

## The synthesis of ultrathin Nb-doped $\text{TiO}_x$ nanosheets

Sang Eun Lee, Jun Seo and Hee Jung Park<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 31116, Korea

(Received August 5, 2020)

(Revised August 20, 2020)

(Accepted September 9, 2020)

**Abstract** By controlling the composition of the metal-oxide nanosheet having a two-dimensional layered crystal structure, material properties and application can be extended. In this study, the composition of the nanosheet could be expanded from pure composition to doping composition by successfully synthesizing the  $\text{TiO}_2$  nanosheet doped with Nb. Specifically, the doping composition was designed when synthesizing the layered metal oxide as a starting material ( $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73-x}\text{Nb}_x\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ ,  $x = 0, 0.03, 0.07$ ) and chemical exfoliation was performed. By doing this, it was possible to obtain the Nb-doped  $\text{TiO}_y$  ultrathin nanosheet. The size of the nano sheet was  $2 \mu\text{m}$  or less based on the long length in the x-y direction, and the thickness was about 1 nm. Nb-doping was confirmed by XRD and SEM-EDS analysis.

**Key words** Titanium oxide, Doping, Nanosheet, Synthesis

## 초박막 두께의 Nb- $\text{TiO}_x$ 나노시트 합성

이상은, 서준, 박희정<sup>†</sup>

단국대학교 신소재공학과, 천안, 31116

(2020년 8월 5일 접수)

(2020년 8월 20일 심사완료)

(2020년 9월 9일 게재확정)

**요약** 2차원 층상결정구조를 갖는 금속산화물 나노시트의 조성을 제어함으로써 재료 물성 및 응용의 확장이 가능하다. 본 연구에서 니오비움(Nb)이 도핑된 타이타늄산화물( $\text{TiO}_x$ ) 나노시트 합성에 성공함으로써 나노시트의 조성을 순수조성에서 도핑조성으로 확장할 수 있었다. 상세하게는 출발 물질인 층상 구조 금속산화물 합성 시 도핑 조성을 설계( $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73-x}\text{Nb}_x\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ ,  $x = 0, 0.03, 0.07$ )하고 고상 합성한 후 유기물처리를 통한 화학적 박리를 수행하였다. 이렇게 함으로써 니오비움이 도핑된 타이타늄산화물 초박막 나노시트를 수득할 수 있었다. 나노시트의 크기는 x-y 방향에서 긴 길이 기준으로  $2 \mu\text{m}$  이하였으며 두께(z 방향)는 약 1 nm였다. 니오비움의 도핑 여부는 XRD 및 SEM-EDS 분석을 통해 확인할 수 있었다.

### 1. 서론

2차원(2-dimension, 2D) 결정구조를 갖는 나노시트 형태의 무기 재료는 3차원(3-dimension, 3D) 결정구조체에서 보이지 않는 새로운 물성을 보이는 것으로 알려져 있다[1-5]. 대표적인 예가 그래핀(graphene)과 2차원 전이 금속 칼코겐(transition metal di-chalcogenide, TMDC)이며 강도를 포함한 기계적 물성, 전류밀도 및 비저항과 같은 전기적 물성, 그리고 광학적 물성 등에서 기존 재료의 물성을 뛰어 넘는 새로운 특성이 보고되고 있다[1-7]. 이와 같은 2차원 구조체의 독특한 물성 때문에 산화물 소

재 분야에서도 산화물 기반의 2D 나노시트를 합성하고 응용하려는 노력이 최근 활발히 일어나고 있다[8-11].

