

# 硼與氮摻雜於二氧化鈦之光觸媒性質研究

陳冠翰, 李晏仔, 翁明壽

Department of Materials Science and Engineering, National Dong Hwa University

\*Email: 610022030@mial.ndhu.edu.tw

## Abstract

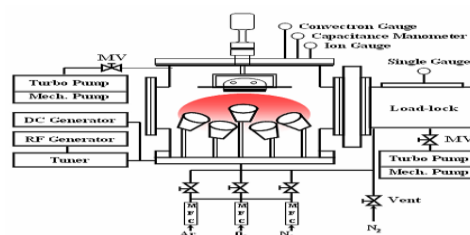
本研究是利用反應式磁控共濺鍍方法製備硼摻雜與氮共摻雜於二氧化鈦薄膜，藉由改變TiB<sub>2</sub>靶槍功率及氧氣與氮氣流量可分別調控硼與氮之摻雜量，並探討在不同摻雜量下之可見光光觸媒性質。利用X光繞射分析儀(XRD)分析薄膜結構、X射線光電子能譜(XPS)分析薄膜成分組成、場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)分析薄膜表面形貌、紫外光/可見光吸收光譜儀(UV-VIS)分析光吸收波長範圍、最後使用亞甲基藍 (methylene blue) 溶液分別在紫外光與可見光照射下進行光觸媒活性實驗。在本研究之硼摻雜於二氧化鈦樣品中，薄膜之硼元素與氧鍵結形成B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，其熔點為450°C，利用此一特性，藉由較高的退火溫度使其蒸發，創造出表面為多孔性結構之薄膜，當比表面積上升之結果體現在紫外光光觸媒實驗中， $k(\text{hr}^{-1})$ 為0.133。而硼氮共摻雜於二氧化鈦之樣品中，其吸收光譜有明顯紅移，可使光吸收波段由紫外光範圍拓展至可見光範圍，成功製備出可見光光觸媒，在可見光光觸媒實驗中， $k(\text{hr}^{-1})$ 為0.199，當可見光之吸收能力增強與製程中缺氧而產生的Ti<sup>3+</sup>增加，將促使光觸媒活性隨之提升。

Keywords: Keywords: 二氧化鈦、硼摻雜、硼氮共摻雜、多孔性結構、可見光光觸媒

## 1 Introduction

二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)由於化學穩定性好、無毒性、耐酸鹼、來源豐富、良好的紫外光吸收能力及光化學活性，常被作為化妝品、工業顏料、光觸媒、及空氣淨化器等。實用性大幅提升。二氧化鈦主要的晶體結構有三者，銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)、板鈦礦(Brookite)，其中由文獻指出當二氧化鈦晶體結構呈現銳鈦礦(Anatase)時有較佳的化學活性與光學性質，常應用於光觸媒方面[1-3]，但由於能隙(energy band gap)為3.2eV，使得光觸媒應用範圍受到限制。根據前人文獻

報導[4-6]提出在二氧化鈦中進行硼摻雜與氮摻雜，可令二氧化鈦之能隙下降，使吸收波段由紫外光區域移至可見光區域，同時亦能發揮光催化氧化還原特性，此舉將能使得光觸媒應用範圍提升至新一階段。三氧化二硼(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)熔點為450°C，若能成功利用此一物理特性提高薄膜之比表面積，亦可增加二氧化鈦之分解速率與利用率。而樣品製備方法為使用反應式磁控共濺鍍，研究其光學性質與光觸媒性質。



