



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권으로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학박사 학위논문

금속이온을 국소적으로 밀집하게 첨가한
 TiO_2 나노입자의 상전이와 분광학적 특성



부경대학교 대학원

물리학과

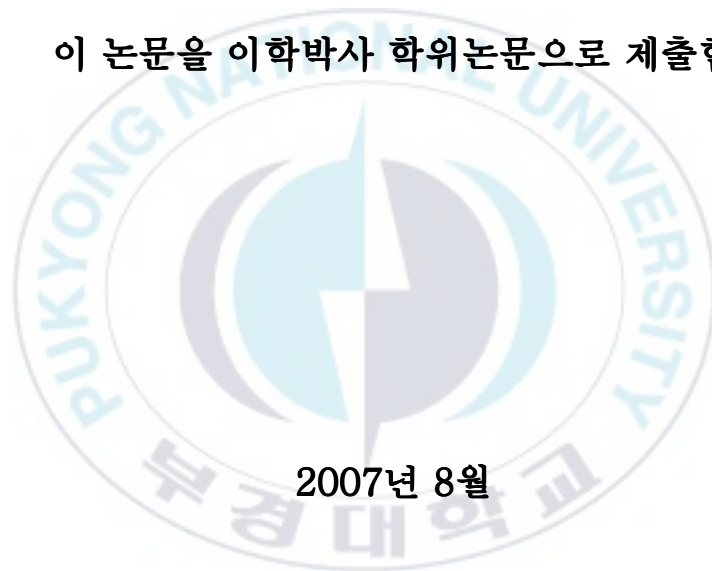
이 병 세

이학박사 학위논문

금속이온을 국소적으로 밀집하게 첨가한 TiO_2 나노입자의
상전이와 분광학적 특성

지도교수 문 병 기

이 논문을 이학박사 학위논문으로 제출함



2007년 8월

부경대학교 대학원

물리학과

이 병 세

이병세의 이학박사 학위논문을 인준함

2007년 6월 15일

주 심 이학박사 김 중 환 인

위 원 이학박사 정 중 현 인

위 원 이학박사 최 병 춘 인

위 원 이학박사 이 성 수 인

위 원 이학박사 문 병 기 인

목 차

Abstract	
1. 서론	1
2. 실험 방법	8
2.1 금속이온을 첨가한 TiO_2 나노입자의 합성	8
2.2 측정	10
3. 결과 및 고찰	12
3.1 TEM에 의한 나노구조 분석	12
3.1.1 전자투과도에 의한 core와 shell의 구분	14
3.1.2 Core의 존재에 따른 shell 격자의 찌그러짐에 의한 core-shell 확인	14
3.1.3 EDS에 의한 성분 분석	16
3.1.4 EELS Mapping	18
3.2 금속이온을 첨가한 TiO_2 의 열처리에 따른 변화	20
3.3 Eu 이온이 국소적으로 밀집하게 분포한 TiO_2 의 분광학	43
3.3.1 Eu의 농도에 따른 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 의 형광	44
3.3.2 열처리 온도에 따른 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 의 형광	53
3.4 Eu 이온이 국소적으로 밀집하게 분포한 TiO_2 의 고분해분광학	57
4. 결론	69
참고문헌	70

표 목 차

1. TiO_2 의 세가지 결정구조	3
2. 배위수가 6일 때 금속이온의 반지름	21
3. 결정장에서 총각운동량 J의 분리	48



그 립 목 차

1. TiO_2 의 세 가지 결정구조	2
2. Anatase의 결정구조	2
3. Doping의 4 가지 형태	6
4. Reverse micelle 방법과 solvothermal 방법에 의한 합성과정의 그림	11
5. 금속이온을 첨가한 TiO_2 의 TEM 사진	13
6. Eu를 2% 첨가한 TiO_2 의 HREM 사진과 SAED	13
7. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 의 HREM 사진	15
8. 결정격자가 찌그러진 TiO_2 의 HREM 사진	15
9 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 20%의 EDS 스펙트럼과 TEM 사진	17
10 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 25%의 EDS 스펙트럼과 TEM 사진	17
11. $\text{TiO}_2\text{:Ce}$ 10%의 EDS 스펙트럼과 분석결과	19
12. 순수한 TiO_2 나노입자의 XRD 패턴	22
13. Mn을 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴	24
14. Mn을 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 ESR 스펙트럼	25
15. Co를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴	26
16. Ni를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴	28
17. Fe를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴	29
18. Cr을 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴	30
19. Cr을 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 ESR 스펙트럼	31
20. Pb를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴	33
21. Tb를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴	34
22. Eu를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴	35
23. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 2%의 열처리 온도에 따른 ESR 스펙트럼	36
24. 순수한 TiO_2 와 금속이온을 첨가한 TiO_2 의 열처리 온도에 따른 rutile 결정상의 weight fraction	38

25. 순수한 TiO_2 와 Co, Mn, Tb, Eu 이온을 각각 2% 첨가한 TiO_2 의 열처리 온도에 따른 입자크기	41
26. 금속이온을 core로 첨가한 TiO_2 의 열처리 과정에 따른 금속이온의 확산 및 TiO_2 의 상전이 모식도	42
27. Eu를 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25% 첨가하여 합성한 TiO_2 의 XRD 패턴	45
28. 합성한 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 를 500°C 에서 열처리한 분말의 XRD 패턴	46
29. TiO_2 와 Eu^{3+} 이온의 에너지 준위 그림	48
30. 500°C 에서 열처리한 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 나노분말의 PL 스펙트럼	49
31. 500°C 에서 열처리한 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 나노분말의 PLE 스펙트럼	51
32. 첨가한 Eu의 농도에 따른 PL과 PLE의 세기	52
33. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 2% 나노입자의 열처리 온도에 따른 TEM 사진	54
34. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 2%의 열처리 온도에 따른 PL 스펙트럼	55
35. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 2%의 열처리 온도에 따른 PLE 스펙트럼	56
36. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 2%의 site selection PL 스펙트럼	59
37. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 2%의 여기과장에 따른 감쇠곡선	60
38. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 2%의 온도에 따른 PL스펙트럼	62
39. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 2%의 형광감쇠곡선	63
40. Eu의 농도에 따른 PL 스펙트럼	65
41. Eu의 농도에 따른 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 의 형광감쇠곡선	66
42. Eu의 농도에 따른 PLE 스펙트럼	67
43. Energy migration의 개념도	68

Phase Transformation and Photoluminescent Properties of the TiO₂ Nanoparticles Doped with Locally Concentrated Metal Ions

Beong-Sae Lee

*Department of Physics, Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

Metal ion doped and pure TiO₂ nanoparticles were prepared by the reverse micelles and solvothermal processes. Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Pb, Eu, and Tb ions had been doped in TiO₂ nanoparticles and the doping ratios were 2% for all the metal ions. Their crystalline structure, surface morphology, and the phase transformation of TiO₂ under the annealing process had been investigated by XRD, ESR, and TEM measurements.

The anatase phase of the pure TiO₂ began to transform into rutile phase at 750°C and fully converted at 850°C with the crystalline size of about 50nm. It had been observed the doped Mn and Co ions promoted the phase transformation from anatase to rutile and enhanced the grain growth, whereas Eu and Tb ions prevented phase transformation and inhibited grain growth under the annealing processes. The Eu, Tb doped TiO₂ were not transformed into rutile at even 900°C and crystalline grains grew more slowly than the pure ones. Co, Ni, Pb, Eu, Tb doped TiO₂ produced the new products such as CoTiO₃, NiTiO₃, PbTi₃O₇, Eu₂Ti₂O₇, Tb₂Ti₂O₇ respectively, at the beginning temperatures of phase transformation.

The spectroscopic characteristics of the Eu doped TiO₂ nanoparticles which were synthesized by core-shell and solvothermal processes were studied. The critical doping amount of the concentration quenching was 20%, much higher than that of the dilutely doped materials. The photoluminescent spectra of these nanostructured materials were broad and

there were no excitation spectra caused by the CTB and host band absorptions. They showed the luminescent characteristics of the materials which the Eu^{3+} ions were confined and concentrated at the small area. In the relaxation processes the excited Eu^{3+} ions were deexcited by the energy migration processes.



1. 서 론

Titanium dioxide (TiO_2)는 결정구조에 따라 여러 가지 전기적, 광학적, 전기 화학적 특성을 가지고 있어서[1-4], 이에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다. TiO_2 는 그림 1, 2와 같이 자연적으로 anatase, brookite, rutile 세 가지 결정구조를 가지고 있다[5]. Anatase, rutile, brookite의 결정구조(점군, 공간군)와 격자상수 등을 표 1에 나타내었다. Anatase와 brookite 구조는 준안정적인 결정상이며 rutile은 안정한 결정상으로 알려져 있다[6-9]. Rutile 상의 TiO_2 는 매우 안정적이고 독성이 없어 화장품의 원료나 페인트의 안료로 많이 사용되고 있다. Anatase 상의 TiO_2 는 광화학작용을 하며[10], rutile 상 보다 광촉매 효율, 전기전도도가 높은 것으로 알려져 있어 응용가능성이 큰 물질이다.

Anatase 상이나 brookite 상의 TiO_2 nanocrystalline을 열처리하면 rutile로 상전이 한다[11]. 일반적으로 나노입자의 상전이는 입자의 크기, 합성방법, morphology 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[11-13]. TiO_2 나노입자의 상전이에 대한 보다 자세한 연구가 필요하다.

Zhang등은 순수한 TiO_2 에서 입자의 크기가 14 nm 이하일 때는 anatase 상이 안정하다고 발표하였으며[12], 금속이온이 첨가된 TiO_2 나노입자는 첨가한 금속이온의 종류와 농도, 전하량 등에 따라 상전이가 다르게 나타난다고 많은 연구자들이 보고하였다 [14-17]. TiO_2 의 상전이에 대한 연구는 대부분 sol-gel 방법으로 합성한 TiO_2 를 대상으로 하였으며, 일부는 박막을 제작하여 상전이를 연구하였다.

2001년 Matsumoto 등은 laser beam molecular epitaxy 방법으로 합성한 Co를 첨가한 anatase 박막이 강자성의 성질을 가짐을 발표하였다[18]. Anatase TiO_2 는 bandgap 에너지가 3.2-3.3eV로 알려진 wide bandgap 반도체이다. 반도체 물질에 자성금속이온을 첨가하면 자성금속이온의 magnetic moment와 반도체의 carrier인 전자나 홀이 상호작용하여 강자성을 가질 수 있다. 반도체에 자성금속이온을 희박하게 첨가하여 반도체가 강자성을 가지는 것을 DMS(dilute magnetic semiconductor)라 하며 spintronics 물질의 기초가 된다. GaAs 등 II-VI 반도체의 DMS 성질은 잘 알려져 있으나 TiO_2 와 같이 carrier density가 낮은 산화물 반도체의 DMS 성질에 대한 보고는 처음이었다.

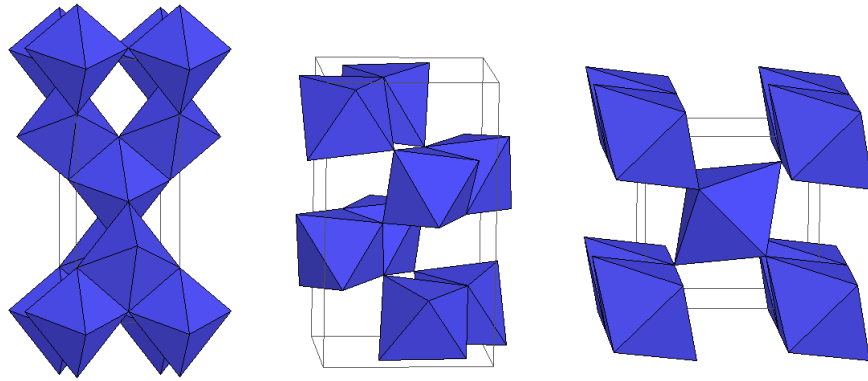


그림 1. TiO_2 의 세 가지 결정구조. (a)는 anatase, (b)는 rutile, (c)는 brookite.

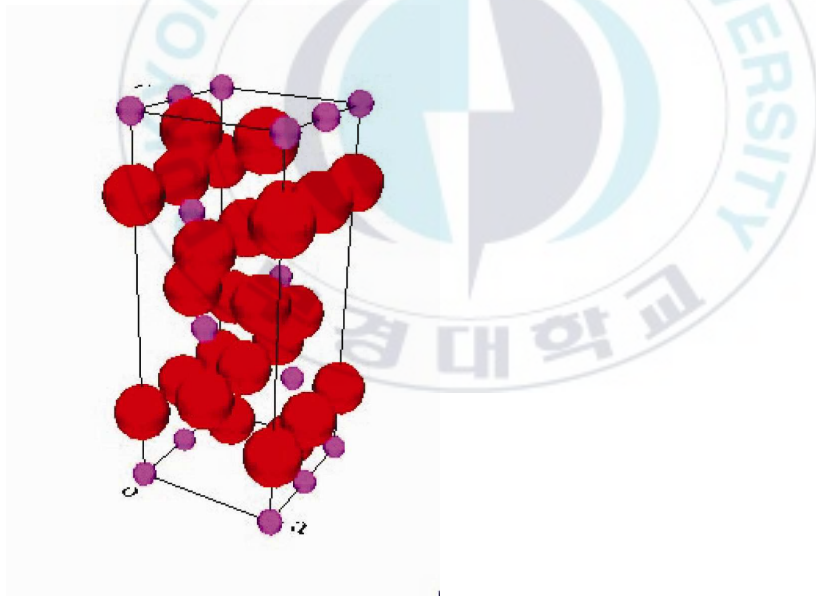


그림 2. Anatase의 결정구조. 큰 구는 산소원자, 작은 구는 티타늄원자.

표 1. TiO_2 의 세가지 결정구조.

	Anatase	Rutile	Brookite
Crystal System	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
Point Group	4/mmm	4/mmm	mmm
Space Group	I41/amd	P42/mmm	Pbca
Unit Cell			
a(Å)	3.7842	4.5845	9.184
b(Å)			5.447
c(Å)	9.5145	2.9533	5.145
Volume	136.25	62.07	257.38
Molar Volume	20.156	18.693	19.377
Density	3.895	4.2743	4.123

Hong 등은 $\text{Ti}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ anatase 결정상의 박막은 상온에서 intrinsic 한 강자성이 있다고 하였으며[19], Ni, Fe 등을 첨가한 TiO_2 박막을 PLD(pulsed laser deposition) 방법으로 제작하여 강자성이 cluster에 의한 것이 아니며 intrinsic 한 성질임을 보였다[20]. 또한 Hong 등은 TiO_2 에 Mn을 5% 이하로 첨가하면 결정구조의 변화없이 magnetic moment가 어느 정도 유지되고, 10% 이상에서는 anatase의 결정상이 깨어지면서 강자성도 사라진다고 하였으며[21], V를 첨가한 TiO_2 박막은 anatase 결정구조이며, 상온에서 반도체이며 Co, Fe, Ni 등을 첨가한 TiO_2 보다 더 강자성임을 보였다[22].

Mamiya 등은 $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ 박막이 상온에서도 강자성임을 x-ray circular dichroism(XMCD) 방법으로 확인하였다[23]. Soo 등은 Co를 첨가한 TiO_2 가 anatase 결정상일 때는 강자성을 가지며, 열처리하면 Co 주위의 국소적인 구조는 변하지 않으나 rutile로 상전이하면서 강자성이 없어진다고 하였으며[24]. Zhang 등은 Co: TiO_2 박막에 Nb를 첨가한 박막을 PLD 방법으로 제작하였으며 산소분압이 10^{-5} torr 일 때는 강자성이 억제되고, 10^{-4} torr 일 때는 강자성이 증대되었으며 박막의 표면에 Co-rich $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Nb}_y\text{O}_2$ 상이 형성됨을 밝혔다[25]. Chambers 등은 2가의 Co를 anatase의 Ti 자리에 치환한 $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 가 강자성임을 보였다[26]. 또, Co가 첨가된 TiO_2 박막을 MBE(molecular beam epitaxy) 방법으로 합성하였으며 nanoscale의 Co cluster에 의해 강자성이 나타나고 homogeneous한 박막은 강자성이 없다고 밝혔다[27].

Noh 그룹의 Kim 등은 Co를 첨가한 TiO_2 박막에 Co가 Cluster를 형성하며, Co cluster에 의해 강자성이 나타난다고 발표하였으며[28], Co 이온을 implant한 TiO_2 박막에서 산소분압을 증가하여 Co cluster를 줄이면 강자성이 없어지며, 상온에서 강자성은 Co cluster에 의한 것이라고 하였다[29].

이와 같이 Co, Mn, Fe, Cr 등을 첨가한 TiO_2 의 박막이나 나노분말이 자성을 띤다는 연구보고와 첨가한 금속이 cluster를 형성한다는 상반된 연구보고가 계속되고 있으며, 금속이온을 첨가한 TiO_2 박막의 자성에 대한 연구 결과가 연구그룹마다 다르며, 박막을 제작하는 방법, 열처리 온도 등에 따라 다른 것으로 보인다.

‘Anatase의 TiO_2 에 금속이온을 첨가하면 균일하게 doping되어서 자성을 나타내는가? 아니면 균일하게 첨가되지 못하고 cluster를 형성하는가?’, ‘Anatase에서 금속이온의 solid solubility는 얼마일까?’ 가 아직도 의문의 중심에 있다.

보고된 연구에서 TiO_2 박막은 MBE, PLD, CVD(chemical vapor deposition) 등

고품위 박막을 제작하는 방법으로 합성되었다. 전구체를 원자나 이온의 형태로 기판에 날려보내고, 기판에 가해진 온도(열)에 의해 이온들이 정렬하여 결정에 가까운 박막이 제작된다. 기판에 붙은 Ti 이온이나 금속이온이 열에너지에 의해 안정한 상태로 정렬할 때 doping되거나 cluster 형성하게 된다.

본 연구에서는 TiO_2 에 첨가한 금속이온이 doping 하거나 cluster를 형성하여 석출하는 메카니즘을 연구하기 위해 금속산화물이 core가 되고 TiO_2 가 shell이 되는 core-shell의 나노구조를 합성하였다. Core-shell의 나노구조를 열처리하면 열에너지에 의해 core의 금속이온과 shell의 Ti^{4+} 이온이 서로 확산(diffuse)하게 되며, solid solubility에 따라 균일하게 doping 된 상태를 형성하거나 첨가한 금속이온이 cluster를 형성하게 될 것이다.

Core-shell 나노구조에서 열에 의한 금속이온의 확산을 유도하면 금속이온이 확산하여야 할 거리가 수 nm 이므로 확산결과에 대한 검증이 매우 용이하며 비교적 작은 열에너지(낮은 온도, 짧은 시간)에 의해서도 가능하다. 또한 TiO_2 나노결정은 anatase 결정상에서 rutile 결정상으로 상전이하므로 확산과정에서 금속이온이 모체인 TiO_2 에 작용하는 영향을 TiO_2 의 상전이를 통해서 간접적으로 확인할 수도 있다.

이와 같은 연구계획에 따라 (i)금속산화물을 core로, TiO_2 를 shell로하는 나노구조를 합성하고, (ii)나노구조를 열처리하여 금속이온이 TiO_2 에 doping하는지, 아니면 cluster를 형성하는지를 확인하며, (iii)열처리과정에서 TiO_2 의 상전이과정을 조사하여 금속이온이 TiO_2 의 상전이 작용하는 영향을 확인한다.

Doping에 대한 기존의 물리적인 개념은 모체인 물질에 첨가물이 균일한 밀도로 분포하고 있는 계이며 그림 3(a)와 같다. 최근에는 나노물질에 대한 연구와 함께 δ -doping[30-35] 등 첨가물이 모체에 부분적으로 밀집하여 분포해 있는 계에 대한 연구도 활발하다. 그림 3에서와 같이 (a)는 균일하게 doping 된 계이며, 이를 dilute doping이나 homogeneous doping이라 한다. 그림 3(b), (c), (d)는 첨가물이 국소적으로 밀집하게 첨가된 계이며 각각을 core-shell[36-40], δ -doping[30-35], core-satellite[41-43]라 한다. 첨가물이 모체의 중심에 core 형태로 밀집하게 첨가된 구조를 core-shell이라 하며, 첨가물이 부분적으로 밀집하여 첨가된 구조를 δ -doping, 첨가물이 밀집된 형태로 모체에 붙어있는 구조를 core-satellite라 한다.

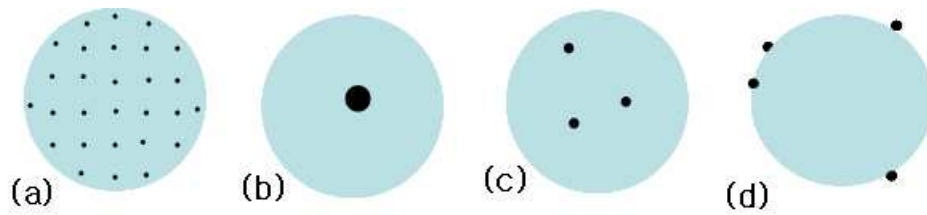


그림 3. Doping의 4 가지 형태. (a)homogeneous doping, (b)core-shell 구조, (c) δ -doping, (d)core-satellite 구조.

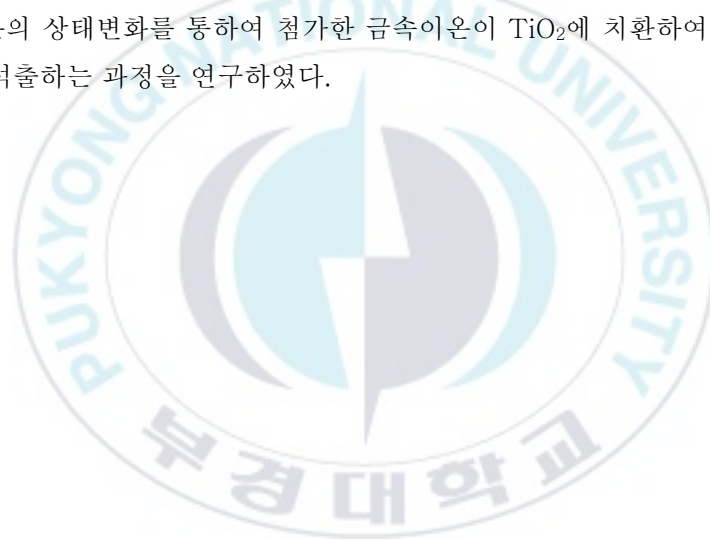
나노 크기의 반도체 물질에서는 에너지준위 등이 크기에 관계하며, 크기를 조절하여 물성을 제어하는 것이 용이하여 quantum dot, δ -doping 등에 대한 연구가 활발하다. Core-satellite 구조는 나노 dot의 성질을 띄며, 산화물에서 일부 연구되었으나, core-shell의 나노구조에 대한 연구가 활발하지 못하다. core-shell 나노구조를 고온에서 합성하면 core 물질이 shell로 쉽게 확산하므로 비교적 낮은 온도에서 합성하여야 한다.

