

## 산소 결핍된 $TiO_{2-\delta}$ 박막의 상온 강자성 연구

박영란 · 김광주\* · 양우일 · 이상영

건국대학교 물리학과, 서울시 광진구 화양동 1번지, 143-701

김철성

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2006년 5월 8일 받음, 2006년 7월 19일 최종수정본 받음)

산소결핍(oxygen vacancy) 들이 존재하는 아나타시(anatase) 및 루타일(rutile) 구조의  $TiO_{2-\delta}$  박막들에서 강자성 현상이 상온에서 관측되었다. 시료들에 대한 XPS 측정 결과  $Ti^{3+}$  이온의 존재가 관측되었으며 산소결핍에 의한 전하 불균형을 상쇄시키기 위하여 생성되는 것으로 해석된다.  $TiO_{2-\delta}$  박막에서 나타나는 상온 강자성은  $Ti^{3+}$  이온들이 가지는  $d^1$  스핀들의 정렬에 의한 것으로 해석 되어진다. 이와 같은 강자성 스핀 정렬은 산소결핍 자리에 속박된 전자를 중심으로 형성되는 자기 폴라론(magnetic polaron)에 의하여 나타날 수 있다.

주제어 :  $TiO_2$ , 박막, 산소결핍, 강자성, 폴라론

### I. 서 론

$TiO_2$  박막은 광촉매, 광전지, 센서, 보호코팅 재료 등으로의 다양한 응용성에 기인하여 순수 학문적인 관심 뿐만 아니라 공학적으로도 광범위하게 연구되고 있다.  $TiO_2$ 는 루타일(rutile), 아나타시(anatase), 부루카이트(brookite) 등의 3 종류의 상(phase)으로 주로 존재하는데, 아나타시 및 부루카이트 구조는 800°C 이하에서 열적으로 불안정적인데 반하여 루타일 구조는 고온에서도 열적으로 안정적임이 알려져 있다. 또한, 이와 같은 산화물 반도체에서는 시료 제작, 열처리 과정 등을 통하여 산소결핍 형성이 용이하고, 이로부터 전기 전도성이 증대되는 효과가 나타난다는 것이 보고되어진 바 있다 [1-3].

최근에 V, Cr, Fe, Ni 등의 전이금속이 도핑된  $TiO_2$  박막에서 상온 강자성이 나타나고 있으며 [4, 5], 이와 같은 묽은 자성 반도체(diluted magnetic semiconductor)는 전자의 스핀 자유도를 이용하여 트랜지스터(transistor)의 기능을 증대시킬 수 있는 스핀트로닉스(spintronics) 구현을 위한 연구에 이용되어질 수 있다. 산화물 반도체들에서 나타나는 강자성 특성은 시료제작 방법, 화합물 내의 격자결함이나 이온결핍, 첨가되는 전이금속의 화학적 상태 등에 의존하는 것으로 보고되고 있는데 [6-8], 그 명확한 원인에 대해서는 아직 밝혀지지 않고 있다.

본 연구에서는 졸-겔(sol-gel) 방법으로 제작된 아나타시 및

루타일  $TiO_{2-\delta}$ (산소결핍  $\delta$ ) 박막들에서 상온 강자성이 관측되었으며, 아나타시 시료에서보다 루타일 시료에서 더 큰 자기 능률(magnetic moment) 값이 나타났다. 이에 이들 박막들이 나타내는 구조적, 전기적, 자기적 특성들에 대하여 조사 분석하였고, 그 결과를 토대로 상온 강자성의 근원에 대하여 고찰하였다.

### II. 실험 방법

본 연구에 이용된 아나타시 및 루타일  $TiO_2$  박막들은 스핀 코팅을 이용하는 졸-겔 방법에 의하여  $Al_2O_3(0001)$  기판 위에 제작되었다. 박막 제작을 위한 선구 용액(precursor solution)은 아나타시 구조의 경우는 용매인 2-methoxyethanol에  $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ 를 넣어 70°C에서 2시간 동안 용해하여 제작하였고, 루타일 구조의 경우는 monoethanolamine을 부가적으로 첨가하여 제작하였다 [9].

