

PLD 기법으로 성장된 n형 TiO₂에서 Nb 도너의 활성화 에너지

배효정¹ · 하준석¹ · 박승환^{2,†}

¹전남대학교 신화학소재공학과, ²Saint-Gobain Research Corporate Limited

The activation Energy of the Niobium donor in n-type TiO₂ film grown by Pulsed Laser Deposition

Hyojung Bae¹, Jun-Seok Ha¹ and Seung Hwan Park^{2,†}

¹School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

²Saint-Gobain Research Corporate Limited, Minhang Development Zone, Shanghai 200-245, China

(2014년 12월 11일 접수: 2014년 12월 16일 수정: 2014년 12월 22일 게재확정)

초 록: 본 연구에서는 TiO₂에 나이오븀 (Nb) 도펀트가 주입되었을 때의 활성화 에너지를 홀 효과 측정 시스템과 온도 따른 photoluminescence (PL) 실험을 통하여 살펴보았다. Nb 이 도핑 된 n형 아나타제 TiO₂ 박막은 pulsed laser deposition (PLD) 기법으로 SrTiO₃기판에 성장되었다. 측정 결과, Nb 도너의 활성화 에너지 값은 홀 효과 측정에서는 14.52 meV, PL 측정에서는 6.72 meV로 다소 차이를 보였다. 이 결과는 기존의 어셉터 물질의 활성화 에너지들과는 차이를 나타내고 있으며, 향후 본 연구와 같은 shallow 도너 준위의 활성화 에너지 연구에 대한 더 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Abstract: In this paper, we will investigate the activation energies of Nb for TiO₂ using Hall effect measurement and photoluminescence (PL) system. Nb-doped TiO₂ thin film was grown on SrTiO₃ substrate by pulsed laser deposition (PLD) technique. After measurements, activation energies of niobium donor were 14.52 meV in Hall effect measurement, and 6.72 meV in PL measurement, respectively. These results showed different tendencies which are measured from the samples with acceptor materials. Therefore, it is thought that more research on activation energies for dopants of shallow donor level is expected.

Keywords: Activation energy, Anatase TiO₂, Nb doping, Pulsed laser deposition, Photoluminescence, Hall effect measurement.

1. 서 론

아나타제 TiO₂는 3.2 eV의 넓은 밴드갭을 가지고 있으며 높은 산화력, 음페력, 굴절률을 가지는 물질이다. 그렇기 때문에 TiO₂는 대표적인 광촉매 물질로써 쓰이고 있고, 최근에는 반도체 코팅 물질 및 태양전지 기반의 dye sensitized solar cell (DSSC) 구성물질 사용되는 등 날로 그 활용 영역이 넓어지고 있다.¹⁻⁴⁾ 하지만, TiO₂를 반도체 코팅 및 DSSC 물질로 직접 적용하기에는 TiO₂가 가지고 있는 자체 저항이 매우 높기 때문에 전도성을 부여하기 위한 별도의 공정이 필요하다. 뿐만 아니라, 생성된 빛을 효과적으로 투과하거나 태양광 빛을 효과적으로 흡수할 수 있는 광투과 특성 역시 중요하다 할 수 있다.

TiO₂의 전기적 특성을 향상시키기 위한 대표적인 방법은 TiO₂의 Ti 자리를 도핑물질로 치환하는 화학적 치환 (chemical substitution) 방법이 주로 사용되고 있다.⁵⁻⁷⁾ 화학적 치환은 일반적으로 Co, F, N, Nb 물질을 이용하여 도핑하는 방법으로 이루어지는데, 이 중 Nb은 다른 도핑 물질에 비하여 높은 전기적 특성을 나타내기 때문에 도핑 물질로서 많은 연구가 이루어지고 있다.^{8,9)} 높은 전기적 특성의 원인으로는 Nb 도펀트가 Ti 자리에 치환됨으로써 전자를 내놓게 되고, 이 전자가 밴드갭 내에 shallow 도너 준위를 형성하기 때문인 것으로 주로 알려져 있다.^{10,11)} 이러한 맥락으로 Nb 도너의 활성화 에너지는 n형 도핑 공정을 결정하는 중요한 요소 중에 하나이다. 따라서 최적의 Nb-doped TiO₂ (TNO) 박막 제작을 위해서는 n-type

[†]Corresponding author

E-mail: Seunghwan.Park@saint-gobain.com

© 2014, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

background기원에 대한 이해는 필수적이다.