Core-shell의 구조에서 core는 금속이온이 작은 영역에 밀집하게 분포하여 있으며, core의 크기에 제한되어 있다. Core가 금속, shell이 강유전체인 계를 percolated system이라 하면 강유전체 분야의 새로운 연구 과제이며, core가 광활성 이온, shell이 부도체인 계는 excitation이 core에 confine될 수 있는 계이다. Core-shell 구조와 같이 nm 영역에 제한된 계에 대한 연구는 나노과학 한 분야이다. 본 연구에서는 광활성 이온인 Eu^{3+} 의 산화물이 core이고, TiO_2 가 shell인 core-shell에 대한 분광학적인 연구를 통하여 core-shell의 구조를 가진 광활성 이온의 분광학적인 성질을 연구하고자 한다. Eu^{3+} 이온은 형광효율이 높고 형광메카니즘이 단순하여 새로운 형광체의 형광특성을 연구하는 좋은 지표가 된다.

Conde-Gallardo 등은 Eu를 첨가한 TiO_2 를 sol-gel 방법으로 합성하였으며, amorphous 상태에서는 Eu^{3+} 형광이 방출하다, 600°C 에서 열처리하면 Eu^{3+} 의 형광이 사라진다고 하였으며[44], Zeng 등은 Eu를 첨가한 TiO_2 나노결정을 sol-gel, hydrothermal 방법으로 합성하였으며, 400nm 로 여기하여 Eu^{3+} 의 형광을 측정하였다. 첨가한 Eu의 양이 1-4%일 때는 Eu^{3+} 의 형광의 세기가 증가하고 5%이상일 때는 감소하였다[45]. Rocha 등은 sol-gel 방법과 dip-coating 방법으로 TiO_2 : Eu 박막을 합성하고, 열처리 온도에 따른 PLE 스펙트럼을 측정하였다. Eu^{3+} 의 PLE의 중심파장

은 상온에서 303nm 이며, 열처리온도가 높아지면 장파장 영역으로 점차 이동하여 400℃일 때는 320nm이었으나, 500℃일 때는 393nm 이었다[46]. Prociow 등은 magnetron sputtering 방법으로 Eu를 0.1% 첨가한 박막을 제작하였으며, 열처리온도와 입자의 크기에 따른 Eu^{3+} 형광의 관계를 연구하였다. 열처리 온도가 670K 일 때 만든 박막의 입자 크기가 21.8nm였으며 형광의 세기가 최대였다[47].

본 연구에서는 금속이온을 국소적으로 밀집하게 첨가한 TiO_2 나노입자의 물성을 연구하기 위하여 reverse micelle 방법[48, 49]과 solvothermal 방법[50]으로 금속산화물을 core로 첨가한 TiO_2 나노결정 분말을 합성하였다. 첨가한 금속이온은 Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Pb, Eu, Tb 등이다. 전자현미경을 사용한 성분분석과 mapping 등의 측정방법으로 합성한 TiO_2 나노결정의 나노구조에 대한 분석을 하였다. Eu이 첨가된 TiO_2 나노결정의 고분해분광학 측정을 통하여 금속이온이 밀집하게 첨가된 나노구조의 분광학적인 성질을 연구하였다. 또한, 열처리한 TiO_2 나노결정분말의 결정상 변화와 금속이온의 상태변화를 통하여 첨가한 금속이온이 TiO_2 에 치환하여 doping하거나 cluster로 석출하는 과정을 연구하였다.



2. 실험 방법

2.1 금속이온을 첨가한 TiO_2 나노입자의 합성

계면활성제(surfactant)는 친수성(hydrophilic) 기와 소수성(hydrophobic) 기를 가진 양친성(amphiphilic) 물질이다. 기름과 물, 계면활성제를 섞은 현탁액은 그 비율에 따라 micelle이나 reverse micelle을 형성할 수 있다. 물속에서 계면활성제를 경계층으로 하여 만들어진 기름의 작은 구를 micelle(oil-in-water)라 하며, 기름 속에서 계면활성제를 경계층으로 하여 만들어진 물의 작은 구를 reverse micelle(water-in-oil)이라 한다. micelle과 reverse micelle은 그 크기가 수 μm 이므로 micro-cell(micelle)이라 한다.

reverse micelle의 물방울을 하나의 반응조로 하여 금속산화물을 core로, TiO_2 를 shell로 하는 나노구조체를 합성한다. 물에 대한 용해도가 큰 금속질산염을 녹인 용액과 기름, 물을 적정한 비율로 섞으면 금속질산염이 물방울에 용해되어 있는 reverse micelle이 형성된다.

금속 alkoxide는 금속에 oxyhydrocarbon이 결합된 물질이며, 액상으로 존재하는 것이 많고 hydrocarbon(기름)과 쉽게 섞이거나 용해한다. 물과 반응하여 hydroxide가 형성되며 이를 수화반응이라 한다. 수화한 금속 hydroxide는 기름에 대한 용해도가 매우 낮으며, 물에 대한 용해도도 금속질산염에 비하여 낮다.

reverse micelle 현탁액에 titanium alkoxide를 천천히 넣으면서 저어주면 titanium alkoxide가 기름 속에 용해하였다가 reverse micelle의 물과 반응하여 titanium hydroxide가 되며, 더 이상 기름 속에 용해하지 못하고 reverse micelle의 표면층에 있게 된다. titanium alkoxide의 수화반응은 각각의 reverse micelle에서 구 대칭으로 진행하여 물방울과 계면활성제의 경계층에 titanium hydroxide가 구껍질 형태를 형성하며 구의 중심에는 금속질산염의 용액이 있게 된다. 이런 반응을 통하여 금속산화물의 전구체가 용액의 형태로 reverse micelle의 중심에 있고, titanium hydroxide가 reverse micelle의 표면에 구 껍질을 형성하는 core-shell의 원시적 모양을 이룬다.

반응한 reverse micelle의 현탁액을 autoclave에 넣고 서서히 가열하면 autoclave 내의 현탁액에 온도와 압력이 증가하게 되며, 온도에 따른 열적 에너지와 압력에 의한 기계적 에너지가 각각의 reverse micelle에 구대칭으로 작용한다. reverse micelle 안에 형성된 core-shell의 원시적 형태는 구대칭으로 작용하는

에너지에 의해 형태의 변화없이 반응하며 shell이 결정화하여 TiO_2 나노결정을 형성한다. TiO_2 의 결정화 과정을 고온에서 진행하면 금속이온이 TiO_2 로 확산하여 균일하게 doping 될 것이다. 본 연구에서는 금속이온이 TiO_2 로 확산되지 않고 금속산화물이 core로, TiO_2 가 shell이 되는 core-shell의 나노구조를 형성하기 위하여 250°C 에서 solvothermal 반응을 서서히 지속하였다.

Titanium tetra-isopropoxide($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, TTIP, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, Aldrich 97%)를 TiO_2 의 전구체로 사용하였으며, 첨가한 금속이온의 전구체는 물에 대한 용해도가 큰 금속질산염($\text{M}(\text{NO}_3)_x$, Aldrich)을, 계면활성제인 oleic acid(Aldrich, 70%)를 각각 사용하였다. Anhydrous toluene(Aldrich 99.8%)을 용매로 하였으며 이차 증류한 물을 합성에 사용하였다. 합성에 사용한 모든 시약은 전처리하지 않고 사용하였다.

계면활성제인 oleic acid를 녹인 anhydrous toluene 용액에 금속질산화물을 녹인 물을 섞어서 water-in-oil의 reverse micelle을 형성하였다. Reverse micelle의 emulsion을 강하게 저으면서 TiO_2 의 전구체인 TTIP를 천천히 첨가하였다. TTIP를 첨가한 용액을 24 시간 동안 강하게 저어 균질한 용액이 되도록 하였으며 이 과정에서 toluene에 용해된 TTIP는 reverse micelle의 물과 수화반응한다. TTIP는 공기중에 노출되면 수분과 반응하여 수화가 급격히 진행되므로 합성의 모든 과정은 Ar 분위기에서 진행하였다. 물과 oleic acid, TTIP의 몰 비는 2.5 : 1 : 1이며, toluene에 대한 TTIP의 농도는 13 mol%이다. 첨가한 각각의 금속질산염($\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Cr}^{3+}$, Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+})의 양은 TTIP의 2%로 하였다.

반응한 reverse micelle의 emulsion을 자체 제작한 stainless steel autoclave의 teflon 내부용기에 60%로 채우고 밀폐하였으며, 분당 4°C 씩 승온하여 250°C 까지 올린 후 24시간 동안 유지하였다가 자연 냉각하였다. Solvothermal 반응한 autoclave에는 투명한 toluene 용액 속에 둥근 막대모양의 침전물이 형성되었으며, 이 침전물은 합성한 TiO_2 와 oleic acid가 응집된 상태이다. 이 용액을 원심 분리하여 침전물만 취하고, 50°C 의 공기중에서 건조하여 금속이온을 첨가한 TiO_2 나노입자를 얻었다. Reverse micelle 방법과 solvothermal 방법에 의한 TiO_2 나노입자의 합성방법은 그림 4와 같다.

합성한 TiO_2 를 다시 500°C , 3시간 동안 열처리하여 oleic acid 등 합성과정에서 혼합된 유기물질을 제거하였다. 500°C 에서 열처리한 TiO_2 의 결정상과 입자의 크

기는 250℃에서 합성된 TiO₂에 비해 큰 변화가 없었다.

2.2 측정

합성한 TiO₂와 열처리한 TiO₂의 X-선 회절패턴은 X-ray diffractometer(Philip, X-pert MPD)와 방사광가속기 연구소의 HRXRD(high resolution X-ray diffraction, PAL 8C2)를 이용하여 측정하였다. TiO₂의 결정상과 석출물이 결정상은 X-선 회절패턴을 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD 2000) 자료와 비교하여 확인하였으며, X-선 회절 패턴에서 구한 anatase 결정상의 (101) 면과 rutile 상의 (110) 면의 피크 반치폭으로부터 Scherrer 식 $D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}$ 을 이용하여 결정립 크기(D)를 계산하였다[51].

여기서 θ_B = 회절피크의 각이며, β 는 회절피크의 반치폭(FWHM)이다.

나노입자의 morphology와 나노구조는 TEM(transmission electron microscopy), HREM(high resolution electron microscopy)으로 측정하였으며 저분해의 TEM 사진은 Hitachi S-2400으로, HREM 사진과 EDS(energy dispersive x-ray spectroscopy) 분석은 JEOL JEM-2010으로 측정하였다. HVEM(high voltage electron microscope, 1350kV, KBSI MorningStar, JEOL)을 사용하여 나노구조의 분석과 EELS(electron energy loss spectroscopy) mapping을 하였다.

TiO₂에 첨가한 금속이온의 상자성공명(ESR, electron spin resonance)은 Fourier Transform Electron Spin Resonance Spectrometer(JEOL JES PX2300)로 측정하였다. 형광 스펙트럼과 형광여기 스펙트럼은 Spectrofluorometer(Perkin-Elmer LS-50B)을 사용하여 측정하였으며, 고분해분광스펙트럼을 측정한 분광계에서는 Rhodamine 6G 색소레이저를 여기원으로 하여 파장을 가변하였으며, monochromator(SPEX 75cm)와 PMT(phtomultiplier tube, RCA 31034)로 형광을 측정하였으며 He refrigerator(Lakeshore)로 시료의 온도를 12K에서 상온까지 조절하였다.

열처리 온도에 따른 TiO₂의 상전이를 확인하기 위하여 합성한 TiO₂를 500℃에서 900℃까지 50℃ 간격으로 각각 열처리하였다. 시간당 200℃로 설정온도까지 상승하였으며, 설정온도에서 3시간 동안 유지하고, 자연 냉각하였다. 열처리는 모두 공기분위기에서 시행하였다.

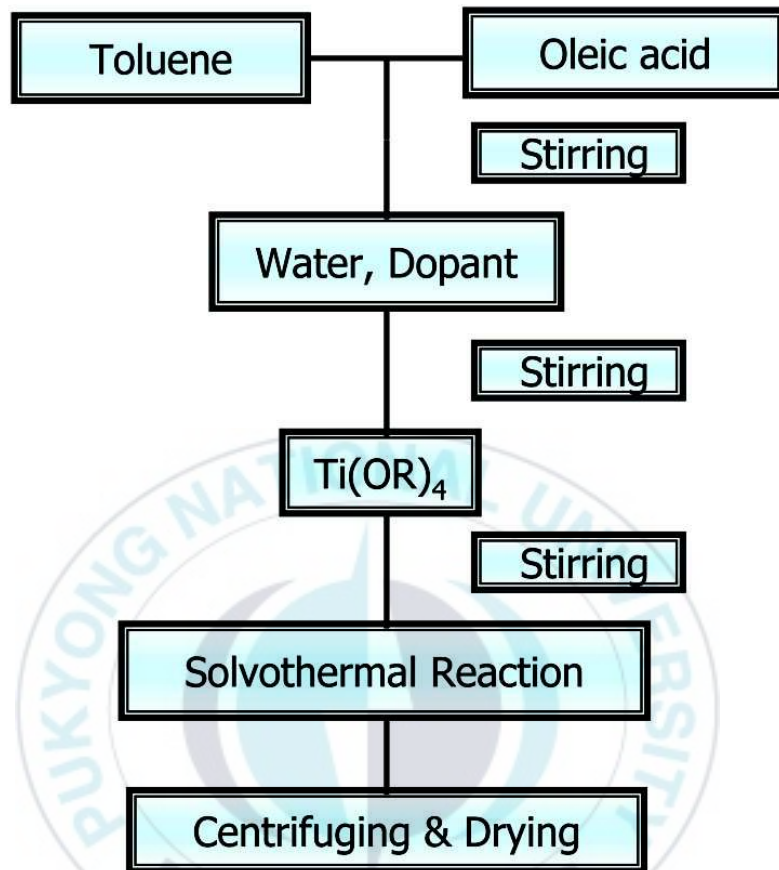


그림 4. Reverse micelle 방법과 solvothermal 방법에 의한 합성과정의 그림.

3. 결과 및 고찰

3.1 TEM에 의한 나노구조 분석

Reverse micelle과 solvothermal 방법으로 합성한 TiO_2 의 TEM 사진은 그림 5와 같다. solvothermal 방법으로 합성한 TiO_2 는 유기용매와 계면활성제가 혼합된 상태였으며, 피펫으로 한방울 정도 취하여 ethyl alcohol 넣고, 초음파로 분산하여 TEM 측정용 시료를 만들었다. 금속이온을 2% 첨가하여 합성한 TiO_2 와 순수한 TiO_2 는 입자크기가 약 8nm 정도로 균일하며, 모두 anatase 상이었다. 그림 6에서는 Eu 이온을 2% 첨가한 TiO_2 의 투과전자현미경 사진과 제한영역 전자회절무늬(SAED, selected area electron diffractron)을 나타내었다. SAED가 ring pattern을 나타내는 것은 TiO_2 나노입자가 결정화 되었음을 의미한다. Reverse micelle과 solvothermal 방법으로 합성한 금속이온을 첨가한 TiO_2 는 모두 anatase 상의 나노결정상태이었다.

금속을 첨가하여 합성한 TiO_2 는 core-shell 구조를 형성하지 않고 TiO_2 와 금속이온의 산화물이 따로 석출할 가능성을 생각할 수 있다. 합성과정에서 금속산화물의 전구체가 용매에 균일하게 분포하지 않고 reverse micelle에 균일하게 첨가되지 않았으면 TiO_2 나노결정과 다른 크기를 가진 금속 산화물이 석출되어야 하나 TEM에서 확인되지 않았다. 합성한 TiO_2 의 XRD 패턴에서는 TiO_2 의 회절 피크 외에 다른 산화물의 회절피크를 전혀 발견할 수 없었으며 HRXRD 회절패턴에서도 금속산화물의 회절피크는 나타나지 않았다.

본 연구에서 합성한 TiO_2 는 금속이온의 산화물이 core, TiO_2 가 shell로 된 나노구조체이며, 나노구조체의 크기는 약 8 nm이다. core와 shell의 밀도가 동일하다고 가정하면 크기가 8 nm 인 shell에 2% 첨가된 금속이온의 산화물로 구성된 core의 크기는 약 2 nm이다. 크기가 8 nm인 나노구조체를 직접 확인하는 것은 전자현미경에 의해서만 가능하다. 2 nm의 core를 가진 8 nm 크기의 나노구조체의 구조를 확인하기 위하여 전자현미경을 사용한 직접관찰, 성분분석, 성분에 따른 mapping 등의 방법으로 시도하였다.

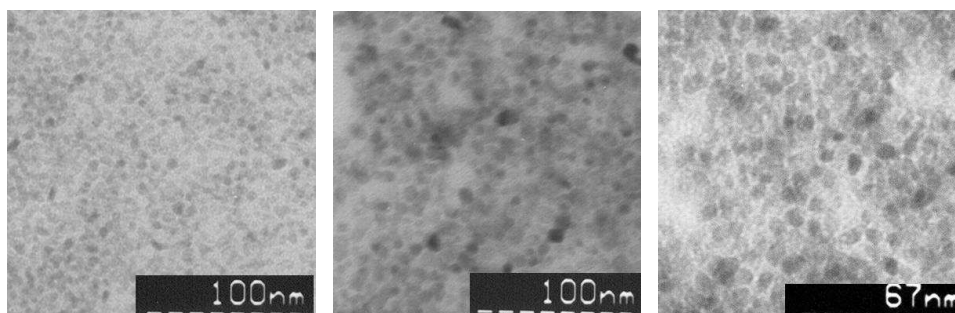


그림 5. 금속이온을 첨가한 TiO₂의 TEM 사진. (a)는 Cr을 2% 첨가한 TiO₂, (b)는 Fe를 2% 첨가한 TiO₂, (c)는 Eu를 2% 첨가한 TiO₂.

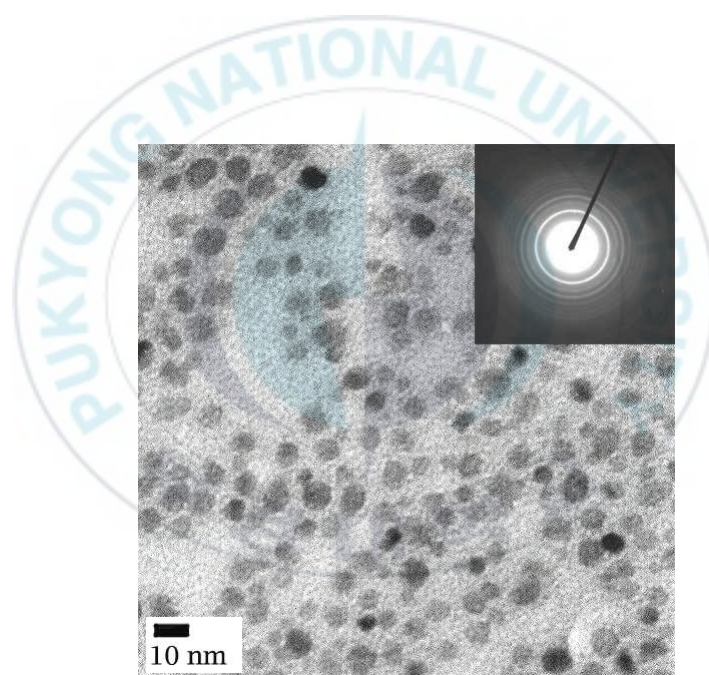


그림 6. Eu를 2% 첨가한 TiO₂의 HREM 사진과 SAED.

3.1.1 전자투과도에 의한 core와 shell의 구분

TEM에서는 시료를 투과한 전자에 의해 이미지를 형성한다. 이미지의 밝은 부분은 투과한 전자의 양이 상대적으로 큰 부분이며, 어두운 부분은 시료를 투과한 전자의 양이 상대적으로 적은 부분이다. 이미지의 명암은 시료의 두께에 의해서 달라지며, 전자투과도 차이에 의해서도 나타난다. core와 shell을 각각 투과하는 전자의 투과도가 상대적으로 크게 다르면 TEM 이미지에서 core와 shell의 명암이 달라지며 나노입자의 구조를 core-shell로 확인할 수 있다.

부도체는 전자가 양이온에 속박되어 있어 전자의 투과율이 크며, 도체는 양이온에 속박되지 않은 (자유)전자에 의해 전자총에서 방출된 전자가 산란되므로 전자의 투과율이 낮다. 보고된 연구에 의하면 core(금속)-shell(부도체)의 나노구조에서는 이와 같은 방법으로 core-shell의 나노구조를 직접 확인하였다. 본 연구에서는 합성한 나노구조는 부도체의 core와 부도체 shell의 나노구조이므로 core와 shell을 투과하는 전자의 투과도 차이로 나노구조를 확인하기 어려운 대상이었으며 그림 7과 같은 결정격자면이 선명하게 나타난 고분해전자현미경(HREM) 사진에서도 core에 의한 이미지의 명암차이를 구분할 수 없었다.

3.1.2 Core의 존재에 따른 shell 격자의 찌그러짐에 의한 core-shell 확인

결정화된 shell의 내부에 결정구조가 다른 core가 존재하면 shell의 결정격자에 결함이 존재할 수 있으며 결정결함에 의한 격자면의 왜곡이 나타날 수 있다. shell의 격자면은 HREM에서 직접 관찰할 수 있으며 그림 8과 같이 shell인 TiO_2 격자면이 찌그러진 이미지를 찾을 수 있다. 그러나 HREM 사진에서 격자가 찌그러진 나노입자로 확인된 수는 미미하였으며 shell 결정격자의 찌그러짐은 core의 영향에 의한 것 뿐 만 아니라 shell 자체의 격자결함에 의해 나타날 수도 있으므로 결정격자의 찌그러짐에 의한 것으로 core-shell의 존재를 확신할 수는 없었다.

