

## 동시 스퍼터링법에 이용하여 제작한 $TiO_2$ 와 $Ag/TiO_2$ 광학 박막의 특성

김상철 · 한성홍<sup>†</sup>

울산대학교 물리학과

⑨ 680-749 울산광역시 남구 무거2동 산29번지

김의정

울산대학교 화학공학과

⑨ 680-749 울산광역시 남구 무거2동 산29번지

이충우 · 주종현

(주)인희라이팅

⑨ 780-820 경북 경주시 외동읍 문산리 742-28

김구철

(주)한일진공기계

⑨ 402-063 인천광역시 남구 도화3동 822-3

(2004년 12월 24일 받음, 2005년 3월 10일 수정본 받음)

고주파 마그네트론 동시 스퍼터링법을 이용하여  $TiO_2$  박막에 Ag를 도핑한  $Ag/TiO_2$  박막을 제작하고, 열처리 온도에 따른 박막의 물리적, 화학적 특성을 조사하였다. XRD 측정 결과로부터 금속을 도핑한 박막이 순수  $TiO_2$  박막보다 결정크기가 더 작은 것을 확인하였으며, SEM 측정 결과로부터  $Ag/TiO_2$  박막은 순수  $TiO_2$  박막보다 입자의 크기가 작고 균일하다는 것을 알 수 있었다. 제작된 박막은 가시광선 영역에서 높은 투과율을 나타내었다. 600°C에서 열처리한 박막은アナ타제 결정상이 나타났으며, 900°C에서 열처리한 박막은アナ타제와 루타일상이 혼합되어 나타났다. 특히, 900°C에서 열처리한 경우アナ타제에서 루타일로의 상전이에 따른 밴드갭 에너지의 변화에 의해 박막의 흡수단이 장파장 영역으로 이동하였다. 또한 박막 내의 흡수와 산란효과에 의해 투과율이 감소하였다.  $Ag/TiO_2$  박막의 광활성은 순수  $TiO_2$  박막보다 우수함을 알 수 있었다.

주제어 : co-sputtering,  $TiO_2$  film,  $Ag/TiO_2$  film, Ag-doped, photocatalytic activity.

### I. 서 론

$TiO_2$  박막은 좋은 내구성과 높은 굴절률을 가지고 있는 전이 금속 산화물 중 하나다.<sup>[1]</sup> 결정 구조가アナ타제형인 산화티타늄은 자외선을 비추면 산화티타늄 표면에 묻어 있는 유기화합물이 산화되어 이산화탄소와 물로 분해되므로, 악취제거, 살균 및 오염물질 분해 등의 자기정화 기능을 갖고 있다.<sup>[2]</sup> 따라서 이러한 우수한 특성을 가진  $TiO_2$ 는 광필터,<sup>[3]</sup> 세라믹막,<sup>[4]</sup> 가스센서,<sup>[5]</sup> 광도파관,<sup>[6]</sup> 광촉매<sup>[7,8]</sup> 등으로 응용이 시도되었다. 일반적으로  $TiO_2$ 는 rutile(tetragonal), anatase(tetragonal), brookite(orthorhombic)의 세 가지 결정형태를 가지며, rutile 결정상은 가장 안정된 상태를 보이고 있다. 이러한  $TiO_2$  박막의 결정상들은 열처리 과정에 의해서 amorphous에서 anatase 결정상으로, anatase 결정상에서 rutile 상으로 상전이가 비교적 쉽게 일어날 수 있다.<sup>[9,10]</sup> 따라서 열처리 효과에 따른  $TiO_2$  박막의 구조적 특성 변화에 대한 연구가

