

Dispersion of nanosized noble metals in TiO₂ matrix and their photoelectrode properties

Jong-Won Yoon[†]

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received July 24, 2009)

(Revised September 9, 2009)

(Accepted September 11, 2009)

Abstract Nanocomposites based on coupling TiO₂ matrix with nanosized noble metals (Pt,Au) particles exhibited promising photoelectrode properties. The M/TiO₂ (M=Pt,Au) nanocomposite thin films were deposited on quartz and ITO glass substrates using a co-sputtering method. TiO₂ in rutile form is the dominant crystalline phase for as-deposited nanocomposite films. Along with heat treatment up to 600°C, XRD peaks of the rutile phase as well as those of noble metal increased in intensity and decreased in width, indicating the growth of crystallites. The anodic photocurrents of M/TiO₂ (M= Au,Pt) thin films were observed not only in the UV range but also in the visible light range. The photocurrent of the nanocomposite films extended to the visible light region by dispersion of nano-sized noble metal in the TiO₂ matrix.

Key words TiO₂, Nanosized noble metals, Nanocomposite, Photocurrent, XPS

TiO₂ 매트릭스에 나노사이즈의 귀금속 분산과 광전극 특성

윤종원[†]

단국대학교 신소재공학과, 천안, 330-714

(2009년 7월 24일 접수)

(2009년 9월 9일 심사완료)

(2009년 9월 11일 게재확정)

요 약 나노사이즈의 귀금속을 TiO₂ 매트릭스에 균질하게 분산 시킨 구조는 염료감응형 태양전지의 유망한 광전극 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 이와 같은 금 및 백금 나노미립자를 균질하게 분산된 구조의 광전극을 제작하기 위하여 석영 및 ITO 기판위에 동시스퍼터법에 의하여 박막을 합성 하였다. XRD분석을 통하여 상분석을 수행 한 결과 합성된 나노컴포지트는 Rutile상이 지배적인 결정 구조를 나타냈으며 열처리를 600°C까지 진행함에 따라 TiO₂ 결정성의 향상 및 귀금속인 금 및 백금의 나노미립자가 증가 하는 결과를 나타내었다. 귀금속인 금 및 백금이 분산된 TiO₂ 광전극에서는 자외선(UV) 영역을 포함하여 가시광(VIS) 영역의 빛의 조사에 광전류 응답 특성을 발현 하였다. 가시광선 영역에서 발현된 광전류 응답 특성은 나노사이즈로 분산된 금 및 백금 금속과 TiO₂와의 계면 준위에 기인 한 것으로 판명 되었다.

1. 서 론

반도체나 금속으로 도핑된 나노컴포지트(nanocomposite)는 3차원 비선형 광학 효과(third-order nonlinear optical effects), Photoluminescence, 그리고 광촉매 효과와 같은 독특한 광특성 때문에 널리 연구가 되어왔다[1-3]. 이와 같은 독특한 특성은 나노미립자와 산화물 매트릭스 계면에서 일어나는 현상 때문에 일어난다. 나노컴포지트를 디자인 하는 주요한 목적중 하나는 촉매로서의 특성을

향상시키려는 것이다. 예를 들면 단일 성분으로 구성된 반도체 나노 미립자(single-component semiconductor nanoparticles)는 광에 의해 생성된 전하운반자(charge carrier)의 대부분이 재결합되기 때문에 상대적으로 낮은 광촉매 효율을 나타낸다[4]. 반도체-반도체 또는 반도체-금속 컴포지트파티클은 이와 같은 시스템에서 전하의 정류(charge rectification)를 촉진한다. 반도체 나노 파티클 위의 귀금속(noble metal)의 증착은 광촉매 반응의 효율을 극대화하기 위해서 필수적인 요소이다[5]. 선행 연구에서 본 연구자는 RF magnetron 동시스퍼터(co-sputtering)법을 이용해서 Ta이 도핑된 TiO₂ 박막을 성공적으로 합성하였다[6]. 이와 같은 구조의 광전극에서는 자외선(UV)영역에서부터 가시광선(VIS)영역의 범위까지 광응답 특성