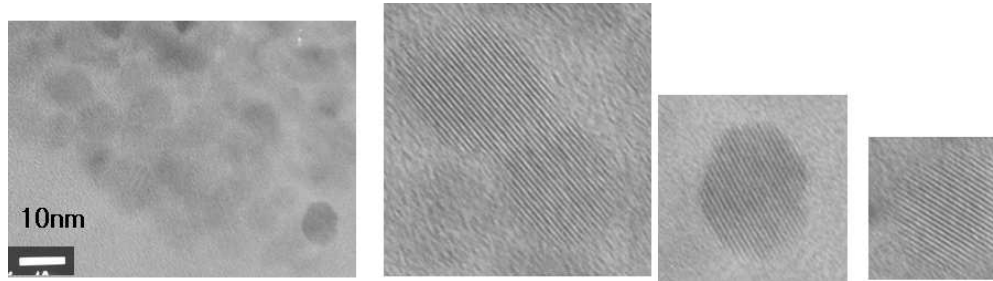


그림 7. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 의 HREM 사진. 오른쪽 3개의 그림은 왼쪽 그림의 부분을 확대하였음.

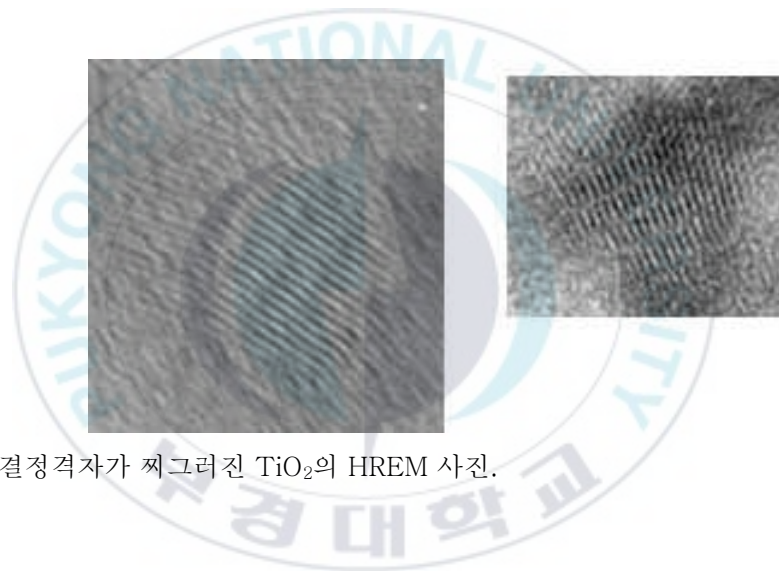


그림 8. 결정격자가 찌그러진 TiO_2 의 HREM 사진.

3.1.3 EDS에 의한 성분 분석

시료에 조사된 전자는 시료와 상호작용하여 비탄성 산란한다. 전자와의 비탄성 산란을 통해 에너지를 받은 물질은 특성 X-선을 방출하며, 방출하는 X-선의 에너지에 따른 세기를 검출하여 물질의 성분을 분석하는 것을 EDS이라 한다. TEM EDS의 성분분석은 미량의 시료에 대한 것이며, 정량분석 결과의 오차 범위는 크다. 불순물을 소량으로 첨가한 시료에 대한 정량분석은 EDS의 특성상 측정하기가 매우 어려우므로 Eu이 20%, 25%첨가된 TiO_2 를 합성하여 EDS 분석을 하였다. 표시한 Eu의 % 양은 TiO_2 의 양을 100%로 한 값이다.

그림 9와 10은 Eu이 20%, 25% 각각 첨가된 TiO_2 의 TEM 사진과 EDS 및 분석결과이다. TEM 사진과 같이 입자들의 크기가 균일한 영역에서 측정하였다. 그림 9에서와 같이 Eu의 K, L 선, Ti의 K 선, Cu의 K 선이 각각 검출 되었으며, Cu의 K 선은 grid에서 방출된 것이다. EDS에 장착된 software로 계산한 Ti의 양이 88.3%, Eu의 양이 11.7%로 나타났으며 이 비는 $100:20=83:17$ 에 거의 접근하는 값이고, EDS의 오차범위를 고려하면 잘 일치하는 결과이다. Eu을 25% 첨가한 TiO_2 의 EDS 분석결과도 Ti의 양이 88.5%, Eu의 양이 11.5%로 검출되었다. 즉, 금속이온을 첨가한 TiO_2 의 크기를 XRD 패턴으로부터 계산한 결과 약 8nm 정도이고 TEM으로 입자크기가 8nm 정도되는 입자군을 택하여 EDS 분석을 한 결과 오차 범위 내에서 첨가한 금속이온의 양과 거의 일치하였다.

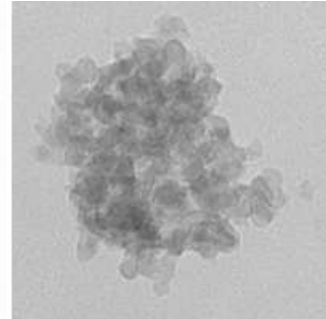
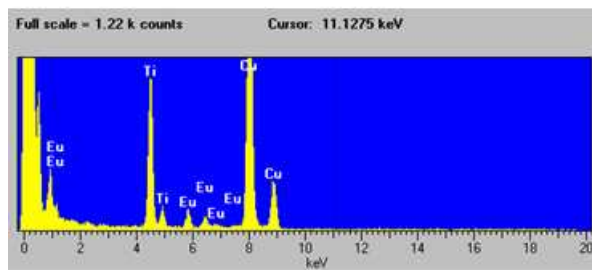


그림 9. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 20%의 EDS 스펙트럼과 TEM 사진.

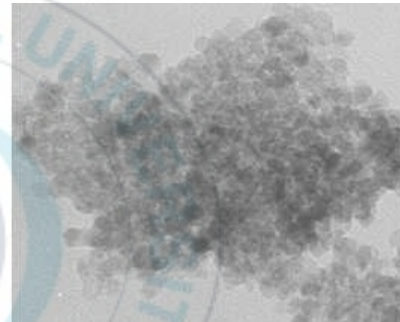
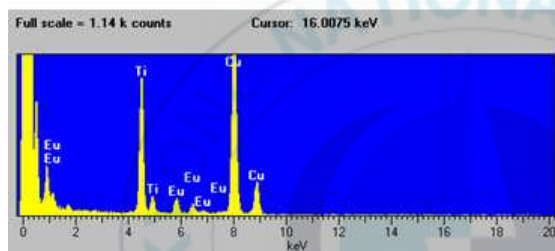


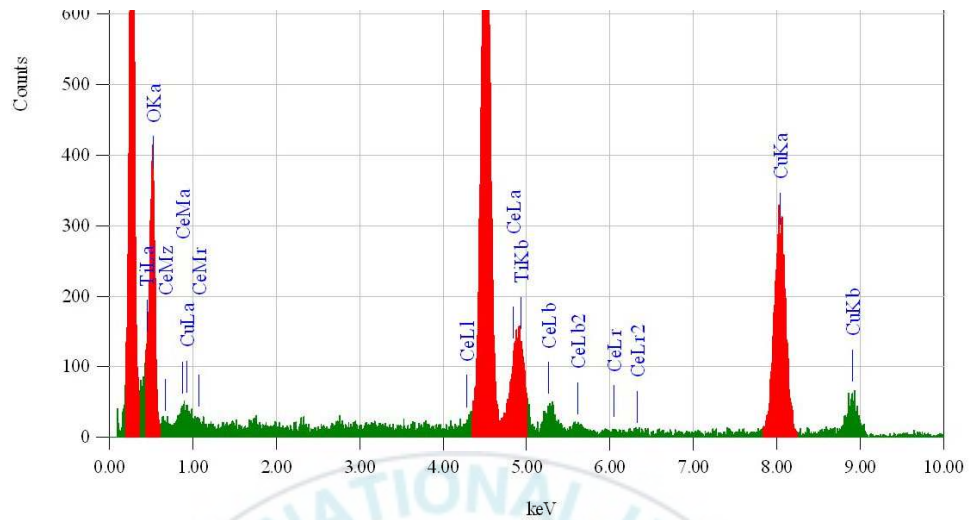
그림 10. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 25%의 EDS 스펙트럼과 TEM 사진.

3.1.4 EELS Mapping

TEM에서 시료를 통과하여 이미지를 형성하는 전자에는 시료와 상호작용하지 않고(에너지 변화없이) 투과한 탄성 산란 전자와 시료와 상호작용하여 시료의 특성 에너지를 잃고 투과한 비탄성 산란전자가 있다. 비탄성 산란 전자는 시료의 특성에너지에 해당하는 에너지 손실이 나타나므로 손실된 에너지에 따른 EELS 스펙트럼을 분석하면 시료의 성분을 알 수있다. HVEM을 사용하여 EELS에 의한 성분분석을 하였다.

HVEM EELS의 window는 에너지 폭이 400eV이고, 모체물질인 Ti의 K선 및 O의 K선과 에너지 차이가 400eV 이상인 물질만 분석이 가능하므로, Ce의 L 선을 이용하여 측정하였고 Ce이 10% 첨가한 TiO₂ 나노분말을 합성하여 측정시료로 사용하였다. TiO₂:Ce 10% 시료에 대한 TEM EDS 측정결과는 그림 11과 같으며 오차의 한계내에서 Ce의 존재를 확인하였다. 그러나 EELS 분석을 한 결과 Ce의 양이 Ti의 양에 대해 1% 미만으로 측정되었으며 EELS Mapping의 방법으로 Ce의 이미지를 잡을 수 없었다.

TEM에서 성분분석은 TEM 시야에서 측정가능한 극미량의 시료가 방출하거나 흡수하는 특성 X-선을 이용한 분석이며, 시료의 양이 작으므로 정량분석의 오차가 크다. 두 성분의 비가 1:1에 근접하는 경우는 성분분석이 용이하며, 분석된 결과를 이용하여 이미지를 mapping 할 수 있다. 그러나 본 연구에서 합성한 TiO₂는 그 크기가 8nm 정도로 작고, 첨가한 금속이온의 양이 적어 TEM을 사용하여 core-shell 나노구조를 mapping 하는 것은 거의 불가능함을 확인하였다. 이 나노구조에 대한 mapping은 추후 연구과제로 한다.



Element	(keV)	Counts	mass%	Error%	At%	Compound	mass%	Cation	K
O K	0.525	4218.37	28.02	0.04	57.20			1.3730	
Ti K	4.508	11983.75	57.99	0.02	39.53			1.0000	
Ce L	4.839	922.28	13.99	0.29	3.26			3.1347	
Total			100.00		100.00				

그림 11. $\text{TiO}_2\text{:Ce}$ 10%의 EDS 스펙트럼과 분석결과

3.2 금속이온을 첨가한 TiO₂의 열처리에 따른 변화

첨가한 금속이온은 열처리과정에서 TiO₂로 확산하여 균일하게 doping 할 수도 있으며, solid solubility가 낮은 경우 확산하여 석출하게 될 것이다. 열처리과정에서 금속이온이 TiO₂ 속으로 확산하거나 석출함에 따라 TiO₂의 상전이와 열처리에 따른 입자의 성장에도 영향을 미칠 것이다. TiO₂에 첨가한 여러 금속이온의 반지름은 표2와 같으며, 배위수가 6일 때이다.[52].

일반적으로는 열분석방법으로 상전이를 측정할 수 있으나 TiO₂의 상전이는 150-200℃의 넓은 온도범위에서 diffuse하여 상전이하므로 DTA, DTG, DSC 등의 열분석법으로 TiO₂의 상전이를 측정하기 어렵다. 본 연구에서도 상온에서 1000℃ 까지 TiO₂의 여러 가지 열분석 방법으로 열적 변화를 측정하였으나 상전이를 볼 수 없었다.

순수한 TiO₂ 나노분말의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴은 그림 12와 같다. 열처리 온도가 증가함에 따라 anatase 결정상에서 rutile 결정상으로 변화하는 것을 볼 수 있다. Anatase의 결정상은 회절각 25.33°의 (101) 회절피크로 확인할 수 있으며, rutile은 27.82°의 (110) 회절피크로 확인할 수 있다. 열처리온도가 700 ℃일 때까지는 anatase 상을 유지하였으며, 750℃부터 rutile 상이 생성되고 850℃에서 anatase 상이 사라짐을 알 수 있다. 그림 12의 왼편에는 Scherrer 공식을 사용하여 구한 결정립의 크기를 나타내었다. 결정립은 열처리온도가 증가함에 따라 성장한다. 250℃에서 solvothermal 방법으로 합성한 anatase TiO₂ 결정립은 크기가 8nm이었으며, 그림 12와 같이 열처리온도가 500, 700, 750, 800℃로 증가함에 따라 결정립은 10, 39, 45, 53nm로 각각 성장하였다. 750, 800, 850, 900℃에서 열처리한 rutile 결정상의 결정립은 각각 47, 53, 50, 50nm 이었다.

그림 13은 Mn 이온을 2% 첨가한 TiO₂의 열처리온도에 따른 XRD 패턴이다. 열처리온도가 700℃일 때 rutile 결정상이 나타나기 시작하였으며, 750℃일 때는 anatase 결정상이 거의 사라졌으며, 800℃일 때 rutile로 완전히 상전이하였다. 열처리 온도가 500, 650, 700, 750℃ 일 때 anatase 결정립의 크기는 각각 8, 23, 40, 53nm 이었고, 700, 750, 800, 850, 900℃일 때 rutile 결정립의 크기는 각각 53, 66, 71, 66, 85nm 이었다.

표 2. 배위수가 6일 때 금속이온의 반지름.

Ion	Radius(Å)	Electronic configuration
$_{22}\text{Ti}^{4+}$	0.61	$[\text{Ar}]3d^0$
$_{24}\text{Cr}^{3+}$	0.62	$[\text{Ar}]3d^3$
$_{24}\text{Cr}^{4+}$	0.55	$[\text{Ar}]3d^2$
$_{25}\text{Mn}^{2+}$	0.83	$[\text{Ar}]3d^5$
$_{25}\text{Mn}^{4+}$	0.53	$[\text{Ar}]3d^3$
$_{26}\text{Fe}^{3+}$	0.55	$[\text{Ar}]3d^5$
$_{27}\text{Co}^{2+}$	0.65	$[\text{Ar}]3d^7$
$_{28}\text{Ni}^{2+}$	0.69	$[\text{Ar}]3d^8$
$_{82}\text{Pb}^{2+}$	1.19	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$
$_{63}\text{Eu}^{3+}$	0.95	$[\text{Xe}]4f^6$
$_{64}\text{Tb}^{3+}$	0.92	$[\text{Xe}]4f^8$

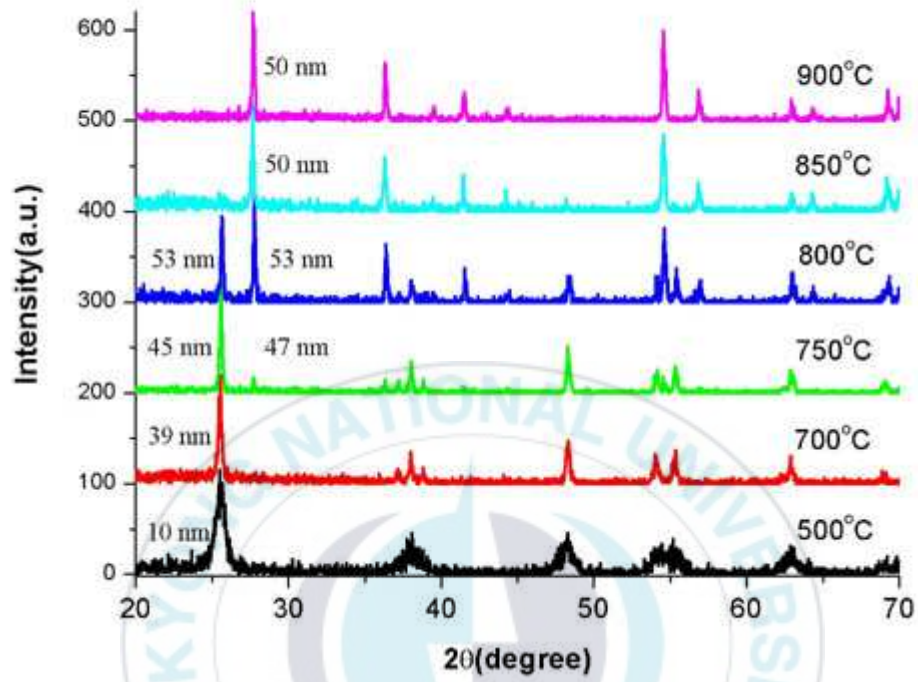


그림 12. 순수한 TiO_2 나노입자의 XRD 패턴. 그림에 표시한 온도는 각각의 시료를 열처리한 온도임.

그림 14는 Mn 이온을 2% 첨가한 TiO₂의 열처리온도에 따른 ESR 스펙트럼이다. Ti⁴⁺ 이온은 최외각 전자궤도가 완전히 채워져 있으므로 전자상공명이 존재하지 않으며, 순수한 TiO₂의 ESR 신호는 거의 측정되지 않았다. 그림 14는 TiO₂에 첨가한 Mn 이온에 의한 ESR 스펙트럼이다. 넓게 분포한 피크는 전자상공명에 의한 것이며, 넓은 피크속에 있는 작은 피크는 Mn 원자핵의 자기모멘트와 전자의 스핀모멘트의 상호작용에 의한 초미세구조(hyperfine structure)이다. 그림 14에서와 같이 800, 900℃의 ESR 피크의 위치는 500, 700℃의 피크위치와 달라졌음을 볼 수 있다. 500, 700℃의 ESR 신호는 Mn²⁺(3d⁵)에 의한 것이며 800, 900℃의 피크는 Mn⁴⁺(3d³)에 의한 것이다.

그림 14의 결과를 그림 13의 XRD 패턴과 비교하면 Mn 2% 이온을 첨가한 TiO₂는 700℃에서 상전이하기 시작하며, 800℃에서 rutile이 된다. Anatase 결정상일 때 Mn 이온은 전구체 물질과 같은 Mn²⁺ 상태로 존재하며, rutile 결정상 일때는 Mn⁴⁺ 상태가 된다. Anatase 결정상의 TiO₂에서 Mn 이온은 Mn²⁺ 상태이며, 합성과정에서 첨가한 전구체와 전하상태가 같다.

표 2에서와 같이 크기가 0.83 Å인 2가의 Mn 이온은 크기가 0.61 Å인 Ti⁴⁺ 자리에 치환되지 않고, interstitial의 형태로 TiO₂ matrix 내에 존재하는 doping의 상태로 추정할 수 있다. Rutile 결정상의 TiO₂에서 Mn 이온의 전하상태는 4가이며 크기는 0.53 Å이다. Ti⁴⁺ 와 전하상태가 같고 크기가 작은 Mn⁴⁺ 이온은 Ti⁴⁺ 자리에 치환되기에 적당하다. 즉, Mn²⁺ 상태로 anatase 결정상의 TiO₂에 첨가한 Mn 이온은 Mn²⁺의 상태의 interstitial로 TiO₂에 doping되며, rutile 결정상에서는 Mn⁴⁺ 상태로 Ti⁴⁺ 자리를 치환하여 doping함을 알 수 있다.

그림 15는 Co 이온을 2% 첨가한 TiO₂의 열처리온도에 따른 XRD 패턴이다. 열처리온도가 700℃ 일 때 rutile 결정상이 나타나기 시작하며, 800℃일 때 거의 상전이었다. 결정립은 그림 15와 같이 500, 650, 700, 750℃ 일 때 anatase 상의 크기가 각각 9, 30, 42, 50nm 이며, 700, 750, 800, 850, 900℃ 일 때 rutile상의 크기가 각각 57, 61, 85, 71, 66nm 이었다.

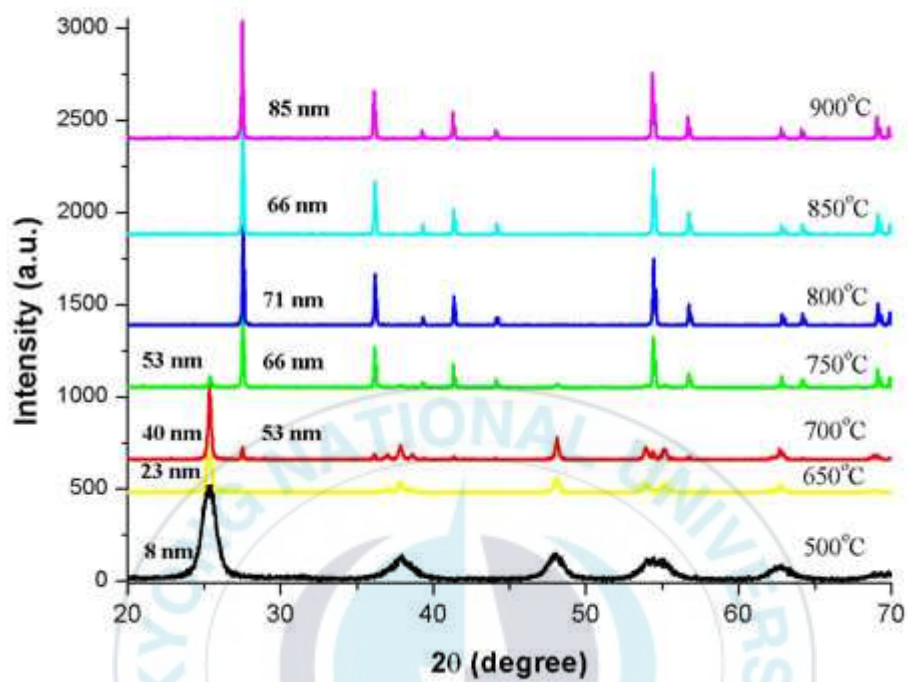


그림 13. Mn을 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.

