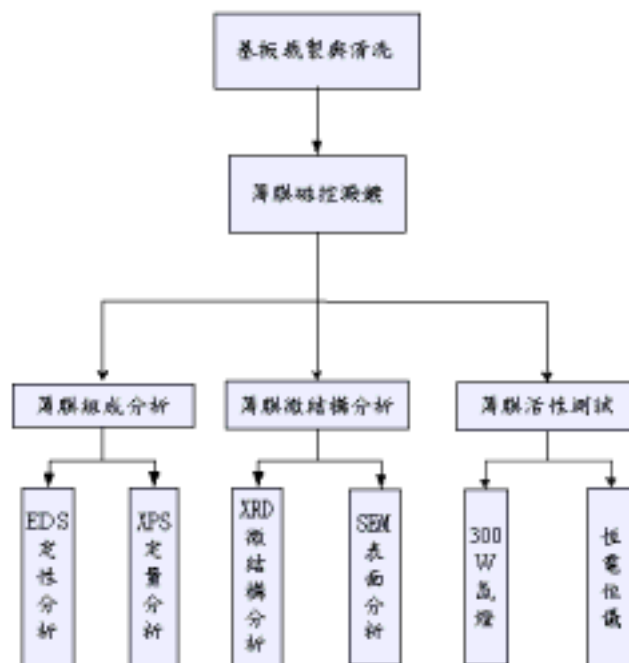


圖1 實驗流程

3. 結果與討論

本計畫執行至今已完成以下工作項目與成果:

3.1. 實驗設備

已完成共濺鍍機台的規劃與建立如下圖，可分為四大部分，分述如下



圖 2 共濺鍍機台總成

3.1.1. 真空系統與濺鍍系統：

A. 真空系統：

真空系統由機械幫浦與 Turbo Pump 將濺鍍腔內的真空抽至 2×10^{-5} Torr 以下，真空計為電容式 (MKS Baraton gauge) 配合離子真空計 (Ion gauge) 而成。

B. 濺鍍系統：

主要由濺鍍腔體及濺鍍槍 (sputtering gun) 組成，本設備之濺鍍系統由國內津弘公司製作，電漿產生、濺射及薄膜沉積皆於其內進行，濺鍍槍尺寸為 2 吋，靶材直接固定在濺鍍槍之磁控盤上，盤內加裝永久磁鐵，操作時需導入冷卻水，以避免過熱對靶材對磁鐵造成消磁不利的影響。濺鍍腔體內部結構如圖 3 所示，左邊 Gun 為 DC(或 RF)，右邊為 RF 濺鍍槍。

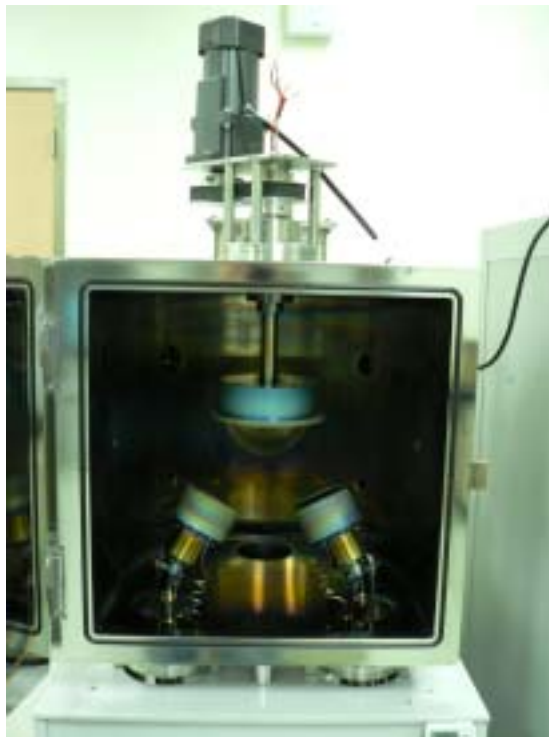


圖 3 濺鍍腔體與濺鍍槍

3.1.2 電漿產生系統：

本實驗採用 Huttinger (PFG-300RF) 射頻電源供應器，最大輸出功率為 300 瓦，利用匹配網路 (matching network) 可自動調整阻抗，輸出

則以同軸電纜線傳入真空室。另外，直流電源供應器的部份，採用 Advanced Energy(MDX-500)，最大輸出功率為 500 瓦，同樣以同軸電纜輸入真空室(圖 4)。



圖 4 Power Supply (上：DC，下：RF)

3.1.3 氣體輸送系統：

氣體以質量流量計 (mass flow controller) 計量，控制 Ar 與 H₂S 的流量比例，混合後通入真空室。

3.1.4 冷卻系統：

循環水經過冷凍機降溫至 25℃，由水幫浦加壓循環，主要目的為冷卻靶材與真空腔體，防止因過熱損害濺鍍槍及靶材熔化。

3.2. 實驗結果

本研究將針對DC靶材功率與H₂S/Ar之氣體流量比，對於薄膜結構與光電性質之影響進行探討。表1為實驗進行之參數表，H₂S/Ar之氣體流量比以Φ表示之($\Phi = f_{H_2S}/(f_{H_2S} + f_{Ar})$)。

表 1 AgInS-ZnS 薄膜製備參數

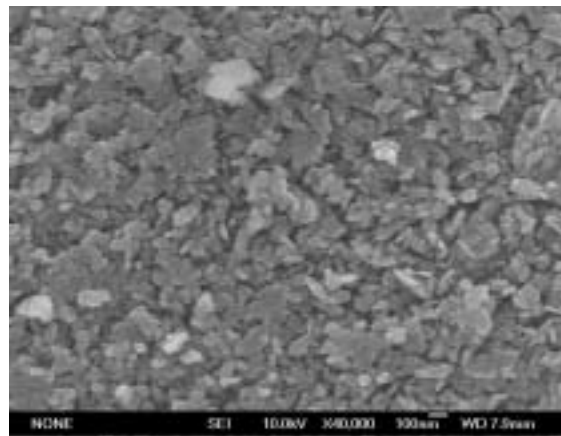
製程參數					
DC Power (W)	Φ	RF Power (W)	基板溫度 ()	鍍膜壓力 (mtorr)	鍍膜時間 (min)
40	0.33	50	300	6	30
50	0.33				
60	0.33				
40	0.4				
50	0.4				
60	0.4				
40	0.5				
50	0.5				
60	0.5				

3.2.1 濺鍍功率對薄膜物性之影響

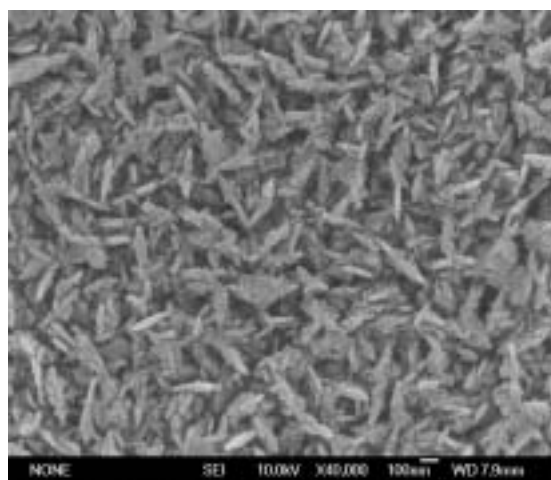
首先固定濺鍍壓力為 6 mtorr、基板溫度 300 與 RF Power 50W，探討 DC(放置鋅靶)功率及不同的氣體流量比 Φ 下對薄膜結構之作用。

圖 5~7 為在不同 DC 功率下，所拍得之薄膜表面結構圖。可看出九組參數所得到薄膜之組成結構，是以顆粒狀與長針型片狀之結晶為主，

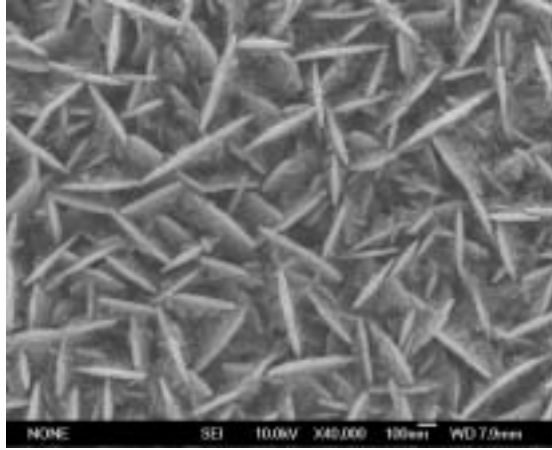
並且隨著 DC 功率之增加，結晶粒子由團聚之顆粒狀逐漸變為長針型片狀之結構，在改變固定之氣體流量比的情況下，也會有相同的趨勢出現。這兩種不同形狀之結晶，除了在外觀上的差別，另外藉由 EDS 針對兩者組成成分進行分析，表 2 為分析之結果。由結果可以發現，在顆粒結晶中，銀原子所含的比例較高於長針型片狀結晶，而在長針型片狀結晶中，鋅原子所含的比例較高於顆粒狀結晶。這樣的結果也說明了濺鍍功率與濺鍍率是成正比之關係。



