

國立臺灣師範大學物理研究所

碩士論文

Department of Physics

National Taiwan Normal University

Master Thesis

銀奈米粒子輔助之矽微米結構應用於水分解之光陰極

**Silver Nanoparticles for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting on  
Silicon Microstructure as Photocathode**

陳鳴桂

**Chen Ming-Guei**

指導教授：胡淑芬 博士

**Advisor : Hu Shu-Fen, Ph.D.**

中華民國一百零三年一月

**January, 2014**

## 致謝

本研究感謝指導教授-胡淑芬老師，於碩士班期間提供良好學習環境，有機會長期在國家奈米元件實驗室學習並自行操作儀器設備經驗；感謝台灣大學化學系教授-劉如熹老師於水分解研究之指導，擴張我對半導體物理應用之眼界，且提供良好的量測設備，使學生完成此碩士論文；並感謝口試委員張文昇博士與陸健榮教授訂正與指教，使本碩士論文更完整與確實。

感謝本實驗室李宗翰學長教導國家奈米元件實驗室之儀器操作與許多半導體物理知識；感謝陳沐谷與陳萬暉特別於碩一修四大力學時互相的照應；也感謝涂嘉良，雖然研究領域不同但總是實驗室研究談話的最好夥伴；感謝學弟陳柏慈於實驗製程最後時期一段於NDL同甘共苦的日子；感謝學弟陳柏棣在最後量測關鍵時期願意於周末協助分工完成；感謝學弟張致維、馬逸倫、劉明俊與馮昱凱一起陪伴。

感謝台灣大學化學系陳致凱學長於水分解實驗的主要研究指導，並協助掃描試電子顯微鏡的操作；感謝台灣大學化學系陳致融學長，教導我水分解從無到有的知識，一起量測與討論，雖然實驗一定有不順利的時候但卻是我碩士一段最快樂的研究時光。

非常感謝國家奈米元件實驗室成員，宋金龍、劉正財、周棟煥、洪朝欣、洪鶯玲、陳世哲、澎馨誼、劉瑞敏、蔣曉白、吳志明、吳大為、巫振榮、周科吟、許卓綸、劉信良、薛富國、謝錦龍，吳建霆、林昆霖、李春杏、林婉貞、周家如、

范庭瑋、趙子綾、蕭明娟於研究製程上的大力協助。

最後，感謝家人的支持，此研究最深的貢獻者，獻上最高的敬意。

## 摘要

本研究中，我們將*p*型矽晶片蝕刻成矽微米柱陣列，由於矽微米柱結構減少了電子傳輸至與水介面之距離與提供電子單一傳輸方向，故增強光電流訊號。此外，我們將電漿粒子修飾於矽微米柱上藉表面電漿共振效應增加水分解效率。表面電漿共振具兩種現象，其一，電漿粒子上鄰近費米能階之電子被激發至較高能階形成熱電子，且足以克服蕭基能障進入矽微米柱之導電帶，致使增加光電流。第二，產生電場促使矽微米柱上之表面產生電子-電洞對，並減少電子-電洞再復合現象。於表面電漿共振之效應下，有效提升光電流，於參考電極為銀/氯化銀電極，外加偏壓-1 V下，可測得光電流約42 mA/cm<sup>2</sup>。

關鍵字：水分解、矽微米柱、電漿

## Abstract

In this study, we etched p-type silicon wafer to fabricate silicon microwires. The photocurrent of silicon wires is enhanced owing to the shorter diffusion length for minor carrier and the single conduction direction for major carrier. In addition, we utilized plasmonic nanoparticles to modify silicon wires to further promote its water splitting efficiency by surface plasmon resonance. The electrons near the Fermi level of the plasmonic nanoparticles are excited to higher level state forming hot electrons by surface plasmon resonance (SPR). The hot electrons overcome the Schottky barrier injecting into the conduction band of Si wires and increase its photocurrent. Besides, the electromagnetic fields generated from SPR increase the possibility of the electron-hole pairs forming near the surface of Si wires and decrease their recombination. Under the assistance from the SPR, the water splitting efficiency of could be strongly enhanced. The significant enhancement of the photocurrent to 42 mA/cm<sup>2</sup> is observed on the silver nanoparticles modified silicon wires.

Keyword : water splitting, silicon microwires, plasmon

## 總目錄

總目錄.....	I
圖目錄.....	III
表目錄.....	VII
第一章 緒論.....	1
1.1 光催化水分解介紹.....	3
1.1.1 基礎原理.....	3
1.1.2 四大需求.....	5
1.1.3 改善方式.....	7
1.2 研究動機與目的.....	18
1.2.1 期刊論文回顧.....	18
1.2.2 專利回顧.....	30
1.3 本研究特色.....	36
第二章 元件製作與儀器分析.....	38
2.1 元件基板.....	38
2.2 元件製作.....	38
2.2.1 硬式罩幕層 (hard mask).....	39
2.2.1.1 晶圓清洗.....	39
2.2.1.2 沉積氧化層.....	40

2.2.1.3 光阻塗佈.....	41
2.2.1.4 曝光與顯影.....	43
2.2.1.4 蝕刻氧化層.....	45
2.2.1.5 去除光阻.....	47
2.2.2 形成矽微米柱陣列.....	48
2.2.3 製作背電極.....	50
2.2.4 光陰極製作.....	51
2.2.5 修飾銀粒子.....	52
<b>第三章 結果與討論.....</b>	<b>54</b>
3.1 元件結構.....	54
3.2 紫外線-可見光吸收光譜 (ultraviolet - visible light absorption spectra).....	56
3.3 光電化學特性量測.....	58
<b>第四章 總結.....</b>	<b>62</b>
<b>參考文獻.....</b>	<b>63</b>

## 圖目錄

圖 1.1 石油價格圖.....	1
圖 1.2 本多藤嶋效應之裝置圖與電流-電壓圖.....	2
圖 1.3 光催化反應產氫技術.....	3
圖 1.4. 常見之光觸媒半導體材料之能隙值.....	6
圖 1.5 常見半導體電子-電洞之遷移率.....	6
圖 1.6 太陽光光譜圖.....	7
圖 1.7 電子-電洞再結合之示意圖.....	8
圖 1.8 電子受體共催化劑之金奈米粒子.....	9
圖 1.9 光催化水分解犧牲試劑之示意圖.....	9
圖 1.10 能帶摻雜示意圖.....	11
圖 1.11 GaN-ZnO 固溶體之能隙變化.....	12
圖 1.12 量子侷限效應之示意圖.....	13
圖 1.13 磷化銦量子點修飾之氧化鋅奈米柱陣列其光電流曲線圖.....	14
圖 1.14 矽與二氧化鈦之樹狀結構與其能帶結構.....	15
圖 1.15. 金屬奈米粒子之表面電漿共振示意圖.....	15
圖 1.16 熱電子注入之機制示意圖.....	16
圖 1.17 電漿誘導場效應之機制示意圖.....	17
圖 1.18 矽材料作水分解產氫之每年國際期刊發表總數.....	18

圖 1.19 矽材料作水分解產氫之每年國際期刊引用次數.....	18
圖 1.20 (A-F)製程步驟示意圖與掃描式電子顯微鏡圖(G)剛成長及(H)修飾鎳-鉬 (Ni-Mo)粒子之矽微米柱陣列.....	19
圖 1.21 不同鎳-鉬(Ni-Mo)粒子之沉積方式於掃描式電子顯微鏡圖.....	20
圖 1.22 修飾鎳-鉬粒子之矽微米柱陣列光陰極之光電流與穩定性測試.....	21
圖 1.23 矽/氧化鐵奈米柱陣列之(a)掃描式電子顯微鏡圖與 (b)穿隧式電子顯微鏡圖.....	22
圖 1.24 矽/氧化鐵奈米柱陣列之能帶結構圖與光電流圖.....	23
圖 1.25 Si/In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N 奈米柱陣列之製程步驟示意圖.....	24
圖 1.26 Si/In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N 奈米柱陣列之掃描式電子顯微鏡圖.....	25
圖 1.27 Si/In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N 奈米柱陣列之 x 光繞射圖譜.....	26
圖 1.28 Si/In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N 奈米柱陣列作為光陽極之 PEC 量測.....	26
圖 1.29 2005-2013 年各國發表光觸媒水分解專利之比例.....	35
圖 2.1 低壓化學氣相沉積系統.....	40
圖 2.2 二氧化矽層沉積於 p 型矽晶片之示意圖.....	41
圖 2.3 光阻塗佈與顯影機.....	42
圖 2.4 光阻塗佈於氧化層之示意圖.....	42
圖 2.5 I-line 曝光系統.....	44
圖 2.6 顯影後之示意圖.....	44

圖 2.7 TEL 乾式蝕刻機台 .....	46
圖 2.8 完成二氧化矽蝕刻之示意圖 .....	46
圖 2.9 完成光阻去除之示意圖 .....	47
圖 2.10 完成光阻去除之樣品於不同放大倍率下之線上電子顯微鏡 圖 .....	48
圖 2.11 TCP 乾式蝕刻矽機台 .....	49
圖 2.12 感應耦合式蝕刻系統 .....	49
圖 2.13 (A)與(B)為深度12 $\mu\text{m}$ 之矽微米柱，(C)與(D)分別為近1 $\mu\text{m}$ 與3 $\mu\text{m}$ 之矽微米 柱 .....	50
圖 2.14 電子槍金屬蒸鍍系統 .....	51
圖 2.15 (A)與(B)分別為光陰極之正面與反面 .....	52
圖 2.16 矽微米柱長度10 $\mu\text{m}$ 之光陰極浸泡於硝酸銀溶液30 sec後之電子顯微鏡圖。 (A)為俯視圖；(B)為側面圖；(C-E)分別為矽微米柱上、中與下段之局部放 大圖。 .....	53
圖 3.1 (A)與(B)為深度12 $\mu\text{m}$ 之矽微米柱；(C)與(D)分別為近1 $\mu\text{m}$ 與3 $\mu\text{m}$ 之矽微米 柱。 .....	55
圖 3.2 矽微米柱長度10 $\mu\text{m}$ 之光陰極浸泡於硝酸銀溶液30 sec後之電子顯微 鏡 .....	55
圖 3.3 不同長度1 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 與12 $\mu\text{m}$ 矽微米柱陣列之紫外線-可見光吸收光譜 .....	57
圖 3.4 長度12 $\mu\text{m}$ 之矽微米柱陣列修飾不同秒數銀粒子之紫外線-可見光吸收光 譜 .....	57
圖 3.5 長度分別為1 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 與12 $\mu\text{m}$ 之矽微米柱陣列所得之光電流 .....	59
圖 3.6 分別用不同時間秒數修飾銀粒子於長度12 $\mu\text{m}$ 之矽微米柱陣列所得之光電	

流.....	59
圖3.7 長度12 $\mu\text{m}$ 之純矽微米柱外加偏壓-1 V下，照光與非照光之光電流穩定性量測.....	60
圖3.8 修飾30秒銀粒子之長度為12 $\mu\text{m}$ 矽微米柱外加偏壓-1 V下之照光與非照光之光電流.....	60
圖3.9 修飾30秒銀粒子且長度為12 $\mu\text{m}$ 矽微米柱陣列之氫氣產生量.....	61

## 表目錄

表 1-1 以矽為主體之水分解產氫光觸媒近 5 年之文獻.....	28
表 1-2 觸媒致水分解專利地圖.....	31
表 2-1 本研究使用矽基板之參數.....	38
表 2-2 氧化層沉積前之清洗步驟.....	39
表 2-3 蝕刻二氧化矽參數.....	45

## 第一章 緒論

面對石化燃料日漸枯竭而世界能源需求卻不斷增大壓力，石油價格因而逐年飆升(圖1.1)，加上工業社會造成之全球暖化，發展替代傳統石化燃料之再生能源為今日重要課題。而以「氫」做為燃料之能源，具優越之勢以下三點介紹。第一，氫為最輕亦最簡單之元素，燃燒後之產物僅有水，不同於燃燒石油與煤炭產生導致溫室效應之物質，亦不引起酸雨與煙霧，對環境不會造成汙染[1]。第二，根據分析，每1,000克氫燃燒後的熱量約為燃燒汽油的三倍，燃燒酒精的3.9倍，燃燒煤炭的4.9倍，其效益遠超過石化燃料[2]。第三，氫轉換成能量之效率比石化燃料高。氫分布範圍廣泛且含量豐富，於地球上含量僅次於氧與矽元素，主要存在於水、碳氫燃料與生物體內等，取之不盡用之不竭。故氫能源被視為取代傳統石化燃料極具潛力之次世代能源，歐美與日本等世界各先進國家均積極研發氫能源，希冀早日實現「氫世代」。

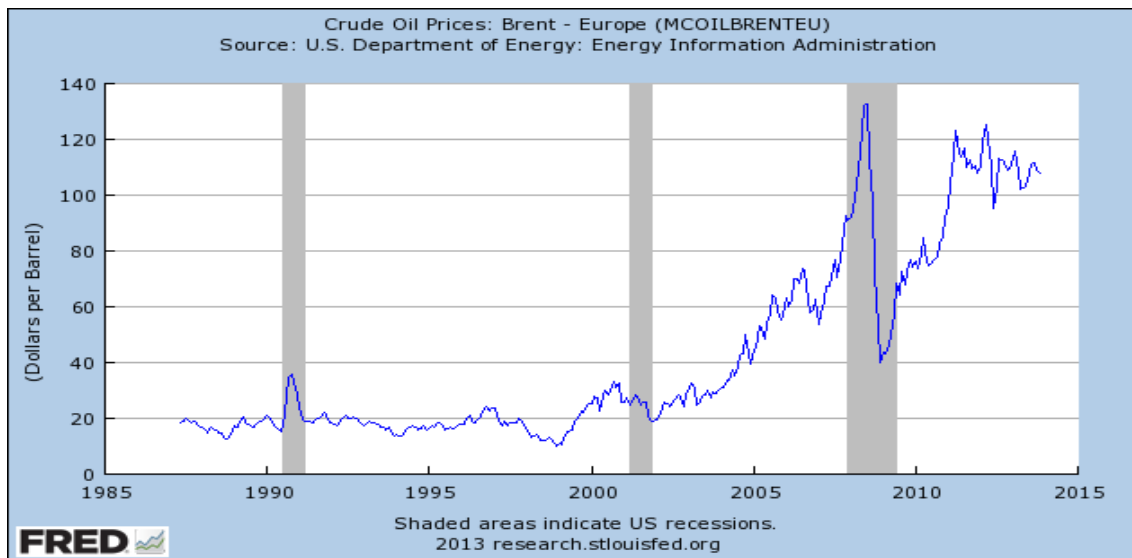


圖1.1 石油價格圖[3]。

綜觀目前產氫技術，具石化燃料重組產氫、水電解產氫、生質物(biomass)產氫與光熱產氫技術等[4]。但若要落實乾淨、豐富且無含碳副產物排放之產氫法，潔淨產氫之方式成為必然趨勢，目前已發展多種再生能源產氫方式。於眾多再生能源中，太陽光具取之不盡與用之不竭之特性，而水為地球上最豐富的資源，若以半導體材料利用太陽光能量做水分解產氫，可持續不斷地產生氫氣，故以「太陽光分解水產氫法」為最具潛力永續經營之產氫方式。

此概念自1972年，由日本之本多(K. Honda)與藤島(A. Fujishima)兩位學者於自然(Nature)期刊提出[5]。他們利用銳鈦礦(rutile)之二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )作為光陽極(photoanode)，而白金則做為光陰極(photocathode)，於照射紫外光與施加偏壓下，將水分解於光陽極與光陰極分別生成氧氣與氫氣(圖1.2)。其原理為二氧化鈦半導體(semiconductor)電極，吸收大於其能隙(約3.2電子伏特)之紫外光，電子由價帶(valence band)被激發至導帶(conduction band)並於價帶產生電洞，導帶之電子經外電路傳導至白金電極，並還原溶液氫離子產生氫氣，而價帶之電洞則氧化水分子產生氧氣，此即著名之「本多-藤島效應」(Honda-Fujishima effect)。自此之後，水分解技術被廣泛研究。

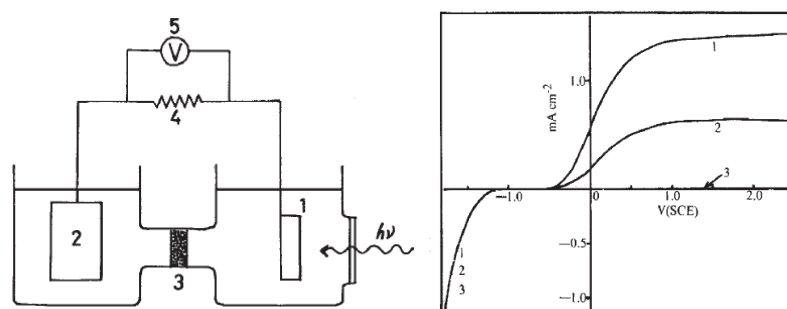
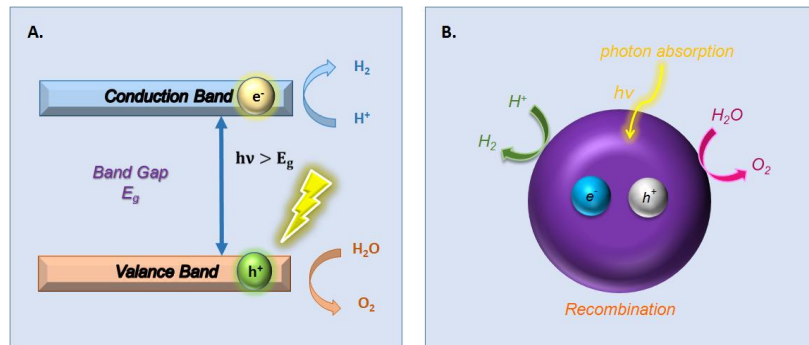


圖1.2 本多藤島效應之裝置圖與電流-電壓圖[5]。

## 1.1 光催化水分解介紹

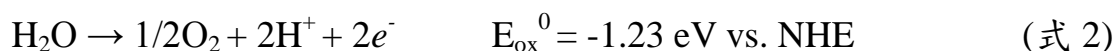
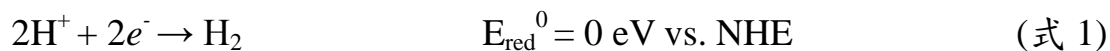
### 1.1.1 基礎原理

