

산소 분압에 따라 전자빔 증착법으로 제작된 TiO₂ 박막의 구조적·광학적 특성

최원석·김장섭·정종민·한성홍[†]

울산대학교 물리학과

Ⓣ 680-749 울산대학교 남구 무거 2동 산 29번지

김의정

울산대학교 생명화학공학부

Ⓣ 680-749 울산대학교 남구 무거 2동 산 29번지

이충우·주종현

(주) IHL

Ⓣ 780-820 경북 경주시 외동읍 문산리 742-28번지

(2007년 2월 21일 받음, 2007년 3월 30일 수정본 받음)

전자빔 증착법을 이용하여 산소 분압에 따라 TiO₂ 박막을 제작하고, 열처리 온도에 따른 박막의 구조적 특성과 광학적 특성을 분석하였다. TiO₂ 박막들의 물리적 특성은 주입된 산소량에 의존하였다. 주입된 산소량이 증가 할수록 상전이 온도가 높아지고, 가시광선 영역에서 TiO₂ 박막의 투과율이 증가하였다. 그리고 주입된 산소량이 작은 경우, 700°C에서 1100°C로 열처리 후 TiO₂ 박막의 흡수단이 좀더 장파장으로 이동하였다.

주제어 : TiO₂ thin film, Oxygen pressure, Electron-beam evaporation

I 서 론

최근 산업기술의 발달과 함께 광기술 분야의 각종 재료의 특성을 개선하고자 하는 연구가 진행되고 있으며, 이에 따라 기존의 재료가 갖지 못하는 기능성 물질에 대한 관심이 높아지고 있다. TiO₂ 박막은 우수한 물리적, 화학적 안정성을 가지고 있으며, 가시광선 영역에서 우수한 투과성을 나타내고 있다.^[1] 따라서, 태양전지^[2], 가스센서^[3] 등 광범위한 분야에 중요한 물질로 사용 되고 있으며 증착조건^[4], 불순물 도핑^[5], 제작 후 열처리 온도에 따른 TiO₂ 박막의 구조적 특성^[6], 그리고 광학적 특성^[7]에 관하여 활발한 연구가 진행되고 있다. TiO₂는 rutile(tetragonal), anatase(tetragonal), brookite(orthorhombic)의 세 가지 결정형태가 있으며^[8], 이러한 세가지 결정상들은 스퍼터링 가스의 압력, 기판온도, 열처리 과정 등과 같은 박막 제작 변수들에 의해서 입자크기, 결정구조, morphology 등의 특성들이 달라진다.^[4] TiO₂ 박막 제작방법으로는 e-beam evaporation^[6], sputtering evaporation^[9], APCVD^[10], sol-gel^[11] 법 등이 있다. 여러 제조법 중에서 sol-gel법은 얇고 투명한 박막을 제작하고 대면적 코팅이 가능한 장점이 있고, 물질의 조성 및 혼합비의 조절이 용이하다.^[12] E-beam evaporation법은 광학적 특성과 기계적 특성이 우수한 높은 순도의 박막을 제작할 수 있으며 제작시 저온 및 고온에서 산화물 광학박막을 제작 할 수 있다는 장점이 있다.^[13] 지금까지 열처리 온도

에 따른 TiO₂ 박막의 특성 변화에 관한 연구가 있었다.^[14,15]

본 연구에서 사용한 전자빔 증착법은 가속된 전자의 에너지가 높기 때문에 증착 물질의 순도가 우수하더라도 산화물 결합이 깨져서 금속이온이 발생 할 수 있다. 그래서 증착시 산소분압을 조절하여 TiO₂ 박막을 제작 후 그에 따른 TiO₂ 박막의 상전이 온도와 결정 크기 및 가시광선에서의 광학적 특성에 관한 분석을 하였다.

II. 실험방법

TiO₂ 박막을 제작하기 위해 챔버내 공전과 자전이 이루어지고, 전자빔 출력이 10 kV-1A이며 증착률, 산소 분압, 두께 등을 제어 할 수 있는 시스템을 갖춘 증착기(SHT-CT800A-DA)를 사용하였다. 기판으로는 quartz glass를 사용하였으며, 박막 증착시 초기 진공도(base pressure)는 6.0×10⁻⁶ Torr이었다. 증착물질 TiO₂의 crucible과 기판 사이의 거리는 650 mm 이었고, 균일한 박막을 제작하기 위하여 기판의 회전 속도는 15 rpm으로 유지하였다. TiO₂는 처음 벌크 상태에서 증착 전 충분히 pre-melting을 통하여 불순가스를 제거 하였으며, Target 사용 횟수에 따른 오차를 줄이기 위해 2회 사용하였다. 그리고 열처리전 기판 온도에 의한 변수를 줄이기 위하여 할로젠 램프로 기판 온도를 150°C로 유지 하였다. 산소 주입 없이 초기 진공도(base pressure) 6.0×10⁻⁶ Torr, 산소 분압 3.0×10⁻⁵ Torr, 4.0×10⁻⁵ Torr, 그리고 5.0×10⁻⁵ Torr에서 각각 300 nm 두께로 기판 위에 TiO₂ 박막을 제작하였다. 증착 후 박막을