[†]Corresponding author

Tel: +82-41-550-3536

Fax: +82-41-550-3536

E-mail: jwyoona@dankook.ac.kr

을 보여주었다[7-10]. 순수 TiO_2 박막에서는 자외선 영역(UV)에서만 광전류 특성을 발현 하였으나 TiO_2 에 도핑물질을 첨가 하여 고용체(solid solution)를 제작하는 것으로서 좁은 밴드갭을 갖는 광전극을 제작하여 자외선 및 가시광영역의 빛에 대한 광전류 응답성을 실현 할 수 있었다. 본 연구에서는 동시스퍼터법을 이용하여 금 및 백금 나노미립자가 TiO_2 매트릭스에 균질 하게 분산된 나노 컴포지트 박막을 제작 하고 미세구조 분석을 수행 하였고 제작된 박막에 대한 광전극 특성을 검토해 보았다.

2. 실험방법

동시스퍼터법(co-sputtering)에 의하여 귀금속인 금 또는 백금 나노미립자가 TiO_2 매트릭스에 분산된 구조의 박막을 수정(quartz glass) 또는 ITO 기판 위에 제작 하였다. 스퍼터시 챔버내 가스는 Ar가스를 사용하였고 압력은 0.53 Pa을 유지 시켜주었다. RF 파워는 100 W이었다. 귀금속의 양을 조절하기 위해 지름이 100 mm인 TiO_2 타겟위에 지름이 0.5 mm인 금 또는 백금 금속선을 대칭적으로 올려놓았다. 증착시간은 2시간이었다. 증착 후 박막은 공기중에서 400~600°C의 온도에서 열처리 하였다. 표면 미세 구조는 전계방출전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi S-4800)으로 관찰되었다. 박막의 두께는 표면 단면 측정기(surface profile measuring system, alpha step 300)에 의하여 측정되었다. 나노미립자의 금 또는 백금이 TiO_2 매트릭스에 균질하게 분산 된 구조의 상 분석은(Phase identification)은 $\text{Cu K}\alpha$ 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. 결합에너지(binding energy) 값은 284.5 eV에서의 탄소의 C1s를 가지고 보정되었다. 광전류 특성 평가는 동시스퍼터법에 의하여 합성된 금 및 백금이 TiO_2 매트릭스에 분산된 구조의 나노컴포지트 박막을 작업전극으로 하고 Ag/AgCl을 표준전극으로 하는 Cell에서 potentiostat(Solartron SII280B)를 가지고 측정되었다. 광원으로는 Xe 램프를 사용하였으며 단색광을 만들기 위하여 모노크로메터(Shimadzu SPG-120S)를 통과한 빛이 작업 전극 샘플위에 조사 되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 동시스퍼터법에 의해 합성된 M(Au,Pt)/Ti의

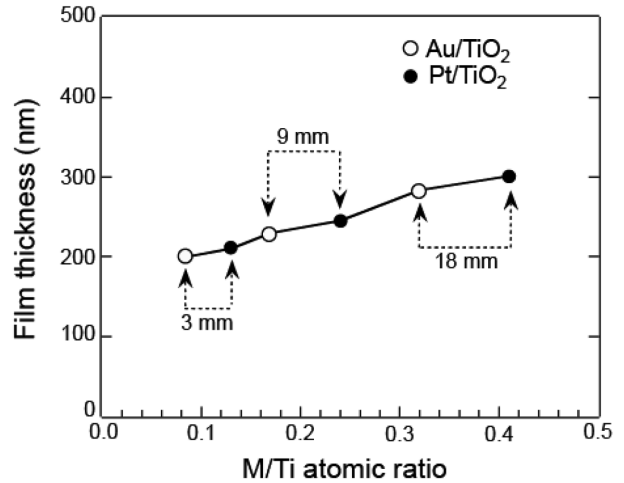


Fig. 1. Thickness of M/ TiO_2 (M = Au,Pt) nanocomposite films plotted as a function of M/Ti ratios. Metal wire lengths were 3 mm, 9 mm and 18 mm.

