



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.
- 저작권자로부터 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](#)

석사학위논문

복합 구조 나노  $\text{TiO}_x$  박막의  
heat mirror 특성 연구

제주대학교대학원

물리학과

장지원

2021년 2월



복합 구조 나노  $\text{TiO}_x$  박막의  
heat mirror 특성 연구

指導教授 徐 慧 源

張 智 元

이 論文을 物理學 碩士學位 論文으로 提出함

2021 年 2 月

張 智 元의 物理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_ (印)

委 員 \_\_\_\_\_ (印)

委 員 \_\_\_\_\_ (印)

濟州大學校 大學院

2021 年 2 月

Study on heat mirror properties of composite  
nano TiO<sub>x</sub> thin films

Ji-Won Jang

(Supervised by professor Hye-Won Seo)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the  
degree of Master of Natural Science

2021. 02.

This thesis has been examined and approved.

.....  
.....  
.....

(Name and signature)

.....

Date

Department of Physics  
GRADUATE SCHOOL  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목차

List of Figures .....	iv
List of Tables .....	vi
SUMMARY .....	vii
<b>I. 서론</b> .....	<b>1</b>
<b>II. 이론</b> .....	<b>3</b>
1. 열반사 거울 .....	3
1-1. 열반사 거울 .....	3
1-2. 열반사 거울의 기본 원리 .....	5
1-3. 열반사 거울의 구조적 종류 .....	5
1-3-1. 싱글레이어 .....	5
1-3-2. 멀티레이어 .....	6
2. DC 마그네트론 스퍼터링 .....	8
3. 광 방출 분광법 .....	10
4. 자외-가시광-근적외선 분광법 .....	10
5. X선 회절 분석법 .....	12
6. 라만 분광법 .....	13
<b>III. 실험 및 방법</b> .....	<b>15</b>
1 실험 방법 및 실험 장치 .....	15
2 TiO <sub>x</sub> 박막의 특성 분석 .....	17
2-1. 플라즈마 상태 분석 .....	17

2-2. 장 방출 주사 전자 현미경으로 박막의 두께 및 표면 특성 분석 .....	17
2-3. 박막의 결정 구조 분석 .....	17
2-4. UV-VIS-NIR을 이용한 박막의 광학적 특성 분석 .....	18
2-5. Hall 효과 측정을 이용한 전기적 특성 분석 .....	18
2-6. 물과의 접촉각 측정을 통한 친수성 분석 .....	18
<b>IV. 결과 및 고찰</b> .....	<b>20</b>
1. 플라즈마 중의 에너지 분석 .....	20
1-1. 그룹A: 플라즈마 파워 변화에 따른 $TiO_x$ 박막의 OES .....	20
2. $TiO_x$ 박막의 구조 및 결정 특성 분석 .....	26
2-1. 그룹A: 플라즈마 파워 변화에 따른 $TiO_x$ 박막의 XRD 및 라만 스펙트럼	26
2-2. 그룹B: 증착 시간 변화에 따른 $TiO_x$ 박막의 XRD 및 라만 스펙트럼 .....	26
2-3. 그룹A: 플라즈마 파워 변화에 따른 $TiO_x$ 박막의 SEM 이미지 .....	32
2-4. 그룹B: 증착 시간 변화에 따른 $TiO_x$ 박막의 SEM 이미지 .....	32
3. $TiO_x$ 박막의 광학적 특성 분석 .....	36
3-1. 그룹A: 플라즈마 파워 변화에 따른 $TiO_x$ 박막 .....	36
3-2. 그룹B: 증착 시간 변화에 따른 $TiO_x$ 박막 .....	36
4. $TiO_x$ 박막의 전기적 특성 분석 .....	42
4-1. 그룹A: 플라즈마 파워 변화에 따른 $TiO_x$ 박막 .....	42
4-2. 그룹B: 증착 시간 변화에 따른 $TiO_x$ 박막 .....	42
4-3. 전기적 특성의 해석 .....	42
5. $TiO_x$ 박막의 친수성 .....	45
5-1. 그룹B: 증착 시간 변화에 따른 $TiO_x$ 박막 .....	45
<b>V. 결론</b> .....	<b>47</b>
<b>참고문헌</b> .....	<b>49</b>

Appendix : List of Publications ..... 53

## List of Figures

Fig. 1. 열반사 거울(Heatmirror)의 역할. ....	4
Fig. 2. 멀티 레이어의 구조. ....	7
Fig. 3. 마그네트론 스퍼터링 과정. ....	9
Fig. 4. $Ti_2O_3$ (왼쪽) 및 $TiO_2$ (오른쪽)의 라만 스펙트럼. ....	14
Fig. 5. (a) 플라즈마 파워 변화에 따른 OES, 중성 $Ti^*$ 의 따른 볼츠만 플롯: (b) A100, (c) A125, (d) A150, (e) A175, (f) A200, (g) 플라즈마 파워 변화에 따른 플라즈마 온도의 변화. ....	24
Fig. 6. 플라즈마 파워 변화에 따른 시료의 (a) X선 회절, (b) 라만 스펙트럼 결과. ....	28
Fig. 7. 증착 시간 변화에 따른 시료의 (a) X선 회절 결과, (b) (104) 및 (106)에서 B5와 B10의 X선 회절 피크 이동, (c) 라만 스펙트럼 결과. ....	30
Fig. 8 플라즈마 파워 변화에 따른 시료의 SEM 평면도 (위), SEM 단면 이미지 (아래). .....	33
Fig. 9. 증착 시간 변화에 따른 시료의 SEM 평면도 (왼쪽), SEM 단면 이미지 (오른쪽). .....	34
Fig. 10. 플라즈마 파워 변화에 따른 유리 및 $TiO_x$ 박막의 (a) 투과율, (b) 반사율 스펙트럼. ....	38
Fig. 11. 증착 시간 변화에 따른 유리 및 $TiO_x$ 박막의 (a) 투과율, (b) 반사율 스펙트럼. ....	39
Fig. 12. 플라즈마 파워 변화에 따른 $TiO_x$ 박막의 (a) 흡수, (b) 소멸계수 스펙트럼. ....	40
Fig. 13. (a) 플라즈마 파워 변화에 따른 $TiO_x$ 박막의 band gap, (b) 증착 시간	



변화에 따른 $\text{TiO}_x$ 박막의 band gap. ....	41
Fig. 14. 플라즈마 파워 변화에 따른 $\text{TiO}_x$ 박막의 비저항 및 전하 농도. ....	44
Fig. 15. 증착 시간 변화에 따른 $\text{TiO}_x$ 박막의 비저항 및 전하 농도. ....	44
Fig. 16. $\text{TiO}_x$ 박막의 물방울 및 접촉각 이미지: (a) 유리, (b) B2, (c) B5, (d) B10. ....	46

## List of Tables

Table 1. TiO <sub>x</sub> 박막의 증착 조건. ....	16
Table 2. OES 스펙트럼에서 중성 Ti*의 변수. ....	25
Table 3. 시료 B5 및 B10의 라만 피크 위치 [cm <sup>-1</sup> ]. ....	31
Table 4. 플라즈마 파워 변화에 따라 형성된 TiO <sub>x</sub> 박막의 결정 크기, 두께 및 날 알 크기. ....	35
Table 5. 플라즈마 증착 시간 변화에 따라 형성된 TiO <sub>x</sub> 박막의 두께, 성장 속도, 측면 직경 및 결정 크기. ....	35

## SUMMARY

Heat mirror has a high visible transmittance and an infrared reflectance, which can be used as heat insulation coatings. We have grown titanium oxide nanocolumnar thin films on glass substrates for heat mirror application by direct-current (DC) magnetron sputtering methods. The composite titanium oxide of metallic and dielectric phases including  $Ti_2O_3$ ,  $TiO_2$  and amorphous  $TiO_x$  were found. During the thin film growth, we have changed the plasma power (from 100 to 200 W) to control the population and energy of plasma species, and then studied their effects on the heat mirror properties. Also by altering the deposition times (2, 5 and 10 min), we investigated the optimal thickness of thin films with respect to the heat mirror characteristics. Interestingly the narrow visible transmittance bands with the bandwidth of  $\sim 350$  nm at  $\sim 500$  nm and the excellent infrared reflectance, up to 60 % at 2300 nm, were observed. The self-cleaning properties of the heat mirror films were also confirmed.

## I. 서론

최근 건축물들의 유리창들은 코팅 등 색감을 다채롭게 표현할 수 있어 건물의 유리창이 차지하는 비중이 많아지고 있다. 하지만 유리창은 열 출입이 자유로워서 에너지 손실 문제가 있다. 에너지 손실 문제를 해결할 수 있는 방안 중 하나가 유리창에 박막을 코팅하는 방법이다. 이 코팅된 유리창을 열반사 거울(heat mirror)이라고 한다. 열반사 거울은 가시광 영역에서는 투과율이 높으며, 강한 열 작용을 수반하는 적외선 영역에서는 반사율이 높은 특징을 가진다. 열반사 거울은 최근 에너지 절약에 관심이 커지며 환경기술(Green technology) 산업 발전과 함께 주목받고 있으며, 특히 열반사 거울로 제작된 유리창은 열복사에 의한 열전달을 줄이고 단열 특성을 향상시키는 효과를 얻을 수 있어, 건축 분야에서 사용률이 높아지고 있다 [1-3].

열반사 거울은 두 가지 구조, 즉 싱글 레이어(single-layer)와 멀티 레이어(multi-layer)로 구성되어 있으며, 일반적으로 싱글 레이어는 전기전도성이 뛰어난 Ag 금속을 코팅하여 박막을 제조한다. 또한 Au, Cu, Cr, Fe, Co, Ni, Al [4-6]과 같은 금속과 Al이 도핑된 ZnO (AZO) 및 Sn이 도핑된  $\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO)와 같은 투명 전도성 산화물 (transparent conducting oxides, TCO)도 사용된다 [7,8]. 싱글 레이어는 구조가 단순하기 때문에 제조와 응용이 어렵지 않으나, 금속 산화도 및 화학적 불안정으로 인하여 박막의 광학적, 전기적 특성이 저하되는 문제점을 가지고 있다 [9,10].

멀티 레이어는 싱글 레이어의 단점을 보완하고자 금속층 위아래에 유전체 박막을 증착시켜 만든 구조이다. 유전체 박막은 패시베이션 층(passivation-layer)으로 작용하여 유해한 환경으로부터 금속 층을 보호하여 특성 안정화에 기여할 수 있다. 예를 들어 유전체 물질로 금속 산화물  $\text{TiO}_2$ , Sb-SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Ga-ZnO, AZO은 일반적으로 빛 흡수율이 낮고 굴절률이 높은 특성을 가지고 있어, 가시광

영역에서 반사를 줄일 수 있다 [12-16]. 하지만, 유전체 박막이 광 투과율 스펙트럼에서 간섭이 없으려면 두께가 얇아야 한다는 제약이 있다 [11].