[†] E-mail: shhahn@ulsan.ac.kr

승온 속도 5°C/min로 700°C ~ 1100°C의 범위에서 1시간 동안 열처리 하고 열처리 후 박막을 자연 냉각 시켰다. 산소 분압과 열처리 온도에 따른 박막의 결정상 변화를 분석하기 위해 X-선 회절기(XRD, Philips PW3710)의 CuKα(λ=1.5406 Å)를 사용하여 2θ의 범위로 20°~60°에서 회절 패턴을 측정하였다. 또한 광전자 분광기(XPS, MT-500/1)를 사용하여 TiO₂ 박막의 화학적 결합구조를 분석하였다. 그리고 제작한 박막의 표면상태 및 미세 입자 크기를 관찰하기 위하여 전자 주사현미경(FE-SEM, JSM-6500F(JEOL))을 사용하여 분석하였고, 박막의 투과율을 UV-VIS 분광광도계(HP8453)를 사용하여 300 nm ~ 1000 nm의 파장 범위에서 측정하였다.

III. 결과 및 분석

그림 1은 산소 분압을 달리하여 제작한 후 여러 온도에서 열처리한 TiO₂ 박막의 XRD 패턴들이다. 일반적으로 TiO₂ 박막은 열처리 온도가 350°C 이상일 때 아나타제 결정상이 나타나는 것으로 알려져 있다.^[16] 그리고 700°C와 900°C 사이

에서 루타일 결정상으로 상전이가 일어난다.^[17] 마그네트론 스퍼터링법과 이온 빔 스퍼터링법, 그리고 전자빔 증착법과 같은 방법들은 초기 증착 조건에 따라 결과가 다르게 나타난다.^[14] 제작된 TiO₂ 박막들은 열처리 전에 모두 비정질이었으나, 그림 1의 (a)와 (b) 그리고 (c)에서 보듯이 base pressure, 산소 분압 3.0×10⁻⁵ Torr와 4.0×10⁻⁵ Torr에서 제작된 TiO₂ 박막들을 700°C와 900°C에서 열처리한 경우에는 아나타제 결정상으로 변하고, 결정면 (101)에서 피크의 세기가 높고, 결정면 (004)에서는 피크의 세기가 낮아졌다. 1100°C에서 열처리한 경우에는 루타일 결정상으로 변하고 결정면 (110)과 (211)면의 피크의 세기가 증가 하였다. 한편 그림 1의 (d)에서 보듯이 산소 분압 5.0×10⁻⁵ Torr에서 제작된 TiO₂ 박막을 700°C ~ 1100°C의 범위에서 열처리한 경우 모두 아나타제 결정상으로 변하고, base pressure, 산소 분압 3.0×10⁻⁵ Torr와 4.0×10⁻⁵ Torr에서 제작된 TiO₂ 박막들보다 결정면 (101)에서 피크의 세기가 감소하고, 결정면 (004)에서는 피크의 세기가 증가하였다. 이는 TiO₂ 박막 제작시 산소 분압 5.0×10⁻⁵ Torr로 산소를 충분히 주입하면 상전이 온도가 높아져 루타일 결