한편, 광학적 활성화 에너지는 전기적 홀 활성화 에너지와는 몇 가지 이유로 인해 다른 값을 갖는다는 연구가 보고되고 있다.^{12,13)} 위 사실을 고려했을 때, TiO₂의 전기적 특성과 광학적 특성의 개선을 위해서는 전기적 특성 뿐만 아니라 광학적 특성 또한 고려해야 된다는 것을 알 수 있다. 하지만 대부분의 TiO₂의 Nb 도너에 대한 활성화 에너지 연구는 전기적 특성에 따른 활성화 에너지만을 주로 고려하였고, 광학적 특성에 따른 활성화 에너지에 대한 연구는 아직 미약한 수준이다. 따라서, 본 연구에서는 아나타제 TiO₂의 Nb 도펀트에 대한 활성화 에너지를 평가하는데 있어서 홀 측정을 이용한 전기적 활성화 에너지와 PL 측정을 이용한 광학적 활성화 에너지를 각각 구하여 이들을 서로 비교하여 보았다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 Nb-doped TiO₂ (TNO) 박막에서 Nb 도펀트의 전기적 특성과 광학적 특성을 비교하기 위하여 TNO박막과 함께 리퍼런스로 사용될 undoped TiO₂ (u-TiO₂) 박막을 함께 준비하였다. 두 박막은 모두 pulsed laser deposition (PLD) 기법을 이용하여 SrTiO₃ 기판 상에 성장하였다. Nb 도핑을 위해서 Nb₂O₅ 층을 전구체로 사용하였으며, u-TiO₂ 층과 함께 layer by layer 성장 방식으로 증착하였다. 예비 실험에서 8% Nb이 도핑 되었을 때, 가장 우수한 전기적 특성과 광 투과도를 나타내었기 때문에, 도핑농도는 8%로 결정하였고, 기판온도 300°C, 산소분압 10⁻⁵ torr로 고정시켜 챔버 내에서 성장하였다. 최종적으로 성장된 박막의 기판 표면 유기물을 제거하기 위해 아세톤과 isopropyl alcohol (IPA), 증류수로 각각 3분간 초음파 세척을 하였다.

전기적 홀 활성화 에너지와 광학적 활성화 에너지를 계산하기 위해 홀 효과 측정 시스템 (Hall effect measurement system, Ecopia, HMS-5000)과 온도에 따른 PL 실험 (temperature-dependent photoluminescence)을 이용하였다. 홀 효과 측정 시스템에서 80K부터 300K까지 10K 간격으로 홀 농도를 측정하였고, PL 실험에서는 10K, 20K, 40K, 80K, 160K, room temperature (RT) 온도와, 2.0 eV~4.5 eV 파장 하에서 PL 스펙트럼을 얻었다. 이 때, PL 레이저 소스는 325 nm He-Cd 를 사용하였고, 이 때, 노출시간은 1초, hole slit은 200 μm, 측정 단위는 1 nm였다.

3. 결과 및 고찰

먼저, TNO 박막의 n형 전기적 특성은 온도 의존성 홀 측정의 캐리어 농도를 통하여 확인하였다. 캐리어 농도 n은 홀 계수 R_H에 의해 다음 식 (1)로부터 얻어졌다.

$$n = \frac{r_H}{qR_H} \quad (1)$$

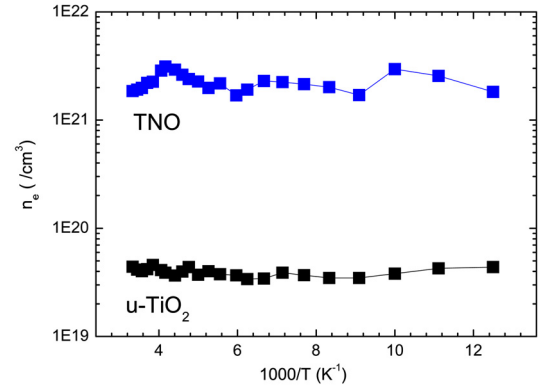
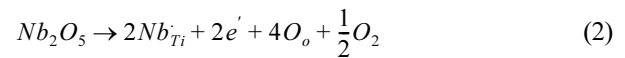


Fig. 1. Temperature dependence of the electron concentrations for u-TiO₂ (black) and TNO (blue) on ranging from 80K to 300K.

여기서, r_H는 홀 산란 인자이고, q는 전하량이다.