圖一、反應式磁控濺鍍系統示意圖

## 2 Experimental section

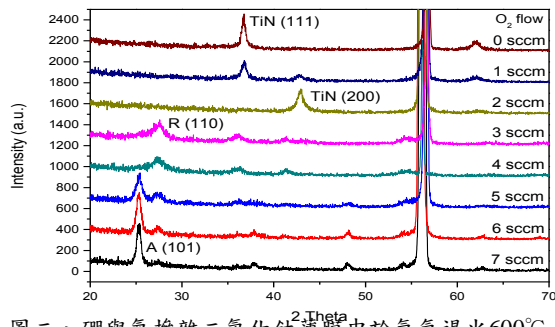
本研究之實驗方法主要利用反應式磁控共濺鍍方法，將兩種不同薄膜分別沉積於矽晶圓上(如圖一所示)，一為硼摻雜於二氧化鈦薄膜中，使用兩支Ti靶，功率為200 W，一支TiB<sub>2</sub>靶，藉由濺鍍時變更靶槍瓦數來改變薄膜中硼元素含量，由30 W一路變化至180 W，通入Ar惰性氣體20 sccm，O<sub>2</sub>氣體為8 sccm，製程壓力3 mtorr。二為硼與氮共摻雜於二氧化鈦薄膜中，同樣使用兩支Ti靶功率為200 W，一支TiB<sub>2</sub>靶，固定功率為150 W，通入Ar惰性氣體20 sccm，N<sub>2</sub>反應性氣體為8 sccm，於濺鍍時變更通入的O<sub>2</sub>氣體，由1 sccm變化至8 sccm，可得到不同的氧氣與氮氣比值，製程壓力為3 mtorr。採用X光繞射儀分析B-N-TiO<sub>2</sub>薄膜之結晶結構。X-ray激發光源為銅靶(CuK $\alpha$ ， $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ )，繞射角度(2 $\theta$ )範圍為20~70度，掃描速度(scan speed)為3°/min。以及使用X射線光電子能譜(XPS)，X-ray激發光源為Al K- $\alpha$ ，與UV-Vis、FE-SEM分析成分組成、吸收邊緣、表面形貌。最後，使用亞甲基藍 (methylene blue) 溶液分別在紫外光與可見光照射下進行光觸媒活性實驗。

### 3 Results and discussion

#### 3.1 X-ray 繞射分析

當硼摻雜二氧化鈦薄膜中未退火前皆呈現非晶相，於大氣退火 600°C 一小時，樣品皆產生結晶相，當 TiB<sub>2</sub> 靶為 30 W 時呈現 Anatase 相，當靶槍瓦數提升時則呈現 Anatase、Rutile 兩者混相，這是由於在濺鍍過程中，原子會同時堆疊形成 Anatase、Rutile 的晶核，當退火進行時，原子有足夠能量進行擴散，隨著擴散反應持續進行 rutile 相開始成長。

硼與氮共摻雜於二氧化鈦薄膜中，未退火前在較高氧氣流量下呈現非晶相，而較低氧氣流量已形成 TiN 相前於氬氣退火 600°C 一小時，當氧氣流量為 7 sccm 時薄膜呈現 Anatase 相，隨氧氣流量減少可發現 Rutile 相，當腔體中氧氣流量不足以氧化鈦原子，氮與鈦原子則相互鍵結形成 TiN 結構。

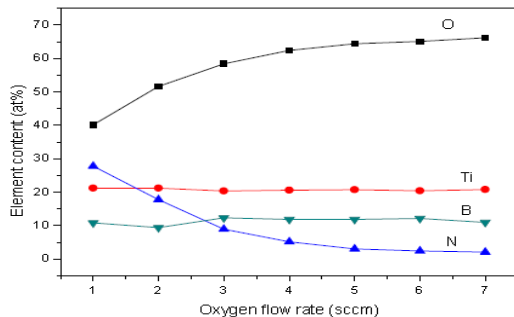


圖二、硼與氮摻雜二氧化鈦薄膜中於氬氣退火 600°C 1hr

#### 3.2 XPS 成分分析

當硼摻雜二氧化鈦薄膜中可發現隨著 TiB<sub>2</sub> 靶槍瓦數提高，硼含量也隨之提高，而鈦元素則呈現相反結果，是因兩者都傾向與氧元素結合形成氧化物，兩相競爭下即呈現硼元素增加則鈦元素含量下降。

硼與氮共摻雜於二氧化鈦薄膜中，則是隨氧流量下降則氮元素含量逐漸提升(圖五)，這是由於在濺鍍過程中，被轟擊出來的鈦、硼原子會分別與氧氣形成氧化物，與氮氣形成氮化物，而由於氧電負度(3.44)優於氮(3.04)，當氧氣流量減少時，硼鈦原子遇到氮原子機率提高，故以 Ti-N 與 B-N 鍵結為主。