활발히 진행되고 있다.  $TiO_2$  박막을 제작하기 위한 물리적인 방법으로는 sputtering, e-beam evaporation<sup>[11]</sup> 등이 이용되고 있으며, sol-gel method,<sup>[12]</sup> chemical vapor deposition<sup>[13]</sup> 등과 같은 화학적인 방법도 이용되고 있다. 이러한 여러 제조방법들 중에서 스퍼터링 방법은 박막을 형성하는 이온들의 이온에너지를 높여주어 냉어리에 가까운 성질을 가지게 하므로 조밀한 박막을 제작하는데 이용되며, 박막의 대면적 코팅과 표면 경도가 우수한 박막을 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다.<sup>[14]</sup> 또한 제작 후 열처리 온도나 증착조건, 불순물 도핑에 따른  $TiO_2$  박막의 구조적·유전체적인 특성에 관한 활발한 연구도 진행되었다.<sup>[15]</sup> Ag, Au, Pt 등과 같은 금속성 물질을  $TiO_2$  박막에 도핑하여 광활성을 개선하기 위한 연구가 있었으며,<sup>[16]</sup> Cu, Ce, Nd, 그리고 Fe 등과 같은 금속성 물질을 도핑하여 제작된 박막을 열처리에 따른 광학적, 구조적 특성 변화에 대한 연구가 진행되어 왔다.<sup>[17-20]</sup> 따라서, 이러한 금속성 물질을  $TiO_2$  박막에 도핑하여 기존 박막에서 구현할 수 없었던 광학적, 구조적 특성들을 가질 수 있다. 이러한 금속성 물질을 도핑하여 제조하는 방법에는 co-evaporation법과

<sup>†</sup>E-mail: shhahn@ulsan.ac.kr

co-sputtering 법이 이용되고 있으며, 두 가지 제조 방법은 박막의 조성물질의 종류와 각 물질의 조성비를 변화시켜 혼합 박막을 제작할 수 있다. 특히, 두 가지 물질을 동시에 sputtering 하여 제작하는 co-sputtering 법은 균질한 대면적의 박막 제조에 적용할 수 있다는 장점을 가지고 있어 널리 이용되고 있다.<sup>[21]</sup>

본 연구에서는 산화물 타겟을 사용한 고주파 마그네트론 동시 스퍼터링법을 이용하여 금속을 도핑한  $\text{TiO}_2$  박막을 제작하여 금속 도핑과 열처리 온도에 따른 물리적, 화학적 특성변화를 조사하였다.

## II. 실험방법

$\text{TiO}_2$ 와  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막을 제작하기 위해 3개의 독립된 sputter source가 substrate를 중심으로 초점이 맞춰져 있는 고주파 마그네트론 동시 스퍼터링 시스템(HVS-380)을 사용하였다.  $\text{TiO}_2$  타겟은 순도 99.9%  $\text{TiO}_2$  powder를 고압으로 압축하여 1150°C의 고온에서 5시간 동안 소결시킨 후 일정한 속도로 상온 냉각시켜 제작하였다.  $\text{TiO}_2$ 와 Ag 타겟은 직경이  $5 \times 10^{-2}$  m이며, 플라즈마에 의한 타겟의 열적인 피해를 최소화하기 위해 냉각수를 흘려 냉각하였다. 플라즈마 내의 Ar 가스의 흐름은 mass flow controller를 사용하여 조절하였으며, 초기 진공도는  $4 \times 10^{-6}$  Torr이며, 박막을 제작하기 전에 타겟에 존재하는 불순물이나 산화막을 제거하기 위해 아르곤 가스만을 주입한 후  $4 \times 10^{-3}$  Torr의 압력에서 10분간 예비 스퍼터링을 실시하였다. 스퍼터링 시 진공도는  $4 \times 10^{-3}$  Torr를 유지하였고,  $\text{TiO}_2$ 와 Ag 타겟에 인가되는 RF power는 각각 240 W, 5 W로 하였다. 타겟과 기판사이의 거리는 150 mm이고, 기판으로는 quartz glass를 사용하였으며, 균일한 박막을 제작하기 위해 기판의 회전속도와 온도를 각각 5 rpm, 250°C로 유지하였다. 증착된 박막은 승온속도를 5 °C/min으로 300-900°C의 온도 범위에서 1시간 동안 열처리한 후 자연 냉각하였다.