홀 측정을 통하여 얻은 u-TiO₂에 Nb을 도핑하기 전과 후의 캐리어 농도 비교 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 80K-300K까지 캐리어 농도를 측정 한 결과, u-TiO₂의 캐리어 농도는 ~10¹⁹ order를 나타내었고, Nb 도핑 후, 캐리어 농도는 2 order 향상된 ~10²¹ order를 나타내었다. 이는 Nb 도핑 효과로부터 캐리어가 많이 증가된 것을 보여주는 결과로써, 다음 식 (2)로 설명될 수 있다. 식 (2)은 Nb 전구체가 u-TiO₂에 도핑 될 때의 반응식을 나타낸 것이다.



이 식은 Nb₂O₅ 전구체가 u-TiO₂에 주입될 때, Nb이 Ti자리에 치환되며 자유전자가 생성이 되는 것을 나타낸다. 이 때 생성된 자유전자가 단일 전자로써 행동하며 밴드갭 내 shallow 도너 준위를 생성시킴으로써 u-TiO₂의 전기적 특성을 향상시키는 것으로 판단된다. 이 때의 Nb의 홀 활성화 에너지는 단일-도너/단일 어셉터 모델로 설명될 수 있으며, 이는 다음 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.^{12,14)}

$$\frac{n_0(n_0 + N_a)}{N_d - N_a - n_0} = \beta N_c e^{\frac{E_d^H}{kT}} \quad (3)$$

여기서 N_a, N_d는 각각 어셉터 농도와 도너 농도를 나타내고, n₀는 전자 캐리어 농도, E_d^H는 도너의 홀 활성화 에너지를 나타낸다. 그리고 β는 불순물 준위 스핀 겹침 인자 (impurity level spin degeneracy factor), N_c는 유효 전도대 준위 밀도 (effective conduction-band state density), T는 절대 온도, k는 볼츠만 상수를 나타낸다. N형 반도체에서 N_a는 N_d, n₀ 값에 비해 무시할 수 있을 정도로 작은 값을 가지므로 식 (3)은 다음과 같이 간략하게 나타낼 수 있다.

$$\frac{n_0^2}{N_d - n_0} = \beta N_c e^{\frac{E_d^H}{kT}} \quad (4)$$

전기적 홀 활성화 에너지를 계산하기 위하여 Fig. 1을 ln(n₀²/N_d-N₀) vs. 1/T으로 변환한 결과를 Fig. 2에 나타내

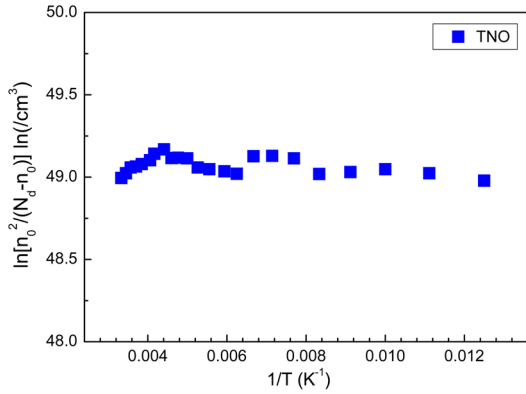


Fig. 2. $\ln[n_0^2/(N_d-n_0)] \ln(\text{cm}^3)$ vs. $1/T$ plots of TNO in order to calculate Hall activation energy of Nb.

었다. 계산된 활성화 에너지 값은 14.52 meV로 기존의 Nb 도너의 알려진 활성화 에너지 값인 20 meV와 비슷한 값을 갖는다.^{15,16)} 그리고 이는 역시 Nb 도너가 u-TiO₂에 shallow 불순물 준위를 형성했다는 것을 뜻한다.

다음은 광학적 방법의 활성화 에너지를 구하기 위해 온도에 따른 PL 측정을 진행하였다. Fig. 3과 Fig. 4는 각각 u-TiO₂과 TNO의 PL 스펙트럼을 나타낸다. ~2.5 eV 부근의 픽은 산소공공에 관한 것으로 알려져 있다. Fig. 3 데이터를 볼 때, 상온을 제외한 다른 온도에서의 산소공공 픽은 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 반면 Fig. 4의 TNO의 PL 스펙트럼을 보았을 때, 80K부터 산소공공에 관한 픽은 감소되고 3.1 eV 부근에서 새로운 픽이 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 Nb 도핑에 의한 shallow 도너 준위인 것을 기존 연구에서 확인 하였다.¹⁷⁾