水分解產氫法主要可分為兩種類型：第一種為「光電化學產氫技術」(photoelectrochemical ; PEC)，如圖1.3左所示，以光觸媒(此為TiO<sub>2</sub>)為反應電極，氧化與還原反應以中間半透膜分隔開，如同一般電解水形式，氫氣與氧氣分別由陰極與陽極產生，提供外加偏壓為增加水分解不足之能量或提升產氫效能。第二種為「光催化反應產氫技術」(photocatalytic reaction)，如圖1.2，即氧化與還原反應均發生在光觸媒表面上，其機制為當光觸媒吸收光子能量大於材料本身能隙(energy gap)時，將產生電子-電洞對，當電子與電洞擴散至表面時分別產生氫氣與氧氣。



**圖1.3** 光催化反應產氫技術。(A) 反應原理，其中 $e^-$ 與 $h^+$ 分別代表電子與電洞。(B) 反應途徑，當光觸媒吸收光子能量大於材料本身能隙時，將產生電子-電洞對，當電子與電洞擴散至表面時分別產生氫氣與氧氣。

水分解之原理，光催化水分解於光陰極與光陽極之反應可分別以式1與式2表示：



$$\Delta E = E_{\text{red}}^0 + E_{\text{ox}}^0 = -1.23 \text{ eV}$$

$E_{\text{red}}^0$ ：標準還原電位， $E_{\text{ox}}^0$ ：標準氧化電位， $\Delta E$ ：電位差，NHE (normal hydrogen electrode)：標準氫電極。由上式可知水氧化及還原之能位差為 1.23 eV，故半導體材料欲進行水分解反應產生氫氣與氧氣，則必須符合下列條件：

1. 半導體之能隙值必須大於 1.23 eV
2. 半導體之導帶最低電位必須負於水之還原電位
3. 半導體之價帶最高電位必須正於水之氧化電位

由於水於自然界中為一穩定狀態，故須提供一定能量才能使水分解成氫氣與氧氣。生成每莫耳氫氣需吸收237 KJ之能量，相對於標準氫電位差為1.23 eV，其對應波長約為1000 nm，故理論僅需吸收近波長為1000 nm之能量，即可進行水分解。然實際上我們亦須考慮光觸媒材料與溶液之介面問題，此原因使光能無法有效地被利用。

### 1.1.2 四大需求

根據研究指出水分解反應產生須符合以下四大需求：

- (1) 能量需求：如前述原因，光能無法有效地被利用，實際所需之能量須大於理論值約0.4 ~ 0.5 eV，故材料能隙至少須大於1.6 eV，而為更有效運用太陽光之能量，最好不要大於2.2 eV[6]。
- (2) 能階需求：為有效產生水分解，光觸媒材料之能帶結構之導帶位置須負於水之還原電位(0 eV, vs. NHE)，而價帶位置須正於水之氧化電位(+1.23 eV, vs. NHE)，圖1.4為常見的光觸媒半導體材料之能隙值[7]。
- (3) 傳輸需求：半導體之電子-電洞對須傳導至水分解反應位置，當半導體吸光產生電子-電洞對後，載子僅具皮秒（1 psec =  $10^{-12}$  sec）級之壽命傳輸至水分解反應位置並避免電子-電洞對之再結合，因而半導體之電子-電洞遷移率 (electron of hole mobility) 為選擇光催化半導體之一項重要特性。常見之半導體載子傳輸能力如圖1.5所示[8]。
- (4) 穩定性需求：光觸媒材料須於水溶液具穩定性與長時間之觸媒活性。

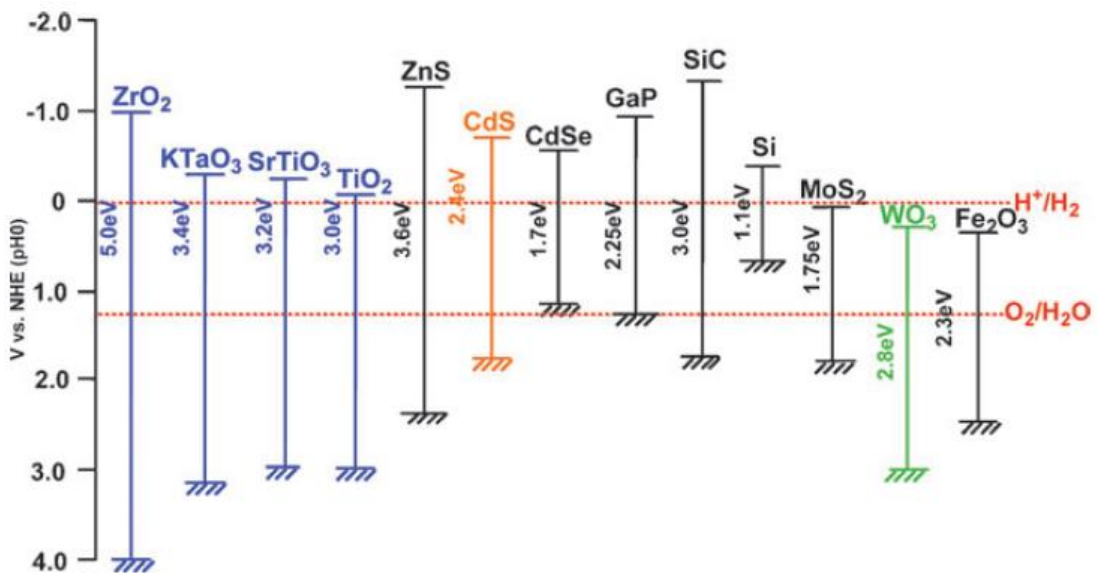


圖1.4. 常見之光觸媒半導體材料之能隙值[7]。

Material	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{V/s}$ )	
	Electrons	Holes
Si	1,500	450
GaAs	8,500	400
CdS	340	50
ZnO	200	180
TiO <sub>2</sub> (anatase)		$2 \times 10^{-3}$ <sup>a</sup>
WO <sub>3</sub>	~10	
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1 <sup>b</sup>	0.2 <sup>c</sup>
p-Cu <sub>2</sub> O		90
p-CuAlO <sub>2</sub>		10
p-SrCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		0.46
p-CuMnO <sub>2</sub>		$3.5 \times 10^{-6}$

<sup>a</sup>Theoretical estimate

<sup>b</sup>At 1,200 K

<sup>c</sup>At 1,400 K

圖1.5 常見半導體電子-電洞之遷移率[8]。

### 1.1.3 改善方式

半導體之能隙通常可跨越上述電位差且位於紫外光吸收波段，而紫外光波段僅占太陽光能量中之 5%，其中太陽光能量約45%則集中於可見光波段，如圖1.6所示[9]，故若須提升光催化水分解效能，則將半導體能隙窄化至可見光波段。例如，由於穩定性高而被廣泛應用之二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )，因其具較寬之能隙值(3.2 eV)僅能利用紫外光進行光催化水分解反應，故如何有效利用可見光波段進行光催化水分解，乃為提升半導體材料其催化能力之重要議題。

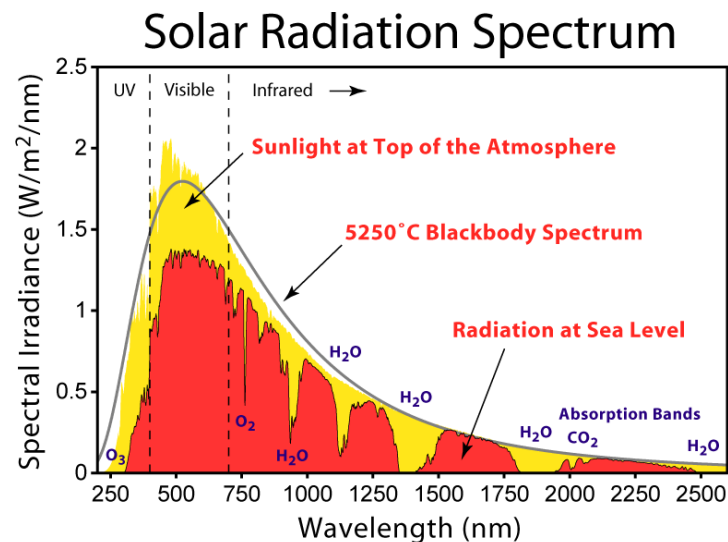


圖1.6 太陽光光譜圖<sup>9</sup>。

能隙大小與導帶及價帶能階位置均符合上述條件之半導體材料雖可進行光催化水分解，而大於半導體能隙之光能量激發產生電子-電洞對後，若其載子未遷移至材料表面順利進行氧化還原，則於材料內部進行電子-電洞對再結合 (recombination)，降低光催化水分解之效率，如圖 1.7 所示。為防止再結合，於半

導體材料表面吸附共催化劑(cocatalyst)可改善此缺點，共催化劑於此扮演電子施體(electron donor)或電子受體(electron acceptor)之角色，以圖 1.8 為例，金奈米粒子做為電子受體[10]，金奈米粒子具良好電子傳導之優勢，則可有效導出於半導體材料受光激發之電子，防止其進行再結合進而提升光催化水分解之效率。此外降低半導體材料之粒徑大小或提升其結晶度，使電子-電洞對遷移至表面之路徑縮短並使遷移之效率提升，而降低電子-電洞對再結合之機率。

此外，當須控制僅產生氫或氧時，則往往須添加犧牲試劑(sacrificial reagent)。犧牲試劑為溶液中之氧化或還原劑，分別接收受光激發所形成電子或電洞，進行不可逆之氧化還原反應，使光觸媒僅進行產氫或產氧反應。僅產氫光觸媒為添加還原劑(如  $S^{2-}$  或  $SO_3^{2-}$ )，接收光激發於光觸媒價帶之電洞，而使其導帶之電子進行產氫反應；反之，僅產氧光觸媒則添加氧化劑(如  $Ag^+$ )，接受光激發於光觸媒導帶之電子，而使其價帶之電洞進行產氧反應，如圖 1.9 所示[7]。

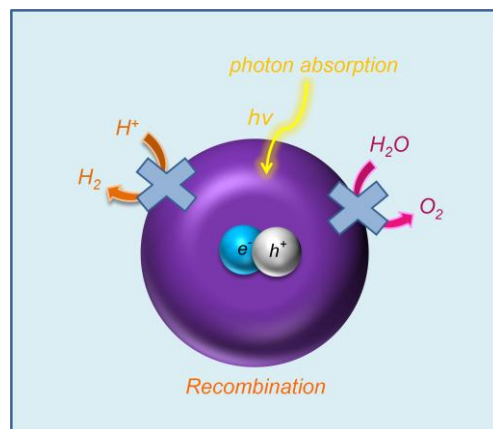


圖 1.7 電子-電洞再結合之示意圖。

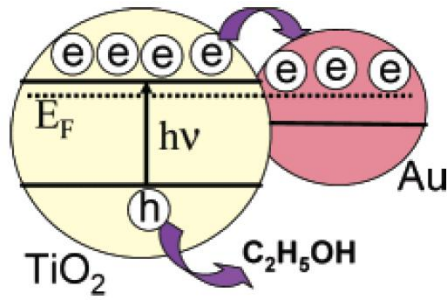


圖 1.8 電子受體共催化劑之金奈米粒子[10]。

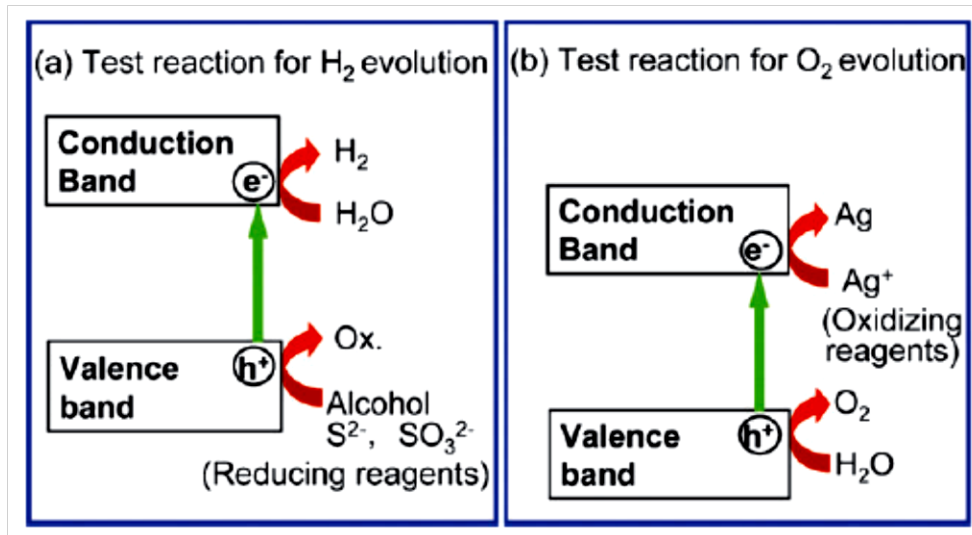


圖 1.9 光催化水分解犧牲試劑之示意圖[7]。

為了實現前述需求與增加可吸收之波長範圍，以下彙整解決此窘境之四種策略，分別為能帶工程(band engineering)、敏化(sensitization)、兩步水分解系統(two-step water-splitting system ; Z-scheme)與表面電漿共振輔助(surface plasma resonance assistance)。

(1.) 能帶工程 (band engineering) :

改變半導體之價帶與導帶位置，進而影響其能隙值，使其能隙縮小吸收可見光。

可再細分以下四種方式：

(a.) 摻雜 (doping)：

半導體之所以能廣泛應用於今日之數位世界，就是其能藉由於其晶格植入雜質改變其物性與電性，這個過程稱之為摻雜。摻雜進入本質半導體 (intrinsic semiconductor) 之雜質濃度與極性皆會對半導體之導電特性產生很大影響，而摻雜之半導體則稱為異質半導體 (extrinsic semiconductor)。以矽晶體摻雜而言，若少數矽原子以五價元素取代，如砷元素，晶格結構並不受影響，砷原子依然以  $sp^3$  和周圍之四個矽原子鍵結，然多出一個價電子，這種能夠提供導電電子之雜質稱做施體 (donor)，失去電子之原子附近帶正電，如同一正離子，這時半導體的導電度主要是由導電電子所貢獻，我們稱此種半導體為  $n$  型半導體 ( $n$ -type semiconductor)，導電電子稱為多數載體 (majority carrier)，而電洞則稱為少數載體 (minority carrier)；若矽晶體中之摻雜原子改為三價元素，例如硼元素，硼和矽形成共價鍵時就少一個電子，亦即多一個電洞，當共價鍵電子移到這個電洞，或說電洞離開了硼原子附近，便形成一個能夠導電的帶正電電洞，這時失去電洞的硼附近則帶負電，如同一負離子。這種能夠提供電洞之雜質稱做受體 (acceptor)，這種半導體我們稱為  $p$  型半導體 ( $p$ -type semiconductor)，多數載體為電洞，導電電子成為少數載體 (圖 1.10)。

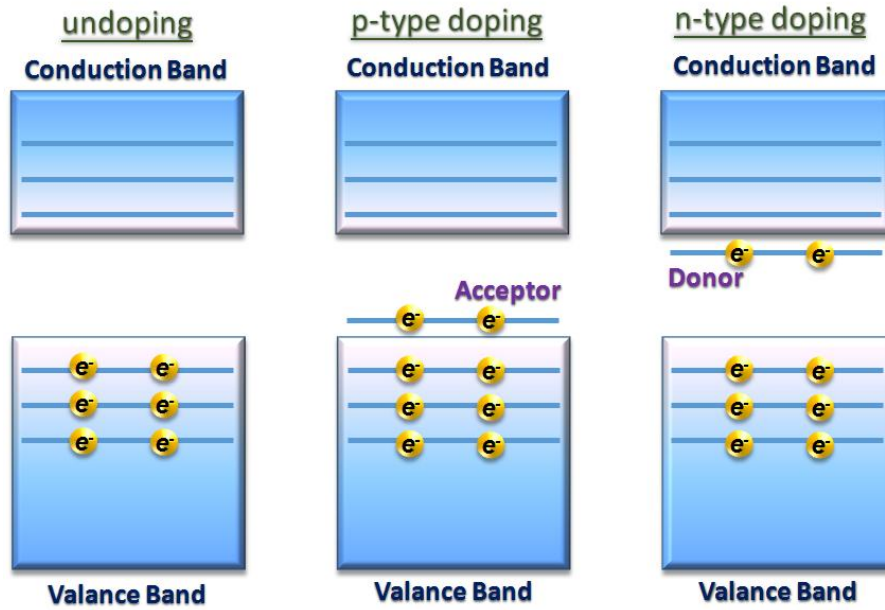


圖1.10 能帶摻雜示意圖。

(b) 新價帶能階 (new valance band)

以金屬氧化物之半導體為例，其價帶為氧之 2p 軌域為主，導帶則大部分為金屬之 3d、4d 或 5d 軌域所組成，加入一些能階與氧 2p 軌域為高之元素，使得其價帶變寬並提高，進而縮短能隙值而吸收可見光。此方法與摻雜不同之處為其所產生之新價帶為連續之譜帶，使其電子較易傳遞。

(c) 固熔體 (solid solution)

2009 年 Maeda 等人利用氮化鎵與氧化鋅形成 GaN-ZnO 固熔體。氮化鎵能隙為 3.4 eV，而氧化鋅為 3.2 eV，其所形成之固熔體能隙隨著氧化鋅之比例增加而減小，能有效將能隙值降至約 2.62 eV，如圖 1.11 所示[11]。