제작된 박막의 결정상을 알아보기 위해 X-선 회절기(XRD, Philips PW3710)를 사용하여 입사각을 4°로 2θ의 범위로 20-60°에서 scan하였고, X선원은 Cu의  $\text{K}\alpha(\lambda=1.5406 \text{ \AA})$ 를 사용하였다. 측정된 회절 패턴으로부터 다음의 Scherrer 식을 이용하여 박막의 결정상의 크기를 계산하였다.<sup>[22]</sup>

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

여기서, L은  $\text{TiO}_2$  박막의 결정 크기이고, k는 상수( $=0.94$ ), λ는 X-선의 파장( $\text{CuK}\alpha=1.5406 \text{ \AA}$ ), β는 실제 반치폭, θ는 peak 중심의 회절 각도이다. 그리고 불균일한 변형력에 의한 영향은 무시하였으며, XRD 장비의 기계적 선풋은 보정하였다.  $\text{TiO}_2$  박막의 표면형상을 조사하기 위해 전자주사현미경(SEM, Hitachi S-4200)을 사용하였고, UV-VIS 분광광도계(HP8453)를 사용하여 300-1100 nm의 파장 범위에서 박막의

투과율을 측정하였다. 박막의 광분해 특성을 알아보기 위해  $\text{TiO}_2$  박막을 농도가  $1 \times 10^{-5}$  mol/L인 메틸렌 블루 용액에 담근 후 BLB 램프(20 W)로 UV를 조사하여 용액의 흡수율을 UV-VIS 분광광도계로 측정하였다.

## III. 결과 및 논의

그림 1은 600°C와 900°C에서 열처리한  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 2θ가 20~30° 인 영역의 다소 높은 피크는 기판으로 사용한 quartz glass의 X-선 연속특성곡선을 나타낸다. 박막의 광분해 성능을 높이기 위해서는 박막의 결정성이 나타나야만 한다. 본 연구에서는 박막의 결정성을 높이기 위해 furnace를 사용하여  $\text{TiO}_2$  박막을 300°C~900°C의 온도에서 1시간 동안 열처리를 하였다. 모든 박막은 열처리 전에 비정질이었으며, 300°C와 600°C에서 열처리한 박막은 아나타제 피크를 보였다. 열처리 온도를 900°C로 한 경우, 아나타제와 루타일 피크가 혼합되어 나타났는데, 이는 아나타제 결정상에서 루타일 결정상으로 상전이가 일어났음을 의미한다. 그림 1에서  $\text{TiO}_2$  박막의 아나타제 피크는  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막의 아나타제 피크보다 세기가 더 크고 폭이 감소하는 것을 알 수 있었다. 열처리 온도에 따른

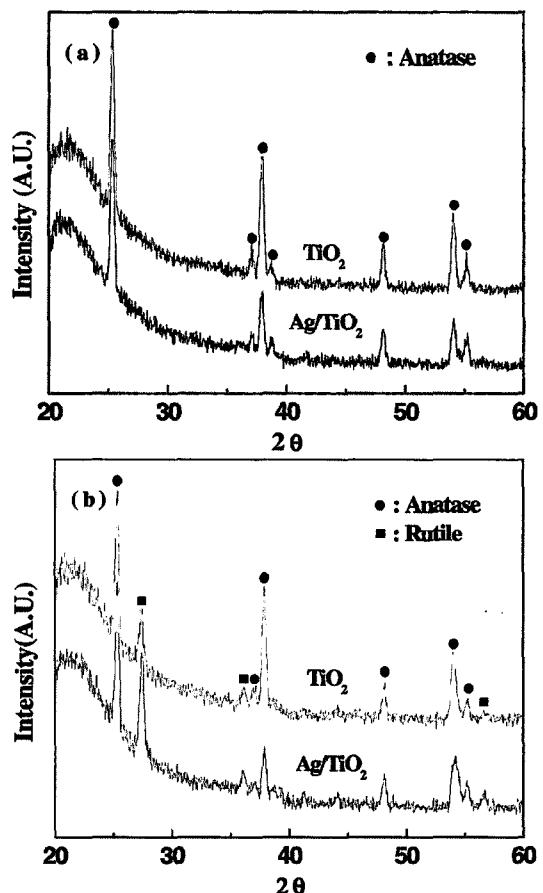
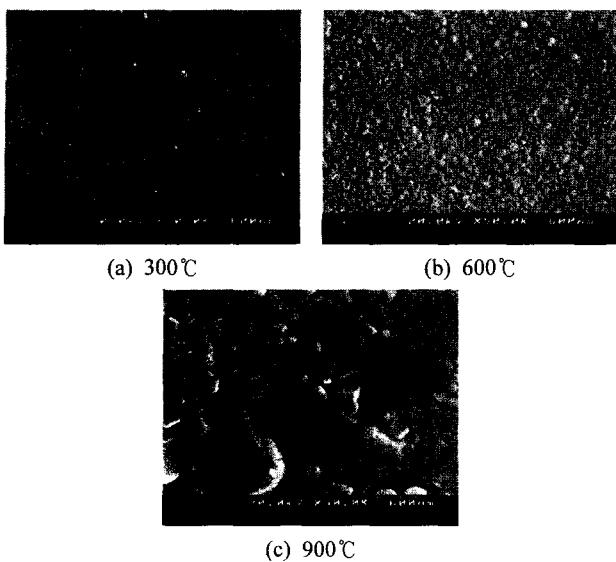
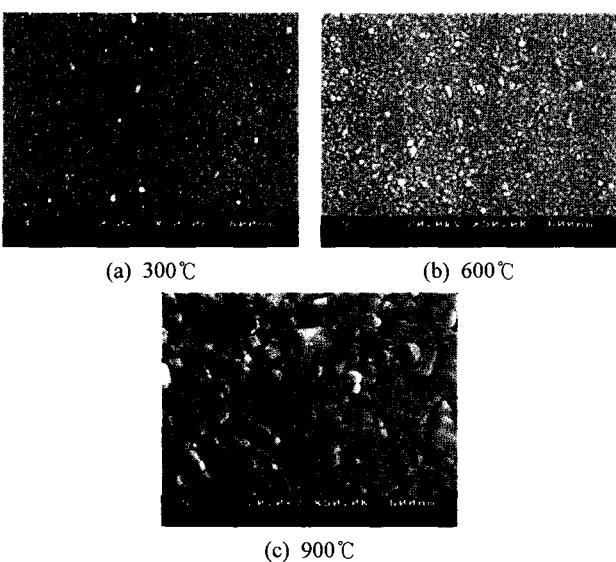