본 연구에서는 멀티레이어의 복잡한 제조공정 문제를 개선하기 위해서 복합 산화 티타늄( $TiO_x$ ) 박막을 이용하여, 한 층에 금속 물질상과 유전체 물질상이 동시에 존재하는 열반사 거울 구조를 도입하려고 한다. 한 번의 공정으로 여러  $TiO_x$  상이 존재한다.  $TiO_x$ 의 계열에는  $TiO_2$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$  등이 있다 [17].  $TiO$  및  $Ti_2O_3$ 와 같은 아산화물(suboxides)은 일반적으로 검고 전도성이 있으며, 화학양론(Stoichiometry)적  $TiO_2$ 는 투명하고 절연성이 있어 일반적으로 멀티 레이어의 유전체 층으로 사용 된다 [18-20].

본 연구에서는 복합  $TiO_x$  나노 구조를 성장시켜 멀티레이어와 싱글레이어의 이점을 동시에 얻기 위해 직류(direct-current, DC) 마그네트론 스퍼터링 공정으로 플라즈마의 파워(A그룹) 및 증착 시간(B그룹)을 조절하여 구조적 특성이 다른 나노 기둥  $TiO_x$  박막을 성장 시켰다. 이때 성장 온도는  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정하였다. 복합  $TiO_x$  열반사 거울의 투과율 및 반사율을 확인할 수 있는 광학적 특성은 자외-가시선 분광법 (UV-Vis spectroscopy), 결정 특성 분석은 X선 회절법 (X-ray diffraction) 및 라만 분광(Raman spectroscopy) 스펙트럼, 박막의 전기적 특성은 Hall 효과 측정법으로 분석하였다.

## II. 이론

### 1. 열반사 거울

#### 1-1. 열반사 거울

열반사 거울(heat mirror)은 유리에 얇은 금속 또는 금속 산화물 박막을 코팅하여 가시광 영역에서 높은 투과율을 보여주고 적외선 영역의 복사선에는 높은 반사율을 보여주며 열의 이동을 최소화시켜 열 손실을 줄여주는 유리이다. 로이유리(Low-e glass) 또는 저방사 유리라고도 한다. 이 유리를 사용하여 겨울에는 실내 난방 기기에서 발생한 원적외선을 실외로 손실되는 것을 막아주고, 여름에는 외부의 열에너지의 대부분인 적외선을 차단하여 에너지 절약에 도움을 준다 [Fig. 1].

열반사 거울은 스퍼터링 방법으로 금속(Ag, Au) 또는 투명한 산화물을 얇게 (nm 단위 수준) 유리에 코팅한다. 하지만, 금속 박막을 단일로 코팅할 경우 적외선 영역에서는 높은 반사율을 보여주나 산화에 취약하다는 단점이 있다. 또한 투명산화물로만 증착한 박막은 가시광 영역에서 투과율이 높지만, 적외선 영역에서도 투과율이 높은 문제가 존재한다. 이를 해결하고자 멀티레이어 구조인 산화물/금속/산화물의 샌드위치 형태의 박막이 널리 사용되고 있다.

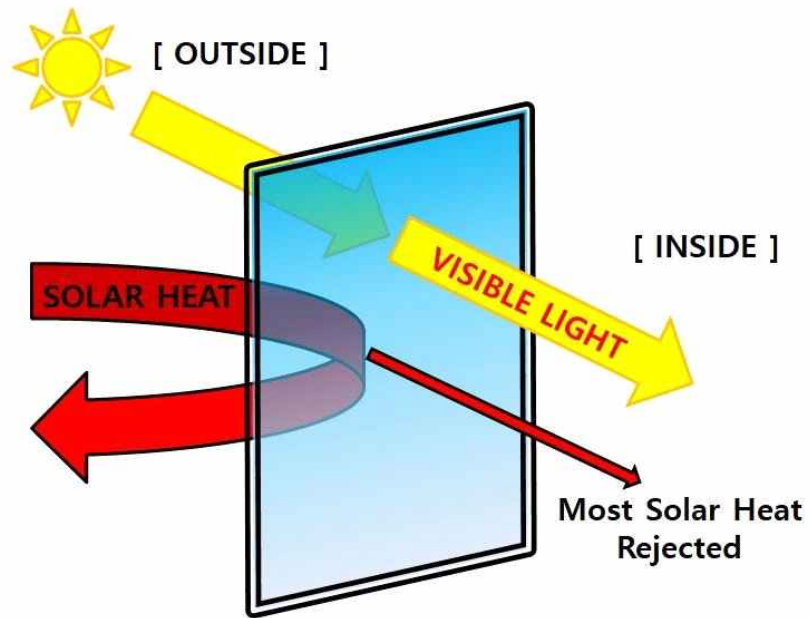


Fig. 1. 열반사 거울(Heat mirror)의 역할.

## 1-2. 열반사 거울의 기본 원리

열반사 거울이 파장대 별로 투과 및 반사가 가능한 이유는 유리에 증착된 박막이 가지고 있는 자유전자의 농도의 영향을 받기 때문이다. 다음 식은 전자 농도와 플라즈마 진동수가 관련된 드루드(Drude) 식이다 [21].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_0 e^2}{m^* \epsilon_0}} \quad (1.1)$$

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (1.2)$$

위 식에서  $\lambda_p$ 는 파장,  $\omega_p$ 는 플라즈마 진동수(plasma frequency),  $c$ 는 빛의 속도,  $m^*$ 은 전자의 유효질량,  $N_0$ 은 전자 농도,  $\epsilon_0$ 은 진공에서의 유전율(permittivity)을 나타낸다. 플라즈마 진동수 이하에서는 반사율이 급격하게 높아진다. 즉, 박막의 전자의 농도가 높아지면 더 짧은 파장의 빛을 반사시킨다.

## 1-3. 열반사 거울의 구조적 종류

### 1-3-1. 싱글레이어

단일 금속 박막의 경우 빛은 벌크(bulk)구조 금속 층을 투과할 수 없지만, 대략 200 Å 이하로 얇아지면 투과할 수 있다. 따라서 이러한 금속의 특성을 이용하여 E. J. Gillham 등의 연구에서 가시광 영역에서의 높은 투과율과 적외선 영역에서의 높은 반사율을 보여주었다 [4].

투명 전도성 산화물 박막의 경우에는 가시광 영역에서 투과율이 높고, 불순물을 도핑 하여 전자의 농도를 증가시키면 전도대(conduction band)의 자유전자로 인해 드루드 이론에 따라 적외선 영역에서 높은 반사율을 갖는 특징이 있다. 대표적으로 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide, ITO) 및 알루미늄이 도핑된 산화



아연(Al-doped ZnO, AZO)등이 있다 [7,8]. 그러나 불순물 도핑은 한계가 있기 때문에 다른 방법으로는 박막의 두께를 조절하여 전자의 농도를 조절한다. 하지만 박막의 두께가 두꺼워지면 투과율 스펙트럼에서 간섭단(interference band)이 발생한다는 단점이 있다.

### 1-3-2. 멀티레이어

Fig. 2는 앞서 언급한 산화물/금속/산화물 구조이다. 이 구조는 싱글레이어 구조의 단점을 보완하여 가시광 영역에서의 투과율 및 전도성을 향상시킨 구조이다. 산화물 층의 경우 고굴절률을 갖고 빛 흡수가 낮아 반사 방지층으로 사용된다. 대표적으로는  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb-SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga-ZnO}$ ,  $\text{AZO}$ 가 있다 [12-16]. 금속은 적외선 반사층으로 사용되지만 단일로 사용될 경우 대기중의 산소와 반응하여 산화되거나 외부 자극에 의해 반사율이 떨어질 수 있다. 따라서 이 두 개의 층이 최적화를 위해 샌드위치 구조를 이루고 두께는  $\lambda/4$ 를 만족해야 한다.

$$4n \times D = m\lambda \quad (1.3)$$

위 식은 빛의 위상변화를 박막의 굴절률과 두께의 식으로 나타낸 것이다.  $n$ 은 박막의 굴절률,  $D$ 는 박막의 두께,  $\lambda$ 는 입사 파장,  $m$ 은 간섭단의 수이다.

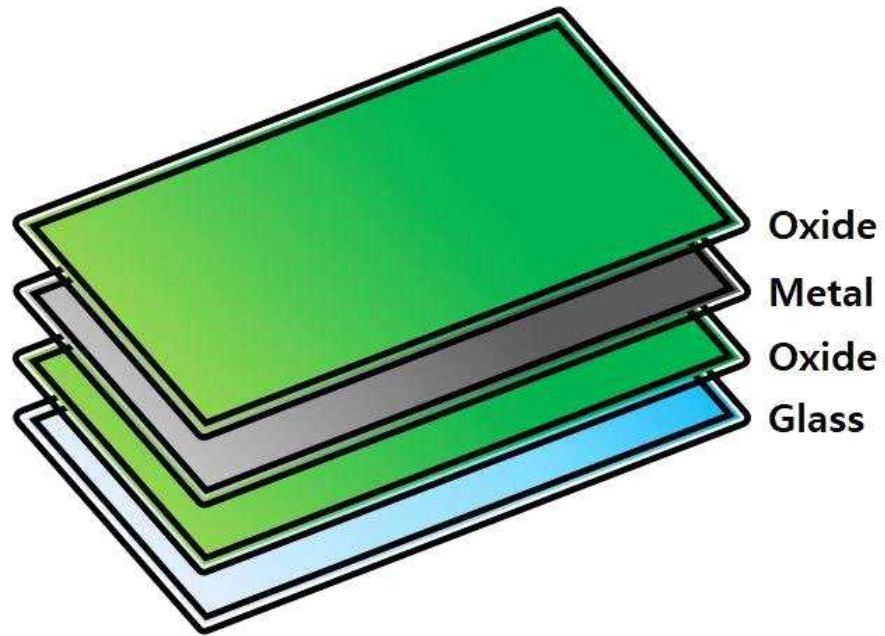


Fig. 2. 멀티 레이어의 구조.

## 2. DC 마그네트론 스퍼터링

이온과 같이 높은 에너지를 갖는 활성 입자를 타겟에 충돌시켜 운동량을 타겟의 입자에 전달 후 방출시켜 기판에 증착시키는 물리 기상 증착법(Physical Vapor Deposition) 중 하나이다. Fig. 3은 마그네트론 스퍼터링 과정이다. 스퍼터링 메커니즘을 살펴보면 진공 챔버내에 비활성 기체(예로 아르곤)를 넣고 타겟에 전압을 가해 주면 타겟으로부터 방출된 전자들이 아르곤(Ar) 기체와 충돌하여 아르곤이 이온화 된다. 이 아르곤이 스퍼터링 가스로 타겟을 식각시키고 아르곤과 기화된 타겟물질이 여기 되면서 글로 방전(glow discharge)이 발생하여 전자와 이온, 그리고 중성 원자와 분자가 함께 있는 플라즈마가 발생한다. DC 스퍼터링은 구조가 단순하며 가장 기본적인 스퍼터링 장치이다. 박막 증착 속도가 여러 종류의 타겟에 대해 거의 일정하고 DC 전력 공급 방식을 사용하여 플라즈마를 형성시킨다. 마그네트론 스퍼터링은 타겟 뒷면에 전자석 또는 자석을 설치한다. 그러면 자기장은 타겟 표면과 평행하게 발생이 되며 타겟으로 부터 방출된 전자가 로렌츠 힘 때문에 나선 운동을 한다. 이렇게 타겟 주위 국부적으로 전자가 갇혀 타겟의 이온화를 증가시켜 스퍼터링 효율이 높아진다 [22].