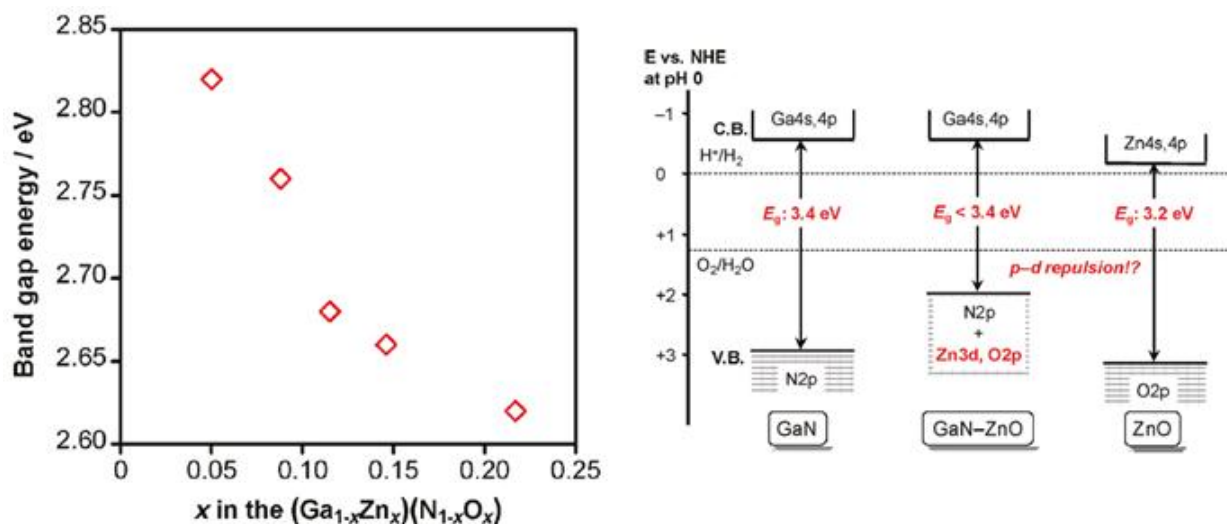


圖 1.11 GaN-ZnO 固熔體之能隙變化[11]。

(2.) 敏化(sensitization)：

敏化為於具寬帶半導體之表面修飾較窄能隙值且具可見光活性之敏化劑，如有機染料、無機染料或量子點材料，敏化劑吸收可見光激發電子，傳導至寬帶半導體之導帶進行光催化水分解反應，進而利用可見光，提升水分解之效率。當半導體塊材尺寸減縮至小於晶體中自由電子的費米波長（Fermi wavelength），此時粒子內具至少一維之能量屏障，使得電子與電洞被侷限在此一微小晶粒內，稱為量子侷限化效應(quantum confinement effect)。量子點由少量的原子所構成，其電子態密度介於原子與塊材之間，由於量子侷限效應導致類似原子之不連續電子能階結構，因此量子點之物理性質不同於一般巨觀性質，如圖1.12。當尺寸變小則能帶邊緣（band-edge）的電子態密度將變小而且產生分裂，且能階上導帶及價帶間能隙將會增大，進而控制其能隙值大小。因此量子點可藉調控不同尺寸大小，調整其不同能隙大小與吸收波長，使光觸媒材料其吸收更符合太陽光光譜，進而

做高效率之水分解利用。

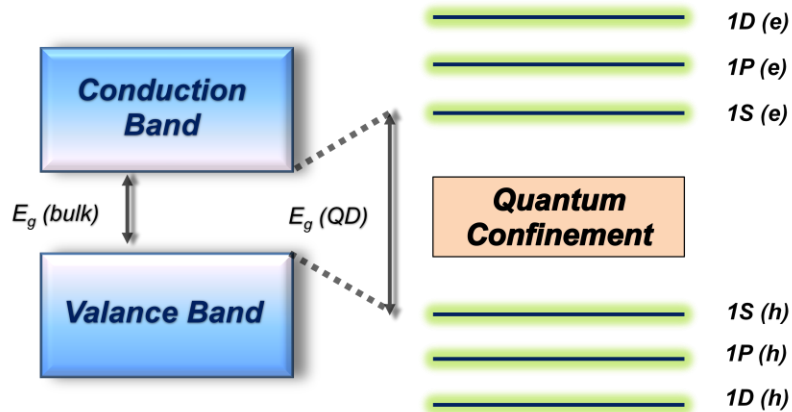


圖 1.12 量子侷限效應之示意圖。

2012 年 Chen 等人[12]以氧化鋅奈米柱陣列做為水分解光電極，利用 3-巰基丙酸(3-Mercaptopropionic acid ; MPA)為配位基修飾於磷化銻 (indium phosphide ; InP)量子點，再利用化學浴沉積法 (chemical bath deposition) 將其連接於氧化鋅表面，並進行熱處理去除 3-巰基丙酸以增進其間電子傳遞效率。圖 1.13 為 100 mW/cm<sup>2</sup> 太陽光下進行測試之光電流曲線圖，氧化鋅奈米柱陣列於 +1.0 V 偏壓施加下其光電流約為 0.58 mA/cm<sup>2</sup>，而以磷化銻量子點混合溶液修飾之氧化鋅則明顯提升至 1.2 mA/cm<sup>2</sup>，此外量子點混合溶液修飾之氧化鋅其提升量亦較單一量子點者大許多，可得知不同大小之磷化銻量子點提供不同能隙大小，而有效抓取較廣範圍之太陽光可見光波段。

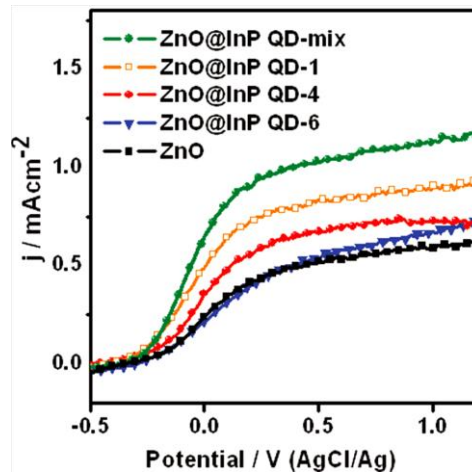


圖 1.13 磷化銦量子點修飾之氧化鋅奈米柱陣列其光電流曲線圖[12]。

### (3) 兩步水分解系統(two-step water-splitting system ; Z-scheme)

如圖1.14所示，矽為產氫觸媒，其導帶位置較氫氣之氧化還原對電位負，然價帶不比氧氣氧化還原電位正，故僅可進行產生氫氣而不能產生氧氣；二氧化鈦則主要為產氧觸媒，其價帶與導帶能階產氫觸媒相反，可進行產氧之反應。2013年Liu等人[13]將矽與二氧化鈦兩種材料以樹狀結構接合在一起，當兩種材料接觸達熱平衡時，在界面處之費米能階高度須調整為一致，此為半導體物理中所謂接觸材料的兩邊費米能階對齊，如圖之虛線。照光反應時，矽吸收可見光而二氧化鈦主要吸收紫外光，進而產生電子-電洞對，而矽導帶上的電子至溶液介面進行還原反應，產生氫氣。另一方面， $\text{TiO}_2$ 價帶上的電洞易與水氧化產生氧氣，而Si價帶上的電洞與 $\text{TiO}_2$ 導帶上的電子於兩材料之界面結合，此機制稱之為Z-scheme[13]。

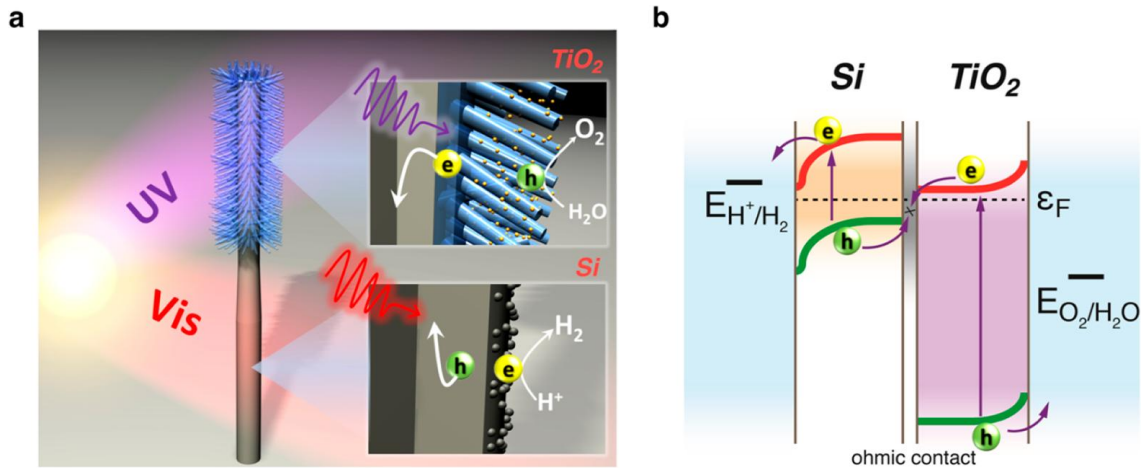


圖 1.14 矽與二氧化鈦之樹狀結構與其能帶結構[13]。

(4)表面電漿共振輔助 (surface plasma resonance assistance)：

當電磁波通過金屬奈米粒子時，如 Ag、Au、Cu 等材料，奈米粒子上之電子會受交流電場影響而產生震盪，並在奈米粒子表面產生表面電漿(surface plasma)，如圖 1.15 所示。當電磁波波長接近金屬奈米粒子之表面電漿共振波長時，會因局部表面電漿共振現象而有相當之光吸收。金屬奈米粒子表面電漿共振波長除與粒子幾何因子有關，亦與其周圍物質之介電常數有關[14]。近期研究發現半導體材料之水分解效率，可藉金屬奈米粒子之表面電漿共振(surface plasma resonance；SPR)輔助而有效提升，相關研究則因此而劇增。

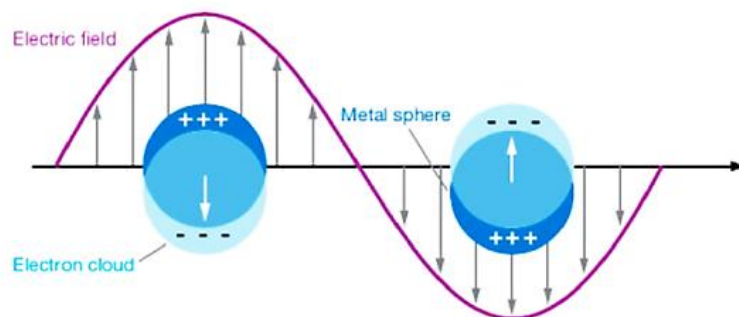


圖 1.15. 金屬奈米粒子之表面電漿共振示意圖[14]。

表面電漿共振輔助之水分解可分為兩大機制，包括熱電子注入(hot electron injection)與電漿誘導場效應(plasma-induced electromagnetic field)。Lee 等人[15]為量測熱電子注入而將金薄膜修飾於二氧化鈦表面，金薄膜其接近費米能階(Fermi level)之電子，於太陽光激發下被提升至高能態，可克服蕭特基障礙(Schottky barrier)注入二氧化鈦之導帶，而提升光催化水分解產氫之反應效率，如圖 1.16 所示。而 Liu 等人<sup>19</sup>則指出二氧化鈦其電子-電洞對之生成機率深受周圍電場所影響，金屬奈米粒子之電漿於空間中為非均勻(nonhomogeneous)分布，而以二氧化鈦與金屬奈米粒子間介面之電場強度最強，使電子-電洞對較易形成於二氧化鈦表面，因而降低其再結合機率並提升光催化水分解之效率，如圖 1.17 所示。

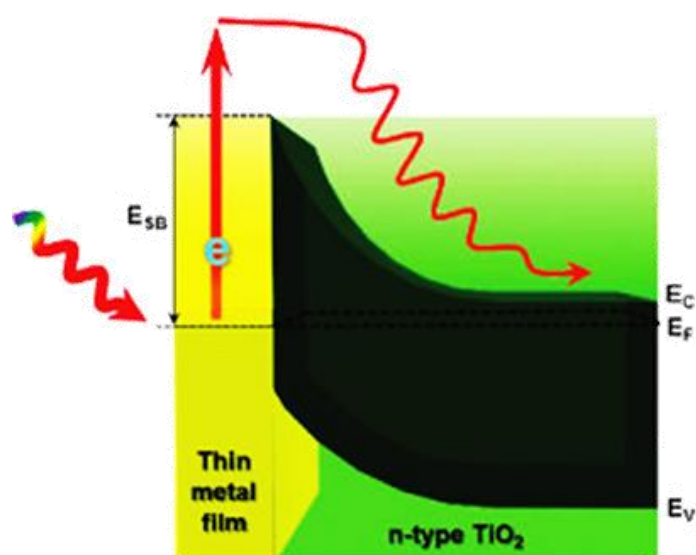


圖 1.16 熱電子注入之機制示意圖[15]。

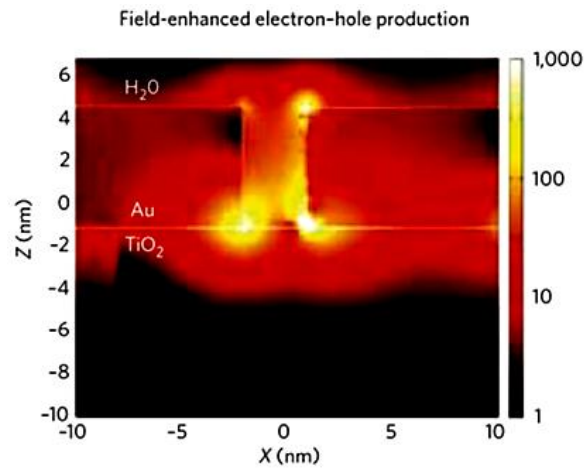


圖 1.17 電漿誘導場效應之機制示意圖[16]。

## 1.2 研究動機與目的

### 1.2.1 期刊論文回顧

至今，各國仍有許多學者相繼朝這「聖杯」邁進，發表許多傑出的研究成果。

1990 年至今之逐年國際期刊發表總數。在近 5 年，含有矽材料作為水分解產氫之光觸媒備受重視，如圖 1.18 與圖 1.19。而值得關注為將矽為主體之水分解文獻也隨之增加。

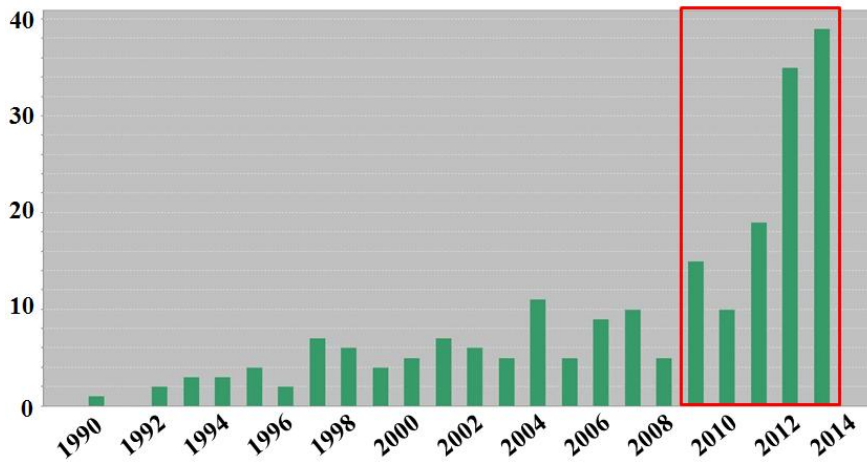


圖1.18 矽材料作水分解產氫之每年國際期刊發表總數 (搜尋主題或摘要之關鍵字為silicon與water splitting)。

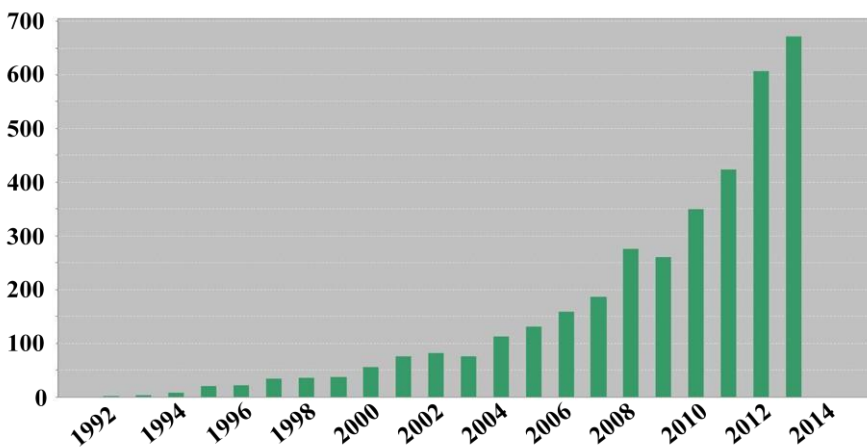
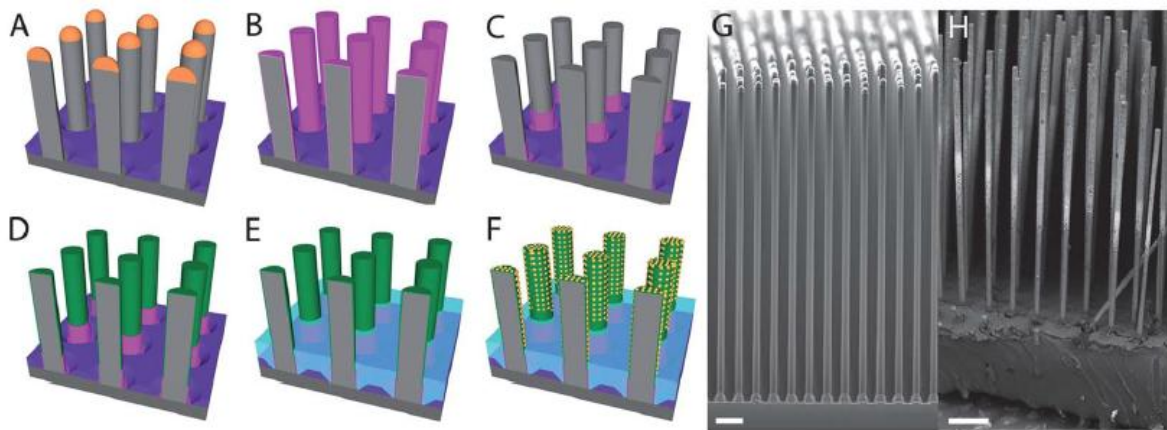


圖1.19 矽材料作水分解產氫之每年國際期刊引用次數 (搜尋主題或摘要之關鍵字為silicon與water splitting)。

***p* 型矽為主體：**

其中 Emily 等人[17]首先利用舉離技術(lift-off)方式定義銅之位置與大小，再透過氣液固相成長方式(vapor-liquid-solid ; VLS)以銅催化成長矽微米柱陣列，接著沉積二氧化矽並只保留於微米柱之下半部，上半部裸矽則摻雜磷離子形成 *p* 型半導體，如圖 1.20(A-D)。為增加入射光於陣列中之光路徑，於微米柱陣列上修飾散色粒子(scattering particles)，氧化鋁與二氧化鈦粒子，如圖 1.20(E)。最後修飾鎳-鉬(Ni-Mo)粒子做為催化劑。圖 1.20(G-H)分別為剛成長之矽微米柱與最後修飾上鎳-鉬(Ni-Mo)粒子之掃描式電子顯微鏡圖。可觀察得知矽微米柱半徑約 1.8-2.3  $\mu\text{m}$ ，而長度約 60-100  $\mu\text{m}$ [17]。