그림 1. 열처리한  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막의 XRD 패턴. (a) 600°C, (b) 900°C

그림 2. 열처리 온도에 따른  $\text{TiO}_2$  박막의 SEM 사진.그림 3. 열처리 온도에 따른  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막의 SEM 사진.

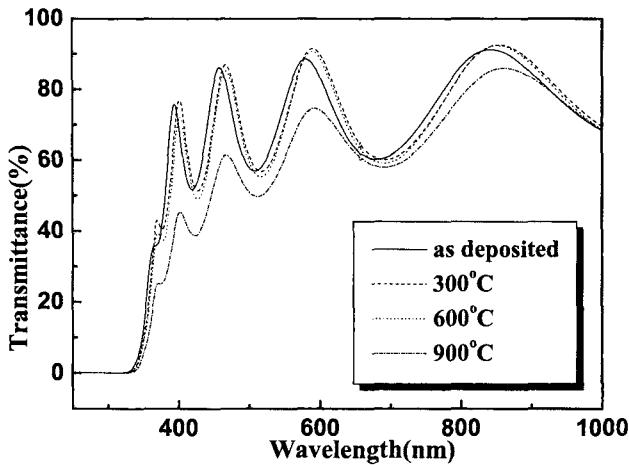
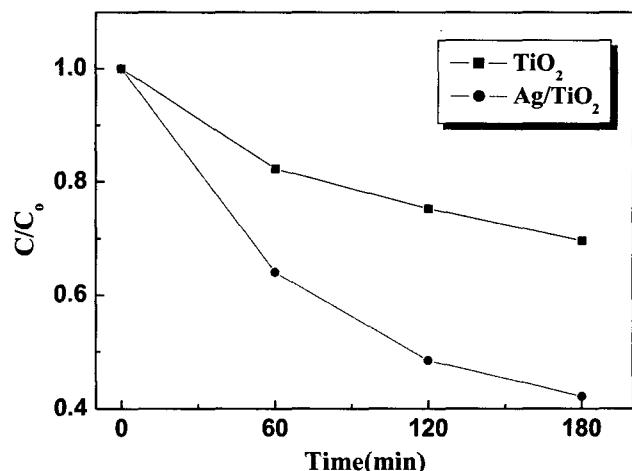
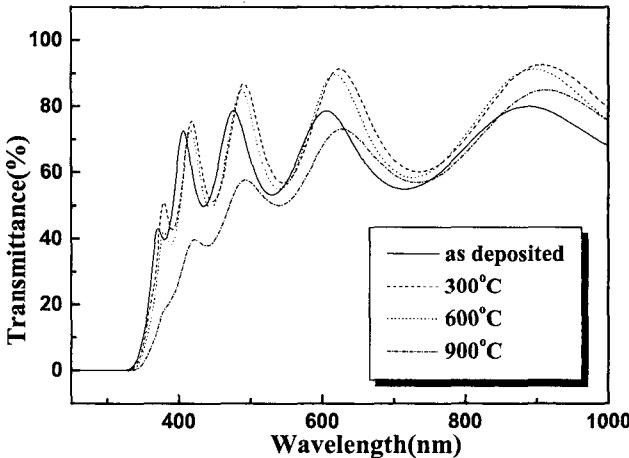
$\text{TiO}_2$ 와  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막의 결정 크기를 XRD 결과로부터 계산하였다.  $\text{TiO}_2$  박막의 경우 아나타제 결정 크기는 23 nm이었고, Ag가 도핑된  $\text{TiO}_2$  박막의 경우 아나타제 결정 크기는 20 nm로 순수  $\text{TiO}_2$  박막보다 더 작게 나타났다. 이는 도핑된 Ag가  $\text{TiO}_2$  박막의 아나타제 결정 성장을 방해한 것으로 판단된다.

