

## Preparation of Ta-doped TiO<sub>2</sub> thin films by co-sputtering and their photo-electrode properties

Jong-Won Yoon<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheongan-si, Chungnam 330-714, Korea

(Received August 1, 2008)

(Accepted August 12, 2008)

**Abstract** Ta-doped thin films were deposited on quartz and indium-tin oxide glass substrates using a co-sputtering method. The Ta-doped films formed a solid solution that induced structural changes from rutile to anatase phase. The anodic photocurrents of the Ta-doped TiO<sub>2</sub> electrodes were observed not only in UV but also in the visible light range. The photocurrent response in visible light on Ta-doped TiO<sub>2</sub> films are due to bandgap reduction.

**Key words** TiO<sub>2</sub>, Ta, Thin films, co-sputtering, XRD, FE-SEM, XPS, Photocurrent

## 동시스퍼터법에 의한 Ta 도핑된 TiO<sub>2</sub> 박막 합성과 광전극 특성

윤종원<sup>†</sup>

단국대학교 신소재공학과, 충남, 330-714

(2008년 8월 1일 접수)

(2008년 8월 12일 심사완료)

**요약** 동시스퍼터법을 이용하여 Ta이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 박막을 석영 및 ITO 기판위에 제작하였다. Ta의 도핑량은 동시스퍼터법에 의하여 조절되는 Ta 금속선 길이에 의하여 제어 되었다. Ta이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 박막은 rutile상에서 anatase상으로 구조변화를 유발 시키며 고용체를 형성했다. Ta의 도핑량이 증가함에 따라 rutile상 보다는 anatase상이 많은 것으로 나타났다. XPS 분석에 따르면 도핑된 Ta은 금속이 아닌 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 산화물을 형성하는 것으로 나타났다. Ta이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 전극에서는 자외선(UV) 영역을 포함하여 가시광(VIS) 영역의 빛의 조사에 광전류응답 특성을 발현하였다. 가시광선 영역에서 발현된 광전류 응답 특성은 Ta 도핑에 의하여 TiO<sub>2</sub> 밴드갭내에 불순물 준위의 형성에 기인한 것으로 사료된다.

### 1. 서론

반도체나 금속으로 도핑된 나노컴포지트(nanocomposite)는 3차원 비선형 광학 효과(third-order nonlinear optical effects), Photoluminescence, 그리고 광촉매효과와 같은 독특한 광특성 때문에 널리 연구가 되어왔다[1-3]. 이와 같은 독특한 특성은 나노파티클과 산화물 기반(matrix) 계면에서 일어나는 현상 때문에 일어난다. 나노컴포지트를 디자인 하는 주요한 목적 중 하나는 촉매로서의 특성을 향상 시키려는것이다. 예를 들면 단일성분으로 구성된 반도체 나노파티클(single-component semiconductor nanoparticles)은 광에 의해 생성된 전하운반자(charge carrier)의 대부분이 재결합되기 때문에 상

대적으로 낮은 광촉매효율을 나타낸다[4]. 반도체-반도체 또는 반도체-금속 컴포지트 파티클은 이 시스템에서 전하의 정류(charge rectification)를 촉진한다. 반도체 나노파티클 위의 귀금속(noble metal)의 증착은 광촉매 반응의 효율을 극대화하기 위해서 필수적인 요소이다[5]. 앞선 연구에서 본 연구자는 RF magnetron 동시스퍼터(co-sputtering)법을 이용해서 M/TiO<sub>2</sub>(M = Au, Pt) 나노컴포지트 박막을 성공적으로 합성하였다. 더욱이, 나노컴포지트 전극은 자외선(UV)영역에서부터 가시광선(VIS)영역의 범위까지 광응답 특성을 보여주었다[6-8]. 가시광선영역으로의 광응답 특성을 확장하기 위한 다른 방법은 TiO<sub>2</sub>에 도핑물질을 첨가 하여 고용체(solid solution)를 제작하는 것으로서 좁은 밴드갭을 갖는 광전극을 제작하는 것이다. 그러나 Nb 또는 Fe와 같은 불순물(impurity)을 가지고 도핑된 TiO<sub>2</sub> 박막을 합성하는 극소수의 시도에도 불구하고 이러한 물질의 도핑에 따른 가시광 영역의 빛에 대한 광응답 특성을 발현한 정보가 거의 없다[9]. 5가의

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-41-550-3536

Fax: +82-41-550-3536

E-mail: jwyoona@dankook.ac.kr

탄탈륨(pentavalent tantalum)은 광응답 특성을 가시광선 까지 확장시킬 수 있는 가능한 도판트(dopant) 중의 하나이다. 그러나 탄탈륨 성분은 입계(grain boundary)에서 분리(seggregate) 되는 경향이 있고 일반적으로 균질한(homogeneous) 도핑이 어렵다.

