

동시 스퍼터링법을 이용하여 Cu 도핑한 TiO₂ 박막의 구조적, 광학적 및 광분해 특성

허민찬 · 흥현주 · 한성홍[†]

울산대학교 물리학과

✉ 680-749 울산광역시 남구 무거2동 산29번지

김의정

울산대학교 생명화학공학부

✉ 680-749 울산광역시 남구 무거2동 산29번지

이충우 · 주종현

(주) IHL

✉ 780-820 경북 경주시 외동읍 문산리 742-28번지

(2005년 11월 30일 받음, 2006년 2월 6일 수정본 받음)

동시 스퍼터링법으로 TiO₂ 박막과 구리를 도핑한 Cu/TiO₂ 박막을 제작하고, 금속의 도핑과 열처리 온도에 따른 구조적, 광학적, 광분해 특성을 조사하였다. XRD 측정 결과 구리 도핑의 경우에 입자의 결정 크기가 증가하였으며, SEM 결과 입자들의 크기가 균일하고 입자들의 둥침이 더 작은 것을 확인 할 수 있었다. 900°C에서 열처리한 박막의 흡수단은 아나타제에서 루타일로의 상전이에 의해 밴드갭의 변화로 장파장 영역으로 이동하였고, 또한 입자 크기 증가에 따라 투과율이 급격히 감소하였다. Cu/TiO₂ 박막들은 순수 TiO₂ 박막보다 광분해 특성이 더 우수하였다.

주제어 : TiO₂, Thin film, Copper doping, Photodegradation.

I. 서 론

TiO₂ 박막은 가시광선 영역에서 우수한 투과성 및 높은 굴절률을 가지고 있어,^[1] 태양전지,^[2] 반사방지막,^[3] 광섬유^[4] 등 광범위한 영역에서 사용되어 왔다. 그리고 물리적·화학적으로 안정할 뿐만 아니라 불필요한 유해물질을 발생시키지 않으면서 오염물질을 분해시키기 때문에 최근에는 폐수 및 대기오염에 많은 연구가 되고 있다.^[5] TiO₂ 박막에 TiO₂ 밴드갭 보다 더 큰 에너지를 가진 자외선 영역의 빛을 조사하게 되면 전자와 정공이 생성되어 TiO₂ 박막 표면의 물과 반응하여 산화력이 강력한 수산기를 생성하여 유기물질 등을 분해한다.^[6] 일반적으로 TiO₂는 rutile, anatase, brookite의 세 가지 결정형태를 가진다. 이러한 세 가지 결정상들은 스퍼터링 가스의 압력, 기판온도, 열처리 과정 등과 같은 박막 제작 변수들에 의해서 입자크기, 결정구조, morphology 등의 특성들이 달라진다.^[7] TiO₂ 박막을 제작하는 방법에는 스퍼터링법,^[8] 전자빔 증착법,^[9] 콜-겔법,^[10] 화학 기상 증착법^[11] 등이 있다. 이들 중 스퍼터링 방법은 기계적인 내구성이 우수한 매우 조밀한 박막을 제작할 수 있고, 대면적 코팅이 가능하다. 또한 증착 물질 선택의 제한이 적고 첨가 물질의 조성비를 유기적으로 조절 가능하여 낮은 온도에서도 품질이 우수한 박막을 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다.^[12] TiO₂ 박

막에 Ag, Au, Pt 등과 같은 귀금속 물질을 도핑한 M/TiO₂ 박막의 광학적, 광활성 특성에 대한 연구,^[13] 플라스틱같이 열적 저항이 낮은 고분자 기판에 적용하기 위한 연구 등이 계속 진행되고 있다.^[14]

본 연구에서는 마그네트론 동시 스퍼터링법으로 TiO₂ 박막과 Cu/TiO₂ 박막을 제작하고, 금속의 도핑과 열처리 온도에 따른 구조적, 광학적, 광분해 특성을 조사하였다.

