

탄탈륨 도핑 및 나노사이즈의 금입자분산된 TiO₂ 박막에서의 광전극 특성 비교

윤종원^{1,2}, 정경한¹, Naoto Koshizaki³, 권영수²

동아대학교 지능형통합항만관리연구센터¹, 동아대학교 전기공학과², 일본산업종합기술연구소³

Comparison of Photoelectrode Properties Between TiO₂ Thin Films Doped with Tantalum and Dispersed with Nanosize Gold

Jong-Won Yoon^{1,2}, Kyung-Han Jung¹, Naoto Koshizaki³, and Young-Soo Kwon²

Center for Intelligent & Intergrated Port Management System (CIIMPS),
Department of Electrical Eng. Dong-A University²,

Nanoarchitectonics Research Center (NARC) in National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)³

Abstract

본 연구에서는 Ta이 도핑된 TiO₂와 Au/TiO₂ nanocomposite 박막을 co-sputtering법으로 제작하였다. Ta-doped TiO₂ 박막은 금홍석(rutile)에서 아나타제 상으로 변하는 구조를 유도하는 고용체를 형성했다. Au/TiO₂ nanocomposite film의 경우에는, 지름이 약 15 nm인 Au particles들이 TiO₂ matrix에 균질하게 분포되었다. Ta가 도핑된 TiO₂ 전극과 Au/TiO₂ 나노 콤포사이트 전극의 anodic photocurrents가 UV뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 관찰되었다. Ta이 도핑된 TiO₂ 전극과 Au/TiO₂ 나노 콤포사이트 사이의 가시광선 영역에서 photoresponse는 계면 상태로 부터의 bandgap의 감소와 전자의 photoexcitation 때문이다.

Key Words : rutile, anatase, nanocomposite, photoelectrode, photocurrents,

1. 서 론

혼성 나노 파티클 (nanocomposite particles)의 제작은 나노미터 스케일 물질의 특성을 연구하고 이를 이용하기 위해 많은 연구자들의 관심을 일으켜 왔다. 반도체나 금속으로 도핑된 나노컴포지트 (nanocomposite)는 3차원 비선형 광학 효과 (third-order nonlinear optical effects), 광발광 (photoluminescence), 그리고 광촉매 효과와 같은 독특한 광특성 때문에 널리 연구가 되어왔다 [1-3]. 그러한 독특한 특성은 나노파티클과 산화물 기반 (matrix) 계면에서 일어나는 현상 때문에 일어난다.

나노컴포지트를 디자인 하는 주요한 목적 중 하나는 촉매로서의 특성을 향상시키려는 것

이다. 예를 들면, 단일 성분으로 구성된 반도체 나노 파티클 (single-component semiconductor nanoparticles)은 광에 의해 생성된 전하운반자 (charge carrier)의 대부분이 재결합되기 때문에 상대적으로 낮은 광촉매 효율을 나타낸다 [4]. 반도체-반도체 또는 반도체-금속 컴포지트 파티클은 이 시스템에서 전하의 정류 (charge rectification)를 촉진한다.

반도체 나노 파티클 위의 노블 금속 (noble metal)의 증착은 광촉매 반응의 효율을 극대화하기 위해서 필수적인 요소이다 [5]. 앞선 연구에서 우리는 RF magnetron co-sputtering법을 이용해서 M/TiO₂ (M=Au, Pt) 나노컴포사이트 박막을 성공적으로 합성하였다 [6]. 더욱이, 나노컴포지트 전극은 UV에서부터 가시광선의 범위까지

광응답 특성을 보여주었다. 가시광선범위로서의 광응답을 확장하기 위한 다른 방법은 TiO₂나 또다른 산화물의 고체용 (solid solution)을 제작하는 것으로서 좁은 밴드갭 광전극을 제작하는 것이다. 그러나 Nb 또는 Fe와 같은 불순물(impurity)를 가지고 도핑된 TiO₂ 박막을 합성하는 몇몇 시도에도 불구하고 이러한 물질에 실행가능성에 대한 정보가 거의 없다[7].

5가의 탄탈륨 (Pentavalent tantalum)은 광응답특성을 가시광선까지 확장시킬수 있는 가능한 도판트 (dopant) 중의 하나이다. 그러나, 탄탈륨 성분은 입계 (grain boundary)에서 분리 (segregate) 되는 경향이 있고 일반적으로 균질한 (homogeneous) 도핑이 어렵다.

