

## Preparation and characteristics of $Pb_xTi_{1-x}O_2$ ( $x = 0.1$ ) Thin Film

Sang-Su Kim and Sik-Chol Kwon\*

Department of Physics, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

\*Surface Engineering Department, Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon 641-010, Korea

(Received October 2, 2000)

**Abstract** Pure  $TiO_2$  and 10 mol % Pb-doped  $TiO_2$  ( $Pb_xTi_{1-x}O_2$  ( $x = 0.1$ )) powder and thin films have been prepared by the sol-gel method. Titanium isopropoxide and ethanol are used for pure  $TiO_2$ , lead acetate trihydrate and titanium triisopropoxide monoacetylacetonate are used for Pb-doped  $TiO_2$ , respectively. Films are coated on p-type Si(100) wafer and ITO glass substrates by the sol-gel spin-coating method. The powder and multi-coated films are annealed at different temperature (400~800°C) for phase formation and crystallization. TGA/DTA, XRD analysis, SEM and UV-visible transmission spectroscopy have been used to study the characteristics of the powder and films. XRD results show that the films are polycrystalline, anatase type and oriented predominantly to the A(101) plane. A slight shift in the d-spacing for the Pb-doped film indicates the incorporation of the Pb into  $TiO_2$  lattice. A shift of the absorption wavelength in the transmission spectrum towards longer wavelength has been observed about  $Pb_xTi_{1-x}O_2$  ( $x = 0.1$ ) thin film, which indicates a decrease in the bandgap of  $TiO_2$  upon Pb-doping.

## $Pb_xTi_{1-x}O_2$ ( $x = 0.1$ ) 박막의 제조 및 특성

김상수, 권식철\*

창원대학교 자연과학대학 물리학과, 창원, 641-773

\*한국기계연구원 표면기술부, 창원, 641-010

(2000년 10월 2일 접수)

**요약** Sol-gel 방법으로 순수한  $TiO_2$ 와 Pb가 10 mol % 첨가된  $TiO_2$  ( $Pb_xTi_{1-x}O_2$  ( $x = 0.1$ )) 분말과 박막을 제조하였다.  $TiO_2$  제조에는 titanium isopropoxide와 ethanol이  $Pb_xTi_{1-x}O_2$  ( $x = 0.1$ ) 제조에는 lead acetate trihydrate와 titanium triisopropoxide monoacetylacetonate가 사용되었다. P-type Si(100) wafer, ITO glass 기판 위에 sol-gel spin-coating 방법으로 박막을 형성시켰으며 상(phase)의 형성과 결정화를 위해서 400~800°C에서 열처리하였다. 준비된 분말 및 박막의 특성은 TGA/DTA, XRD, SEM, UV-visible spectrometer를 이용하여 검토하였다. XRD 측정 결과 A(101)면으로 우선 배향된 다결정 anatase 형의 분말 및 박막을 얻을 수 있었고 Pb가 첨가된 박막에 대한 d값의 작은 변화가 관측되었는데 이는 Pb가  $TiO_2$  실장으로 들어왔음을 의미한다. UV-visible 투과 스펙트럼 측정 결과에 의하면 Pb가 첨가된 박막에서 투과 스펙트럼의 흡수 파장이 장파장쪽으로 이동하는데 이는 Pb가 첨가되면 밴드 갭의 축소가 일어남을 의미한다.

### 1. 서론

$TiO_2$ 는 가장 폭넓게 연구되고 있는 산화물 반도체중 하나이다. 이 물질은 여러 가지 유용한 물리적 및 화학적, 광전지적 특성과 안정성으로 인하여 photocatalysis, optical coating, opto-electronic device 등에 광범위하게 응용되고 있으며 오래 전부터 광학 박막에 대한 연구도 많이 이루어져왔다[1].  $TiO_2$ 는 3종류의 결정 상(phase)을 가지는데 고온에서 안정한 상인 rutile상과 준 안정상인 anatase상 및

brookite상을 가지는 것으로 알려져 있다. 이들 중 광학적 특성 및 안정성으로 rutile상에 대한 연구가 가장 많이 이루어져 왔으나 최근에는 준 안정상인 anatase상에 관한 연구도 많이 이루어지고 있다. 특히 Gratzel의 photoelectrochemical cell 연구 후 anatase상의 구조 및 opto-electrical property에 대한 관심이 집중되었다[2]. 또 Tang 등은 sputtering법에 의해서 성장시킨 anatase  $TiO_2$  박막의 광학적, 전기적 성질들을 rutile의 성질과 비교 분석하였다[3].