II. 실험방법

TiO₂와 Cu/TiO₂ 박막을 고주파 마그네트론 동시 스퍼터링 시스템(VTS VSP-400)을 사용하여 기판에 증착하였다. 순도 99.99%의 TiO₂ powder를 고압에서 압축하여 1150°C의 고온에서 소결시킨 후 일정한 속도로 냉각시켜 직경 5×10^{-2} m인 TiO₂ 산화물 타겟을 제작하였다. 기판으로는 quartz glass를 사용하였고 초순수, 에탄올, 아세톤 등을 사용하여 기판을 세척하였다. 초기 진공도는 3.6×10^{-6} Torr의 압력이었다. 박막의 조성을 제어하기 위해 플라즈마내의 아르곤 가스의 흐름은 mass flow controller를 사용하여 조절하였고, 증착 전 타겟에 존재하는 불순물이나 산화막을 제거하기 위해 아르곤 가스를 주입하여 1×10^{-2} Torr의 압력에서 5분간 예비 스퍼터링을 실시하였다. 타겟과 기판사이의 거리는 150 mm이었으며, 균일한 박막을 제작하기 위하여 기판의 회전 속도는 5 rpm으로 유지하였다. 증착 시 기판온도는 250°C로 하였다. TiO₂ 타겟에

[†] E-mail: shhahn@ulsan.ac.kr

200 W, Cu에는 5 W~15 W로 RF power를 인가하였으며, 1×10^{-2} Torr의 압력을 유지하여 1시간 30분 동안 증착하였다. 증착 된 박막들의 열처리 온도에 따른 특성을 조사하기 위해 300°C~900°C의 온도에서 1시간 동안 열처리하였다.

순수 TiO₂ 박막과 Cu를 도핑한 박막의 열처리 온도에 따른 박막의 결정상을 분석하기 위해서 X-선 회절기(XRD, Philips PW3710)의 CuK α ($\lambda=1.5406$ Å)를 사용하여 2θ의 범위로 20°~60°에서 회절패턴을 측정하였다. 또한 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4200)을 사용하여 박막들의 표면과 단면의 미세구조를 분석하였고, UV-VIS 분광광도계(HP8453)를 사용하여 300 nm~1100 nm의 파장 범위에서 투과율을 측정하였으며, 전자탐침 미소영역 분석기[EPMA(Electron Probe Micro Analyzer), Shimadzu EPMA-1400]를 사용하여 Cu 도핑량을 측정하였다. 그리고 박막의 광활성을 측정하기 위해서 1×10^{-5} mol/L 농도의 메틸렌블루 용액을 사용하였다. 메틸렌블루 용액은 664 nm 파장에서 특성 피크를 가진다. UV source로는 315 nm~400 nm의 파장대를 방출하는 BLB(20 W)램프를 사용하였고, UV-VIS 분광광도계를 사용하여 30분마다 용액의 흡수율을 측정하였다.

III. 결과 및 논의

그림 1과 2는 300°C~900°C에서 열처리한 TiO₂와 Cu/TiO₂(5W) 박막의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 일반적으로 TiO₂ 박막의 광분해 성능은 결정상을 가지 때 높아진다. 특히 루타일 결정상보다 아나타제 결정상일 때가 더 높다.^[15] 본 연구에서는 박막의 결정상을 가지기 위해서 furnace를 사용하여 열처리하였다. 열처리 전의 TiO₂ 박막의 X선 회절 패턴에서는 아무런 피크가 나타나지 않는 비정질상태이었으며, 300°C~850°C에서 열처리한 박막은 아나타제 피크만 나타났다. 그리고 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 아나타제 결정성이 개선되었음을 알 수 있었다. 900°C에서는 아나타제

피크와 루타일 피크가 혼합되어 나타났고, 이와 함께 아나타제 피크가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 아나타제에서 루타일로 상전이가 일어나고 있음을 의미한다. 그럼 1과 2에서 보듯이 구리를 도핑한 Cu/TiO₂ 박막들은 순수 TiO₂ 박막의 아나타제, 루타일 피크보다 세기가 더 크게 나타났다. 한편, Cu 도핑 power가 증가함에 따라 결정 피크의 세기가 증가하였다. Scherrer 방정식^[16]을 이용하여 600°C로 열처리한 TiO₂와 Cu/TiO₂ 박막의 결정크기를 구하였다. TiO₂, Cu/TiO₂(5 W), Cu/TiO₂(10 W)와 Cu/TiO₂(15 W) 박막의 결정크기는 각각 20.7 nm, 22.2 nm, 22.2 nm와 22.5 nm로 산출되었다. Cu/TiO₂ 박막의 반치폭이 TiO₂ 박막 보다 작아 결정크기가 더 커졌다. 이 결과로부터 구리가 TiO₂ 박막의 결정성을 개선시키고 결정크기를 더욱 증가시키는 효과를 가지는 것으로 판단된다.