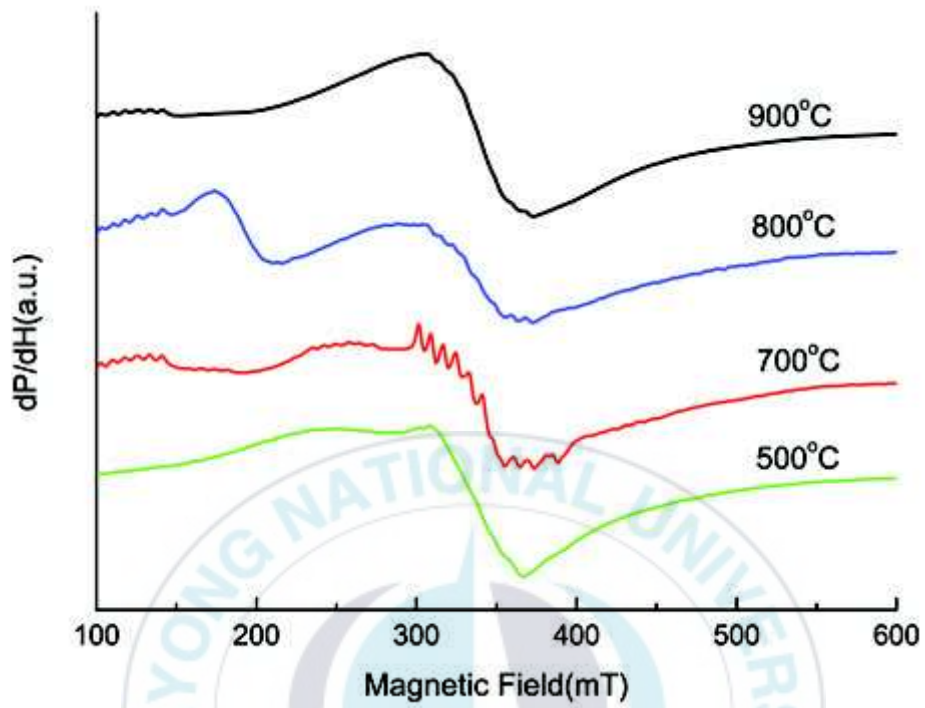


그림 14. Mn을 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 ESR 스펙트럼.

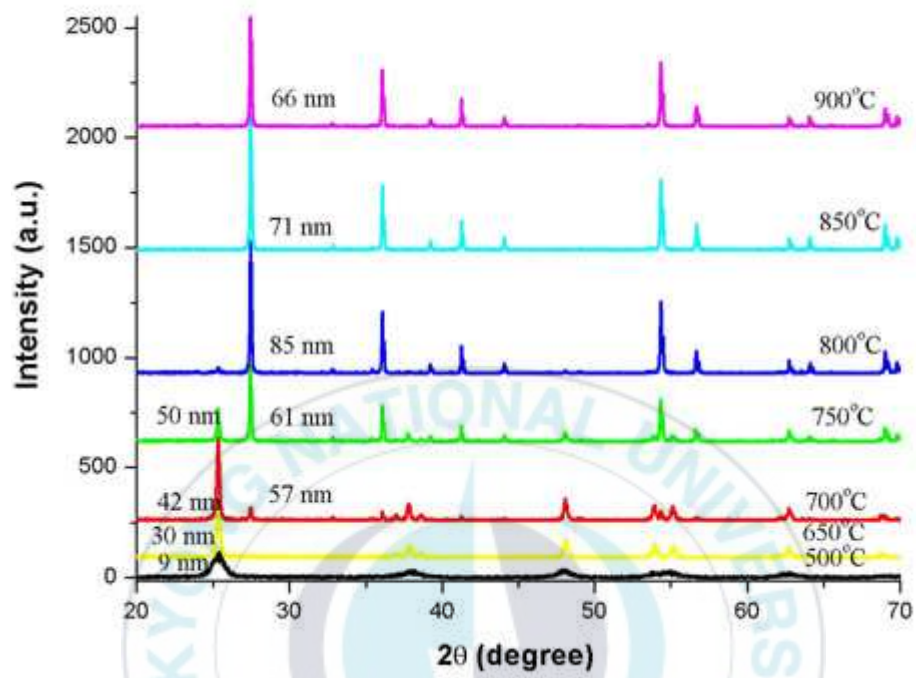


그림 15. Co를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.

그림 16은 Ni를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴이다. 750℃에서 상전이하기 시작하여 850℃일 때 거의 rutile로 상전이하었다. 회절패턴의 회절각 33.09°에서 나타난 피크는 NiTiO_3 (ilmenite, JCPDS 33-0960)의 (104) 면에 의한 것이다. Ni 이온을 2% 첨가한 TiO_2 에서는 열처리온도가 700°일 때 부터 NiTiO_3 가 석출되었다. Anatase와 rutile의 결정립 크기는 그림 16에 표시한 것과 같다.

그림 17은 Fe를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴이다. 750℃에서 상전이가 나타나기 시작하여 900℃일 때 rutile로 완전히 상전이하었다.

그림 18은 Cr을 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴이다. 800℃에서 상전이하기 시작하여 900℃일 때 거의 rutile로 상전이하었다. 열처리온도가 850, 900°일 때 rutile 결정립의 크기는 각각 53, 78nm 이었다. 그림 19는 Cr을 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 ESR 스펙트럼이다. 900℃의 ESR 스펙트럼은 세기를 50분의 1로 축소하여 나타내었다. 500, 700, 800℃로 열처리 온도가 증가하면 Cr^{3+} 이온의 ESR 신호가 증가하였으며, 900℃에서 열처리한 시료의 ESR 스펙트럼은 그 모양과 세기가 크게 변하였다. 그림 18와 같이 Cr 이온을 첨가한 TiO_2 는 900℃에서 rutile로 완전히 상전하 한다. 900℃의 ESR 스펙트럼은 rutile의 결정에 doping된 Cr 이온, 즉 Cr^{4+} 의 ESR 신호이다. 표 2에서와 같이 배위수가 6일 때 Ti^{4+} 의 반지름은 0.61 Å, Cr^{3+} 의 반지름은 0.62 Å, Cr^{4+} 이온의 반지름은 0.55 Å이다. 그림 18과 19와 같이 Cr^{3+} 을 첨가한 TiO_2 의 열처리온도에 따른 XRD 패턴과 ESR 스펙트럼으로부터 다음과 같이 추정할 수 있다. Anatase 결정상에 첨가된 Cr 이온은 열처리 과정을 통해서도 Cr^{3+} 의 상태를 유지하는 interstitial로 존재하며, rutile의 결정상에서는 Ti^{4+} 자리를 치환한 Cr^{4+} 상태로 doping된다.

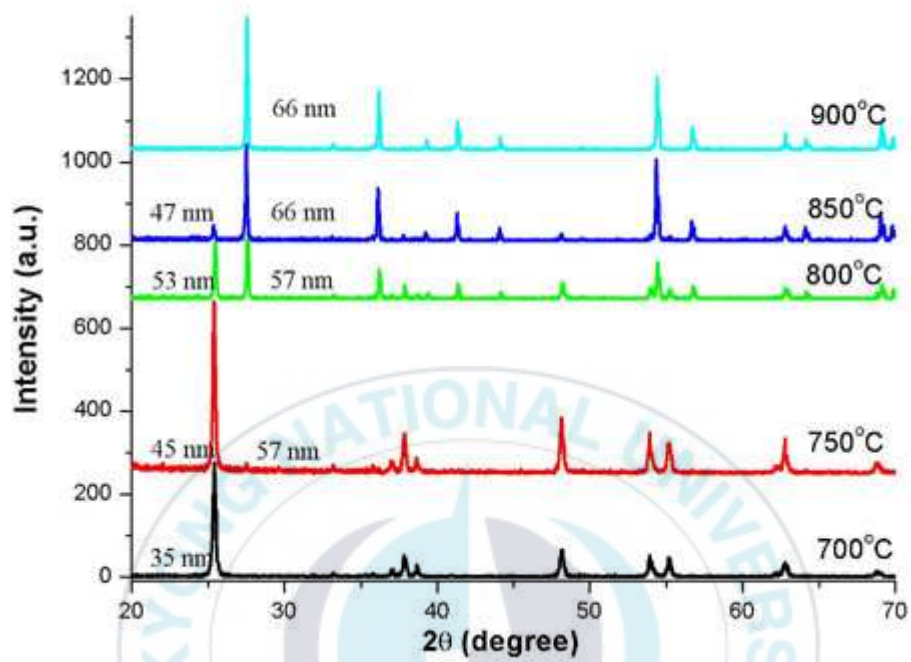


그림 16. Ni을 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.

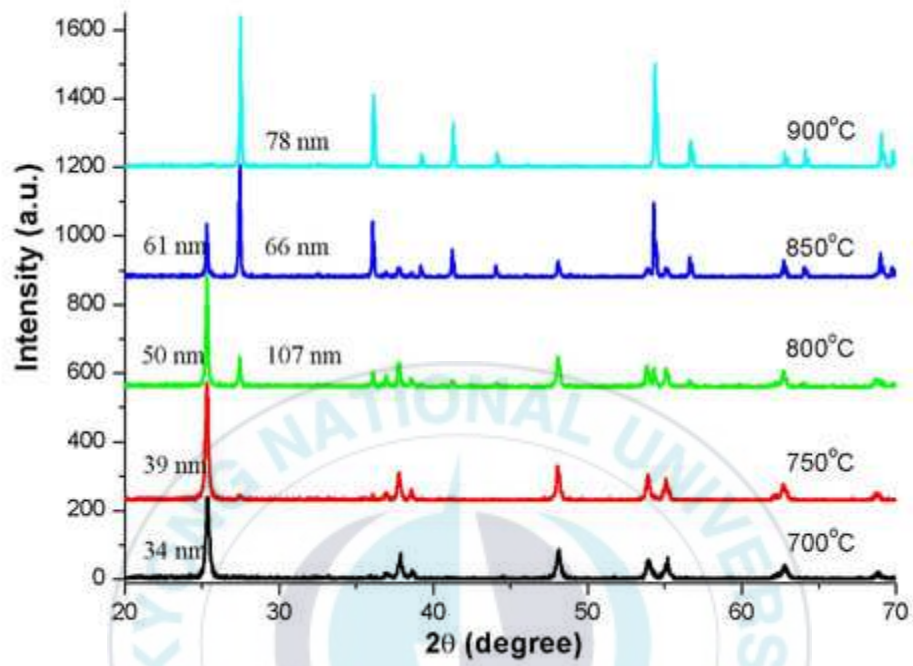


그림 17. Fe를 2% 첨가한 TiO₂ 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.

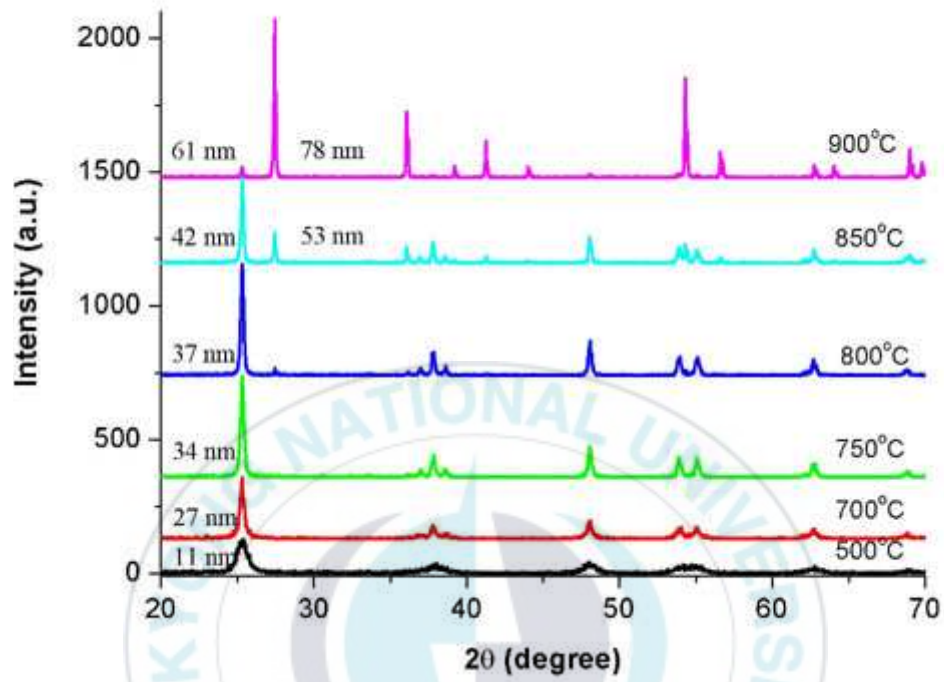


그림 18. Cr을 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.

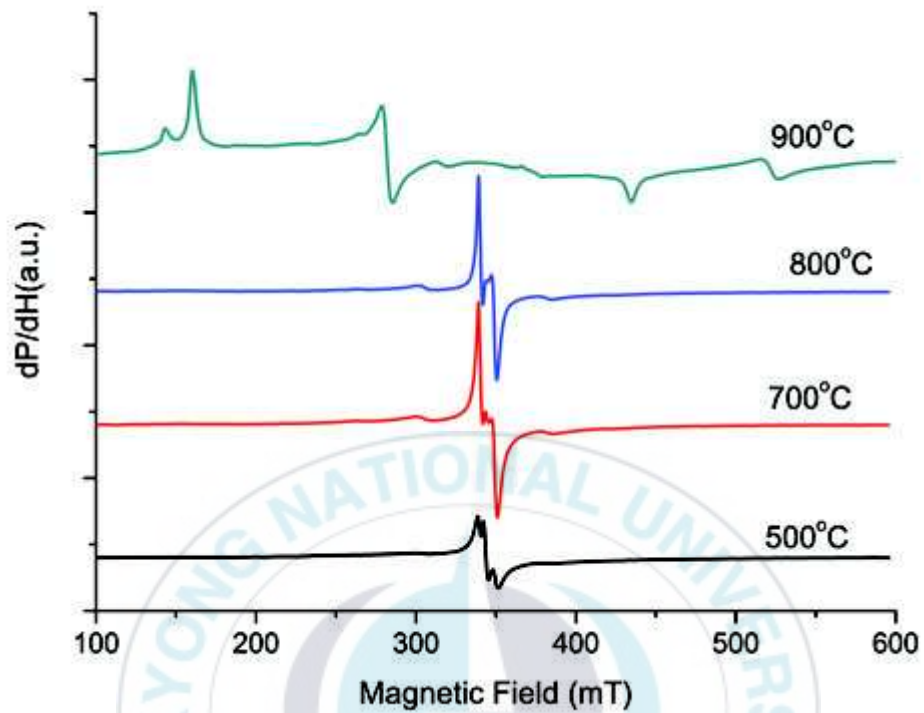


그림 19. Cr을 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 ESR 스펙트럼.

그림 20은 Pb를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴이다. 열처리 온도가 800℃일 때까지 anatase 결정상이 안정되게 유지하며, 850℃에서 상전이하기 시작하여 900℃일 때도 rutile의 weight fraction이 약 35%이다. 또한 850℃에서 PbTi_3O_7 (JCPDS, 45-0533)이 석출되었다. 배위수가 6일 때 Pb^{2+} 이온의 반지름이 1.19 Å이며, Ti^{4+} 이온은 0.61 Å이다. Pb^{2+} 이온은 Ti^{4+} 이온의 약 1.96 배이며 전하도 일치하지 않으므로 Ti^{4+} 자리에 치환되지 않고 PbTi_3O_7 를 형성하면서 석출되었다.

그림 21은 Tb를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴이다. 포항가속기연구소의 8C2 빔라인에서 측정하였으며, X-선의 파장은 1.54250 Å이다. Tb를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자는 900℃까지 anatase 결정상을 유지하였으며, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pyrochlore, JCPDS 41-0363) 결정상이 900℃에서 석출되었다. Tb^{3+} 이온은 배위수가 6일 때 반지름이 0.92 Å으로 Ti^{4+} 의 1.51 배이다. core-shell 구조로 TiO_2 에 첨가한 Tb^{3+} 는 열처리과정에서 Ti^{4+} 의 위치에 치환되지 않고, pyrochlore 결정상을 형성하면서 석출되었다.

그림 22와 23은 Eu를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴과 ESR 스펙트럼이다. 그림 22와 23과 같이 Eu를 첨가한 TiO_2 는 900℃까지 열처리하여도 anatase 결정상을 안정하게 유지하였으며, 900℃에서 $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pyrochlore, JCPDS 23-1072) 결정상이 석출되었다. 그림 23의 ESR 스펙트럼과 같이 650, 700℃에는 같은 모양의 스펙트럼을 보여주고 있으며, 800℃일 때는 전자상공명의 세기가 감소하였다. 900℃의 ESR 스펙트럼에서는 결정장의 영향에 의한 전자의 미세구조가 나타났으며 900℃ 보다 낮은 온도의 스펙트럼과 다른 형태를 보여주고 있다. 900℃일 때는 Eu^{3+} 이온이 결정장의 영향을 강하게 받아 결정장에 따른 미세구조를 가짐을 짐작할 수 있으며, $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 의 석출을 나타내는 XRD 결과와도 일치한다. 반지름이 Ti^{4+} 의 1.55배인 Eu^{3+} 이온이 첨가된 TiO_2 를 열처리하면 Eu^{3+} 이온이 TiO_2 내로 확산하여 Ti^{4+} 자리에 치환하지 못하고, 확산하여 $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 를 형성하여 석출한다.

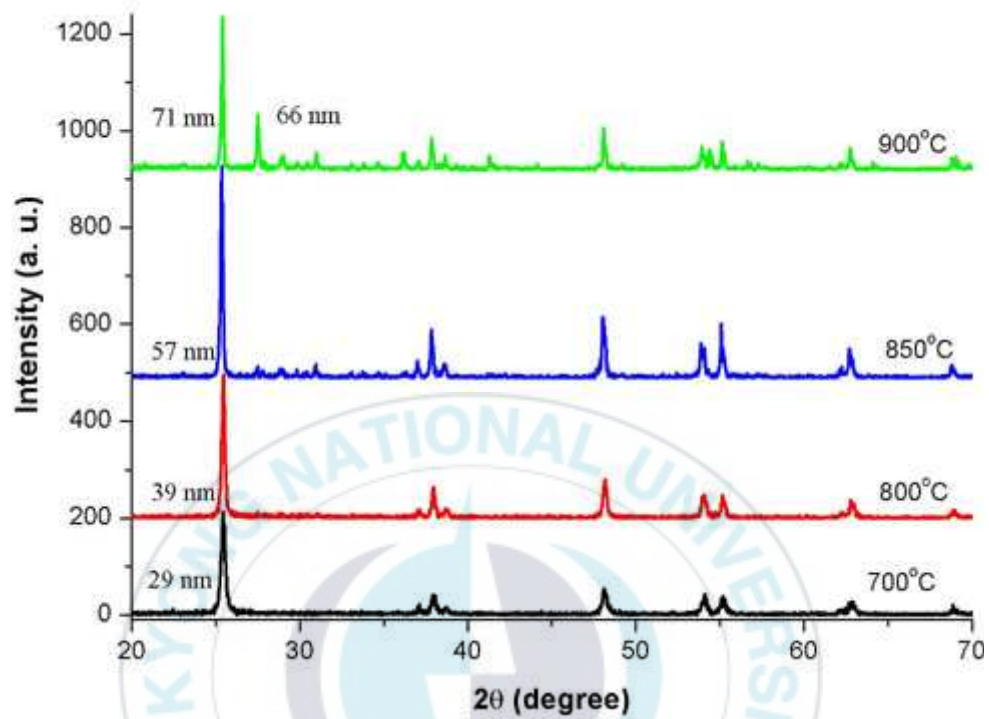


그림 20. Pb를 2% 첨가한 TiO₂ 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.

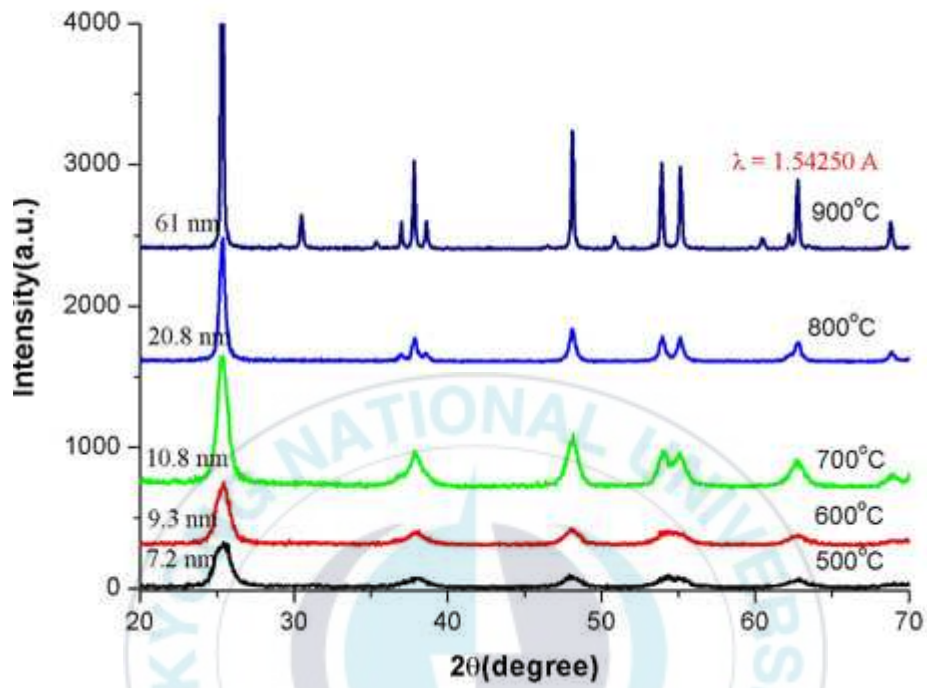


그림 21. Tb을 2% 첨가한 TiO₂ 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.

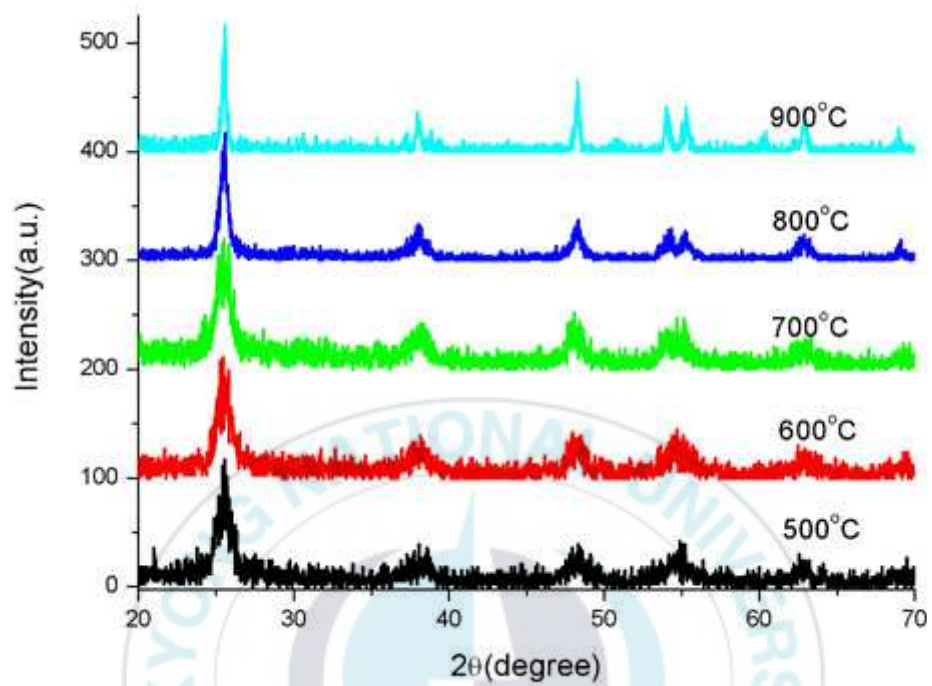


그림 22. Eu를 2% 첨가한 TiO_2 나노입자의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.