산화물(oxides) 기반의 2D 나노시트 제조는 크게 바텀-업(bottom-up) 방식과 탑-다운(top-down) 방식으로 구분할 수 있다. 결정구조는 3차원 구조이나 형상적인 측면에서 2차원 구조를 갖는 나노시트 구조체는 수열합성법(hydrothermal method), 템플릿법(template-using method), 용매열반응법(solvothermal method) 등의 바텀-업 방식을 이용하여 제조 가능하다[12-14]. 하지만 원자층 두께(nm-level)의 초박막 2D 나노시트는 bottom-up 방식으로 합성하는 것이 용이하지 않으며 그래파이트(graphite)에서 그래핀(graphene)으로 기계적 또는 화학적 박리(exfoliation)하는 것처럼 탑-다운 공정을 주로 이용한다. 산화물 기반의 초박막 2D 나노시트 제조는 Fig. 1에 나

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: parkjang@dankook.ac.kr

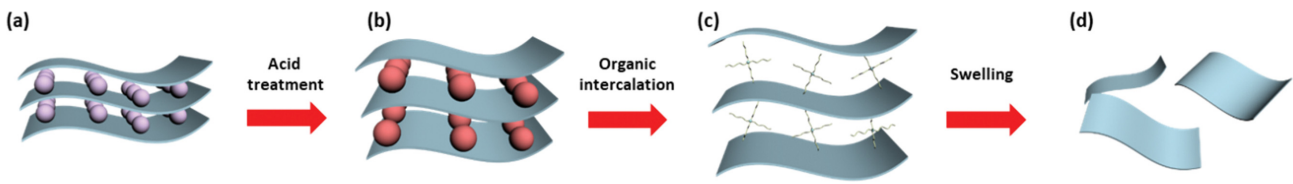


Fig. 1. Schematic diagram of the exfoliation process. (a) Layered bulk single crystal KTLN prepared using the flux method (starting materials were heated up to 1200°C and then cooled down 900°C). (b) Bulk hydrated titanium oxide prepared by acid treatment process (the pristine was treated under 0.5 M HCl solution for 5 days). (c) The swelling nanosheets formed by organic solution process (the hydrated titanium oxide was treated by TBAOH (tetrabutylammonium) solution for 14 days). (d) The final nanosheets obtained after the exfoliation process.

타넨 것처럼 이온 교환을 이용하는 화학적 박리법이 대표적이다. 상세하게는 (1) 층상 구조(layered structure)를 갖는 층상 구조 금속산화물(metal oxide)을 출발 물질로 고상합성하고 이후 (2) 고상 분말을 산성 용액에 담가 반응시켜 하이드로늄( $H_3O^+$ ) 이온교환 공정을 거친 후 (3) 거대 유기 분자 용액과 반응시켜 호스트(host) 층의 층간 간격을 넓혀 종국적으로 층상구조체가 나노시트로 박리되는 공정이다. 거대 유기분자로 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(tetrabutylammonium hydroxide)를 많이 사용한다. 합성되어 보고된 금속산화물 2D 무기 나노시트는  $Ti_{1.83}O_4$ ,  $RuO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $CoO_2$  등이 있으며 이들은  $Cs_{0.67}Ti_{1.83}O_4$ ,  $NaRuO_2$ ,  $K_{0.45}MnO_2$ ,  $LiCoO_2$ 를 박리화시켜 제조한다[15-19]. 층상 금속산화물의 박리화 수율은 수십 % 이상으로 알려져 있으며 박리된 2D 나노시트 단일층의 두께는 약 1 nm이거나 이보다 작다.

하지만 상대적으로 금속산화물계 2D 나노시트 제조는 그래핀, 보론 나이트라이드(BN) 및 TMDC 합성 연구 대비 최근에 주목받기 시작하였다. 그래핀, BN 및 TMDC는 out-of-plane 방향으로 층과 층 사이 반데르발스(Van Der Waals) 결합을 하고 있어 박리가 용이한 반면, 층상 구조 금속산화물은 층 간에 층간 원소(intercalant)가 존재하며 층간 원소와 금속산화물 간에 약한 이온결합이나 공유결합을 하고 있어 상대적으로 박리 난이도가 높은 편이다. 박리 공정 또한 층간 원소를 제거해야 하기 때문에 다소 복잡하다. 이와 같은 이유로 금속산화물계 2D 나노시트 제조 연구는 연구 초기단계에 머무르고 있으며 관련 연구 또한 순수한 금속산화물 2D 나노시트 합성이나 제조 관련이 대부분이다. 따라서 도핑이나 복합체화를 통한 조성 확장은 아직 이루어지지 않고 있는 실정이다. 본 연구에서는 도핑을 통해 금속산화물 2D 나노시트의 조성을 확장하고자 하였으며 탑-다운 방식의 고상 합성-화학적 박리법을 이용하여 니오비움(Nb)이 도핑된 타이타늄산화물( $TiO_y$ ) 나노시트를 제조하는데 성공하였다.