본 연구에서는 동시 스퍼터법을 이용하여 탄탈륨이 도핑된 TiO<sub>2</sub>(Ta-doped TiO<sub>2</sub>) 박막의 제작 및 캐리칼리제이션을 수행 하였고 제작된 박막에 대한 광전극 특성을 검토해 보았다. 특히 동시스퍼터법으로 제작된 전이금속이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 박막의 제작 및 가시광선 영역에서 광전류 특성의 검토 및 그 원인 규명에 대한연구는 본 연구에서 처음으로 시도되었다.

### 2. 실험 방법

동시스퍼터법(co-sputtering)에 의하여 Ta이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 박막을 수정(quartzglass) 또는 ITO 기판 위에 제작 하였다. 이때 가스는 Ar가스를 이용하였고 압력은 0.53 Pa을 유지시켜 주었다. RF 파워는 100 W이었다. Ta 금속의 양을 조절하기 위해 지름이 100 mm인 TiO<sub>2</sub> 타겟위에 지름이 0.5 mm인 Ta 금속선을 대칭적으로 올려 주었다. 증착시간은 2시간이었다. 증착 후 박막은 600°C의 대기 분위기에서 열처리 하였다. 표면모폴로지는 전계방출전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi S-4800)으로 관찰되었다. 박막의 두께는 표면 단면 측정 시스템(surface profile measuring system, Alpha step 300)으로 측정되었다. Ta 이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 박막의 상분석은 (Phase identification)은 Cu K $\alpha$  X-ray 소스를 사용하는 X-ray 회절기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku RAD-C)을 이용하여 수행되었다. 박막의 표면의 성분과 화학상태는 X선광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, PHI 5600ci)에 의해 측정되었다. 결합에너지(binding energy) 값은 284.5 eV에서의 탄소의 C1s를 가지고 보정되었다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 동시스퍼터법에 의해 합성된 Ta이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 박막의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 순수 TiO<sub>2</sub> 및 Ta이 도핑된 필름에서 anatase 및 rutile상의 혼상이 나타났으며 anatase상의 비율은 Ta/Ti의 비율 0.06, 0.14, 0.16에 따라서 72 %, 85 %, 92%로 나타 났다. 따라서 Ta의 도핑량의 증가에 따라 rutile상에서 anatase상으로 구조 변화를 일으키는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 Nb이 도핑된 결과와 같은 경향을 나타내고 있다[9].

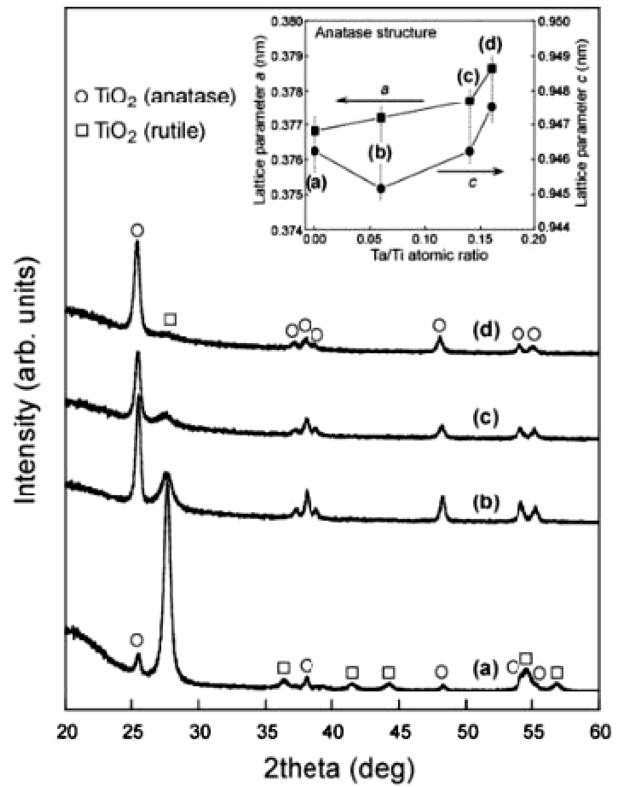


Fig. 1. XRD patterns of Ta-doped TiO<sub>2</sub> thin films heated in air 600°C for 1 h; (a) pure TiO<sub>2</sub>, (b)-(d) samples prepared with Ta/Ti atomic ratios of 0.06, 0.14, 0.16. The inset represents lattice parameter *a* and *c* as a function of Ta/Ti ratio.