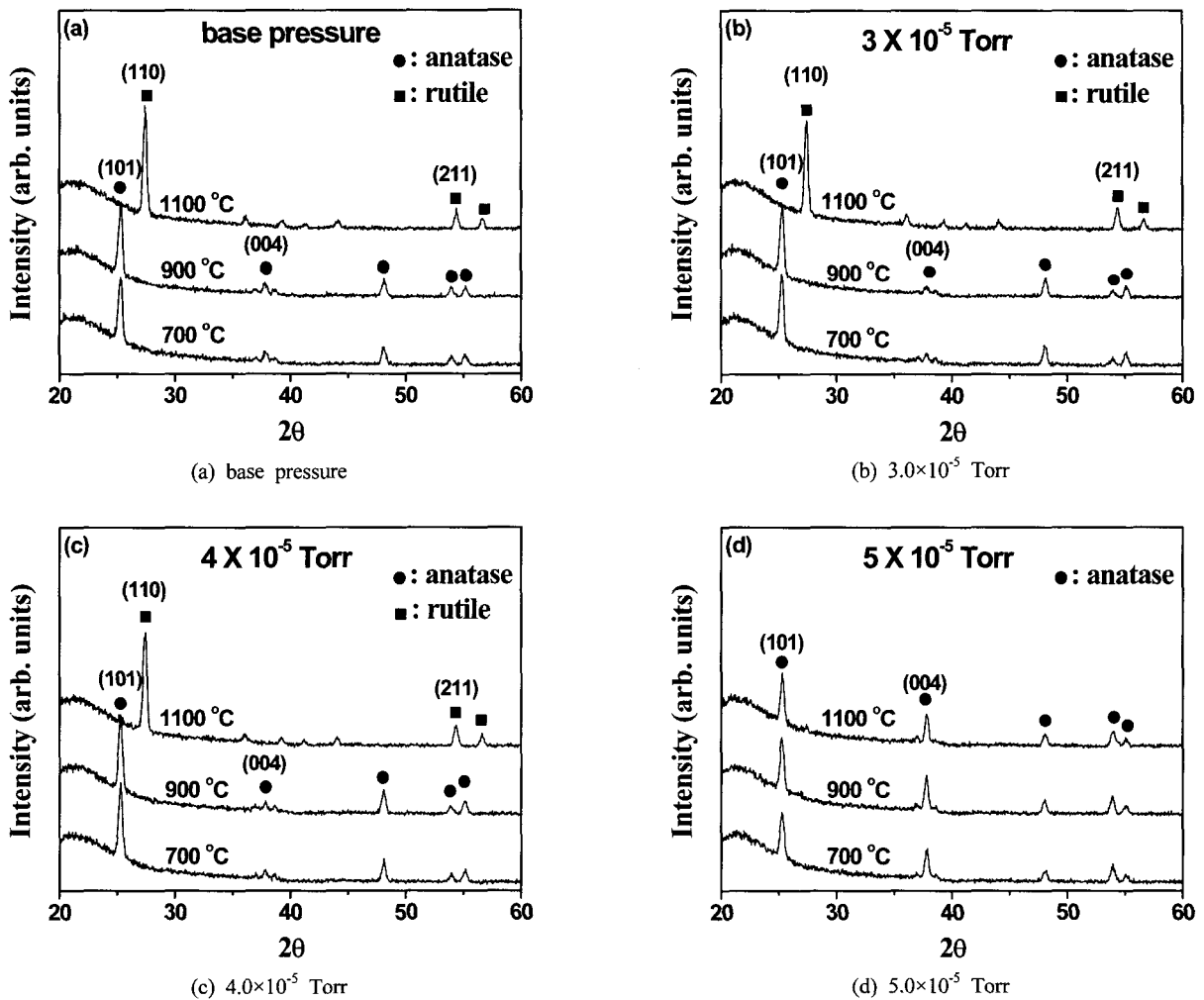


그림 1. 산소 분압과 열처리 온도에 따른 TiO₂ 박막의 XRD patterns.

Table 1. 산소 분압과 열처리 온도에 따른 TiO₂ 박막의 결정크기

Annealed Temp. (°C)	Crystallite size (nm)							
	Base pressure		3.0×10 ⁻⁵ Torr		4.0×10 ⁻⁵ Torr		5.0×10 ⁻⁵ Torr	
	Anatase (101)	Rutile (110)	Anatase (101)	Rutile (110)	Anatase (101)	Rutile (110)	Anatase (101)	Rutile (110)
700°C	21.8	-	21.8	-	22.4	-	23.0	-
900°C	21.8	-	22.4	-	22.4	-	23.6	-
1100°C	-	23.1	-	23.7	-	24.4	23.6	-

정상온도 상전이 되지 않음을 나타낸다. 즉 상전이를 지연시키는 효과가 있음을 보여준다.

측정된 XRD 데이터로부터 다음의 Scherrer 방정식을 이용하여 제작한 TiO₂ 박막의 결정 크기를 계산하였다.^[18,19]

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

여기서 *D*는 박막의 결정 크기이고, *B*는 피크의 반치폭, θ 는 피크 중심의 회절 각도, λ 는 X선의 파장(CuK α = 1.5406 Å)이다. Table 1에 산소 분압과 열처리 온도에 따른 TiO₂ 박막의 결정 크기를 나타내었다. 700°C ~ 1100°C 범위에서 열처리한 TiO₂ 박막의 아나타제 결정상의 평균 결정크기는 22.5 nm, 루타일 결정상의 평균 결정크기는 23.7 nm로 아나타제 결정상보다 루타일 결정상 크기가 더 큰 것으로 나타났다. 그리고 각 결정상 들은 주입된 산소량과 열처리 온도가 증가할 수록 결정 크기가 커지는 경향을 보였다. 즉 증착시 산소량과 열처리 온도의 증가는 TiO₂ 박막의 격자 크기를 증가시켜 결정 크기를 크게 하였다.^[20]

그림 2는 base pressure에서 제작된 TiO₂ 박막과 산소 분압 5.0×10⁻⁵ Torr에서 제작된 TiO₂ 박막을 1100°C에서 열처리한 XPS 그래프이다. Base pressure에서 제작된 TiO₂ 박막을 etching시켜 광전자 분광법으로 구한 Ti와 O의 원자비는 1.0 : 1.9이고, Ti 2p_{3/2}와 Ti 2p_{1/2}의 결합에너지는 458.8 eV와 464.5 eV이었다. 산소 분압 5.0×10⁻⁵ Torr에서 제작된 TiO₂ 박막을 etching시켜 광전자 분광법으로 구한 Ti와 O의 원자비는 1.0 : 2.1이고, Ti 2p_{3/2}와 Ti 2p_{1/2}의 결합에너지는 458.4 eV와 464.0 eV이었다. 여기서 458.0 eV와 464.0 eV은 전형적인 TiO₂ 박막의 Ti 2p_{3/2}와 Ti 2p_{1/2}의 화학적 결합에너지를 나타낸다^[21]. 이와 같은 결과들은 TiO₂ 박막 제작시 산소량을 조절하면 Ti와 O의 결합비가 달라짐을 보여준다. 그리고 base pressure에서 제작된 TiO₂ 박막과 산소 분압 5.0×10⁻⁵ Torr에서 제작된 TiO₂ 박막의 Ti 2p_{3/2}와 Ti 2p_{1/2}의 결합에너지 차이 값을 구하면 각각 5.7 eV와 5.6 eV이다. Ti 2p_{3/2}와 Ti 2p_{1/2}의 결합에너지 차이 값이 5.7 eV 이상으로 크면 TiO_{2-x}의 결합구조를 가지고 5.7 eV보다 작으면 TiO₂의 결합 구조를 가진다.^[22] 그리고 base pressure에서 제작된 TiO₂ 박막은 Ti³⁺ 이온이 존재하였다. 이와 같이 주입된 산소량을 감소시켜 제작된 TiO₂ 박막을 열처리 할 경우 Ti³⁺ 이온의 영향으로 결합에너지가