그림 3~5는 TiO₂와 Cu/TiO₂ 박막을 각 온도에 따라 열처리하여 SEM을 사용하여 박막의 표면상태 및 미세 입자구조를 측정한 것이다. 열처리 전의 박막의 표면은 그 입자의 크기가 너무나 작아서 미세구조를 확인할 수 없었다. 그러나 열처리 온도가 증가함에 따라 수십 nm 크기를 가진 미세 입자들을 관찰할 수 있었다. 300°C에서 열처리한 박막의 경우 순수 TiO₂ 박막과 Cu/TiO₂(10 W, 15 W) 박막들보다 작고 균일하게 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 이 결과로부터 5 W의 power로 Cu를 도핑한 박막의 경우 순수 TiO₂ 박막보다 1차 입자들의 뭉침이 적어 2차 입자 크기가 작고 비표면적이 증가함을 알 수 있었다. 입자가 균일하고 비표면적이 커지면 광분해 특성이 증가한다.^[17] 900°C에서 열처리한 박막은 이 차 입자를 이루고 있는 일차 입자들이 서로 잘 뭉쳐져 성장하고 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 아나타제 결정상보다 루타일 결정상을 가진 박막의 조밀도가 더욱 높음을 의미한

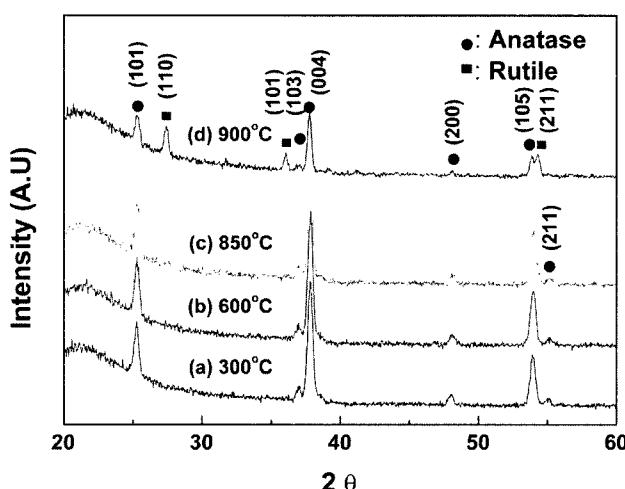


그림 1. 온도 변화에 따른 TiO₂ 박막의 XRD 패턴.

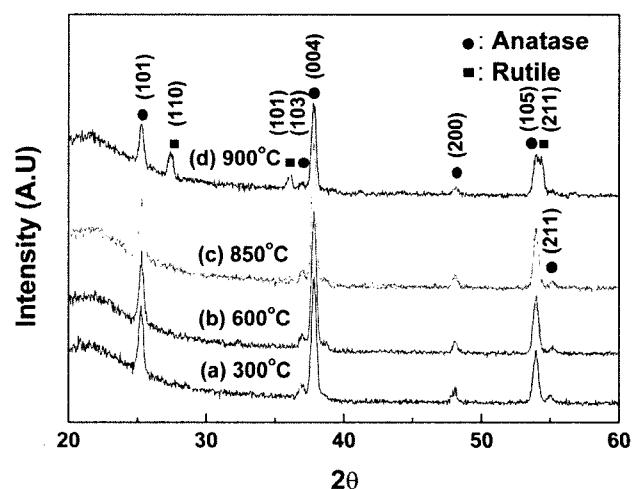
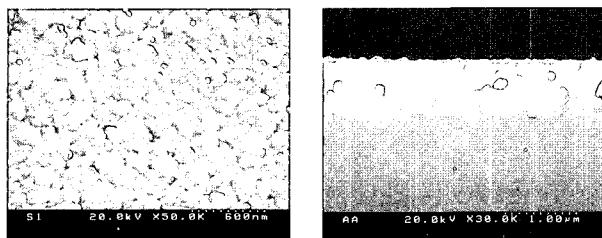
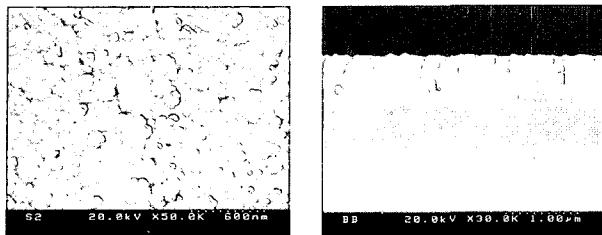