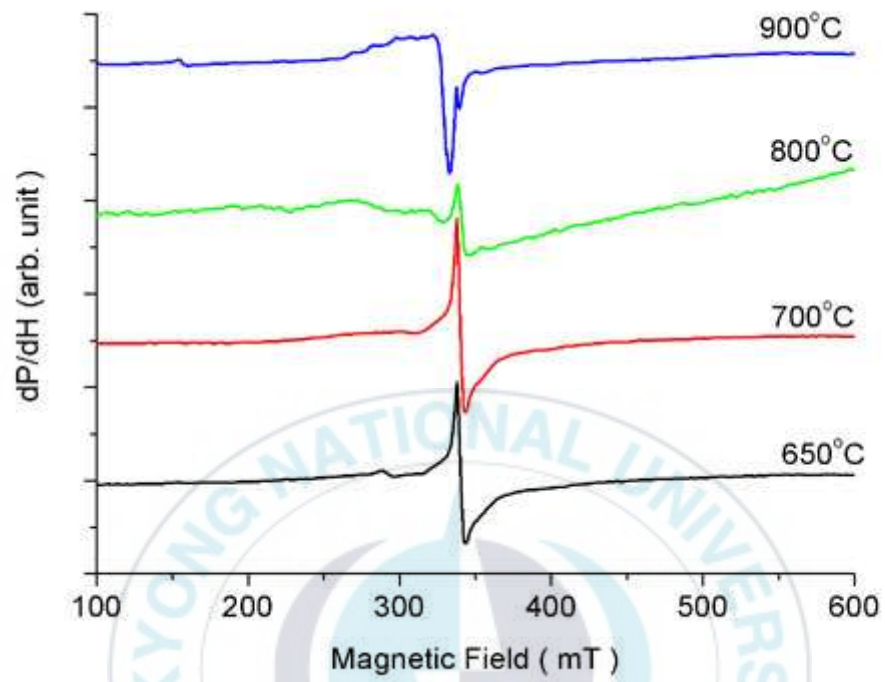


그림 23. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 2%의 열처리 온도에 따른 ESR 스펙트럼.

Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Pb, Tb, Eu 등 금속이온을 각각 2% 첨가한 TiO₂의 열처리 온도에 따른 rutile weight fraction은 그림 24와 같다. Rutile weight fraction은 XRD

측정결과로부터 $\chi = \frac{1}{(1 + 0.8 \frac{I_A}{I_R})}$ 의 식[53]을 이용하여 계산하였다. 이 식에서 I_A는

anatase 상에서 (101)면의 적분세기이고, I_R은 rutile 상에서 (110)면의 적분세기이다. rutile weight fraction은 anatase와 rutile의 결정상이 혼재된 상태에서 rutile 상의 상대적인 양을 나타내며, 상전이가 진행된 정도이다. 그림 24에서와 같이 Ni 이온을 2% 첨가한 TiO₂는 순수한 TiO₂의 비슷한 상전이 특성을 보이며 상전이하였다. Mn과 Co 이온을 각각 2% 첨가한 TiO₂는 순수한 TiO₂ 보다 낮은 온도인 700℃ 에서 rutile 로 상전이하기 시작하여, 750 ℃에서는 rutile의 weight fraction이 70 % 이상으로 증가함을 알 수 있다. Fe 이온을 2% 첨가한 TiO₂는 750℃에서 rutile의 상이 나타나기 시작하여, 800 ℃ 일 때 rutile weight fraction이 20%, 850 ℃ 일 때 70%, 900 ℃일 때 100%로 되었으며, 다른 천이금속이온을 첨가한 TiO₂에 비하여 온도에 따른 상전이가 완만하게 진행됨을 알 수 있다. Cr 이온을 2% 첨가한 TiO₂는 850 ℃일 때 rutile 로 상전이하기 시작하였다.

Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ 이온은 3dⁿ의 전자구조를 가지는 천이금속이온이다. Anatase, rutile과 같은 배위수가 6인 octahedral 구조에서 Ti⁴⁺ 이온의 반지름은 0.61 Å, Mn²⁺ 이온은 0.83 Å, Co²⁺ 이온은 0.65 Å, Ni²⁺ 이온은 0.69 Å, Fe³⁺ 이온은 0.55 Å, Cr³⁺ 이온은 0.62 Å이다[52]. 그림 24의 결과에서 2가 이온인 Mn, Co, Ni 등이 첨가된 TiO₂는 순수한 TiO₂에 비해서 상전이 온도가 낮거나 같으며, 3가 이온인 Fe, Cr 등이 첨가된 TiO₂는 순수한 TiO₂에 비해서 rutile로의 상전이 온도가 높음을 알 수 있다. 천이금속이온을 첨가한 TiO₂의 상전이 온도는 첨가된 천이금속이온의 반지름에는 직접적으로 관계하지 않음을 알 수 있다.

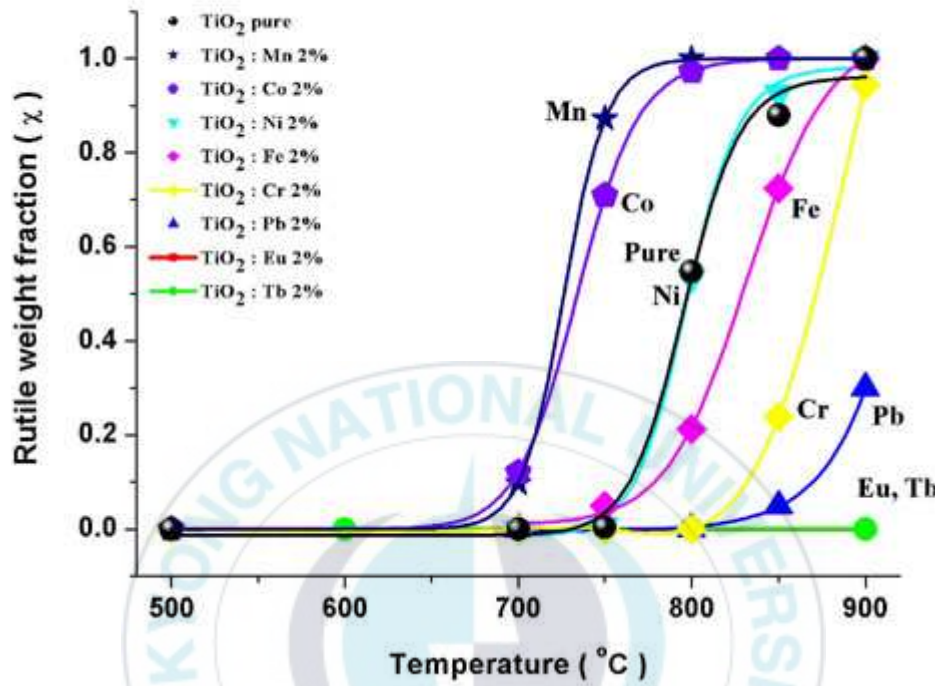


그림 24. 순수한 TiO_2 와 금속이온을 첨가한 TiO_2 의 열처리 온도에 따른 rutile 결정상의 weight fraction.

Pb^{2+} 이온을 첨가한 TiO_2 는 850 °C에서 rutile로의 상전이가 나타나기 시작하였으며, 900 °C일 때도 rutile weight fraction이 30% 정도였다. Eu^{3+} , Tb^{3+} 이온을 각각 2% 첨가한 TiO_2 는 900 °C까지 anatase 상을 유지하였으며, rutile로의 상전이가 나타나지 않았다. 배위수가 6인 octahedral 구조를 이룰 때 Ti^{4+} 이온의 반지름은 0.61 Å, Pb^{2+} 이온은 1.19 Å, Eu^{3+} 이온은 0.95 Å, Tb^{3+} 이온은 0.92 Å이다[52]. TiO_2 에 첨가한 Pb^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} 이온 등은 Ti^{4+} 이온에 비해서 이온의 반지름이 크고, 전하가 같지 않아 Ti^{4+} 자리에 치환되지 않으며 TiO_2 의 상전이를 지연하는 효과를 나타낸 것이라 할 수 있다.

Andrew Burns[14] 등은 Nd^{3+} 이온을 1-3 % 첨가한 TiO_2 를 sol-gel 방법으로 합성하여 TiO_2 의 상전이를 연구하였다. 그들의 연구결과에 의하면 합성 온도가 850 °C일 때 rutile의 결정상이 나타났다. 본 연구에서는 희토류 이온을 첨가한 TiO_2 를 250 °C에서 합성하여 결정화하고, 결정화된 TiO_2 를 열처리하여 상전이를 확인하였으므로 Nd^{3+} 이온이 첨가된 gel(결정상이 아님)을 열처리하여 TiO_2 를 합성한 그들과는 제작과정이 다르다. 희토류 이온들은 이온반경과 화학적 성질이 거의 비슷하므로 희토류 이온을 첨가한 TiO_2 의 상전이는 비슷한 온도에서 나타날 것으로 추정할 수 있다. 그러나 합성방법의 차이와 결정립의 크기는 상전이와 밀접한 관계가 있으며 본 연구에서 합성한 TiO_2 가 sol-gel 방법으로 합성한 TiO_2 보다 더 높은 온도에서 anatase 상을 유지함을 알 수 있다.

순수한 TiO_2 와 금속이온을 첨가한 TiO_2 의 열처리온도에 따른 결정립의 크기 변화를 그림 25에 나타내었다. Anatase 상은 open symbol로, rutile 상은 solid symbol로 표시하였다. 열처리 온도가 높을수록 입자의 크기는 증가한다. 그림 25에서와 같이 순수한 TiO_2 는 결정립의 크기가 50 nm인 rutile 상에서 안정하며, Mn^{2+} , Co^{2+} 이온을 2% 첨가한 TiO_2 는 순수한 TiO_2 보다 상전이 온도도 낮고, 결정립도 급격히 성장함을 알 수 있다. TiO_2 에 첨가된 Mn^{2+} 과 Co^{2+} 이온은 anatase가 rutile로 상전이하는 과정에서 activation energy를 낮추고 결정립이 성장하는 것을 촉진하는 역할을 하는 것으로 추정할 수 있다.

Eu^{3+} , Tb^{3+} 이온을 첨가한 TiO_2 는 순수한 TiO_2 에 비하여 결정립이 느리게 성장하며 900°C까지 anatase 상을 유지한다. 순수한 TiO_2 나 금속이온을 첨가한 TiO_2 결정립의 상전이 연구에서 900°C 일 때까지 anatase 상을 유지한다는 연구결과는 보고되지 않고 있다[11-17]. 이온반지름이 Ti^{4+} 이온의 약 1.5 배 이상인 Eu^{3+} , Tb^{3+} 이온 등은 rutile로의 상전이를 저지하고, 결정립의 성장을 막는 것으로 이해할 수 있다.

그림 14와 19에서와 같이 Mn^{2+} 와 Cr^{3+} 를 각각 첨가한 TiO_2 나노입자는 anatase 결정상에서는 Mn^{2+} , Cr^{3+} 의 전하상태를 유지하며, rutile 결정상이 되면서 Mn^{4+} , Cr^{4+} 로 전하상태가 바뀌면서 Ti^{4+} 자리에 치환됨을 알 수 있다. Tb^{3+} 이온을 첨가한 TiO_2 와 Eu^{3+} 이온을 첨가한 TiO_2 는 900℃에서 $Tb_2Ti_2O_7$ 와 $Eu_2Ti_2O_7$ 가 각각 석출되었다. Pb^{2+} 이온을 첨가한 TiO_2 는 850℃에서 $PbTi_3O_7$, Co^{2+} 이온을 첨가한 TiO_2 는 700℃에서 $CoTiO_3$, Ni^{2+} 이온을 첨가한 TiO_2 는 700℃에서 $NiTiO_3$ 가 각각 석출됨을 확인하였다.

석출된 물질은 TiO_2 의 rutile 상이 나타나기 시작할 때 생성되었으며, 더 높은 열처리 온도에서도 같은 상을 유지하였다. 또한 석출된 물질에서의 양이온의 전하상태는 합성과정에서 첨가한 이온가와 동일하였다. 즉, Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} 이온 등이 첨가된 TiO_2 에서는 anatase상에서 rutile로 상전이하기 시작하는 온도에서 상분리가 나타났으며, Eu^{3+} , Tb^{3+} 이온 등은 rutile 결정상의 TiO_2 에 대한 solid solubility는 낮아 TiO_2 에 첨가되지 않고 상분리함을 알 수 있다. Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} 이온을 각각 첨가한 TiO_2 에서는 900℃까지 TiO_2 이외의 다른 물질이 석출되지 않았다.

Ti^{4+} 이온과 크기가 비슷한 천이금속이온과 Ti^{4+} 이온보다 큰 금속을 각각 core의 형태로 첨가한 TiO_2 를 열처리함에 따라 결정립이 성장하고, 금속이온이 TiO_2 모체내에 확산하여 TiO_2 가 상전이하고 일부는 새로운 화합물이 석출한다. 열처리과정에 따라 TiO_2 결정립의 성장과 상전이, 새로운 화합물이 석출하는 것을 그림 26의 모식도에 나타내었다. 그림에서 화살표는 열처리온도나 시간에 따른 열처리 에너지를 나타낸다. 그림 26(a)와 같이 Ti^{4+} 와 비슷한 크기를 가진 천이금속이온을 TiO_2 에 첨가하여 열처리하면 금속이온이 TiO_2 로 확산하여 doping하며, TiO_2 는 rutile로 상전이한다. Ti^{4+} 보다 큰 금속이온을 TiO_2 에 첨가하여 열처리하면 그림 26(b)와 같이 금속이온이 TiO_2 로 확산하여 다른 화합물로 석출하며, TiO_2 의 상전이는 지연된다.

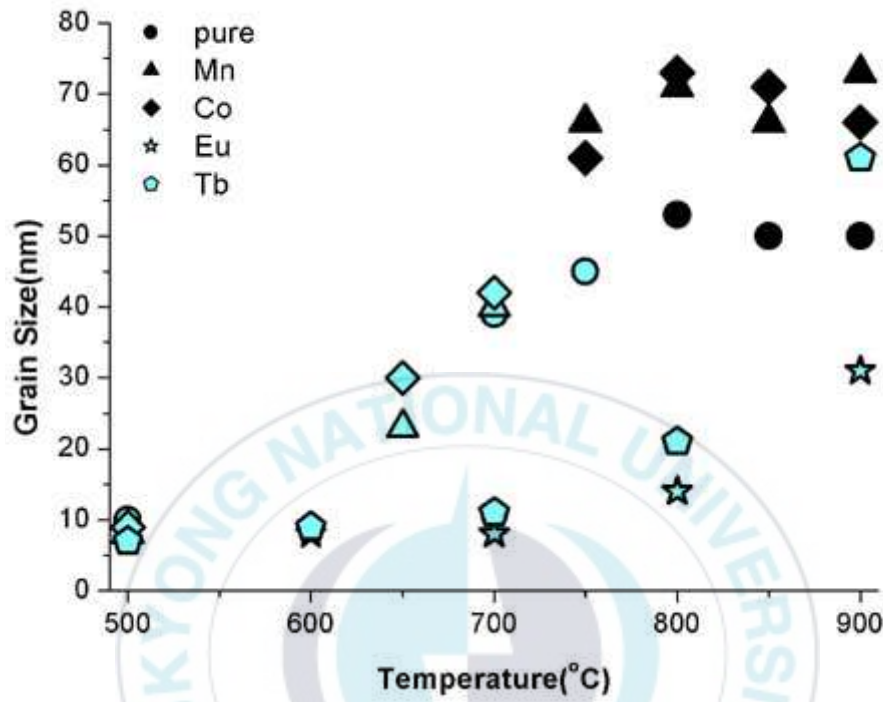


그림 25. 순수한 TiO_2 와 Co, Mn, Tb, Eu 이온을 각각 2% 첨가한 TiO_2 의 열처리 온도에 따른 입자크기. Anatase 상은 open symbol, rutile 상은 solid symbol로 각각 나타내었음.

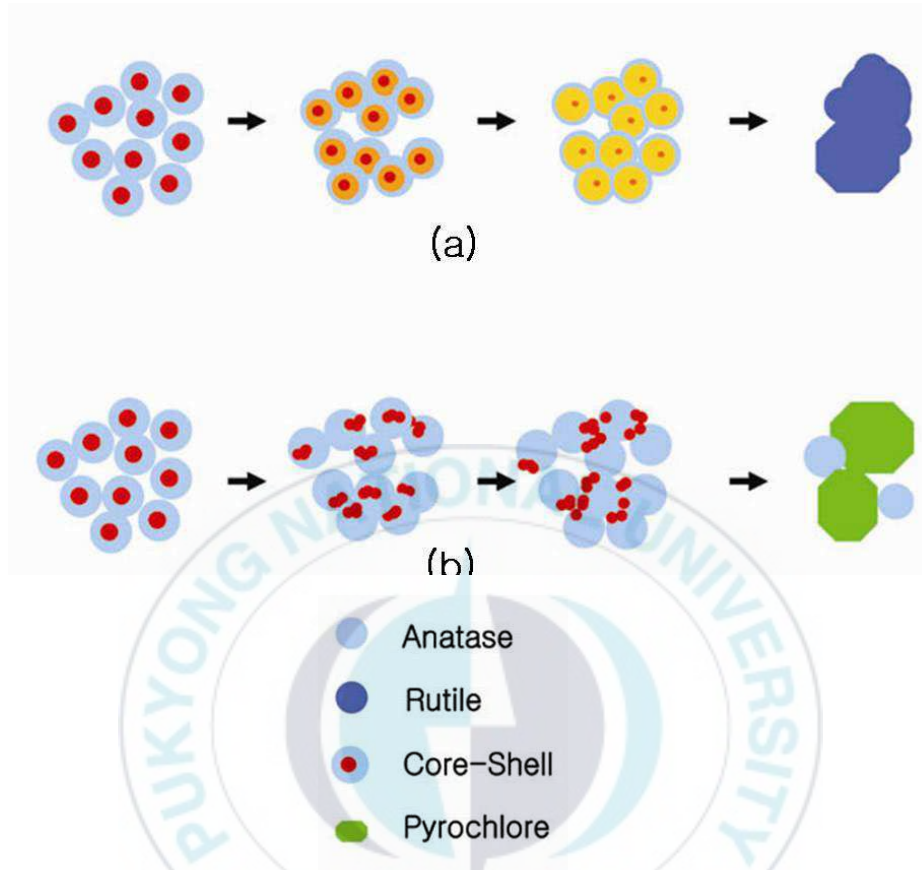


그림 26. 금속이온을 core로 첨가한 TiO_2 의 열처리 과정에 따른 금속이온의 확산 및 TiO_2 의 상전이 모식도. (a) Ti^{4+} 와 비슷한 크기를 가진 천이금속이온을 TiO_2 에 첨가하여 열처리했을 때의 모식도. (b) Ti^{4+} 보다 큰 금속이온을 TiO_2 에 첨가하여 열처리했을 때의 모식도.

3.3 Eu 이온이 국소적으로 밀집하게 분포한 TiO₂의 분광학

이 절에서는 Eu를 core로, TiO₂를 shell로 한 나노구조체의 분광학적인 성질을 연구하였다. 본 연구에서 합성한 나노구조체는 core의 크기가 2nm 정도인 금속산화물로 예상하며, 결정화된 TiO₂가 shell로 구성되어 있다. 광활성이온인 Eu이 좁은 영역에 밀집하여 분포하고, host인 TiO₂가 그 영역을 둘러싸고 있는 구조이다. 이러한 나노구조는 상온에서 core-shell의 구조를 형성하고, 250℃의 온도에서 solvothermal 반응으로 shell을 결정화한 것이므로 core인 광활성이온과 host인 shell이 느슨하게 상호작용하는 계로 가정할 수 있다.

반도체가 수 nm의 크기로 줄어들면 excitation에 의한 전자-홀의 쌍이 나노 dot 안에 confine되고 전자-홀 쌍은 quantum confinement의 새로운 에너지 준위를 가진다. 이러한 나노 구조를 quantum dot이라 하며, dot의 크기에 따라 다른 에너지를 가지므로 크기가 다른 quantum dot으로 다양한 파장의 형광을 방출할 수 있다.

전통적인 부도체 형광물질은 광활성이온이 모체에 균일하게, 낮은 밀도로 분포해 있는 계이므로 dilute doping system 이나 homogeneous doping system으로 부를 수 있다. 본 연구에서 합성한 core-shell의 나노구조는 quantum dot과 같지 않으나 quantum dot과 같이 광활성 물질인 금속이온이 나노크기의 좁은 영역에 밀집해서 분포해 있고, host와 상호작용은 약한 계이므로 전통적인 형광체의 형광 메카니즘과는 다를 것으로 예상할 수 있다.

Eu³⁺ 이온은 적색의 형광을 방출하는 광활성 이온으로 형광효율이 높고 형광메카니즘이 단순하여 새로운 형광체나 형광메카니즘을 설명하는 좋은 대상이 된다. 본 연구에서는 천이금속이온, 5d 금속이온, 희토류 금속이온을 각각 첨가한 TiO₂를 합성하였으며, 그 중에서 Eu를 첨가한 TiO₂의 형광특성을 조사하여 국소적으로 밀집된 계의 분광학적인 성질을 연구한다. 광활성 이온이 국소적으로 밀집되어 있는 형광물질에 대한 분광학적인 성질이 체계적으로 연구되고, 보고된 것이 없으므로 Eu를 첨가한 TiO₂의 분광학적인 결과를 dilute doping의 결과와 비교하여 설명할 것이다. 형광(PL, photoluminescence) 스펙트럼과 형광여기(PLE, photoluminescent excitation) 스펙트럼은 spectrofluorometer로 측정하였으며, PL과 PLE 스펙트럼의 최대분해능은 2.5nm이다.