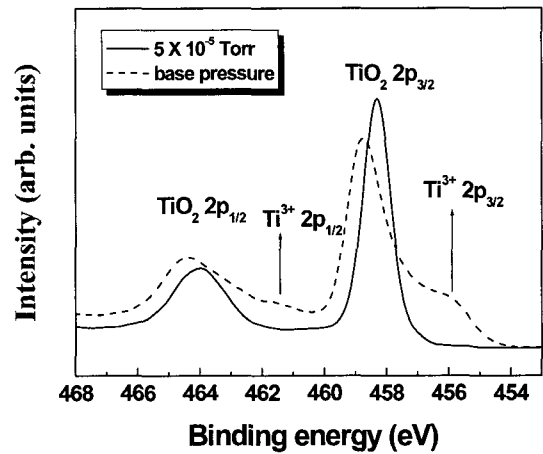


그림 2. 1100°C에서 열처리한 TiO₂ 박막의 XPS patterns.

낮아지고, 상전이 되는 활성화 에너지가 낮아진다. 그러므로 상대적으로 결합이 깨지기 쉬워서 준안정 상태인 아나타제 결정상에서 안정한 루타일 결정상으로 상전이가 쉽게 일어난다. 이 결과는 주입된 산소량에 따라 TiO₂ 박막의 화학적 결합구조가 영향을 받으며, 아나타제 결정상에서 루타일 결정상으로 상전이 되는 온도가 조정됨을 알 수 있다.

그림 3은 열처리 전 TiO₂ 박막과 700°C ~ 1100°C 온도 사이에서 1시간 동안 열처리한 TiO₂ 박막의 투과율 그래프를 보여주고 있다. 그림 3(a)에서 보듯이 열처리 전 TiO₂ 박막의 경우 제작시 주입된 산소량이 적을수록 투과율이 감소하였다. 그 원인은 전자빔 조사에 의한 산소 결핍으로 Ti 이온이 발생하여 흡수가 나타났기 때문이다. 그 중에서 산소 분압 4.0×10⁻⁵ Torr와 5.0×10⁻⁵ Torr에서 제작된 TiO₂ 박막의 투과율이 높고, 간섭에 의한 곡선 진폭이 크게 나타났다. 이는 TiO₂ 박막 제작시 상대적으로 주입된 산소량이 증가한 경우 Ti 이온의 발생이 감소하여 금속성에 의한 흡수가 줄어들었기 때문이다^[23].

그림 3(b)에서 보듯이 TiO₂ 박막들을 700°C로 열처리한 경우, 상대적으로 산소가 부족한 base pressure와 산소 분압 3.0×10⁻⁵ Torr에서 제작한 TiO₂ 박막들은 열처리에 의한 산화 효과가 성장된 입자에 의한 산란효과 보다 더 크기 때문에 투과율이 크게 증가하고, 산소 분압 4.0×10⁻⁵ Torr와 5.0×10⁻⁵ Torr에서 제작한 TiO₂ 박막들은 열처리에 의한 산화 효과보다 성장된 입자에 의한 산란 효과가 더 크기 때문에 열처리

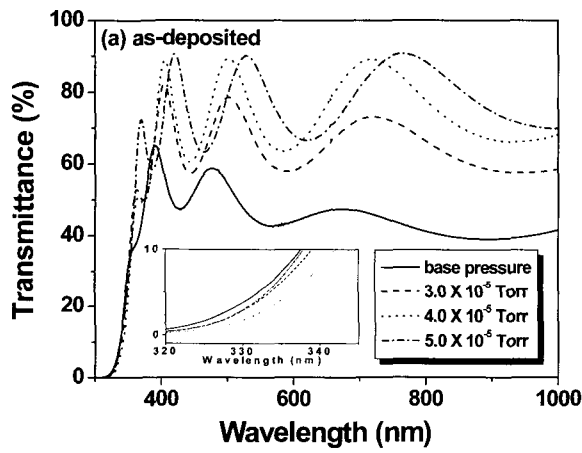
전보다 투과율이 감소하였다. 900°C 열처리한 경우 그림 3(c)에서 보듯이 700°C 열처리한 경우보다 투과율이 낮아졌다. 특히 base pressure에서 제작한 TiO₂ 박막이 산란효과가 더 커서 투과율이 많이 감소하였다. 이와 같은 투과율 변화는 고온 열처리 효과로 박막내의 입자 크기가 증가하여 발생하는 산란효과와 열처리로 인한 산화효과와의 관계를 보여준다.