한편 Krishna 등은 Pb의 첨가량에 따라  $TiO_2$ 의 밴드 갭(band gap)이나 전자 친화력이 변화할 수 있음을 이론적으로 보였고[4], solid state sintering 법에 의해서 성장시킨 Pb가 첨가된  $TiO_2$  bulk시료에 대한 연구로부터 Pb를 첨가하면 밴드 갭의 축소 가능성이 있음을 실험적으로 확인하였다[5].

$TiO_2$  박막은 여러 가지 방법으로 제조되는데 제조 조건에 따라 anatase상이나 rutile상으로 성장되며 anatase상이 rutile상 보다 우수한 광전기적 성질을 갖는 것으로 알려져 있다[6]. M. M. Krishna 등은 sol-gel dip-coating 법으로 Pb가 첨가된  $TiO_2$  박막을 제조하여 Pb첨가량에 따른 밴드 갭의 변화를 연구하였다. 그러나 이들이 제조한 박막 시료에는 anatase와 rutile 상이 혼합되어 있었으며 Pb 첨가량이 증가할 때 결정화 정도도 떨어졌다[7]. 최근 M.M. Rahman 등은 순수한  $TiO_2$ 와 Pb가 포함된  $TiO_2$  박막을 sol-gel dip-coating법에 의해서 제조하고 이들 박막에 대한 UV-visible transmittance 및 XRD, PL, XPS 등을 측정하여 Pb를 첨가하면 밴드 갭이 줄어드는 것을 확인한 바 있다[1].

본 논문에서는 sol-gel spin-coating법으로 순수한  $TiO_2$ 와 Pb가 10 mol% 첨가된  $TiO_2$ 인  $Pb_xTi_{1-x}O_2$ ( $x=0.1$ ) 분말과 박막을 제조하였다. 열중량 및 시차 열분석(TGA/DTA)으로부터 순수한  $TiO_2$ 와  $Pb_xTi_{1-x}O_2$ ( $x=0.1$ ) 분말의 열처리에 따른 구조변화 등을 알아보고 XRD 측정을 하여 분말과 박막의 열처리온도에 따른 결정화 및 상에 대한 분석을 하였다. 또 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 anatase 상이 주로 나타나는 온도에서 열처리한 순수한  $TiO_2$ 와 Pb가 10 mol % 첨가된  $TiO_2$  박막들의 표면 morphology 및 단면을 관찰하였다. 또한 anatase 상이 주로 나타나는 온도에서 열처리한 순수한  $TiO_2$ 와 Pb가 10 mol % 첨가된  $TiO_2$  박막들에 대한 UV-visible transmittance spectra를 측정하였고 이로부터 band gap energy를 계산하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 분말 및 박막의 제조

$Pb_xTi_{1-x}O_2$ ( $x=0.1$ ) 분말과 박막을 제조하기 위한 출발 물질로는 lead acetate trihydrate [ $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ ]와 안정성이 좋고 점성의 조절이 용이하다고 알려져 있는[8-9] titanium triisopropoxide mono-acetylacetonate [ $Ti(C_3H_7O)_3(CH_3COCHCOCH_3)$ ]를 사용하였다. Titanium triisopropoxide mono-acetylacetonate는 titanium isopropoxide [ $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ ]와 acetylacetonate [ $CH_3COCH_2COCH_3$ ]를 같은 mole비로 반응 시켜 얻었다.

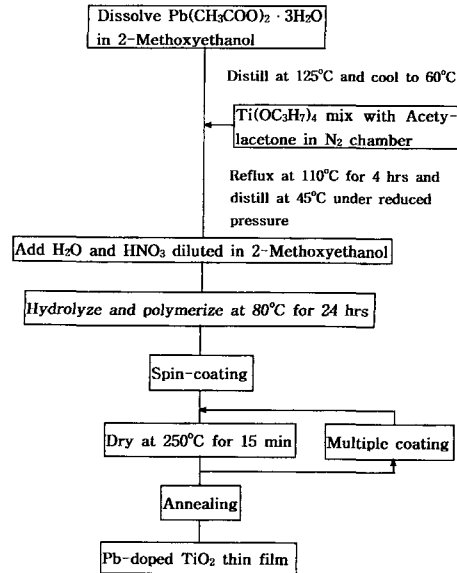


Fig. 1. Flow diagram for the preparation of Pb-doped  $TiO_2$  thin films by sol-gel method.

Fig. 1은 sol-gel 방법을 이용하여 Pb가 첨가된  $TiO_2$  박막을 제조하는 공정도이다.