Nb 도핑에 대한 광학적 활성화 에너지를 구하기 위해 온도에 따른 PL 스펙트럼 픽을 적분함으로써 계산하였고, 계산에는 다음 식 (5)을 이용하였다.¹⁸⁾

$$I = I_0 \left[1 + C \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{k_B T}\right) \right] \quad (5)$$

여기서 I_0 는 0K에서 PL 세기이고, C는 피팅 파라미터,

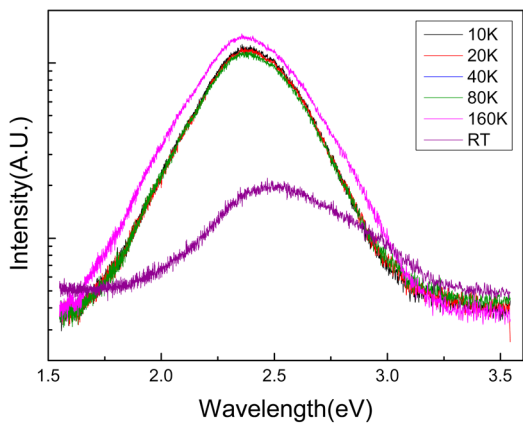


Fig. 3. Temperature dependences of PL spectra of u-TiO₂.

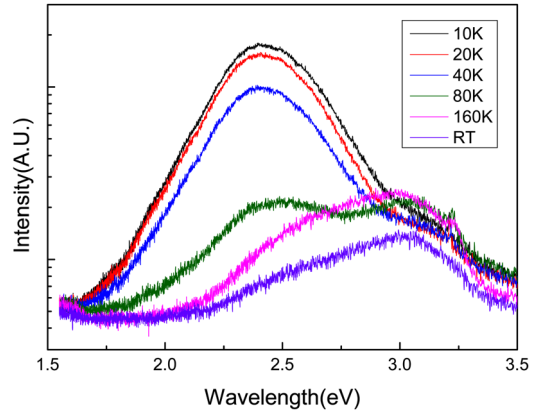


Fig. 4. Temperature dependences of PL spectra of TNO.

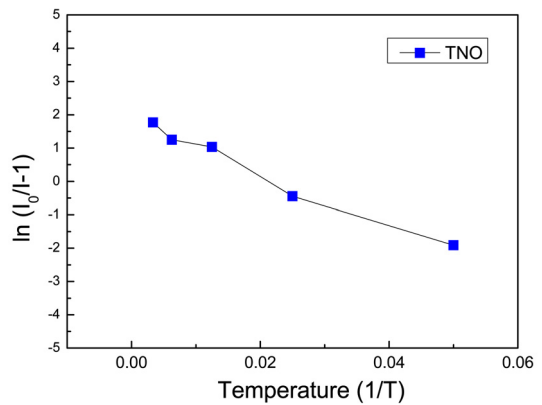


Fig. 5. $\ln(I_0/I-1)$ vs. $1/T$ plot of TNO for activation calculation.

ΔE_A 는 활성화 에너지, k_B 는 볼츠만 상수를 뜻한다. 활성화 에너지를 계산하기 위해 식 (5)를 $\ln(I_0/I-1)$ vs. $1/T$ 로 변환하여 그린 결과값을 Fig. 5에 나타내었다. 이렇게 계산된 광학적 활성화 에너지는 6.72 meV로 앞서 계산한 전기적 홀 활성화 에너지보다 약간 작은 값을 가지는 것을 확인하였다.

이러한 전기적, 광학적 활성화 에너지의 차이에 관한 연구는 아직 많이 진행되고 있지 않은 상황이다. 다만, 몇 가지 물리적인 이유로 광 포톤에 의한 활성화 에너지가 크다고 보고된 결과가 있는데, 본 연구와는 다른 결과이다.¹²⁾ 하지만, 위의 Sun et al.의 실험은 ZnO에 질소 어셉터 도핑에 관한 연구결과로, 본 연구에서와 크게 상이하며, 특히 도핑 시 캐리어 농도가 온도에 따라서 증가하는 경향을 보여줬던 것에 비하여, 본 연구에서는 온도변화에 대하여 캐리어 농도가 크게 변화하지 않았다는 차이점이 이미 존재한다. 이런 이유로 본 연구결과와 직접적인 비교분석은 불가능 할 것으로 판단된다.

