

TiO₂ 결정구조가 Schottky diode의 성능에 미치는 영향

The effect of TiO₂ nanorod crystalline phase on the performance of Schottky diode

*#김재환¹, 장상동¹, Yi Chen¹, J. Nayak¹, M. Mohammed¹, 강광선¹

*#Jaehwan Kim(jaehwan@inha.ac.kr)¹, S. D. Jang¹, Yi Chen¹, J. Nayak¹, M. Mohammed¹, K. S. Kang¹
¹ 인하대학교 기계공학과

Key words : TiO₂, Anatase phase, Rutile phase, Phase Transformation

1. 서론

경계면에서 전자나 전공이 재 분배되는 금속산화물의 경계면상태는 여러가지 전기/전자부품 제조에 결정적인 역할을 한다. 이러한 금속산화물을 이용한 화학분야의 대표적인 응용은 촉매제로 이는 산화물로 된 금속나노입자로 구성되어있다. 금속산화물 반도체는 Field effect transistor (FET), 태양전지, 화학물 센서 등 마이크로 단위 전자소자의 핵심재료이다. 금속산화물의 크기가 점점 작아져서 나노미터 크기로 되면 금속산화물 주변과 경계면의 밀도가 매우 커지게 되므로 이러한 경계에서 일어나는 현상들이 더욱 중요해진다. 이러한 특성을 이용하여 많은 과학자들은 화학센서, 태양전지, 쇼트키다이오드, FET 등을 활발하게 개발하고 있다.

TiO₂는 anatase, rutile, brookite 결정구조를 갖고 있는데 이중 rutile 결정구조는 열역학적으로 anatase 결정구조보다 안정된 구조를 갖는다. 박막이나 나노입자, 나노막대를 만들 경우 대부분 anatase 결정구조를 갖는다. 이러한 결정구조는 높은 온도로 열처리를 해주면 rutile 결정구조로 바뀐다. 이러한 결정구조의 전환은 나노입자의 크기, 온도, 시간에 따라 각각 다른 특성을 갖는다 [1-3].

2. 실험과정

TiO₂ 나노막대는 다음의 과정을 통하여 만들었다. 나노막대 합성과정은 질소조건 하에서 진행하였다. 우선 oleic acid를 120 °C에서 1시간동안 건조시킨 후 온도를 100 °C로 맞추어 주었다. 여기에 titaniumisopropoxide를 넣어주고 나서 trimethylamine를 신속하게 주입하였다. 이렇게 반응조건을 맞춰서 100 °C를 유지하며 6시간동안 나노막대를 형성시켜주었다. 이렇게 형성된 나노막대를 원심분리기를 이용하여 분리하고 불순물 제거를 위해 ethanol (EtOH)로 세번을 씻어주었다. 이렇게 만들어진 나노막대를 750 °C와 850 °C로 시간을 달리하여 열처리를 해주었다. 나노막대의 직경과 길이는 투과현미경 (TEM, CM200, Philips) 장비를 이용하여 분석하였다. 이렇게 형성된 나노막대의 결정구조를 분말 x-선 회절분석기 (Rigaku, Dmax 2500)을 이용하여 분석하였다.

TiO₂ 솔젤은 다음과 같은 방법으로 만들어 주었다. 우선 TIP를 EtOH에 녹여주고 용액이 투명하게 변할 때까지 천천히 염산을 넣어주었다. 이렇게 만들어진 솔을 몇일동안 상온에서 저어주었다.

5 wt. %의 TiO₂ 나노막대를 TiO₂ 솔에 넣어주고, 이 혼합물을 실리콘웨이퍼에 2000 rpm의 속도로 회전도포하여주었다. 이렇게 형성된 박막을 300 °C에서 1시간 동안 가열을 해주었다. 또한 이러한 결정구조가 Schottky diode에 미치는 영향을 연구하기 위해 TiO₂ 반도체 박막위에 Al을 진공증착하여 전류-전압 (I-V) 관계를 측정하였다.