순수한  $TiO_2$  분말과 박막 제조를 위한 용액은 질소 분위기의 glove box에서 titanium isopropoxide [ $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ ] (10 ml)와 ethanol [ $C_2H_5OH$ ] (20 ml)을 혼합하여 3시간 정도 stirring한 다음 0°C에서 stirring중인 200 ml의 증류수에 첨가하고 이 용액을 80°C로 가열하여 부피가 40 ml로 되도록 한 후 여기에 62% aq.  $HNO_3$  0.48 ml와 acetylacetonate 6 ml를 첨가하여 만든다.

박막 제조를 위한 기판으로는 p-type Si(100) wafer와 ITO glass가 사용되었으며 spin-coating법에 의한 반복 코팅에 의해서 박막을 형성시켰는데 순수한  $TiO_2$  박막은 2500 rpm에서 20초 동안 코팅하고 200°C에서 15분간 중간 열처리하는 과정을 반복하여 제조하였고  $Pb_xTi_{1-x}O_2$ ( $x=0.1$ ) 박막은 3400 rpm에서 20초 동안 코팅하고 250°C에서 15분간 중간 열처리하는 과정을 반복하여 제조하였다. 또 상의 형성과 결정화를 위한 최종 열처리는 400~800°C에서 시행하였으며 열처리 시간은 2시간 이었고 승온 속도는 5°C/min였다.

$TiO_2$ 와  $Pb_xTi_{1-x}O_2$ ( $x=0.1$ ) 분말은 위의 용액을 건조시켜 제조하였고 박막과 같은 조건에 따라 열처리하였다.

### 2.2. 분말 및 박막의 특성 분석

열처리에 따른 순수한  $TiO_2$ 와  $Pb_xTi_{1-x}O_2$ ( $x=0.1$ ) 분말의 구조 변화 등을 알아보기 위해서 상온에서 1000°C가

지의 온도 범위에서 열중량 및 시차 열분석(TGA/DTA) (SDT 2960, TA Instruments, U.S.A)을 하였고 이때 승온 속도는  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었다. 분말 및 박막의 열처리 온도에 따른 결정화와 상(phase)에 대한 분석을 위해  $10\sim 70^{\circ}$ 의 회절각( $2\theta$ ) 범위에서 X-선 회절기(XRD, PW3710, Philips)를 이용하여 XRD pattern을 측정하였다. 또 anatase 상이 주로 나타나는 온도에서 열처리한  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0.1$ ) 박막에 대한 표면의 morphology와 두께는 SEM(S-4200, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 또한 anatase 상이 주로 나타나는 온도에서 열처리한  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0.1$ ) 박막에 대한  $200\sim 800$  nm 파장영역에서의 transmission spectra는 UV-visible spectrometer (UV-2401PC, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였고 이로부터 밴드 갭 에너지를 계산하였다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3.1. 분말의 물성

Fig. 2는  $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0.1$ ) 분말에 대해 공기 중에서 측정된 TGA/DTA 결과이며  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 상온에서  $1000^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도영역에서 측정된 것이다. 그림에서  $71.0^{\circ}\text{C}$ 의 흡열 피크는 유기 용매와 가수분해를 위해 사용한 물의 증발로 인한 것으로 생각되며  $288.8^{\circ}\text{C}$ 에서는 유기용매의 재 분해에 의한 것으로 생각되는 발열 피크가 검출되었다. 또 결정화에 의한 것으로 보이는 피크가  $352.9^{\circ}\text{C}$ ,  $784.9^{\circ}\text{C}$ 에서 나타났는데  $352.9^{\circ}\text{C}$ 의 피크는

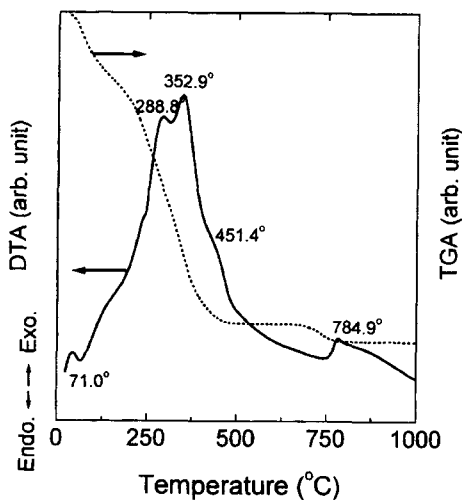


Fig. 2. TGA/DTA analysis curve for the 10 mol % Pb-doped  $\text{TiO}_2$  powder.