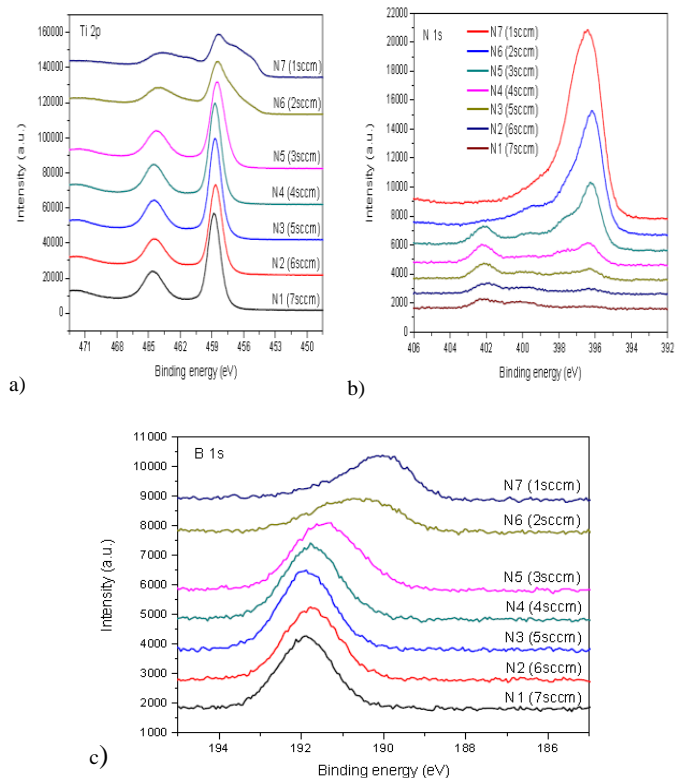


圖三、硼與氮摻雜二氧化鈦薄膜中成分分析

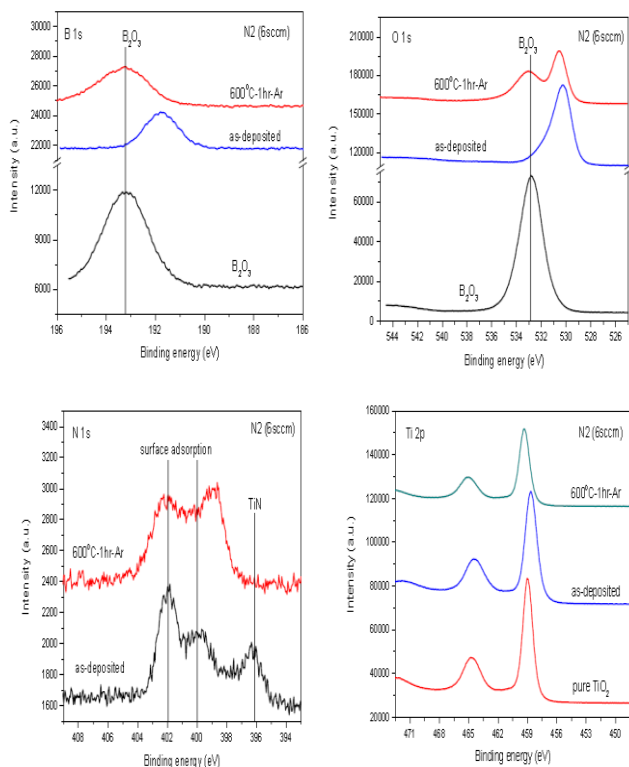
#### 3.3 XPS 束縛能分析

當硼摻雜二氧化鈦薄膜中，由 B 1s 軌域能譜圖可知硼並未替換氧位置與鈦鍵結，而以 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相 (193.1eV) 型式存在，而當 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平均分布薄膜中因氧原子同時受硼、鈦原子吸引，使硼原子的電子密度提高讓整體束縛能往低能量方向移動。當退火 600°C 退火一小時後，B 1s 軌域圖訊號會消失，這是由於 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相熔點為 450°C，推斷是當薄膜被加熱至 600°C 已過熔點溫度，蒸氣壓變大使得 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相汽化消失。