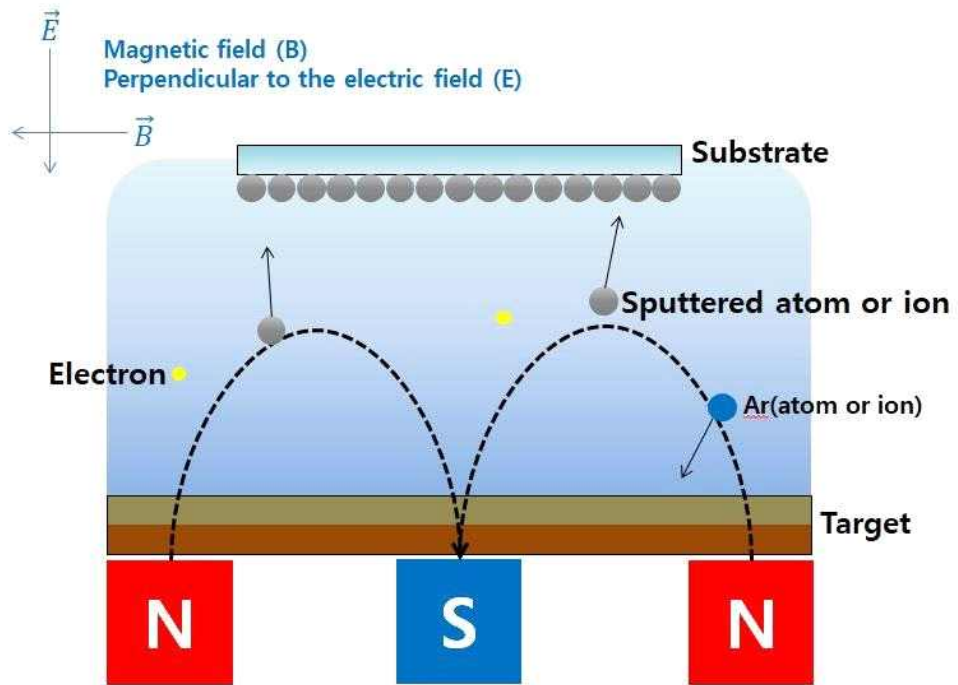


Fig. 3. 마그네트론 스퍼터링 과정.

### 3. 광 방출 분광법

Optical Emission Spectroscopy(OES)는 플라즈마 진단법으로 플라즈마 생성 과정에서 전자 충돌에 의해 이온, 원자, 분자가 여기 후 안정화 되면서 빛을 방출하고, 방출된 빛의 스펙트럼 강도(intensity)를 측정하는 것이다. OES는 챔버 뷰포트(view port)에서 측정함으로써 플라즈마 상태에 영향을 주지 않고 같은 시간대에 측정이 가능한 장점이 있다. 각각의 입자들은 고유 파장을 가지기 때문에 방출된 입자의 종 및 에너지 상태를 해석할 수 있다. 일반적으로 플라즈마의 에너지는 전자 여기 온도(플라즈마 온도)로 나타낸다. 직접적인 측정이 아닌 간접적으로 플라즈마의 온도를 계산하기 위해 볼츠만 플롯(Boltzmann plot)방법을 이용한다. 플라즈마가 방출하는 빛의 스펙트럼 세기 중 상대적으로 큰 에너지 차이를 가지고 있는 두 개 이상의 스펙트럼의 세기를 이용하여 플라즈마 온도를 계산한다. 볼츠만 플롯은 다음과 같이 주어진다.

$$\ln\left(\frac{\lambda_{ji} I_{ji}}{A_{ji} g_j}\right) = -\frac{E_j}{kT_e} + C \quad (3.1)$$

여기서  $\lambda_{ji}$ 는 방출 되는 빛의 파장,  $I_{ji}$ 는 방출 되는 빛의 세기,  $A_{ji}$ 는 전이 확률(transition probability),  $g_j$ 는 통계 가중치(statistical weight)이다.  $j, i$ 는 상위 및 하위 에너지 준위이다.  $A_{ji}, g_j$ 는 미국표준기술연구소(National Institute of Standards and Technology, NIST)에서 제시한 값을 사용했다. 우변의  $E_j$ 는 여기 에너지,  $k$ 는 볼츠만 상수( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K),  $T_e$ 는 플라즈마 여기 온도,  $C$ 는 임의의 상수이다 [23].

### 4. 자외-가시광-근적외선 분광법

자외-가시광-근적외선 분광법(UV-Vis-NIR spectroscopy)을 사용하여 물질의 투과율과 반사율을 측정한다. 외부의 빛이 물질에 입사 되면 물질의 원자나 분자가 입사한 빛 에너지를 흡수하여 전자 전이 및 진동, 병진, 회전운동과 같은 분자 운동을 한다. 바닥 상태의 원자나 분자가 특정 파장의 자외, 가시, 적외선을 흡수하여 전자 전이가 일어나면서 흡수 스펙트럼을 보여준다. 빛 에너지를 받은 어떤 물질의 흡수한 에너지는 빛의 파장과 진동수로 나타낼 수 있다.

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.1)$$

위 식에서  $h$ 는 플랑크 상수,  $\nu$ 는 진동수,  $\lambda$ 는 빛의 파장이다. 투과율 식은 일반적으로 다음과 같다.

$$T = (1 - R)^2 \cdot \exp(-\alpha d) \quad (4.2)$$

여기서  $R$ 은 반사율,  $\alpha$ 는 흡수계수,  $d$ 는 박막의 두께이다. 보통 빛의 흡수 세기는 투과도(transmittance) 또는 흡광도(absorbance)로 측정된다. 얻은 투과율과 박막의 두께로 흡광계수(absorption coefficient)를 계산하여 광학 밴드갭 (optical band gap)을 구할 수 있다.

광학 밴드갭의 경우는 타우 법칙(Tauc law)이 적용된다. x축은 광 에너지, y축은 광 흡수양으로 타우 플롯(Tauc plot)을 그려 얻을 수 있다. 다음 식의 지수 값이 광학 밴드갭의 전환 특성(nature of transition)을 나타낸다.

$$\alpha \propto (E - E_g)^{1/2} \quad (4.3)$$

$$\alpha \propto (E - E_g)^2 \quad (4.4)$$

지수가 1/2일 경우는 직접 전이형(direct-gap transition), 2일 경우는 간접 전이형(indirect-gap transition)이다. 그다음 직선이 보이는 부분을 x축까지 확장하여 그리면 광학적 밴드갭을 구할 수 있다.

## 5. X선 회절 분석법

물질의 결정 특성을 조사하기 위해 X선 회절계(X-ray diffraction, XRD)를 사용했다. X선이 물질에 조사되어 물질의 결정에 부딪히며 회절을 하는데 그 회절 세기는 물질에 따라 고유하므로 물질의 결정 구조에 따라 X선 회절 무늬 차이점을 이용해 물질의 종류와 관계되는 정보를 얻을 수 있다.

임의 결정의 원자 간격이  $d$ 를 갖고 평행한 격자라면, X선이 파장  $\lambda$ , 입사각  $\theta$ 로 조사되면, 원자에 의해 X선은 모든 방향으로 산란한다. 산란된 X선의 경로차가 입사한 X선 파장의 정수배로 되면 간섭현상에 의해 강해지며 이러한 현상을 회절현상이라고 부른다. 이렇게 파장, 입사각, 격자 간격 사이에는 다음의 관계를 갖는다.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (5.1)$$

위 식을 브래그 법칙(Bragg's law)이라 불린다. 보통  $\theta$ 보다 기하학적인 배치를 잘 반영하는 입사각의 2배인 각도,  $2\theta$ (회절각)가 사용된다. 연속적으로 X선의 입사 각도를 변화시키면서 회절된 X선의 세기를 확인하면 회절 피크로부터 형식(pattern)을 알 수 있다. 물질의 결정 구조는 물질에 따라 서로 다른 회절 형식으로 나타내는데 이것은 물질에 고유한 특성이다. 또한, 물질로부터 회절된 각도와 반치폭(full-width at half-maximum, FWHM)을 통해 물질의 결정 입자의 크기를 측정할 수 있다. 결정 입자의 크기는 다음 주어진 Scherrer 방정식으로 계산할 수 있다.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.2)$$

위 식에서,  $D$ 는 결정 입자의 크기,  $k$ 는 형상 계수(약 0.9),  $\lambda$ 은 입사하는 X선의 파장,  $\beta$ 는 피크의 반치폭(FWHM),  $\theta$ 는 피크 위치이다 [24].

## 6. 라만 분광법

라만 분광법은 고강도 레이저 빛이 물질 내의 화학결합, 결정도 및 분자 상호작용에 의해 산란 현상을 분석하여 물질의 분자 구조를 알 수 있는 분석법이다. 대부분의 산란 된 빛은 광원과 같은 에너지(파장)를 갖고 있으며 이때의 산란을 레일리 산란(Rayleigh scattering) 또는 탄성 산란(elastic scattering)이라고 하고 극소량으로 산란 된 빛 중 물질의 화학적 구조 때문에 다른 파장으로 산란을 하는데 이것을 라만 산란(Raman scattering) 또는 비탄성 산란(inelastic scattering)이라고 한다.

즉, 라만 분광법에서 물질에 의해 산란 된 빛이 레일리 산란보다 얼마나 에너지를 잃었거나 얻었는지를 확인함으로써 측정 물질의 분자 진동에너지를 측정한다. 이때 레일리 산란에 비교하여 차이의 정도를 라만 이동(Raman shift)으로 표시한다. 물질들의 구성하는 분자 구조가 다르기 때문에 각각의 다른 진동 모드(vibration mode)를 갖는다.

본 연구의 시료들인  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  물질의 경우 활성 하는 라만 진동모드(Raman-active modes)는  $B_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $A_{1g}$ 모드가 존재 한다 [25]. Fig. 4는 R. Villarroel 연구의  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 의 라만 스펙트럼이다.



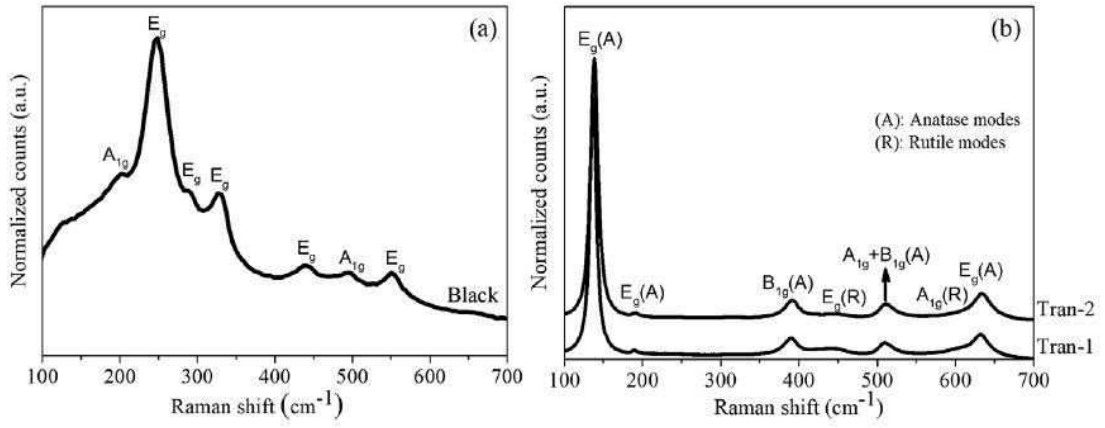


Fig. 4.  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ (왼쪽) 및  $\text{TiO}_2$ (오른쪽)의 라만 스펙트럼 [50].