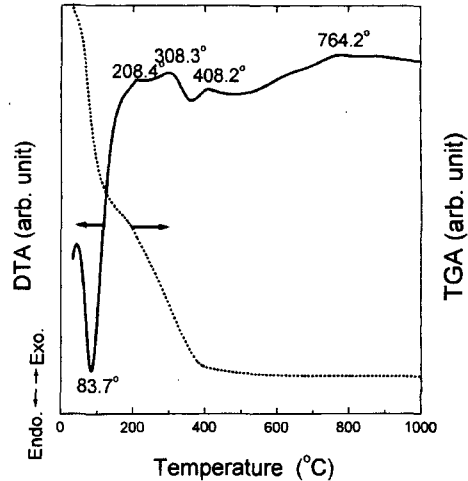


Fig. 3. TGA/DTA analysis curve for the  $\text{TiO}_2$  powder.

anatase상으로의 결정화에 의한 것으로 생각되며 이 이상의 온도에서 지속적으로 결정화가 진행됨을 알 수 있었고  $784.9^{\circ}\text{C}$ 의 피크는 rutile상으로의 결정화와 lead titanium oxide( $\text{PbTi}_3\text{O}_7$ )[10-11]로의 결정화에 해당하는 것으로 생각된다. 본 실험의 경우에 TGA 측정 결과에 의하면  $1000^{\circ}\text{C}$ 까지의 중량감소는 32.3%이었다. 한편  $451.4^{\circ}\text{C}$  부근의 약한 발열 피크도 보인다.

Fig. 3은 같은 조건에서 측정된 순수한  $\text{TiO}_2$  분말에 대한 DTA와 TGA 결과이다. 그림에서 유기 용매와 가수분해를 위해 사용한 물의 증발로 인한 것으로 생각되는  $83.7^{\circ}\text{C}$ 에서의 흡열 피크와 유기용매의 재 분해에 의한 것으로 생각되는  $208.4^{\circ}\text{C}$ ,  $308.3^{\circ}\text{C}$ 에서의 발열 피크를 볼 수 있다. 또 결정화에 의한 것으로 보이는 발열 피크가  $408.2^{\circ}\text{C}$ ,  $764.2^{\circ}\text{C}$ 에서 나타났는데  $408.2^{\circ}\text{C}$ 에서의 피크는 anatase상으로의 결정화에 의한 것으로 생각되며  $764.2^{\circ}\text{C}$ 에서의 피크는 rutile상으로의 결정화에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 4는  $400, 500, 550, 600, 650, 800^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리한  $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0.1$ ) 분말에 대한 XRD pattern이며 열처리하지 않은  $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0.1$ ) 분말(a)과  $600^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 순수한  $\text{TiO}_2$  분말(h)에 대한 결과도 함께 나타내었다.  $600^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 순수한  $\text{TiO}_2$  분말에 대한 결과인(h)를 보면 이 분말은 거의 완전한 anatase 상이 되었음을 확인할 수 있다. 이 그림 (h)에서 A(101) 등으로 표시한 것은 anatase  $\text{TiO}_2$ 에 의한 피크들이다.  $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0.1$ ) 분말에 대한 결과((a)~(g))를 보면 열처리하지 않은 분말(a)은 amorphous 상태이며  $400^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 분말(b)에서도 약간의 결정화가 이루어져 있음을 알 수 있었는데 이는 DTA 측정 결과와도 일치하고  $600^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서 열처리한 분말에서는 anatase 상

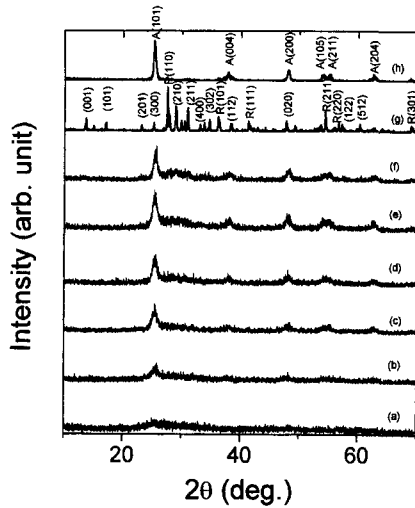


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of 10 mol % Pb-doped  $TiO_2$  powder (a) as-prepared, annealed at (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 550°C, (e) 600°C, (f) 650°C and (g) 800°C and  $TiO_2$  powder annealed at (h) 600°C.

이 주로 발견되었다. 열처리 온도가 650°C 이상이 되면 rutile  $TiO_2$ 나  $PbTi_3O_7$ [10-11]에 의한 피크가 나타나기 시작하여 800°C에서 열처리한 경우(g)에는 anatase상에 의한 피크는 모두 사라지고 rutile상에 의한 피크와  $PbTi_3O_7$ 에 의한 여러 피크들이 나타났다. 그림(g)에서 (001) 등으로 표시한 것은  $PbTi_3O_7$ 에 의한 피크들이며 R(110) 등으로 표시한 것은 rutile  $TiO_2$ 에 의한 피크들이다.