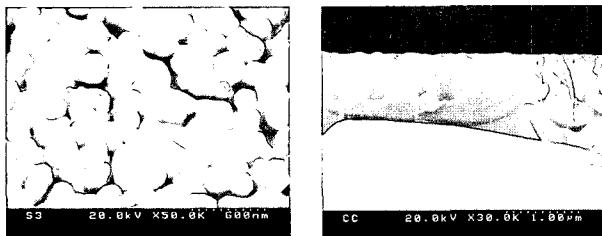
그림 2. 온도 변화에 따른 Cu/TiO₂(5W) 박막의 XRD 패턴.



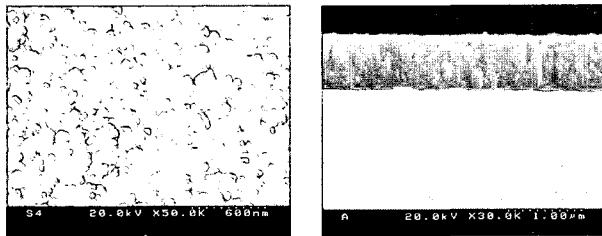
(a) 300°C



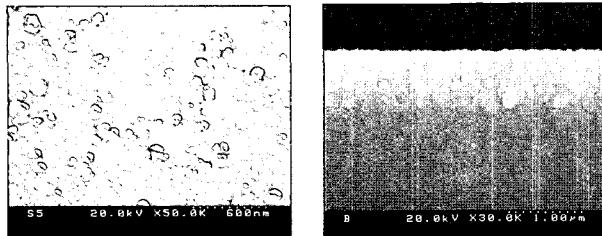
(b) 600°C



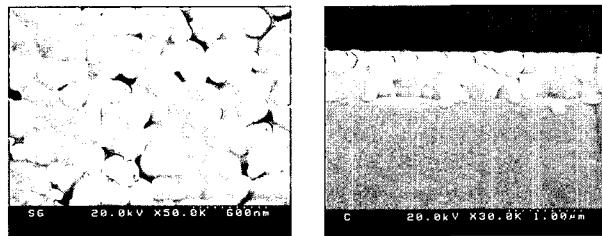
(c) 900°C

그림 3. TiO_2 박막의 표면과 단면 SEM 사진.

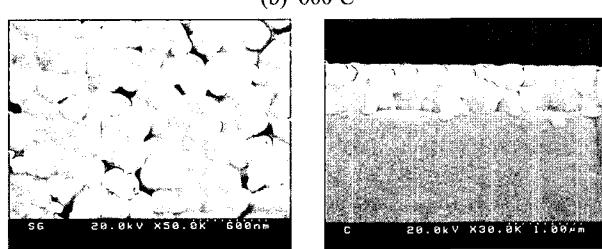
(a) 300°C



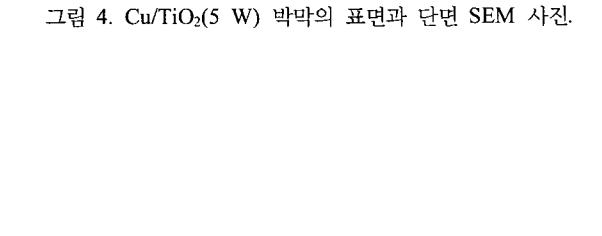
(b) 600°C



(c) 900°C

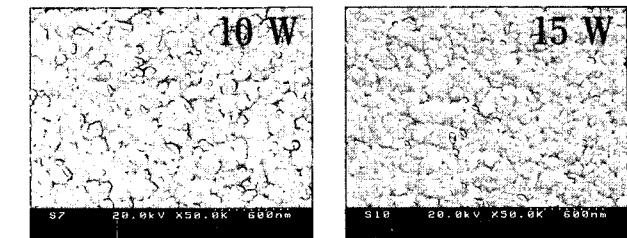
그림 5. Cu/TiO_2 (10 W, 15 W) 박막의 표면 SEM 사진.