타이타늄산화물은 전자구조 측면에서 넓은 밴드갭을 가지고 있으며 도핑을 통해 전도성 구현이 가능한 것으로 알려져 있다[20,21,23]. 이외에도 우수한 촉매 특성으로

가스센서 소재로 활용되고 있다[22]. 하지만 3차원 결정 구조(rutile crystal structure, anatase crystal structure)를 갖는 소재들의 응용이며 본 연구에서 개발된 2차원 층상구조체를 응용한 연구는 아직 보고되지 않고 있다. 2D 나노시트는 태생적으로 넓은 비표면적을 가지고 있고 필름 제조가 용이한 장점이 있다. 이를 이용하여 기존 소재에서 보여 지지 않았던 신물성을 구현할 수 있을 것으로 사료된다.

## 2. 실험 방법

금속산화물 2D 나노시트를 제조하기 위해 선행적으로 층상 결정구조를 갖는 출발상을 합성하였다. 본 연구에서 출발상으로 단결정  $K_{0.8}Ti_{1.73-x}Nb_xLi_{0.27}O_4$ ( $x=0, 0.03, 0.07$ , KTNL)를 합성하였다.  $x$ 의 양에 따라  $x=0$ 은 Nb0,  $x=0.03$ 은 Nb3,  $x=0.07$ 은 Nb7로 명명하고자 한다. 원료분말로는  $TiO_2$ (99.9%, Grand C&M),  $Nb_2O_5$ (99.9%, Samchun chemicals),  $K_2CO_3$ (99.5%, Samchun chemicals),  $Li_2CO_3$ (99.0%, Junsei),  $MoO_3$ (99.5%, Samchun chemicals)를 이용하였다. 혼합 분말을 플래티넘(Pt) 도가니에 넣고 공기 분위기 하에서 반응시켰다. 단결정 성장을 위해 1200°C에서 10시간 유지 후 900°C까지 50시간 동안 냉각하였다. 냉각 후 KTLO 단결정과 고체화된 플럭스( $K_2MoO_4$ )가 혼합되어 있는 고상 복합체가 형성되었고, 증류수를 이용하여 잔존하는 플럭스를 녹여냄으로써 출발 물질인 단결정을 수득하였다.

단결정 KTNL의 박리를 위해 먼저 산처리 공정(acid treatment)을 진행하였다(0.5 M 농도의 염산(HCl, Daejung)을 이용하여 1일 주기로 5일간 교체해주었다). 산처리 후 KTNL은  $H_{1.07}Ti_{1.73-x}Nb_xO_4 \cdot H_2O$ (HTN)로 변환된다. HTN를 최종 나노시트로 박리하기 위해 유기물(고분자) 삽입 공정(intercalation & exfoliation)을 적용하였다. 이를 위해 HTN 분말(1.2 g), Tetrabutylammonium hydroxide (10.26 cc) 용액과 증류수(300 cc)를 직경 80 mm와 높이 115 mm 크기의 비이커에 넣고 마그네틱 바(길이: 60 mm, 직경: 0.99 mm)를 이용하여 14일간 원심 교반(stirring)

하였다.

KTNL과 HTN의 미세 구조는 광학 현미경(optical microscope)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 분석하였다. 조성 분석을 위해 SEM-EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석도 수행하였다. 나노시트의 미세구조 분석을 위해 원자힘현미경(Atomic Force Microscope, AFM, NX-10) 분석도 수행하였다. 합성 재료의 결정구조는 X선 회절 분석법(X-ray diffraction, XRD)을 통해 파악하였다.

