

전이금속이 도핑된 TiO_2 박막의 제조와 특성 규명: $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

김용주†

한밭대학교 응용화학공학과
(논문접수일 : 2002년 10월 7일)

Synthesis and Characterization of Transition Metal Doped TiO_2 Thin Films: $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

Y. J. Kim†

Department of Chemical Technology, Hanbat National University, Taejeon, Korea
(Received October 7, 2002)

요 약

결정성이 좋을 것으로 기대되는 Fe이 도핑된 $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 박막 ($x=0.07$ 과 0.16)을 rutile $\text{TiO}_2(110)$ 기판위에 산소 플라즈마 적층 성장 방법으로 성장시켰다. 도핑되는 Fe의 함량에 따른 표면 특성을 규명하기 위하여 박막 성장은 같은 조건에서 이루어졌다. 여러 가지의 표면분석법을 이용하여 성장된 박막의 표면 특성을 규명하였다. $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 박막에 존재하는 Ti의 산화상태는 +4 이었고 Fe의 경우는 +2와 +3의 산화상태가 섞여있었으며 Fe의 함량이 높은 $\text{Fe}_{0.16}\text{Ti}_{0.84}\text{O}_2$ 박막에서 Fe^{3+} 이온의 함량이 더 높은 것으로 나타났다. $\text{Fe}_{0.07}\text{Ti}_{0.93}\text{O}_2$ 박막은 기판과 유사한 평탄한 표면에 막대형과 원통형의 높은 island 형태로 성장되었다. $\text{Fe}_{0.16}\text{Ti}_{0.84}\text{O}_2$ 박막은 $\text{Fe}_{0.07}\text{Ti}_{0.93}\text{O}_2$ 박막보다는 평탄하지만 적은 island들이 뭉쳐있는 다소 거칠은 표면을 한 다결정성 형태로 성장되어 Fe의 함량에 따라 morphology가 다르게 나타났다.

Abstract

$\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ films ($x=0.07$ and 0.16) were grown by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy on rutile $\text{TiO}_2(110)$. The same growth conditions were applied for both films in order to determine surface characteristics of grown films as a function of Fe composition. The films were characterized by several surface analysis techniques. The oxidation states of Ti and Fe in $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ films were found to be +4 and a mixture of +2 and +3, respectively. More Fe^{3+} species exist in higher Fe doped film of $\text{Fe}_{0.16}\text{Ti}_{0.84}\text{O}_2$. The morphology of $\text{Fe}_{0.07}\text{Ti}_{0.93}\text{O}_2$ film shows tall rectangular and cylindrical islands growth on flat substrate-like surface. On the other hand, $\text{Fe}_{0.16}\text{Ti}_{0.84}\text{O}_2$ film consists of round shaped small islands showing somewhat rougher surface compared to the surface of $\text{Fe}_{0.16}\text{Ti}_{0.84}\text{O}_2$ film.

1. 서 론

산화물 반도체중 티타늄 산화물(TiO_2)은 무기계 도료나 안료로서 광범위하게 이용되고 있으며 특히 박막형태의 재료로서의 응용범위는 광학재료, 기체 센서, 박막 capacitor, 태양전지, 광촉매 등으로 광범

위하다 [1-9]. 그러나 티타늄 산화물을 태양전지의 전극에 이용하기 위해서는 rutile의 3.0 eV와 anatase의 3.2 eV의 띠틈간격(band gap)에 해당하는 자외선 영역의 복사선을 가시선 영역의 복사선 흡수로 확장시키는 연구가 요구된다. 이를 위하여 띠틈간격이 3.0 eV 보다 작은 산화물을 티타늄 산화물에 도핑

† E-mail : kimyj@hanbat.ac.kr

하여 복사선 흡수의 영역을 자외선에서 가시선으로 확장시키는 연구가 진행되고 있다.

또한, 광촉매의 성질을 가진 티타늄 산화물을 코팅소재로 이용하여 환경오염 물질을 광분해하여 자정 및 항균작용 [10]을 하는 불균일 촉매(heterogeneous catalysis)로서의 신소재 [11] 개발에 관한 연구도 광범위하게 진행되고 있다. 티타늄 산화물의 광촉매 코팅 소재로서의 응용은 복사선 흡수에 의하여 생성된 electron-hole pair의 짧은 수명(life time)을 연장시키거나 [11] 원자가 띠(valence band)의 전자밀도(density of states, DOS)를 증가시켜 [12-14] 촉매의 활성을 증가시키는 연구가 진행되고 있다. 이를 위하여 +3과 +5의 산화상태를 갖는 금속 이온을 티타늄 산화물에 도핑하여 티타늄 산화물의 띠 간격 사이에 새로운 impurity level(acceptor state나 donor state)을 만들거나 electron-hole pair의 수명을 연장하여 광촉매의 활성을 증가시키는 연구가 진행되고 있다.

태양전지의 전극재료와 광촉매 코팅소재로서 티타늄 산화물 응용의 공통점은 티타늄 산화물의 띠 간격 사이에 새로운 acceptor-state나 donor-state를 만드는 산화물을 도핑하는 것이다. 지금까지 티타늄 산화물의 도핑 소재로서 가장 많이 연구가 진행된 산화물은 2.2 eV의 띠 간격을 갖는 Fe₂O₃이다. 다른 산화물과 비교하여 Fe₂O₃ 도핑의 경우 Fe(+3)의 이온 반경이 0.64 Å으로 Ti(+4)의 이온 반경인 0.68 Å과 비슷하여 티타늄 산화물의 Ti 격자에 Fe 이온이 잘 치환되어 티타늄 산화물의 광촉매 활성 증대가 기대되기 때문이라 사료된다.