박막 제작에 앞서 초음파 세척기에서 아세톤과 메탄올을 이용하여 기판을 세척하고 질소 가스로 남은 용액을 증발시켰다. 선구 박막은 선구 용액을 기판 위에 3000 rpm, 20초 동안 스핀 코팅함으로써 제작되었고, 이때 박막에 남은 유기물질을 제거하기 위하여 선구 박막을 공기 중 300°C에서 5분 동안 가열하였으며, 박막의 두께를 증가시키기 위하여 위의 방법이 반복 수행되었다. 스핀 코팅의 반복 과정 후,  $\sim 10^{-3}$  Torr의 진공 상태가 유지되는 전기로에서 박막을 700°C에서 4시간 동안 후열처리 하였다. 박막의 두께는 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 사용하여 600~700 nm 범

\*Tel: (02) 450-3085, E-mail: kjkim@konkuk.ac.kr

위에 있음을 확인하였다.

박막의 결정성 조사를 위하여 박막을 0.27° 기울인(tilting) low angle diffraction mode에서 Cu Kα 선을 이용한 X-ray diffraction(XRD) 측정이 수행되었다. 전기적 성질 조사를 위하여 상온에서 van der Pauw 방법을 이용한 홀(Hall) 측정이 0.51 Tesla의 인가된 자기장 하에서 수행되었으며, 온도변화에 따른 DC 비저항(resistivity) 측정도 수행되었다. 박막들의 자기적 성질은 10 kOe까지 변화하는 인가 자기장 하의 상온에서 vibrating sample magnetometry(VSM)를 이용하여 조사되었고, 1486.7 eV의 광자 에너지를 지닌 Al Kα 선을 이용한 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 측정을 통하여 Ti의 이온 상태가 조사되었다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 1에서는 공기 및 진공 중에서 후열처리 된 (a) 아나타시 및 (b) 루타일 TiO<sub>2</sub> 박막들에 대한 XRD 측정 결과를 나타내었다. 박막들은 다결정성을 나타내며 아나타시 박막에서는 (101) 피크가 강하고, 루타일 박막에서는 (110) 피크가 강함을 보여준다. XRD 측정 결과로부터 tetragonal 구조의 a-축 및 c-축 격자상수와 단위체적(unit-cell volume)을 계산한 결과, 아나타시 구조의 경우 공기 중에서 열처리한 박막에서의 결과(a=3.784 Å, c=9.511 Å, V=136.18 Å<sup>3</sup>)와 비교하여 진공 중에서 열처리한 결과(a=3.782 Å, c=9.592 Å,

V=137.2 Å<sup>3</sup>)에서 단위체적이 약 0.7% 증가함을 보였으며, rutile 구조의 경우 공기 중에서 열처리한 결과(a=4.593 Å, c=2.925 Å, V=61.7 Å<sup>3</sup>)와 비교하여 진공 중에서 열처리한 결과(a=4.593 Å, c=2.950 Å, V=62.22 Å<sup>3</sup>)에서 단위체적이 약 0.8% 증가함이 나타났는데 이는 산소결핍에 의한 것으로 해석된다.

TiO<sub>2</sub> 박막의 전기적 성질은 선구 박막에 대한 후열처리 조건에 따라 크게 변화함이 나타났다. 공기 중 열처리를 통하여 얻어지는 TiO<sub>2</sub> 박막이 전기적 절연체 성질을 나타내는 반면, 진공 중에서의 열처리 시 생성되는 산소결핍 자리는 전도대(conduction band)에 가까운 shallow donor 준위를 형성하여 n-type 전기 전도성을 나타내게 된다[1-3]. 진공 중 열처리된 TiO<sub>2-δ</sub> 박막들에 대한 상온에서의 홀 측정 결과, 아나타시와 루타일 박막들에서 carrier 농도(비저항)이 각각 8.3×10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>(0.16 Ω·cm), 3.4×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>(1.7 Ω·cm) 들로 얻어졌다.