그림 3(d)에서 보듯이 제작된 TiO₂ 박막을 1100°C로 열처리 할 경우 투과율이 급격히 감소하고, 흡수단이 장파장으로 이동하였다. 그 이유는 입자 크기 성장에 의한 산란효과와 그림 2에서처럼 XPS분석 결과 고온에서 박막의 조성이 변하여 Ti³⁺ 이온이 발생하여 흡수가 발생하고, XRD 분석 결과에서와 같이 아나타제 결정상에서 루타일 결정상으로 상전이 됨에 따라 TiO₂ 박막의 밴드갭 에너지가 변화하였기 때문이다. 특히 산소량이 상대적으로 적은 base pressure에서 제작한 박막은 투과율 감소가 매우 크다.

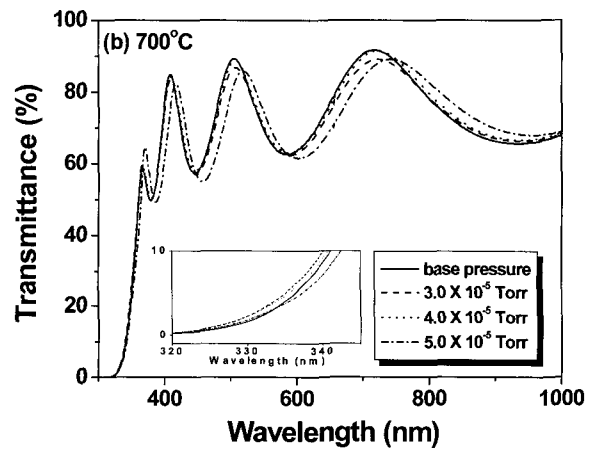
그림 3(a)~(c)의 확대된 흡수단 그림에서 보듯이 열처리 전 비정질 상태에서는 주입된 산소량이 증가 할수록 흡수단이 장파장으로 이동하였다. 그리고 열처리 온도가 700°C ~

900°C로 증가할 경우 온도가 높을수록 열처리 효과가 커서 전체 박막의 흡수단이 열처리 전보다 더 많이 장파장으로 이동하였다. 그리고 900°C로 열처리한 TiO₂ 박막의 경우 제작 시 산소량이 적으면 흡수단의 이동변화 폭이 훨씬 크다. 즉 주입된 산소량이 많을수록 상대적으로 온도 증가에 따른 흡수단의 변화가 적었다.

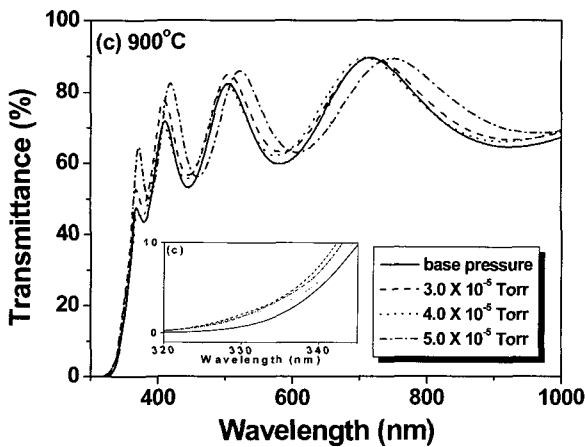
그림 4는 산소량에 따라 제작한 TiO₂ 박막을 900°C 온도에서 1시간 동안 열처리한 FE-SEM 사진으로 열처리된 TiO₂ 박막들의 서로 다른 표면 입자 상태를 보여준다. 이로부터 박막 표면의 미세구조가 열처리 온도와 산소량에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.^{115,24)} 이차 입자들의 뭉침으로 인해 TiO₂ 박막의 표면입자가 크게 성장하여 그 크기를 구별할 수 있다. 산소 분압 3.0×10⁻⁵ Torr(그림 4(b))와 4.0×10⁻⁵ Torr(그림 4(c))에서 제작된 TiO₂ 박막들은 표면입자의 크기가 비슷하지만, base pressure(그림 4(a))에서 제작된 TiO₂ 박막보다는 표면입자의 크기가 크다. 그리고 산소 분압 5.0×10⁻⁵ Torr(그림 4(d))에서 제작된 TiO₂ 박막은 산소 분압 3.0×10⁻⁵ Torr(그림 4(b))와 4.0×10⁻⁵ Torr(그림 4(c))에서 제작된 TiO₂ 박막