최근 TiO₂의 광촉매 활성을 향상시키기 위하여 dopant로 +3(Fe, Al, Cr)과 +5(Nb, V, Sb)의 산화상태를 가지는 금속을 첨가한 TiO₂ 박막 성장과 광촉매 활성 측정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 지금까지 보고된 결과는 Fe를 제외한 대부분의 금속이 도핑된 TiO₂의 광촉매 활성은 순수한 TiO₂에 비하여 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다. Fe₂O₃이 도핑된 TiO₂의 경우 광촉매 활성이 순수한 티타늄 산화물과 비교하여 활성이 증대된 결과 [15,16]와 감소 [17]된 경우가 모두 보고되어 아직 논쟁의 여지가 있다. 이러한 상반된 결과는 도핑된 Fe에 의하여 전자와 전공의 수명이 길어지거나 전자-전공의 재결합이 빨라짐에 따라 각각 광촉

매의 활성이 증가나 감소하는 것으로 보고되었다. 이러한 상반된 결과는 박막 제조 공정의 차이에 기인되는 요인도 있지만 활성에 기여하는 인자의 복잡성에 더욱 더 많이 의존하리라 사료된다.

지금까지의 보고된 연구성과에 의하면 TiO₂의 광촉매의 반응기작(reaction mechanism)은 일반적으로 이해되었지만 광촉매 활성은 TiO₂내의 산소결함(oxygen vacancy)과 첨가된 불순물(extrinsic impurity 또는 dopant)의 농도에 의존 [18,19]한다는 기초적인 수준에서 이해되어지고 있는 실정이다. 따라서 보다 나은 광촉매 활성을 지닌 신소재의 개발에 필수적인 doped-TiO₂의 향상 또는 감소된 광촉매 활성의 원인 규명에 대한 연구가 요구되고 있다. 광촉매 활성의 원인 규명에 관한 연구를 위해서는 박막의 전자구조(electronic structure), 표면층의 미세구조 또는 원자구조(atomic structure), 표면 층의 조성, 표면층에 존재하는 원소의 산화상태 등에 대한 정보가 요구된다.

본 논문은 광학 활성에 미치는 복잡한 인자들을 단순화하고자 가능한 결정성이 좋은 박막을 성장하고자 하였다. 따라서 Ti⁴⁺와 이온 반경이 유사하여 Ti 격자 자리에 치환되어 결정성이 우수한 박막으로 성장이 가능하리라 믿어지는 Fe³⁺를 도핑한 Fe_xTi_{1-x}O₂ 박막 (x=0.07과 0.16)을 TiO₂(110) 기판위에 산소 플라즈마 적층 성장(Oxygen-Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy, OPA MBE) 방법으로 성장시키고 이들 박막의 표면 특성을 조사하였다. 조성에 따른 표면 특성을 조사하기 위하여 박막의 성장 조건은 동일하게 하였다. 제조된 박막의 표면 특성을 규명하기 위하여 *in-situ*로 reflection high-energy electron diffraction(RHEED), low-energy electron diffraction(LEED), x-ray photoelectron spectroscopy(XPS), x-ray photoelectron diffraction(XPD) 측정을 하였으며, *ex-situ*로 atomic force microscopy(AFM), scanning electron microscopy(SEM), 미세 Auger electron spectroscopy(AES) 측정을 수행하였으며 그 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

Fe_xTi_{1-x}O₂ 박막 성장은 산소 플라즈마의 분자살

적층(OPA MBE) 성장법으로 TiO₂(110) 기판 위에서 수행되었다. 두 개의 초고진공(ultra-high vacuum, UHV) chamber가 연결된 장치에서 수행되었으며 이 장치의 특성은 다른 논문에서 보고되어 있다 [20]. Fe와 Ti 증착을 위하여 두 개의 전자 살 증발장치(electron beam evaporator)가 이용되었으며 Fe와 Ti의 flux는 성장 과정 동안 원자 흡광법(atomic absorption spectroscopy)으로 측정 조절되었다. 원자 흡광기는 박막의 성장에 앞서 기판의 위치에서 quartz crystal oscillator(QCO)를 이용하여 보정되었다. 성장된 박막의 두께와 조성은 두 금속의 절대 증발량(absolute flux)과 XPS 분석에 의하여 결정하였다. 활성 산소는 electron cyclotron resonance를 이용하여 공급되었으며 Ti이 완전 산화되어 산화상태가 +4가 될 수 있도록 과량의 산소 분위기가 되도록 조절하였다.

TiO₂(110) 기판은 acetone과 methanol 용액에서 초음파 세척기에서 깨끗하게 한 뒤 MBE chamber에 삽입되었다. MBE chamber 삽입한 후 기판은 $\sim 2 \times 10^5$ torr의 산소 플라즈마 분위기와 실온에서 5 분간 표면을 깨끗이 하였다. 이러한 표면처리는 RHEED와 XPS 분석으로 기판의 표면이 잘 정렬(well ordered)된 평탄한 구조이며 불순물이 없이 깨끗한 표면을 제공함을 확인하였다. Fe_xTi_{1-x}O₂ 박막 성장 동안 기판의 온도는 600 °C에 고정하여 실험하였다. Fe_xTi_{1-x}O₂ 박막 증착을 위하여 2.0×10^5 산소 플라즈마 분위기에서 먼저 Ti의 증착 속도를 0.2 Å/s로 조절하여 고정시키고 Fe의 증착 속도는 Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂와 Fe_{0.17}Ti_{0.83}O₂ 박막의 경우 각각 0.008 Å/s 와 0.016 Å/s이 되도록 조절하였다. 두 박막의 조성에 따른 표면 특성을 비교하기 위하여 박막의 총 두께는 500 Å이 되도록 하였으며 박막의 상대적인 조성은 XPS 분석으로 결정하였다. 박막의 구조와 성장 특성은 박막 성장 과정동안 RHEED를 이용하여 조사하였다.