Fig. 2는 아나타시와 루타일 박막들에 대한 온도변화에 따르는 DC 전기 전도도(conductivity) 측정 결과를 보여준다. 측정된 DC 전도도 σ를 아래의 Eq. (1)에서 표현된 온도 T 의존성 관계식을 이용하여 fitting 하였으며, parameter E<sub>a</sub>는 불순물 준위의 activation energy, k는 볼츠만 상수를 나타낸다.

$$\sigma = C_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (1)$$

Fitting 결과 얻어진 아나타시, 루타일 박막들의 E<sub>a</sub>는 각각

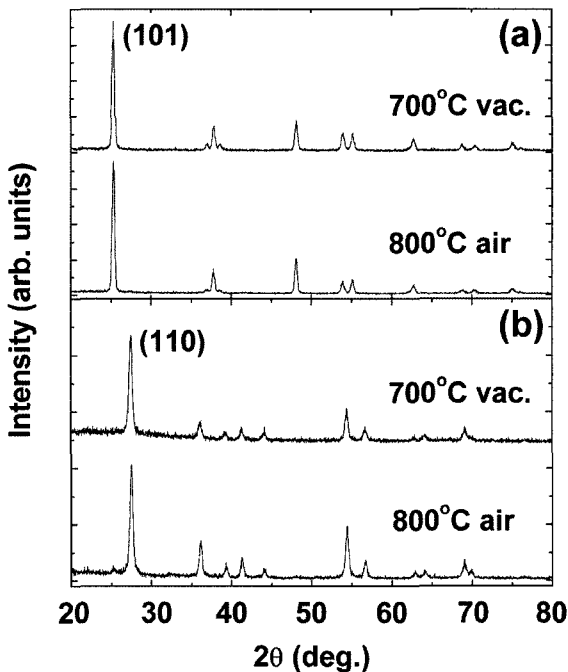


Fig. 1. XRD spectra of (a) anatase and (b) rutile TiO<sub>2</sub> films grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates.

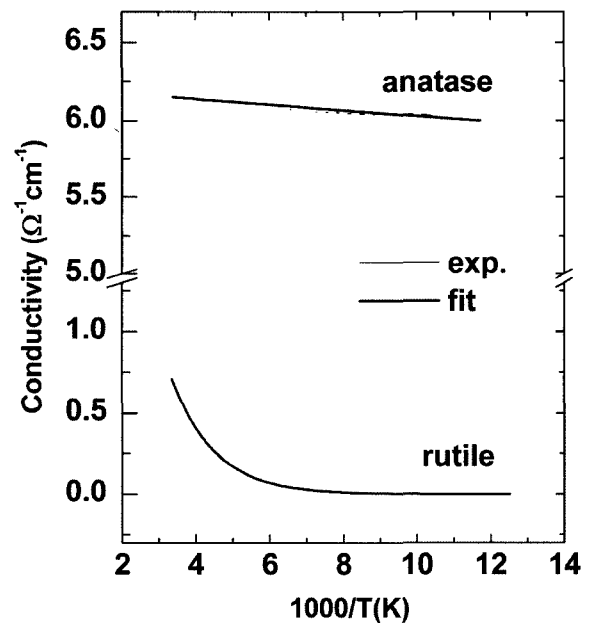


Fig. 2. Temperature dependence of electrical conductivity for anatase and rutile TiO<sub>2-δ</sub> films.

0.082, 74 meV로 나타났으며 이로부터 아나타시 구조에서의 산소결핍에 의한 donor 준위는 루타일 구조에 비하여 상당히 shallow 함을 알 수 있으며, 이와 같은 결과는 Hasiguti 등이 [10] 보고한 루타일 단결정에서의 산소결핍에 의한  $E_a$  값과 잘 일치한다. 따라서 루타일 구조에서의 donor 전자는 아나타시 구조에서 보다 더 강하게 속박된 상태로 존재하게 되어 전자-포논(phonon) 상호작용을 통한 폴라론(polaron) 효과가 루타일 구조에서 더 강하게 나타나게 된다.