비율에 따른 Au/ TiO_2 및 Pt/ TiO_2 박막두께와의 상관관계를 나타내고 있다. 금 및 백금의 농도 증가에 따라서 박막의 두께가 증가 하는 경향을 나타내고 있다. 또한 동일 길이의 백금과 금의 박막을 비교 한 결과 백금이 분산된 구조의 박막(Pt/ TiO_2)이 금이 분산된 구조의 박막 (Au/ TiO_2) 보다 필름 두께가 두껍게 형성되는 결과를 나타냈다. 이 결과는 동시스퍼터법을 수행 하기 위해 TiO_2 타겟 표면위에 놓여진 귀금속인 백금이 금의 경우 보다 스퍼터링 수율이 높은 결과에 기인 된 결과로 추정 된다. Fig. 2는 동시스퍼터법에 의하여 합성된 금 나노미립자가 TiO_2 매트릭스에 분산된 구조(Au/ TiO_2)의 박막을 스퍼터링 후 및 400°C 그리고 600°C에서 열처리 한 시편의 XRD 패턴을 나타내고 있다. TiO_2 의 경우

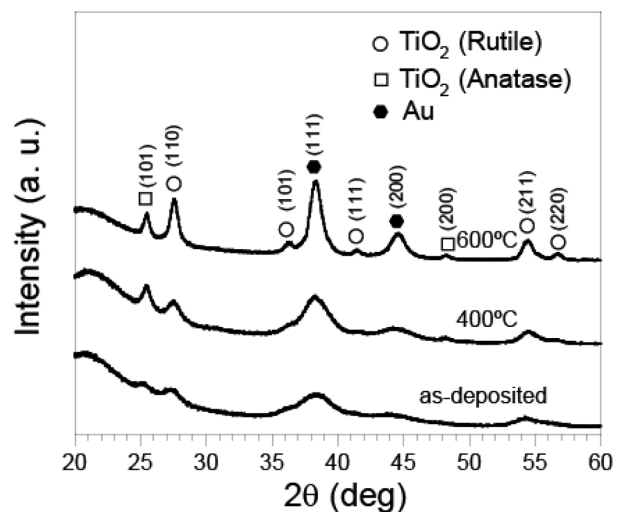


Fig. 2. XRD patterns of Au/ TiO_2 (Au/Ti = 0.08) nanocomposite films heated at different temperatures.

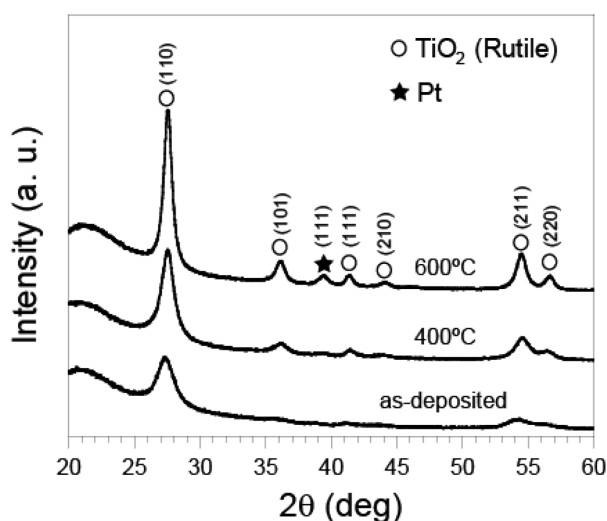


Fig. 3. XRD patterns of Pt/TiO₂ (Pt/Ti = 0.13) nanocomposite films heated at different temperatures.