박막 성장이 끝난 뒤 실온으로 냉각한 후 RHEED 패턴을 다시 조사하였으며 MBE chamber에 연결된 분석 chamber에서 LEED, XPS와 XPD 방법을 이용하여 박막의 조성과 구조 특성을 분석하였다. 박막에 함유된 Ti와 Fe 금속의 조성과 산화상태는 고분해능 core-level XPS 분석을 이용하였다. Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막의 경우 Fe와 Ti의 binding site를 조사하기 위하여 XPD 측정을 수행하였다. 본 논문에서 보고되는

XPD 결과는 극각(polar angle, θ : 표면으로부터 측정)과 방위각(azimuthal angle, φ) 모두에 대하여 $\pm 3^\circ$ 의 각 분해능으로 측정되었다. XPD는 시료를 회전하여 측정하였고 측각기(goniometer)의 정확도는 $0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ 와 $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ 범위에서 $\sim \pm 0.3^\circ$ 이다. Fe 2p 와 Ti 2p의 광전자의 세기를 φ 의 함수로 측정하였다. XPS와 XPD 결과는 Gamdata Scienta 200 hemispherical 분석기(analyzer)와 단색화 된 Al K α 광원(monochromatic Al K α)을 이용하여 얻었다. LEED, XPS/XPD 분석이 끝난 후 박막의 다른 표면 특성들을 조사하기 위하여 UHV 분위기에서 대기에 노출되었다. 성장된 박막의 형태(morphology)를 조사하기 위하여 Digital Instruments Nanoscope III의 tapping 모드 AFM 분석을 수행하였으며 표면의 구조에 따른 원소의 상대적인 분포를 조사하기 위하여 Physical Electronics 680 Auger nanoprobe를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

TiO₂는 rutile, brookite, anatase의 3 가지 다른 상(phase)이 존재한다. 3 상이 모두 실온에서 안정하지만 rutile이 가장 안정한 상이다. Anatase는 575 °C 이상의 온도에서 rutile로 비가역적(irreversible) 상 전이를 일으킨다 [21]. 그러므로 rutile 상은 원론적으로 575 °C 이상의 온도에서 격자상수 차이 (lattice mismatch)가 적은 기판 위에서 epitaxial 박막으로 성장되어 질 수 있다. 따라서 본 연구에서 Fe 도핑된 TiO₂ 박막의 성장은 600 °C에서 rutile TiO₂(110) 기판 위에서 수행하였다. 조성에 따른 박막의 표면 특성을 조사하기 위하여 박막의 성장 조건은 온도 600 °C, 2.0×10^5 산소 플라즈마 분위기, 500 Å 두께로 고정하였으며 Fe의 상대적인 증발량을 변화시키면서 실험하였다. 실험결과와 고찰은 실험의 진행 순서대로 *in-situ* UHV에서 측정한 RHEED, LEED, XPS/XPD 결과를 먼저 고찰하고 대기에 노출된 후 측정된 AFM과 SEM/미세 AES 결과를 고찰하고자 한다.

Fe_xTi_{1-x}O₂ 박막 성장 후 15 kV 에너지의 전자살에서 얻어진 RHEED 패턴을 그림 1에 나타내었다. RHEED의 전자살이 기판의 방위각 [1 $\bar{1}$ 0] 방향에서

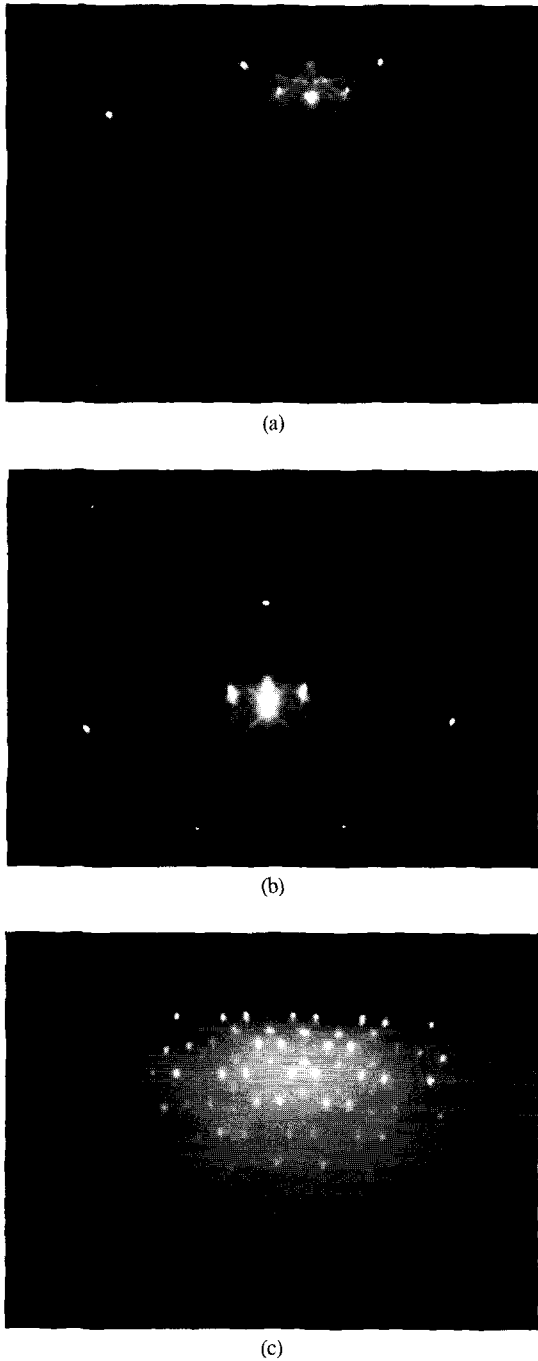
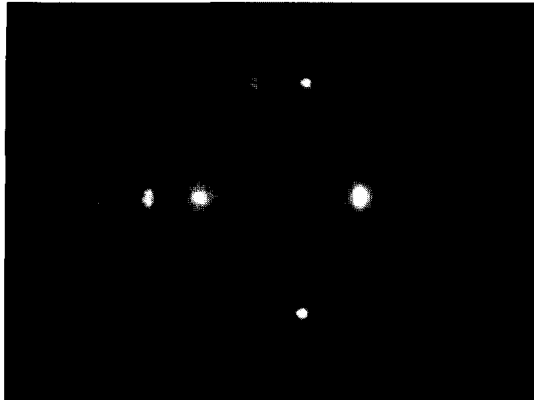