(a) 300°C

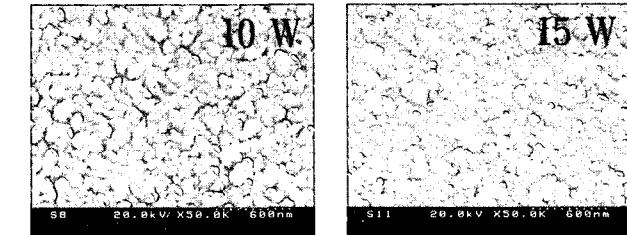


(b) 600°C

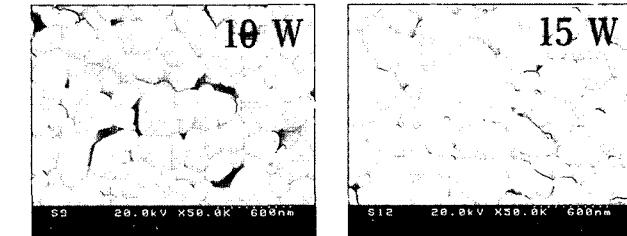
(c) 900°C



(a) 300°C



(b) 600°C

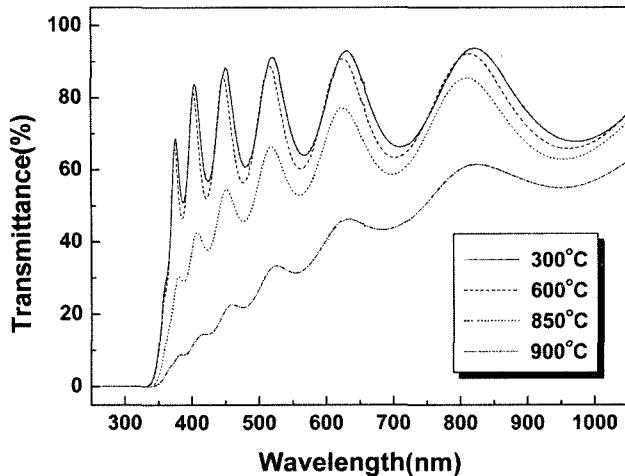
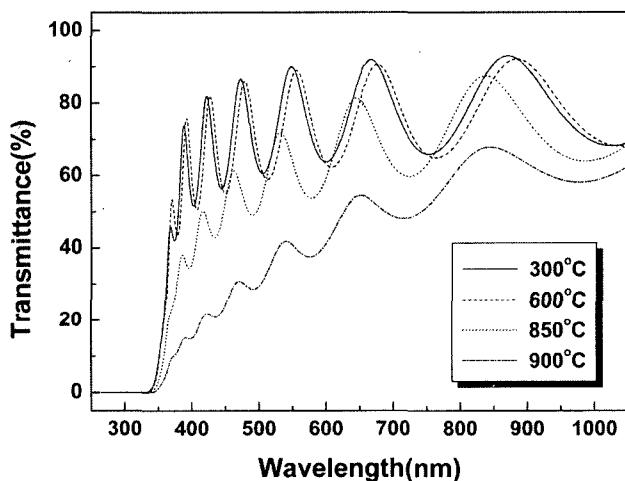


(c) 900°C

그림 5. Cu/TiO_2 (10 W, 15 W) 박막의 표면 SEM 사진.

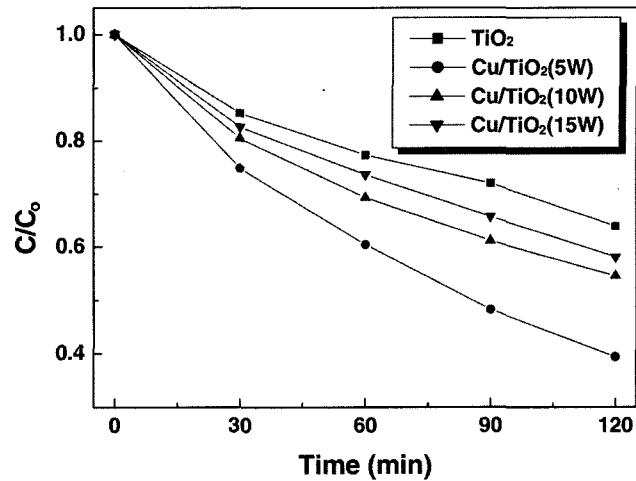
다. 그림 4와 5에서 900°C로 열처리한 박막들은 Cu의 도핑량이 증가 할수록 이차 입자 크기가 증가하였다. 박막 단면의 성장형태는 columnar 구조를 나타내고 있으며^[18] 전 영역에서 모두 균일한 두께를 나타내고 있다. 300~600°C로 열처리한 박막들은 온도에 따른 두께 변화는 관찰할 수 없었고, 두께는 약 800 nm 정도였다. 그러나 900°C에서 열처리한 박막의 경우 두께가 약 200 nm 이상 감소하였다. 이것은 열처리 온도가 높아짐에 따라 2차 입자들이 뭉쳐짐으로 인해 더욱 조밀해지면서 박막의 두께가 감소한 것으로 생각된다. 또한 온도가 증가함에 따라 응집입자의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있었다.