硼與氮共摻雜於二氧化鈦薄膜，於 Ti 2p 則可看見 TiO<sub>2</sub> 主要兩鍵結位置為 2p 1/2(464eV)、2p 3/2(458.5eV)，當氧氣含量下降則主要峰值位置同時下降，而 TiN 主要鍵結位置為 461、455.6eV，鍵結強度則上升，亦有發現到 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak 出現，這是由於氧含量不足使得部分 Ti<sup>4+</sup> 被還原成 Ti<sup>3+</sup>。於 N 1s 能譜圖，則由 TiN(396eV)、BN(397.9eV) 兩鍵結為主，而 399.45、402.16 則為薄膜表層吸附氣體提供之訊號。由 B 1s 能譜圖可知，主要鍵結則由 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相 (191.74eV)、BN 相 (190.3eV) 組成，當氧氣流量下降有往低束縛能移動現象，且 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相鍵結強度愈發低弱。比較經氬氣退火前後之能譜圖，B 1s 能譜圖，選取 N6 作進一步分析退火後 peak 停留在 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 鍵結，O 1s 能譜圖與 Ti 2p 能譜呼應，為 TiO<sub>2</sub> 鍵結轉弱，推斷退火後薄膜內部的氧化硼會擴散到表面。而 N 1s 可發現退火後 TiN 訊號消失，乃是因為高溫反應下腔體中殘留氧氣將鈦氧化成 TiO<sub>2</sub>。



圖四、改變氧流量未退火之 Ti-O-B-N 薄膜之大氣退火能譜圖 (a) Ti 2p (b) N 1s (c) B 1s 能譜圖

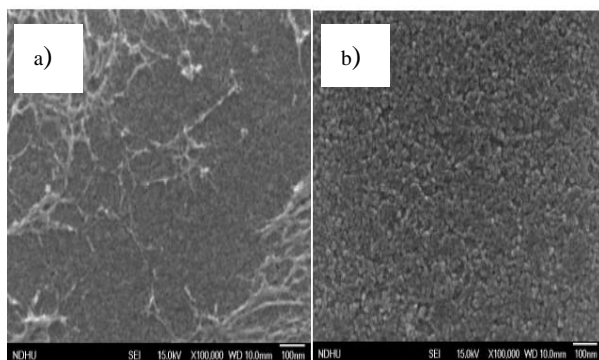


圖五、Ti-O-B-N薄膜未退火與氬氣退火一小時之(a) O 1s (b) B 1s 能譜圖 (c) N 1s (d) Ti 2p能譜

### 3.4 FE-SEM 表面形貌分析

當硼摻雜二氧化鈦薄膜中，於大氣退火一小時後，可發現靶槍瓦數即使升高，所觀察到的晶粒尺寸十分細小，經比例尺換算過後約為10nm，並發現有多孔性結構，所以藉由二氧化鈦摻雜硼，經高溫退火處理可得到多孔性薄膜結構，增加比表面積。

硼與氮共摻雜於二氧化鈦薄膜，由圖中可發現氧流量較高的樣品表面晶粒較大且明顯，並觀察到有孔洞現象產生，並有類似網狀結構附於表面，由XPS推測為B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相的析出，且隨氧流量減少，結構呈現不同於先前形貌。

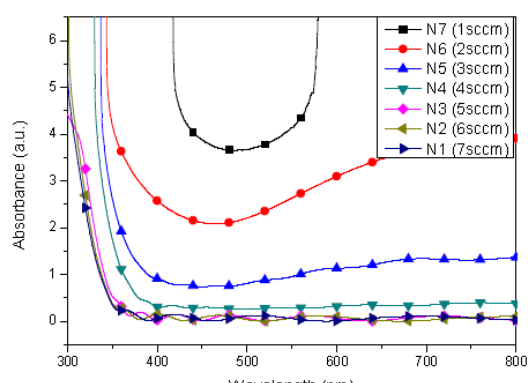


圖六、硼氮摻雜二氧化鈦薄膜中於氬氣退火 600°C 1hr (a) 02:6sccm-N2 (b) 02:3sccm-N5

### 3.5 光學性質分析

當硼摻雜二氧化鈦薄膜中，退火後並未有如預期的紅移現象發生，經由XPS分析可知在薄膜中是以B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相形式存在，而其本身為絕緣體具有很大的能隙，故造成藍移現象，在可見光波段可看到退火後亦產生rutile相使得能隙略微降低，以及多孔性結構造成散射情形增加，使得吸收值有增加。