Fig. 1. Typical RHEED patterns obtained from (a) a TiO₂ (110) substrate, (b) Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ film, and (c) Fe_{0.16}Ti_{0.84}O₂ film along the [1 $\bar{1}$ 0] direction. The primary beam energy was 15 keV and the thickness of each film was 500 Å.

의 TiO₂(110) 기판의 RHEED 패턴은 (a), Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막의 RHEED 패턴은 (b), Fe_{0.16}Ti_{0.84}O₂ 박막의 RHEED 패턴은 (c)에 나타내었다. 그림 1(a)에 나타낸 기판의 RHEED 패턴은 점으로 연결(array of spots)되어 있지 않고 줄(streak) 패턴이 나타나는 것으로 보아 큰 terrace 너비를 갖는 평탄한 표면 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 그림 1(b)에 나타낸 Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막의 RHEED 패턴은 줄간 간격(streak spacing)과 first Laue zone이 선명하게 나타남이 거의 기판의 패턴과 동일하게 나타남으로 미루어 성장된 박막이 기판과 같은 평탄한 표면구조를 갖는 epitaxial 박막으로 성장하는 것처럼 보인다. 그렇지만 뒤에서 AFM과 SEM 결과를 고찰할 때 명백해 지겠지만 RHEED 패턴이 주는 정보와 다른 형태의 morphology인 평탄한 박막위에 높은 island를 형성하는 구조로 성장되고 있다. Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막의 RHEED 줄 패턴(streaky pattern)은 넓은 평탄한 표면으로부터 반사된 패턴이 주로 나타남으로 인하여 생성된 패턴으로 설명되어 질 수 있다. 한편 그림 1(c)에 나타낸 Fe_{0.16}Ti_{0.84}O₂ 박막의 RHEED 패턴은 점으로 연결(array of spots)되어 있고 점 간 간격(spot spacing)도 기판과 달리 좁게 나타남으로 미루어 Fe의 함량이 증가함에 따라 거칠은(rough) 표면구조의 다결정성(polycrystalline) 박막으로 성장함을 알 수 있다.

그림 2는 다른 방위각과 전자살의 에너지가 113 eV에서 얻어진 박막의 LEED 패턴을 보여준다. Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막의 패턴은 (a), Fe_{0.16}Ti_{0.84}O₂ 박막의 패턴은 (b)에 나타내었다. TiO₂(110) 기판의 LEED 패턴은 그림 2(a)에 나타낸 Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막의 패턴과 거의 동일함으로 그림 2에 나타내지 않았다. 그림 2(a)의 LEED 사진은 직사각형 점들의 패턴으로 이는 표면의 재배열(surface reconstruction)이 없는 전형적인 (1×1) rutile TiO₂(110) 표면에서 나타나는 패턴과 동일하다. 따라서 LEED 패턴 만으로는 Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막은 TiO₂(110) 기판과 동일한 구조(epitaxial)의 박막 성장으로 보이나 뒤에서 언급될 AFM과 SEM 측정 결과로 미루어 측정된 LEED 패턴은 성장된 박막의 넓은 평탄한 표면으로부터 회절된 패턴이 주로 나타남으로 인하여 생성된 패턴으로 설명되어 질 수 있다. Fe_{0.16}Ti_{0.84}O₂ 박막의 경우는 높은 diffused background 위에 점이 아닌 줄(streaky) LEED 패턴을 보이고 있



(a)



(b)

Fig. 2. Typical LEED patterns of (a) $\text{Fe}_{0.07}\text{Ti}_{0.93}\text{O}_2$ film and (b) $\text{Fe}_{0.16}\text{Ti}_{0.84}\text{O}_2$ film obtained at the beam energy of 113 eV.

으나 $\text{Fe}_{0.07}\text{Ti}_{0.93}\text{O}_2$ 박막에서 나타난 직사각형 모양의 패턴은 유지되고 있다. Fe의 함량이 증가함에 따라 측정된 LEED 패턴은 $\text{TiO}_2(110)$ 기판과 비교하여 defect 밀도가 크고 결정성이 떨어지는 박막의 성장으로 해석되어지며 이는 RHEED 패턴의 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다.