본 연구에서는, RF magnetron co-sputtering을 이용한 탄탈륨이 도핑된 TiO₂ (Ta-doped TiO₂) 박막과 Au/TiO₂ 나노컴포지트 박막의 제작 및 캐리칼리제이션을 수행 하였고 제작된 박막에 대한 광전극 특성을 비교해 보았다. 특히, co-sputtering법으로 제작된 전이 금속으로 도핑된 이러한 TiO₂ 박막과 나노크기의 귀금속 (nanosize noble metals)이 분포된 박막의 가시광선 영역에서 광응답성(photoreponse)의 원인에 대한 연구는 본 연구에서 처음으로 시도되었다.

2. 실험

2.1 실험장치

Ta이 도핑된 TiO₂ 박막과 Au/TiO₂ 나노컴포지트 박막이 수정 기판 (quartz glass) 또는 ITO 기판 위에서 co-sputtering법으로 증착되었다. 이때 가스는 Ar가스를 이용하였고 압력은 0.53 Pa을 유지 시켜주었다. RF 파워는 100 W이었다. 금속의 성분을 조절하기 위해 지름이 100 mm인 TiO₂ 타겟위에 지름이 0.5 mm인 여러 가지 길이의 금속 와이어를 대칭적으로 올려 주었다. 증착시간은 2-4시간이었다. 증착후 박막은 600 °C의 대기 분위기에서 어닐링 (annealing) 되었다.

표면 모폴로지는 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 측정되었

다. 나노컴포지트 박막의 상 분석은 (Phase identification)은 Cu K α X-ray 소스를 사용하는 X-ray 회절기 (X-ray diffractometer, XRD, Rigaku RAD-C)을 이용하여 수행되었다. 박막의 표면의 성분과 화학상태는 X선 광전자 분광기 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, PHI 5600ci)에 의해 측정되었다. 바인딩 에너지 (binding energy) 값은 284.5 eV에서의 탄소의 1s를 가지고 보정되었다. 전기저항측정은 상온에서 500 °C까지 전자측정기 (electrometer, Advantest TR8652)를 가지고 측정되었다. 광전류 스펙트럼은 co-sputtering된 박막을 작업전극으로 하고 Ag/AgCl을 표준전극으로 하는 Cell에서 potentiostat (Solartron SI1280B)를 가지고 측정되었다. Xe 램프와 모노크로메터 (Shimadzu SPG-120S)가 작업전극 샘플을 비추기 위해 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

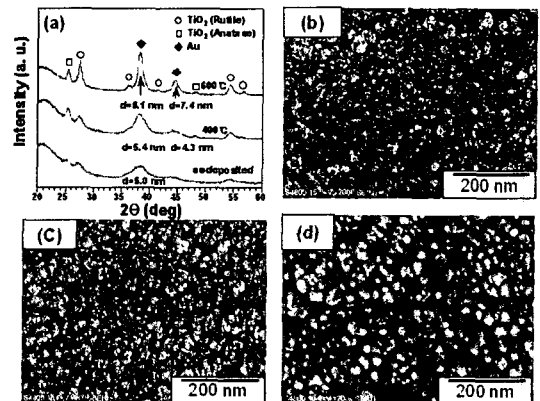


Fig. 1(a) XRD patterns of Au/TiO₂ nanocomposite. (b)-(d) FESEM images of nanocomposite nanocomposite films heated at different temperatures.

Fig. 1(a)는 다른 Au 성분을 가진 Au/TiO₂ 나노컴포지트 박막에 대한 XRD 스펙트럼의 결과이다. (111) XRD 피크로부터 Scherrer의 공식을 이용하여 계산된 Au 결정성의 크기는 스퍼터후 그리고 열처리 온도를 400 °C, 600 °C에서 열처리한 나노컴포지트 박막에 대하여 각각 5.0, 5.4 그리고 9.1 이었다. TiO₂는 루타일과 아나타제상의 혼상 이었다.

한편 Ta-doped TiO₂ 는 루타일상이 지배적인 것으로 관찰 되었고 이것은 나노컴포지트에서 균질하게 분포된 금속파티클들이 아나타제상의 형성을 방해할수도 있다는 것을 나타낸다.

Fig. 1 (b)-(d)는 Au/TiO₂ 나노컴포사이트 박막 (Au/Ti=0.32)의 열처리 온도에 따른 FE-SEM관찰에 의한 표면 이미지이다.