(a)

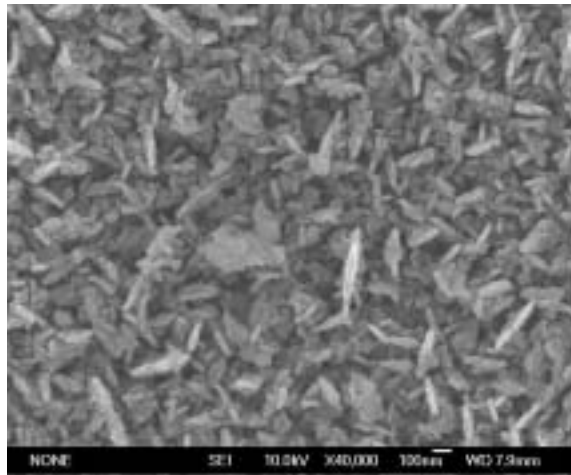


(b)

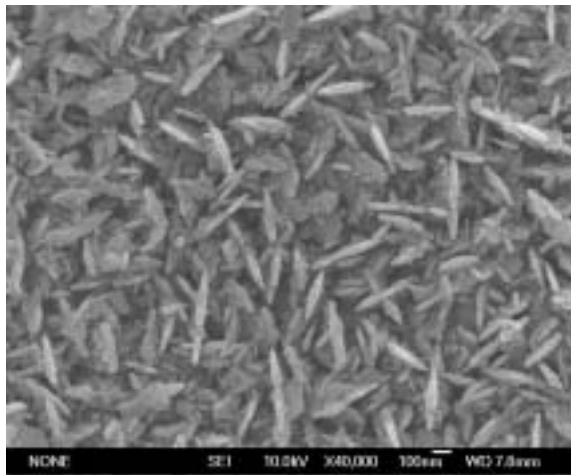


(c)

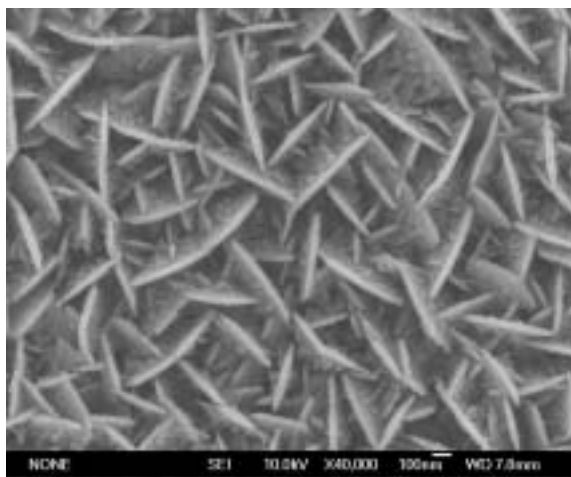
圖 5、在固定氣體比 $\Phi = 0.33$ ，改變 DC 功率所得到之結果，其中 (a) DC = 40W
(b) DC = 50W (c) DC = 60W.



(a)

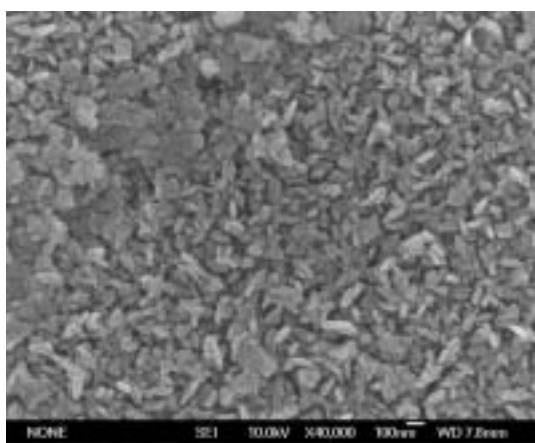


(b)

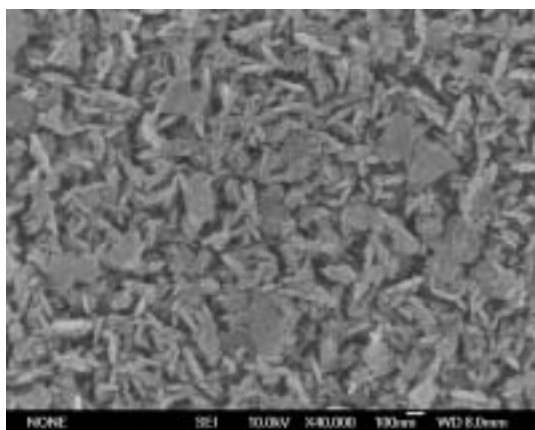


(c)

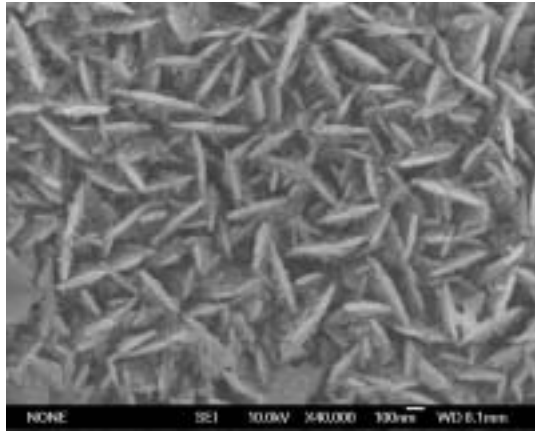
圖 6、在固定氣體比 $\Phi = 0.4$ ，改變 DC 功率所得到之結果，其中 (a) DC = 40W
(b) DC = 50W (c) DC = 60W.



(a)



(b)



(c)

圖 7、在固定氣體比 $\Phi = 0.5$ ，改變 DC 功率所得到之結果，其中 (a) DC = 40W (b) DC = 50W (c) DC = 60W.

表 2. 顆粒狀與長針型片狀顆粒之成分分析

組成成分 (%)	粒子形狀	
	顆粒狀	長針型片狀
S	40.24	43.88
Zn	18.74	20.11
Ag	5.28	1.07
In	35.74	34.94

圖 8 ~ 10 為固定氣體比，改變 DC 功率所得到之 XRD 圖，可發現薄膜之結構，除了 ITO 玻璃基板本身之 peak，另外是以 AgIn_5S_8 (cubic) 與 ZnS (wurtzite) 為主之結晶相，由於 AgIn_5S_8 與 ZnS (wurtzite) 之繞射波峰會有出現的位置相同之情況，因此在某些位置之 peak 會有兩種成分表示。由此可知薄膜之結構是以 AgIn_5S_8 - ZnS 之固態混和物存在。

而在改變 DC 功率之後，發現薄膜之結晶相並沒有明顯的改變，不

過在 ITO 之 peak 部分可以發現隨著 DC 功率升高，peak 之強度有減弱的現象，推測其原因是由於膜厚增加之關係，使得 ITO 之繞射波峰強度逐漸減弱。除此之外在 48 度角的位置，也可以看出原本在 DC = 40W 時，只有 AgIn_5S_8 之 peak 出現，而隨著功率上升 ZnS 之 peak 也逐漸形成，而變成一個混晶相。