또한 아나타시 박막의 경우 루타일 박막에 비하여 온도 변화에 따르는 전도도의 변화가 미약하며 이는 metal-insulator transition(MIT)으로 설명 가능하다[11]. Forro[3], Tang[11] 등은 비저항과 홀 측정을 통하여 산소결핍에 의한 donor 준위들을 가지고 있는 아나타시 박막에서 MIT를 관측한 반면, 유사한 donor 농도를 가진 루타일 박막에서는 MIT가 관측되지 않음을 보고하였다. 본 시료들에서의 MIT 존재 여부를 확인하기 위하여 측정된 비저항  $\rho$ 를 이용하여 아래의 Eq. (2)와 같이 표현되는 reduced activation energy  $W$ 를 계산하여 Fig. 3에 나타내었다.

$$W = -T \frac{d \ln \rho(T)}{dT} \quad (2)$$

이와 같이 얻어진  $W$ 의 온도 변화율  $dW/dT$ 를 선형 fitting하여 Fig. 3에 나타내었는데, metal 성질을 가지는 온도에서는  $dW/dT$ 가 양의 값을 나타내고, insulator 성질을 가지는 온도에서는 음의 값을 나타내며, 0에 가까운 값을 나타내는 온도 범위에서 MIT가 존재하는 것으로 알려져 있다[12]. 따

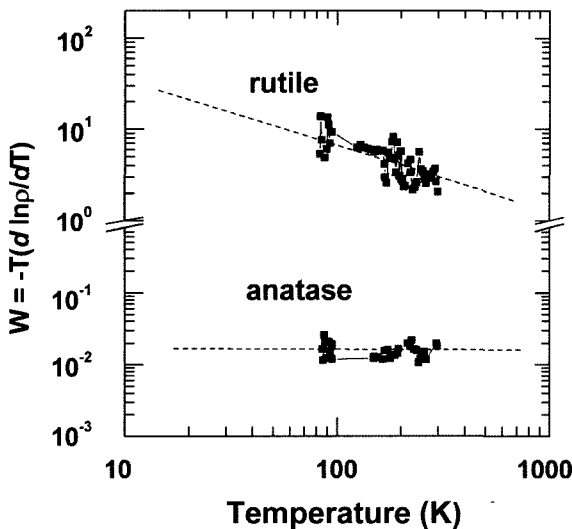


Fig. 3. Reduced activation energy ( $W$ ) versus temperature ( $T$ ) plot. Insulating behavior is shown ( $dW/dT < 0$ ) for rutile film, whereas MIT behavior is shown ( $dW/dT \approx 0$ ) for anatase film. Dashed line represents fitting result.

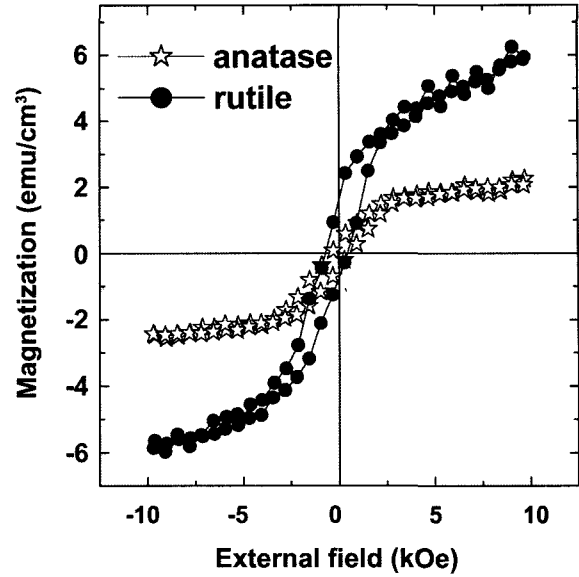


Fig. 4. Result of room-temperature VSM measurements on anatase and rutile  $TiO_{2-x}$  films.

라서 Fig. 3에 나타난 fitting 결과로부터 루타일 박막에서 insulator 성질이 유지되는데 반하여 아나타시 박막에서는 MIT가 나타남을 볼 수 있다.

Fig. 4에서의 상온 VSM 측정 결과에 나타난 바와 같이 산소 결핍된 순수한 아나타시 및 루타일 박막 모두 상온에서 강자성 특성을 보였다. 포화 자화량(saturation magnetization)  $M_s$ 는 아나타시, 루타일 박막에서 각각 2, 5  $emu/cm^3$  정도를 보이며 어떠한 불순물도 도핑 되지 않은 상태에서도 자기 능력을 나타내고 있다. 이와 유사한 결과가 Hong[13] 등에 의하여 보고된 바 있는데, 시료 제작 방법에 따라  $M_s$  값의 차이가 남을 볼 수 있으며 일차적으로 산소결핍 농도 차이가 그 주된 원인으로 사료된다.