성장된 $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 박막에 존재하는 금속의 산화상태는 core-level XPS 측정으로 조사하였다. 그림 3은 단색화 된 Al K α 광원(monochromatic Al K α)을 이용하여 normal emission에서 측정된 Ti 2p와 Fe 2p X-선 광전자 스펙트럼을 각각 (a)와 (b)에 도시하였다. 조성이 다른 두 박막에서 측정된 Ti 2p의 스펙트럼은 봉우리의 위치와 모양이 동일함을 알

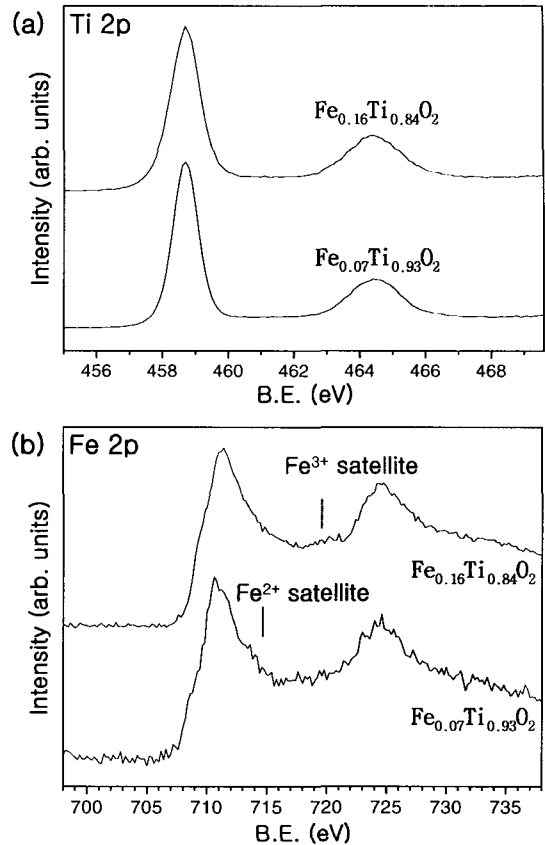


Fig. 3. Ti 2p and Fe 2p core-level x-ray photoelectron spectra from $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ films: (a) Ti 2p and (b) Fe 2p.

수 있고 Ti $2p_{3/2}$ 봉우리의 결합에너지는 458.7 eV에 나타나며 이는 Ti^{4+} 의 산화상태임을 나타낸다 [22]. 또한 봉우리의 모양이 대칭적(symmetric)이고 Ti $2p_{3/2}$ 봉우리의 낮은 결합에너지 쪽으로 작은 봉우리(shoulder) [22]가 나타나지 않는 것으로 미루어 $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 박막에 존재하는 Ti는 완전히 산화된 형태인 +4의 산화상태로 존재함을 알 수 있다. Fe 2p core level은 spin-orbit coupling에 의하여 $2p_{1/2}$ 와 $2p_{3/2}$ 로 분리된다. FeO와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로부터 측정된 Fe $2p_{3/2}$ 의 결합 에너지는 각각 709.7 eV와 711.3 eV로 보고 [23, 24]되어 있으며 이는 각각 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 산화상태에 해당하는 값이다. 또한 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 산화상태는 특징적인 shake-up satellite 봉우리를 나타내는데 이들은 각각 ~715 eV와 ~719.8 eV의 결합 에너지 부근에서 넓은(broad) 봉우리를 나타내는 특징이 있

는 것으로 문헌 [24]에 보고되어있다. 그림 3(b)에 나타난 Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막의 2p_{3/2} 결합 에너지의 극대값은 Fe²⁺와 Fe³⁺의 결합 에너지 사이의 값인 ~710.5 eV에 나타나고 있으며 이는 Fe²⁺와 Fe³⁺의 이온이 함께 존재하는 것으로 설명되어진다. 그리고 Fe_{0.16}Ti_{0.84}O₂ 박막의 경우 2p_{3/2} 결합 에너지의 극대값은 순수한 Fe³⁺의 산화상태에서 나타나는 결합 에너지인 711.3 eV에 가까운 ~711.2 eV에 나타나고 있으며 ~719.8 eV 부근에서 Fe³⁺ 이온의 satellite 봉우리가 보다 뚜렷하게 관측됨으로 보아 이는 Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막의 경우와 달리 Fe³⁺ 이온이 주로 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 ~715 eV의 결합 에너지에서 Fe²⁺의 satellite 봉우리인 비대칭적인 shoulder가 관측됨으로 미루어 약간의 Fe²⁺ 이온도 존재함을 알 수 있다. 따라서 Fe_xTi_{1-x}O₂ 박막 모두에 존재하는 Fe의 산화상태는 +2와 +3 이온이 섞여 있는 것으로 나타났으며 Fe의 조성이 증가함에 따라 +3의 비율이 증가하는 것으로 나타났다.

Fe_xTi_{1-x}O₂ 박막에서 측정된 RHEED와 LEED 결과로부터 Fe_{0.16}Ti_{0.84}O₂ 박막은 다결정성(polycrystalline) 구조로 Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막은 long-range order 갖는 단결정성(single crystalline) 구조로 성장됨을 알 수 있었다. XPD는 단결정성을 갖는 표면에 존재하는 원소(atom specific) 주위의 short-range order에 민감 [25] 하므로 Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막으로부터 Ti 2p와 Fe 2p 광전자의 세기를 극각 θ=35°에서 방위각의 함수로 측정하였다. TiO₂(110) 구조에서 Ti 원자 주위의 nearest-neighbor에 의한 강한 forward scattering 봉우리가 나타나는 극각인 35°를 선택하였다. 그림 4는 극각 θ=35°에서 측정된 Ti 2p와 Fe 2p 광전자의 세기를 방위각의 함수로 나타난 XPD의 실험치를 도시하였다. 실험치의 anisotropy [= (I_{max}-I_{min})/I_{max}, % 단위]도 같이 나타내었다. Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막의 LEED 패턴에서 예상되는 바와같이 이 박막은 twofold 대칭을 나타내고 있으므로 전체 0°-360°의 방위각 범위 중 1/2 만 측정된 결과를 그림에 도시하였다. Al Kα 광원으로부터 측정된 Ti 2p와 Fe 2p의 평균 운동에너지(kinetic energy)는 각각 ~1025 eV와 ~769 eV이다(그림 3 참고). Ti 2p와 Fe 2p 광전자 사이에 약 250 eV의 운동에너지에 차이가 있으나 이들의 운동에너지는 모두 강한 forward scattering을