### 3. 실험 결과

탑-다운 방식을 이용하여 층상 구조 출발상으로부터 2D 나노시트를 제조하였다. 이를 위해 선행적으로 층상 결정구조를 갖는 출발상을 단결정 성장법을 이용하여 합성하였다. 단결정은 Nb0, Nb3 그리고 Nb7로 3개의 조성으로 제조하였다. Figure 2는 3개의 조성에 대한 단결정 출발상의 이미지를 보여주고 있다. 그림처럼 백색의 분말로 합성되며 일반적으로 사용되는 세라믹 공정 기반의 고상 합성 분말과 다르게 분말 크기가 크고 부분적으로 빛의 반사가 관찰된다. 이는 플렉스법을 이용한 단결정 성장으로 평균 100  $\mu\text{m}$  이상의 큰 단결정들이 제조되었기 때문이다. 단결정의 미세 구조는 광학현미경을 통해 확인할 수 있었으며 Fig. 2에 내삽하였다.

제조된 단결정의 결정구조는 XRD 분석을 통해 확인할 수 있었다. KTLN(Nb0, Nb3, Nb7)의 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 KTLN 3개의 조성은 피크(peaks)의 검출로부터 결정구조 물질임을 알 수 있었으며 3개의 조성에 대한 2 $\theta$  피크는 유사하였다. Nb0는 TiO<sub>6</sub> 팔면체가 모서리 공유

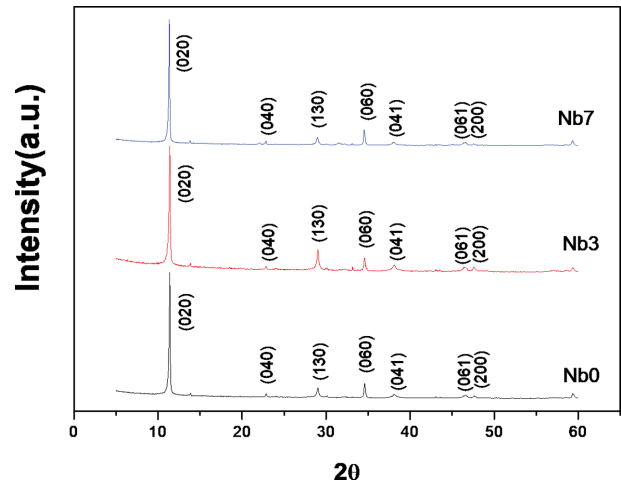


Fig. 3. XRD patterns of KTLNs (Nb0, Nb3 and Nb7).

Table 1  
2 $\theta$  of XRD-peaks of Nb0 and Nb7

Plane	2 $\theta$ (Nb0)	2 $\theta$ (Nb7)
(020)	11.405	11.352
(040)	22.854	22.827
(130)	29.025	28.973
(060)	34.566	34.540
(041)	38.111	38.006
(061)	46.646	46.593
(200)	47.617	47.512

(edge sharing)로 연결되어 있는 사방정계(orthorhombic) 결정 구조로 알려져 있으며[23], Nb3나 Nb7에서 유사한 피크가 검출된 것으로 보아 Nb3과 Nb7은 Nb0와 동일한 결정구조임을 알 수 있다. Nb의 도핑 여부는 검출 피크의 2 $\theta$  이동으로부터 확인할 수 있으며 Table 1에 정리되어 있는 것처럼 Nb7에서 검출된 피크가 Nb0 대