본 연구에 이용된  $TiO_{2-x}$  박막시료에서는 진공 후열처리에 의한 산소결핍 농도의 증가로 인한 전하 불균형이 발생하고 이를 상쇄하기 위하여  $Ti^{3+}(3d^1)$  이온들이 형성되며, 이들에 의한 상온 강자성이 나타날 수 있다고 예측된다. 따라서  $Ti^{3+}$  이온의 존재를 확인하기 위하여 XPS 측정을 수행하였다. Fig. 5에서는 진공 중에서 열처리된 아나타시 (a) 및 루타일 (b) 박막들에 대한 Ti 2p core-level XPS 측정 결과를 공기 중에서 열처리된 루타일 박막 (c)에서의 결과와 비교하였다. 공기 중에서 열처리된 박막에서의 결과와 비교하여 진공 중에서 열처리된 박막의 Ti 2p<sup>1/2</sup> peak에서 보이는 돌출부(\*)의 존재는 그 peak이 단일 이온( $Ti^{4+}$ )의 기여만을 포함하고 있다고 해석되기 어려우며,  $Ti^{3+}$  이온의 존재로써 설명 가능하다. 관측된 XPS 스펙트럼에 대한 Doniach-Sunjic 방법에 의한 curve fitting 결과  $Ti^{3+}$  이온이 4, 2 at%의 비율로 각각 아나

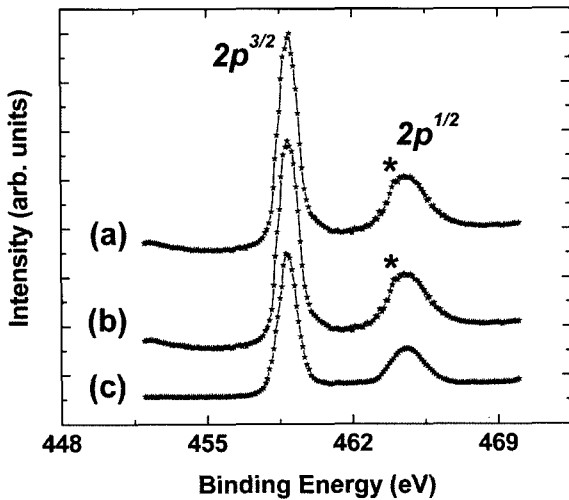


Fig. 5. Ti 2p core-level spectra for anatase and rutile TiO<sub>2-δ</sub> films measured by XPS. (a) vacuum-annealed rutile, (b) vacuum-annealed anatase, and (c) air-annealed rutile films.

타시, 루타일 박막 내에 존재하고 있음이 추측된다.

최근 전이금속이 도핑된 산화물 반도체에서 나타나는 상온 강자성은 산소결핍 자리에 속박된 전자를 중심으로 주위의 자성 이온들이 스핀 정렬됨으로써 형성되는 자기 폴라론 (magnetic polaron)에 의한 것으로 설명이 시도되어지고 있다 [14]. 이때 속박된 전자는 앞서 언급되었던 포논과 상호작용하는 donor 전자로서 관측되는 자기 능력의 크기는 홀 측정 결과 관측되는 carrier 밀도보다는 산소결핍 정도에 따르는 속박된 전자의 밀도에 의존하는 것으로 해석된다. Ti<sup>3+</sup> 이온의 양이 루타일 박막보다 아나타시 박막에서 더 많은 것으로 관측되었음에도 불구하고 루타일 박막에서 더 큰 자기 능력 값이 관측된 것은 루타일 박막의 donor 전자가 더 강하게 속박되어 있어 자기 폴라론 효과가 더 크게 나타나는 것으로 추측된다.