**圖 1.20** (A-F)製程步驟示意圖與掃描式電子顯微鏡圖(G)剛成長及(H)修飾鎳-鉬(Ni-Mo)粒子之矽微米柱陣列[17]。

圖 1.21(A、C)為不同沉積方式之鎳-鉬(Ni-Mo)粒子，分別為恆電流(galvanostatic)沉積方式與恆電壓(potentiostatic)沉積方式。明顯觀察出以恆電流之沉積方式鎳-鉬(Ni-Mo)粒子較集中於矽微米柱下半部，而恆電壓沉積方式之鎳-鉬(Ni-Mo)粒子較均勻地分布於矽微米柱上。圖 1.21(B、D)分別為(A、C)之放大圖[17]。

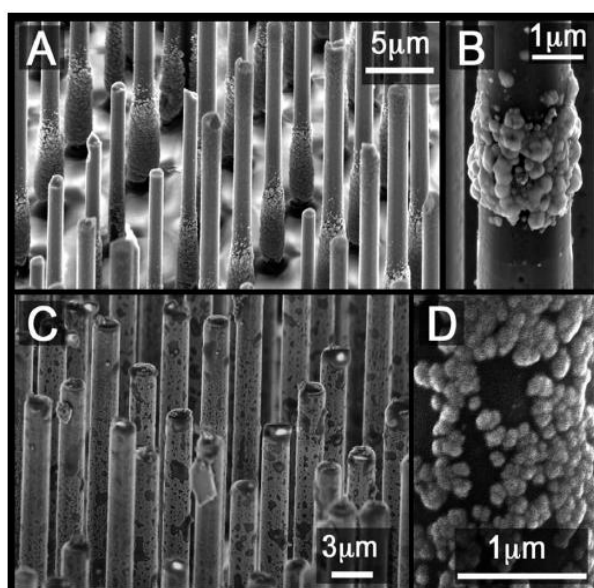


圖 1.21 不同鎳-鉬(Ni-Mo)粒子之沉積方式於掃描式電子顯微鏡圖[17]。

圖 1.22 以矽微米柱陣列元件為光陰極，以白金電極為光陽極，於光功率 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  之模擬太陽光照射下，於 0 伏特時光電流可達至 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。而經 4000 秒穩定性測試，光電流由 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  降低至約 9  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。[17]

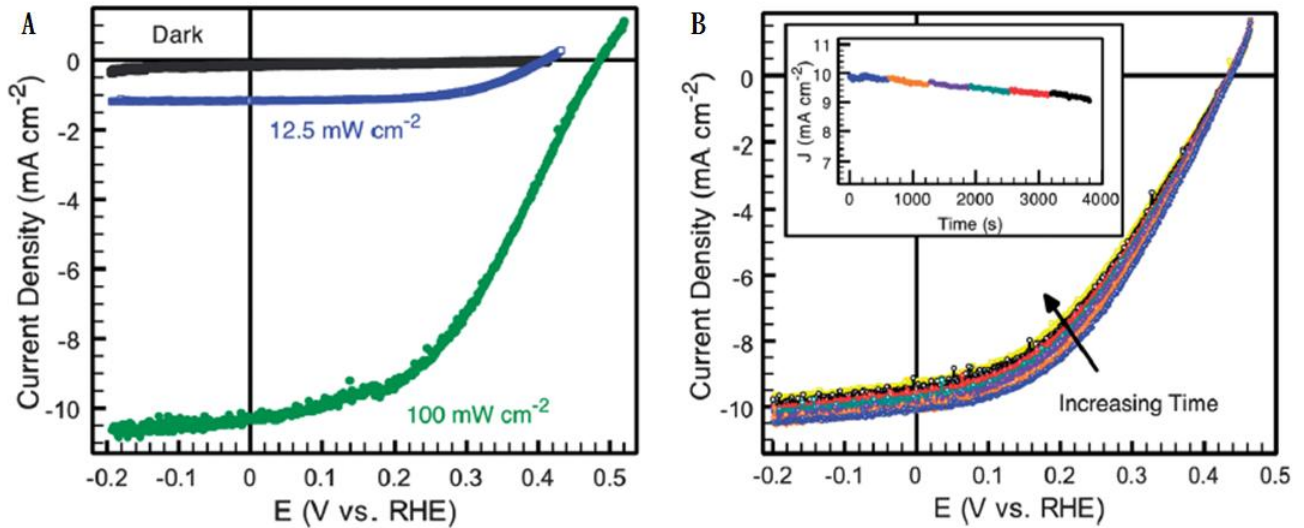


圖 1.22 修飾鎳-鉬粒子之矽微米柱陣列光陰極之光電流與穩定性測試[17]。

### *n* 型矽為主體：

Matthew 等人[18]將 *n* 型矽晶片浸泡硝酸銀與氫氟酸，蝕刻出約 8 μm 之矽奈米柱陣列，再以硝酸移除銀粒子，接著透過原子層沉積法(atomic layer deposition ; ALD)沉積氧化鋁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)約 15 分鐘。圖 1.23(a-b)分別為矽/氧化鐵奈米柱陣列之掃描式電子顯微鏡圖與穿隧式電子顯微鏡圖。穿隧式電子顯微鏡圖可觀察到以 ALD 所沉積之氧化鐵有明顯的晶向，且於右上角電子繞射圖可知為(211)、(104)與(113)方向。由能量散步分析儀(energy-dispersive X-ray spectroscopy ; EDS)顯示隨不同位置之元素分布與組成比，更有利於證明奈米柱之組成成分分析[18]。

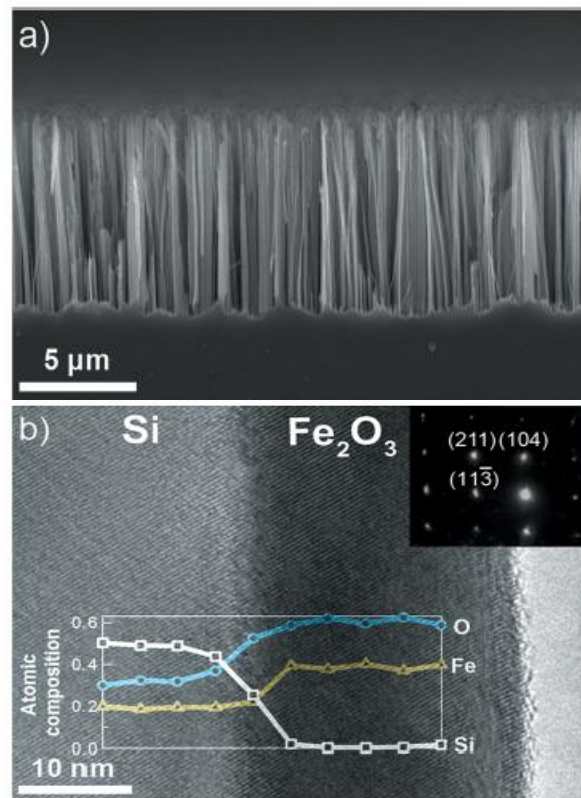


圖 1.23 矽/氧化鐵奈米柱陣列之(a)掃描式電子顯微鏡圖與  
(b)穿隧式電子顯微鏡圖[18]。

以矽微米柱陣列元件為光陽極，以白金電極為光陰極，矽/氧化鐵奈米柱產生氧氣，而對電極白金則產生氫氣，且氧化鐵較吸收紫外光而矽主要吸收可見光波段。圖 1.24 所示，比較光電流於氧化鐵沉積於矽奈米柱陣列與沉積於平面的透明導電玻璃上，由於矽奈米柱陣列增加了光路徑與單位面積內的反應總表面積，故沉積於矽奈米柱陣列之光電流大於平面之透明導電玻璃上[18]。

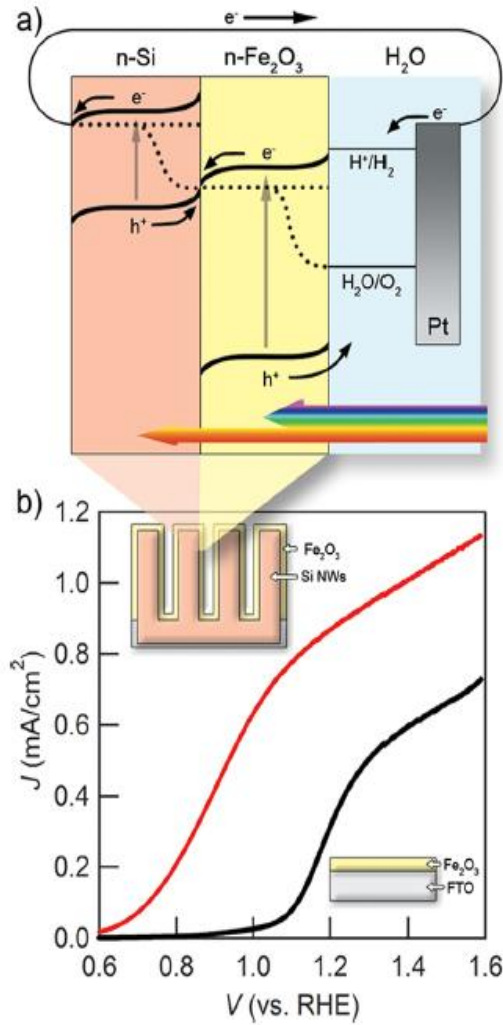


圖 1.24 矽/氧化鐵奈米柱陣列之能帶結構圖與光電流圖[18]。

Hwang 等人 [19] 於  $n$  型 (111) 矽晶片上以電漿輔助化學氣相沉積法 (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition ; PECVD) 沉積 200 nm 的二氧化矽，接著利用傳統光微影 (photolithography) 與乾式蝕刻技術定義二氧化矽圖形，如圖 1.25 (A-C) 所示。接著蒸鍍厚度 120 nm 之金薄膜，並透過 lift-off 技術使沉積在光阻上之金移除，只保留沉積於矽晶片上之金圖形。藉氣液固相成長方式 (Vapor-Liquid-Solid ; VLS) 以金催化成長矽微米柱陣列後，使用  $KI/I_2$  將金移除，

如圖1.25(D-F)。最後自旋摻雜(Spin On Dopant ; SOD)磷離子，並以鹵化物化學氣相沉積法(Halide Chemical Vapor Deposition ; HCVD)，通入GaCl<sub>3</sub>、InCl<sub>3</sub>與NH<sub>3</sub> 氣體成長InGaN樹狀奈米柱於矽微米柱陣列，如圖 1.25(G-H)。圖 1.26(a-c)為Si/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N奈米柱陣列之掃描式電子顯微鏡圖，而由能量散步分析儀(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy ; EDS)測得x = 0.08 - 0.1之間。其中圖1.26 (d)圖明顯觀察由於矽晶片為(111)晶向，奈米柱之橫剖面成六面形，而(f)則為將In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N直接成長於平面的矽晶片上[19]。

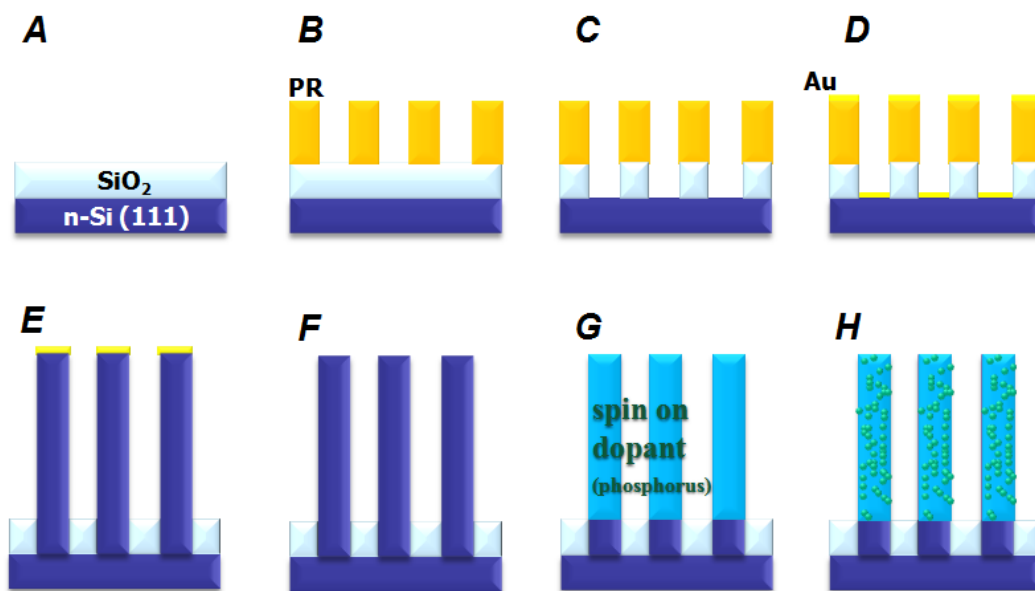


圖 1.25 Si/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 奈米柱陣列之製程步驟示意圖。

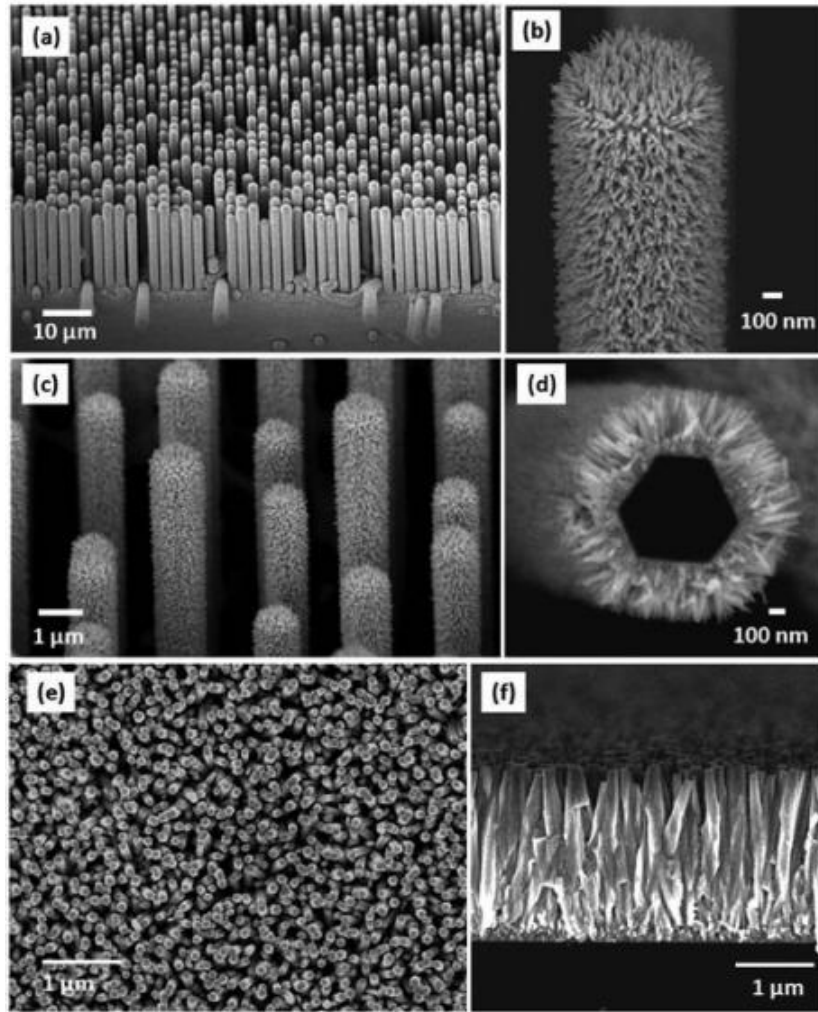


圖 1.26 Si/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 奈米柱陣列之掃描式電子顯微鏡圖[19]。

此外為觀察 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 確實形成結晶性與否，而以 x 光繞射圖譜 (x-ray diffraction ; XRD) 鑑定之，如圖 1.27 所示，In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 沉積在矽微米柱之繞射圖以紅線表示，高強度之(101)繞射峰指出結構中(101)晶面反射較強，可得知奈米柱乃沿[101]方向成長，其次為(002)與(100)，此外亦可明顯觀察到矽(111)之晶向。In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 沉積在矽平面之繞射圖以黑線表示[19]。

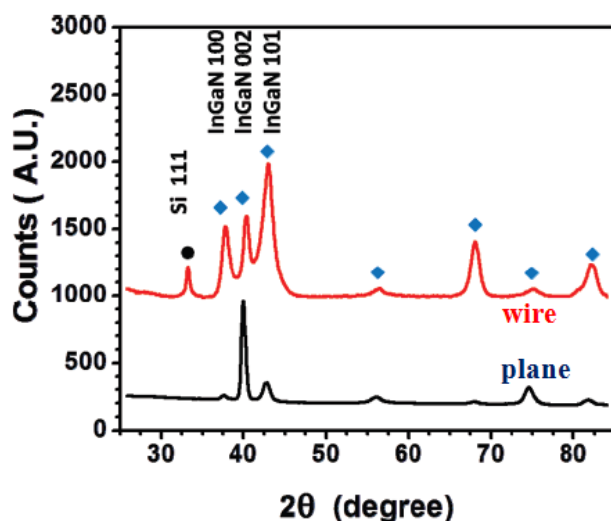


圖 1.27 Si/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 奈米柱陣列之 x 光繞射圖譜[19]。

由圖 1.28(a)所示，以 Si/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 奈米柱陣列為光陽極，白金為光陰極，在光功率 100 mW/cm<sup>2</sup> 與 AM 1.5G 之光照下，由於矽奈米柱陣列增加了光路徑與單位面積內之反應總表面積，微米柱結構(紅線)之光電流明顯高於平面結構(藍線)之光電流。而黑線為不照光下之暗電流趨近於零。如圖 1.28(b)，說明光電流隨入射光功率增加而增強。[19]