그림 2와 3은 quartz glass 기판 위에 제작된  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막에 대해 열처리 온도의 변화에 따라 SEM을 이용하여 박막의 표면을 측정한 것이다. 제작된 박막은 균일하게 형성되었으며 열처리 온도가 높을수록 입자 성장이 활발해짐을 알 수 있었다. 열처리 전의 박막의 표면은 그 입자의 크기가 너무나 작아서 미세구조를 확인할 수 없었다. 하지만

열처리 후에는 박막 표면의 미세구조는 열처리 전과는 크게 다른 형상을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 박막 표면의 미세구조가 열처리 온도 증가에 따라 강하게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 박막을 300°C에서 열처리한 박막은 약 30 nm의 입자 크기를 가지며, Ag를 도핑한 박막과 순수  $\text{TiO}_2$  박막의 입자 크기 차이는 거의 구별할 수 없었다. 반면 600°C의 경우 순수  $\text{TiO}_2$  박막의 입자 크기는 약 60 nm이고,  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막의 입자 크기는 약 40 nm 정도로 순수  $\text{TiO}_2$  박막보다 더 작게 나타났다. 또한 900°C에서는 결정성 장과 아울러 아나타제 결정상에서 루타일 결정상으로 상전이 함에 따라 좀 더 조밀한 박막이 형성되었다고 판단된다. 열처리 전 일차 입자들은 열처리 효과에 의해서 일차 입자의 응집체인 이차 입자로 전환되어, 900°C에서는 이차 입자간의 조밀해짐에 의해 입자가 성장함을 관찰하였다. 이러한 결과는 기판의 온도가 증가할수록 증착된 원자의 이동도가 커지므로 결정립의 크기가 증가하며, 상전이를 위한 활성 에너지가 보다 큰 에너지를 갖는 원자수가 증가하여 결정화가 용이해지기 때문에 여겨진다. 이렇게 제작된 박막은 열처리 온도 증가에 따라 산소가 결핍된 조밀한 결정성 막이 형성되어 박막의 투과율 저하의 원인이 되기도 한다. 또한, 900°C에서 열처리한 박막의 입자 크기 차이는 600°C 일 때보다 더 뚜렷하게 나타났다. 따라서, Ag가 도핑된  $\text{TiO}_2$  박막이 순수  $\text{TiO}_2$  박막보다 입자의 크기가 작고 뭉침이 적어 상대적으로 비표면적이 증가하게 된다. 이런 비표면적의 증가는 광분해 효율에 영향을 미친다.