### III. 실험 및 방법

#### 1. 실험 방법 및 실험 장치

본 연구에서, 챔버(chamber)의 진공은 오일 로터리 펌프(oil rotary pump)와 터보 펌프(turbo molecule pump)를 사용하여 약  $6.0-7.0 \times 10^{-4}$  Pa 이하의 기본 압력에 도달했다. 스퍼터링 가스는 순도 99.999 %의 아르곤(Ar) 4 sccm을 주입하였고(반응성 가스는 사용되지 않았다), 기체 유량 조절 장치(mass flow controller, MFC)와 메인게이트 밸브(main gate valve)로 제어하며 진공 배기 속도와 가스유량 사이 압력을 일정하게 유지하였다. 타겟과 기판 사이거리는 70 mm이고 중간에 셔터를 설치하여 증착시간을 제어했다. 기판 온도는 진공 챔버내에 할로겐 램프로 300 °C 고정했다. 초기 및 증착동안의 진공도 측정은 이온 게이지(ion gauge)와 컨벡션 게이지(convection gauge)를 사용했다. 플라즈마의 파워(A그룹)와 증착시간(B그룹)을 변화시키며 소다석회유리(25 × 25 × 0.5 mm)기판에 순도 99.995 %  $Ti_2O_3$  디스크 타겟(2 inch)으로 DC 마그네트론(네오디뮴, Nd-Fe-B) 스퍼터링을 사용했다. 이때 기판 표면의 이물질 제거를 위해 아세톤, 에탄올 및 증류수에 각각 5분씩 초음파 세척기를 이용하여 세척하였다. 챔버 내부에 잔여물인 활성 가스에 의해 타겟 표면의 산화막을 제거하기 위해 박막 증착 전 10분간 예비 스퍼터링(pre-sputtering)을 진행 후  $TiO_x$  박막을 DC 플라즈마 파워를 100 W에서 200 W로 25 W씩 변화시키며 4 분동안 증착하였고 200 W 고정 후 증착 시간을 2, 5, 10분 변화하여 박막의 두께를 변경하였다. Table 1에 상세한 박막 이름 및 증착 조건이 나와 있다.

Table. 1 TiOx 박막의 증착 조건.

Target	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> disk
Base pressure	6.0-7.0 × 10 <sup>-4</sup> Pa
Ar gas flow	4 sccm
Substrate-Target distance	70 mm
Temperature	300 °C

<b>Group</b>	<b>A</b>				
<b>Sample name</b>	<b>A100</b>	<b>A125</b>	<b>A150</b>	<b>A175</b>	<b>A200</b>
DC power	100 W	125 W	150 W	175 W	200 W
Deposition time	4 min				

<b>Group</b>	<b>B</b>		
<b>Sample name</b>	<b>B2</b>	<b>B5</b>	<b>B10</b>
DC power	200 W		
Deposition time	2 min	5 min	10 min

## 2. TiO<sub>x</sub> 박막의 특성 분석

### 2-1. 플라즈마 상태 분석

광 방출 분광계 (Optical Emission Spectroscopy, OES; TRIAX, HORIBA)를 사용하여 박막 증착 시 플라즈마 종파 에너지를 분석하여 플라즈마 파워(A그룹)가 박막 성장에 미치는 영향을 연구했다. in-situ 방법으로 OES 측정은 챔버의 뷰포트에 광학 프로브 검출기를 고정시켜 0.01 nm 간격으로 200 nm에서 900 nm까지의 파장을 스캔하여 진행했다. 특히, 본 연구에서는 볼츠만 플롯 방법을 사용하여 플라즈마 파워에 따른 Ti종(Ti\*)의 OES를 분석했다.

### 2-2. 장 방출 주사 전자 현미경으로 박막의 두께 및 표면 특성 분석

각 시료에 백금(Pt)을 30초 동안 스퍼터링 코팅을 한 후 두께와 표면 및 단면의 형태는 15 keV의 가속 전압으로 장 방출 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM; MIRA3, TESCAN)을 사용하여 이미지를 형상화 했다. 시료에 전자빔을 쏘면 방출되는 2차 전자를 측정하기 때문에 시료에 손상 없이 측정이 가능하다.

### 2-3. 박막의 결정 구조 분석

나노 기둥형 TiO<sub>x</sub> 박막의 결정 구조는 X선 회절계(X-ray diffraction, XRD; PANalytical) 스펙트럼으로 구조, 위상, 선호하는 결정 방향을 분석했다. X선의 파장은 CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )를 사용하였고, 0.04°의 간격으로  $2\theta = 20 - 80^\circ$  스캔 범위를 측정했다. 스펙트럼의 각각 피크의 상을 알기 위해 JCPDS(joint

committee on powder diffraction standard) 카드와 비교하여 분석하였다. 또한 각각의 피크 위치와 반치폭(full-width at half-maximum)을 통해 결정 크기 및 격자 상수를 정량적으로 분석하였다.

박막의 미세 구조를 분석하기 위해 추가적으로 라만 분광계(HORIBA, LabRAM HR Evolution)를 사용했다. 레이저는 514 nm Ar+이고 100  $\text{cm}^{-1}$ 에서 800  $\text{cm}^{-1}$ 범위까지의 라만 스펙트럼을 스캔 후 라만 진동 모드를 식별 하였다.

#### 2-4. UV-VIS-NIR을 이용한 박막의 광학적 특성 분석

자외선-가시광-적외선 분광도계(UV-VIS-NIR spectrometer; Solidspec-3700)를 사용하여 250 nm에서 2500nm 파장의 구간을 스캔하여 박막의 투과율과 반사율을 측정하였다.

#### 2-5. Hall 효과 측정을 이용한 전기적 특성 분석

박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 4탐침법(four point probe method)으로 디지털 멀티 미터(Keithley 2400 SourceMeter)를 사용했다. TiO<sub>x</sub> 박막의 전하 운반자의 농도(charge carrier concentration)는 실온에서 약 6000 G의 자기장을 주어 Hall 효과 측정으로 계산하였고 비저항은 Van der Pauw 방법으로 측정하였다.

#### 2-6. 물과의 접촉각 측정을 통한 친수성 분석

박막의 친수성 또는 소수성을 분석하기 위해 접촉각 측정 장치(Phoenix-150, SEO Company)을 사용하여 모니터링하고 Surfaceware 소프트웨어(SEO

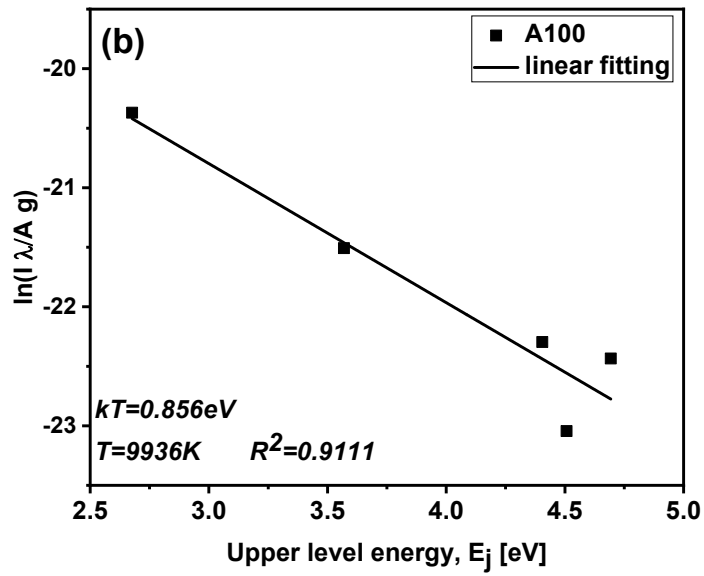
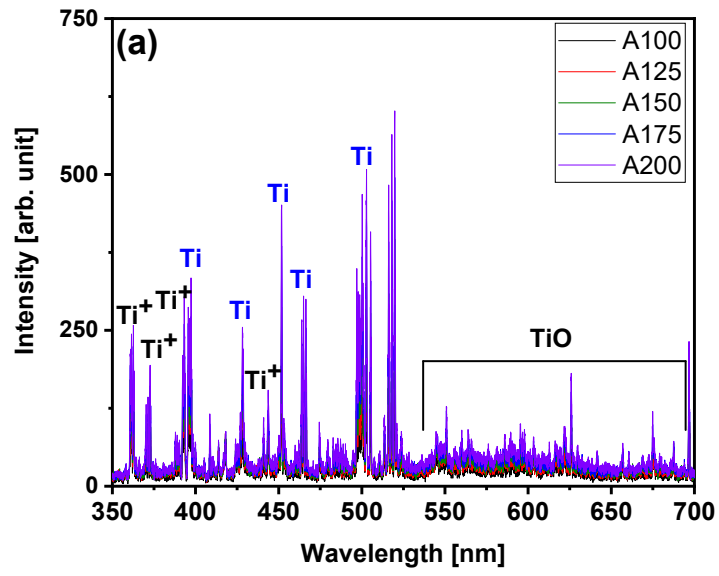
Company)로 분석 했다. 먼저, 실험 전 정확성을 위해 시료는 에탄올에 담아 초음파로 표면을 세척 한 뒤 실온에서 약 9 $\mu$ l의 탈이온수(deionized water)를 주사기를 사용하여 한 방울 시료에 수직으로 떨어뜨려 10회 정도 반복 측정 하고 평균 값을 분석에 사용했다.