3.3.1 Eu의 농도에 따른 TiO₂:Eu의 형광

reverse micelle 방법과 solvothermal 방법으로 Eu를 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25% 각각 첨가한 TiO₂를 합성하였다. TiO₂ 전구체 양을 100으로 하였을 때 첨가한 Eu 전구체의 양을 Eu의 양(%)으로 표현하였다. Eu의 양이 25%를 초과한 경우에는 reverse micelle을 유지하기가 어려웠으며, 합성한 TiO₂의 균질성을 신뢰할 수 없었다.

그림 27은 합성한 TiO₂:Eu의 XRD 패턴이다. 그림 27에서와 같이 합성한 TiO₂는 첨가한 Eu의 양에 관계없이 모두 anatase의 결정상이었으며, 결정립의 크기는 약 8 nm이었다. 회절 패턴에서 Eu, Eu₂O₃, Eu₂Ti₂O₇ 등 Eu과 관련한 물질의 회절 피크를 볼 수 없었다. 첨가한 Eu의 양이 25%인 경우에도 Eu₂O₃의 회절피크는 나타나지 않았으며, 합성온도(250℃)가 낮아 Eu₂O₃로 충분히 결정화되지 않았거나, 크기가 작은 core로 회절세기가 작아서 측정되지 않았을 것으로 추정한다.

합성한 TiO₂ 나노 분말은 계면활성제와 유기물을 함유하고 있어 어두운 색을 띄었으며, 공기 분위기에서, 500℃에서 3시간 동안 열처리하여 합성에서 남은 유기물을 제거하였다. 그림 28과 같이 500℃에서 열처리한 나노분말의 XRD 패턴은 그림 27의 합성한 나노분말의 XRD 패턴에 비하여 회절피크가 뚜렷하였고, 잡음에 대한 신호의 회절세기가 증가하였다. 이는 합성 후에 남은 계면활성제 등의 유기물이 열처리과정에서 산화하여 제거되어 나타난 것이다. 열처리한 TiO₂ 나노분말은 첨가한 Eu의 농도에 관계없이 모두 anatase 상이었으며, grain도 성장하지 않았음을 확인하였다.

희토류 이온의 에너지 준위는 총각운동량 J에 따른 다중도 (2J+1)을 가지고 있으며 결정장의 대칭성에 따라 에너지준위의 분리가 나타난다. 결정장의 대칭성에 따른 J 다중도의 분리를 표 3에 나타내었다[54]. 그림 29는 TiO₂와 Eu³⁺ 이온의 에너지 준위를 나타낸 그림이다. TiO₂는 3.2-3.3 eV의 에너지를 가지는 전도띠(conduction band, C.B.)가 존재하며, Eu³⁺는 ⁷D₀의 바닥상태와 ⁷F₁, ⁷F₂, ... , ⁵D₀, ⁵D₁, ⁵D₂, charge transfer band(CTB) 등의 여기에너지 준위를 가진다.

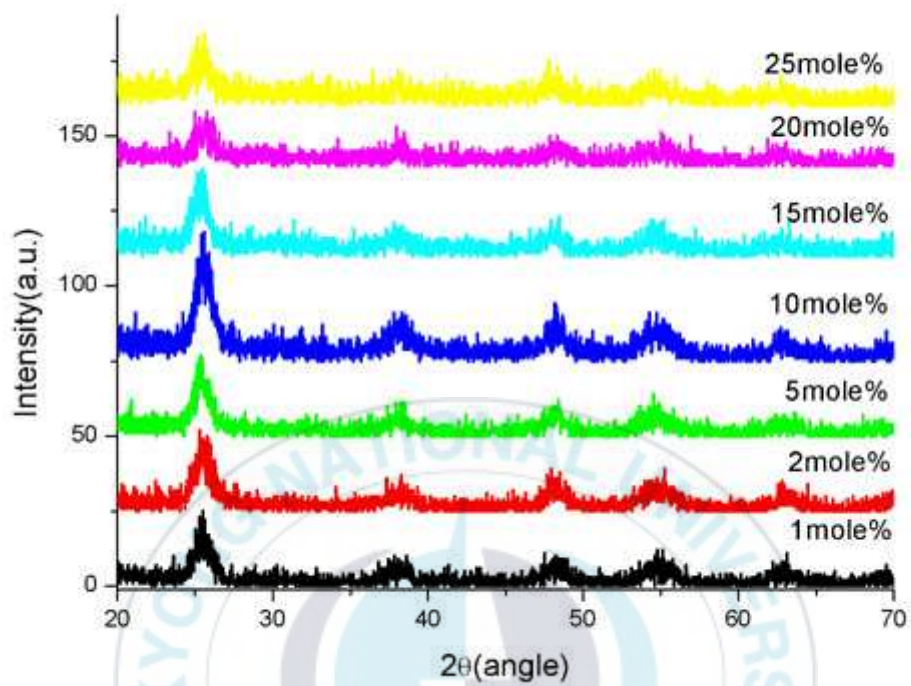


그림 27. Eu를 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25% 첨가하여 합성한 TiO_2 의 XRD 패턴.

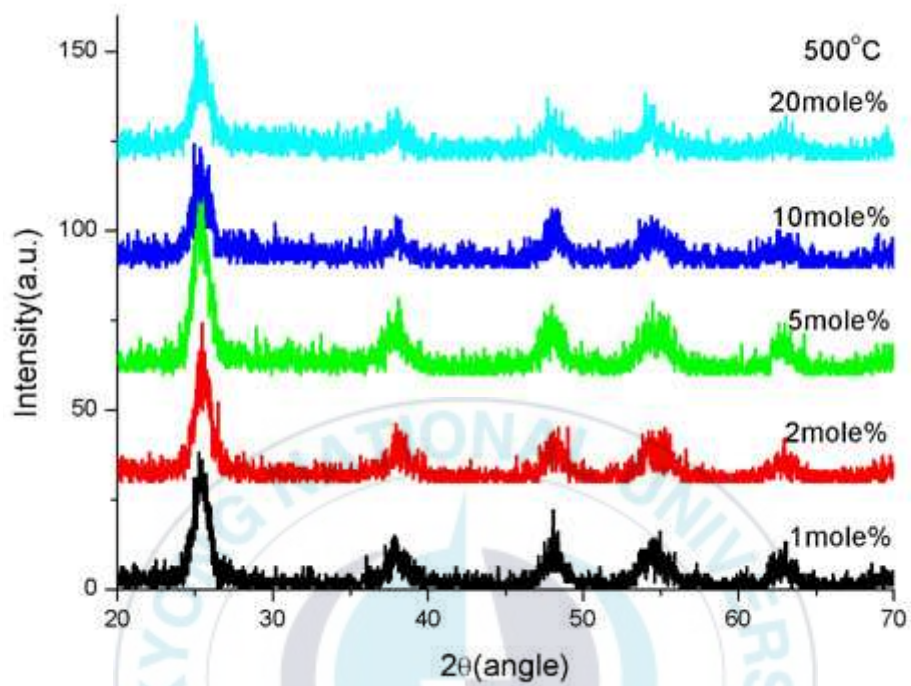


그림 28. 합성한 $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ 를 500°C 에서 열처리한 분말의 XRD 패턴.

TiO₂:Eu 분말의 형광스펙트럼은 그림 30과 같다. 397nm의 파장으로 ⁵L₆ 준위로 여기하였으며, Eu³⁺의 ⁵D₀→⁷F₀, ⁵D₀→⁷F₁, ⁵D₀→⁷F₂, ...의 형광스펙트럼을 볼 수 있다. 그림 30에서와 같이 각각의 천이에 해당하는 피크의 선폭이 넓으며, 결정장에 의한 피크의 분리가 전혀 나타나지 않는다. 또한 Eu³⁺의 농도가 낮을 때는 선폭이 좁고, 농도가 증가하면 선폭이 점점 증가하는 것이 형광메카니즘의 일반적인 경향이나 Eu³⁺의 농도가 1%에서 25%일 때 까지 형광 피크의 선폭변화가 전혀 없다.

⁵D₀→⁷F₀은 siglet → singlet, ⁵D₀→⁷F₁는 singlet → triplet, ⁵D₀→⁷F₂는 singlet → quintet의 천이다. 즉, Eu³⁺이 대칭성이 가장 큰 O_h 결정장 속에 있다고 가정하면 각각의 천이에 해당하는 peak의 개수는 1, 1, 2, ...이며, 결정장의 대칭성이 낮아지면 피크는 더 많이 분리된다. 만약 Eu³⁺이 Ti⁴⁺의 자리에 치환되었다고 가정하면 6개의 배위 산소에 의해 결정장이 정해된다. Anatase의 Ti⁴⁺는 D_{4h}의 결정장속에 있으므로 치환한 Eu³⁺도 D_{4h} 결정장 속에 있게 된다. D_{4h}는 O_h보다 낮은 대칭성이며, 각각의 천이에 해당하는 형광 피크는 더욱 세분되어 분리되어 질 것이다. 그러나 그림 30과 같이 각각의 천이에 해당하는 형광피크는 전혀 분리되지 않았으며, 첨가한 농도에 무관하게 같은 선폭을 가지고 있다.

첨가한 Eu의 양이 증가할수록 Eu³⁺의 형광 세기도 증가하였으며, 첨가한 Eu의 양이 20%일 때 최대였다. 모체에 첨가된 활성이온의 농도가 증가하면 활성 이온간의 거리가 감소하게 되고 활성 이온간의 상호작용이 증가한다. 활성 이온간의 상호작용을 통하여 에너지전달이 활발하게 된다. 이러한 에너지 전달은 형광체의 효율을 증대하기도 하지만 활성이온의 농도가 임계값을 넘으면 활성 이온간의 에너지 전달은 형광체의 효율을 감소시키는 농도 소광효과(quenching)의 원인이 되기도 한다. 일반적인 형광체에서 농도 소광효과는 활성이온의 농도가 6% 이상일 때는 항상 나타난다. 그러나 Eu를 첨가한 TiO₂ 나노입자의 형광은 그림 30과 같이 Eu의 농도가 20%일 때까지 증가하였다.

표 3. 결정장에서 총각운동량 J의 분리.

J	0	1	2	3	4	5	6	7
Cubic	1	1	2	3	4	4	6	6
Hexagonal	1	2	3	5	6	7	9	10
Tetragonal	1	2	4	5	7	8	10	11
Lower symmetry	1	3	5	7	9	11	13	15

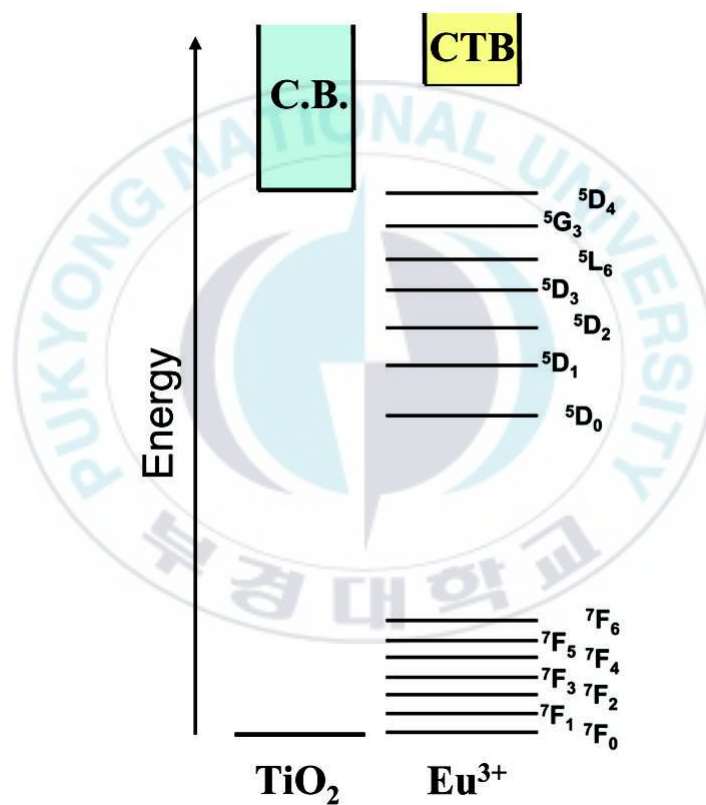


그림 29. TiO_2 와 Eu^{3+} 이온의 에너지 준위 그림.

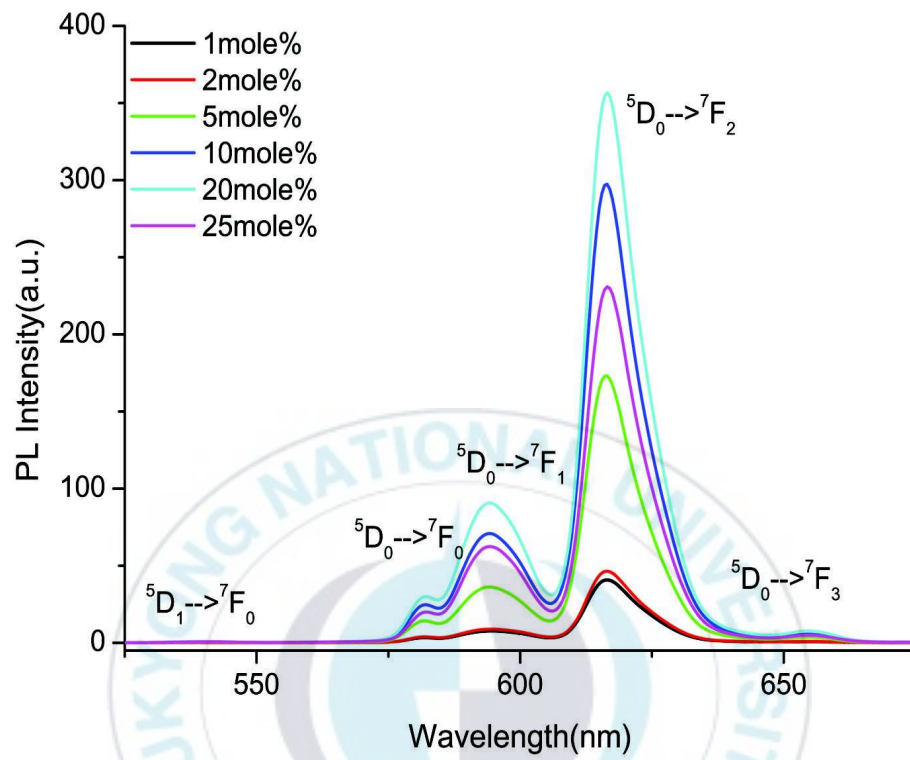


그림 30. 500 °C에서 열처리한 TiO₂:Eu 나노분말의 PL 스펙트럼.

그림 31은 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 나노분말의 PLE 스펙트럼이다. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 의 천이인 파장 616nm에서 측정하였다. 그림 30에서와 같이 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 나노분말의 PLE 스펙트럼에서는 Eu^{3+} 의 준위인 $^5\text{D}_4$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$ 준위의 여기에 의한 피크들을 볼 수 있으나, TiO_2 의 모체에 의한 흡수(375nm=3.3eV)와 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 의 전자전달준위 (CTB, chargr transfer band)에 의한 흡수가 나타나지 않았다. Eu^{3+} 의 형광은 Eu^{3+} 준위의 흡수에 의해서도 나타나고, CTB에 의한 흡수와 모체인 TiO_2 에 의한 여기가 Eu^{3+} 로 전달하여 Eu^{3+} 의 형광으로 방출되어야 하나, 그림 30에서와 같이 PLE 스펙트럼에서 CTB와 host band가 검출되지 않았다. PL 스펙트럼과 같이 첨가한 Eu의 농도가 20%일 때까지 PLE의 세기가 증가하였으며, 25%일 때 감소하였다.

그림 32에서는 첨가한 Eu의 농도에 따른 PL과 PLE 피크의 세기를 나타내었다. 397nm, 465nm는 PLE 파장이며, 537, 594, 616nm는 PL 파장이다. PL과 PLE의 세기는 Eu의 농도가 20%일 때 최대이다.



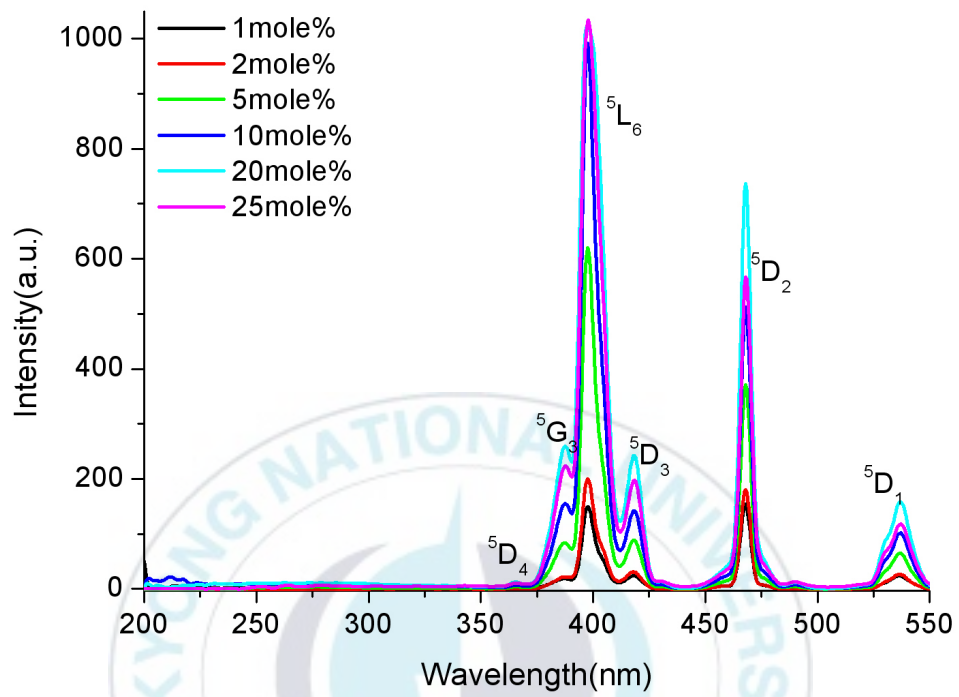


그림 31. 500℃에서 열처리한 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 나노분말의 PLE 스펙트럼.

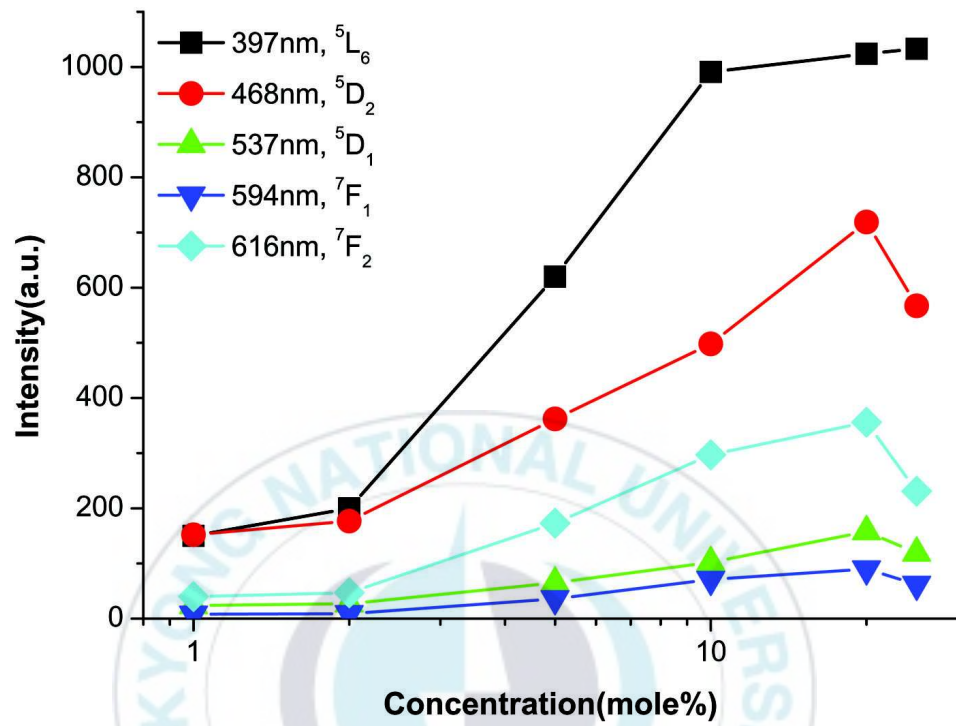


그림 32. 첨가한 Eu의 농도에 따른 PL과 PLE의 세기.

3.3.2 열처리 온도에 따른 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 의 형광

그림 33은 열처리 온도에 따른 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 2%의 TEM 사진이다. 각각의 열처리 온도는 500, 700, 800, 900℃이며, 열처리 온도에 따른 XRD 패턴은 그림 22와 같다. 그림 33에서와 같이 열처리온도가 500℃ - 800℃ 까지는 결정립이 성장하였으나 그 변화가 작으며, 900℃에서는 결정립이 크게 성장한 모습이 뚜렷이 나타나며 이는 그림 22의 결과와 잘 일치한다.

그림 34는 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 2%의 열처리 온도에 따른 PL 스펙트럼이다. 397nm로 여기하였으며, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, ...의 형광을 측정하였다. 열처리 온도에 관계없이 형광스펙트럼은 비슷한 모양이며, 형광파장의 이동, 선평의 변화나 피크의 분리가 나타나지 않았다. 600℃에서 열처리한 시료의 형광 세기가 가장 컸으며 열처리 온도가 증가할수록 형광이 감소하였다. 900℃에서 열처리한 시료의 형광은 아주 약하게 나타났다.

그림 35는 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 2%의 열처리온도에 따른 PLE 스펙트럼이다. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2(616\text{nm})$ 의 형광을 측정하였다. Eu^{3+} 의 흡수에 의한 피크만 나타났고 열처리 온도에 따른 피크의 이동, 선평변화, 피크의 분리는 없었으며, CTB, host band에 의한 흡수는 나타나지 않았다. PLE 스펙트럼에서도 PL 스펙트럼과 같이 600℃에서 열처리한 시료의 PLE가 가장 컸으며, 열처리 온도가 증가할수록 점차 감소하였다. 900℃에서 열처리한 시료의 PL, PLE 스펙트럼은 급격히 감소하였으며, 이는 그림 22, 23과 같이 900℃에서 $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 이 석출된 것과 밀접한 관계가 있는 것으로 추정한다.