Au/TiO₂ 나노컴포지트 박막에서 as-deposited film의 경우 지름이 약 5nm인 구형의 Au particles들이 TiO₂ 기반에 균질하고 구별되도록 분산되어 있다. 400℃, 600℃로 열처리함에 따라 Au나노 미립자의 평균입자크기는 각각 7nm 그리고 15nm 입이 확인 되었다. 이러한 결과는 앞의 XRD data 분석결과와 잘 일치하고 있는 것을 보여준다. 한편 600℃에서 1시간 동안 열처리된 Ta가 도핑된 TiO₂ 박막의 표면 관찰 이미지는 Au/TiO₂ 나노컴포지트 박막에 비하여 상대적으로 평탄한 것으로 나타났다.

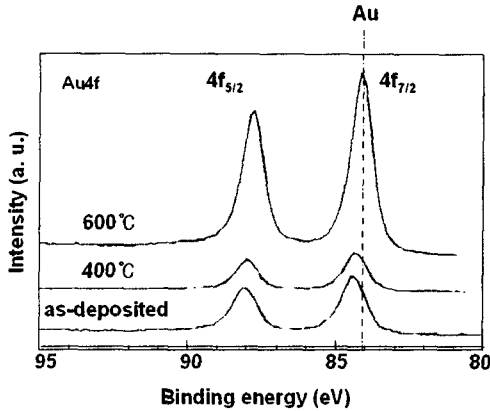


Fig. 2) XPS spectra of Au 4f levels in Au/TiO₂ (Au/Ti=0.32) nanocomposite films heated at different temperatures.

Fig. 2는 열처리 온도에 따른 Au/TiO₂ 나노컴포지트 내의 Au 4f 바인딩 에너지가 거의 84.0 eV에서 일정하다는 것을 보여준다. 이 결과로부터 Au/TiO₂ 나노컴포사이트의 Au 4f_{7/2} 바인딩 에너지는 어닐링 온도와 Au/Ti 비율에 무관하다는 것을 알 수 있다. 한편 Ta이 도핑된 TiO₂에서의 Ta 4f peak의 XPS 스펙트럼으로부터 Ta 4f_{7/2} 바인딩 에너지는 0.06의 낮은 Ta/Ti 비에서 26.2 eV 였다. 이것은 Ta₂O₅의 경우와 거의 같다 [11]. 반면에 Ta 4f_{7/2} 바인딩 에너지는 0.16의 높은 Ta/Ti

비에서 25.6 eV이었다. 이것은 Ta⁵⁺로부터 점진적인 감소 (slight reduction) 를 나타내는 것이다. 이러한 점진적인 감소는 산소의 공격자점 (vacancy)의 결과로서 일어나는 것으로 추정된다. As-deposited 박막에서 Ta 4f_{7/2} 바인딩에너지는 Ta₂O₅ 상태에 할당되고, Ta의 도핑성분과는 무관하다.

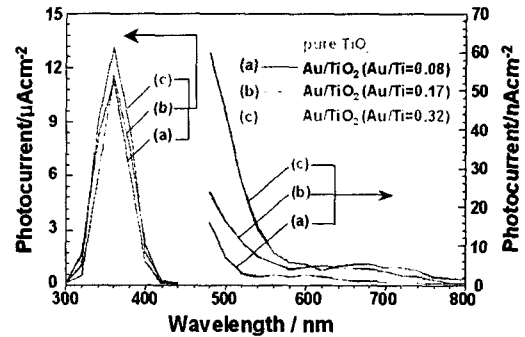


Fig. 3) Photocurrent spectra of Au/TiO₂ nanocomposite electrodes with different Au contents. The nanocomposite films were deposited on ITO glass and heated in air at 600C for 1h.

Fig. 3은 600 ℃에서 1시간 동안 어닐링된 다양한 금속 콘츠를 Au/TiO₂ nanocomposite 박막의 광전류 스펙트럼을 보여준다. Au/TiO₂ 전극은 600에서 700 nm까지의 광전류 피크를 가지고 Fig. 3에 나타난 것처럼 5 nA/cm² 이하의 전류 밀도를 가진다. 더욱이, 가시광선 광전류는 850 nm 부근까지 확대되었다. 앞에서 이미 우리는 600에서 700 nm 사이에서 관찰되는 광전류가 Au 파티클의 표면 플라즈몬 공명 흡착 (surface plasmon resonance absorption)으로부터 나온다는 것을 보였다.