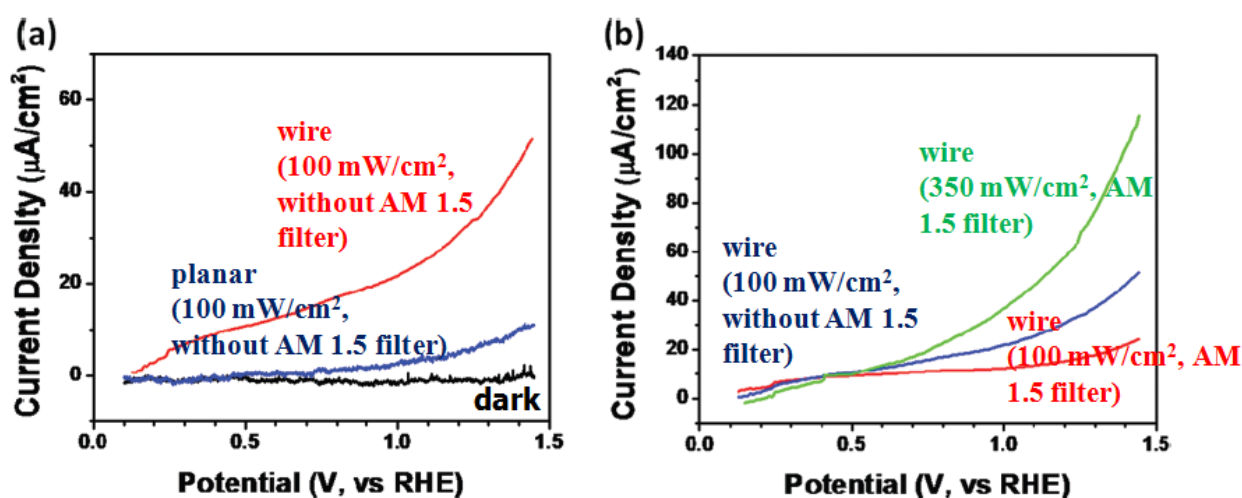


圖 1.28 Si/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 奈米柱陣列作為光陽極之 PEC 量測[19]。

除以上所介紹之文獻，表 1-1 更能說明近 5 年以矽為主體之光催化水分解產氫之觸媒逐年增加，特別是將矽晶片製成矽微米或奈米柱之陣列，再修飾上各式不同之材料，以提升光電流值。其柱狀或樹狀結構有效大幅提升光電流值，其原因在於增加光路徑與單位面積內之反應總表面積。故可預期此研究方向與目標將如火如荼展開。

表 1-1 以矽為主體之水分解產氫光觸媒近 5 年之文獻。

Type	Author	Title	Journal	Country	Year
<i>p</i> type Si base	Shannon W. et al.[20]	Energy-Conversion Properties of Vapor-Liquid-Solid-Grown Silicon Wire-Array Photocathodes	Science	USA	2010
<i>p</i> type Si base	MorganC. et al.[21]	Si Microwire-Array Solar Cells	Energy Environ. Sci.	USA	2010
<i>p</i> type Si base	Joshua M. Spurgeon et al.[22]	Flexible, Polymer-Supported, Si Wire Array Photoelectrodes	Adv. Mater.	USA	2010
<i>p</i> type Si base	Shannon W. Boettcher et al.[23]	Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Using Si Microwire Arrays	J. Am. Chem. Soc.	USA	2011
<i>p</i> type Si base	James R. McKone et al.[24]	Evaluation of Pt, Ni and Ni-Mo Electrocatalysts for Hydrogen Evolution on Crystalline Si Electrodes	Energy Environ. Sci.	USA	2011
<i>n</i> type Si base	Yun Jeong Hwang et al.[19]	Si/InGaN Core/Shell Hierarchical Nanowire Arrays and their Photoelectrochemical Properties	Nano Lett.	USA	2012
<i>n</i> type Si base	Matthew T. Mayer et al.[18]	Hematite/Si Dual-Absorber System for Photoelectrochemical Water Splitting at Low Applied Potentials	J. Am. Chem. Soc.	USA	2012

<i>p</i> type Si base	Emily L. Warren et al.[17]	Hydrogen-Evolution Characteristics of Ni-Mo-Coated, Radial Junction, $n^+p$ -Silicon Microwire Array Photocathodes	Energy Environ. Sci.	USA	2012
<i>n</i> type Si base	Nicholas C. Strandwitz et al.[25]	Photoelectrochemical Behavior of Planar and Microwire-Array Si GaP Electrodes	Adv. Mater.	USA	2012
<i>p</i> type Si base	Chong Liu et al.[13]	A Fully Integrated Nanosystem of Semiconductor Nanowires for Direct Solar Water Splitting	Nano Lett.	USA	2013
<i>p</i> type Si base	Alireza Kargar et al.[26]	Tailoring <i>n</i> -ZnO/ <i>p</i> -Si Branched Nanowire Heterostructures for Selective Photoelectrochemical Water Oxidation or Reduction	Nano Lett.	USA	2013
<i>n</i> type Si base	Zuzhou Xiong et al.[27]	Silicon nanowire Array/Cu <sub>2</sub> O Crystalline Core-Shell Nanosystem for Solar-Driven Photocatalytic Water Splitting	Nanotechnology	China	2013
<i>p</i> type Si base	Alireza Kargar et al.[28]	3D Branched Nanowire Photoelectrochemical Electrodes for Efficient Solar Water Splitting	ACS NANO	Korea	2013


## 1.2.2 專利回顧

於中華民國專利網與歐洲專利網，關於水分解且為光催化方式之專利，2005年自今共約 14 篇，搜尋標題與摘要關鍵字為水分解與觸媒。如表 1-2 與圖 1.29 所示，目前所發表之專利，其觸媒結構多為粉體，尚未有元件式電極，且大多由中國大陸所發表，故可瞭解此領域於專利上仍具發展潛力。



表 1-2 觸媒致水分解專利地圖。

專利號碼	題目	申請日	公告日	公開日	特色
I293037 [29] 	水分解製氫反應之光觸媒 Photocatalysts For Water Splitting Reaction To Produce Hydrogen	20050426		20080201	一種承載於四氧化鈦之鎳觸媒之製備方法，及一種承載於鈦鈦氧化物之鎳觸媒由光激發下將水於低於 50°C 下反應生成氫與氧之製程
I296541 [30] 	過渡金屬在鈦鎢氧化物光觸媒之製備方法其在水分解反應之應用 Preparation Method Of Transition Metal On In6WO12 Photocatalysts And Its Application In	20050426		20080511	一種承載於十二氧化六鈦鎢之鎳或鈷或鈦觸媒之製備方法，及一種承載於十二氧化六鈦鎢之鎳或鈷或鈦觸媒由光激

	Water Splitting Reaction				發下，將水於 10 至 60°C 之間反應生成氫與氧之製程
CN1011570 44[31] 	Ni 摻雜 Cd <sub>0.1</sub> Zn <sub>0.9</sub> S 微米球光催化劑及製備方法	20071016		20080409	一種 Ni 摻雜 Cd <sub>0.1</sub> Zn <sub>0.9</sub> S 微米球光催化劑，其特徵在於，制得的光催化劑的顆粒形狀為納米晶組成的微米球，其中，Ni 的摻雜量為催化劑重量的 0.1%~0.5 %。
CN101337 188[32] 	太陽光分解水製氫高效催化劑(MIn) <sub>x</sub> Cd <sub>2(1-x)</sub> S <sub>2</sub> 的水熱製備方法	20080815		20090107	一種高效催化劑的水熱製備方法 (MIn) <sub>x</sub> Cd <sub>2(1-x)</sub> S <sub>2</sub> 是在系統中使用的 光生氫水裂解。
I374859 [33] 	光能轉換的觸媒材料及其製備方法 PHOTOCATALYSTS FOR WATER SPLITTING REACTION TO PRODUCE HYDROGEN	20080528	20121021		本發明提供一種光能轉換的觸媒材料之製備方法。該方法包含將具有 IB 族元素之正金屬離子溶液

					<p>及 IIIA 族元素之正金屬離子溶液與包含 VIA 族元素負離子溶液混合得到一金屬混合液，以及利用液相沉積(Liquid phase deposition, LPD) 薄膜技術，將上述金屬混合液在一基板上沉積一層包含 IB 族元素、 IIIA 族元素及 VIA 族元素之薄膜。</p>
<p>US2012014 5532[34]</p> 	<p>Efficient Hydrogen Production By Photocatalytic Water Splitting Using Surface Plasmons In Hybrid Nanoparticles</p>	20090724	20120614		<p>Metal core comprises Ag, Au, Pt, or Pd, or an alloy of those, or an alloy of those with Ni.</p> <p>the semiconductor shell or layer is selected from the group consisting of TiO<sub>2</sub>, ZnS, and</p>

					Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .
CN101775 615[35] 	BiVO <sub>4</sub> 奈米光電極及其在 分解水製氫方面的應用	20100120	20100714		BiVO <sub>4</sub> 摻雜金屬陽 離子，其中，所述 金屬陽離子是一 個或兩個以上之 Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> 的任意比 例之混合物與， Cr <sup>6+</sup> ，Mo <sup>6+</sup> 和 W <sup>6+</sup> 按任意比例。
KR2012001 1304[36] 	Photocatalysts For Water Splitting And Synthesis Methods Thereof	20100728	20120207		光 觸 媒 為 Zn <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Zn <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
US2012010 3825[37] 	Anti-Reflective Nanoporous Silicon For Efficient Hydrogen Production	20101028	20120503		anti-reflective nanoporous silicon
WO201212 1034[38] 	Photocatalyst For Water Splitting Comprising Gallium Selenide And Photoelectrode For Water Splitting Comprising The Same	20110529	20120913		Ga selenide, an Ag-Ga selenide, or both thereof.
KR201201	Visible Light Sensitive	20110615	20121226		Ag <sub>a-x</sub> M <sup>1</sup> <sub>x</sub> Si <sub>b-y</sub> M <sup>2</sup> <sub>y</sub> O <sub>c</sub>

<p>38646 [39]</p> 	<p>Photocatalyst, Method Of Producing The Same, Electrochemical Water Splitting Cell, Water Splitting System, Organic Material Decomposition System Comprising The Same</p>				<p>M<sup>1</sup> is one or more metallic ions selected from Cu<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, and Cs<sup>+</sup>; M<sup>2</sup> is one or more metallic ions selected from Ge<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, and Hf<sup>4+</sup>; a is between 1.7 and 2.3, inclusively; b is between 0.7 and 1.3, inclusively; c is between 2.7 and 3.3, inclusively; x is more than or equal to 0 and is less than 1; and y is more than equal to 0 and is less than b.</p>
<p>CN102489 318[40]</p> 	<p>多孔奈米 p-CuS/n-CdS 複合半導體催化劑的製備方法</p>	<p>20111202</p>	<p>20120613</p>		<p>多孔納米 p-CuS/n-CdS 的化合物半導體光催化劑之製備方法</p>
<p>CN102688</p>	<p>鋼渣基膠凝材料-氧化鋅</p>	<p>20120525</p>	<p>20120926</p>		<p>新型鋼渣基膠凝</p>

764[41] 	半導體複合催化劑及在太陽能光催化水分解製氫中的應用				材料和氧化鋅半導體複合催化劑及其應用太陽能光催化分解水產生氫氣的製備。
CN102861597[42] 	一種響應可見光的光解水製氫催化劑及其製備方法	20120927	20130109		該催化劑含有 CdS 和一個助催化劑 NiS, PdS, Ru <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Rh <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 和 Ag <sub>2</sub> S 中任一種以上之混合物。

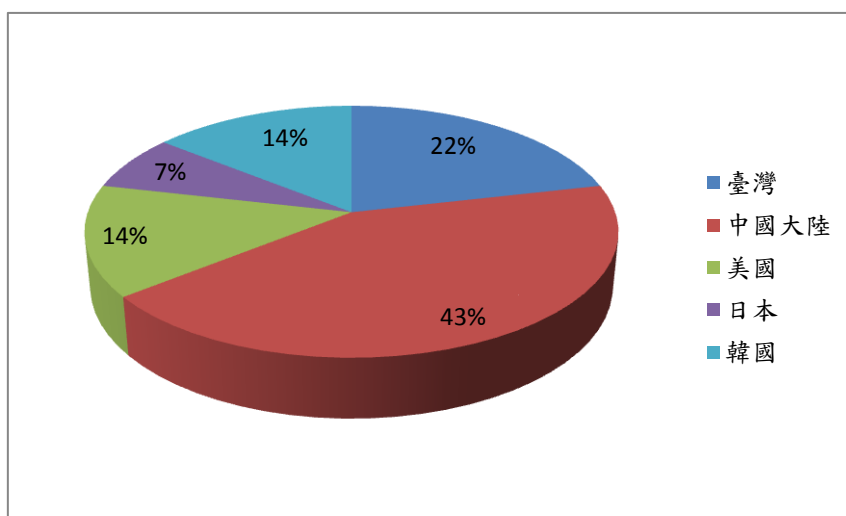


圖 1.29 2005-2013 年各國發表光觸媒水分解專利之比例。

### 1.3 本研究特色

本研究有下列四項特點：

#### 一、以「氫」替代傳統石化燃料的再生能源

雖目前還沒有非常廣泛的應用於生活上，然許多國家及企業正在研究如何將氫能源運用在各種產品及生活中來解決未來所要面對的能源危機。氫燃燒後的產物只有水，是世界上最乾淨之能源，對環境不會造成汙染。除核燃料外，氫之熱值(heating value)是目前所有燃料中最高。以氫製成之燃料電池，由化學能轉換為電能，不受卡諾循環限制。氫分佈範圍廣泛且含量豐富，其主要存在於水、碳氫燃料與生物體內，取之不盡用之不竭。

#### 二、光催化水分解產氫

目前產氫之技術，有石化燃料重組產氫、水電解產氫、生質物(biomass)產氫與光熱產氫技術等。而水(H<sub>2</sub>O)為地球上最豐富之資源，若利用太陽光做為水分解之能量來源，輔助半導體材料產氫，則水可持續不斷地還原氫。為永續經營且無二氧化碳排放之產氫法，使用光催化水分解產氫為必然之趨勢。

#### 三、半導體技術製程

相較於化學成長法，半導體製程最大之優勢在於穩定性高。而本實驗室於國家奈米元件實驗室(National Nano Device Laboratories)之儀器操作及技術已具相當豐富經驗，這提供了未來參與於光催化水分解產氫非常重要之創新技術

與發展。目前文獻上，利用半導體製程技術之光催化水分解產氫也正於起步階段，這趨勢提供未來發展潛力。

#### 四、表面電漿共振

表面電漿共振之主要貢獻，使光催化劑之電子躍遷機率上升，此為稱電場效應，以及使表面電漿共振奈米粒子上的電子突破蕭基能障(Schottky barrier)至光觸媒之導帶上與水進行還原反應，此稱之為熱電子效應，此目的均於增強產氫效率。

## 第二章 元件製作與儀器分析

### 2.1 元件基板

本研究所使用之矽基板為竹科半導體材料有限公司(Semiconductor Wafer Inc.)生產之*p*-type摻雜矽晶片，規格如下：

表2-1 本研究使用矽基板之參數。

6" Silicon Wafer	
Orientation	<100>
Type/Dopant	<i>p</i> -type/Boron
Diameter (mm)	150
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	$625 \pm 25$
Resistivity ( $\Omega\text{-cm}$ )	1 ~ 15
surface	One side polished

### 2.2 元件製作

本研究將銀粒子修飾於以矽微米柱陣列為主體之微米結構，探討對水分解之光致電流、光吸收、產氫量與IPCE之影響。本研究元件製作主要於國家奈米元件實驗室(National Nano Device Laboratories ; NDL)完成。

## 2.2.1 硬式罩幕層 (hard mask)

因後續蝕刻之矽微米柱深度為微米等級，以NDL標準製程塗佈之光阻厚度僅800 nm，在到達矽微米柱蝕刻目標深度前光阻將完全被刻除，故沉積氧化層目的為製作硬式罩幕層(hard mask)有效遮蔽奈米柱蝕刻範圍。

### 2.2.1.1 晶圓清洗

為維持晶片之潔淨度，在沉積氧化層前須經濕式化學清洗之標準清洗(standard clean ; STD)與稀氫氟酸(diluted HF ; DHF)浸泡，以提高製程良率、膜厚品質與穩定度。其中標準清洗之一(standard clean – 1 ; SC-1)主要為氨水，為去除微粒、氧化有機物與融解金屬離子；標準清洗之二(standard clean – 2 ; SC-2)主要為鹽酸，為溶解金屬鹼金及鹼土族金屬離子；而稀氫氟酸為溶解原生氧化層(native oxide)，如表2-2。

表2-2 氧化層沉積前之清洗步驟。

SC-1		SC-2		DHF		
NH <sub>4</sub> OH : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O	QDR	HCl : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O	QDR	HF : H <sub>2</sub> O	QDR	spin dry
1 : 4 : 20	→	1 : 1 : 6	→	1 : 50	→	
75°C		75°C		室溫		
600 sec		600 sec		60 sec		

### 2.2.1.2 沉積氧化層

氧化層為透過低壓化學氣相沉積系統(Low Pressure Chemical Vapor Deposition System ; LPCVD)所沉積，所需厚度為500 nm，且對其電性不求不高，故以濕式氧化法氧化速度最快，利用氫氧點火方式產生水氣，與矽基板於高溫980°C下反應形成二氧化矽，其反應式如下：

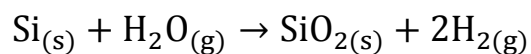
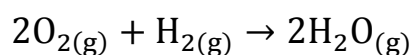


圖2.1 低壓化學氣相沉積系統。

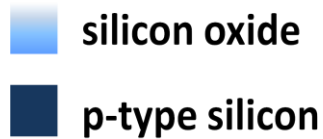


圖2.2 二氧化矽層沉積於p型矽晶片之示意圖。

### 2.2.1.3 光阻塗佈

接著定義硬式罩幕層圖案，透過光阻塗佈與顯影機(TRACK)於厚度500 nm的氧化層上塗佈正型光阻，塗佈過程首先經90°C的去水烘烤，氣相塗佈六甲基二矽氮烷(hexamethyldisilazane ; HMDS)助黏劑改變表面之親疏水性，冷卻至室溫後，以3435 rpm轉速塗佈800 nm之正型光阻，接著再以90°C軟考90秒，去除溶劑以提升附著力，並提升阻劑曝光與非曝光區顯影速率比，降低阻劑內應力，最後再降至室溫。如圖2.3。