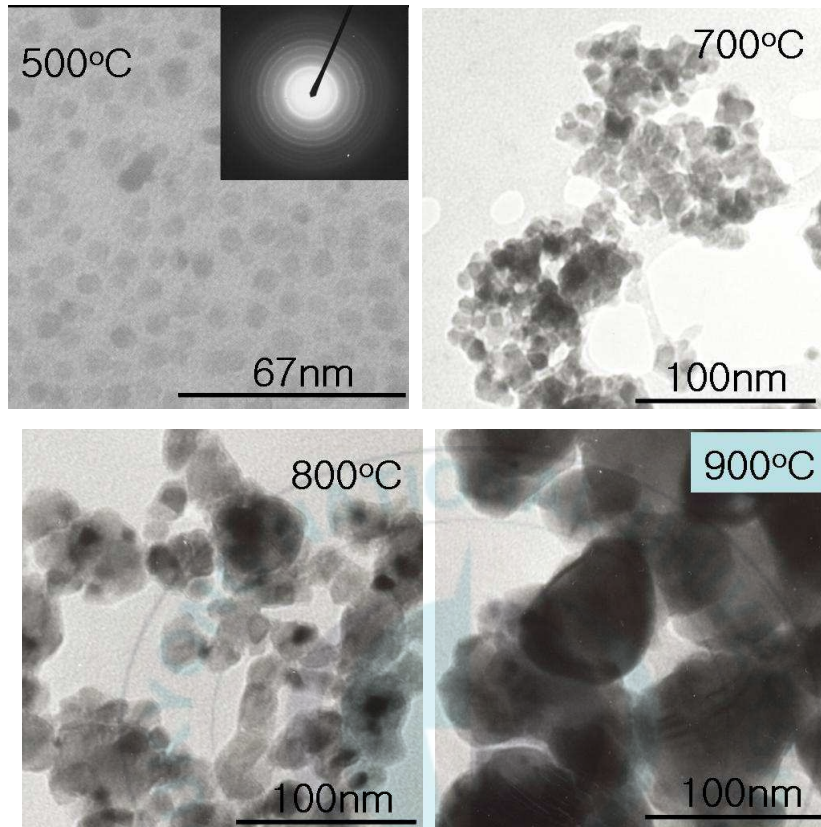


그림 33. $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 2% 나노입자의 열처리 온도에 따른 TEM 사진.

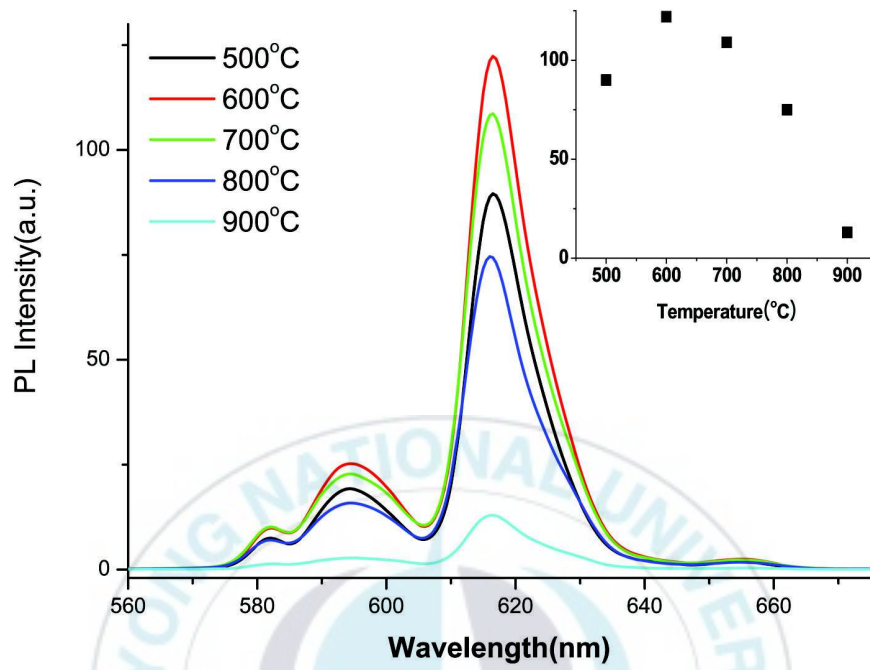


그림 34. $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ 2%의 열처리 온도에 따른 PL 스펙트럼.

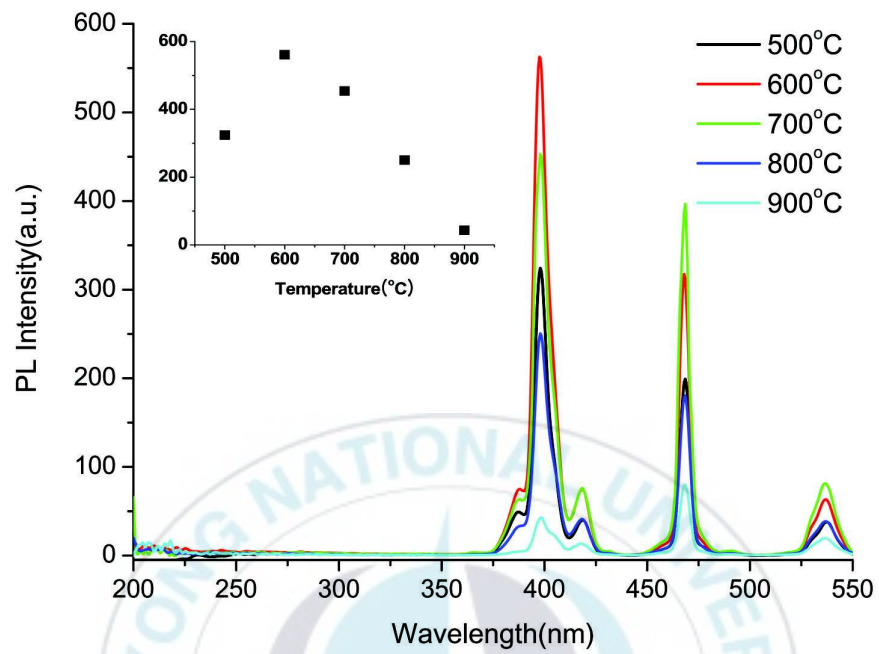


그림 35. $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ 2%의 열처리 온도에 따른 PLE 스펙트럼.

3.4 Eu 이온이 국소적으로 밀집하게 분포한 TiO₂의 고분해분광학

3.3절에서와 같이 광활성 이온인 Eu³⁺가 국소적으로 밀집되어 상태의 형광은 dilute doping의 일반적인 형광체와는 다른 형광적 특성을 보이고 있다. 이와 같은 차이점을 확인하기 위해 site-selection 분광법 등의 고분해분광법을 사용하였다. Nd:YAG 레이저의 2차고조파로 펌핑한 Rhodamine 6G 색소레이저(파장분해능 1cm⁻¹, 펄스폭 5ns, Spectron laser)로 Eu³⁺의 ⁵D₀ 준위를 여기하였으며, 파장분해능이 1Å인 monochromator와 광전증배관으로 형광을 측정하였다. Helium cryostat를 사용하여 시료의 온도를 11K에서 상온까지 조절하였다.

그림 36은 TiO₂:Eu 2%의 site-selection 형광 스펙트럼이다. 색소레이저를 사용하여 ⁷F₀→⁵D₀ 준위를 가변하여 여기하고 ⁵D₀→⁷F₂의 형광을 측정하였다. 여기한 각각의 파장은 576.5, 578, 579.5, 581nm 이며, 11K에서 측정하였다. 그림 36에서와 같이 여기파장에 따른 형광의 세기가 일부 바뀌었으나 여기파장에 관계없이 PL 스펙트럼의 선폭과 모양은 거의 같다. 그림 30, 34의 PL 스펙트럼과 비교하면 ⁷F₂ 형광 선폭이 거의 같다. 또한 ⁵D₀ → ⁷F₂ 천이의 형광스펙트럼은 Eu³⁺가 위치한 환경에 따라 1개에서 5개의 부준위로 나누어져 형광을 부준위에 해당하는 sharp한 스펙트럼을 방출해야하나 그림 36와 같이 2개의 피크로 추정할 수 있는 넓은 스펙트럼을 방출하고 있다.

그림 30, 34의 PL 스펙트럼은 선폭 15nm인 397nm의 광으로 ⁵L₆ 준위를 여기한 것이며, ⁵L₆ 준위로 여기한 Eu³⁺이 ⁵D₀로 비복사천이하고, ⁵D₀에서 ⁷F_J로 복사천이하면서 방출한 것이다. 그림 30과 34에서 측정파장의 선폭은 2.5nm이다. 그림 36는 선폭 1cm⁻¹인 색소레이저로 Eu³⁺을 ⁵D₀ 준위로 여기하고 ⁵D₀ 준위에서 중간 과정없이 ⁷F_J로 바로 천이하면서 방출한 스펙트럼이다. 넓은 선폭의 여기광으로 Eu³⁺을 여기하면 에너지가 각기 다른 Eu³⁺ 이온을 동시에 여기하며, 에너지가 다른 Eu³⁺ 이온이 각기 방출하는 스펙트럼이 합해진 넓은 스펙트럼 나타난다.(그림 30, 34의 경우와 같음) 여기광의 선폭이 좁으면 그 에너지와 일치하는 Eu³⁺ 이온만 여기하여 형광을 방출하므로 방출스펙트럼의 선폭이 좁고, 여기광에 에너지가 일치하는 Eu³⁺ 이온의 형광(site-selective)만 볼 수있다.(그림 36의 경우와 같음)

만약 시료에 첨가된 Eu³⁺이 첨가된 TiO₂의 위치(site)에 따라 에너지가 다른 종류가 존재하면 각각의 site에 따른 에너지준위와 선택률이 다르다. 여기파장의 변화는 각기 다른 site에 존재하는 Eu³⁺을 여기하는 것이 되며, 각각의 site에 따

른 형광스펙트럼을 방출한다. 특히 Eu^{3+} 의 $^5\text{D}_0$ 준위는 singlet 이므로 Eu^{3+} 의 site에 따라 에너지의 변화가 쉽게 나타난다. 그림 36에서와 같이 여기파장을 4.5nm(0.017eV) 변화시켜도 형광스펙트럼의 변화가 없는 것으로 보아 형광을 방출하는 Eu^{3+} 이 같은 site에 존재하거나 비슷한 물리적 환경에 있는 것으로 추정할 수 있다.

그림 36의 site-selection 형광스펙트럼은 그림 30, 34의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 형광과 같이 선폭이 넓고, 피크의 분리가 전혀 없으며, site-selection 형광이 전혀 나타나지 않았다. 11K의 저온에서 측정하였음에도 불구하고 형광메카니즘에 기여하는 phonon의 감소에 따른 스펙트럼의 sharpness가 나타나지 않았다. 본 연구에서 합성한 TiO_2 에 첨가한 Eu^{3+} 는 dilute doping 계의 형광메카니즘과 전혀 다른 상태임을 알 수 있으며, Eu^{3+} 가 좁은 공간에 집단적으로 존재하며 방출하는 형광임을 짐작할 수 있다.

그림 37은 $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ 2%의 여기파장에 따른 감쇠곡선곡선이다. 11K의 온도에서 측정하였으며, 형광의 세기를 자연 log로 나타내었다. 여기파장을 577.5, 579.0, 580.5nm로 하여 $^5\text{D}_0$ 준위로 여기하였고, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 천이(614nm)의 형광세기를 지연시간에 따라 측정하였다. 수명시간은 여기파장에 무관하게 약 0.45ms로 계산되었다. Eu^{3+} 이온이 위치한 site가 달라지면 Eu^{3+} 의 에너지(스펙트럼)가 바뀔 뿐만 아니라 형광수명시간(천이확률) 등의 relaxation dynamics도 변하게 된다. 그림 37과 같이 여기파장의 변화에 무관하게 Eu^{3+} 이온의 수명시간이 같은 것은 최종적으로 형광을 방출하는 Eu^{3+} 의 site가 동일한 것으로 추정할 수 있다.

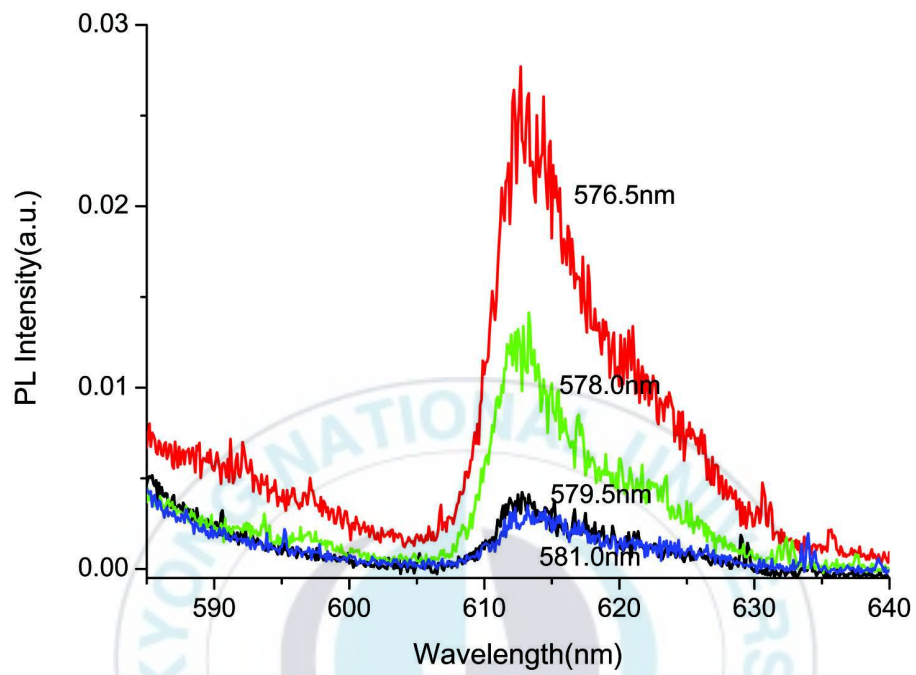


그림 36. $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ 2%의 site selection PL 스펙트럼.

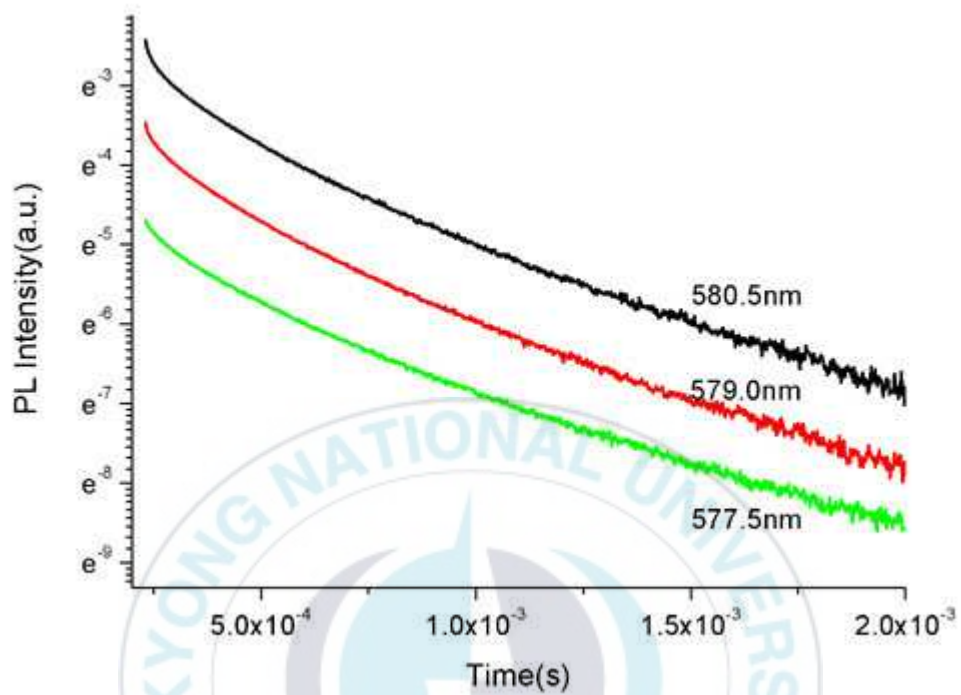


그림 37. $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ 2%의 여기파장에 따른 감쇠곡선.

그림 38은 측정온도에 따른 $\text{TiO}_2\text{:Eu 2\%}$ 의 PL 스펙트럼이다. $597\text{nm}({}^5\text{D}_0$ 준위)로 여기하였으며, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 천이의 형광스펙트럼을 $11\text{K} - 295\text{K}$ 범위에서 측정하였다. 형광을 측정하는 시료의 온도가 낮아지면 phonon에 의한 line broadening과 형광감쇠가 감소하여 형광 피크가 날카로워지고 형광의 세기가 급격히 증가한다. 그림 38에서와 같이 11K 의 형광스펙트럼은 상온의 형광스펙트럼과 같은 선폭을 보이고 있으며 형광의 세기도 상온의 세기에 비하여 4배 정도 증가하였다. 이는 Eu^{3+} 이온이 온도변화에 따른 phonon의 영향을 받지 않는 환경에 있거나, phonon의 영향을 무시할 수 있는 환경에 있음을 보여 주는 것으로 추정할 수 있다.

그림 39은 측정온도에 따른 $\text{TiO}_2\text{:Eu 2\%}$ 의 형광감쇠곡선이다. $597\text{nm}({}^5\text{D}_0$ 준위)로 여기하였으며, $614\text{nm}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)$ 의 감쇠곡선을 $11\text{K} - 295\text{K}$ 범위에서 측정하였다. 형광감쇠곡선은 수명시간이 짧은 부분과 긴 부분으로 이루어져 있으며, 수명시간이 긴 부분의 수명시간은 측정온도가 $11, 100, 200, 295\text{K}$ 일 때 각각 $0.45, 0.33, 0.34, 0.33\text{ms}$ 이었다. 형광을 측정하는 시료의 온도가 높아지면 phonon assisted relaxation이 증가하여 수명시간이 짧아진다. 낮은 온도에서는 relaxation 과정에서 phonon의 기여가 감소하여 line broadening과 형광감쇠가 감소하며, 형광 피크가 뾰족해 지고 형광의 세기가 급격히 증가한다. 그림 38에서와 같이 측정된 이 수명시간은 11K 의 경우를 제외하면 온도에 따른 수명시간의 변화가 나타나지 않는 것으로 보여 진다. 즉 그림 38과 39의 결과로부터 Eu^{3+} 이온은 phonon에 의한 영향이 작게 나타나는 relaxation mechanism의 형광 특성을 보이고 있다.

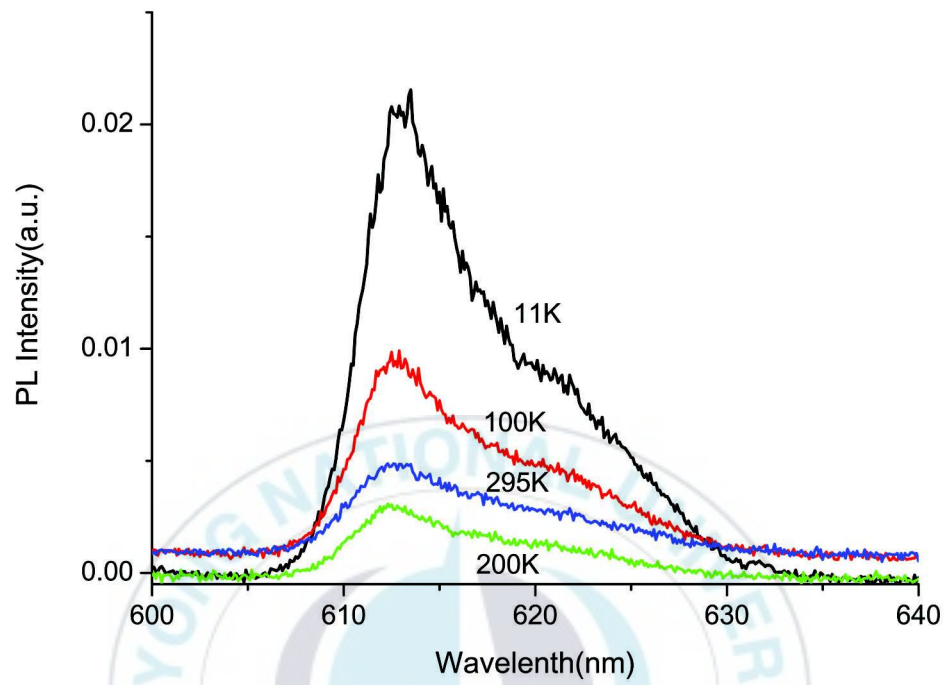


그림 38. TiO₂:Eu 2%의 온도에 따른 PL 스펙트럼.

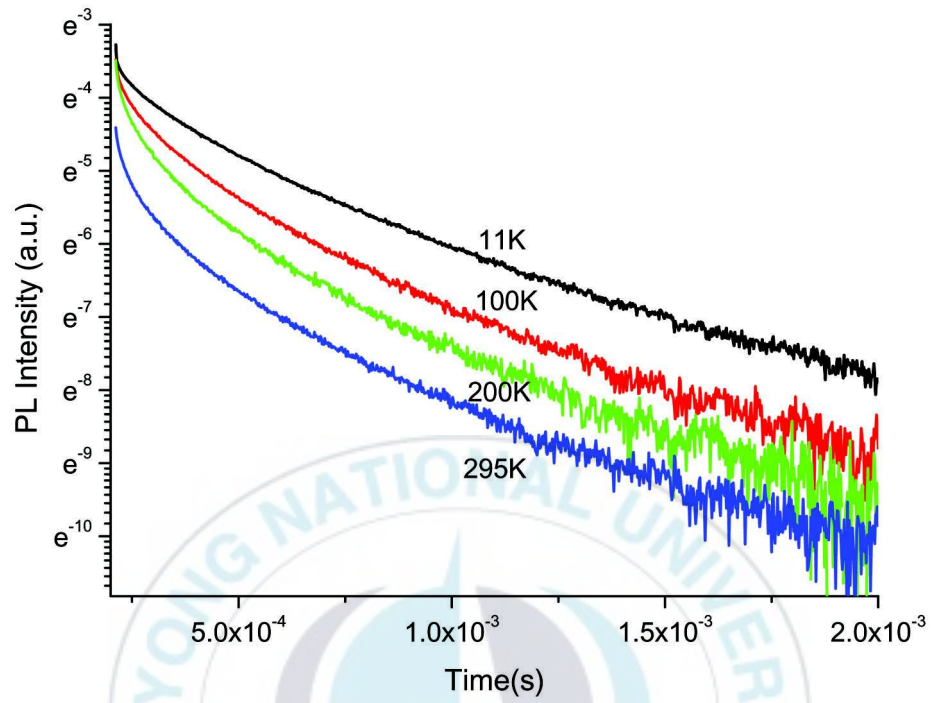


그림 39. $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ 2%의 형광감쇠곡선.