그림 4와 5는 열처리 온도에 따라 제작된 박막을 UV-VIS 분광광도계를 사용하여 300~1000 nm 파장영역에서 투과율을 측정한 것이다. 제작된 박막의 투과율은 가시광선 영역에서 높은 투과율을 보이고 있다. 모든 박막의 투과율 곡선에서 박막의 간섭에 의한 효과가 나타나고 있다. 열처리 온도 600°C까지는 간섭 효과에 의한 그래프의 진폭이 증가하다가 열처리 온도 900°C에서는 결정화에 따른 입자의 크기 증가에 의해 산란이 많이 발생하여 투과율이 다시 감소하였다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 조밀도가 증가하고 굴절률이 증가함에 의한 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 제작된 박막의 구조적 변화에 따른 조밀도가 증가하여 광학적 특성에 영향을 주었다.<sup>[23]</sup> 900°C에서 열처리 한  $\text{TiO}_2$  박막의 흡수단은 300~600°C에서 열처리한 아나타제 결정상의  $\text{TiO}_2$  박막의 흡수단보다 긴 장파장 영역에서 나타났다. 이는 박막이 아나타제 결정상에서 루타일 결정상으로 상전이 함에 따른  $\text{TiO}_2$  박막의 광학적 흡수 밴드갭 에너지가 변한 것으로 판단된다. 또한 투과율이 급격히 감소하였고, 반투명한 상태로 변하였다. 이는 900°C에서 활발한 결정성장으로 박막 내의 입자 크기 증가에 의한 광산란 효과와 고온에서 박막의 조성이 변함으로 인해 발생한 흡수 때문인 것으로 판단된다.

그림 6은 600°C에서 1시간 동안 열처리한  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막을 메틸렌 블루 용액에 담근 후 UV를 조여 UV-VIS 분

그림 4. 열처리 온도에 따른  $\text{TiO}_2$  박막의 투과율.그림 6. 600°C의 온도에서 열처리한  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막의 광분해 특성.그림 5. 열처리 온도에 따른  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막의 투과율.

광광도계를 사용하여 용액의 흡수율을 측정하여 결정한 메틸렌블루 농도의 시간에 따른 변화를 나타낸 그래프이다. 처음 1시간 동안 메틸렌 블루의 분해가 급격하게 일어났다. 메틸렌 블루의 색깔 변화는 화학적 반응이 일어남을 나타낸다. 일반적으로 입자의 크기가 작을수록 광분해 활성은 더 높아진다.<sup>[24,25]</sup> 그림 6에서 Ag가 도핑된 박막은 순수  $\text{TiO}_2$  박막 보다 광분해 활성이 더 높게 나왔다. 이는 Ag 입자가  $\text{TiO}_2$  박막의 표면에서 전자 acceptor와 같은 작용을 하여 광여기된 전자의 이동을 촉진시켜 전자-정공의 재결합을 억제시킨으로 인해 광분해 활성에 중대한 영향을 미친 것으로 판단된다.<sup>[26]</sup> 이와 더불어 입자 크기가 작은  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막이 입자 크기가 큰  $\text{TiO}_2$  박막보다 비표면적이 커 광분해 활성을 높인 것으로 여겨진다.<sup>[27]</sup> 그 결과  $\text{TiO}_2$  박막보다  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막의 광분해 활성은 커지게 된다.

#### IV. 결 론

본 논문에서는 고주파 마그네트론 동시 스퍼터링법에 의해  $\text{TiO}_2$  박막을 제작하고, 금속 도핑과 열처리 온도에 따른 박막의 물리적, 화학적 특성에 대하여 연구하였다.  $\text{TiO}_2$  박막을 제작하기 전에  $\text{TiO}_2$  powder를 압축하여 고온에서 소결시켜  $\text{TiO}_2$  타겟을 제작하였다. 제작된 타겟과 Ag 타겟을 사용하여  $\text{TiO}_2$  및  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  박막을 제작하여 열처리 온도에 따른 박막의 특성을 여러 가지 측정법을 사용하여 분석하였다.