또한 Ta의 도핑량에 따른 *a*축 및 *c*축의 격자상수 변화를 Fig. 1의 오른쪽 상부에 삽입되어 나타내고 있다. Ta의 도핑량에 따라서 *a*축 및 *c*축 방향으로 격자 상수가 증가하는 경향을 나타내고 있는데 이는 6배 위의 경우 Ta의 이온 반경이 0.068 nm이며 Ti의 이온반경이 0.061 nm로 즉 이온 반경이 큰 Ta이 치환고용 되어 격자 상수의 증가를 나타낸 것으로 사료된다.

Fig. 2는 Ta/Ti의 비율이 0.16인 시편을 600°C에서 1 시간 열처리한 후 FE-SEM에 의한 표면 및 단면 관찰한 결과를 나탄낸다. 표면 관찰의 결과(Fig. 2 (A)) 30 nm 정도의 grain을 갖는 것으로 나타났으며 Ta 금속의 분산된 상은 관찰되지 않았다. 이는 귀금속인 Au 및 Pt의 경우는 TiO<sub>2</sub> 매트릭스에 분산되어 나노컴포지트를 형성하는 경우와 다르게 TiO<sub>2</sub> 내에 고용상을 나타내는 XRD의 결과와 일치하는 경향을 나타내었다. 또한 단면 관찰의 결과를 Fig. 2(B)에 나타내고 있다. Fig. 2(B)에서 (a)부분은 기판으로 사용한 quartz glass를 나타내고 (b) 부분은 Ta이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 박막이며 화살표로 표시한 부분의 두께로부터 박막의 두께는 350 nm인 것으로 나타났다.

한편 Ta이 도핑된 TiO<sub>2</sub>에서의 Ta 4f peak의 XPS 스

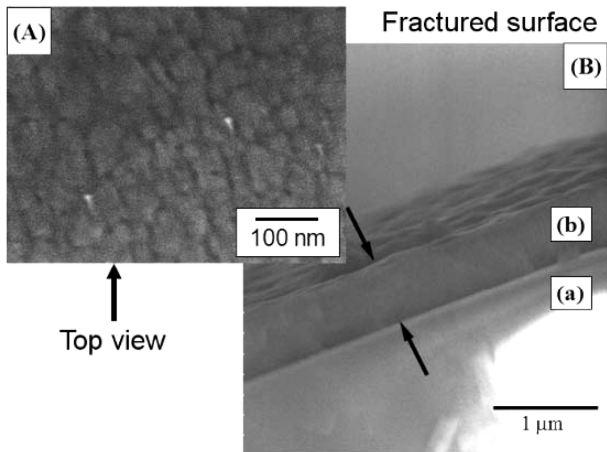


Fig. 2. FE-SEM images of (A) surface and (B) cross section of Ta-doped TiO<sub>2</sub> film (Ta/Ti=0.16) heated in air at 600°C for 1 h.

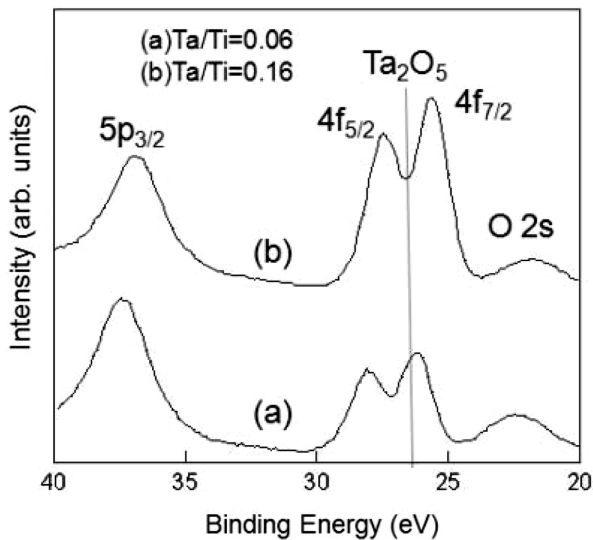


Fig. 3. XPS spectra of Ta 4f peaks from Ta-doped TiO<sub>2</sub> films heated in air at 600°C for 1 h.