Rutile상과 Anatase상이 혼재 하나 Rutile상이 지배적인 것으로 나타 내었다. 또한 금 입자의 겨우는 (111) 면에서의 피크가 주 피크로 나타났으며 Scherrer의식을 활용하여 박막 합성 후 및 400°C 그리고 600°C에서 열처리 금 나노 미립자의 결정립 사이즈를 계산 한 결과 5.0, 5.4, 9.1 nm로 나타났다. Fig. 3은 백금 나노미립자가 TiO₂ 매트릭스에 분산된 구조(Pt/TiO₂)의 박막을 스퍼터링에 의한 성막 후 및 400°C 그리고 600°C에서 열처리 한 시편의 XRD 패턴을 나타내고 있다. TiO₂의 경우 Rutile상이 지배적인 것으로 나타났다. 또한 백금 입자의 경우는 (111)면에서의 피크가 주 피크로 나타났으며 Scherrer식을 활용 하여 박막 합성 후 600°C에서 열처리 백금 나노 미립자의 결정립 사이즈를 계산 한 결과 15.3 nm로 나타났다. Fig. 4는 동시스퍼터법에 의하여 합성된 금 나노미립자가 TiO₂ 매트릭스에 분산된 구조 (Au/TiO₂)의 박막을 스퍼터링 후(Fig. 4(a)) 및 400°C(Fig. 4(b)) 그리고 600°C(Fig. 4(c))에서 열처리 한 시편의 FE-SEM에 의한 표면 미세 구조 분석을 관찰 한 결과를 나타내고 있다. 이는 귀금속인 Au 및 Pt의 경우는 TiO₂ 매트릭스에 분산되어 나노 컴포지트를 형성하는 결과를

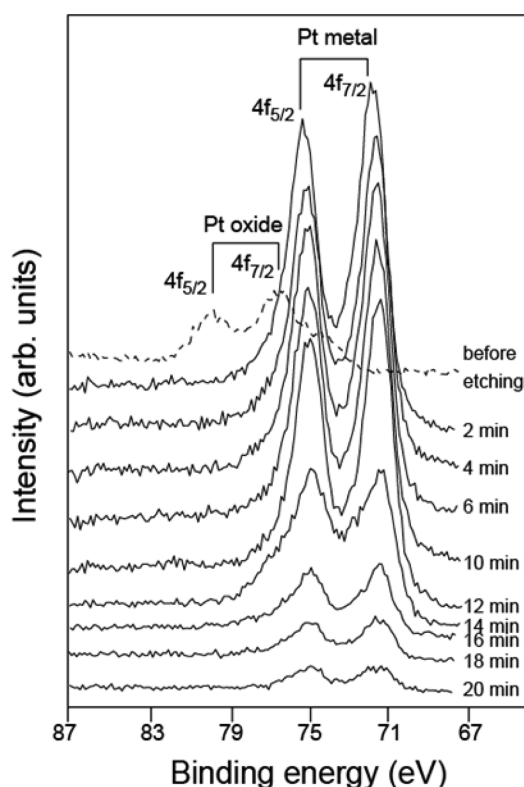


Fig. 5. XPS Pt4f depth profile of Pt/TiO₂ (Pt/Ti = 0.41) nanocomposite for as-deposited film, as a function of the Ar ion etching time.

나타내었다. 즉 50 nm 이하의 TiO₂ 입체내에 10 nm 이하의 나노사이즈의 귀금속이 분산된 구조를 갖는 것으로 관찰 되었다. 이결과는 박막 XRD검증 후 Scherrer식을 활용 하여 계산 한 Au의결정립 사이즈와 잘 일치하는 결과로 판명 되었다. 동시 스퍼터링에 의한 박막 합성 후 나노컴포지트 구조의 화학 양론 상태를 검증 하기 위하여 XPS에 한 분석을 수행 하였다. Au/TiO₂ 및 Pt/TiO₂의 분석 결과 금속 성분의 Au 및 Pt로 분석 되었으며 이결과는 산화 또는 제2차상을 형성 하지 않고 귀금속이 TiO₂ 매트릭스에 분산된 결과를 나타 낸다. 이 결과는 FE-SEM에 의한 표면 미세 구조 분석의 결과와 잘 일치 하는 경향을 나타고 있다. Fig. 5는 Pt/TiO₂ 박막의 깊이

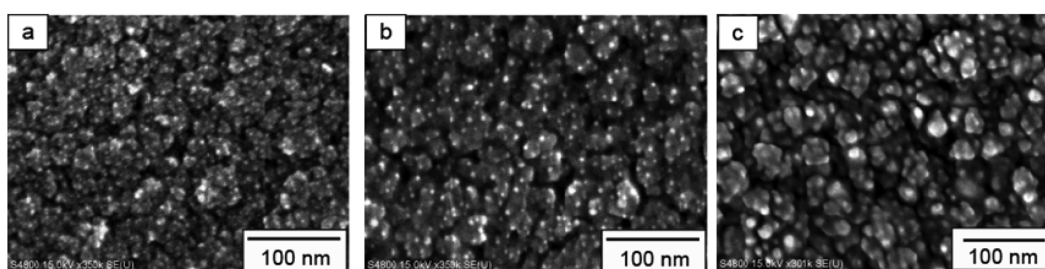


Fig. 4. FE-SEM images of Au/TiO₂ nanocomposite films heated at different temperature.