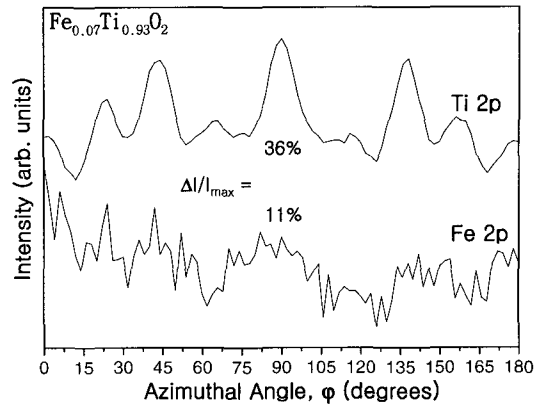


Fig. 4. Ti 2p and Fe 2p experimental XPD angular distributions at take-off angle of 35° from Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ film. The experimental scans were taken with Al Kα x-rays and an angular resolution of ±3°.

나타내는 특징을 갖는 운동에너지이다 [25]. 그러므로 같은 극각과 방위각에서 측정된 Ti 2p와 Fe 2p의 XPD 패턴은 Ti와 Fe 이온 주위의 short-range 결합 환경(structural environment)에 대한 정보를 얻기 위하여 서로 직접 비교되어 질 수 있다.

Ti XPD 데이터는 큰 anisotropy를 갖는 여러개의 봉우리를 가지고 있으며 방위각 φ=90°에서의 anisotropy는 ~35%로 매우 크다. 방위각 φ=90°에서 큰 anisotropy를 갖는 봉우리가 나타나는 이유는 Ti의 nearest-neighbor에 의한 강한 forward scattering에 기인한 것이다. 큰 anisotropy를 갖는 봉우리와 방위각 φ=90° 주위로 거울상 대칭의 모양으로 나타난 Ti 2p XPD 데이터는 Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막 내에서 Ti의 결합 자리(binding site)가 매우 분명함을(define) 보여준다. 반면 Fe 2p XPD 데이터는 큰 anisotropy를 갖는 봉우리가 없고 잡음이 매우 큰 스펙트럼으로 관측되었다. 이는 Fe 이온 주위의 결합 구조(bonding geometry)는 Ti 이온의 결합 환경과 다름을 보여준다. 즉, Fe은 박막에서 Ti의 격자 자리에 치환되는 것이 아니며 Fe의 결합 자리(binding site)도 분명하지 않음을 나타낸다. 즉 Ti 이온 주위의 결합 구조는 규칙적으로 배열되어 단결정성(single crystalline) 구조를 하고 있으나 Fe 주위의 결합 환경은 무작위적(random)이며 다결정성(polycrystalline) 또는 무결정성(amorphous) 구조를 하고 있음을 의미한다.

성장된 $Fe_xTi_{1-x}O_2$ 박막의 표면 morphology를 조사하기 위하여 시료는 UHV chamber에서 대기에 노출되었다. 이들 박막에 대하여 tapping 모드 AFM 분석을 수행하였으며 $Fe_{0.07}Ti_{0.93}O_2$ 박막과 $Fe_{0.16}Ti_{0.84}O_2$ 박막의 표면으로부터 얻은 결과를 각각 그림 5(a)와 (b)에 나타내었다. 그림 5(a)와 (b)는 각각 $5.0 \times 5.0 \mu m$ 와 $2.0 \times 2.0 \mu m$ 표면 morphology 그림이며 각 형태의 상대적인 높이도 gray scale로 나타내었다. 성장된 산화물 박막은 금속이나 반도체 박막과 비교하여 대기 중에서 상대적으로 안정하여 대기 중에서 morphology의 변화가 상대적으로 적다고 믿어지며 그림 5에 나타난 박막의 morphology는 박막 성장 당시의 morphology를 나타내고 있음을 가정할 수 있다. $Fe_{0.07}Ti_{0.93}O_2$ 박막의 경우 매우 평탄한 넓은 표면에 높은 island들이 성장되었음을 알 수 있고 island의 크기는 약 $2 \times 0.5 \mu m$ 이다. 그림 1과 2에서 언급된 바와 같이 $Fe_{0.07}Ti_{0.93}O_2$ 박막의 RHEED와 LEED 패턴은 $TiO_2(110)$ 기판과 거의 동일하게 나타났으므로 이들 패턴은 RHEED/LEED 전자 살이 넓고 평탄한 표면으로부터 반사/회절된 모양이 주로 나타났음을 알 수 있다. 또한 기판과 거의 동일한 $Fe_{0.07}Ti_{0.93}O_2$ 박막의 RHEED/LEED 패턴으로 미루어 평탄한 부분의 구조와 조성은 $TiO_2(110)$ 와 매우 유사함을 짐작할 수 있다. $Fe_{0.16}Ti_{0.84}O_2$ 박막의 경우는 $Fe_{0.07}Ti_{0.93}O_2$ 박막보다는 상대적으로 평탄하지만 구형 모양의 낮은 island들로 다소 거칠은(rough) 형태로 성장함을 알 수 있다. 이들 island들의 크기는 지름이 약 $0.2 \sim 0.5 \mu m$ 분포를 나타낸다. 그림 1과 2에서 나타난 $Fe_{0.16}Ti_{0.84}O_2$ 박막의 점으로 이루어진