3. 결과 및 분석

TiO₂는 anatase, rutile, brookite 등 세가지 결정구조를 갖는다. 이중 rutile 결정구조는 anatase 결정구조에 비해 열역학적으로 더 안정한 구조로 알려져 있다. 솔젤 방법으로 만든 박막이나 나노구조는 anatase 결정구조를

갖는데 이러한 결정구조를 고온에서 열처리를 하게되면 열역학적으로 안정한 rutile 결정구조로 변하게 된다. 하지만 전기적 특성이나 광촉매 특성 등은 anatase 결정구조가 더 뛰어난 것으로 알려져 있다. 또한 결정구조의 전이는 단순히 열역학적인 요소에의해 모든 것이 결정되는 것이 아니라 특정구조의 표면에너지도 관련이 있다. 예를 들면 나노 입자나 나노막대의 지름이 15 nm 이하의 크기인 경우는 anatase 결정구조가 표면에너지를 더 적게 갖기 때문에 전체적으로 anatase 결정구조가 더 안정적인 결정구조를 갖게 된다. 따라서 나노구조물의 물리적 크기가 매우 중요한 역할을 한다.

Fig. 1은 TiO₂ 나노막대의 TEM 이미지이다. 이 이미지의 분석 결과 나노막대의 직경은 약 4 nm 이고 길이는 약 27 nm 이다. 대체로 나노막대의 직경과 길이가 유사하다.

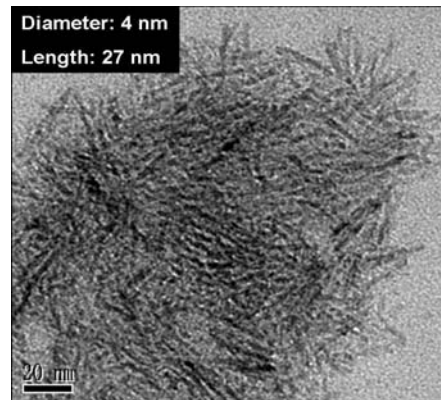


Fig. 1. TEM image of the TiO₂ nanorods

TiO₂ 나노막대의 결정구조를 만들어주기 위해서 750 °C에서 10, 60, 120분간 그리고 850 °C에서 60, 120, 180분간 열처리를 해주었다. Fig. 2는 열처리 전과 열처리 후의 XRD 패턴이다. 열처리 전에는 약한 anatase 결정구조의 회절 peak들이 나타났다. 750 °C로 10분 열처리 한 결과 anatase 회절 peak들이 더 강해졌다. 60분 120분 더 열처리를 한 결과 시간이 증가함에 따라 anatase 회절 peak이 매우 강하게 나타났다.

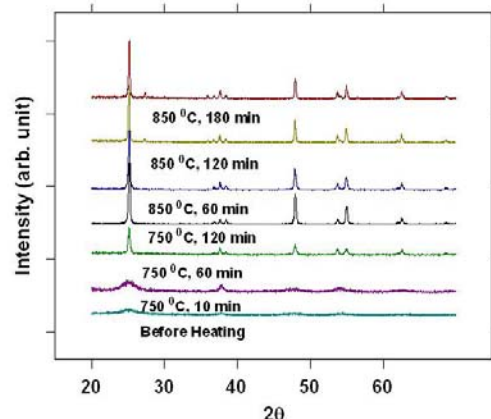


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of TiO₂ nanorods before and after annealing

하지만 rutile peak 들은 전혀 나타나지 않았다. 또한 온도를 850 °C 로 올려 60 분간 열처리를 해준 결과 anatase 회절 peak 이 더 강하게 나타났으나 120 분간 열처리 한 결과 작은 rutile peak 이 나타났다. 열처리 시간을 180 분으로 늘린 결과 rutile 회절 peak 이 조금 더 강하게 나타나는 것이 관찰되었다.

일반적으로 rutile 결정구조가 열역학적으로 안정적인 구조이기 때문에 열처리를 해주면 anatase 결정구조에서 rutile 결정구조로 전환된다. Anatase 결정구조가 525 °C 에서 1.2 시간동안 열처리 한 결과 약 9.6 %가 rutile 결정구조로 전환된 것이 보고되었다 [4]. 또한 700 °C 에서 4 시간 동안 열처리 결과 완전히 rutile 결정구조로 전환된 것이 관찰되었다 [5]. 이들의 실험 결과에 비해 본 실험에서는 anatase 결정구조에서 rutile 결정구조로 전환되는 속도가 매우 느렸다. 이렇게 늦은 원인은 TiO₂ 나노막대의 직경이 4 nm 로 매우 작고 이 경우는 anatase 결정구조의 표면에너지가 더 안정적이기 때문에 전환되는 비율이 낮은 것으로 보인다.