## IV. 결과 및 고찰

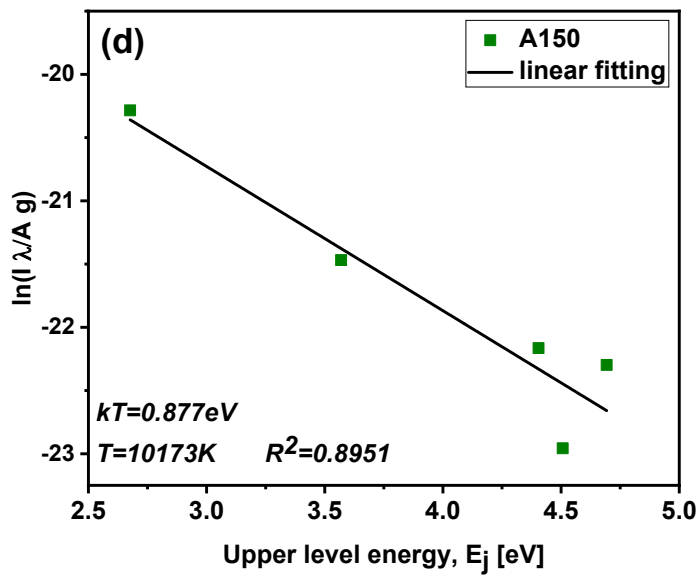
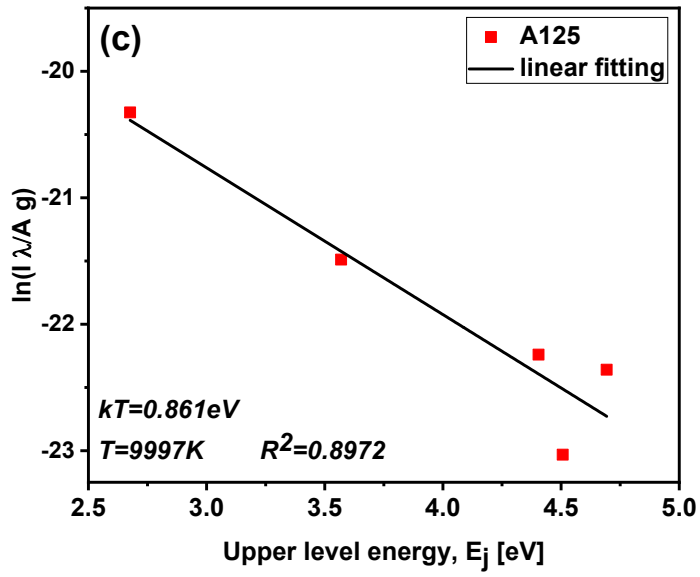
### 1. 플라즈마 종의 에너지 분석

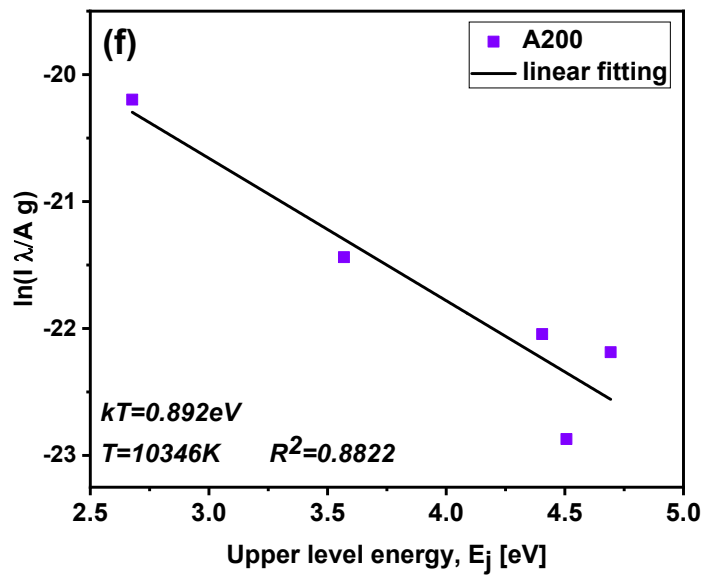
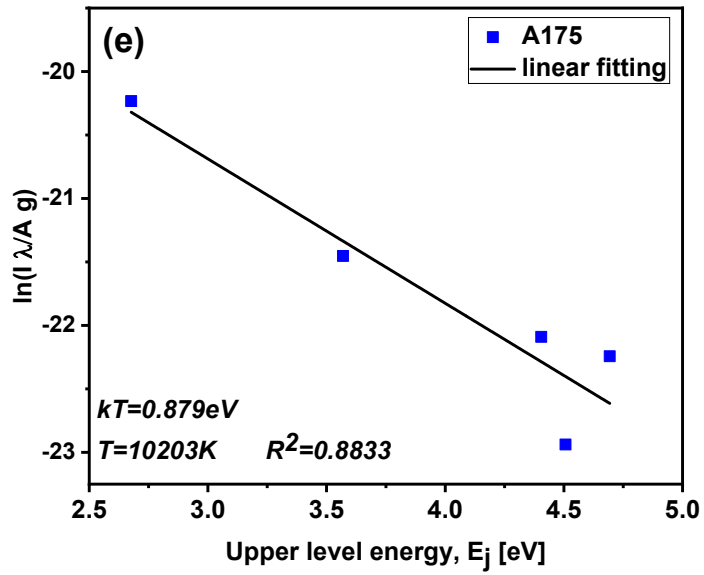
#### 1-1. 그룹A: 플라즈마 파워 변화에 따른 TiO<sub>x</sub> 박막의 OES

Fig. 5 (a)를 보면 플라즈마 파워(에너지) 변화에 따라 정량적으로 열반사 거울 성장 최적화를 위해 A그룹의 플라즈마 광 방출 스펙트럼을 스캔했다. Ti\* 및 TiO\*의 OES 피크는 주로 각각 350-500 nm 및 500-690 nm 범위에서 관찰 된다 [26,27]. Ti\*는 주로 티타늄 서브옥사이드(titanium suboxides)의 성장을 담당하는 반면 TiO\*는 이산화 티타늄(titanium dioxide)의 형성에 기여 한다 [27]. TiO\*의 피크 강도는 Ti 타겟이 사용된 이전 연구 보다 훨씬 낮으며, 이는 밀도가 비교적 덜 풍부함을 나타낸다 [27]. Ti\*의 피크는 371.7 nm( 3d<sup>2</sup>(1D)4s4p(3P<sup>o</sup>) → 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>), 451.8 nm(3d<sup>3</sup>(4F)4p→3d<sup>3</sup>(4F)4s), 465.0 nm (3d<sup>3</sup>(4F)4p→3d<sup>3</sup>(4P)4s), 466.8 nm(3d<sup>2</sup>(3F)4s4p(3P<sup>o</sup>) → 3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>), 502.6 nm(3d<sup>2</sup>4s(4F)5s→3d<sup>2</sup>(3F)4s<sup>2</sup>4p(3P<sup>o</sup>))이다 [28]. Ti\*의 플라즈마 에너지를 정량적으로 계산하기 위해 볼츠만 플롯 방법(Boltzmann plot method)을 사용했다. 열역학적 평형을 가정하여 방정식  $\ln(I_{ki}\lambda_{ki}/A_{ki}g_{ki}) = -(E_k/kT) + C$ 이다 [23]. 여기서  $I$ 는 플라즈마 세기,  $\lambda$ 는 파장,  $A$ 는 아인슈타인 계수,  $g$ 는 통계적 가중치,  $E$ 는 여기 에너지,  $k$ 는 볼츠만 상수,  $C$ 는 임의 상수,  $T$ 는 플라즈마 온도 ( $k$ 와  $i$ 는 상위 및 하위 레벨 에너지)이다. Fig. 5 (b-f)는 플라즈마 파워에 따른 볼츠만 플롯 ( $\ln(I_{ki}\lambda_{ki}/A_{ki}g_{ki})$  vs.  $E_k$ )을 보여준다. 여기서  $R^2$ 은 상관 계수(correlation coefficient)이다. (사용된 OES 피크는 Table 2에 요약되어 있다.) Ti\*의 플라즈마 온도(에너지)는 플라즈마 파워가 증가함에 따라 약 9,900 K (0.856 eV)에서 약 10,340 K (0.892 eV)로 증가한다 [Fig. 5 (g)].









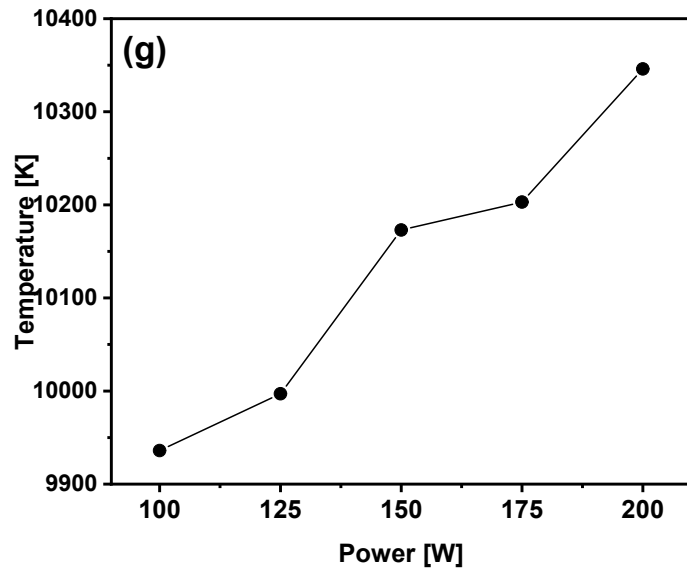


Fig. 5. (a) 플라즈마 파워 변화에 따른 OES, 중성 Ti\*의 따른 볼츠만 플롯: (b) A100, (c) A125, (d) A150, (e) A175, (f) A200, (g) 플라즈마 파워 변화에 따른 플라즈마 온도의 변화 [51].

Table 2. OES 스펙트럼에서 중성 Ti\*의 변수.

	Wavelength [nm]	$A_{ki} \times 10^8$ [s <sup>-1</sup> ]	E <sub>i</sub> [eV]	E <sub>k</sub> [eV]	Lower Level	Upper level	g <sub>k</sub>
Ti	371.7	0.172	0.00	3.33	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> (1D)4s4p(3P <sup>o</sup> )	7
	451.8	0.664	0.83	3.57	3d <sup>3</sup> (4F)4s	3d <sup>3</sup> (4F)4p	9
	465.0	0.260	1.74	4.40	3d <sup>3</sup> (4P)4s	3d <sup>3</sup> (4F)4p	3
	466.8	0.025	0.02	2.68	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>2</sup> (3F)4s4p(3P <sup>o</sup> )	9
	502.6	0.426	2.04	4.51	3d <sup>2</sup> (3F)4s <sup>2</sup> 4p(3P <sup>o</sup> )	3d <sup>2</sup> 4s(4F)5s	11

## 2. TiO<sub>x</sub> 박막의 구조 및 결정 특성 분석

### 2-1. 그룹A: 플라즈마 파워 변화에 따른 TiO<sub>x</sub> 박막의 XRD 및 라만 스펙트럼

형성된 티타늄 산화물 박막의 결정 구조와 입자 크기를 확인하기 위해 X선 회절 스펙트럼을 조사하였다. Fig. 6 (a)와 같이 그룹A에서  $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$ 에서 관찰된 비정질 헤일로에 비정질 TiO<sub>x</sub> 상을 나타낸다. 낮은 플라즈마 파워(100 W - 150 W)에서 (101) 격자 평면에 대응하는 티타늄 산화물 TiO<sub>2</sub> 금홍석 (Anatase)상이 매우 낮은 세기로 X선 회절 피크로  $2\theta = 25.3^\circ$ 에서 관찰되었다. 파워가 증가함에 따라 격자 평면이 (104), (113) 및 (116)의 강옥 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 삼방구조 (Trigonal)상이  $2\theta = 32.9^\circ, 40.8^\circ$  및  $54.0^\circ$ 에서 X선 회절 피크가 관찰되었다. 강옥 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 평균 결정 크기는 (116) 피크에서 Scherrer 방정식을 사용하여 계산되었다 [29]. 계산된 결정 크기는 각각 15.9 nm (A125), 16.2 nm (A150), 20.2 nm (A175), 25.1 nm (A200)이다. 금홍석 TiO<sub>2</sub>상의 XRD 피크는 너무 약해서 Scherrer 방정식을 적용할 수 없었다. 대신 100 W 시료(A100)의 추가적인 결정 크기 정보를 얻기 위해 라만 분광 스펙트럼의 분광 피크  $144\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$  모드)에서 금홍석 TiO<sub>2</sub>상의 결정 크기를 식별했다 Fig. 6 (b)는 나노 구조에서 음향 양자의 국소화는 양자 크기 효과(quantum size effect)라 불리는 라만 진동 에너지의 이동을 가져올 수 있다.  $144\text{ cm}^{-1}$ 에 위치한  $E_g$  모드의 이동으로 판단할 때 100 W(A100), 125 W(A125), 150 W(A150)에 대한 TiO<sub>2</sub> 금홍석의 결정 크기는 각각 약 9 nm, 10 nm, 12 nm 이다 [30]. 또한 강옥 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의  $210\text{ cm}^{-1}, 503\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크는  $A_{1g}$  모드이고  $244\text{ cm}^{-1}, 296\text{ cm}^{-1}, 332\text{ cm}^{-1}, 440\text{ cm}^{-1}, 558\text{ cm}^{-1}$ 은  $E_g$  모드 (시료 A175, A200)이다 [31]. X선 회절 및 라만 분광 스펙트럼 결과를 기반으로 파워가 증가함에 따라 금홍석 TiO<sub>2</sub> 상은 사라지고 강옥 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상은 증가한다는 결론을 내릴 수 있다.