圖2.3 光阻塗佈與顯影機。




-  photoresist
-  silicon oxide
-  p-type silicon



圖2.4 光阻塗佈於氧化層之示意圖。

#### 2.2.1.4 曝光與顯影

由於硬式罩幕層圖案接近微米等級，且I-line曝光系統具曝光過程快速、穩定與產率高等優點，故曝光方式利用光波長為365 nm之I-line曝光系統，如圖2.5。預期曝光範圍為850 nm之方格陣列，方格週期為1.7  $\mu\text{m}$ ，方陣範圍為1  $\text{cm}^2$ 。使用之光罩為放大5倍之倍縮光罩，故不透光部分為850  $\times$  5 nm之方格陣列，方格週期為1.7  $\times$  5  $\mu\text{m}$ ，方陣範圍為1  $\times$  5  $\text{cm}^2$ 。曝光後，以光阻塗佈與顯影機顯影，顯影步驟首先以110°C烘烤60秒，目的為去除駐波效應，入射光在阻劑中的光束(無 $\pi$ 相位差)與入射到晶圓表面再反射的光束(產生 $\pi$ 相位差)產生干涉的效應，此駐波效應造成阻劑在不同的厚度所接收的曝光量不同，顯影後阻劑的輪廓形成擺動狀(swing)，而非垂直。曝光後烤利用熱能促使原本依不同干涉狀況分佈之分解及未分解的感光化合物產生熱擴散，而使縱向分佈較趨於均勻，以減少駐波效應的影響，進而提昇解析度。緊接著冷卻至室溫，再以旋轉塗佈顯影液，最後經120°C 硬烤90 sec，去除殘餘溶劑，增進附著力及薄膜品質以利接續之蝕刻製程[43]。



圖2.5 I-line曝光系統。




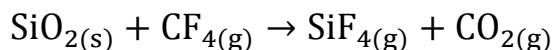
-  photoresist
-  silicon oxide
-  p-type silicon



圖2.6 顯影後之示意圖。

### 2.2.1.4 蝕刻氧化層

顯影完成後，即進入乾式蝕刻機台(圖2.7)。乾式蝕刻機台利用離子轟及方式撞擊樣品表面，再藉由相對應之氣體產生反應機制蝕刻樣品，故乾式蝕刻具非等向性之優勢。本研究利用TEL TE5000 (TEL)機台進行二氧化矽層蝕刻，其原理為氬氣電漿轟擊元件表面，使二氧化矽鍵結破壞，再通入三氟甲烷(CHF<sub>3</sub>)與四氟化碳(CF<sub>4</sub>)與二氧化矽反應形成四氟化矽氣體，最後由收器系統抽離，其反應如下：






其中三氟甲烷為降低氟碳比(F/C)，增加蝕刻選擇比。參數如表2-3。蝕刻後之示意圖如圖2.8。

表2-3 蝕刻二氧化矽參數。

TEL乾式蝕刻二氧化矽	
壓力 (mtorr)	200
功率 (W)	800
氬氣 (sccm)	400
三氟甲烷 (sccm)	20
四氟化碳 (sccm)	20



圖2.7 TEL乾式蝕刻機台。

-  photoresist
-  silicon oxide
-  p-type silicon

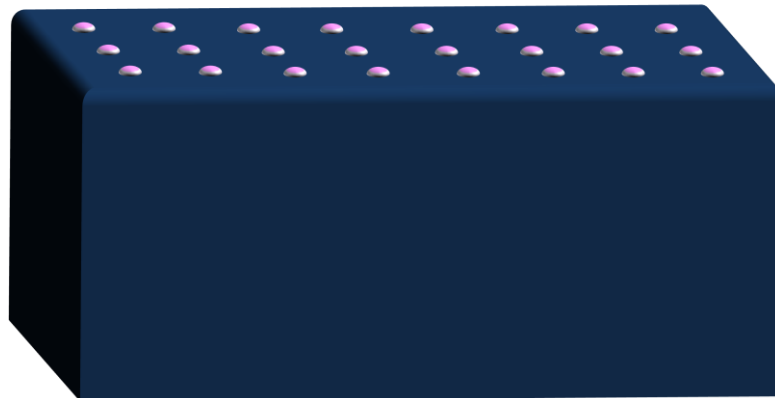


圖2.8 完成二氧化矽蝕刻之示意圖。

### 2.2.1.5 去除光阻

一般蝕刻氧化層後，可直接蝕刻底層材料，並以光學膜厚儀確定蝕刻深度。但本實驗底層為矽基板，蝕刻深度無法以傳統光學膜厚儀分析，須以表面輪廓分析儀量測，而此方式為探針接觸式之量測，故須於蝕刻矽前將膠態光阻去除。

光阻去除方式透過NDL之乾式光阻去除機(Mattson AspenII Asher)。以250°C之氧電漿轟擊樣品30 sec，將大部份光阻去除。再以120°C硫酸浸泡10 min，將殘餘光阻完全移除，完成硬式罩幕層圖案，如圖2.9所示。

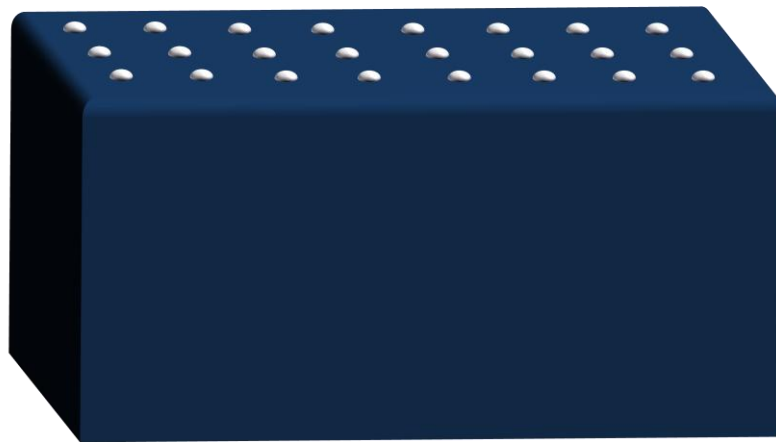
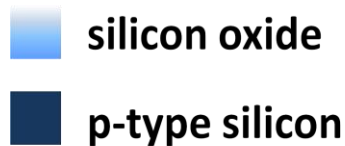


圖2.9 完成光阻去除之示意圖。

圖2.10 為光阻完全去除後之線上電子顯微鏡圖，顯示圓形之硬式罩幕層週期性排列整齊，直徑約 $820 \pm 20$  nm，厚度500 nm，白色輪廓為邊緣效應(edge effect)所導致。

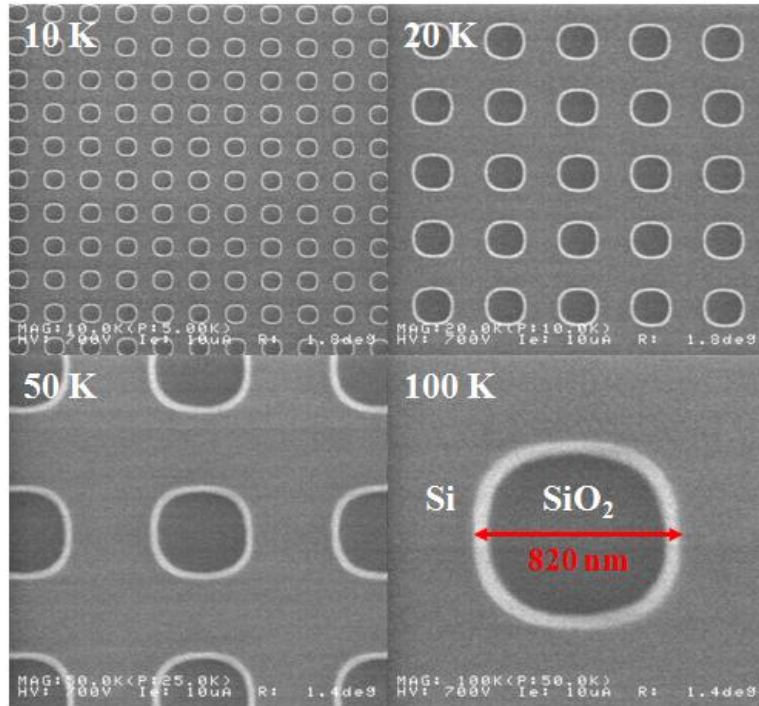
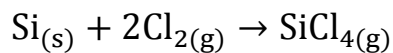


圖2.10 完成光阻去除之樣品於不同放大倍率下之線上電子顯微鏡圖。

### 2.2.2 形成矽微米柱陣列

本研究所製備之矽微米柱之深度為1  $\mu\text{m}$ 、3  $\mu\text{m}$ 與12  $\mu\text{m}$ ，陣列範圍固定為1  $\text{cm}^2$ 。由TCP 9400SE (TCP)機台進行第二次乾式蝕刻—矽基板蝕刻，完成1 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 矽微米柱陣列，儀器如圖2.11。此階段主要係利用矽與二氧化矽之蝕刻選擇比(Si : SiO<sub>2</sub> = 17 : 1)達至蝕刻效果。此時蝕刻主腔體內通入35 sccm 氯氣(Cl<sub>2</sub>)與125 sccm 溴化氫(HBr)，主要藉由氯氣與矽反應為四氯化矽之氣體，並由抽氣系統帶離腔體，其反應式如下：



其中加入溴化氫之目的為提高矽與二氧化矽之蝕刻選擇比。



圖2.11 TCP乾式蝕刻矽機台。

另 $12\ \mu\text{m}$ 矽微米柱屬深蝕刻，透過感應耦合式蝕刻系統(inductive couple plasma etcher ; ICP etcher)，蝕刻氣體為 $99.5\ \text{sccm}$ 之六氟化硫( $\text{SF}_6$ )與 $8.5\ \text{sccm}$ 之氧氣( $\text{O}_2$ )，反應過程腔體溫度保持在 $-110^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ，儀器如圖2.12所示。



圖2.12 感應耦合式蝕刻系統。

完成深度 $1\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ 與 $12\ \mu\text{m}$ 之矽微米柱蝕刻，浸泡60 sec 氫氟酸去除硬式罩幕層，再利用SC-1溶液將伴隨乾蝕刻之polymer聚合物移除，完成p-type矽微米柱，如圖2.13。

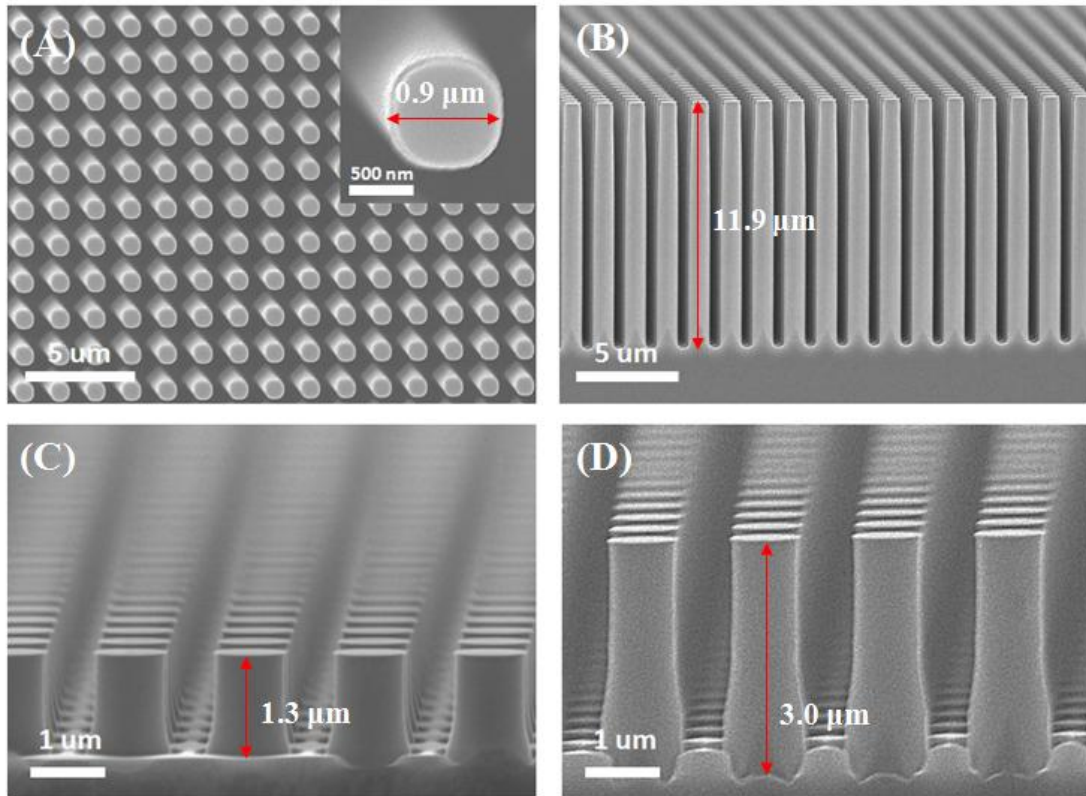


圖2.13 (A)與(B)為深度 $12\ \mu\text{m}$ 之矽微米柱，  
(C)與(D)分別為近 $1\ \mu\text{m}$ 與 $3\ \mu\text{m}$ 之矽微米柱。

### 2.2.3 製作背電極

為減少載子由矽微米柱陣列至後續黏接之銅導線傳輸路徑，避免電子-電洞再復合現象發生，矽微米柱陣列元件須將晶片厚度磨薄，另一方面，考量後續清洗後之旋乾，不能過度減薄，否則元件可能會因而破碎於旋乾機內。綜合以上考量，本實驗委託元發電子股份有限公司以機械研磨方式磨薄晶片厚度至 $350\ \mu\text{m}$ 。

完成磨薄後，於沉積背電極前須再經STD與稀氫氟酸清洗，過程如表2-2。背電極透過電子槍金屬蒸鍍系統 (E-gun) 沉積單一金屬鋁 (Al) 500 nm，腔體壓力為 $3 \times 10^{-6}$  mtorr，外加電壓為10 kV，機台如圖2.14。



圖2.14 電子槍金屬蒸鍍系統。

完成後進入氫燒結(H<sub>2</sub>-sinter)步驟，其原理係藉由高溫環境下(400°C, 30 min)，氫氣擴散至半導體與金屬接面處，使氫離子與表面之斷鍵結合，修補其斷鍵以降低接觸電阻。

#### 2.2.4 光陰極製作

完成氫燒結之元件委託元發電子股份有限公司切割晶片，將晶圓上每1cm<sup>2</sup>之矽微米方陣個別切割分離。分離後之元件背面以銀膠黏接長度約20 cm之銅導線，

靜置於55°C烘箱一整夜，目的使銀膠完全乾硬。確定乾硬後，以AB膠包覆整體元件，僅裸露矽微米方陣區域，再靜置4小時，即完成光陰極之製作，如圖2.15，其(A)圖之光陰極矽微米方陣區域呈現彩色，原因為此區可視為非均勻介質，故光線被散射成不同波段。

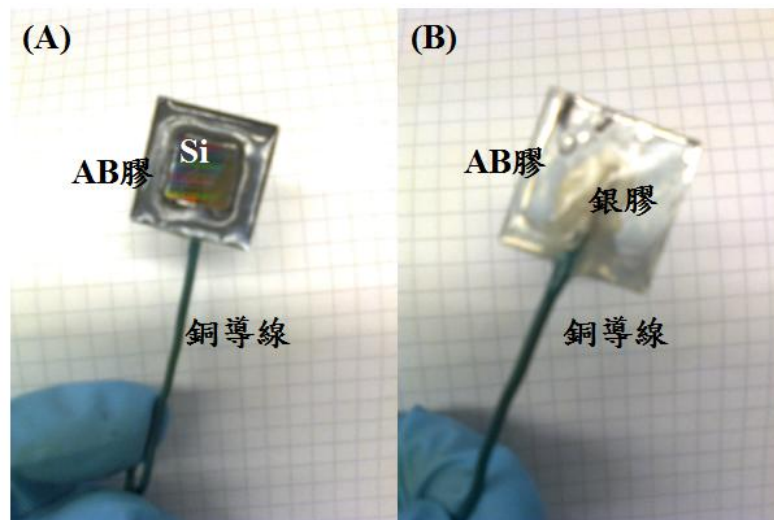


圖2.15 (A)與(B)分別為光陰極之正面與反面。

### 2.2.5 修飾銀粒子

光陰極置於水分解之光電流測量系統，比較不同矽微米柱長度之單位面積光電流強度，以最佳長度條件之光陰極修飾銀粒子。於修飾前須經氫氟酸30 sec清洗，去除表面之原生氧化層，接著分別浸泡於0.05 M之硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )溶液10、20、30、40、60、90 秒，最後以去離子水沖洗並氮氣吹乾，銀粒子之修飾即完成，如圖2.16。修飾後之銀粒子主要分佈於矽微米柱之上段部分，特別在柱頭呈奈米皇冠之結構。

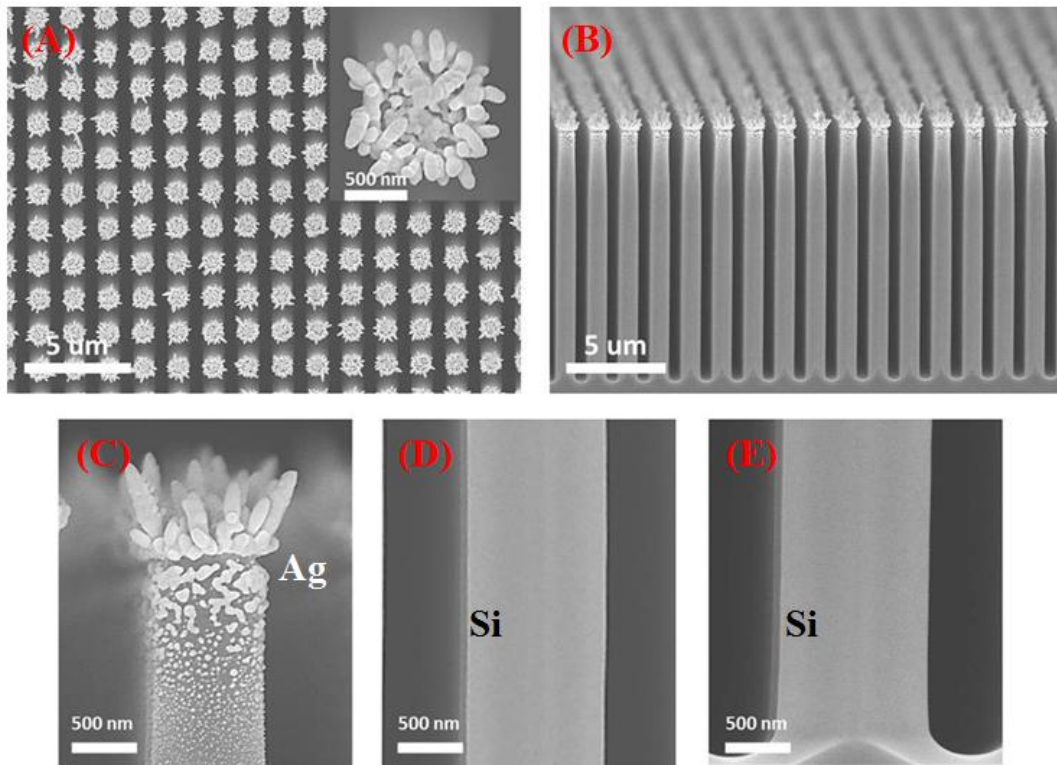


圖2.16 矽微米柱長度10 μm之光陰極浸泡於硝酸銀溶液30 sec後之電子顯微鏡圖。  
(A)為俯視圖；(B)為側面圖；(C-E)分別為矽微米柱上、中與下段之局部放大圖。