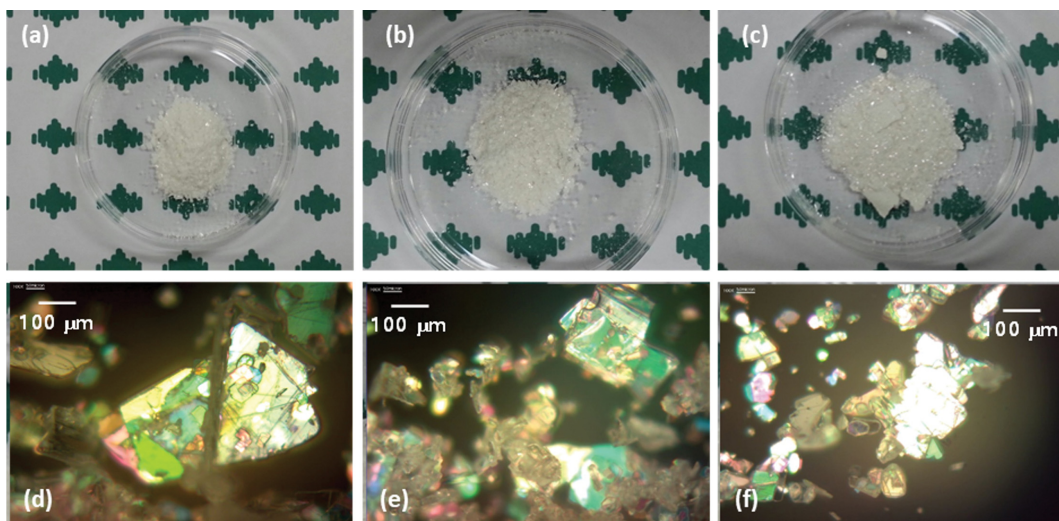


Fig. 2. Photographs of single crystal (a) Nb0, (b) Nb3 and (c) Nb7. (d-f) The pictures indicate the optical images of Nb0, Nb3 and Nb7.

비 저각(low angle)으로 이동한 것을 알 수 있다(Nb3의 경우 Nb0와 유사하였음). 이 결과는 결정 내로 Nb이 도핑 되었다는 것을 보여주는 중요한 결과이다. Nb의 이온반경(ionic radius, 78 피코미터)은 Ti의 이온반경(74.5 피코미터) 보다 크기 때문에 Nb이 Ti을 치환하여 도핑 될 경우 결정 격자 상수는 증가되며(셀 부피 증가) XRD

피크는 저각으로 이동해야 한다. XRD 해석법에 따라 검출된 피크를 인덱싱(2θ와 면(plane) 매칭)하여 Nb0와 Nb7의 격자상수(a, b, c)와 셀부피(cell volume)를 계산하였다. Nb0의 a, b, c 그리고 cell volume는 각각 0.3817 nm, 1.5544 nm, 0.2960 nm과 0.1756 nm<sup>3</sup>이었으며, Nb7은 각각 0.3825 nm, 1.5554 nm, 0.2968 nm과

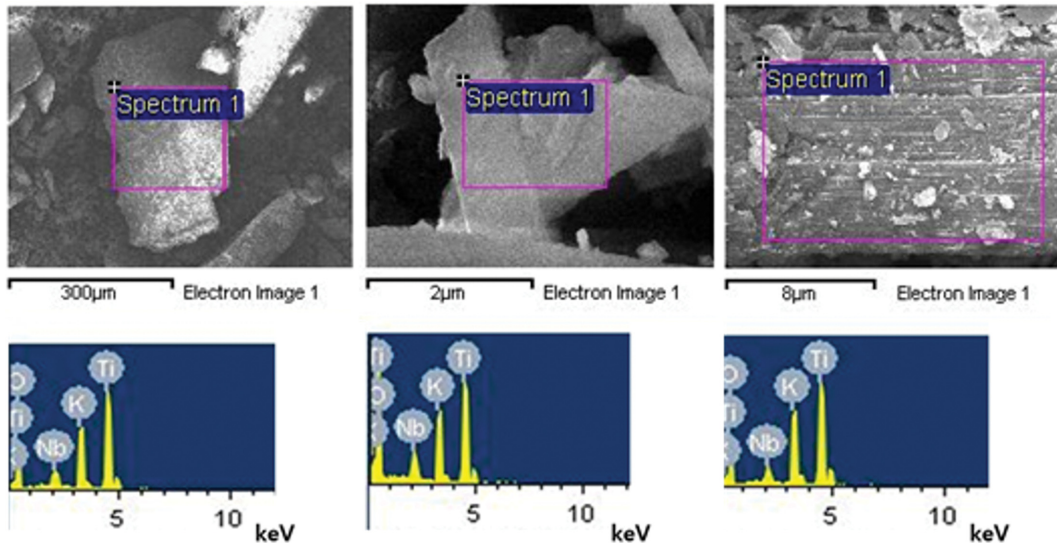


Fig. 4. The results of Nb-doped single crystal SEM-EDS analysis.