이러한 anatase 결정구조와 rutile 결정구조가 Schottky diode 의 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 I-V 를 측정하였다. 750 °C 로 열처리 해준 경우는 열처리 시간을 늘려줌에 따라 전류의 량이 크게 증가하였다. 850 °C 로 열처리 한 경우에는 60 분 120 분까지는 전류가 증가하였으나 180 분 열처리 한 경우에는 전류량이 더 늘어나지 않고 오히려 120 분 열처리 한 것보다 줄어드는 것이 관찰되었다. 이렇게 전류량이 감소하는 이유는 anatase 결정구조가 촉매 역할이나 전도도가 rutile 결정구조보다 좋은바, 열처리를 120 분 이상해주게 되면 anatase 결정구조가 rutile 결정구조로 바뀌기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 TiO₂ 나노막대의 광촉매 열할, TFT 성능, Schottky diode 성능을 높이기 위해서는 15 nm 이하의 크기로 나노막대를 만들어 최적의 열처리 과정을 이용하면 각 스자의 성능은 극대화할 수 있다

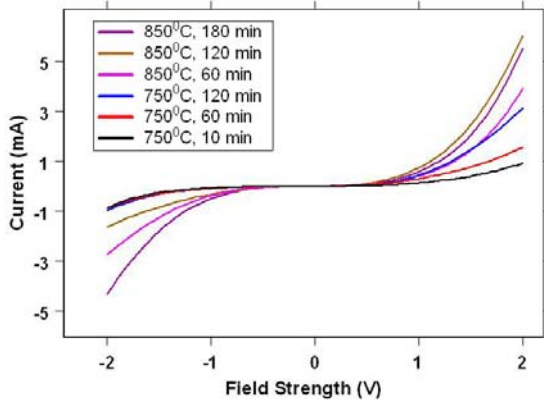


Fig. 3 I-V characteristics of the TiO₂ nanorods and TiO₂ sol-gel based Schottky diode

4. 결론

일정한 크기를 갖는 TiO₂ 나노막대를 제작하였다. 이렇게 제작된 나노막대를 열처리 온도와 시간을 조절하여 anatase 와 rutile 결정구조를 조절하였다. 이 과정에서 anatase 결정구조에서 rutile 결정구조로 바뀌는 비율이 매우 낮았는데 그 이유로는 나노막대의 직경이 4 nm 로 매우 작고 이러한 구조에서는 anatase 결정구조의 표면에너지가 rutile 결정구조보다 안정적이기 때문이었다. 이러한 결정구조는 또한 Schottky diode 의 순방향 전류에도 직접적인 영향을 미치는 것이 관찰되었다.

후기

본 연구는 한국연구재단 (KRF, EAPap)에 의하여 지원되었음.

참고문헌

1. Chen, C. A., Chen, Y. M., Korotcov, A., Huang, Y. S., Tsai, D. S., Tiong, K. K., "Growth and characterization of well-aligned densely-packed rutile TiO₂ nanocrystals on sapphire substrates via metal-organic chemical vapor deposition", *Nanotechnology* **19**, 075611, 2008.
2. Yamamoto, S., Yamaki, T., Naramoto, H., Tanaka, S., "Characterization of metal-doped TiO₂ films by RBS/channeling", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **206**, 268-271, 2003.
3. Phani, A. R., Santucci, S. J., "Microwave irradiation as an alternative source for conventional annealing: a study of pure TiO₂, NiTiO₃, CdTiO₃ thin films by a sol-gel process for electronic applications", *J. Phys.: Condens. Matter.* **18**, 6965-6978, 2006.
4. Zhang, H., Banfield, J. F., "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania", *J. Mater. Chem.* **8**, 2073-2076, 1998.
5. Hung, W. C., Fu, S. H., Tseng, J. J., Chu, H., Ko, T. H., "Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron-doped TiO₂ prepared by the sol-gel method", *Chemosphere*, **66**, 2142-2151, 2007.