### 第三章 結果與討論

於本章節中，將分為元件結構與量測兩部分探討。以掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope ; SEM) 檢視元件形貌，確認微米柱之長度與銀粒子外貌及晶粒大小。以紫外線-可見光吸收光譜 (ultraviolet - visible light absorption spectra ; UV-vis) 測量其光吸收波段，觀察於矽微米柱陣列修飾銀粒子前後之光吸收差異。以電化學分析儀 (Autolab) 測量光電流值並結合分光儀測量入射單色光子-電子轉化效率 (monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency ; IPCE)。

#### 3.1 元件結構

此元件為單晶矽微米柱陣列，圓柱直徑約為  $0.9\ \mu\text{m}$ ，柱長分約為  $1\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$  與  $12\ \mu\text{m}$ ，呈周期性排列之面積為  $1\ \text{cm}^2$  陣列，周期約為  $0.6\ \mu\text{m}$ ，如圖3.1。將三種不同長度  $1\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$  與  $12\ \mu\text{m}$  之矽微米柱陣列分別以電化學分析儀測量光電流，於相同電壓  $-1\ \text{V}$  下測得結果以  $12\ \mu\text{m}$  之光電流值最顯著。

為探討銀粒子於矽微米柱陣列對水分解之影響，將  $12\ \mu\text{m}$  之矽微米柱修飾銀粒子，圖3.1為浸泡硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) 與氫氟酸之混合溶液  $30\ \text{sec}$  後之掃描式電子顯微鏡圖，明顯觀察儀銀粒子主要分佈於柱頭，越往柱底銀粒子晶粒越小且越稀疏，而在柱頭頂部呈皇冠狀之銀奈米柱叢。

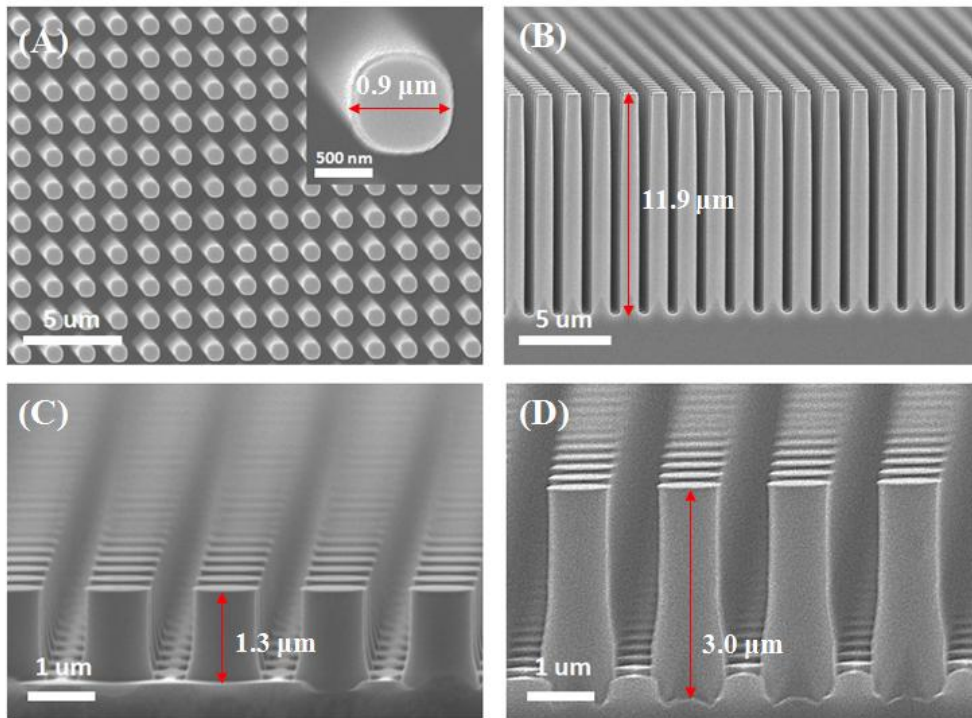


圖3.1 (A)與(B)為深度12  $\mu\text{m}$ 之矽微米柱；  
(C)與(D)分別為近1  $\mu\text{m}$ 與3  $\mu\text{m}$ 之矽微米柱。

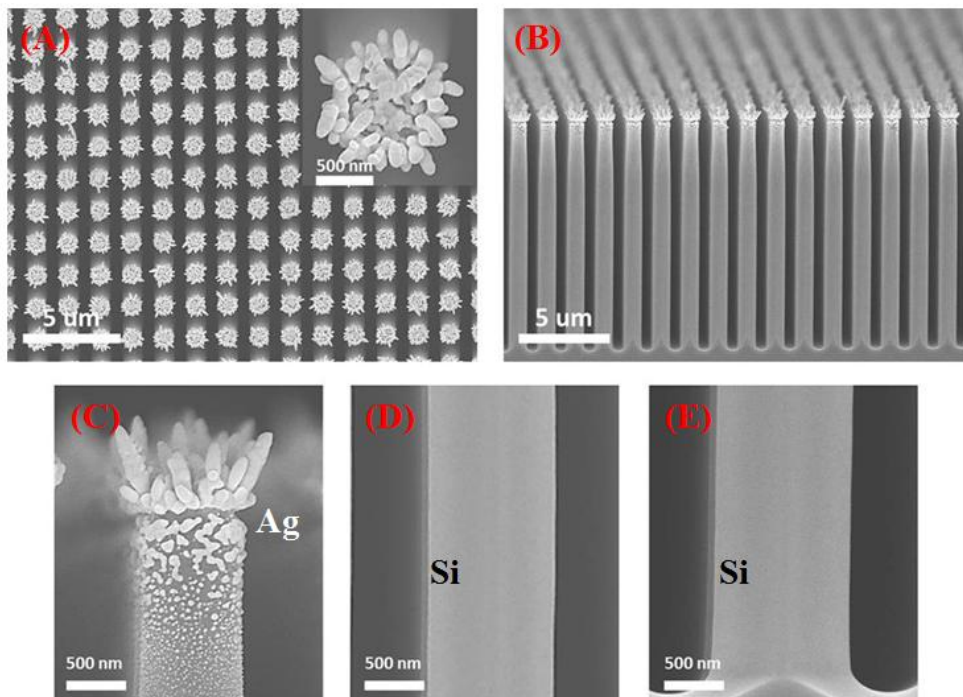


圖3.2 矽微米柱長度10  $\mu\text{m}$ 之光陰極浸泡於硝酸銀溶液30 sec後之電子顯微鏡。

### 3.2 紫外線-可見光吸收光譜 (ultraviolet - visible light absorption spectra)

本研究以紫外光-可見光吸收光譜證明矽微米柱陣列於修飾銀粒子後可增加可見光之吸收。首先比較不同長度1  $\mu\text{m}$ 、3  $\mu\text{m}$ 與12  $\mu\text{m}$ 矽微米柱陣列之光吸收，由圖3.3可觀察吸收強度正比於微米柱長，其可能之原因為當光入射至微米柱陣列，光產生多次反射，矽微米柱越長反射次數增多，增加光吸收次數。故12  $\mu\text{m}$ 之矽微米柱陣列之光吸收最為顯著。

將光吸收最顯著之12  $\mu\text{m}$ 矽微米柱陣列浸泡硝酸銀與氫氟酸混合溶液修飾銀粒子，比較不同浸泡秒數0、10、20、30、40、60、90秒之光吸收值。於紫外光區光吸收強度隨浸泡秒數增加而增強，而可見光波段則反之，其可能原因在於銀粒子主要吸收波段為紫外光區，而矽微米柱主要吸收為可見光至紅外光波段，當浸泡秒數增加，矽微米柱上之銀粒子數量越多，紫外光區吸收增加，同時矽微米柱吸收入射光面積減小，可見光與紅外光之光吸收同時下降，如圖3.4所示。修飾銀之矽微米柱陣列於入射波長為300 nm與350 nm具明顯之銀吸收峰，推測波長350 nm之吸收峰貢獻為銀材料本身之吸收峰，而波長300 nm之吸收峰來自於銀粒子之表面電漿共振效應。

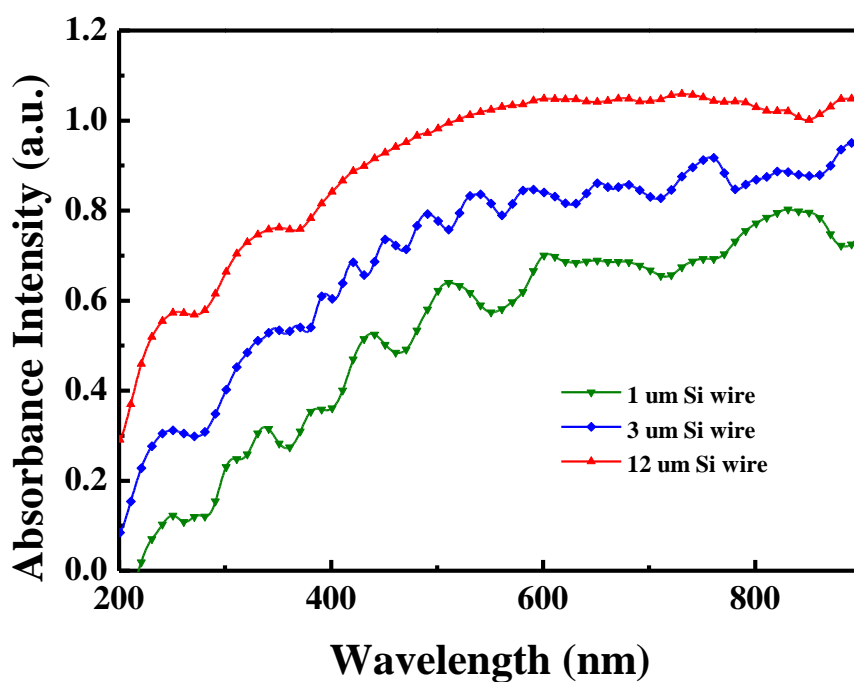


圖3.3 不同長度1  $\mu\text{m}$ 、3  $\mu\text{m}$ 與12  $\mu\text{m}$ 矽微米柱陣列之紫外線-可見光吸收光譜。

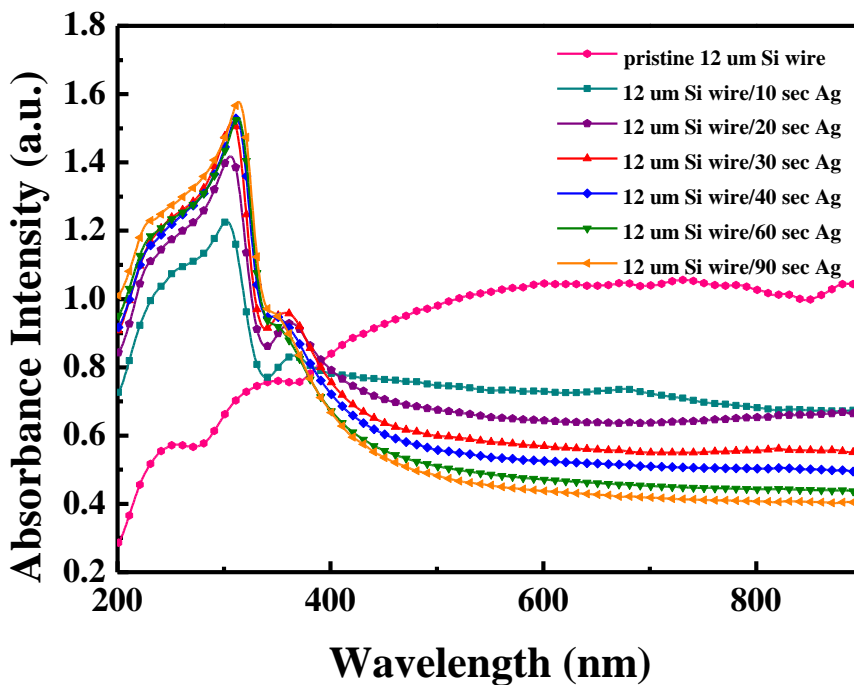


圖3.4 長度12  $\mu\text{m}$ 之矽微米柱陣列修飾不同秒數銀粒子之紫外線-可見光吸收光譜。

### 3.3 光電化學特性量測

線性伏安法量測光電流之實驗數據可得知開路電壓(onset potential)與光電流(photocurrent)之訊息，因水之氧化速率較慢，造成氧化鋅表面載子之累積而再結合(recombination)，故開路電壓需達一定之值才可測得光電流之訊號。本研究使用之光源為AM 1.5 G之氙燈源，功率為 $100 \text{ W/cm}^2$ 。電解質為 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH = 1)，而參考電極為Ag/AgCl，將元件置於陰極，陽極為白金片。

如圖3.5所示，矽微米柱長 $1 \mu\text{m}$ 、 $3 \mu\text{m}$ 與 $12 \mu\text{m}$ 之光電流分別為紅色、藍色與綠色曲線。與圖3.3對照可知，光電流強度隨光吸收增加的趨勢。於較長之矽微米柱陣列，光之傳遞路徑較長，故光反應較顯著。將最顯著之 $12 \mu\text{m}$ 矽微米柱陣列比較分別浸泡0、10、20、30、40、60、90秒之硝酸銀與氫氟酸混合溶液之光電流，開路電壓隨浸泡秒數增加而減少，光電流則反之，而光電流於浸泡30秒為最大值，浸泡大於30秒之光電流反而下降，原因在於浸泡秒數大於30秒時，銀粒子覆蓋於矽微米柱而減少其接觸光之面積，故光電流下降。其造成光電流大幅提升之貢獻，推測其主要源自於銀之共催化劑之效應，其次為表面電漿共振之效應。

外加偏壓固定於  $-1 \text{ V}$  下，測量光電流隨時間之穩定性。如圖3.7與3.8所示，於200秒內，修飾銀粒子前後光電流強度一致且具非常好之穩定性，其中圖3.7修飾銀粒子前，觀察照光之瞬間出現尖銳之光電流峰值，原因在於電子-電洞之快速結合。