$PbTi_3O_7$ 의 결정구조는 단사정계(monoclinic)이며 그림(g)의 (001), (300) 및 (020) 피크에 대한 d값으로부터 격자상수 a, b, c를 계산할 수 있는데 계산 결과는 각각 10.611, 3.811, 6.506 Å으로 이는 다른 결과들[10-11]과 잘 일치한다.

JCPDS-International Centre for Diffraction Data에 의하면 anatase  $TiO_2$ 와 rutile  $TiO_2$ ,  $PbTi_3O_7$ 에 대한 100% 세기 피크는 각각 A(101), R(110), (211)피크이며 [11-13] Fig. 4에서도 이를 확인할 수 있다.

### 3.2. XRD

Fig. 5는 p-type Si(100) 기판 위에 spin-coating법에 의해서 2회 반복 코팅하여 400, 500, 600, 700°C에서 2시간 동안 열처리한  $Pb_xTi_{1-x}O_2$  ( $x = 0.1$ ) 박막들에 대한 XRD pattern이다. 그림을 보면 열처리 온도가 600°C일 때까지는 anatase상의 A(101)으로 주로 배향된 다결정이 된다. 그러나 700°C에서 열처리하면 anatase상의 피크들과 함께 rutile상인 R(110), R(211) 등의 피크와  $PbTi_3O_7$ 에

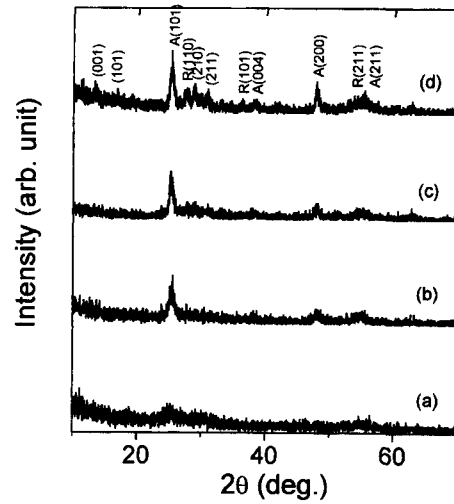


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of 10 mol % Pb-doped  $TiO_2/Si(100)$  thin films annealed at (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C and (d) 700°C.

의한 (001), (101) 등의 피크들이 발견되는데 이는 앞의  $Pb_xTi_{1-x}O_2$  ( $x = 0.1$ ) 분말에 대한 XRD 측정 결과와 일치한다. M.M. Rahman 등은 sol-gel dip-coating법으로 제조한 Pb가 5, 10 mol% 포함된  $TiO_2$  박막에 대한 XRD 측정 결과에서 여분의 Pb에 의한 피크로 회절각( $2\theta$ ) 29° 근방에서  $\alpha$ - $PbO$ 의 (101)면에 의한 약한 피크만을 제안했으나[1] 본 실험의 결과에 의하면 여분의 Pb는  $PbTi_3O_7$  상태로 존재하며 이는 앞의  $Pb_xTi_{1-x}O_2$  ( $x = 0.1$ ) 분말에 대한 XRD 측정 결과에서도 확인된 바 있다.

Fig. 6은 p-type Si(100) 기판 위에 spin-coating법에

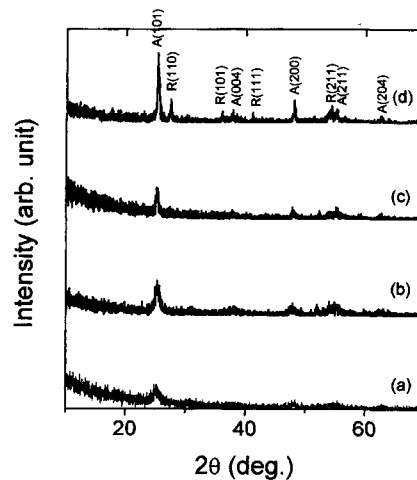


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of  $TiO_2/Si(100)$  thin films annealed at (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C and (d) 700°C.

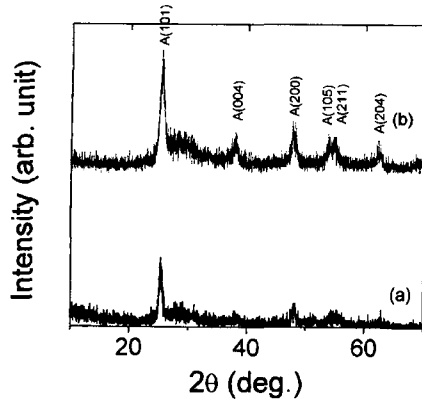


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of (a) thin film prepared on Si(100) substrate by spin-coating and (b) 10 mol % Pb-doped  $\text{TiO}_2$  powder. (annealed at  $600^\circ\text{C}$ ).