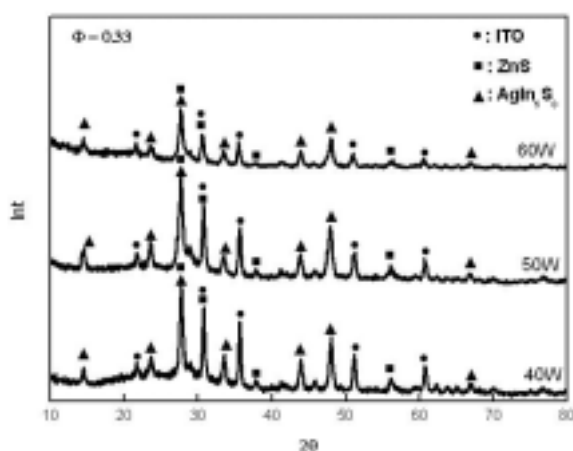


圖 8、在固定氣體比 $\Phi=0.33$ 之下，改變 DC Power 之 XRD 圖

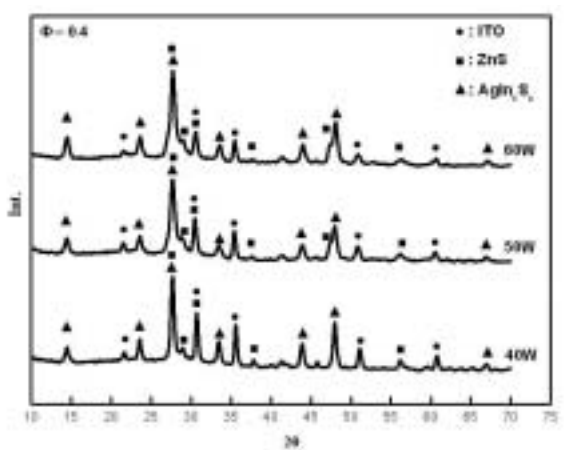


圖 9、在固定氣體比 $\Phi=0.4$ 之下，改變 DC Power 之 XRD 圖

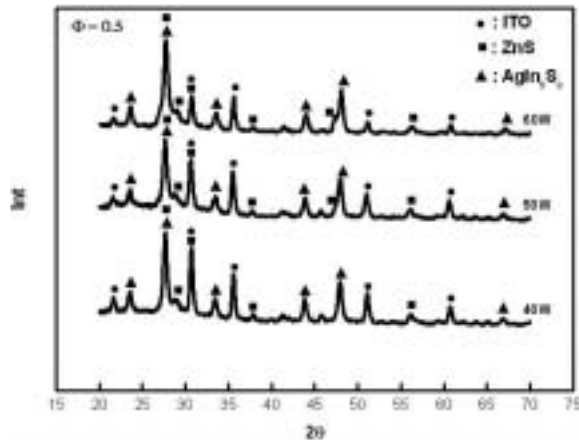
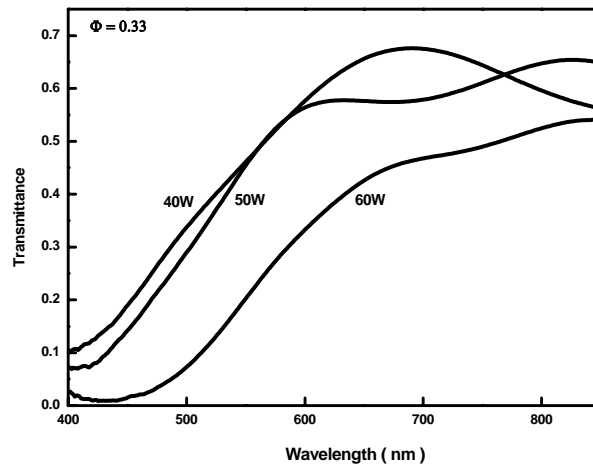
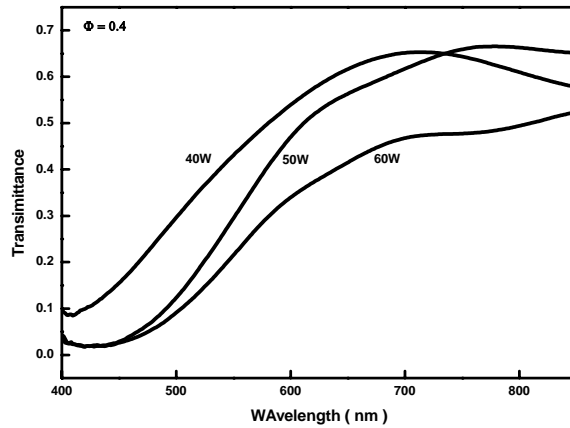


圖 10、在固定氣體比 $\Phi=0.5$ 之下，改變 DC Power 之 XRD 圖

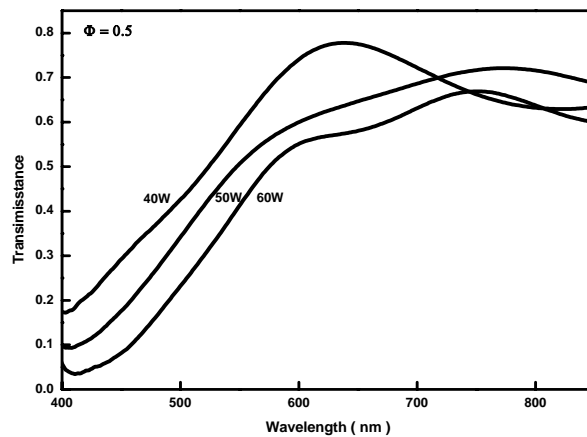
圖 11 為在固定氣體比改變 DC 功率下，薄膜之光穿透率，由結果可以發現隨著 DC 功率之增加，薄膜之吸收逐漸往紅外光區移動，這樣之現象與薄膜之厚度有關，由於 DC 功率之增加電漿濺鍍率提高，因此薄膜之厚度也相對增加使得薄膜之吸收往紅外光區位移。



(a) $\Phi = 0.33$



(b) $\Phi = 0.4$



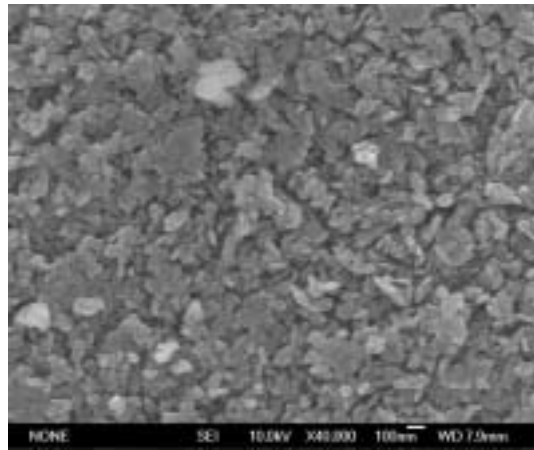
(c) $\Phi = 0.5$

圖 11 在固定氣體比(a) $\Phi = 0.33$ (b) $\Phi = 0.4$ (c) $\Phi = 0.5$ 之下, 改變各 DC 功率之光穿透率

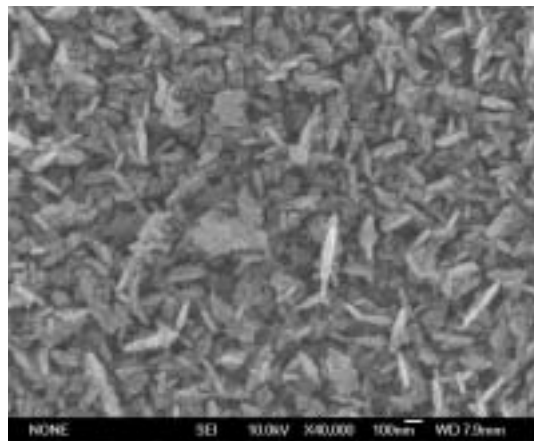
3.2.2 反應性氣體流量比對薄膜物性之影響

反應性氣體與工作氣體之間的比例，對於薄膜之組成成分有著很大的影響，因此藉由調整 H_2S 之氣體流量，進而得到薄膜組成之最佳結構與最適化參數。本實驗在固定之 Ar 氣體流量為 9 sccm 與 H_2S 氣體流量比分別為 4.5、6、9 sccm 並將濺鍍壓力固定於 6 mtorr，再分別探討固定 DC 功率之下，不同氣體流量比對於薄膜組成成分之影響。

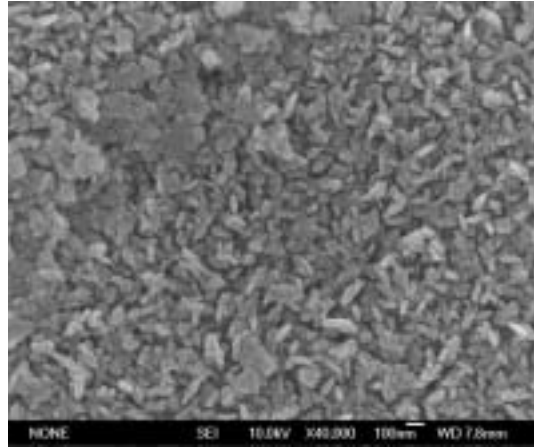
圖 12~14 為在固定 DC Power 之下改變 Φ 值所得到之結果，由這一系列之 SEM 圖可以發現，不管在任何 DC Power 之下，只要隨著氣體比 Φ 的增加，顆粒團聚的現象也有明顯的增加，這樣的結果可以歸因於，當反應性氣體 H_2S 之流量增加時，會使得薄膜在成長的過程中，由於反應速率太快的關係，造成薄膜在還未形成穩定的結構時，之後的原子又接著堆疊上去，使得團聚現象較為明顯。