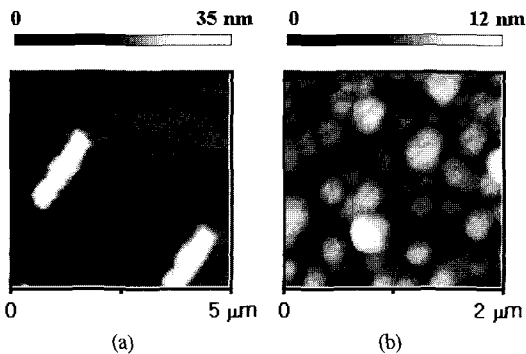
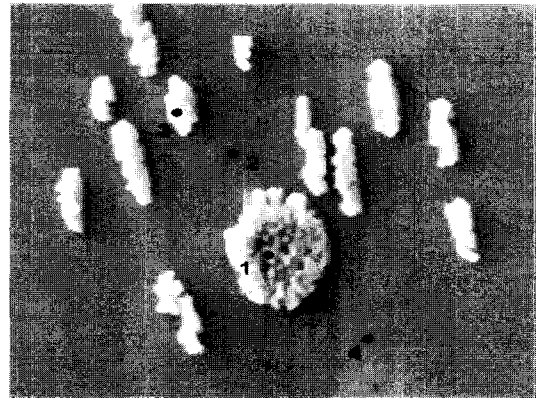


Fig. 5. Tapping-mode AFM images for (a) $Fe_{0.07}Ti_{0.93}O_2$ film and (b) $Fe_{0.16}Ti_{0.84}O_2$ film.

RHEED 패턴과 streaky LEED 패턴으로 미루어 이들 구형 모양의 island들은 어느 정도의 결정성을 유지하고 있으나 island 간의 원자 배열은 규칙성은 적어 다결정성 박막으로 성장함을 짐작할 수 있다.

평탄한 표면위에 높은 island 형태로 성장된 $Fe_{0.07}Ti_{0.93}O_2$ 박막에서 평탄한 부분과 island 각각의 조성을 조사하기 위하여 SEM과 미세 AES 측정을 하였다. 그림 6은 $Fe_{0.07}Ti_{0.93}O_2$ 박막의 SEM 사진과 1~4 지점에서 Auger Nanoprobe로 측정한 원소의 상대적 조성을 도표로 나타내었다. 그림 6의 SEM 사진은 AFM 사진(그림 5 참고)에서 나타난 길다란 막대 모양의 island와 원통형 island로 두 가지 형태의 island가 존재함을 보여준다. 도표는 원통형 island(area 1), 길다란 막대 모양의 island(area 3)와 평탄한 표면(area 2 와 4)의 4 지점에서 미세 Auger 분광법으로 측정한 원소들의 상대적 %를 나타내었다. island와 평탄한 표면 모두에서 약 16 % 이상의 탄소가 측정되었는데 이는 대기 중에서 박막에 흡착된 탄소 산화물(CO 와 CO_2)에 기인하는 것으로 생각되며 탄소의 흡착량에 따라 산소의 상대적 %에도 변화를 주어



	C (%)	O (%)	Ti (%)	Fe (%)
Area 1	18.12	56.01	6.21	19.66
Area 2	16.14	50.45	31.75	1.66
Area 3	17.93	50.43	14.06	12.58
Area 4	15.92	50.22	32.26	1.60

Fig. 6. SEM image and relative atomic compositions from $Fe_{0.07}Ti_{0.93}O_2$ film. The relative atomic compositions of each point were obtained from Auger Nanoprobes.

정확한 Fe, Ti, O의 조성을 밝히기는 어렵다. 그렇지만 평탄한 표면(area 2와 4)에서 측정된 Fe의 함량은 약 1%로 매우 적고 Ti의 함량이 상대적으로 많은 약 30% 정도인 것으로 미루어 평탄한 표면은 기판의 조성과 매우 유사한 TiO₂의 형태로 존재함을 짐작할 수 있다. 아울러 이 박막에서 얻은 RHEED/LEED 패턴(그림 1과 2 참고)은 기판의 패턴과 거의 동일하였고 큰 anisotropy를 갖는 Ti 2p XPD 봉우리로 미루어 평탄한 표면의 구조 또한 기판과 동일한 TiO₂(110)의 단 결정성(single crystalline)으로 되어있음을 알 수 있다.

반면 막대형과 원통형 island에서는 Fe의 상대적인 함량이 증가하여 철과 티타늄의 산화물 형태로 존재함을 알 수 있다. 철·티타늄 산화물은 철 산화물(FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄)과 TiO₂가 고체 용액(iron-titanium solid solution)을 이루어 조성이 다른 여러 형태의 산화물로 존재하므로 대기에서 흡착된 산소가 존재하는 현재의 데이터로는 각 island의 정확한 조성을 밝히기에는 어려움이 있다. 또한 각 island 자체도 조성이 다른 철 산화물과 (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄)과 TiO₂가 섞인 고체 용액의 형태가 아니라 철 산화물 미세 입자와 TiO₂의 미세 입자가 각각 존재하여 island를 형성한다는 것을 배제할 수도 없다. 그렇지만 Ti:Fe의 상대적인 비는 원통형 island(area 1)에서 약 1:3, 막대형 island에서 약 1:1의 비를 보이고 있다. 따라서 미세 Auger 분광법으로 측정된 Ti:Fe의 함량으로 미루어 원통형과 막대형 island의 조성은 각각 Ulvospinel(Fe₃TiO₄)과 Ilmenite(FeTiO₃) 구조와 유사함을 추측할 수 있을 뿐 더 이상의 정보는 얻을 수 없을 것으로 사료된다. 그리고 이 박막의 LEED 패턴(그림 2 참고)에서 기판에서 나타난 점 이외의 점이 나타나지 않았으며 Fe 2p XPD 패턴(그림 4 참고)에서도 회절에 의한 anisotropy가 큰 봉우리가 나타나지 않음으로 미루어 원통형과 막대형 island의 구조는 무결정성(amorphous)으로 사료된다.