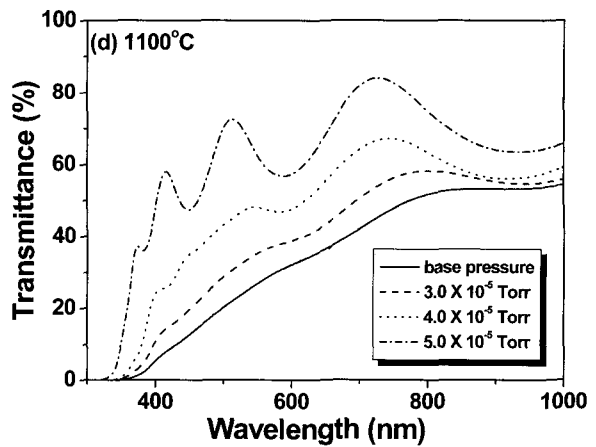
(a) as-deposited



(b) 700°C



(c) 900°C



(d) 1100°C

그림 3. 산소 분압에 따라 제작 후 열처리 온도에 따른 TiO₂ 박막의 투과율 특성 변화.

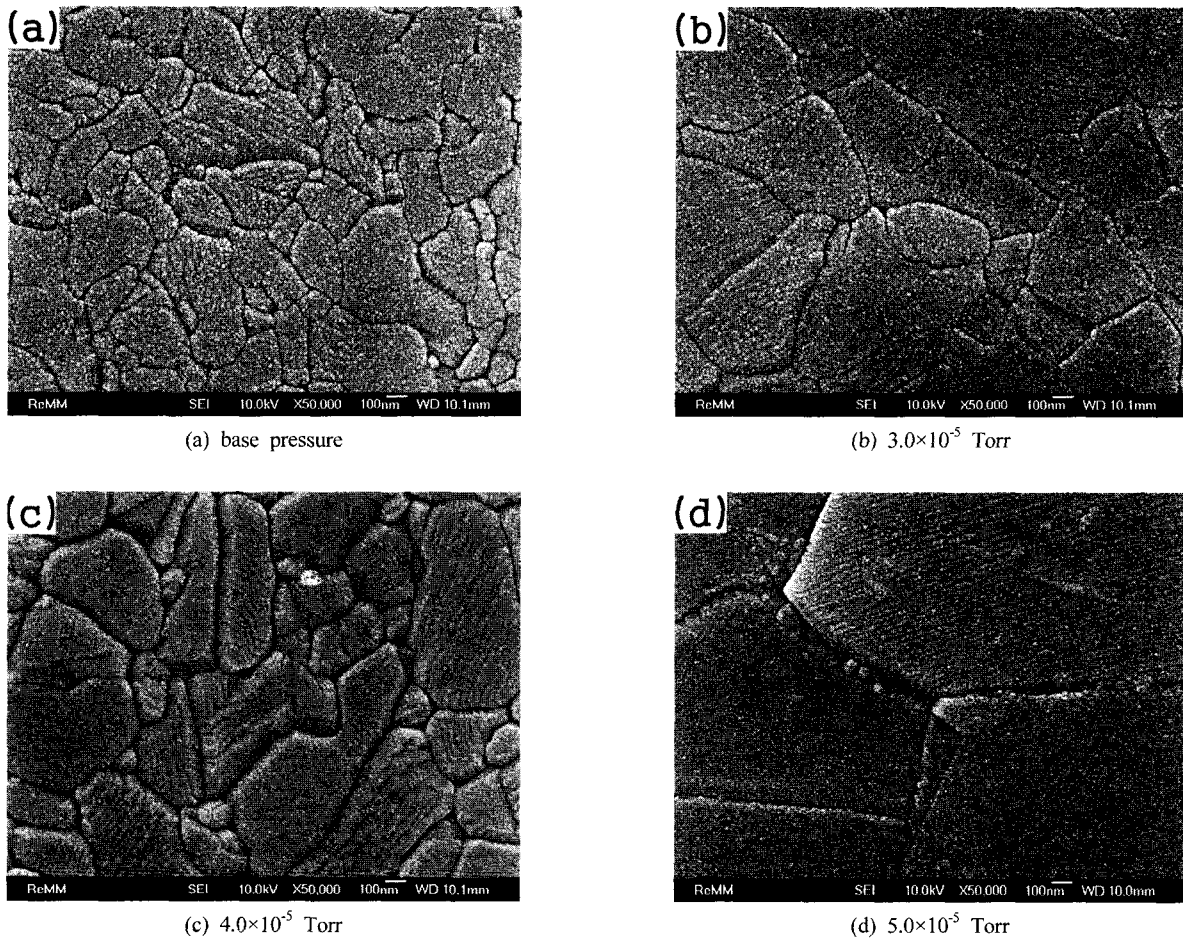


그림 4. 산소 분압에 따라 제작 후 900°C에서 열처리한 TiO₂ 박막의 표면 FE-SEM 사진.

의 표면입자 보다 크기가 더 크다. 그 크기는 비례법을 사용하여 측정하였으며, 입자의 크기는 작은 입자부터 큰 입자까지 각각 50 nm ~ 300 nm, 100 nm ~ 450 nm, 100 nm ~ 400 nm, 그리고 1 μm ~ 3 μm임을 확인 하였다.^[12] 900°C로 열처리한 결과 고에너지의 원자수를 증가시켜 원자 이동이 활발해져서 2차 입자들의 결합이 용이 해지기 때문에 입자의 크기를 증가시킨다. 이 결과는 동일한 온도로 열처리 할 때 제작시 주입된 산소량의 변화에 입자 크기가 의존하고 있음을 보여준다.