(a)

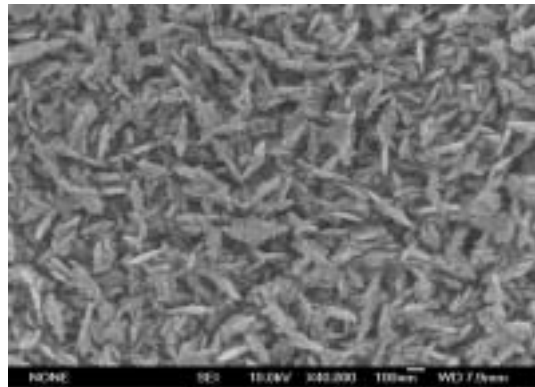


(b)

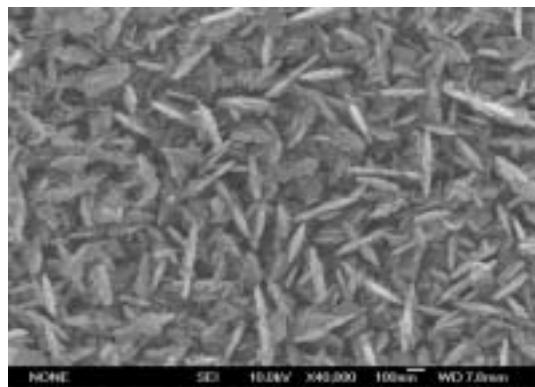


(c)

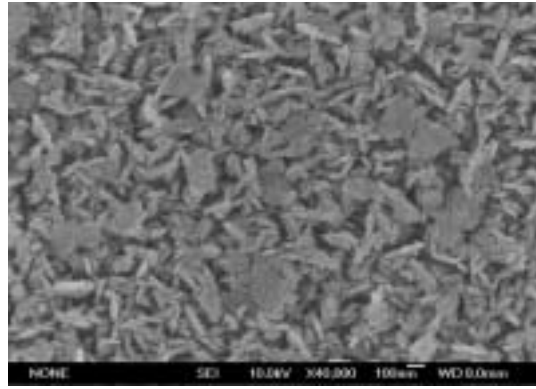
圖 12、在固定 DC Power = 40W 之下薄膜之表面結構其中(a) $\Phi=0.33$ (b) $\Phi=0.4$ (c) $\Phi=0.5$.



(a)

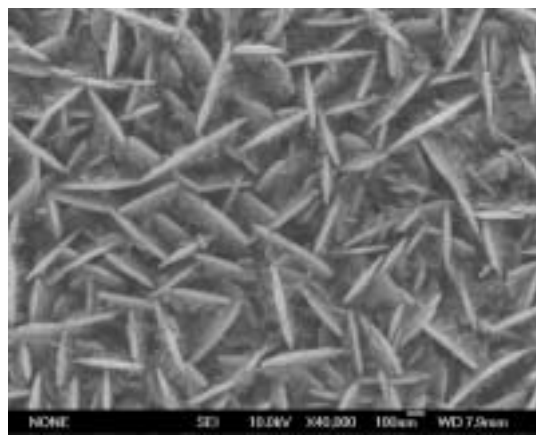


(b)

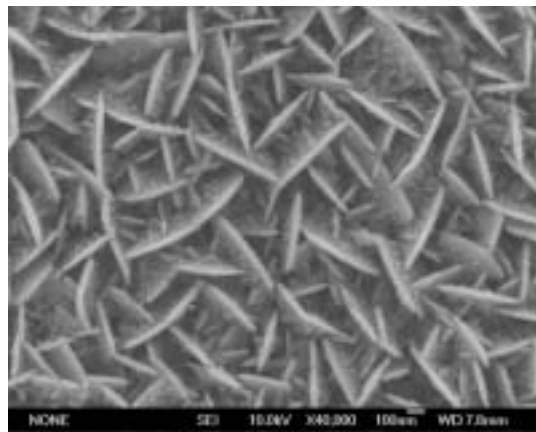


(c)

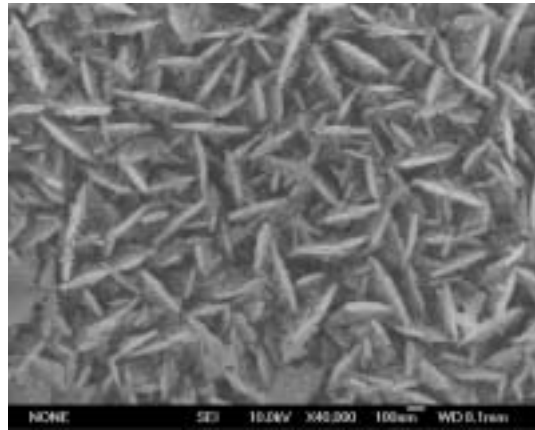
圖 13、在固定 DC Power = 50W 之下薄膜之表面結構其中(a) $\Phi=0.33$ (b) $\Phi=0.4$ (c) $\Phi=0.5$.



(a)



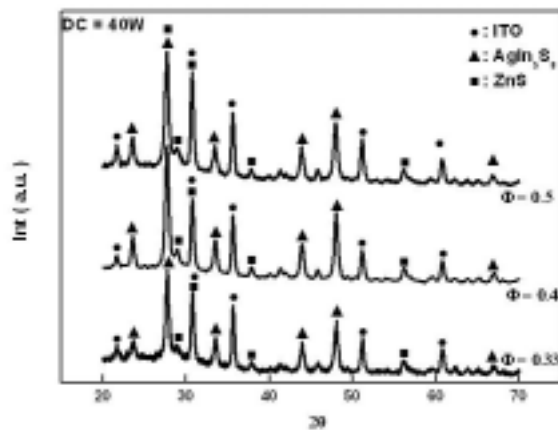
(b)



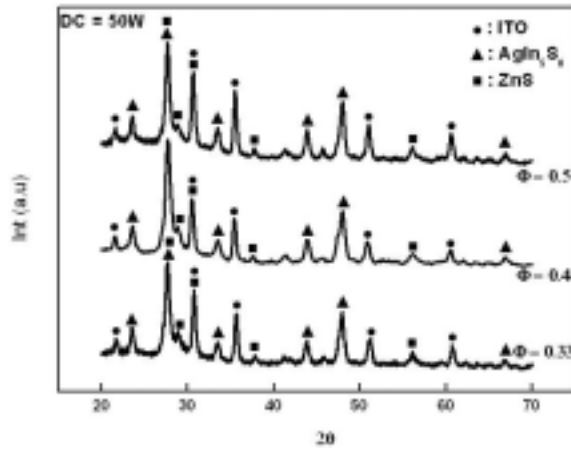
(c)

圖 14、在固定 DC Power = 60W 之下薄膜之表面結構其中(a) $\Phi=0.33$ (b) $\Phi=0.4$ (c) $\Phi=0.5$.

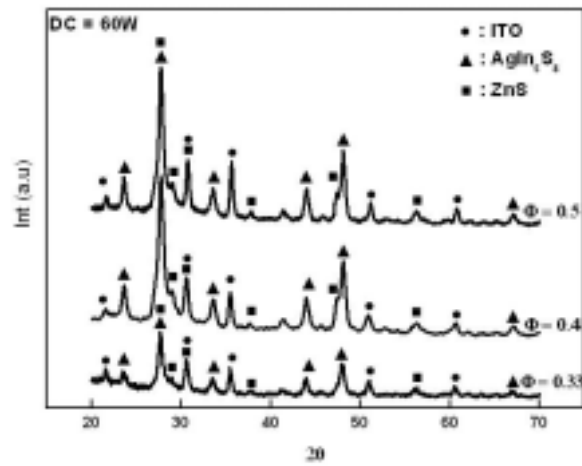
圖 15 為在固定 DC 功率下，探討不同氣體比對於薄膜結構之影響，由結果可以發現，薄膜結構除了 peak 之強度有些許差異之外，其餘在 peak 出現之位置則沒有太多的差異。因此可以知道當 H_2S 氣體比率到達一定值 0.33 之後，薄膜結構將不會因為氣體比率改變而改變。



(a)



(b)

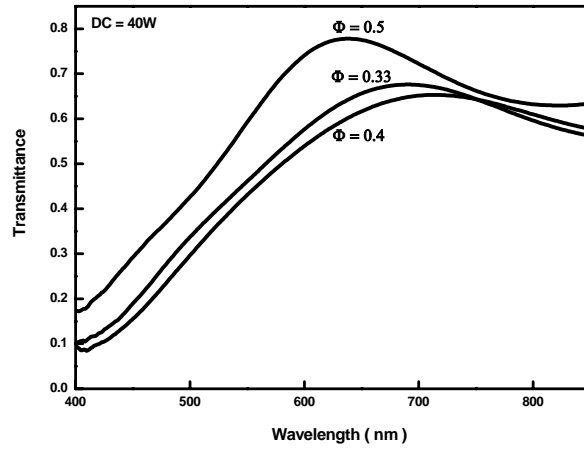


(c)