### 2-2. 그룹B: 증착 시간 변화에 따른 TiO<sub>x</sub> 박막의 XRD 및 라만 스펙트럼

그룹B 역시 처음에는 모든 시료에서 비정질 헤일로가 발견되어 비정질  $TiO_x$ 상의 존재를 보여준다. B5와 B10은 모두 강옥  $Ti_2O_3$ 의 (104), (006), (113), (116) 격자 평면에 대응하는  $2\theta = 33.1^\circ, 39.2^\circ, 40.9^\circ, 54.1^\circ$ 에서 피크를 보여준다. 시료 B10의 경우  $2\theta = 23.8^\circ, 48.7^\circ, 62.3^\circ, 64.9^\circ$ 에서 추가적으로 피크가 발견되었으며, 이는 각각 강옥  $Ti_2O_3$ 의 (012), (024), (300), (125) 격자 평면에 대응한다. [Fig. 7 (a)]. B10에서 (104)와 (116) 피크가 더 작은 각도로 이동하는 것도 관찰되었다 [Fig. 7 (b)]. 평면 간격을 계산하기 위해 정방정계(tetragonal) 방정식  $1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$  및 브래그의 법칙  $2d\sin\theta = n\lambda$ 를 사용했다. 여기서 d는 격자 평면 (hkl)에서 인접한 평면 사이의 거리이다. (104)와 (116)의 방향에서 l이 h와 k보다 상대적으로 크기 때문에 B10에서  $2\theta$ 의 이동의 원인은 주로 강옥  $Ti_2O_3$ 의 c 격자 상수의 연장 때문이다. Scherrer 방정식을 사용하여 강옥  $Ti_2O_3$ 의 (104), (116) 피크를 사용하여 평균 결정 크기를 계산했다 [32]. 계산된 B5 및 B10의 강옥  $Ti_2O_3$  결정 크기는 88.6 nm, 80.2 nm인 것으로 확인됐다. 시료 B2의 XRD 피크는 너무 약해서 Scherrer 방정식 계산을 할 수 없다. 또한, 금홍석  $TiO_2$  (101) 및 예추석  $TiO_2$  (110)상은 B2, B5 및 B10에서 각각  $2\theta = 25.2^\circ$  및  $27.7^\circ$ 에서 발견되었다. 그러나 피크 세기는 낮기 때문에  $TiO_2$ 상은 결정질이 좋지 않음을 의미한다. X선 회절의 결과를 확인하기 위해 라만 분광법을 추가로 조사했다 [Fig. 7 (c)]. B5는  $206.8\text{ cm}^{-1}, 496.0\text{ cm}^{-1}$ 에서 강옥  $Ti_2O_3$ 의  $A_{1g}$  모드를 보였고,  $248.2\text{ cm}^{-1}, 292.6\text{ cm}^{-1}, 332.7\text{ cm}^{-1}, 440.3\text{ cm}^{-1}, 557.7\text{ cm}^{-1}$ 에서 강옥  $Ti_2O_3$ 의  $E_g$  모드를 보여 주며,  $TiO_2$ 의  $E_g$  모드는  $146.6\text{ cm}^{-1}$ 에서 발견되었다 [33]. B10의 낮은 쪽으로의 라만 진동 에너지의 이동은 (Table 3. 참조) X선 회절에 의해 드러난 강옥  $Ti_2O_3$  구조의 c 축 길어짐을 뒷받침 한다 [34].

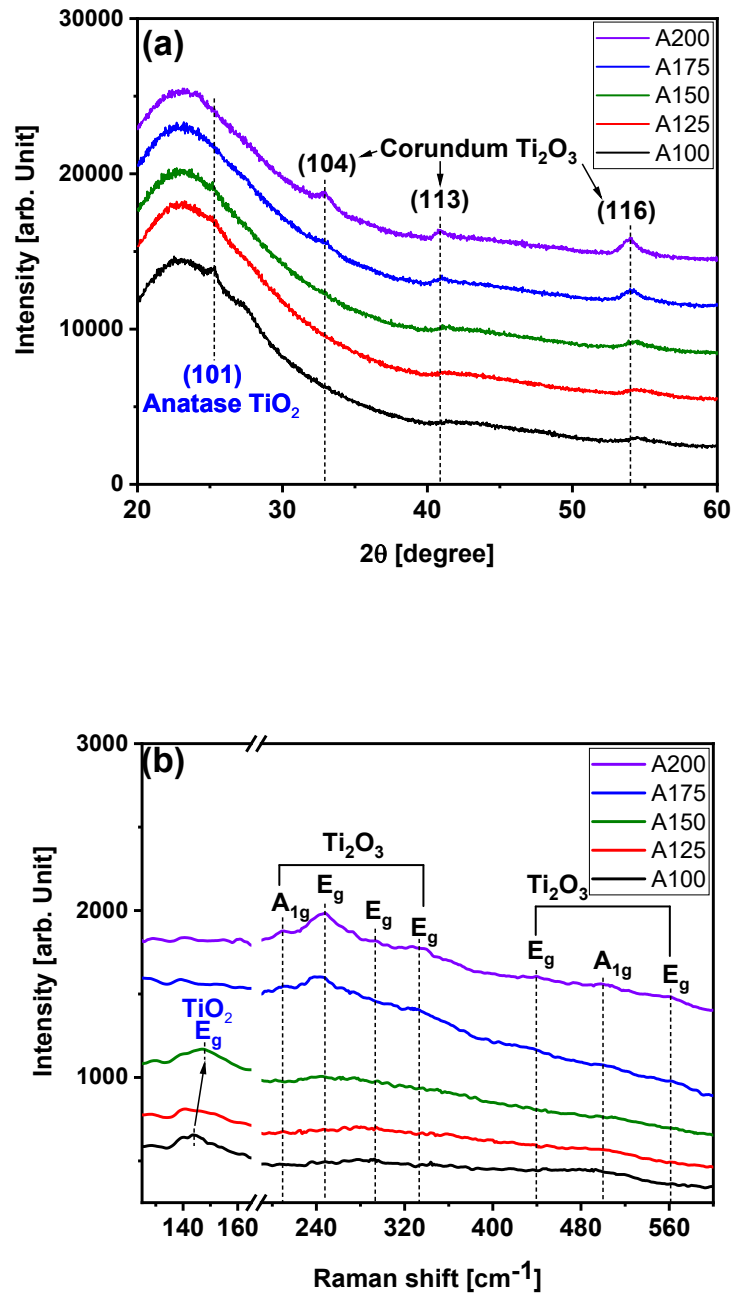
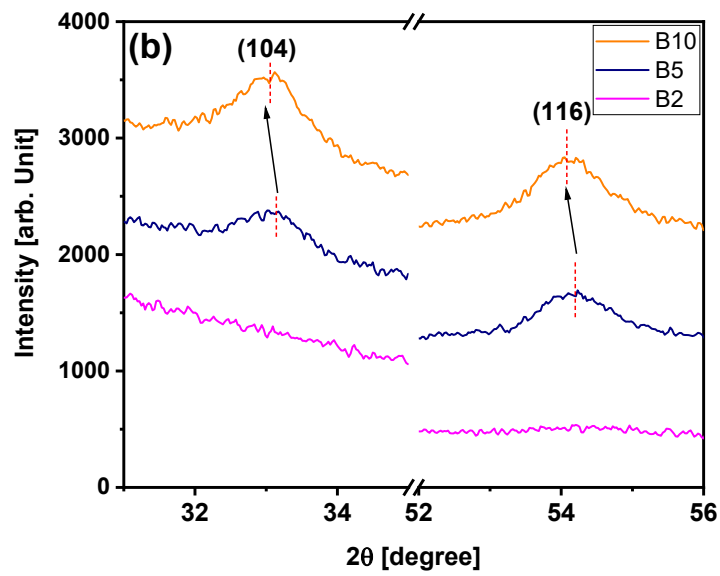
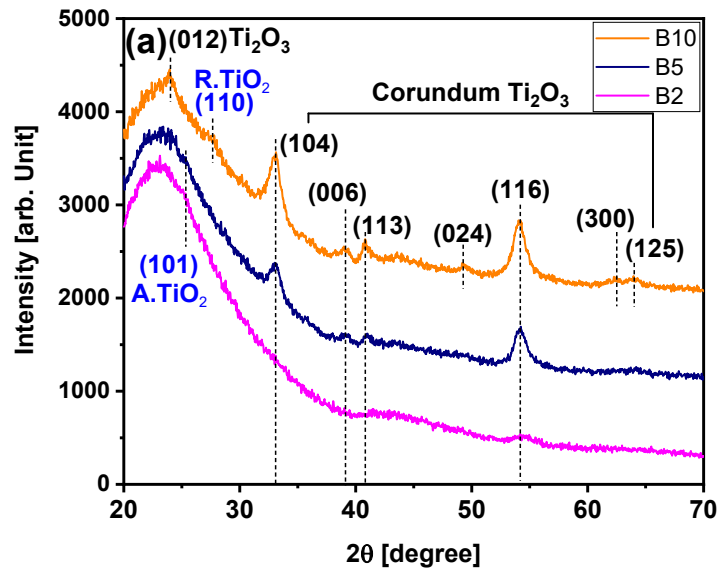


Fig. 6. 플라즈마 파워 변화에 따른 샘플의 (a) X선 회절, (b) 라만 스펙트럼 결과 [51].