#### IV. 결 론

졸-겔 방법을 이용하여 아나타시 및 루타일 TiO<sub>2-δ</sub> 박막들을 제작하여 그 전기적, 자기적 성질들을 조사분석 하였다. 홀 측정에 의하여 아나타시, 루타일 TiO<sub>2-δ</sub> 시료 모두 n-type 전기 전도성을 나타내었고 XPS 분석 결과 Ti<sup>3+</sup> 이온의 존재가 확인되었다. 상온에서의 VSM 측정 결과 루타일, 아나타시 시료 모두에서 강자성이 관측되었으며 Ti<sup>3+</sup>(3d<sup>1</sup>) 스핀 정렬에 의한 것으로 해석된다. 이와 같은 강자성 정렬을 가능하게 하는 메커니즘으로서 산소결핍 자리를 중심으로 형성

되는 자기 폴라론을 들 수 있다. 전기 전도도의 온도 의존성 측정 결과, TiO<sub>2-δ</sub> 박막에서 전자-포논 상호작용에 의한 폴라론의 존재를 확인함과 더불어 아나타시 구조에서 보다 루타일 구조에서 전자가 더 강하게 속박되어 있음을 확인하였다. 이와 같은 속박된 전자가 자기 폴라론 형성에 기여함으로써 루타일 박막이 아나타시 박막보다 더 큰 자기 능력 값을 나타내게 되는 것으로 추측된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 지원사업(Grant No. R01-2003-000-10293-0-2005)의 연구비 지원에 의하여 이루어졌음을 밝힙니다.

#### 참고문헌

- [1] H. Kim and A. Pique, Appl. Phys. Lett., **84**, 218 (2004).
- [2] A. Tiwari, C. Jin, J. Narayan, and M. Park, J. Appl. Phys., **96**, 3827 (2004).
- [3] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, and F. Levy, J. Appl. Phys., **75**, 633 (1994).
- [4] N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Hassini, A. Ruyler, and F. Gervais, Phys. Rev. B, **70**, 195204 (2004).
- [5] T. Droubay, S. M. Heald, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, S. A. Chambers, and J. Osterwalder, J. Appl. Phys., **97**, 046103 (2005).
- [6] J. H. Park, M. G. Kim, H. M. Jang, and S. Ryu, Appl. Phys. Lett., **84**, 1338 (2004).
- [7] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett., **79**, 988 (2001).
- [8] M. H. F. Sluiter, Y. Kawazoe, P. Sharma, A. Inoue, A. R. Raju, C. Rout, and U. V. Waghmare, Phys. Rev. Lett., **94**, 187204 (2005).
- [9] 박영란, 김광주, 박재윤, 안근영, 김철성, 한국자기학회지, **16**, 45 (2006).
- [10] R. Hasiguti and E. Yagi, Phys. Rev. B, **49**, 7251 (1994).
- [11] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, and F. Lévy, J. Appl. Phys., **75**, 2042 (1994).
- [12] J. W. Jang, D. K. Lee, C. E. Lee, T. J. Lee, C. J. Lee, and S. J. Noh, Solid State Commun., **124**, 147 (2002).
- [13] N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirrot, and V. Brizé, Phys. Rev. B, **73**, 132404 (2006).
- [14] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, Nature Mater., **4**, 173 (2005).

## Room-temperature Ferromagnetism in Oxygen-deficient $\text{TiO}_{2-\delta}$ Thin Films

Young Ran Park, Kwang Joo Kim\*, Woo Il Yang, and Sang Young Lee

*Department of Physics, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea*

Chul Sung Kim

*Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea*

(Received 8 May 2006, in final form 19 July 2006)

A room-temperature ferromagnetism has been observed for oxygen-deficient rutile and anatase  $\text{TiO}_{2-\delta}$  films. XPS data revealed the existence of  $\text{Ti}^{3+}$  ions, for compensating the charge imbalance caused by oxygen vacancies in the film. The observed ferromagnetism is attributable to the spin ( $3d^1$ ) alignment of the  $\text{Ti}^{3+}$  ions. Such spin alignment can happen through magnetic polaron formed by trapped electron in oxygen vacancy and magnetic  $\text{Ti}^{3+}$  ions around it.

**Key words :**  $\text{TiO}_2$ , thin film, oxygen vacancy, ferromagnetism, polaron