그림 40는 Eu의 농도에 따른 형광 스펙트럼이다. 579nm(5D_0)로 여기하고, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 의 형광을 측정하였으며, 측정온도는 11K이다. 첨가한 Eu의 농도는 0.2, 2, 10% 이었으며, 농도의 비가 최대 50배이다. dilute doping한 계에서는 첨가한 활성이온의 농도가 낮으면 활성이온의 intrinsic한 형광을 볼 수 있다. 활성이온의 농도가 점차 증가하면 활성이온간의 상호작용이 활발해져서 이 상호작용에 의해 활성이온의 에너지가 변하고, 형광 relaxation의 과정도 변화한다. 활성이온 간의 상호작용의 증가에 의한 에너지 준위의 변화는 형광선폭을 넓게 하며, 형광메카니즘의 변화는 형광수명시간의 감소와 농도에 의한 형광의 quenching을 나타낸다. 그림 40와 같이 Eu의 농도가 0.2% 일 때의 형광스펙트럼과 10%일 때의 형광스펙트럼의 선폭은 동일하다. 즉 형광스펙트럼의 선폭이 활성이온의 농도에 무관하다.

그림 41은 $TiO_2:Eu$ 의 감쇠곡선이다. 579nm(5D_0)로 여기하였으며, 614nm($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) 에서 측정하였으며 측정온도는 11K이다. 첨가한 Eu의 농도는 0.2, 2, 10%이며, 형광이 급격히 감소하는 부분을 제외하고 계산한 각각의 수명시간은 0.45, 0.45, 0.55ms이었다. dilute doping 계에서 활성이온의 농도가 임계값보다 높으면 활성 이온간의 상호작용이 활발해지고, 형광의 효율이 감소하고, 수명시간도 짧아진다. 그림 41에서 측정한 3개의 시료의 형광수명시간은 거의 동일한 것으로 보이며 활성이온의 농도에 따른 의존성이 없었다.

그림 42는 Eu의 농도에 따른 형광여기스펙트럼이다. 5D_0 준위로 여기하였으며 total emission을 측정하였다. 측정한 시료의 Eu 농도는 각각 0.2, 2, 10%이며, 11K에서 측정하였다. 그림 42와 같이 3개의 여기 스펙트럼에서 활성이온의 농도에 따른 선폭, 피크의 위치 등의 변화가 전혀 나타나지 않으며 단순히 형광의 세기만 변화였다.

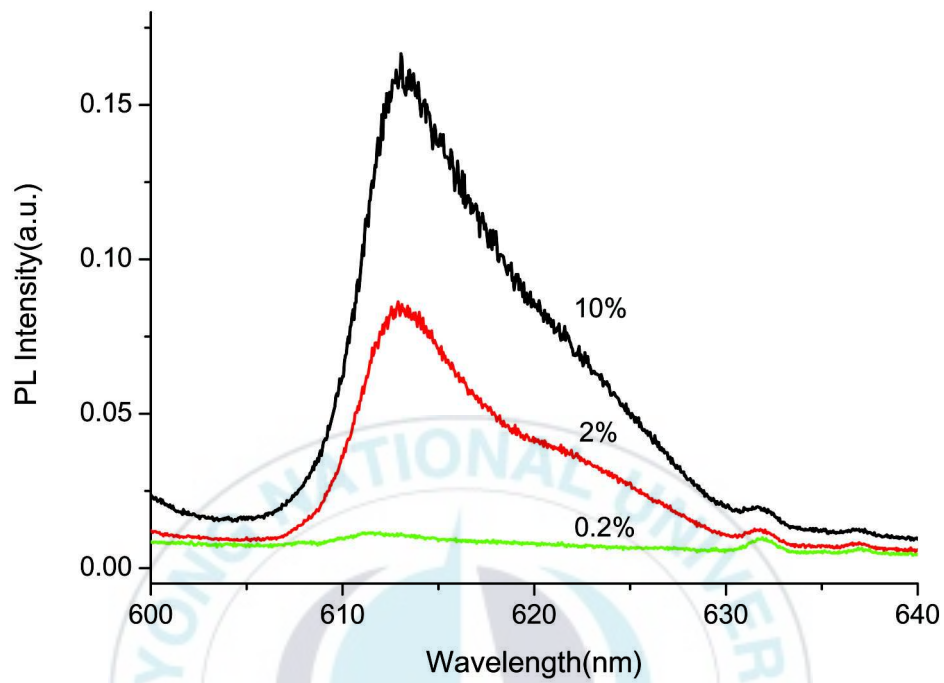


그림 40. Eu의 농도에 따른 PL 스펙트럼.

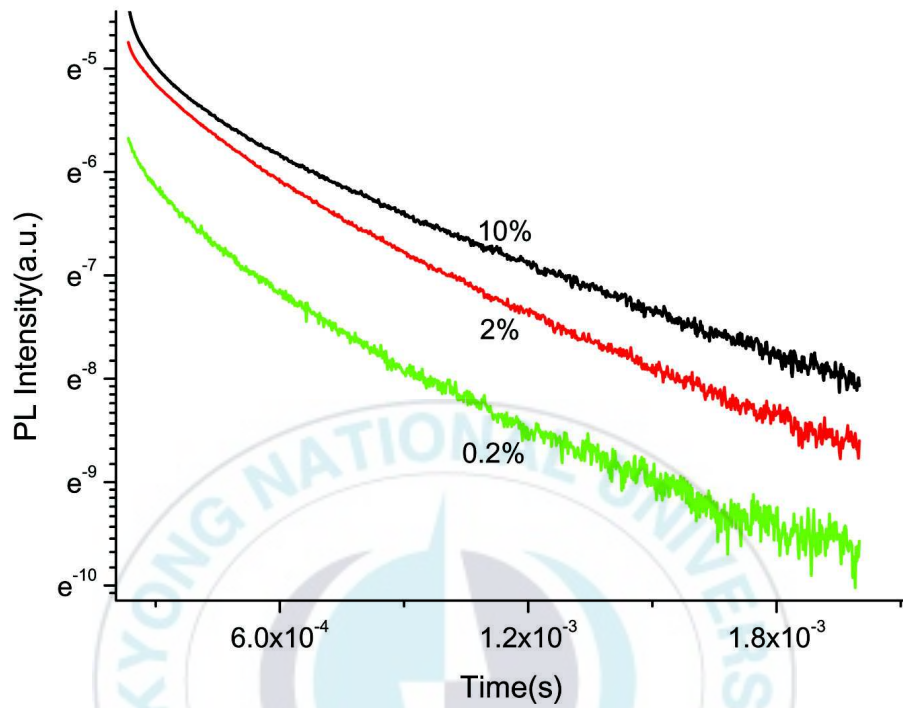


그림 41. Eu의 농도에 따른 $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ 의 형광감쇠곡선.

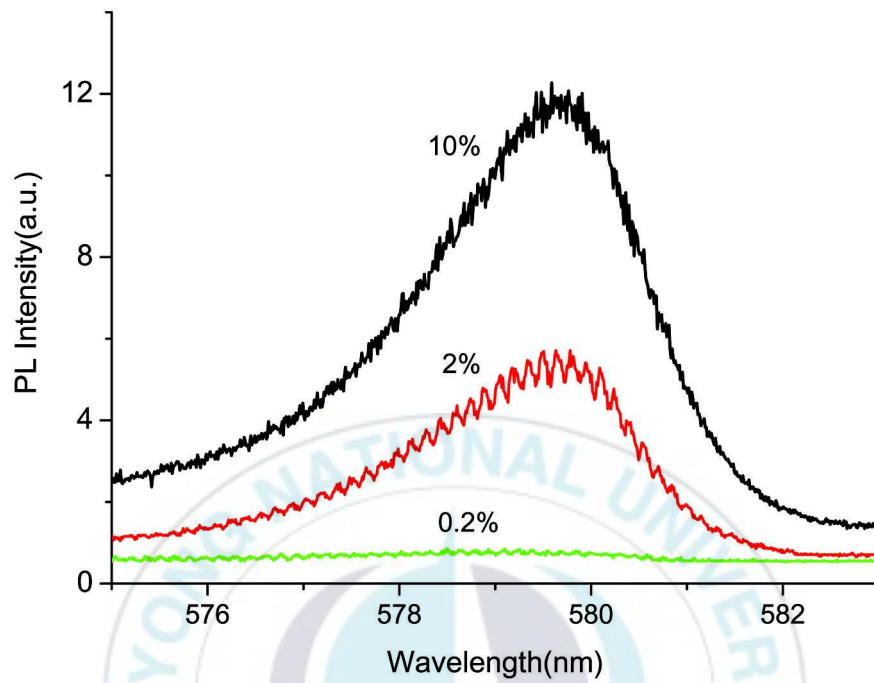


그림 42. Eu의 농도에 따른 PLE 스펙트럼.

Core-shell 방법과 solvothermal 방법으로 합성한 $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ 나노분말의 분광학적인 특성을 연구하였다. Eu의 산화물이 core, TiO_2 나노결정이 shell인 나노구조로 합성하였으며, core의 좁은 영역에 Eu^{3+} 이 밀집되어 분포한 상태로 있는 나노구조체이다. 이 나노구조체는 형광스펙트럼이 broad하며, CTB, host band 등이 나타나지 않고 Eu^{3+} 이온이 집단적으로 존재하는 형광체의 형광특성을 보인다. 광활성이온인 Eu^{3+} 이 집단적으로 분포한 상태에서는 Eu^{3+} 간의 에너지 전달이 매우 활발하며 이를 energy migration이라 하며 그림 43의 모식도와 같다. 모식도에서 A, B, C, D 등은 에너지가 조금씩 다른 Eu^{3+} 이온이다. 여기한 이온 A가 이웃한 이온 B로 에너지를 전달하고, B는 C에게, C는 D에게로, ... , 차례로 에너지 전달이 매우 빠르게 나타나는 계이며, 광활성 이온이 밀집한 계의 분광학적인 특성 중 하나이다. 또한 농도소광의 한계농도가 20%로 dilute doping 계에 비하여 매우 높으며 이는 core에서 발생한 excitation이 core에 confine 되었음을 보여주고 있다.

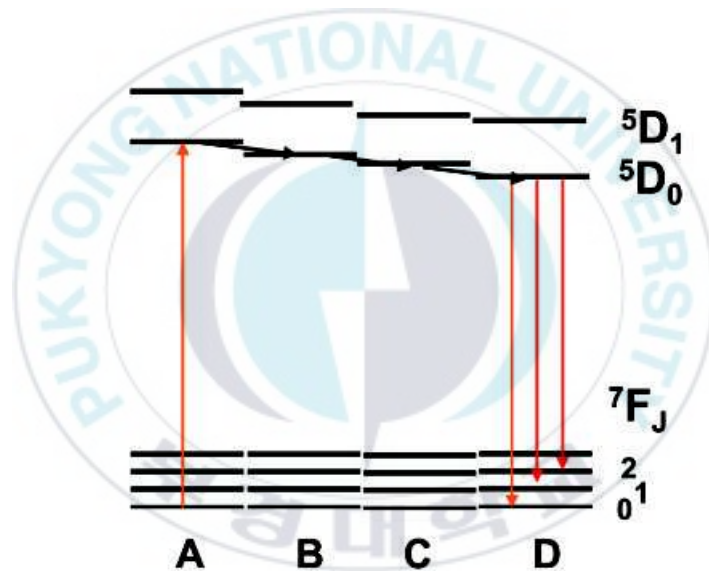


그림 43. Energy migration의 개념도.

4. 결론

본 연구에서는 금속이온을 첨가한 TiO_2 를 reverse micelle 방법과 solvothermal 방법을 이용하여 합성하였다. 합성한 TiO_2 는 금속이온의 산화물이 core, TiO_2 나노결정이 shell이 되는 나노구조체로 설계하였으며, reverse micelle 반응에서 core-shell의 구조를 형성하고 solvothermal 반응으로 shell을 결정화하였다. solvothermal 반응은 250°C 에서 24시간 동안 진행하였다. 합성한 TiO_2 입자의 크기는 약 8 nm이며, 첨가한 금속이온의 종류에 관계없이 모두 anatase 상이었다. 첨가한 금속이온은 Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Pb, Eu, Tb 이며, 각각의 농도는 2 %이다.

core-shell의 나노구조를 열처리하면 core와 shell이 서로 확산하며, TiO_2 나노결정립이 성장하고 상전이한다. 순수한 TiO_2 에서는 750°C 일 때 rutile 상이 생성되기 시작하여, 850°C 일 때 rutile 상으로 완전히 전이하였으며, 이때 결정립의 크기는 약 50nm 이었다. Mn, Co 이온을 각각 첨가한 TiO_2 는 순수한 TiO_2 보다 낮은 온도에서 상전이하였으며 결정립도 빠르게 성장하였다.

Mn^{2+} 와 Cr^{3+} 를 각각 첨가한 TiO_2 나노입자는 anatase 결정상에서는 Mn^{2+} , Cr^{3+} 의 전하상태를 유지하며 doping 하였으며, rutile 결정상이 되면서 Mn^{4+} , Cr^{4+} 로 전하상태가 바뀌면서 Ti^{4+} 자리에 치환되어 doping하였다. Eu, Tb 이온이 첨가된 TiO_2 는 900°C 일 때까지 rutile로 상전이지 않았으며 순수한 TiO_2 에 비하여 입자의 성장도 느리게 나타났다. Co, Ni, Pb, Eu, Tb 이온이 첨가된 TiO_2 에서는 rutile로 상전이를 시작하는 온도에서 CoTiO_3 , NiTiO_3 , PbTi_3O_7 , $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 등의 새로운 화합물이 석출되었다.

core-shell 방법과 solvothermal 방법으로 합성한 $\text{TiO}_2\text{:Eu}$ 나노분말의 분광학적 특성을 연구하였다. Eu의 산화물이 core, TiO_2 나노결정이 shell인 나노구조로 합성하였으며, core의 좁은 영역에 Eu^{3+} 이 밀집되어 분포한 상태로 있는 나노구조체이다. 이 나노구조체는 형광스펙트럼이 broad하며, CTB, host band 등이 나타나지 않고 Eu^{3+} 이온이 집단적으로 존재하는 형광체의 형광특성을 보인다. 이는 광활성이온인 Eu^{3+} 이 집단적으로 분포한 상태에서 나타나는 energy migration과 같았다. 또한 농도소광의 한계농도가 20%로 dilute doping 계에 비하여 매우 높으며 이는 core에서 발생한 excitation이 core에 confine 됨을 보여주고 있다.

참 고 문 헌

- [1] J. Reintjes and M. B. Schultz, J. Appl. Phys. **39**(1968) 5254.
- [2] W. T. Geng and Kwang Kim, Phys. Rev. B **68**(2003) 125203
- [3] S. J. Tauster, S. C. Fung and R. L. Garten, J. Am. Chem. Soc. **100**(2003) 170.
- [4] D. J. Dwyer, S. D. Cameron and J. Gland, Surf. Sci. **159**(1985) 430.
- [5] Shang - Di Mo and W. Y. Ching, Phys. Rev. B **51**(1995) 13023.
- [6] X. Ding and X. Liu, J. Mater. Res. **13**(9)(1998) 2556.
- [7] H. Zhang and J. F. Banfield, J. Mater. Res. **15**(2000), 437.
- [8] A. Amorelli, J. C. Evans and C. C. Rowlands, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **85**(1989) 4031.
- [9] R. J. Kennedy and P. A. Stampe, J. Crystal Growth **252**(2003) 333.
- [10] A. Fujishima and K. Honda, Nature **238**(1972) 37.
- [11] Yi Hu*, H.-L. Tsai, C.-L. Huang, J. Eur. Cer. Soc. **23**(2003) 691.
- [12] Hengzhong Zhang and Jillian F. Banfield, J. Mater. Chem., **8**(1998) 2073.
- [13] Hengzhong Zhang and Jillian F. Banfield, J. Phys. Chem. B **104**(2000) 3481.
- [14] Andrew Burns, G. Hayes, W. Lia, J. Hirvonen, J. Derek Demareed, S. Ismat Shah, Mater. Sci. Eng. B **111**(2004) 150.
- [15] J. Arbiol, J. Cerda` , G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiro`, A. Cornet, and J. R. Morante, J. Appl. Phys. **92**(2002) 854.
- [16] Yu-Hong Zhang, Armin Reller, Mater. Sci. Eng. C **19**(2002) 323.
- [17] S. Mahanty, S. Roy, Suchitra Sen, J. Crystal Growth **261**(2004) 77.
- [18] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasagawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, Science **291**(2001) 854.
- [19] Nguyen Hoa Hong, Antoine Ruyter, W. Prellier, Joe Sakai, Appl. Phys. Lett., **85**(2004) 6212.
- [20] Nguyen Hoa Hong, W. Prellier, Joe Sakai, Awatef Hassini, Appl. Phys. Lett., **84**(2004) 2850.
- [21] Nguyen Hoa Hong, Joe Sakai, Antonie Ruyter, Virginie Brize, Appl.

- Phys. Lett., **89**(2006) 252504.
- [22] Nguyen Hoa Hong, Joe Sakai, Awatef Hassini, Appl. Phys. Lett., **84**(2004) 2602.
- [23] K. Mamiya, T. Koide, A. Fujimori, H. Tokano, H. Manaka, A. Tanaka, H. Toyosaki, T. Fukumura, M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett., **89**(2006) 062506.
- [24] Y. L. Soo, G. Kioseoglou, S. Kim, Y. H. Kao, P. Sujatha Devi, John Parise, R. J. Gambino, P. I. Gouma, Appl. Phys. Lett., **81**(2002) 655.
- [25] S. X. Zhang, S. B. Ogale, L. F. Fu, S. Dhar, D. C. Kundaliya, W. Ramadan, N. D. Browning, T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett., **88**(2006) 012513.
- [26] S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycki, D. L. Ederer, U. Diebold, Appl. Phys., **79**(2001) 3467.
- [27] S. A. Chambers, T. Droubay, C. M. Wang, A. S. Lea, R. F. C. Farrow, L. Folks, V. Deline, S. Anders, Appl. Phys. Lett., **82**(2003) 1257.
- [28] D. H. Kim, J. S. Yang, K. W. Lee, S. D. Bu, and T. W. Noh, S.-J. Oh, Y.-W. Kim, J.-S. Chung, H. Tanaka, H. Y. Lee, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett. **81**(2002) 2421.
- [29] D. H. Kim, J. S. Yang, Y. S. Kim, D.-W. Kim, T. W. Noh, S. D. Bu, Y.-W. Kim, Y. D. Park, S. J. Pearton, Y. Jo, J.-G. Park, Appl. Phys. Lett., **83**(2003) 4574.
- [30] E.F. Schubert, J.E. Cunningham, W.T. Tsang, G.L. Timp, Appl. Phys. Lett. **51**(1987) 1170.
- [31] C.E.C. Wood, G. Metze, J. Berry, L.F. Eastman, J. Appl. Phys. **51**(1980) 383.
- [32] E.F. Schubert, J.E. Cunningham, W.T. Tsang, T.H. Chiu, Appl. Phys. Lett. **49**(1986) 292.
- [33] J.L. De Miguel, S.M. Shibli, M.C. Tamargo, B.J. Skromme, Appl. Phys. Lett. **53**(1988) 2065.
- [34] Huaibing Wang, Jianping Liu, Nanhui Niu, Guangdi Shen, Shuming

- Zhang, J. Crystal Growth **304**(2007) 7.
- [35] Kohei Yanagisawa, Suguru Takeuchi, Hiroshi Yoshitake, Koji Onomitsu, Yosizi Horikoshi, J. Crystal Growth **301**(2007) 634.
- [36] Wang, S., Jarrett, B. R., Kauzlarich, S. M., Louie, A. Y., Am. Chem. Soc. **129**(2007) 3848.
- [37] Ombretta Masala, Ram Seshadri, Am. Chem. Soc., **127**(2006), 9354.
- [38] Sungjee Kim, Brent Fisher, Hans-Jürgen Eisler, Mounji Bawendi, J. Am. Chem. Soc., **125**(2003) 11466.
- [39] Hyungrak Kim, Marc Achermann, Laurent P. Balet, Jennifer A. Hollingsworth, Victor I. Klimov, J. Am. Chem. Soc., **127**(2005) 544.
- [40] J. Yang, Jim Yang Lee, L. X. Chen, Heng-Phon Too, J. Phys. Chem. B **109**(2005) 5468.
- [41] G. Pellegrini, G. Mattei, V. Bello and P. Mazzoldi, Mater. Sci. Engineer. C, In Press.
- [42] F. Ren, C.Z. Jiang, Y.H. Wang, Q.Q. Wang and J.B. Wang, Nuclear Instr. Methods in Phys. Resear. B **245**(2006) 427.
- [43] D. Manikandan, S. Mohan, K.G.M. Nair, Physica B **337**(2003) 64.
- [44] A. Conde-Gallardo, M. García-Roch, R. Palomino-Merino, M.P. Vela'squez-Quesad, I. Hernández-Caldero', Appl. Surface Sci. **212**(2003) 583.
- [45] Q.G. Zeng, Z.J. Ding, Z.M. Zhang, J. Lumin. **118**(2006) 301.
- [46] Lucas A. Rocha, Eduardo F. Molina, Katia J. Ciuffi, Paulo S. Calefi, Eduardo J. Nassar, Mater. Chem. Phys. **101**(2007) 238.
- [47] E.L. Prociow, J. Domaradzki, A. Podhorodecki, A. Borkowska, D. Kaczmarek, J. Misiewicz, Thin Solid Films **515**(2007) 6344.
- [48]. S. D. Romano and D. H. Kurlat, Chem. Phys. Lett. **323**(2000) 93.
- [49]. T. Hyeon, S. S. Lee, H. Park, Y. Chung, and H. B. Na, J. Am. Chem. Soc. **123**(2001) 12798.
- [50]. Y. V. Kolen'ko, A. A. Burukhin, B. R. Churagulov, and N. N. Oleynikov, Mater. Lett. **57**(2003) 1124.
- [51]. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd Edi., Addison-Wisley,

Reading, MA (1978)

[52] *CRC handbook of chemistry and physics*, 84th edi., CRC Press(2003).

[53] R.A.Spurr, H.Myers, *Anal. Chem.* **29**(1957) 760.

[54] 김종택, 박두선, *화학결합과 군론*, 형설출판사(1985).