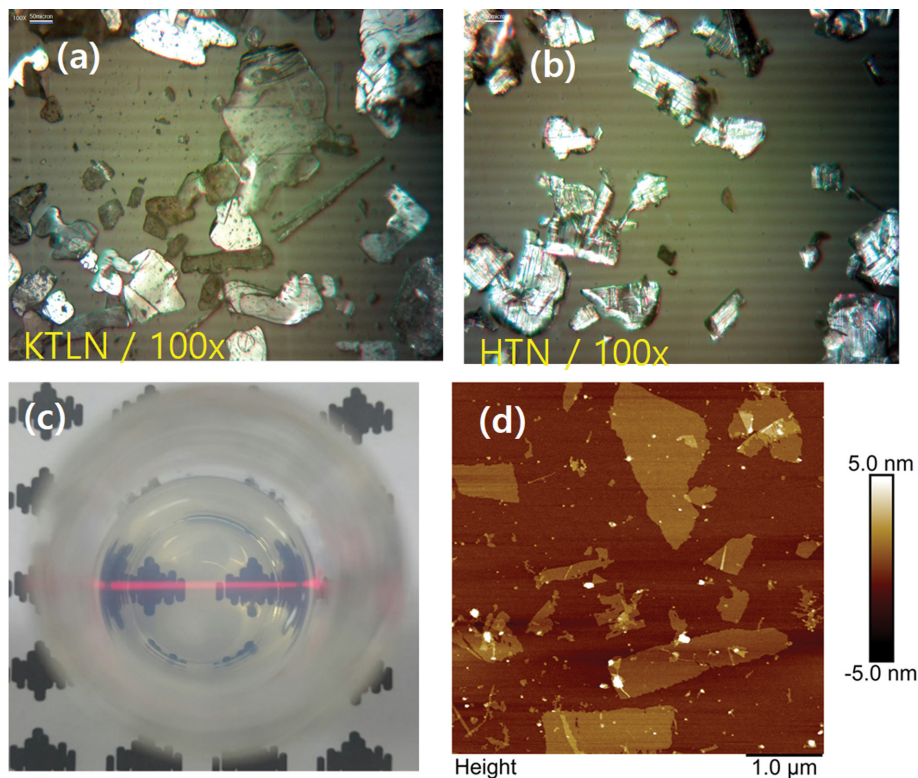


Fig. 5. The optical microscope image of single crystal (a) KTLO and (b) HTN. (c) The colloidal suspension including the exfoliated nanosheets. The delaminated Nb-doped titanium nanosheets show clear Tyndall light scattering of the number of nanosheets in water. (d) AFM image of the final exfoliated Nb-doped titanium nanosheets.

0.1766 nm<sup>3</sup>으로 Nb이 도핑됨으로써 격자 상수가 증가하고 셀 부피가 커짐을 알 수 있었다. Nb<sub>3</sub>의 경우 Nb<sub>0</sub>와 피크 위치가 유사하였다. Nb<sub>3</sub>와 Nb<sub>0</sub> 피크의 2θ 위치 차이는 XRD resolution, peak broadening 등으로 유의미하게 볼 수 없었다. 따라서 Nb<sub>3</sub>의 경우 도핑 여부를 확인할 수 있는 추가 분석이 필요할 것으로 사료된다.

Figure 4는 Nb<sub>7</sub>의 SEM-EDS 결과이다. Nb 원소의 존재여부를 파악하기 위해 시료의 여러 부분을 10회 이상의 EDS 분석하였다. 분석 결과 그림과 같이 Nb이 시료 내 존재한다는 것을 확인할 수 있었고 평균 Nb의 존재량은 약 4.8 at%였다. Nb<sub>3</sub>의 경우 평균 존재량은 약 0.6 at%였으며 EDS 분석 정밀도를 고려했을 때 유의미한 값으로 받아들이기 어렵다. 따라서 Nb<sub>3</sub>의 경우 도핑 여부를 확인할 수 있는 조성 분석 신뢰도가 높은 추가 분석이 필요할 것으로 사료된다.