의해서 4회 반복 코팅하여 400, 500, 600,  $700^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리한 순수한  $\text{TiO}_2$  박막들에 대한 XRD pattern이다. 그림을 보면  $400^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 박막에서도 결정화는 이루어지고 열처리 온도가  $600^\circ\text{C}$ 까지 상승하더라도 박막은 anatase 상의 A(101)으로 주로 배향된 다결정 상태임을 알 수 있다. 그러나  $700^\circ\text{C}$ 에서 열처리하면 박막은 anatase와 rutile의 혼합상으로 되는데 anatase 상의 피크들과 함께 rutile 상인 R(110), R(101), R(111) 등의 peak들이 나타난다.

Rutile  $\text{TiO}_2$ 의 결정구조는 정방정계(tetragonal)이므로 Fig. 6(d)의 R(110), R(101) 피크들에 대한 d-값으로부터 격자상수 a, c를 계산할 수 있는데 계산 결과는 각각  $4.592, 2.957 \text{ \AA}$ 으로 다른 결과[13]와 잘 일치한다.

Fig. 7은 p-type Si(100) 기판 위에 sol-gel spin-coating법으로 2회 반복 코팅한  $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0.1$ ) 박막과  $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0.1$ ) 분말을 각각  $600^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리하여 측정된 XRD pattern이다. 그림을 보면 두 종류의 시료들이 주로 anatase 상으로 결정화되어 있음을 알 수 있다.

Anatase  $\text{TiO}_2$ 의 결정구조는 정방정계(tetragonal)이다. 따라서 Figs. 5, 6, 7의 A(101), A(200) 피크들의 d-값들로부터 격자상수 a와 c를 계산할 수 있는데 계산 값들은 Table 1과 같으며 이 계산 결과는 다른 결과들[1, 12]

Table 1  
d-values and lattice constants, a and c, of  $\text{TiO}_2$  and 10 mol % Pb-doped  $\text{TiO}_2$

	$d_{(101)}$ ( $\text{\AA}$ )	$d_{(200)}$ ( $\text{\AA}$ )	a ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )
$\text{TiO}_2$	3.520	1.891	3.782	9.626
$\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ( $x = 0.1$ )	3.519	1.894	3.788	9.508

과 잘 일치한다. 이처럼 Pb가 첨가된  $\text{TiO}_2$  박막의 경우 d-값이 변화하여 격자 상수 a는 약간 증가하고 c는 약간 감소했는데 이는 Pb가  $\text{TiO}_2$  사창(lattice)으로 들어왔음을 의미한다.

### 3.3. SEM

Fig. 8은 ITO glass 기판 위에 spin-coating법에 의해서 2회 반복 코팅하여  $600^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리한  $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x=0.1$ ) 박막의 표면 morphology(a)와 단면(b)에 대한 SEM 사진이다. 이 현미경 사진에서는 크기가 15~30 nm인 grain들이 관찰되며 단면 사진에 의하면  $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0.1$ ) 박막의 두께는 약 300 nm 정도임을 알 수 있다. 한편 M.M. Rahman 등은 dip-coating법에 의해서 성장시킨 박막에서 크기가 10~15 nm인 구형(spherical)의 grain들이 이 보다 훨씬 작은 구형 입자들과 함께 구멍이 많은(porous) 모양으로 분포하고 있음을 관찰하였으며 이 작은 구형 입자는 nanocrystalline 형태의  $\text{PbO}$ 가 존재하기 때문이라고 했다[1]. 또한 이들은 이 시료의 단면 사진에서 구멍(pore)이 표면 뿐 아니라 두께를 따라서도 존재한다[1]고 하였으나 본 연구의 경우인 spin-coating법에 의한 시료에서는 그러한 결과를 얻을 수 없었다.

한편 ITO glass기판 위에 spin-coating법으로 4회 반복

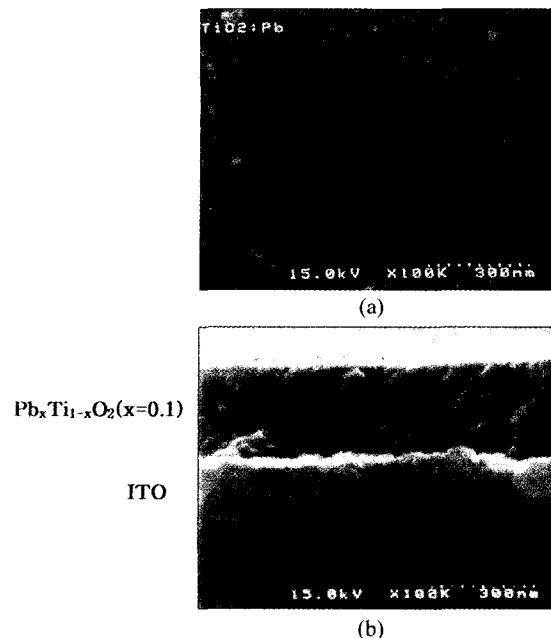


Fig. 8. SEM surface morphology (a) and cross-sectional view (b) of the 10 mol % Pb-doped  $\text{TiO}_2$ /ITO glass thin film.