그림 6와 7은 quartz glass에 증착한 TiO_2 와 Cu/TiO_2 (5 W) 박막을 다양한 온도에서 1시간 동안 열처리한 후 UV-VIS 분광 광도계를 사용하여 300 nm~1000 nm 파장영역에서 투과율을 측정한 것이다. 제작된 박막은 가시광선 영역에서 높은 투과율을 보이고 있다. 모든 박막의 투과율 곡선이 파동 형태로 나타나는 것은 박막의 간섭에 의한 것이다. 900°C에서 열처리한 박막들은 300°C~850°C의 열처리에 의해 제작된 박막의 흡수단 보다 긴 파장영역으로 이동한 것을 볼 수 있는데 이러한 결과는 박막이 아나타제 결정상에서 루타일 결정상으로 상전이에 따른 박막의 광학적 흡수 밴드갭 에너지가 감소한 것으로 판단된다. 일반적으로 TiO_2 박막이 아나타제 결정상을 가질 경우 광학적 밴드갭 에너지는 3.2 eV이며, 루타일 결정상을 가질 경우에는 3.0 eV이다. 300°C~850

그림 6. 온도에 따른 TiO₂ 박막의 투과율.그림 7. 온도에 따른 Cu/TiO₂(5 W) 박막의 투과율.

°C로 열처리 온도가 증가할수록 박막들의 투과율이 조금씩 감소하다가 900°C의 경우에는 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 루타일 결정상으로 상전이 됨에 따라 입자 크기의 증가에 의한 광산란 효과가 주원인인 것으로 판단된다.^[19] 일반적으로 아나타제 결정상의 투과율은 루타일 결정상의 투과율보다 높다. 열처리 온도의 증가에 따른 결과와는 달리 Cu의 도핑 power를 5 W에서 15 W로 증가시켜도 흡수 단의 차이는 볼 수 없었고, power가 증가함에 따라 평균 투과율이 감소하였다.

도핑된 Cu의 양을 알아보기 위해 EDS(Energy dispersive spectroscopy)와 EPMA를 사용하였다. 먼저 EDS 측정 결과 오차범위 내에도 들지 않는 매우 적은 양이라 측정이 불가능하였다. 그래서 좀 더 정밀하게 측정하기 위해 EPMA를 사용하였다. 5 W 보다 낮은 power에서 제작한 박막의 경우에는 도핑된 양이 너무 적어 측정을 할 수 없었다. 전자 탐침을 이용하여 Cu/TiO₂(5 W ~ 15 W) 박막의 여러 부분을 조사하여 분석한 결과 평균적으로 Ti와 O가 각각 54.517 wt.%,

그림 8. 600°C로 열처리한 TiO₂와 Cu/TiO₂ 박막의 광분해 특성.

45.472 wt.%로 거의 대부분을 구성하고 있었다. 첨가된 Cu는 균일하게 분포되어 있지 않았으며, Cu의 농도는 각각 0.011, 0.018, 0.038 wt.%로 매우 적은 양이 도핑된 것으로 나타났다.