Figure 5는 단결정 KTLN(Nb<sub>7</sub>)과 HTN(Nb<sub>7</sub>), Nb-doped TiO<sub>y</sub> 나노시트 콜로이드 및 Nb-doped TiO<sub>y</sub> 나노시트 미세구조를 보여주고 있다. 상기에서 기술한 것처럼 산처리 공정 후 거대 유기 분자(tetramethylammonium hydroxide) 수용액을 이용하여 금속산화물의 층간 거리를 더욱 확장시키게 되면 나노시트로 박리된다. 증류수 속에 분산되어 있는 나노시트를 확인하기 위해 레이저를 쏘여주었고 사진에서 볼 수 있듯이 다수의 나노시트에 의해 빛이 산란됨을 확인할 수 있었다(Tyndall effect, Fig. 5c). 박리된 나노시트의 형상은 AFM 분석을 통해 확인할 수 있었으며 Fig. 5d에서 볼 수 있는 것처럼 x-y plane 방향으로(긴 길이 기준) 약 2 μm였고 두께는 2 nm 이하로 단층이나 복층으로 박리 되었다(Nb-doped TiO<sub>y</sub> 단층의 두께는 약 1 nm이다). 종국적으로 Nb이 도핑된 즉 순수한 조성에서 확장된 조성의 원자층 두께를 갖는 초박막 Nb-doped TiO<sub>y</sub> 나노시트를 제조하는데 성공하였다.

전술한 바와 같이 초박막 금속산화물 나노시트 합성 연구는 연구 초기 단계에 있으며 이로 인해 순수한 조성에 대한 연구가 대부분이었다. 본 연구에서 화학 합성과 박리로부터 2D 나노시트가 도핑조성으로 확장될 수 있음을 보여주었다. 합성 공정의 핵심은 층상 구조 물질 합성 시 순수 조성에서 도핑 조성으로 설계하는 것이었다.

#### 4. 결 론

니오비움이 도핑된 타이타늄산화물(Nb-doped TiO<sub>y</sub>) 2D 나노시트 수득을 위해 플렉스법을 이용하여 수백 마이크로미터 크기의 단결정 출발물질(K<sub>0.8</sub>Ti<sub>1.73-x</sub>Nb<sub>x</sub>Li<sub>0.27</sub>O<sub>4</sub> (x = 0, 0.03, 0.07, KTNL))을 합성하였다. 니오비움의 도핑여부는 XRD 및 SEM-EDS 분석을 통해 확인할 수

있었다. 이후 화학적 박리법을 이용하여 성공적으로 2D 나노시트를 수득하였다. 2D 나노시트의 크기는 AFM 분석을 통해 확인할 수 있었으며 x-y 방향에서 긴 길이 기준으로 2 μm 이하였으며 두께(z 방향)는 약 1 nm였다.

#### 감사의글

이 논문은 대한민국 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호 No. 2019M3E6A1103959, No. 2020R1A2C2009821). 신소재공학과는 2020년도 대학혁신지원사업에 의한 단국대학교 연구중심학과 육성사업의 지원을 받았음.

#### References

- [1] A. Allain, J. Kang, K. Banerjee and A. Kis, "Electrical contacts to two-dimensional semiconductors", *Nat. Mater.* 14 (2015) 1195.
- [2] L. Xue, K. Kajiyoshi and Y. Yan, "Preparation of highly oriented titania nanosheet thin films by electrophoretic deposition", *Thin Solid Films* 518 (2009) 10.
- [3] S.J. Choi, J.S. Jang, H.J. Park and I.D. Kim, "Optically sintered 2D RuO<sub>2</sub> nanosheets: Temperature-controlled NO<sub>2</sub> reaction", *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1606026.
- [4] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.J. Li, K.P. Loh and H. Zhang, "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets", *Nat. Chem.* 5 (2013) 263.
- [5] Y. Gong, S. Yang, L. Zhan, L. Ma, R. Vajtai and P.M. Ajayan, "A bottom-up approach to build 3D architectures from nanosheets for superior lithium storage", *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 125.
- [6] M.R. Gao, Y.F. Xu, J. Jiang and S.H. Yu, "Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification and applications in energy conversion and storage devices", *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2986.
- [7] K.J. Koski and Y. Cui, "The new skinny in two-dimensional nanomaterials", *ACS Nano* 7 (2013) 3739.
- [8] S.E. Lee, J. Won and H.J. Park, "The synthesis of atomically thin TiO<sub>x</sub> nanosheets with large size", *J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 27 (2017) 289.
- [9] J.S. Jang, S.E. Lee, S.J. Choi, W.T. Koo, D.H. Kim, H. Shin, H.J. Park and I.D. Kim, "Heterogeneous, porous 2D oxide sheets via rapid galvanic replacement: Toward superior HCHO sensing application", *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1903012.
- [10] H.J. Park, K. Lee, I.D. Kim, S.J. Choi and B. Ryu, "Abnormal optoelectric properties of two-dimensional protonic ruthenium oxide with a hexagonal structure", *ACS Appl. Mater. Interface* 10 (2018) 22661.
- [11] S.J. Choi, J.S. Jang, H.J. Park and I.D. Kim, "Optically sintered 2D RuO<sub>2</sub> nanosheets: Temperature-controlled NO<sub>2</sub> reaction", *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1606026.
- [12] W. Yang, J. Li, X. Zhang, C. Zhang, X. Jiang and B.