코팅하여 600°C에서 2시간 동안 열처리한 순수한  $TiO_2$  박막에 대한 SEM 사진에서는 크기가 20~30 nm인 grain들이 관찰되며  $Pb_xTi_{1-x}O_2$  ( $x=0.1$ ) 박막에 비해서 표면이 거칠어 보이고 단면 사진에 의한 두께는 약 135 nm로 매 회 34 nm 정도로 코팅되었음을 알 수 있었다.

### 3.4. UV-visible transmission spectroscopy

Fig. 9는 ITO glass기판 위에 spin-coating법으로 각각 4회, 2회 반복 코팅하여 600°C에서 2시간 동안 열처리한  $TiO_2$  박막과  $Pb_xTi_{1-x}O_2$  ( $x=0.1$ ) 박막에 대한 UV-visible 영역에서의 투과 스펙트럼이며 박막의 두께는 각각 135 nm, 300 nm이다.

순수한  $TiO_2$  박막은 800 nm의 파장에서 투과율이 56% 정도의 값을 보이다가 536 nm에서 최대치 59%가 될 때까지 파장이 짧아지면 점차 증가한다. 파장이 더 짧아지면 투과율은 급격히 감소하고 약 393 nm에서 어깨(shoulder)를 보이며 310 nm에서 0으로 된다.  $Pb_xTi_{1-x}O_2$  ( $x=0.1$ ) 박막은 800 nm의 파장에서 73% 정도의 값을 보이다가 625, 490, 408 nm에서 피크를 보이며 625 nm에서 최대치 81%가 된다. 파장이 408 nm 보다 더 짧아지면 투과율은 급격히 감소하고 372 nm에서 어깨를 보이며 324 nm에서 0으로 된다. 그림과 같이 투과 스펙트럼이 진동하는 것은 박막과 기판 사이의 간섭에 의하며 372, 393 nm 이하 파장에서의 급격한 감소는 전자의 여기에 의해서 빛이 흡수되기 때문이다.

또 위에서 언급했듯이 Pb가 첨가된 박막의 흡수파장(324 nm)이 순수한  $TiO_2$  박막의 흡수파장(310 nm) 보다 장파장 쪽으로 이동하는데 이는 Pb가 첨가되면  $TiO_2$ 의 밴드 갭이 좁아짐을 의미한다[1, 4-5]. 이 밴드 갭 에너지를 계산하기 위해서 먼저 흡수 파장 근방에서의 흡수 계수( $\alpha$ )를  $\alpha = \{1/d\} \ln\{100/\%T\}$  식을 이용하여 계산하였으며 여기서 d는 박막의 두께, %T는 투과율이다. 또  $TiO_2$ 는 간접 천이하는 물질이며[1] 이런 물질에 대해서 band gap 에너지( $E_g$ )와 흡수 계수( $\alpha$ ), 광자에너지  $h\nu$ 는  $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^2$ 의 관계가 있다. 결국 band gap 에너지는 광자에너지  $h\nu$ 에 대한  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 그래프로부터 구할 수 있는데 이 결과를 Fig. 10에 나타내었고 계산된 band gap 에너지는 순수한  $TiO_2$ 와 Pb가 10 mol% 첨가된  $TiO_2$  박막에 대해서 각각 3.18, 2.95 eV이다.

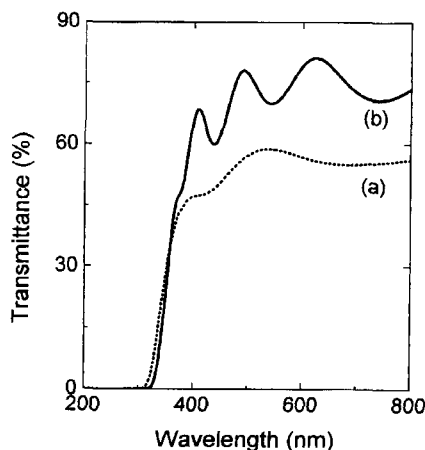


Fig. 9. Transmission spectra of (a)  $TiO_2$  and (b) 10 mol % Pb-doped  $TiO_2$  thin films deposited on a ITO glass substrate.