硼與氮共摻雜於二氧化鈦薄膜，可發現當氧含量降低其吸收邊緣有往可見光撥斷移動趨勢，因製程中當氧氣減少，鈦與氧之鍵結亦同時減少，相對的氮氣與氧氣的鍵結不斷增加，造成穿透度下降，吸收能力上升。



圖七、硼氮摻雜二氧化鈦薄膜於氬氣退火600°C 1hr吸收光譜

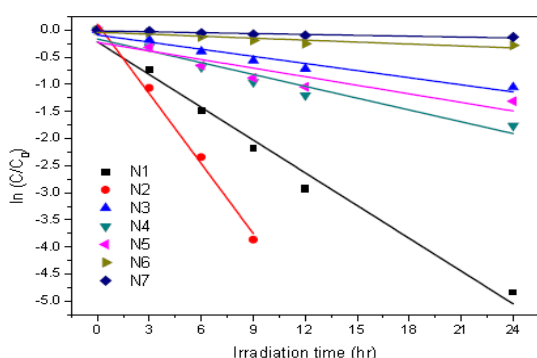
### 3.6 光觸媒性質分析

當硼摻雜二氧化鈦薄膜中，當薄膜經大氣600°C退火一小時後，結晶性大幅提升，且薄膜中之B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相經汽化蒸發而消失，形成的表面呈現多孔性提高了比表面積使得當B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相比比例愈高，則能愈提升薄膜比表面積作為光觸媒反應區域，在紫外光的照射下分解亞甲基藍液分解速率最好之樣品為B5(150W)樣品，反應速率常數k為0.133(hr)<sup>-1</sup>。

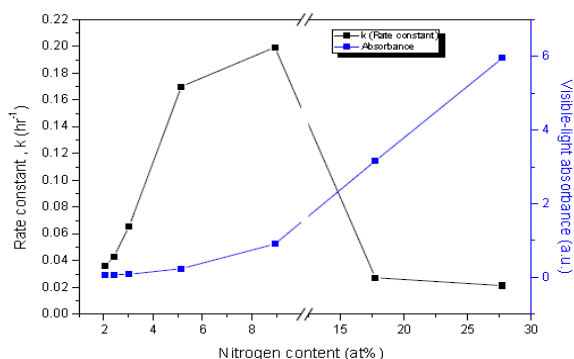
硼與氮共摻雜於二氧化鈦薄膜，利用摻氮增加可見光波段下之吸收。在可見光照射下，隨氧含量為較少時，因薄膜中氮含量相對較高，此時因Ti-N鍵結增加，所以對可見光吸收能力增強故分解速率也隨之提升，最高分解速率之樣品為N5(O<sub>2</sub>:3sccm)，k(hr<sup>-1</sup>)為0.199。比較MB降解速率與薄膜對可見光吸收情形，在氮含量較低樣品(N1、N2)雖以anatase相為主，故在可見光區域並無明顯吸收情形，以致降解速率常數偏低，當氮含量上升時(N3~N5)，能幫助可見光波段光源吸收，雖說薄膜結構主體以rutile相呈現，但仍能使反應速率常數提升，而氮含量在上升(N6、N7)則因薄膜整體結構轉變為TiN，使得降解效率反之下降。而在低氮含量