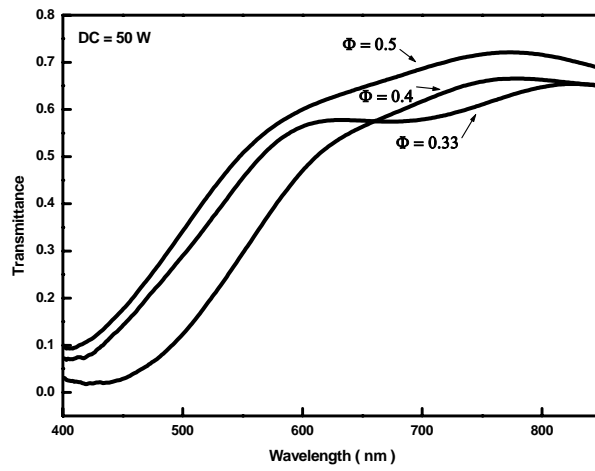
圖 15、固定 DC 功率，改變 H_2S 氣體分率之 XRD 圖，(a) DC = 40W

(b) DC = 50W (c) DC = 60W.

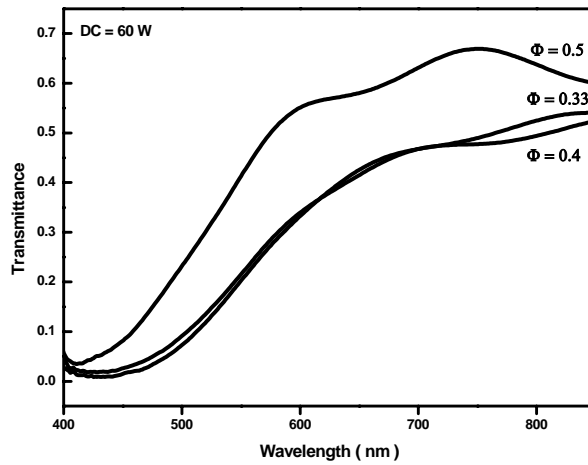
圖 16 為 H_2S 之氣體分率改變時，對於薄膜光穿透率之影響，由結果可以發現到在 H_2S 之氣體分率 $\Phi=0.5$ 時都有較高之光穿透率，而在 $\Phi=0.4$ 時之光透率都是較低的。



(a)



(b)



(c)

圖 16 在固定 DC 功率下(a) DC = 40W (b) DC = 50W (c) DC = 60W 之下, 改變 H₂S 氣體分率 Φ 之光穿透率。

3.2.3 AgIn₅S₈-ZnS 光觸媒薄膜之光電性質分析

光觸媒薄膜在製備完成後，最重要的性能在於薄膜照光後所能產生之活性大小，而光電流則是分析光觸媒薄膜活性大小之指標，當光電流越高，相當於光觸媒薄膜具有越高之活性，因此本章節將對於光電流大小，及影響光電流大小之原因進行探討。而在量測光電流之基本參數如下：

1. Na₂S(0.35M) + K₂SO₃(0.25M)水溶液
2. 三極式恆電位儀量測系統並施加 1V 之偏壓
3. 照光面積為單位平方公分光觸媒薄膜
4. 300W 氙燈搭配 AM=0 及 AM=1.5 之濾光鏡，模擬可見光。

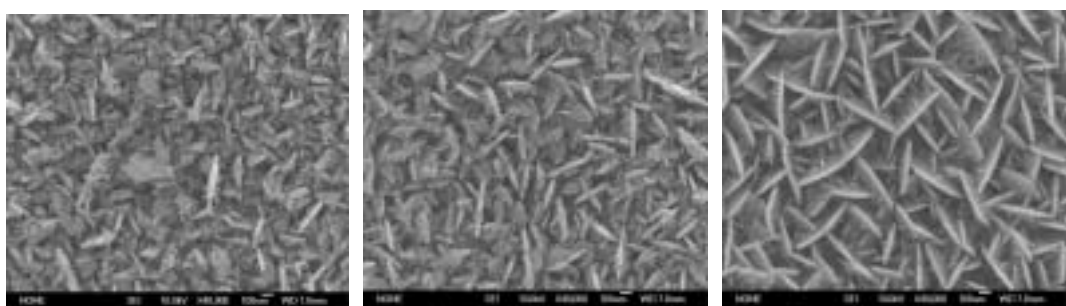
表 3 為九組參數所測得之光電流，可以發現到在 DC 功率 50W 與氣體流量比 Φ 為 0.4 時，可以得到最高之光電流為 $12.96 \left(\frac{mA}{cm^2} \right)$ 。整體而言，在 DC 功率 50W 時，薄膜都可以產生較高之光電流，因此分別針對 DC 功率 50W 及 H₂S 氣體流量比 $\Phi=0.4$ 時，作更進一步之探討，以了解 DC 功率與 H₂S 氣體流量比對於光電流大小之影響。表 3 所註明之參數 A~E，為將要進一步探討之參數。

表 3 各參數下光觸媒薄膜之光電流值

DC Power (W)	Photocurrent $\left(\frac{mA}{cm^2} \right)$
H ₂ S gas fraction (Φ)	

	40	50	60
0.33	4.94	(D) 7.9	3.87
0.4	(A) 5.9	(B) 12.96	(C) 4.8
0.5	5.35	(E) 9.31	4.04

由圖 17 可以看出，在 DC 功率 60W 時薄膜之粒子粒徑為最大，當粒子粒徑越大時，將使得薄膜之片電阻越大，因此在 D、B、E 三組參數中，光電流大小依序為 $A > B > C$ ，粒徑的大小依序 $C > B \approx A$ ，這樣的結果除了粒徑大小所造成外，另外與薄之光學性質與薄膜之載子濃度有相當大的關係。



(D)

(B)

(E)

圖 17 固定 H_2S 氣體氣體流量比 $\Phi=0.4$ ，不同 DC 功率下之粒徑表示圖其中參數 D、B、E 依序為 DC = 40、50、60W。

表 4 所列為參數 A~E 之折射率(n)與其相對應之光電流值，由結果可以發現，當薄膜之折射率越大，薄膜之光電流越小，因此可以得知折射率對於薄膜之光電流影響相當大。而本實驗中之 n、k 值是藉由 fitting 之

方式所獲得，在量測出薄膜之穿透率後，再將光穿透率之值帶入以下公式，經過電腦之迴歸與重複計算後而得到之一合理值。計算公式如下：

$$T = \frac{64n_0^2 n_s^2 (n^2 + k^2)}{g_1 \exp(h) + g_2 \exp(-h)}$$

$$g_1 = 2\left\{(n_0 + n)^2 + k^2\right\}\left\{(n_s^2 + n_0^2)(n_s^2 + n^2 + k^2) + (4nn_0n_s^2)\right\}, \quad (1)$$

$$g_2 = 2\left\{(n_0 - n)^2 + k^2\right\}\left\{(n_s^2 + n_0^2)(n_s^2 + n^2 + k^2) - (4nn_0n_s^2)\right\}, \quad (2)$$

$$h = [4\pi kd/\lambda],$$

Forouhi and Bloomer方程式被引用來計算n及k

$$n(E) = n(\infty) + \sum_{i=1}^q \frac{B_{0,i}E + C_{0,i}}{E^2 - B_iE + C_i} \quad (3)$$

$$k(E) = \sum_{i=1}^q \frac{A_i(E - E_g)}{E^2 - B_iE + C_i} \quad \text{for } E > E_g$$

$$k(E) = 0 \quad \text{for } E < E_g \quad (4)$$

$$B_{0,i} = \frac{A_i}{Q_i} \left(-\frac{B_i^2}{2} + E_g B_i - E_g^2 + C_i\right) \quad (5)$$

$$C_{0,i} = \frac{A_i}{Q_i} \left[\left(E_g^2 + C_i\right) \left(\frac{B_i}{2}\right) - 2E_g C_i \right] \quad (6)$$

$$Q_i = \frac{1}{2} (4C_i - B_i^2)^{1/2} \quad (7)$$

$$AAD = \frac{100}{L} \sum_{i=1}^L \frac{|T_{cal,i} - T_{exp,i}|}{T_{exp,i}} \quad (8)$$

其中 T 為薄膜之穿透率， n_0 為空氣之折射率約為 1， n_s 為 ITO 玻璃之折射率，n 為薄膜之折射率， a_n 、 b_n 、 a_k 、 b_k 為常數，AAD 平均絕對標準差。