IV. 결 론

본 연구에서는 전자빔 증착법을 이용하여 산소 분압에 따라 TiO₂ 박막을 제작하고 구조적, 광학적 특성을 비교 분석 하였다. Base pressure에서 제작된 TiO₂ 박막과 산소 분압에 따라 제작된 TiO₂ 박막은 열처리 전에는 비정질이었으며, 700°C와 900°C에서 열처리하면 아나타제 결정상으로 나타나고, 1100°C에서 열처리한 TiO₂ 박막은 루타일 결정상으로 나타났다. 그리고 산소 분압 5.0×10⁻⁵ Torr에서 제작한 TiO₂ 박막을 700°C ~ 1100°C에서 열처리 하면 모두 아나타제 결정상

으로 나타났다. 이 결과는 주입된 산소 분압이 5.0×10⁻⁵ Torr 이면 상전이를 지연시키는 효과가 있음을 보여준다. Base pressure에서 제작된 TiO₂ 박막과 산소 분압 5.0×10⁻⁵ Torr에서 제작된 TiO₂ 박막을 1100°C에서 열처리한 후 XPS 스펙트럼 분석 결과 base pressure에서 제작된 TiO₂ 박막에 Ti³⁺ 이온이 존재하여 TiO₂ 박막의 화학적 결합에너지가 낮아졌다. 산소 분압에 따라 TiO₂ 박막을 제작하고 700°C 열처리한 경우 base pressure에서 제작한 TiO₂ 박막은 열처리 전보다 투과율이 크게 증가하지만 900°C로 열처리 하면 투과율은 다시 감소하였다. 이와 같은 투과율 변화의 원인은 열처리 효과로 발생한 산화효과와 입자크기 성장에 따른 산란효과 때문에 나타나는 결과이다. 비정질 상태에서는 주입된 산소량이 증가하면 흡수단이 장파장으로 이동하였으며, 열처리 온도가 700°C ~ 900°C로 증가 할 경우 결정이 형성되어 비정질에 비해 더 장파장 쪽으로 이동 하였다. 그리고 900°C로 열처리한 TiO₂ 박막의 경우 산소량이 증가 할수록 흡수단 이동 변화가 상대적으로 적었다. 즉 TiO₂ 박막 제작시 산소량이 작으면 열처리에 의한 흡수단 변화 폭이 커짐을 보여준다. 1100°C에서 열처리한 경우에는 아나타제 결정상에서 루타일 결정상으로 상전이가 발생하여 광학적 밴드갭 에너지

가 변하여 흡수단이 크게 장파장으로 이동하였다. 그리고 900°C로 열처리 한 경우 base pressure에서 제작한 TiO₂ 박막은 산소 분압 3.0×10⁻⁵ Torr와 4.0×10⁻⁵ Torr에서 제작된 TiO₂ 박막보다 입자들의 크기가 작았다. 반면에 산소 분압 5.0×10⁻⁵ Torr에서 제작된 TiO₂ 박막은 다른 산소 분압에서 제작된 것 보다 입자가 더 커졌다. 이것은 TiO₂ 박막 제작시 주입된 산소량이 입자 크기에 영향이 있음을 나타낸다.

전자빔 증착법을 이용하여 산소 분압에 따라 제작한 TiO₂ 박막은 주입된 산소량에 따라 박막 특성 변화가 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참고문헌