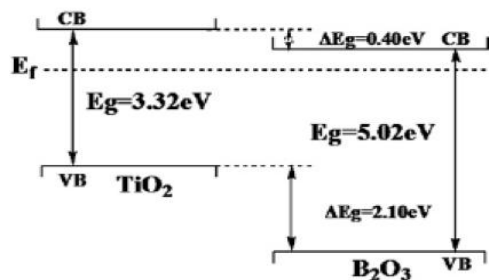
中(N2)可藉FE-SEM觀察到有 $B_2O_3$ 相網狀結構，此現象也可能為提高光觸媒活性原因之一，由圖十可看到 $B_2O_3$ 相導帶位置低於 $TiO_2$ 導帶，當光照激發電子電洞對時，電子可從 $TiO_2$ 導帶傳遞至 $B_2O_3$ 的導帶上，減少了電子電洞複合機會。另外XPS可知，雖然氧流量降低使薄膜中氮含量提升，但相對的薄膜由於處於缺氧狀態下同時會形成 $Ti_2O_3$ 相，而由前述可發現到，可見光光觸媒活性增加除了隨氮含量增加，薄膜中 $Ti^{3+}$ 比例提高同樣也是影響因素。由文獻指出[8]，rutile相中若有 $Ti^{3+}$ 生成，當二氧化鈦經光照後產生電子電洞對， $Ti^{3+}$ 可扮演捕捉電子的角色，減少電子電洞再複合機會，使得光觸媒性質獲得提升。



圖八、不同氧流量經氮氣退火於可見光照射下MB降解的Ti-O-B-N薄膜隨時間分解情形



圖九、比較氮氣退火 $600^{\circ}C$ 可見光照射下Ti-O-B-N薄膜MB降解速率與薄膜對可見光吸收情形



圖十、 $B_2O_3$ 與 $TiO_2$ 導帶、價帶示意圖[7]

## 4 Conclusion

在二氧化鈦薄膜中進行硼摻雜會產生rutile相，結構形成anatase、rutile混相結構。硼原子與氧原子鍵結形成 $B_2O_3$ 相，此結構熔點為 $450^{\circ}C$ ，藉由較高的退火溫度使其蒸發，創造出表面為多孔性結構之薄膜。而紫外光下MB降解實驗中，硼含量較高樣品之最佳降解反應速率常數 $k$ 為 $0.133(hr)^{-1}$ 。歸因於薄膜表面的孔洞結構提供更多的比表面積而提高光觸媒活性。

硼氮共摻雜於二氧化鈦方面，利用改變氮氣與氧氣比例成功控制薄膜中氮元素摻雜量，隨氮含量增加，薄膜結構由anatase相→anatase、rutile混相結構→rutile相→TiN相。當缺氧時會形成TiN與BN鍵結，而低氮含量樣品經氮氣 $600^{\circ}C$ 退火後，高溫退火使內部氧化硼擴散到表面，並形成網狀結構覆於晶粒上，經辨識為 $B_2O_3$ 。隨氮含量上升吸收邊緣明顯紅移，可見光下MB降解實驗中，最高分解速率之樣品為N5( $O_2:3sccm$ )， $k(hr^{-1})$ 為0.199。隨氮含量增加亦生成rutile相，而其若有 $Ti^{3+}$ 生成，可扮演捕捉電子角色，提升光觸媒性質。

## Acknowledgments

感謝國立東華大學奈米科技研究中心

## References

- [1] H. Kawaguchi, *ENVIRON. TECHNOL. LETT.*, vol. 5, p. 471, 1984.
- [2] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, and A. Itaya, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 58, p. 2015, 1985.
- [3] V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafania, C. Minero, and E. Pelizzetti, *Toxicological & Environmental Chemistry*, vol. 16, p. 89, 1988.
- [4] K. Y. Jung, S. B. Park, and S.-K. Ihm, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 51, p. 239, 2004.
- [5] A. Zaleska, J. W. Sobczak, E. Grabowska, and J. Hupka, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 78, p. 92, 2007.
- [6] J. Xu, Y. Ao, M. Chen, and D. Fu, *Alloys and Compounds*, vol. 484, p. 73, 2009.
- [7] J. Yuan, E. Wang, Y. Chen, W. Yang, J. Yao, and Y. Cao, *Applied Surface Science*, vol. 257, p. 7335, 2011.
- [8] R. Scotti, I. R. Bellobono, C. Canevali, C. Cannas, M. Catti, M. D'Arienzo, A. Musinu, S. Polizzi, M. Sommariva, A. Testino, and F. Morazzoni, *Chem. Mater.*, vol. 20, p. 4051, 2008.