- Liu, "Hydrothermal approach to spinel-type 2D metal oxide nanosheets", *Inorg. Chem.* 58 (2019) 549.
- [13] X. Xiao, H. Song, S. Lin, Y. Zhou, X. Zhan, Z. Hu, Q. Zhang, J. Sun, B. Yang, T. Li, L. Jiao, J. Zhou, J. Tang and Y. Gogotsi, "Scalable salt-templated synthesis of two-dimensional transition metal oxides", *Nat. Commun.* 7 (2016) 11296.
- [14] C. Tan and H. Zhang, "Wet-chemical synthesis and applications of non-layer structured two-dimensional nanomaterials", *Nat. Commun.* 6 (2015) 7873.
- [15] J.L. Gunjekar, I.Y. Kim, J.M. Lee, Y.K. Jo and S.J. Hwang, "Exploration of nanostructured functional materials based on hybridization of inorganic 2D nanosheets", *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 3847.
- [16] T. Sasaki and M. Watanabe, "Osmotic swelling to exfoliation. Exceptionally high degrees of hydration of a layered titanate", *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 4682.
- [17] Y. Omomo, T. Sasaki, L. Wang and M. Watanabe, "Redoxable nanosheet crystallites of MnO<sub>2</sub> derived via delamination of a layered manganese oxide", *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3568.
- [18] T.W. Kim, E.J. Oh, S.T. Lim, D.H. Park, A.Y. Jee, M. Lee, S.H. Hyun, J.H. Choy and S.J. Hwang, "Soft-chemical exfoliation route to layered covalt oxide monolayers and its application for film deposition and nanoparticle synthesis", *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 10752.
- [19] E.J. Oh, T.W. Kim, K.M. Lee, M.S. Song, A.Y. Jee, S.T. Lim, H.W. Ha, M. Lee, J.H. Choy and S.J. Hwang, "Unilamellar nanosheet of layered manganese covalt nickel oxide and its heterolayered film with polycations", *ACS Nano* 4 (2010) 4437.
- [20] A.V. MAnole, M. Dobromir, M. Girtan, R. Mallet, G. Rusu and D. Luca, "Optical properties of Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method", *J. Ceramint.* 39 (2013) 4771.
- [21] S. Nikodemski, A.A. Dameron, J.D. Perkins, R.P. O'Hayre, D.S. Ginley and J.J. Berry, "The role of nanoscale seed layers on the enhanced performance of niobium doped TiO<sub>2</sub> thin films on glass", *Sci. Rep.* 6 (2016) 32830.
- [22] S. Singh, H. Kaur, V.N. Singh, K. Jain and T.D. Senguttuvan, "Highly sensitive and pulse-like response toward ethanol of Nb doped TiO<sub>2</sub> nanorods based gas sensors", *J. Sens Actuators B Chem.* 171-172 (2012) 899.
- [23] H.J. Park, S.E. Lee and J.Y. Park, "Optical property of atomically thin titanium-oxide nanosheet for ultraviolet filtration", *Thin solid Films* 636 (2017) 99.