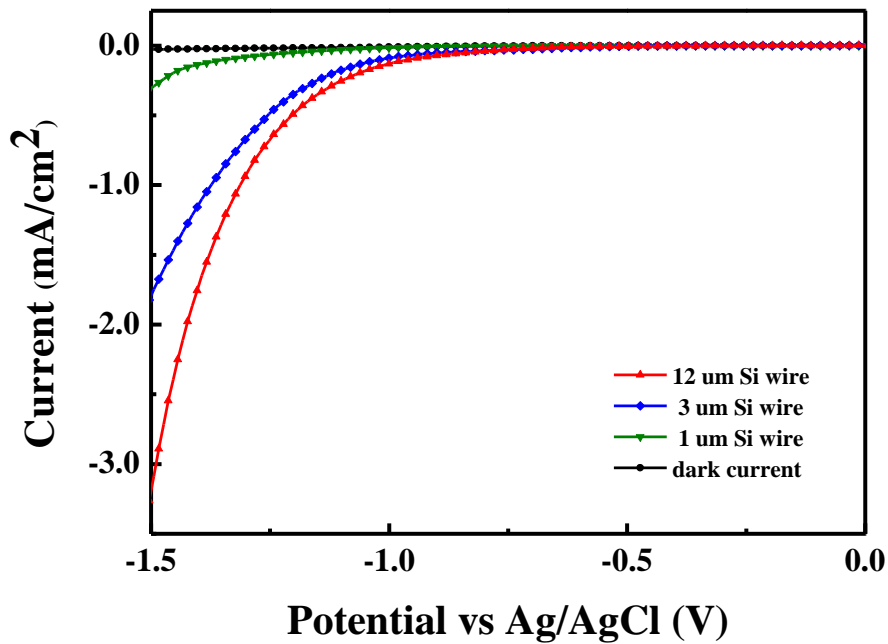


圖3.5 長度分別為1  $\mu\text{m}$ 、3  $\mu\text{m}$ 與12  $\mu\text{m}$ 之矽微米柱陣列所得之光電流。

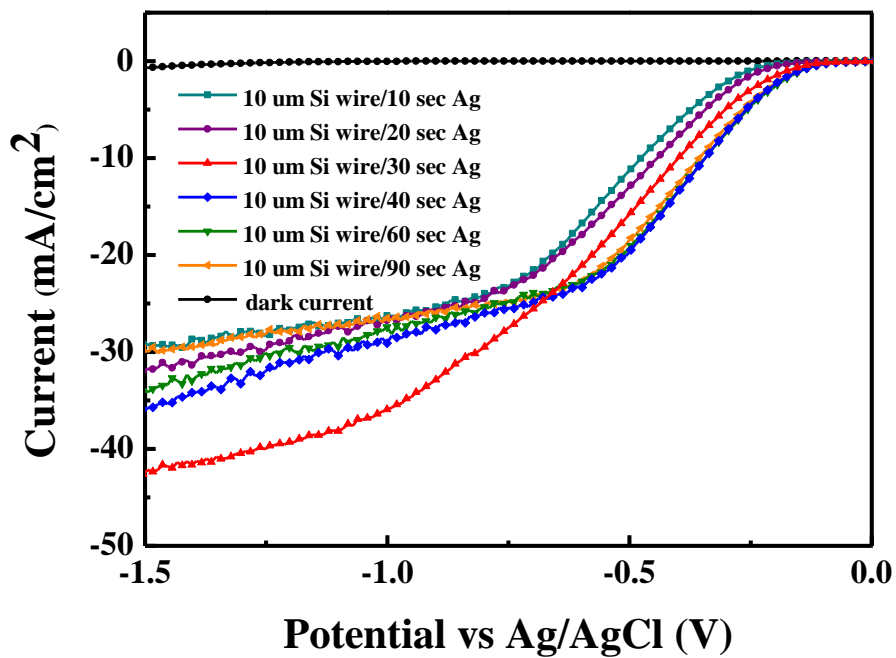


圖3.6 分別用不同時間秒數修飾銀粒子於長度12  $\mu\text{m}$ 之矽微米柱陣列所得之光電流。

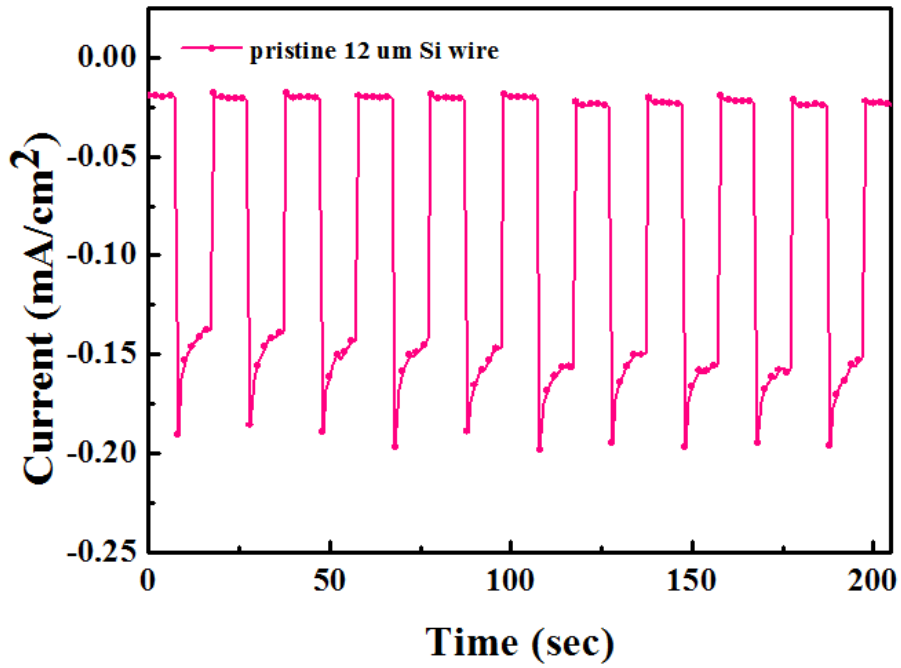


圖3.7 長度12  $\mu\text{m}$ 之純矽微米柱外加偏壓-1 V下，  
照光與非照光之光電流穩定性量測。

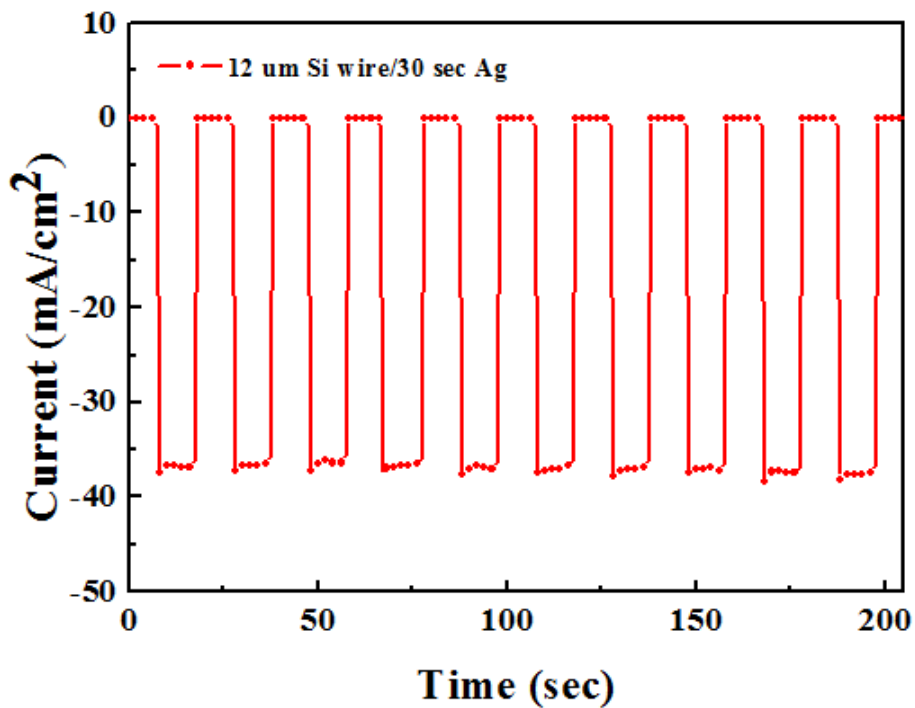


圖3.8 修飾30秒銀粒子之長度為12  $\mu\text{m}$ 矽微米柱  
外加偏壓-1 V下之照光與非照光之光電流穩定性量測。

最佳參數為修飾30秒銀粒子且長度為 $12\mu\text{m}$ 矽微米柱陣列，將此參數之電極量測氫氣產量，如圖3.9所示，於60分鐘內氫氣量氫氣排放量隨時間呈線性變化。

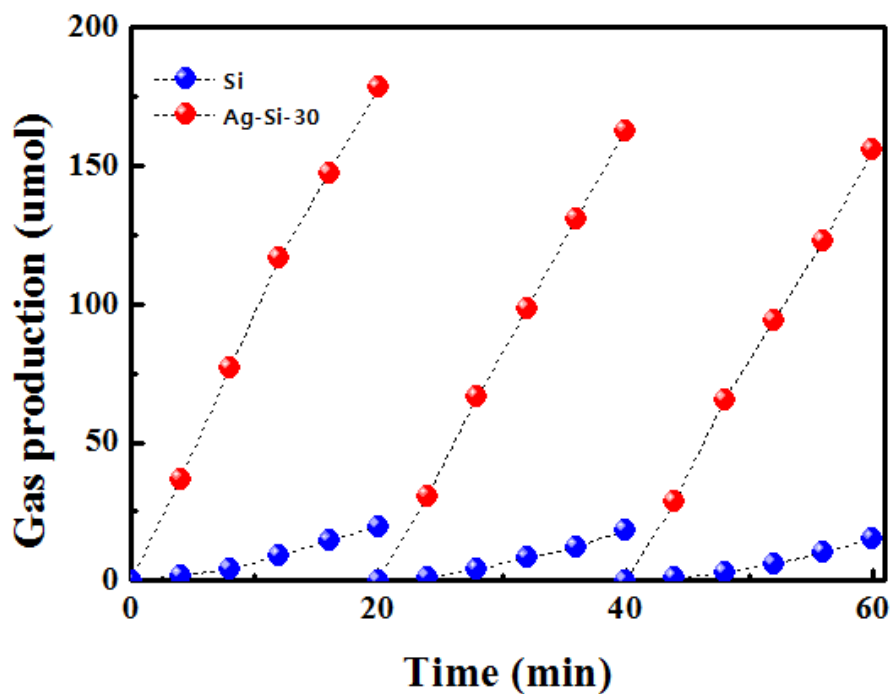


圖3.9 紅色線為修飾30秒銀粒子且長度為 $12\mu\text{m}$ 矽微米柱陣列之氫氣產生量。藍色為純矽之 $12\mu\text{m}$ 矽微米柱陣列之氫氣產生量。

## 第四章 總結

於本研究中，以水分解產氫，希冀以「氫」替代傳統石化燃料的再生能源。研究主要分為製程與量測兩部分。製程上利用半導體技術，完成不同長度1  $\mu\text{m}$ 、3  $\mu\text{m}$ 與12  $\mu\text{m}$ 之矽微米柱陣列，最大特點在於製程穩定性高。接著利用化學溶液以浸泡方式還原銀粒子於微米柱上，呈皇冠狀。

量測上，由光吸收得知修飾銀粒子後，紫外光波段吸收強度大幅提升，可見光與紅外光因矽微米柱受銀粒子遮蔽而吸收強度減小。而開路電壓隨銀粒子修飾量增加而減小，電流最大值在修飾秒數為30秒，電壓-1 V時，電流值約42  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。其主要貢獻於共催化劑之效應與表面電漿共振效應增加光電流值。

本研究於未來可改善之方向，可能為調整硝酸銀與氫氟酸之濃度與浸泡時間，或者於浸泡溶液時利用超音波震盪，減少積聚於矽微米柱陣列內之空氣，使銀粒子粒徑一致且均勻分布於矽微米柱之表面。此外，也可修飾金 (Au) 或銅 (Cu) 同為產生表面電漿共振之金屬粒子減低開路電壓與增加光電流，增加產氫效率。

## 參考文獻

- [1] 吳晟, 能原報導, 2 月號 (2004)
- [2] 黃新薰等著, 從生命週期觀點探討國內私人小客車之能源消耗與溫室氣體排放之, 研究交通部運輸研究所 (2012)
- [3] <http://www.businessinsider.com/well-this-isnt-going-to-be-good-for-the-european-economy-2012-2>
- [4] 曲新生等著, 產氫與儲氫技術, 五南圖書出版股份有限公司 (2007)
- [5] A. Fujishima, K. Honda, ELECTROCHEMICAL PHOTOLYSIS OF WATER AT A SEMICONDUCTOR ELECTRODE, Nature, 238 (1972) 37-+.
- [6] 劉怡君, 摻雜碳之  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜合成及水分解應用, 國立台北科技大學資源工程研究所碩士論文 (2010)
- [7] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, Chem. Soc. Rev., 38 (2009) 253-278.
- [8] M.G. Roel van de Krol, Photoelectrochemical Hydrogen Production, Springer, Dordrecht, 2012.
- [9] [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Solar\\_Spectrum.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png)
- [10] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, Catalysis with TiO<sub>2</sub>/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 4943-4950.
- [11] K. Maeda, K. Domen, Solid Solution of GaN and ZnO as a Stable Photocatalyst for Overall Water Splitting under Visible Light, Chem. Mat., 22 (2010) 612-623.
- [12] H.M. Chen, C.K. Chen, C.C. Lin, R.S. Liu, H. Yang, W.S. Chang, K.H. Chen, T.S. Chan, J.F. Lee, D.P. Tsai, Multi-Bandgap-Sensitized ZnO Nanorod

Photoelectrode Arrays for Water Splitting: An X-ray Absorption Spectroscopy Approach for the Electronic Evolution under Solar Illumination, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 21971-21980.

- [13] C. Liu, J.Y. Tang, H.M. Chen, B. Liu, P.D. Yang, A Fully Integrated Nanosystem of Semiconductor Nanowires for Direct Solar Water Splitting, *Nano Lett.*, 13 (2013) 2989-2992.
- [14] M.E. Stewart, C.R. Anderton, L.B. Thompson, J. Maria, S.K. Gray, J.A. Rogers, R.G. Nuzzo, Nanostructured plasmonic sensors, *Chem. Rev.*, 108 (2008) 494-521.
- [15] Y.K. Lee, C.H. Jung, J. Park, H. Seo, G.A. Somorjai, J.Y. Park, Surface Plasmon-Driven Hot Electron Flow Probed with Metal-Semiconductor Nanodiodes, *Nano Lett.*, 11 (2011) 4251-4255.
- [16] Z.W. Liu, W.B. Hou, P. Pavaskar, M. Aykol, S.B. Cronin, Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting Under Visible Illumination, *Nano Lett.*, 11 (2011) 1111-1116.
- [17] E.L. Warren, J.R. McKone, H.A. Atwater, H.B. Gray, N.S. Lewis, Hydrogen-evolution characteristics of Ni-Mo-coated, radial junction, n(+)p-silicon microwire array photocathodes, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 9653-9661.
- [18] M.T. Mayer, C. Du, D.W. Wang, Hematite/Si Nanowire Dual-Absorber System for Photoelectrochemical Water Splitting at Low Applied Potentials, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 12406-12409.
- [19] Y.J. Hwang, C.H. Wu, C. Hahn, H.E. Jeong, P.D. Yang, Si/InGaN Core/Shell Hierarchical Nanowire Arrays and their Photoelectrochemical Properties, *Nano Lett.*, 12 (2012) 1678-1682.
- [20] S.W. Boettcher, J.M. Spurgeon, M.C. Putnam, E.L. Warren, D.B. Turner-Evans,

- M.D. Kelzenberg, J.R. Maiolo, H.A. Atwater, N.S. Lewis, Energy-Conversion Properties of Vapor-Liquid-Solid-Grown Silicon Wire-Array Photocathodes, *Science*, 327 (2010) 185-187.
- [21] M.C. Putnam, S.W. Boettcher, M.D. Kelzenberg, D.B. Turner-Evans, J.M. Spurgeon, E.L. Warren, R.M. Briggs, N.S. Lewis, H.A. Atwater, Si microwire-array solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 3 (2010) 1037-1041.
- [22] J.M. Spurgeon, S.W. Boettcher, M.D. Kelzenberg, B.S. Brunschwig, H.A. Atwater, N.S. Lewis, Flexible, Polymer-Supported, Si Wire Array Photoelectrodes, *Adv. Mater.*, 22 (2010) 3277-+.
- [23] S.W. Boettcher, E.L. Warren, M.C. Putnam, E.A. Santori, D. Turner-Evans, M.D. Kelzenberg, M.G. Walter, J.R. McKone, B.S. Brunschwig, H.A. Atwater, N.S. Lewis, Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Using Si Microwire Arrays, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 1216-1219.
- [24] J.R. McKone, E.L. Warren, M.J. Bierman, S.W. Boettcher, B.S. Brunschwig, N.S. Lewis, H.B. Gray, Evaluation of Pt, Ni, and Ni-Mo electrocatalysts for hydrogen evolution on crystalline Si electrodes, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 3573-3583.
- [25] N.C. Strandwitz, D.B. Turner-Evans, A.C. Tamboli, C.T. Chen, H.A. Atwater, N.S. Lewis, Photoelectrochemical Behavior of Planar and Microwire-Array Si|GaP Electrodes, *Adv. Energy Mater.*, 2 (2012) 1109-1116.
- [26] A. Kargar, K. Sun, Y. Jing, C.M. Choi, H.S. Jeong, Y.C. Zhou, K. Madsen, P. Naughton, S.H. Jin, G.Y. Jung, D.L. Wang, Tailoring n-ZnO/p-Si Branched Nanowire Heterostructures for Selective Photoelectrochemical Water Oxidation or Reduction, *Nano Lett.*, 13 (2013) 3017-3022.
- [27] Z.Z. Xiong, M.J. Zheng, S.D. Liu, L. Ma, W.Z. Shen, Silicon nanowire array/Cu<sub>2</sub>O crystalline core-shell nanosystem for solar-driven photocatalytic water splitting, *Nanotechnology*, 24 (2013).

- [28] A. Kargar, K. Sun, Y. Jing, C. Choi, H. Jeong, G.Y. Jung, S. Jin, D.L. Wang, 3D Branched Nanowire Photoelectrochemical Electrodes for Efficient Solar Water Splitting, ACS Nano, 7 (2013) 9407-9415.
- [29] 陳悅芳，林欣瑜，陳郁文。2008。水分解製氫反應之光觸媒。中華民國發明專利第 I293037 號。
- [30] 陳悅芳，林欣瑜，陳郁文，陳陵援。2008。過渡金屬在銦鎢氧化物光觸媒之製備方法其在水分解反應之應用。中華民國發明專利第 I296541 號。
- [31] LIEJIN GUO, XIANGHUI ZHANG, DENGWEI JING. 2008. Ni doping Cd\*.Zn\*.\*S micrometre ball photocatalyst and preparation method. CN patent No. 101157044.
- [32] YING YU, LU REN, YURONG DENG, JIALIN LI. 2009. Aquatherm preparation method of high effective catalyst (MIn)xCd2(1-x)S2 for the solar water analysing hydrogen production. CN patent No. 101337188
- [33] 黃朝琴，張文昇，鄭名山，陳佩君，李岱洲，吳錦貞，(2008)，光能轉換的觸媒材料及其製備方法，中華民國發明專利第 I374859 號。
- [34] SMOLYAKOV GENNADY A, OSINSKI MAREK A. 2012. Efficient hydrogen production by photocatalytic water splitting using surface plasmons in hybrid nanoparticles. U.S. patent No. 20120145532
- [35] CHAOSHENG LI, WENJUN LUO, ZHIGANG ZOU. 2010. BiVO4 nano photoelectrode and application thereof in hydrogen production from water splitting. CN patent No. 101775615.
- [36] NOH TAE HOON, CHO IN SUN, LEE SANG WOOK, KIM DONG WOOK , YIM DONG KYUN, ROH HEE SUK, PARK SANG BACK, SEO SE WON , LEE CHAN WOO, HONG KUG SUN. 2012. Photocatalysts for water splitting

and synthesis methods thereof. KR Patent No. 20120011304.

- [37] OH JIHUN, BRANZ HOWARD. 2012. Anti-reflective Nanoporous Silicon For Efficient Hydrogen Production. U.S. Patent No. 20120103825.
- [38] NAKANISHI HARUYUKI, MINEGISHI TSUTOMU, DOMEN KAZUNARI, KUBOTA JUN, MIWADA CHIKA. 2012. Photocatalyst For Water Splitting Comprising Gallium Selenide And Photoelectrode For Water Splitting Comprising The Same. WO Patent No. 2012121034.
- [39] KIM TAE GON, KIM TAE HYUNG, IM SEOUNG JAE. 2012. Visible Light Sensitive Photocatalyst, Method Of Producing The Same, Electrochemical Water Splitting Cell, Water Splitting System, Organic Material Decomposition System Comprising The Same. KR Patent No. 20120138646.
- [40] FUSHENG LIU, NAN LU, LIANLIAN LIU, TING FANG, TAO ZHU, LING LI, WENTAO WANG, HUA HUANG. 2012. Preparation Method For Porous Nano P-cus/n-cds Compound Semiconductor Photochemical Catalyst. CN Patent No. 102489318.
- [41] YAOJUN ZHANG, LICAI LIU, BINGLI WANG, LULU NI, YACHAO WANG, QIAN CHAI, DONGSHENG JING, XIAOZE GU, PEIYAO LIU. 2012. Steel-slag-base Cementing Material And Zinc Oxide Semiconductor Composite Catalyst And Application Thereof To Solar Photocatalytic Water Splitting To Produce Hydrogen. CN Patent No. 102688764.
- [42] LIN PEIBIN, LI QIANG, YANG YU, SU JIACHUN, SHANGGUAN WENFENG, SUN YANGZHOU. 2013. Catalyst Capable Of Responding To Visible Light And Being Used For Producing Hydrogen By Photocatalytic Water Splitting And Preparation Method Of Catalyst. CN Patent No. 102861597.
- [43] 楊金成、吳政三、柯富祥，奈米通訊，8卷1期，2001。