결과적으로 본 연구에서는 u-TiO₂에 Nb 도핑 시, 캐리어 농도에 따른 전기적 홀 활성화 에너지가 광학적 활성화 에너지보다 좀 더 크다는 결과를 나타내었으며, 이는 향후 u-TiO₂의 도너의 특성을 좀 더 깊이 이해하는 데에 도움이 될 것으로 판단된다.

4. Conclusions

본 연구에서는 반도체 코팅 물질 및 태양전지 구성 물질로 기대되는 u-TiO₂ 물질에 Nb 도펀트가 주입되었을 때의 전기적 흡 활성화 에너지와 광학적 활성화 에너지에 대하여 알아보았다. 그 결과, Nb은 도너 준위로 도핑되는 것을 확인할 수 있었으며, 이에 대한 전기적 흡 활성화 에너지는 14.52 meV를 그리고, 광학적 활성화 에너지는 6.72 meV를 나타내었다. 이 결과는 전기적 흡 활성화 에너지가 광학적 활성화 에너지보다 크게 나타났던 기존의 어셉터 물질의 활성화 에너지 연구 논문들과는 다른 결과이다. 따라서 향후 도핑 시 shallow 도너 준위 내의 도핑 준위를 비롯한 좀 더 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 판단되며, 본 연구는 이에 대한 중요한 연구결과로 생각된다.

References

1. B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *NATURE*, 353, 737 (1991).
2. K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, and H. Arakawa, "Effect of Additives on the Photovoltaic Performance of Coumarin-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells", *Langmuir*, 20(10), 4205 (2004).
3. I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, and P. V. Kamat, "Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe Nanocrystals Molecularly Linked to Mesoscopic TiO₂ Films", *J. Am. Chem. Soc.*, 128(7), 2385 (2006).
4. J. H. Lee, T. K. Lee, and C. J. Kim, "Fabrication of TiO₂ Electrode Containing Scattering Particles in Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 18(2), 57 (2011).
5. E. Yagi, R. R. Hasiguti, and M. Aono, "Electronic conduction above 4K of slightly reduced oxygen-deficient rutile TiO_{2-x}", *Phys. Rev. B*, 54(11), 7945 (1996).
6. C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, and J. L. Gole, "Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles", *Nano Letters*, 3(8), 1049 (2003).
7. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid and F. Lévy, "Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films", *J. Appl. Phys.*, 75, 2042 (1994).
8. Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Tamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, "A transparent metal: Nb-doped anatase TiO₂", *Appl. Phys. Lett.* 86(25), 252101 (2005).
9. J. F. Baumard and E. Tani, "Electrical conductivity and charge compensation in Nb doped TiO₂ rutile", *J. Chem. Phys.*, 67, 857 (1977).
10. S. I. Lee, S. B. Baek and M. H. Kim, "Electrical Properties and Defect Type of Nb-doped TiO₂", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 36(12), 1335 (1999).
11. A. T. Zajac and M. Rekas, "Electrical properties of Nb-doped titanium dioxide TiO₂ at room temperature", *Mater. Sci. Pol.*, 24, 53 (2006).
12. J. W. Sun, Y. M. Lu, Y. C. Liu, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, B. H. Li, J. Y. Zhang, B. Yao, D. X. Zhao, and X. W. Fan, "The activation energy of the nitrogen acceptor in p-type ZnO film grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy", *Solid State Commu.*, 140, 345 (2006).
13. B. Pödör, "Thermal ionization energy of Mg acceptors in GaN: Effects of doping level and compensation", *Proc. SPIE int. Soc. Opt. Eng.*, 4412, 299 (2001).
14. J. S. Blackmore, "Semiconductor Statistics", pp.117-152, Pergamon Press, N.Y. (1962).
15. J. W. Deford and O. W. Johnson, "Electron transport properties in rutile from 6 to 40K", *J. Appl. Phys.*, 54, 889 (1983).
16. M. Itakura, N. Nizeki, H. Toyoda and H. Iwasaki, "Hall effect and thermoelectric power in semiconductive TiO₂", *Jpn. J. Appl. Phys.* 6(3), 311 (1967).
17. H. Bae, J.-S. Ha, S. Park, T. Chikyow, J. Chang, and D. Oh, "Effect of niobium doping on the optical and electrical properties in titanium dioxide grown by pulsed laser deposition", *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 30(5), 050603-1 (2012).
18. T.M. Kim, D. C. Choo, D. U. Lee, H. S. Lee, M. S. Jang, and H. L. Park, "Coalescence and electron activation energy in CdTe/ZnTe nanostructures", *Appl. Phys. Lett.*, 81(3), 487 (2002).