600°C의 온도에서 열처리한  $\text{TiO}_2$  박막은 아나타제 결정상으로 나타났으며, 900°C로 열처리한 경우 아나타제와 루타일이 혼합되어 나타났다. 또한 박막의 아나타제 결정 크기는 금속 Ag를 도핑한 박막의 결정 크기가 더 작아짐을 알 수 있었다. 이는 Ag 입자가  $\text{TiO}_2$  박막의 아나타제 결정 성장을 억제시킨 것으로 여겨진다. 또한 열처리 온도가 증가할수록 박막의 입자 크기는 커졌고, 금속을 도핑한 박막의 입자 크기가 더 작고 균일하였다. 900°C 이상의 열처리 온도에 의해 제작된  $\text{TiO}_2$  박막의 투과율은 300~800 nm의 파장영역에서 상당히 감소하는 것으로 나타났다. 이는 박막 내의 입자 크기 증가에 의한 산란효과와 흡수 때문인 것으로 판단된다.

600°C에서 열처리한 박막의 광분해 활성은 금속을 도핑한 박막이 더 높은 것으로 나타났는데, 이는 도핑한 금속이 박막 표면에서 전자를 포획하여 전자-정공의 재결합을 억제시켰기 때문이다.

고주파 마그네트론 동시 스퍼터링법을 사용하여 제작된 박막의 특성은 열처리 온도와 금속의 도핑에 크게 의존하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

## 참고문헌

- [1] L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabain and S. Tanemura, "Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films by rf magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol 212-213, pp. 255-263, 2003.
- [2] S. K. Zheng, T. M. Wang, G. Xiang and C. Wang, "Photocatalytic activity of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films prepared by dc magnetron sputtering method," *Vacuum*, vol 62, pp. 361-366, 2001.
- [3] H. Köstlin, G. Frank, G. Hebbinghaus, H. Auding and K. Denissen, "Optical filters on linear halogen-lamps prepared by dip-coating," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 218, pp. 347-353, 1997.
- [4] Y. Yan, S. R. Chaudhuri and A. Sarkar, "Synthesis, characterizations, and optical properties of stacked porous thin films derived from sol-gel process," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, pp. 1061-1065, 1996.
- [5] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés and F. Lévy, "TiO<sub>2</sub> anatase thin films as gas sensors," *Sens. Actuators B*, vol. 26-27, pp. 71-75, 1995.
- [6] J. Zhai, T. Yang, L. Zhang and X. Yao, "The optical wave-guiding properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films prepared by the sol-gel process," *Ceram. International*, vol. 25, pp. 667-670, 1999.
- [7] J. C. Yu, J. Yu and T. Zhao, "Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO<sub>2</sub> thin films by sulfuric acid treatment," *Appl. Catal. B*, vol. 36, pp. 31-43, 2002.
- [8] J. Yu, X. Zhao and Q. Zhao, "Photocatalytic activity of nanometer TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the sol-gel method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 69, pp. 25-29, 2001.
- [9] H. Bach and D. Krause, *Thin Films on Glass*, (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1997), Chapter 4.
- [10] F. Lapostolle, A. Billard and J. von Stebut, "Structure/mechanical properties relationship of titanium-oxygen coating reactively sputter-deposited," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 135, pp. 1-7, 2000.
- [11] A. R. Bally, E. N. Korbeinikova, P. E. Schmid, F. Levy and F. Bussy, "Structural and electrical properties of Fe-doped TiO<sub>2</sub> thin films," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 31, pp. 1149-1154, 1998.
- [12] G. Zhao, H. Kozuka and T. Yoko, "Sol-gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> films containing Au and Ag metal particles," *Thin Solid Films*, vol. 277, pp. 147-154, 1996.
- [13] A. Aidla, T. Uustare, A. A. Kiisler, J. Aarik and V. Sammelselg, "Effect of crystal structure on optical properties of TiO<sub>2</sub> films grown by atomic layer deposition," *Thin Solid Films*, vol. 305, pp. 270-273, 1997.
- [14] H. Ohsaki, T. Tachibana, A. Hayashi, A. Mitsui and Y. Hayashi, "High rate sputter deposition of TiO<sub>2</sub> from TiO<sub>2-x</sub> target," *Thin Solid Films*, vol. 351, pp. 57-60, 1999.
- [15] D. Bhattacharyya, N. K. Sahoo, S. Thakur and N. C. Das, "Spectroscopic ellipsometry of TiO<sub>2</sub> layers prepared by ion-assisted electron-beam evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 360, pp. 96-102, 2000.
- [16] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-wesley, Notre Dame, USA, 1978), Chapter 9.
- [17] D. Mardare and G. I. Rusu, "Structural and electrical properties of TiO<sub>2</sub> RF sputtered thin films," *Mat. Sci. Eng.*, vol. B75, pp. 68-71, 2000.
- [18] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas and G. I. Rusu, "On the structural properties and optical transmittance of TiO<sub>2</sub> r.f. sputtered thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 156, pp. 200-206, 2000.
- [19] F. H. Lu, F. X. Fang and Y. S. Chen, "Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide," *J. European Ceram. Soc.*, vol 21, pp. 1093-1099, 2001.
- [20] A. Hilmi, John H. T. Luong and An-Lac Nguyen, "Utilization of TiO<sub>2</sub> deposited on glass plates for removal of metals from aqueous wastes," *Chemosphere*, vol. 38, pp. 865-874, 1999.
- [21] R. Laird, and A. Belkind, "Cosputtered films of mixed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol A10, pp. 1908-1912, 1992.
- [22] J. W. Yoon, T. Sasaki and N. Koshizaki, E. Traversa, "Preparation and characterization of M/TiO<sub>2</sub> (M=Ag, Au, Pt) nanocomposite thin films," *Scripta Materialia*, vol. 44, pp. 1865-1868, 2001.
- [23] H. Poelman, D. Poelman, D. Depla, H. Tomaszewski, L. Fiermans and R. D. Gryse, "Electronic and optical characterisation of TiO<sub>2</sub> films deposited from ceramic targets," *Surf. Sci.*, vol. 482-485, pp. 940-945, 2001.
- [24] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama and Y. Kubokawa, "Photocatalytic hydrogenation of CH<sub>3</sub>CCH with H<sub>2</sub>O on small-particle TiO<sub>2</sub>: size quantization effects and reaction Intermediates," *J. Phys. Chem.*, vol. 91, pp. 4305-4310, 1987.
- [25] T. M. Wang, S. K. Zheng, W. C. Hao and C. Wang, "Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by r.f. magnetron sputtering method," *Surf. Coat. Tech.*, vol 155, pp. 141-145, 2002.
- [26] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann and V. Murugesan, "Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst," *Water Res.*, vol. 38, pp. 3001-3008, 2004.
- [27] W. C. Hao, S. K. Zheng, C. Wang and T. M. Wang, "Comparison of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powder with different particle size," *J. Mat. Sci. Lett.*, vol. 21, pp. 1627-1629, 2002.