펙트럼으로부터 Ta 4f<sub>7/2</sub> 결합에너지는 0.06의 낮은 Ta/Ti 비율을 갖는 시편에서는 26.2 eV였다. 이것은 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우와 거의 같다[10]. 반면에 Ta 4f<sub>7/2</sub> 결합에너지는 0.16의 높은 Ta/Ti 비율을 갖는 시편에서는 25.6 eV이었다. 이것은 Ta<sup>3+</sup>로부터 약간 환원(slight reduction)된 상태를 나타내는 것으로 사료된다. 이러한 환원의 원인으로 산소의 공격자점(vacancy)의 결과로서 일어나는 것으로 추정된다. As-deposited 박막에서 Ta 4f<sub>7/2</sub> 바인딩에너지는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 상태에 할당되고, Ta의 도핑량과는 무관한 결과를 나타 내었다.

Fig. 4는 광전류 특성측정을 위한 개념도를 나타내고 있다. 광전류스펙트럼은 동시스퍼터법에 의하여 합성된 Ta이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 박막을 작업전극으로 하고 Ag/AgCl을 표준전극으로 하는 Cell에서 potentiostat(Solartron

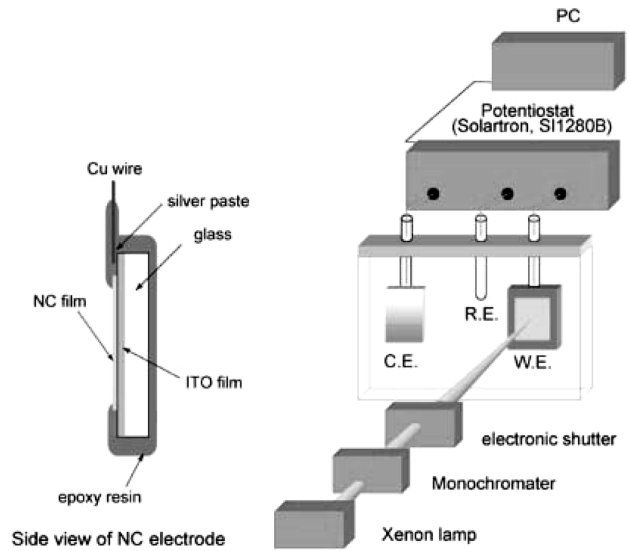


Fig. 4. Schematic diagram of photocurrent measurement using pure TiO<sub>2</sub> and Ta-doped TiO<sub>2</sub> films.

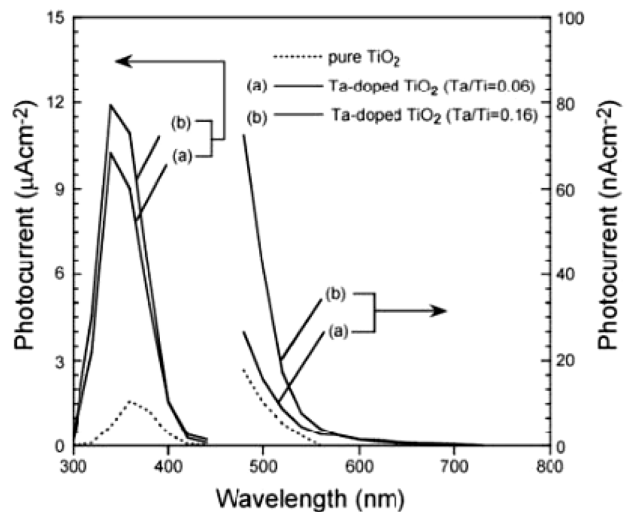


Fig. 5. Photocurrent spectra of Ta-doped TiO<sub>2</sub> electrode with different Ta contents. The doped films were deposited on ITO glass and heated in air at 600°C for 1 h.