TiO₂ 박막의 광촉매 특성은 박막의 제작방법, 결정구조, 열처리 온도, 입자크기, 비표면적 등에 영향을 받는다.^[20] 아나타제 결정상이 루타일 결정상에 비해 광촉매 특성이 우수하다고 알려져 있다. 그림 8은 600°C에서 열처리한 TiO₂와 Cu/TiO₂ 박막들의 광촉매 특성을 비교한 그래프이다. TiO₂와 Cu/TiO₂ 박막을 메틸렌 블루 용액에 담근 후 UV를 조사하여 반응시킨 후 30분마다 UV-VIS 분광광도계를 사용하여 용액의 흡수율을 측정하였다. 처음 30분 동안은 Cu/TiO₂(5 W) 박막의 경우 25%로 반응이 급격히 일어났다. 그림 8에서 Cu/TiO₂ 박막은 2시간 동안 각각 약 60%, 45%, 42%가 분해되었으며, TiO₂ 박막은 약 35% 분해되었다. 5 W(0.011 wt.%)의 power로 제작한 Cu/TiO₂ 박막의 광분해 특성이 가장 우수하였다. Cu의 도핑양이 더 많아질수록 광분해 특성이 감소하였지만 모든 Cu/TiO₂ 박막들은 순수 TiO₂ 박막보다 광분해 특성이 더 우수한 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 Cu 입자가 도핑되면 광-여기 되어 생성된 전자-정공의 재결합율을 저하시키므로 전자-정공의 수명이 연장되어 광분해에 이용되는 전하 운반자를 더 많이 사용할 수 있기 때문이다.^[12] 또한 Cu/TiO₂(5 W) 박막이 광분해 특성이 가장 우수한 이유로는 입자크기가 작고 균일하여 비표면적이 크기 때문에 전자와 정공의 생성수가 증가하여 광분해 특성을 향상시킨 것으로 판단된다.^[17]

IV. 결론

본 연구에서는 마그네트론 동시 스퍼터링법으로 TiO₂ 박막과 Cu/TiO₂ 박막을 제작하고, 제작된 박막들을 여러 온도에서 열처리한 후 금속의 도핑과 열처리 온도에 따른 광학적, 구조적, 광분해 특성을 조사하였다.

도핑된 구리의 농도가 증가할수록 순수 TiO_2 박막보다 결정 피크의 세기와 결정 크기가 증가하였고, 온도의 변화에 따라 결정상전이가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Cu/TiO_2 (5 W) 박막은 일차 입자들의 뭉침이 적어 이차 입자 크기가 작고 균일하여 비표면적이 증가하였다. 열처리 온도가 증가 할수록 박막들의 투과율이 조금씩 감소하다가 $900^{\circ}C$ 의 경우에는 급격히 감소하였는데 이것은 루타일 결정상으로 상전이 됨에 따라 입자 크기의 증가에 의한 광산란 효과 때문인 것으로 판단된다. 도핑된 Cu/TiO_2 박막의 광분해 특성이 순수 TiO_2 박막보다 우수하였고 그 중 5 W로 도핑한 박막의 광분해 특성이 가장 우수하였다.