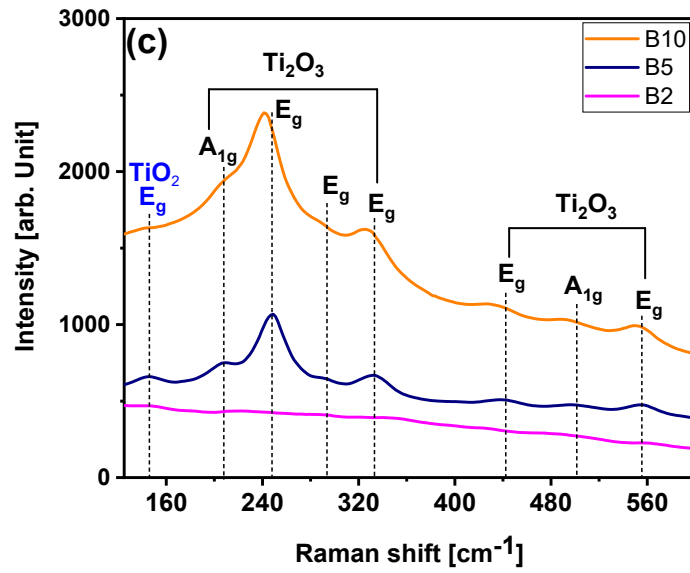


Fig. 7. 증착 시간 변화에 따른 샘플의 (a) X선 회절 결과, (b) (104) 및 (106)에서 B5와 B10의 X선 회절 피크 이동, (c) 라만 스펙트럼 결과 [52].

Table 3. 시료 B5 및 B10의 라만 피크 위치 [ $\text{cm}^{-1}$ ].

Mode	$E_g$	$A_{1g}$	$E_g$	$E_g$	$E_g$	$E_g$	$A_{1g}$	$E_g$
B10	144.1	200.8	241.2	288.0	325.7	433.1	493.3	551.9
B5	146.6	206.8	248.2	292.6	332.7	440.3	496.0	557.7

### 2-3. 그룹A: 플라즈마 파워 변화에 따른 $TiO_x$ 박막의 SEM 이미지

그룹A의  $TiO_x$  박막의 단면 장방출 주사 전자현미경의 이미지로 나노 기둥 구조를 확인했다 [Fig. 8]. 플라즈마 파워가 증가함에 따라 나노 기둥으로 형성된 박막의 두께는 58 nm, 73 nm, 83 nm, 92 nm에서 116 nm로 증가하였고 상단 나노 기둥 직경은 15 nm, 18 nm, 19 nm, 20 nm, 25 nm 로 다양하다 [Table 4]. 이에 따라 성장 속도는 증가했다. 두께와 직경의 증가는  $Ti^*$ 가 풍부하고 플라즈마 파워가 증가함에 따라 에너지가 증가했기 때문이다.

### 2-4. 그룹B: 증착 시간 변화에 따른 $TiO_x$ 박막의 SEM 이미지

Fig. 9는 그룹B의  $TiO_x$  박막의 평면도와 단면 이미지를 보여준다. 그룹B의 시료들은 시간이 지남에 따라 박막 성장 구조의 진화를 자세히 확인 할 수 있다. 먼저, 분리 된 나노 기둥의 뿌리가 성장하고, 점진적으로 유착 된다. 그 다음 더 큰 직경의 나노 기둥 구조로 이어 진다 [Fig. 9 (a-c)]. 각각 형성된 박막의 두께는 B2: 약 29 nm, B5: 약 35 nm, B10: 약 66 nm 임을 알 수 있다. 증착 시간이 증가함에 따라 두께는 99 nm, 235 nm에서 407 nm로 증가하며 이에 따라 성장 속도는 각각 49, 47, 41 nm / min 이다. 3 개의 시료를 연속적인 층으로 고려할 경우 하단 (0 - 99nm), 중간 (99 - 235nm), 상단 (235 - 407nm) 층의 성장률은 각각 49 , 45 및 32nm / min이 된다. 자세한 데이터는 Table 5.에 나와 있다. 박막 성장시 매개 변수들은 유지되고 비정질 유리 기판에서 증착이 이루어 졌기 때문에 시간이 지남에 따라 성장률은 거의 일정해야 한다. 그러나 성장률이 분명히 감소됨을 확인 할 수 있다. 여기서 우리는 아래쪽의 분리 된 나노 기둥 부피 충전 계수(filling factor)가 나노 기둥의 병합 된 상단보다 낮아서 결국 성장률의 차이를 초래함을 짐작할 수 있다. X선 회절 및 라만 분광 스펙트럼 결과와 함께 장방출 주사 전자현미경에서 관찰 한 결과에 따르면  $TiO_x$  박막은  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$  및  $TiO_x$ 상의 유전체-금속 복합물을 갖는 나노 기둥이라는 것을 알 수 있다.

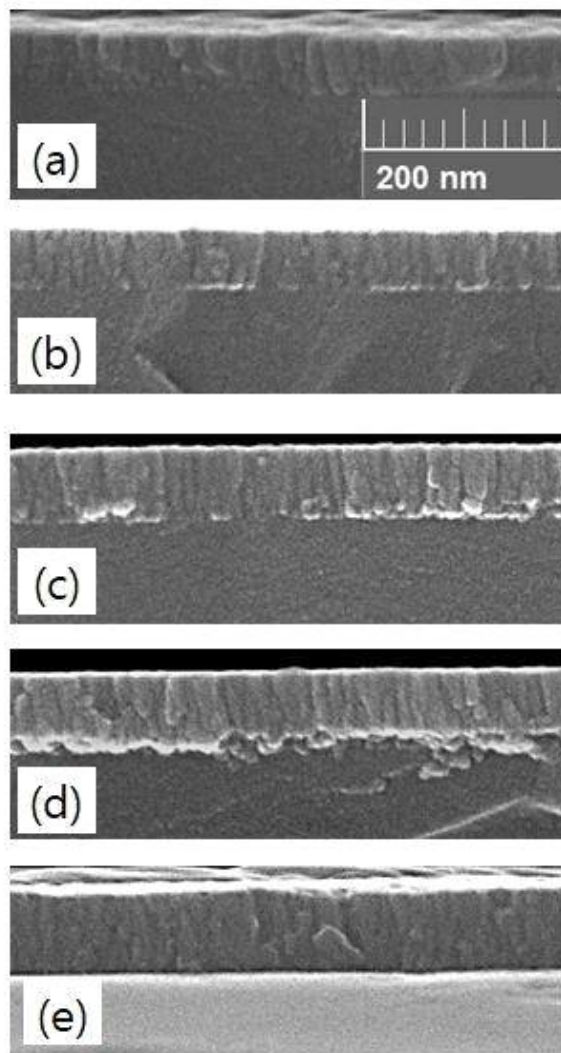
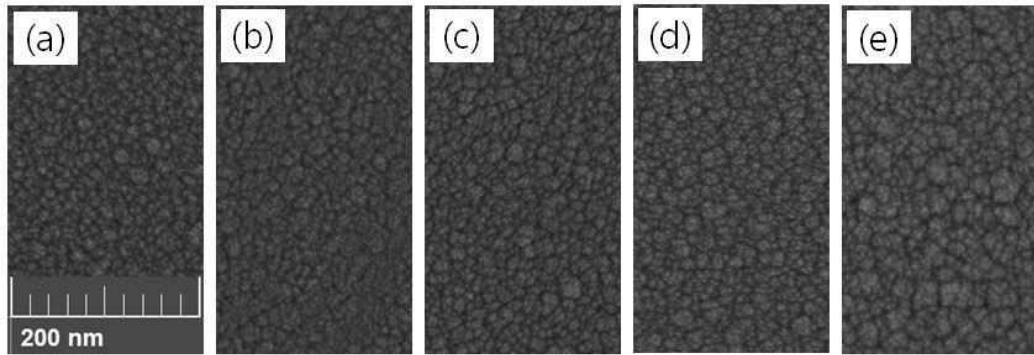


Fig. 8 플라즈마 파워 변화에 따른 시료의 SEM 평면도 (위), SEM 단면 이미지 (아래) [51].

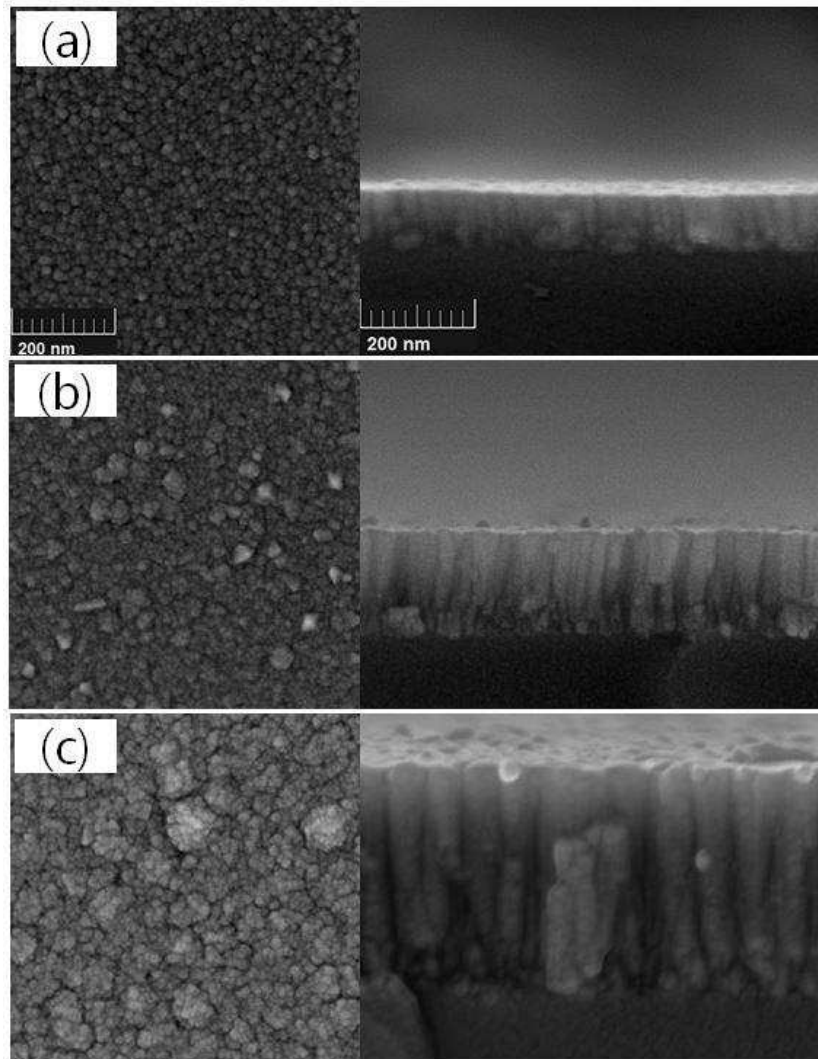


Fig. 9. 증착 시간 변화에 따른 시료의 SEM 평면도 (왼쪽), SEM 단면 이미지 (오른쪽) [52].

Table 4. 플라즈마 파워 변화에 따라 형성된 TiO<sub>x</sub> 박막의 결정 크기, 두께 및 날알 크기.

Sample	Crystallite size [nm]	Thickness [nm]	grain size [nm]
A100	-	57.5	15.6
A125	15.9	73.3	16.1
A150	16.2	82.9	17.3
A175	20.2	92.1	22.6
A200	25.1	115.6	24.3

Table 5. 플라즈마 증착 시간 변화에 따라 형성된 TiO<sub>x</sub> 박막의 두께, 성장 속도, 측면 직경 및 결정 크기.