SI1280B)를 가지고 측정되었다. 광원으로는 Xe 램프를 사용하였으며 단색광을 만들기 위하여 모노크로메터(Shimadzu SPG-120S)를 통과한 빛이 작업 전극샘플위에 조사 되었다. Fig. 5는 pure TiO<sub>2</sub> 전극의 광전류 특성(점선) 및 Ta이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 전극의 광전류 특성(실선) 결과를 나타내고 있다. Ta 도핑된 TiO<sub>2</sub> 전극은 가시광선 영역에서도 광전류 응답을 가지고 있고 반면에 pure TiO<sub>2</sub> 전극은 주로 UV 범위에서 응답성을 가진다. Ta 도핑된 TiO<sub>2</sub> 전극의 광전류는 UV 범위에서 순수한 TiO<sub>2</sub>의 광전류 보다 약 8배가 더 컸다. 가시광선영역에서의 Ta 도핑된 TiO<sub>2</sub>의 광전류는 순수 TiO<sub>2</sub>의 광전류보다 약 4배가 더크며 더욱이 720 nm 부근으로 확대되었다.

Ta이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 전극에 대한 가시광선 광전류의 가장 가능한 원인은 불순물 준위형성(impurity level)에 의해 발생하는 효과적인 밴드갭의 감소인 것으로 사료된다. TiO<sub>2</sub> 격자내의 전이금속의 도핑으로 가시광선영역에서 광전류응답성 확대하기 위한 중요한 역할을 할 수 있다.

#### 4. 결 론

Ta이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 박막을 quartz와 ITO glass 기판 위에 동시스퍼터법으로 제작되었다. Ta의 도핑양은 TiO<sub>2</sub> 타겟위의 Ta 금속선의 길이에 의해 조절 될 수 있었다. Ta이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 박막은 고용체를 형성하였고 Ta의 도핑량 증가에 따라서 rutile에서 anatase 상으로의 구조적 변화를 일으켰다. Ta이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 박막을 작업전극으로 하여 광전류응답성을 측정한 결과 광전류가 자외선(UV)뿐만 아니라 가시광선(VIS) 영역에서도 관찰되었다. 이 결과는 Ta 도핑에 의하여 TiO<sub>2</sub> 밴드갭내에 불순물 준위의 형성에 기인한 것으로 사료된다. 전이금속의 도핑과 광활성적 기반(photoactive matrix)으로서의 나노 사이즈의 새로운 금속 파티클의 분산은 새로운 산화물 광기능성 소자로의 응용가능성을 시사하였으며 자외선(UV)영역에서 보다 높은 광전류 특성의 발현 및 가시광 영역(VIS)에서의 광전류 특성의 발현은 염료감응형 태양전지의 중요한 구성요소인 산화물소재 전극으로 응용이 가능 할 것으로 기대된다.

#### 참 고 문 헌

[ 1 ] A. Taleb, C. Petit and M.P. Pileni, "Optical properties of

self-assembled 2D and 3D superlattices of silver nanoparticles", *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2214.

- [ 2 ] G. Hyashi, M. Kataoka and K. Yamamoto, "Photoluminescence spectra of carbon clusters embedded in SiO<sub>2</sub>", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* 32 (1993) L274.
- [ 3 ] V. Joudrieri, P. Bourdon, F. Hache and C. Flytzanis, "Nonlinear light scattering in a two-component medium: Optical limiting application", *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 67 (1998) 627.
- [ 4 ] A. Dawson and P.V. Kamat, "Semiconductor-metal composite nanostructures. to what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films", *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 11439.
- [ 5 ] A. Sobczynski, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, T. Mallouk, S.E. Webber and J.M. White, "Photoassisted hydrogen generation: platinum and cadmium sulfide supported on separate particles", *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3316.
- [ 6 ] J.-W. Yoon, T. Sasaki, N. Koshizaki and E. Traversa, "Preparation and characterization of M/TiO<sub>2</sub> (M = Ag, Au, Pt) nanocomposite thin films", *Scripta Mater.* 44 (2001) 1865.
- [ 7 ] J.-W. Yoon, T. Sasaki and N. Koshizaki, "Photoelectrochemical behavior of Pt/TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films prepared by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.* 197-198 (2002) 684.
- [ 8 ] J.-W. Yoon, T. Sasaki and N. Koshizaki, "Photoelectrode properties of nanocomposite thin films based on interfacing nanosized noble metal and TiO<sub>2</sub>", *Electrochem. Solid-State. Lett.* 5 (2002) A256.
- [ 9 ] D. Madare, M. Tasaca, M. Delibas and G.I. Rusu, "On the structural properties and optical transmittance of TiO<sub>2</sub> r.f. sputtered thin film", *Appl. Surf. Sci.* 156 (2000) 200.
- [10] J.F. Moulder, W.F. Sickel, P.E. Soble, K.D. Bomben and J. Chastain, "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy" Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN (1992).