## Characteristics of $TiO_2$ and $Ag/TiO_2$ optical thin film by Co-sputtering method

Sang Cheol Kim and Sung Hong Hahn<sup>†</sup>

Department of Physics, University of Ulsan 680-749, KOREA

<sup>†</sup>E-mail: shhahn@ulsan.ac.kr

Eui Jung Kim

Department of Chemical Engineering, University of Ulsan 680-749, KOREA

Chung Woo Lee and Jong Hyun Joo

\*Inhee Lighting, 742-28, Munsan-ri, Woidong-eup, Kyungju, Kyeongbuk 780-820, KOREA

Goo Cheol Kim

Hanil Vacuum Machine, 822-3, Dohwa3-Dong, Nam-gu, Inchon 402-063, KOREA

(Received December 24, 2004, Revised manuscript March 10, 2005)

Ag-doped  $TiO_2$  thin films were prepared by RF magnetron co-sputtering method, and their physical and chemical properties were examined as a function of calcination temperature. XRD results showed that the crystallite size of Ag-doped films was smaller than that of the  $TiO_2$  thin films. SEM results showed that the particle size of  $Ag/TiO_2$  film was smaller and more uniform than pure  $TiO_2$  film. The films had high transparency in the visible range. The films calcined at 600°C were the anatase phase, and the films calcined at 900°C were a mixture of anatase and rutile phases. The absorption edge of films calcined at 900°C was red-shifted. This is due to the augmented absorption resulting from the phase transformation from anatase to rutile phase. And the transmittance of films decreased by the light scattering and absorption in the films. Photocatalytic activity of  $Ag/TiO_2$  thin films was higher than that of the pure  $TiO_2$  thin films.

OCIS code : 310.6870.