4. 결 론

전이금속 산화물이 도핑된 TiO₂의 광촉매 활성에 영향을 미치는 인자로서 성장된 박막의 전자구조

(electronic structure), 표면층의 미세구조 또는 원자 구조(atomic structure), 표면 층의 조성, 표면층에 존재하는 원소의 산화상태 등을 들 수 있다. 본 연구에서는 가능한 결정성이 좋을 것으로 기대되는 Fe이 도핑된 Fe_xTi_{1-x}O₂ 박막 (x=0.07과 0.16)을 rutile TiO₂(110) 기판위에 산소 플라즈마 적층 성장(OPA-MBE) 방법으로 성장시켰다. 도핑되는 Fe의 함량에 따른 표면 특성을 규명하기 위하여 박막 성장은 같은 조건인 온도 600 °C, 2.0×10⁻⁵ 산소 플라즈마 분위기, 500 Å 두께로 고정하였다. 성장된 박막의 표면 특성은 *in-situ*로 RHEED, LEED, XPS, XPD 측정을 하였으며, *ex-situ*로 AFM, SEM, 미세 AES 측정을 하였다. Fe_xTi_{1-x}O₂ 박막에 존재하는 금속의 산화상태는 Ti의 경우 +4, Fe의 경우는 +2와 +3의 산화상태가 섞여있었으며 Fe의 함량이 높은 Fe_{0.16}Ti_{0.84}O₂ 박막에서 Fe³⁺ 이온의 함량이 더 높은 것으로 나타났다. Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막은 기판과 유사한 평탄한 표면에 막대형과 원통형의 높은 island 형태로 성장되었으며 Fe_{0.16}Ti_{0.84}O₂ 박막은 Fe_{0.07}Ti_{0.93}O₂ 박막보다는 평탄하지만 적은 island들이 뭉쳐있는 다소 거칠은 표면을 한 형태로 성장되어 Fe의 함량에 따라 morphology가 다르게 나타났다. 이들 박막의 광학활성을 측정하고 Fe의 함량, Fe의 산화상태, 표면 morphology의 차이가 광학활성에 미치는 영향을 조사하는 실험이 완료되면 TiO₂의 광촉매 활성을 이해하는데 많은 도움이 되리라 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2000-003-D00082)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다. 이 논문의 일부 실험은 미국 DOE의 user facility인 Environmental Molecular Sciences Laboratory, Pacific Northwest National Laboratory에서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. J. Van Bommel, T. N. Bernards, and W. Talen, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **346**, 469 (1994).
- [2] A. Takami, Am. Ceram. Soc. Bull. **67**, 1956 (1988).

- [3] A. L. Micheli, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **63**, 694 (1984).
- [4] A. Bernasik, M. Radecka, M. Rekas, and M. Sloma, *Appl. Surf. Sci.* **65/66**, 240 (1993).
- [5] T. Suimoto, *Jpn. kokai Tokyo Koho*, JP 02113033 A2 9000425.
- [6] S. S. Park and J. D. Mackenzie, *Thin Solid Films* **258**, 268 (1995).
- [7] Y. Wen, J. M. Yeh, D. Jin, X. Jia, J. Wang, G. W. Jang, C. Chen, R.W. Grumbs, *Chem. Mater.* **7**, 969 (1995).
- [8] A. R. Bally, E.N. Korobeinikova, P. E. Schmid, F. Levy, and F. Bussy, *J. Phys. D* **31**, 1149 (1998).
- [9] Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li, and S. Cai, *J. Mater. Sci.* **34**, 3721 (1999).
- [10] J. C. R. Tonazzi, B. Valla, M. A. Mercedo, P. Baudry, M. A. Aegerter, A. C. Rodrigues, L. O. Bulhose, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **375**, 1328 (1990).
- [11] *Chemical Processing of Ceramics*, edited by B. I. Lee and E. J. Pope (marcel Dekker, Inc 1994).
- [12] A. E Taverner, C. Rayden, S. Warren, A. Gulino, P. A. Cox, and R. G. Egdell, *Phys. Rev. B* **51**, 6833 (1995).
- [13] M. Z. Atashbar, H. T. Sun, B. Gong, W. Wlodarski, and R. Lamb, *Thin Solid Films* **326**, 238 (1998).
- [14] M. M. Rahman, K. M. Krishna, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno, *J. Phys. and Chem. of Solids* **60**, 201 (1999).
- [15] J. Soria, J.C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, and A. Sclafani, *J. Phys. Chem.* **95**, 274 (1991).
- [16] K. T. Ranjit and B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A* **108**, 79 (1997).
- [17] J. A. Navio, G. Colon, M. I. Litter, and G. N. Bianco, *J. Mol. Catal. A* **106**, 267 (1996).
- [18] H. R. Sadeghi and V. E. Henrich, *J. Catal.* **109**, 1 (1988).
- [19] Z. Zhang, S. P. Jeng, and V. E. Henrich, *Phys. Rev. B* **43**, 12004 (1991).
- [20] S. A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.* **39**, 105 (2000).
- [21] J. Zhang and H. Banfield, *J. Phys. Chem.* **B104**, 3481 (2000).
- [22] H. R. Sadeghi and V. E. Henrich, *J. Catal.* **109**, 1 (1988).
- [23] M. Muhler, R. Schlögl, and G. Ertl, *J. Catal.* **138**, 413 (1992).
- [24] C. R. Brundle, T. J. Chuang, and K. Wandelt, *Surf. Sci.* **68**, 459 (1997); P.S. Bagus, C. R. Brundle, T. J. Chuang, and K. Wandelt, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1229 (1977).
- [25] C. S. Fadley, *Progress in Surf. Sci.* **16**, 275 (1984); C. S. Fadley, in *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science*, edited by R. Z. Bachrach (Plenum Press, 1990).