Table 4 薄膜之折射係數

Sample	Forouhi-Bloomer dispersion equation						
	A	B(eV)	C(eV ²)	n (∞)	d (nm)	E _g (eV)	AAD (%)
A	5.76	1.65	2.17	1.82	99	2.28	3.42
B	7.52	1.63	3.45	0.12	118	2.39	6.13
C	4.33	1.97	9.35	2.99	160	2.38	6.04
D	3.64	0.16	0.52	2.32	106	2.38	2.59
E	3.33	0.50	0.15	0.90	96	2.35	2.10

圖 18 為薄膜之能隙值，而從能隙值來看，似乎與光電流之大小沒有太大的關聯，不過基本上薄膜之能隙值都位於可見光之範圍內，因此本研究製備出之光觸媒薄膜為一可見光化之光觸媒薄膜。能隙值之計算式為：

$$(\alpha hv)^n = A (hv - E_g) \quad (9)$$

其中 E_g 即代表能隙值， α 為吸收係數， A 為常數， hv 為入射光能量。

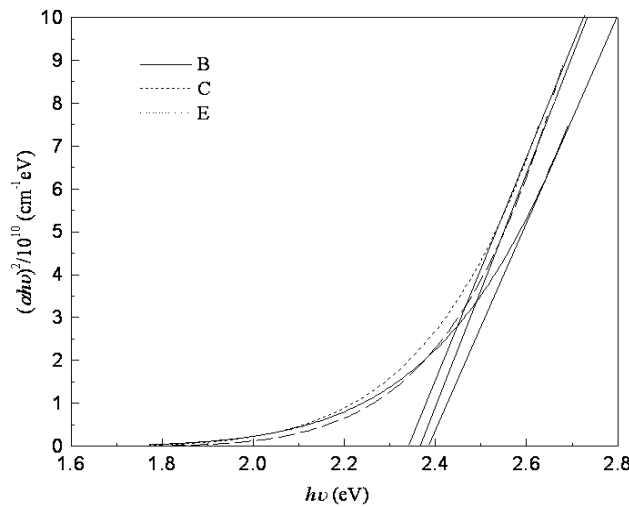


圖 18 參數 B、C 及 E 之薄膜能隙值

表 5 為各參數之載子濃度與光電流大小之比較，由結果也可以發現在參數 B 中有最高的載子濃度，並且產生了最大光電流，而參數 C 之載子濃度為最低，因此得到之光電流為最小。因此也可以得到一個結論就是載子濃度對於光電流將會有很大的影響，並且載子濃度與光電流成正比關係。而本實驗中之載子濃度之量測，是藉由恆電位儀，進行 Mott-Schottky 量測，再由 Mott-Schottky 方程式計算後，即可獲得薄膜之載子濃度。而 Mott-Schottky 方程式如下所示：

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{eN_d \epsilon \epsilon_0} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (10)$$

其中 C 為空間電荷層之電容， e 為電子電荷， N_d 為載子濃度， ϵ 為薄膜之介電常數， ϵ_0 為真空之介電常數， V 為量測時所施加之偏壓， V_{fb} 為薄膜之平帶電位， kT/e 為溫度之函數而量測 Mott-Schottky 時通常將水溫維持於定溫，因此 kT/e 可視為常數。

將 $1/C^2$ 對施加之偏壓做圖，即可從斜率得到載子濃度 N_d ，並且也可由截距獲得薄膜之平帶電位。圖 19 為參數在不同 pH 值之電解液中所做出之 Mott-schottky plot。而從圖可以發現，薄膜之平帶電位並不會因為電解液之 pH 值改變而有太大之改變，與文獻上所提出硫系列光觸媒之平帶電位，不會因為 pH 值之改變而改變。

表 5 各組參數之載子濃度與光電流之比較

Sample	Flatband poteencial (V vs. Ag/AgCl)	Donor density ($\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)	Photocurrent (mA / cm^2)
A	-0.87	5.2	5.9
B	-0.89	10.3	12.96
C	-0.76	3.1	4.8
D	-0.78	7.6	7.9
E	-0.80	8.5	9.31

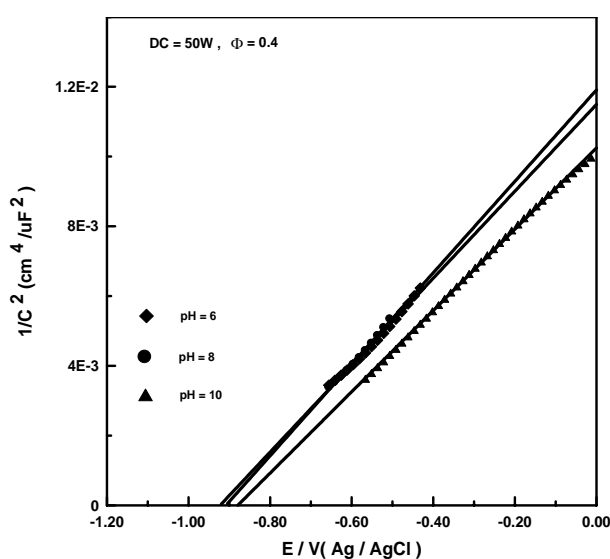


圖 19、參數 B 在不同 pH 值之 Mott-Schottky plot。

由表 4 與 5 可以發現，當薄膜之折射率較低時，薄膜會有較高之載子濃度，相對來說，當折射率較高時，薄膜會有較低之載子濃度。由於載子濃度與折射率對於薄膜之光電流具有相當大的影響，推測其可能原因為，當薄膜折射率大時，薄膜表面粒子無法有效吸收光的能量，使得產生的載子數目變少，造成載子濃度降低，最後也使得薄膜之光電流變小。

3.2.4 光觸媒薄膜之光量子效率

光觸媒之光量子效率，為衡量光觸媒薄膜功能性之指標，其計算方法如下所示：

$$\eta(\lambda) = j_p(\lambda) / eI(\lambda) \quad (11)$$

其中 $\eta(\lambda)$ 不同波長照射下之光量子效率值， $j_p(\lambda)$ 為不同波長照射下所產生之光電流， e 為電子帶電荷， $I(\lambda)$ 為不同波長照射下薄膜所吸收之光強度。圖 20 即為參數 B 在波長 400 ~ 800 nm 所作出之光量子效率，而在波長 420 nm 時可以得到最高之光量子效率約為 3.7%。

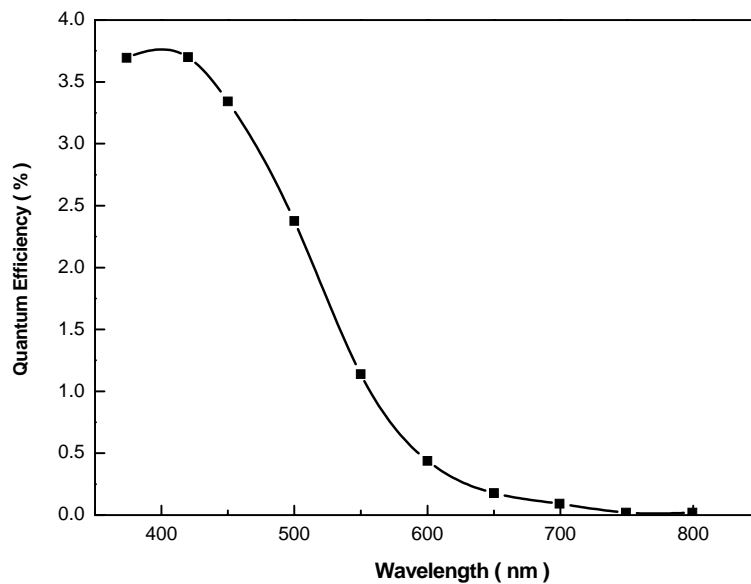


圖 20、參數 B 之光量子效率

4. 結論

從實驗結果可以得到以下結論：

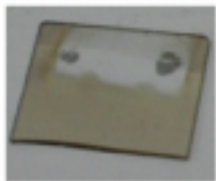



- (1) 當 DC 功率提高，使得 Zn 靶之濺鍍率提升，薄膜結構則明顯的由團聚顆粒狀趨向長條片狀成長，針對此兩種不同形貌之結晶進行 EDX 分析後，發現團聚顆粒狀之結晶相對於長條型片狀，含有較高之銀含量；而長條型片狀之結晶相對於團聚顆粒狀，則會有較高之鋅含量。
- (2) 由反應性磁控共濺鍍成長出之薄膜，經由 XRD 分析後可以發現，薄膜之結構主要以 AgIn_5S_8 及 ZnS 兩物種之混晶相為主，並且隨著 DC 功率之增加， ZnS 之 peak 有增強之趨勢。
- (3) 固定 H_2S 氣體流量比，薄膜之光穿透率隨著 DC 功率增加而下降，由於薄膜厚度增加，因此薄膜之吸收增加穿透下降。
- (4) 在 DC、RF 功率為 50W， H_2S 氣體流率比為 0.4，施加 1V (Ag/AgCl) 之偏壓，可以得到最大光電流為 $12.96 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ 。
- (5) 薄膜之光學折射率與材料本身之載子濃度，是影響光電流強弱之主要因素。
- (6) 在 DC、RF 功率為 50W， H_2S 氣體流率比為 0.4 之下，量測單一波長 400~800(nm) 之光量子效率，在波長 420(nm) 並且不施加任何偏壓下可以得到最佳之光量子效率為 3.7%