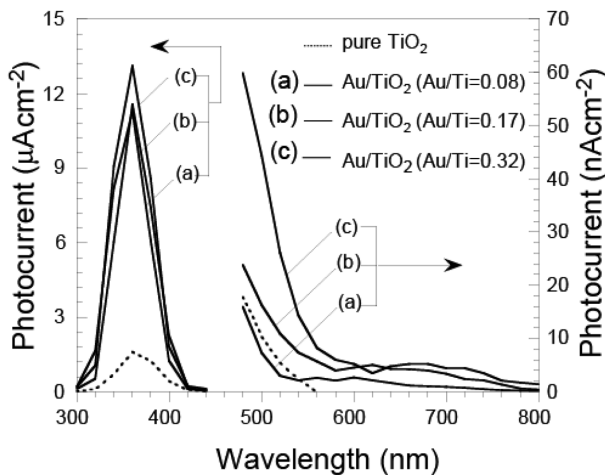


Fig. 6. Photocurrent spectra of pure TiO_2 and Au/TiO_2 nano-composite electrodes with different Au contents that were deposited on ITO glass and heated in air at 600°C for 1 hour.

에 따른 XPS분석 결과를 나타 내고 있다. 깊이에 따른 XPS분석을 수행 하기 위하여 Ar을 3 kV로 가속 하여 $5 \times 5 \text{ mm}$ 의 면적으로 5분간 간격으로 시편을 에칭 하면서 분석 하였다. Pt이 분산된 TiO_2 박막에서의 Pt 4f peak의 XPS 스펙트럼으로 부터 Pt4f7/2 결합에너지는 71.0 eV 로 이는 금속의 백금이 최상 표면층을 제외한 전 영역에 금속 상으로 존재 하는 결과를 나타내고 있다 [11]. Fig. 6는 pure TiO_2 전극의 광전류 특성(점선) 및 귀금속인 금 나노미립자가 분산된 TiO_2 나노컴포지트박막의 광전류 특성(실선) 결과를 나타내고 있다. Fig. 6의 실선 부이의 (a), (b), (c) 결과 u/Ti의 비율이 각각 0.08, 0.17, 0.32의 경우 600°C 에서 열처리 한 시편을 작업전극(Working Electrode)으로 하여 Ag/AgCl을 표준전극으로 하는 Cell에서 potentiostat(Solartron SI1280B)를 가지고 측정되었다. 광원으로는 Xe 램프를 사용하였으며 단색광을 만들기 위하여 모노크로메터(Shimadzu SPG-120S)를 통과한 빛이 작업 전극 샘플위에 조사 되었다. pure TiO_2 전극의 광전류 특성(점선)은 파장이 UV영역 $300\sim 400 \text{ nm}$ 사이에서 광전류 특성을 발현 하였으나 금 나노미립자가 분산된 TiO_2 나노컴포지트 박막의 경우 자외선 및 가시광영역 $400\sim 800 \text{ nm}$ 의 파장 영역에서도 광전류 특성을 나타 내었다. 이와 같은 결과는 나노미립자로 분산된 귀금속인 Au입자와 TiO_2 와의 사이에 계면 준위 형성에 기인한 것으로 판명 었다. 또한 Au나노 미립자의 분산량이 증가 함에 따라 광전류 특성이 향상되는 결과는 Au의 분산량이 많을수록 Au입자와 TiO_2 와의 계면 준위 향상에 기인 한 결과로 추정 되어 진다. 본 연구를 통하여 TiO_2 매트릭스에 나노 미립자의 귀금속의 분산으로 나노컴포지트 막막을 형성 하면 자외선 및 가시광선 영역에서 광전류응답성 확대 를하기 위한 중요

한 역할을 할 수있는 것으로 판명되어 향후 염료감응형 태양전지의 중요한 구성 요소인 산화물소재 전극으로 응용이 가능 할 것으로 높은 기대가 된다.