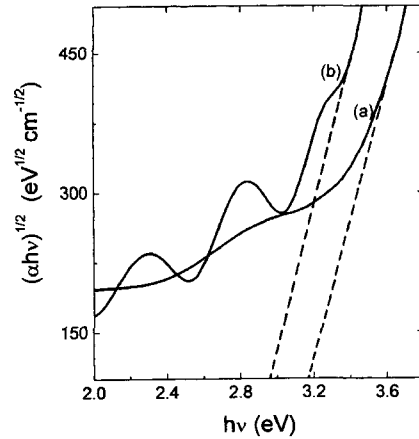


Fig. 10. Plots of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$  for (a)  $TiO_2$  and (b) 10 mol % Pb-doped  $TiO_2$  thin films deposited on a ITO glass substrate.

관련 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)와 photoluminescence(PL) 스펙트럼 등의 측정으로 Pb가 첨가량을 변화시켜가며 제조된  $TiO_2$  박막에서의 Pb, Ti, O 원소들의 분포상태와 이들 원소들의 원자가, 박막 내에서의 Pb의 결합상태, band gap의 변화 등에 대한 더 세밀한 분석이 요구되어진다.

## 4. 결 론

순수한  $TiO_2$ 와 Pb가 10 mol% 첨가된  $TiO_2$  ( $Pb_xTi_{1-x}O_2$  ( $x=0.1$ )) 분말과 박막을 sol-gel spin-coating법으로 제조하고 TGA/DTA, XRD, SEM, UV-visible spectrometer를 이용하여 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) XRD 측정 결과에 의하면 600°C 이하의 온도에서 열처리한 분말과 박막은 anatase  $TiO_2$ 상을 주로 갖는 다 결정이며 A(101)면으로 우선 배향되어 있다. Pb가 10

mol% 첨가된 박막의 경우 d-값이 변화하여 격자 상수 a는 약간 증가하고 c는 약간 감소하는데 이는 Pb가 TiO<sub>2</sub> 살창(격자)으로 들어왔음을 의미한다. 또 여분의 Pb는 lead titanium oxide(PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)로 존재한다.

2) ITO glass 기판 위에 spin-coating법으로 각각 4회, 2회 반복 코팅하여 600°C에서 2시간 동안 열처리한 TiO<sub>2</sub>와 Pb<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>(x = 0.1) 박막의 두께는 135 nm, 300 nm이며 grain의 크기는 20~30 nm, 15~30 nm 정도이었다.

3) ITO glass 기판 위에 spin-coating법으로 각각 4회, 2회 반복 코팅하여 600°C에서 2시간 동안 열처리한 TiO<sub>2</sub>와 Pb<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>(x = 0.1)박막에 대한 UV-vis 투과스펙트럼의 흡수파장이 Pb가 첨가된 박막에 대해서 장파장 쪽으로 이동하며 이들 박막에 대한 band gap 에너지는 각각 3.18, 2.95 eV로 Pb를 첨가하면 band gap이 줄어든다.

#### 감사의 글

이 논문은 2000년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] M.M. Rahman, K.M. Krishna, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, J. Phys. and Chem. of Sol. 60 (1999) 201.
- [ 2 ] B. O'Regan and M. Gratzel, Nature 353 (1991) 737.
- [ 3 ] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid and F. Levy, J. Appl. Phys. 75 (1994) 2042.
- [ 4 ] K.M. Krishina, M. Sharon, M.K. Mishira and V.R. Marathe, Chem. Phys. 163 (1992) 401.
- [ 5 ] K.M. Krishina, M. Sharon and M.K. Mishira, J. Phys. Chem. Soli. 57 (1996) 615.
- [ 6 ] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy and G. Burri, Solid State Commun. 87 (1993) 847.
- [ 7 ] K.M. Krishna, M.M. Rahman, T. Miki, T. Soga, K. Igarashi, S. Tanemura and M. Umeno, Appl. Surf. Sci. 113/114 (1997) 149.
- [ 8 ] N.J. Philips, M.L. Calzada and S.J. Milne, J. Non-Cryst. Solids 147 (1992) 285.
- [ 9 ] U. Selvaraj, A. Prasadaro and S. Komarneni, Mat. Lett. 20 (1994) 71.
- [10] Aykan, J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 577
- [11] 1997 JCPDS-ICDD(International Centre for Diffraction Data) PCPDFWIN v. 1.30, 21-0949 (PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, Lead Titanium Oxide).
- [12] 1993 JCPDS-ICDD, 21-1272 (TiO<sub>2</sub>, Anatase).
- [13] 1993 JCPDS-ICDD, 21-1276 (TiO<sub>2</sub>, Rutile).
- [ 1 ] M.M. Rahman, K.M. Krishna, T. Soga, T. Jimbo and