5. 參考文獻

- [1] 黃正忠,淺談產業因應溫室氣體減量的能力,環境工程會刊, 26, 2004。
- [2] A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, and I. Mikami, *Catal. Lett.*, 53, 229, 1998.
- [3] A. Kudo, K.Omori, and H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 11459, 1999.
- [4] S. Tokunaga, H. Kato, and A. Kudo, *Chem. Mater.*, 13, 4624, 2001.
- [5] I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13406, 2004.
- [6] J.W. Yoon, T. Sasaki, N. Koshizaki, and E.Traversa, *Scripta mater.* 44 ,1865–1868, 2001
- [7] B.Y. Oh, M.C. Jeong, W. Lee, J.M.Myoung, *Journal of Crystal Growth* 274 ,)453–457, 2005
- [8] A.Virtuani , E.Lotter , M.Powalla , U.Rau , J.H.Werner,*Thin Solid Films* 451 –452 ,160–165,2004
- [9] Y.B.He , A.Polity , H.R.Alves, I.Osterr eicher , W.Kriegseis , D.Pfisterer , B.K.Meyer , M.Har, *Thin Solid Films* 403–404 ,62–65, 2002
- [10] R. Zhang, B.Wang, H.Zhang, L.Wei, *Applied Surface Science* 241 ,435–441, 2005

6. 附錄：

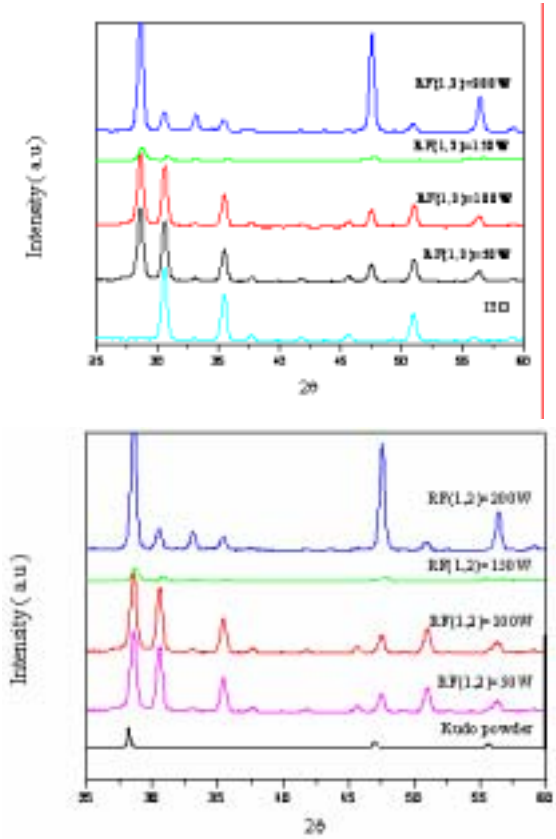
在前言的文獻回顧已提到 Akihiko Kudo 在 2005 年提出的 ZnS-CuInS₂-AgInS₂ (solid solution powder) 之產氫速率可達 2300 μmol/h，是目前已知可見光下光反應產氫能力最好的一種。本研究運用反應性磁控共濺鍍成長出 AgIn₅S₈ 及 ZnS 混晶相之可見光光觸媒薄膜後，進一步探討利用反應性磁控共濺鍍法製備含 Cu、Ag、In 及 ZnS 光觸媒薄膜之可行性。其研究結果如下：於 RF 端(RF2)放置銦靶，在另一 RF 端(RF1)放置銅銀鋅合金靶(Cu:Ag:Zn=0.65:0.22:0.13)，運用 RF 共濺鍍沈積法製備光觸媒薄膜。濺鍍過程中固定基板溫度(350°C)，改變電漿功率及 H₂S/Ar 流量比，期望於 ITO 及載玻片上成長 ZnS-CuInS₂-AgInS₂ 多相薄膜。

			
RF: 50W(Ag/Zn/Cu) RF: 50W(In) Ar: 10sccm H ₂ S: 10sccm P _d : 5mtorr T _S : 350°C T _d : 30 min	RF: 100W(Ag/Zn/Cu) RF: 100W(In) Ar: 10sccm H ₂ S: 10sccm P _d : 5mtorr T _S : 350°C T _d : 30 min	RF: 150W(Ag/Zn/ Cu) RF: 150W(In) Ar: 10sccm H ₂ S: 10sccm P _d : 5mtorr T _S : 350°C T _d : 30 min	RF: 200W(Ag/Zn/ Cu) RF: 200W(In) Ar: 10sccm H ₂ S: 10sccm P _d : 5mtorr T _S : 350°C T _d : 30 min

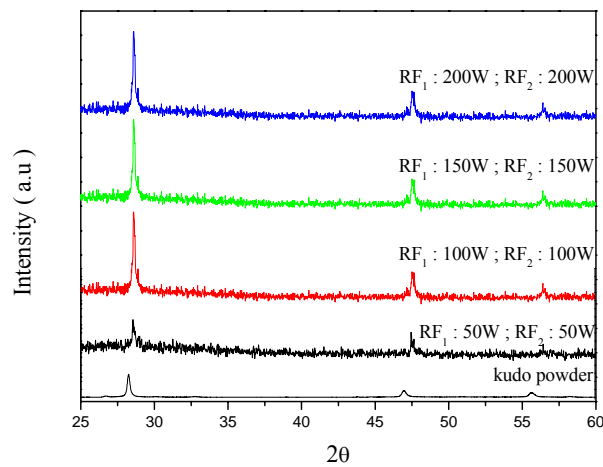
XRD of Cu-Ag-Zn-In-S

Condition: Ar:10sccm ; H₂S:10sccm ; T_d: 30min ; P_d: 5 mtorr ; T_s:350 ;
annealed:550 /1hr

Substrate: ITO glass



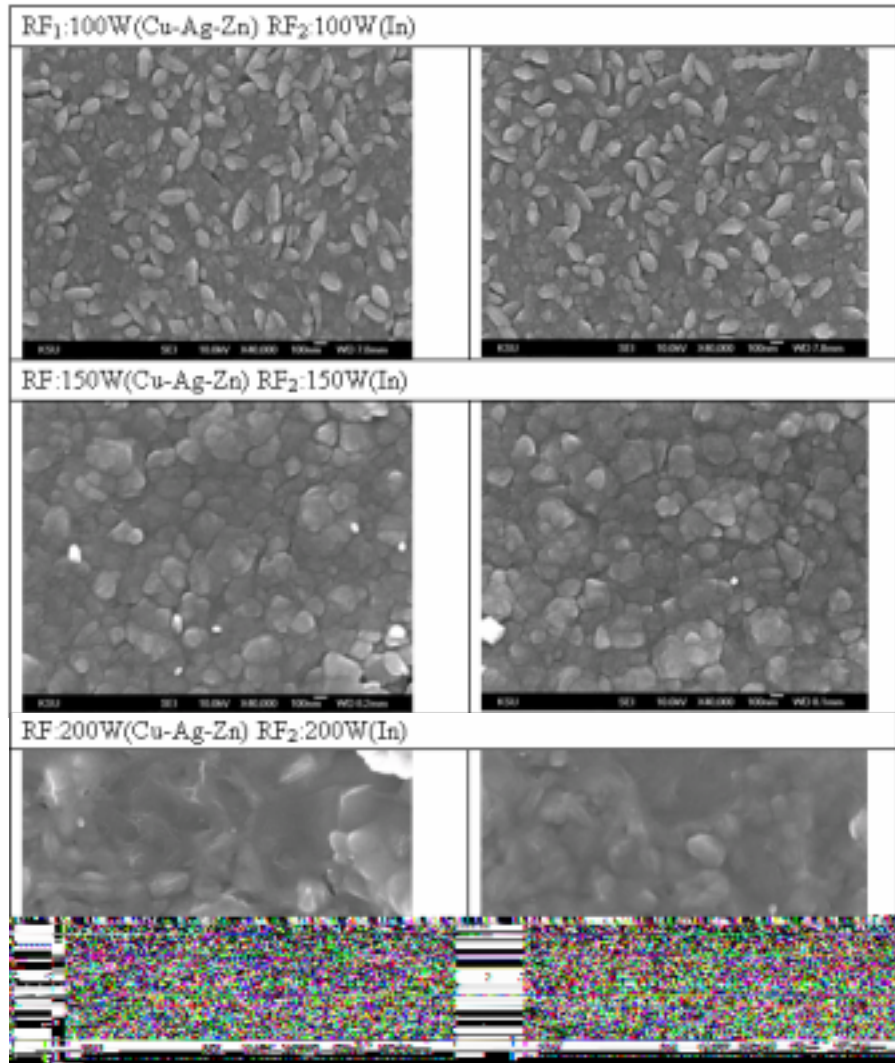
Substrate : Slides



SEM of Cu-Ag-Zn-In-S

Condition:

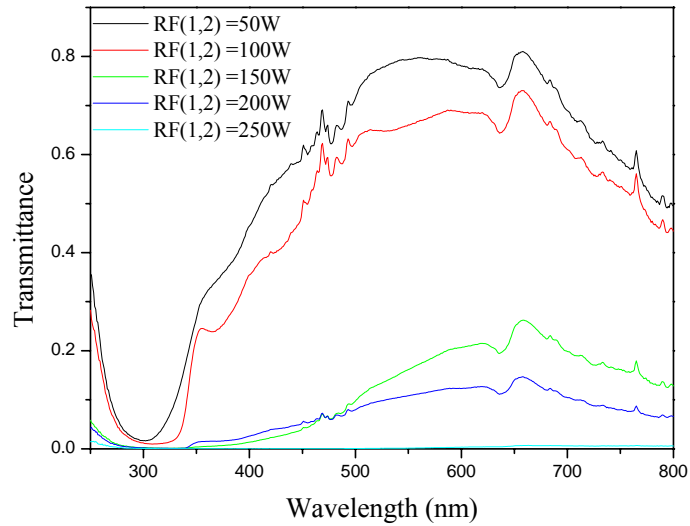
Ar:10sccm ; H₂S:10sccm ; T_d: 30min ; P_d: 5 mtorr ; T_s:350 ; annealed:550 /1hr



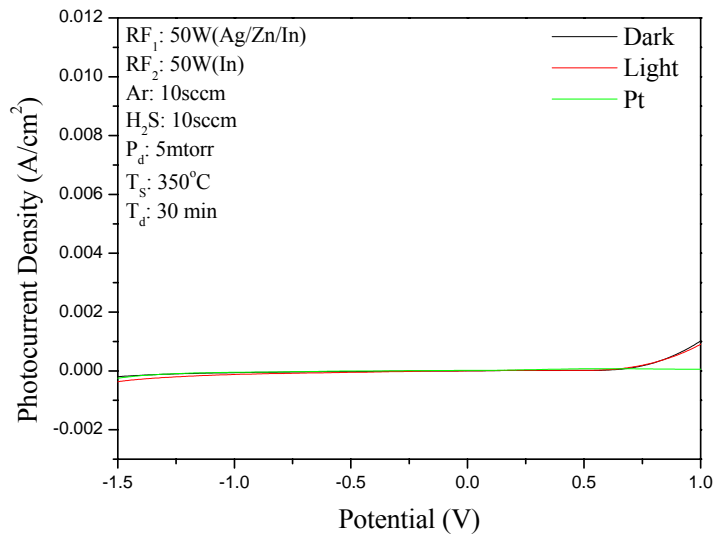
Transmittance of Cu-Ag-Zn-In-S

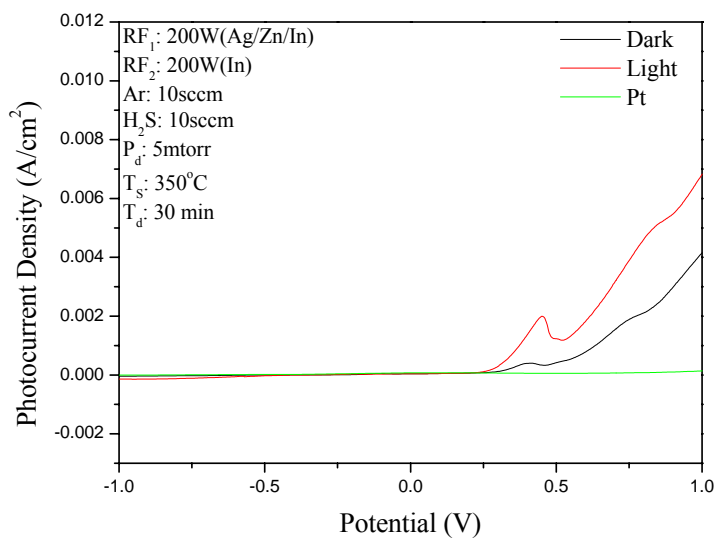
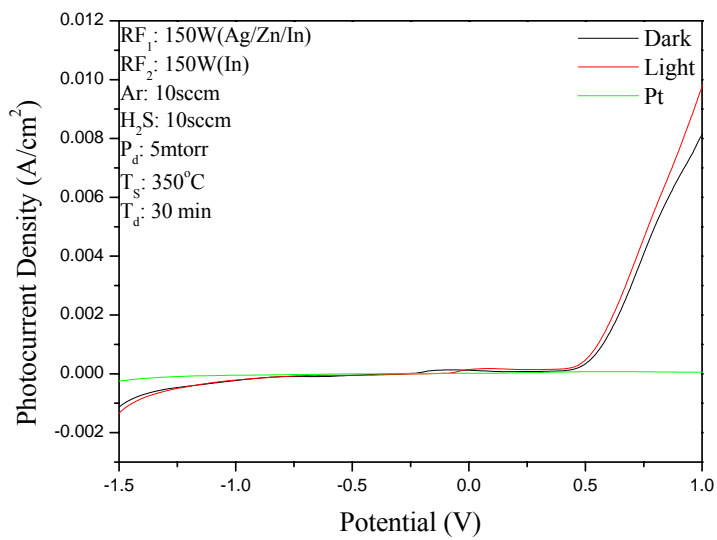
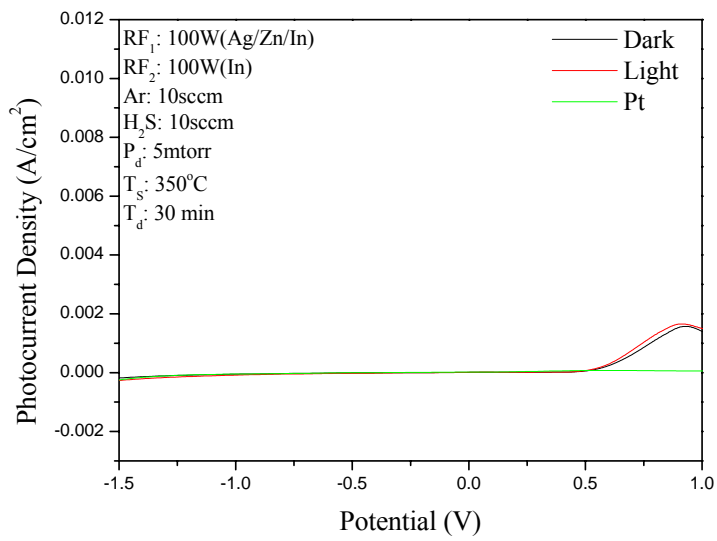
Condition:

Ar:10sccm ; H₂S:10sccm ; T_d: 30min ; P_d: 5 mtorr ; T_s:350 ; annealed:550 /1hr



Photocurrent Density of Cu-Ag-Zn-In-S





ESCA of Cu-Ag-Zn-In-S film

	Cu ^{2p}	Zn ^{2p³}	Ag ^{3d}	In ^{3d⁵}
RF ₁ :200 W(Cu/Ag/Zn) RF ₂ :200 W(In) Ar:10 sccm H ₂ S:10 sccm P _d :5 mtorr T _s :350 T _d :30min	28.38	11.04	56.34	4.24

討論：

1. 底材為載玻片之 XRD 結果可看出薄膜有類似於 Dr. Kudo 粉末之晶型，在 RF 功率 100 ~ 200 W 之間，並無明顯變化。
2. 穿透率隨 RF 功率之增加而逐漸變小。
3. 光電流於 RF 功率 200W 時有較佳的結果，但靶材容易中毒變黑，因此實驗設計仍須進一步探討。