- [1] A. Verma, D. P. Singh, A. K. Bakhshi, and S. A. Agnihotry, "Influence of aging and composition of the precursor sol on the properties of CeO₂-TiO₂ thin films for electrochromic applications," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, pp. 2501-2512, 2005.
- [2] J. N. Harta, R. Cervinia, Y. B. Chenga, G. P. Simona, and L. Spicciab, "Formation of anatase TiO₂ by microwave processing," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 84, pp. 135-143, 2004.
- [3] S. W. Lee, D. H. Yang, and T. Kunitake, "Regioselective imprinting of anthracenecarboxylic acids onto TiO₂ gel ultra thin films: an approach to thin film sensor," *Sens. Actuators B: Chemical*, vol. 104, pp. 35-42, 2005.
- [4] A. Bendavida, P. J. Martna, and H. Takikawa, "Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arcdeposition," *Thin Solid Films*, vol. 360, pp. 241-249, 2002.
- [5] S. C. Kim, M. C. Heo, E. J. Kim, and S. H. Hahn, "Photocatalytic activity of Pd-doped TiO₂ thin films by using a r.f. magnetron co-sputtering method," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 47, pp. 700-704, 2005.
- [6] G. Tian, L. Dong, C. Wei, J. Huang, H. He, and J. Shao, "Investigation on microstructure and optical properties of titanium dioxide coatings annealed at various temperature," *Opt. Mater.*, vol. 28, pp. 1058-1063, 2006.
- [7] E. György, G. Sauthier, A. Figueras, A. Giannoudakos, M. Kompitsas, and I. N. Mihailescu, "Growth of Au-TiO₂ nanocomposite thin films by a dual-laser, dual-target system," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, pp. 114302_1-114302_5, 2006.
- [8] Shang-Di Mo and W. Y. Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite," *Phys. Rev. B*, vol. 51, pp. 13023-13032, 1995.
- [9] E. I. Radeva, I. N. Martev, D. A. Dechev, N. Ivanov, V. N. Tsaneva, and Z. H. Barber, "Sensitivity to humidity of TiO₂ thin films obtained by reactive magnetron sputtering," *Surf. Coat. Tech.*, vol. 201, pp. 2226-2229, 2006.
- [10] Y. Guo, X. W. Zhang, and G. R. Han, "Investigation of structure and properties of N-doped TiO₂ thin films grown by APCVD," *Mat. Sci. Eng. B*, vol. 135, pp. 83-87, 2006.
- [11] J. Y. Kim, D. W. Kim, H. S. Jung, and K. S. Hong, "Influence of anatase-rutile Phase transformation on dielectric properties of sol-gel derived TiO₂ thin films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, pp. 6148-6151, 2005.
- [12] Y. U. Ahn, E. J. Kim, H. T. Kim, and S. H. Hahn, "Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films with catalyst concentration and calcinations temperature," *Mater. Lett.*, vol. 57, pp. 4660-4666, 2003.
- [13] S. H. Oh, D. J. Kim, S. H. Hahn, and E. J. Kim, "Comparison of optical and photocatalytic properties of TiO₂ thin films prepared by electron-beam evaporation and sol-gel dip-coating," *Mater. Lett.*, vol. 57, pp. 4151-4155, 2003.
- [14] M. J. Colgan, B. Djurfors, D. G. Ivey, and M. J. Brett, "Effects of annealing on titanium dioxide structured films," *Thin Solid Films*, vol. 466, pp. 92-96, 2004.
- [15] Y. Q. Hou, D. M. Zhuang, G. Zhuang, M. Zaho, and M. S. Wu, "Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 218, pp. 98-106, 2003.
- [16] M. H. Habibi, N. Talebian, and J. H. Choi, "The effect of annealing of photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films," *Dyes Pigments*, vol. 73, pp. 103-110, 2007.
- [17] K. M. Krishna, M. M. Rahman, T. Miki, T. Soga, K. Igarashi, S. Tanemura, and M. Umeno, "Optical properties of Pb doped TiO₂ nanocrystalline thin films: A photoluminescence spectroscopic study," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 113-114, pp. 149-154, 1997.
- [18] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* (Addison-Wesley pub, Notre Dame, 1978).
- [19] S. Kitazawa, Y. Choi, S. Yamamoto, and T. Yamaki, "Rutile and anatase mixed crystal TiO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 1901-1904, 2006.
- [20] B. Huber, A. Brodyanski, M. Scheib, A. Orendorz, C. Ziegler, and H. Gnaser, "Nanocrystalline anatase TiO₂ thin films: preparation and crystallite size-dependent properties," *Thin Solid Films*, vol. 472, pp. 114-124, 2005.
- [21] R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, and F. Levy, "Electronic structure of anatase TiO₂ oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, pp. 2945-2951, 1994.
- [22] Y. Leprince Wang, "Study of the initial stages of TiO₂ growth on Si wafers by XPS," *Surf. Coat. Tech.*, vol. 150, pp. 257-262, 2002.

- [23] S. W. Ryu, E. J. Kim, S. K. Ko, and S. H. Hahn, "Effect of calcinations on the structural and optical properties of M/TiO₂ thin films by RF magnetron co-sputtering," *Mater. Lett.*, vol. 58, pp 582-587, 2004.
- [24] D. G. Syarif, A. Miyashita, T. Yamaki, T. Sumita, Y. Choi, and H. Itoh, "Preparation of anatase and rutile thin films by controlling oxygen partial pressure," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 193, pp. 287-292, 2002.

Optical and Structural Properties of TiO₂ Thin Films Prepared at Various Oxygen Pressure by Electron-Beam Evaporation

Won Seok Choi, Jang Seob Kim, Jong Min Jung, and Sung Hong Hahn[†]

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

[†]*E-mail: shhahn@ulsan.ac.kr*

Eui Jung Kim

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

Chung Woo Lee, and Jong Hyun Joo

IHL, 742-28 Munsanri, Woidong-eup, Kyeongbuk 780-820, Korea

(Received February 21, 2007, Revised manuscript March 30, 2007)

We prepared TiO₂ thin films by electron-beam evaporation at various oxygen pressures, and investigated their optical and structural properties as a function of the annealing temperature. The physical properties of the TiO₂ thin films depend upon the injection oxygen content. With the increased injection of oxygen, the phase transformation temperature and the transmittance of TiO₂ thin films in the range of visible wavelength were increased. For low injection of oxygen, the absorption edges of TiO₂ thin films were more red-shifted when annealed at temperatures from 700°C to 1100°C.

OCIS code : 350.4600, 310.6860, 310.6870.