또한 Au/TiO₂ 나노컴포지트 전극에 대한 가시광선 광전류는 TiO₂ 기반과 나노사이즈 Au 메탈 사이의 계면상태로부터의 전자의 광여기 (photoexcitation)에 의해서 유도될 수 있다고 설명되어 질 수 있다. Ta 도핑된 TiO₂ 전극과 Au/TiO₂ nanocomposite 전극은 가시광선 영역에서도 광전류 응답을 가지고 있고 반면에 pure TiO₂ 전극은 주로 UV 범위에서 응답성을 가진다. Ta 도핑된 TiO₂ 전극과 Au/TiO₂ nanocomposite 전극의 광전

류는 UV 범위에서 순수한 TiO₂의 광전류보다 약 8배가 더 컸다. 가시광선 영역에서의 Ta 도핑된 TiO₂의 광전류는 약 순수 TiO₂의 광전류보다 약 4배가 더 크고며 더욱이 720 nm 부근으로 확대된다. Ta가 도핑된 TiO₂ 전극에 대한 가시광선 광전류의 가장 가능한 원인은 불순물 준위 형성 (impurity level formation)에 의해 발생하는 효과적인 밴드갭의 감소인 것으로 사료된다. 그러므로, TiO₂ 격자내의 전이금속의 도핑과 TiO₂ 기반 내의 noble 금속의 분포는 가시광선 영역에서 광전류를 확대하기 위한 중요한 역할을 할 수 있다.

4. 결론

Ta가 도핑된 TiO₂와 Au/TiO₂ 나노컴포사이트 박막이 Quartz와 ITO 위에 co-sputtering 법으로 제작되었다. Ta와 Au의 양은 TiO₂ 타겟위의 금속 와이어의 길이에 의해 조절될 수 있다. Ta가 도핑된 TiO₂ 박막은 고체 용액 (solid solution)을 형성하였고 금홍석에서 아나타제 상으로의 구조적 변화를 일으켰다.

Au/TiO₂ 나노컴포사이트 박막에서 지름이 15 nm인 Au 나노 파티클이 TiO₂ 기반 위에 균질하게 분포되어있었다. Ta가 도핑된 TiO₂ 전극과 Au/TiO₂ 나노컴포사이트 전극의 양극 광전류 (anodic photocurrent)가 UV 뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 관찰되었다.

Ta가 도핑된 TiO₂와 Au/TiO₂ 나노컴포사이트에 대한 가시광선 영역에서의 광응답의 원인 각각 밴드갭의 감소와 계면 상태로 부터의 전자의 광여기 때문인 것으로 사료된다. 전이 금속의 도핑과 광활성적 기반 (photoactive matrix)으로서의 나노사이즈의 새로운 금속 파티클의 분산은 새로운 광기능성 소자로의 응용으로 유용할것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부에서 추진하는 IMT-2000 연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] A. Taleb, C. Petit, and M. P. Pileni, "Tatle", J. Phys. Chem. B, 102, p. 2214, 1998.
- [2] S. Hayashi, M. Kataoka, and K. Yamamoto, "Tatle", Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 32, p. L274, 1993.
- [3] V. Joudrier, P. Bourdon, F. Hache, and C. Flytzanis, "Tatle", Appl. Phys. B: Lasers Opt., 67, p. 627, 1998.
- [4] P. V. Kamat, "Tatle", Chem. Rev. (Washington, D. C.), 93, p. 267, 1993.
- [5] A. J. Bard, "Tatle", J. Phys. Chem., 86, p. 172, 1982.
- [6] J. W. Yoon, T. Sasaki, and N. Koshizaki, Electrochem. Solid-state Lett., 5, p. A256, 2003.
- [7] D. Mardare and G. I. Rusu, Mater. Sci. Eng., B, 75, p. 68, 2000.
- [8] R. A. Spurr and H. Myers, Anal. Chem., 29, p.760, 1957.
- [9] D. Mardare and G. I. Rusu, Mater. Sci. Eng., B, 75, p. 68, 2000.
- [10] D. R. Lide, Editor, CRC Press, New York, "Handbook of Chemistry and Physics, 81st ed., 2000.
- [11] J. F. Moulder, W. F. Sickle, P. E. Soble, K. D. Bomben, and J. Chastain, Editors, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1992.
- [12] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. C. Sorrell, J. Phys. Chem, Solids, 64, p. 1057, 2003.