본 연구 결과로부터 동시 스퍼터링법으로 제작한 TiO_2 박막의 구조적, 광학적, 광촉매 특성은 열처리 온도와 밀접한 관계가 있으며, 금속첨가에 따라 다양한 변화가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2004년 울산대학교 연구비에 의하여 연구되었으며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] W. Zhang, Y. Li, S. Zhu, F. Wang, "Influence of argon flow rate on TiO_2 photocatalyst film deposited by dc reactive magnetron sputtering," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 182, pp. 192-198, 2004.
- [2] K. D. Rogers, D. W. Lane, J. D. Painter, A. Chapman, "Structural characterization of sprayed TiO_2 films for extremely thin absorber layer solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 466, pp. 97-102, 2004.
- [3] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, J. Joseph, "Deposition of SiO_2 and TiO_2 thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 216, pp. 77-82, 1997.
- [4] I. Hayakawa, Y. Iwamoto, K. Kikuta, S. Hirano, "Gas sensing properties of platinum dispersed- TiO_2 thin film derived from precursor," *Sen. and Actuators*, vol. B62, pp. 55-60, 2000.
- [5] Yu. V. Kolen'ko, B. R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazeilles, C. Colbeau-Justin, "Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method," *Appl. Catal.*, vol. B 54, pp. 51-58, 2004.
- [6] M. Yamagishi, S. Kuriki, P. K. Song, Y. Shigesato, "Thin film TiO_2 photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 442, pp. 227-231, 2003.
- [7] A. Bendavid, P. J. Martina, H. Takikawa, "Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition," *Thin Solid Films*, vol. 360, pp. 241-249, 2002.
- [8] S. K. Zheng, G. Xiang, T. M. Wang, F. Pan, C. Wang, W. C. Hao, "Photocatalytic activity studies of TiO_2 thin films prepared by r.f. magnetron reactive sputtering," *Vacuum*, vol. 72, pp. 79-84, 2004.
- [9] L. Sun, P. Hou, "Spectroscopic ellipsometry study on e-beam deposited titanium dioxide films," *Thin Solid Films*, vol. 455-456, pp. 525-529, 2004.
- [10] R. S. Sonawane, S. G. Hegde, M. K. Dongare, "Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol - gel dip coating," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 77, pp. 744-750, 2003.
- [11] T. N. Murakami, Y. Kijitora, N. Kawashima, T. Miyasaka, "Low temperature preparation of mesoporous TiO_2 films for efficient dye-sensitized photoelectrode by chemical vapor deposition combined with UV light irradiation," *J. Photochem. Photobiol.*, vol. A 164, pp. 187-191, 2004.
- [12] W. Zhang, Y. Li, S. Zhua, F. Wang, "Copper doping in titanium oxide catalyst film prepared by dc reactive magnetron sputtering," *Catal. Today*, vol. 93-95, pp. 589-594, 2004.
- [13] J. W. Yoon, T. Sasaki, N. Koshizaki, E. Traversa, "Preparation and characterization of M/TiO_2 ($M = Ag, Au, Pt$) nanocomposite thin films," *Scripta Mater.* vol. 44, pp. 1865-1868, 2001.
- [14] Y. Hu, C. Yuan, "Low-temperature preparation of photocatalytic TiO_2 thin films from anatase sols," *J. Cryst. Growth*, vol. 274, pp. 563-568, 2005.
- [15] T. Sumita, H. Otsuka, H. Kubota, M. Nagata, Y. Honda, R. Miyagawa, T. Tsurushima, T. Sadoh, "Ion-beam modification of TiO_2 film to multilayered photocatalyst," *Nucl. Instr. and Meth.*, vol. B 148, pp. 758-761, 1999.
- [16] M. S. Zhang, J. Yu, J. Chu, Q. Chen, W. Chen, "Microstructures and photoluminescence of barium titanate nanocrystals synthesized by the hydrothermal process," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 137, pp. 78-81, 2003.
- [17] T. Hamaguchi, M. Uno, S. Yamanaka, "Photocatalytic activity of titania nanohole arrays," *J. Photochem. Photobiol.*, vol. A 173, pp. 99-105, 2005.
- [18] Y. Q. Hou, D. M. Zhuang, G. Zhang, M. Zhao, M. S. Wu, "Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 218, pp. 97-105, 2003.
- [19] S. W. Ryu, E. J. Kim, S. K. Ko and S. H. Hahn, "Effect of calcination on the structural and optical properties of M/TiO_2 thin films by RF magnetron co-sputtering," *Materials Letters*, vol. 58, pp. 582-587, 2004.
- [20] S. K. Zheng, T. M. Wang, G. Xiang, C. Wang, "Photocatalytic activity of nanostructured TiO_2 thin films prepared by dc magnetron sputtering method," *Vacuum*, vol. 62, pp. 361-366, 2001.

Structural, Optical and Photocatalyst Property of Copper-doped TiO₂ Thin Films by RF Magnetron Co-sputtering

Min Chan Heo, Hyun Joo Hong and Sung Hong Hahn[†]

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

Eui Jung Kim

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

Chung Woo Lee and Jong Hyun Joo

IHL, 742-28, Munsan-ri, Woidong-eup, Kyungju, Kyeongbuk 780-820, KOREA

[†] E-mail: shhahn@ulsan.ac.kr

(Received November 30, 2005, Revised manuscript February 6, 2006)

Cu-doped TiO₂ thin films were prepared by RF magnetron co-sputtering, and their structural, optical and photodegradation properties were examined as a function of calcination temperature. XRD results showed that the crystallite size of Cu/TiO₂ thin films was bigger than that of the pure TiO₂ thin films. SEM results revealed that the agglomerated particle size of the Cu/TiO₂ films was more uniform and smaller than that of pure TiO₂ films. The absorption edge of thin films calcined at 900°C was red shifted, resulting from the phase transformation from anatase to rutile phase, and the transmittance of the thin film rapidly decreased due to an increase in particle size. The photodegradation properties of the Cu/TiO₂ thin films were superior to those of the pure TiO₂ thin films.

OCIS Codes : 310.1860, 310.6870.