4. 결 론

귀금속인 Au 및 Pt가 나노미립자 형태로 분산된 TiO_2 나노컴포지트 박막을 quartz와 ITO glass 기판 위에 동시스퍼법으로 제작되었다. 귀금속의 분산량은 TiO_2 타겟 위의 Au 또는 Pt 금속선의 길이에 의해 조절될 수 있었다. Au 및 Pt가 분산된 TiO_2 나노 컴포지트 박막은 주로 성막 후 600°C 까지 열처리 한 시편에서 rutile상이 지배적인 상으로 나타났다. XPS의 분석 결과 금속상의 Au 또는 Pt로 존재 하는 것으로 판명 되었다. 귀금속인 Au 및 Pt가 나노미립자 형태로 분산된 TiO_2 나노컴포지트 박막을 작업 전극으로 하여 광전류응답성을 측정 한 결과 광전류가 자외선(UV) 뿐만 아니라 가시광선(VIS) 영역에서도 관찰되었다. 이결과는 나노 미립자의 Au 및 Pt분산으로 인한 TiO_2 와의 계면 사이에 계면 준위의 형성에 기인 한 것으로 사료된다. 광 활성적 기반(photoactive matrix)으로서의 나노사이즈의 새로운 금속 파티클의 분산은 새로운 산화물 광기능성 소자로의 응용가능성을 시사 하였으며 자외선(UV)영역에서 보다 높은 광전류 특성의 발현 및 가시광영역(VIS)에서의 광전류 특성의 발현은 염료감응형 태양전지의 중요한 구성 요소인 산화물 소재 전극으로 응용이 가능 할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] A. Taleb, C. Petit and M.P. Pileni, "Optical properties of self-assembled 2D and 3D superlattices of silver nanoparticles", *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 2214.
- [2] G. Hyashi, M. Kataoka and K. Yamamoto, "Photoluminescence spectra of carbon clusters embedded in SiO_2 ", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2.* 32 (1993) L274.
- [3] V. Joudrieri, P. Bourdon, F. Hache and C. Flytzanis, "Nonlinear light scattering in a two-component medium: Optical limiting application", *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 67 (1998) 627.
- [4] A. Dawson and P.V. Kamat, "Semiconductor-metal composite nanostructures. to what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO_2 films", *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 11439.
- [5] J.W. Yoon, "Preparation of Ta-doped TiO_2 thin films by co-sputtering and their photoelectrode properties", *J. Korean Crystal Growth and Tech.* 18 (2008) 165.
- [6] A. Sobczynski, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, T. Mallouk, S.E. Webber and J.M. White, "Photoassisted hydrogen generation: platinum and cadmium sulfide supported on separate particles", *J. Phys. Chem.* 91

- (1987) 3316.
- [7] J.-W. Yoon, T. Sasaki, N. Koshizaki and E. Traversa, "Preparation and characterization of M/TiO₂ (M=Ag, Au, Pt) nanocomposite thin films", *Scripta Mater.* 44 (2001) 1865.
- [8] J.-W. Yoon, T. Sasaki and N. Koshizaki, "Photoelectrochemical behavior of Pt/TiO₂ nanocomposite thin films prepared by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.* 197-198 (2002) 684.
- [9] J.-W. Yoon, T. Sasaki and N. Koshizaki, "Photoelectrode properties of nanocomposite thin films based on interfacing nanosized noble metal and TiO₂", *Electrochem. Solid-State. Lett.* 5 (2002) A256.
- [10] D. Madare, M. Tasaca, M. Delibas and G.I. Rusu, "On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin film", *Appl. Surf. Sci.* 156 (2000) 200.
- [11] "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", J.F. Moulder, W.F. Sickle, P.E. Soble, K.D. Bomben and J. Chastain (Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1992).