Sample	Thickness [nm]	Growth rate [nm/min]	Lateral size [nm]	Crystallite size [nm]
B2	99	49	29	-
B5	235	45	35	88.64
B10	407	32	66	80.18

### 3. TiO<sub>x</sub> 박막의 광학적 특성 분석

#### 3-1. 그룹A: 플라즈마 파워 변화에 따른 TiO<sub>x</sub> 박막

Fig. 10 (a-b)는 그룹A를 자외-가시-적외선 분광계로 측정된 복합 나노 기둥 TiO<sub>x</sub> 박막과 유리 기판의 투과율과 반사율을 측정하여 그래프로 나타내었다. 입사 태양 에너지의 약 95 %는 250 nm - 2500 nm의 파장 범위 내에 있다. 가시광 영역(380 nm - 720 nm)의 최대 투과율은 각각 유리의 경우 약 95 %, TiO<sub>x</sub> 박막의 경우 40 % - 70 %인 것으로 나타났다. 여기서 약 1400, 1900 nm 에서 피크는 유리 기판에 의해 발생한 것이다. 가시광 영역에서 이상적인 열반사 거울은 150 W 이상으로 성장시킨 TiO<sub>x</sub> 박막에서 관찰되었다. 근적외선 영역(720 nm - 2500 nm)에서 유리의 반사율은 약 8 %이다. TiO<sub>x</sub> 나노 기둥 박막의 경우는 20 % - 60 %이다. 파워가 증가함에 따라 근적외선 투과율의 감소가 분명하다.

그룹A의 경우, 흡수(absorption) 및 소멸 계수(extinction coefficient)를 비교했다. 약 400 nm - 500nm에서 약한 광학적 험프(Hump)를 발견했다 (Fig. 12의 화살표 참조). 이는 플라즈마 파워가 증가함에 따라 적색 편이 추세를 보여준다.

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 나뉜 d-오비탈을 갖는 것으로 알려져 있으며 페르미 레벨(Fermi level) 근처에 상부 Hubbard band( $e_g^{\pi}, e_g^{\pi*}$ ) 및 하부 Hubbard 밴드( $a_{1g}$ )가 있다 [35]. Hubbard 밴드 사이의 에너지 밴드갭은 약 0.1 eV로 추정된다. 그러나 많은 실험 데이터에서는 3.2 eV - 3.5 eV의 에너지 밴드갭 ( $\Delta; O_{2p} - e_g^{\pi}$ )을 보여준다 [36,37]. Tauc의 법칙에 따라 광학적 에너지 밴드갭을 계산했다. 보통의 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 비간접 천이 에너지를 가진다. Fig. 13 (a)를 보면 에너지 밴드갭은 플라즈마 파워가 각각 100 W, 125 W, 150 W, 175 W, 200 W에서 3.28 eV, 3.23 eV, 3.22 eV, 3.17 eV, 3.09 eV로 확인되었다. 에너지 밴드갭의 감소는 상부 Hubbard 밴드의 적색 편이 때문일 수 있다고 추측된다.

#### 3-2. 그룹B: 증착 시간 변화에 따른 TiO<sub>x</sub> 박막

Fig. 11을 보면 그룹B의 경우, 시료 B2, B5, B10은 각각 약 417 nm, 405 nm, 371 nm에서 69 %, 28 %, 5 % 최대 투과율을 보여준다. 전체 광 투과율은 증착 시간이 증가함에 따라 감소한다. 마찬가지로 근적외선 영역 (720 nm - 2500 nm)에서 반사율의 최대는 각각의 시료 B2 - B10의 경우 30 % - 70 %로 나왔다. 시료 B5는 약 1200 nm 이상의 파장에서 가장 높은 반사율을 나타냈다. 일반적인 싱글 레이어 ITO의 경우는 약 1500 nm 의 넓은 투과율 밴드를 가지고 있다 [38-40]. 관찰 된 두 그룹A, B의 경우 모두 대체적으로 투과율 밴드가 매우 좁다.

두꺼운 박막 B5(235 nm)와 B10(407 nm)의 투과율 그래프에서 간섭단이 발견되지 않았다는 점에 주목할 필요가 있다. 본 연구에서는 이에 대한 근거가 복합  $TiO_x$  박막의 나노 기둥 구조에서 비롯되었다고 추측한다. 나노 기둥 내부의  $TiO_x$  위상이 다른 나노 결정 사이의 경계를 모호하게 유발했다.

Fig. 13 (b)를 보면 그룹B의 경우는 증착 시간(B2 → B10)이 증가함에 따라 에너지 밴드갭이 3.22 eV에서 2.89 eV로 감소함을 보여준다.  $TiO_2$  금홍석의 에너지 밴드갭은 약 3.2 eV이고  $TiO_2$  예추석의 에너지 밴드갭은 약 3.0 eV이다. B2와 B5는 금홍석  $TiO_2$  상이고 B10 샘플은 예추석  $TiO_2$  상이기 때문에 에너지 밴드갭이 좁아지는 결과를 보여준다. 그러나, 그룹B 역시  $Ti_2O_3$ 상의 영향 가능성을 배제 할 수 없다.



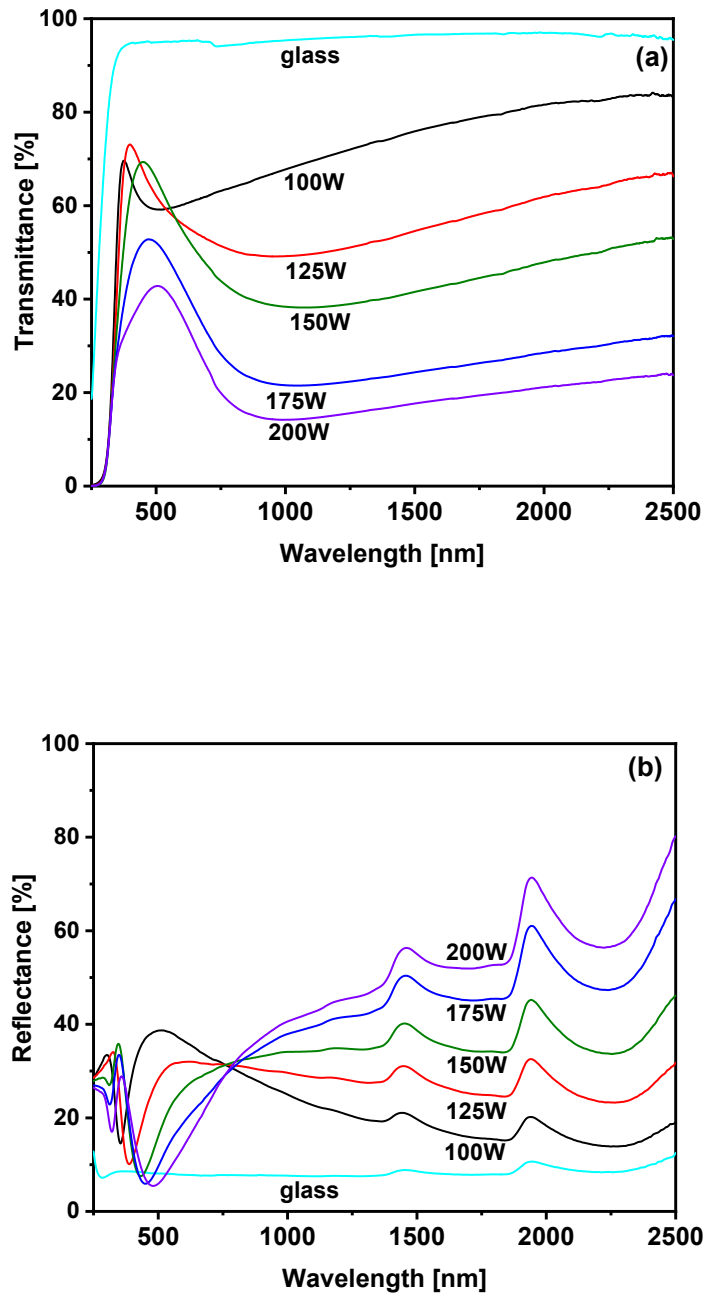


Fig. 10. 플라즈마 파워 변화에 따른 유리 및 TiO<sub>x</sub> 박막의 (a) 투과율, (b) 반사율 스펙트럼 [51].

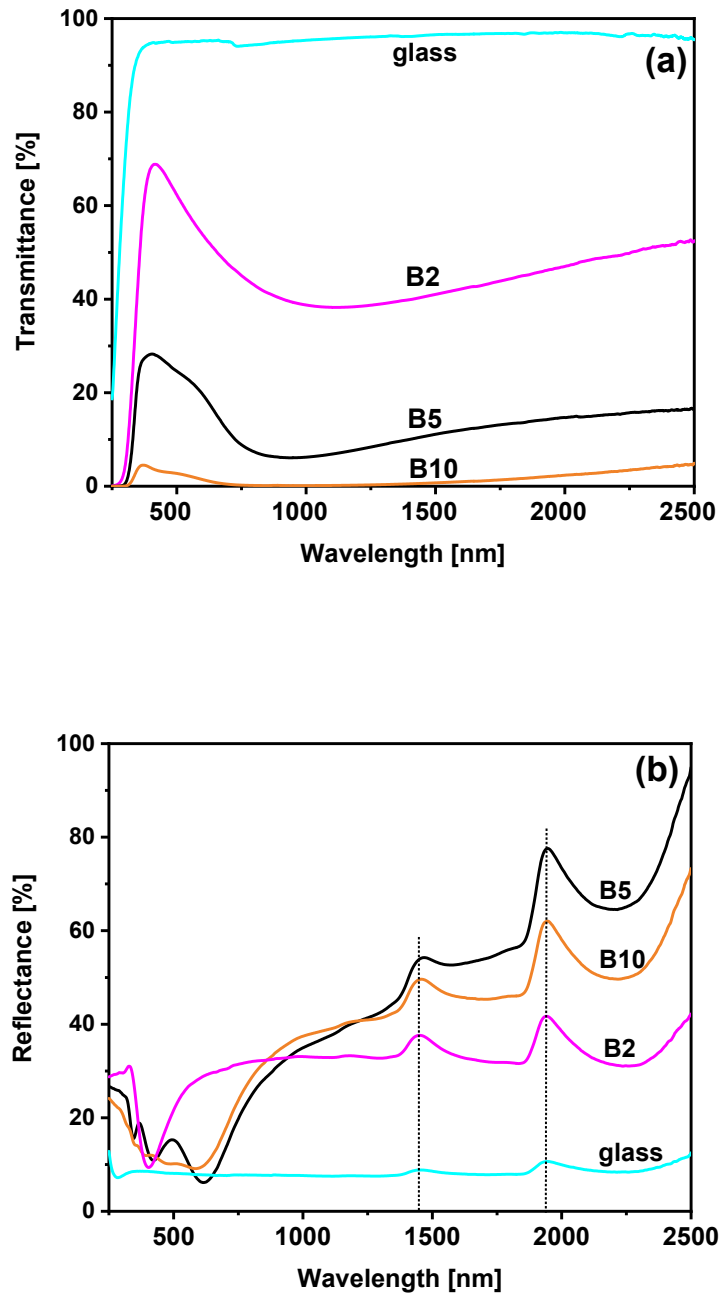


Fig. 11. 증착 시간 변화에 따른 유리 및 TiO<sub>x</sub> 박막의 (a) 투과율, (b) 반사율 스펙트럼 [52].

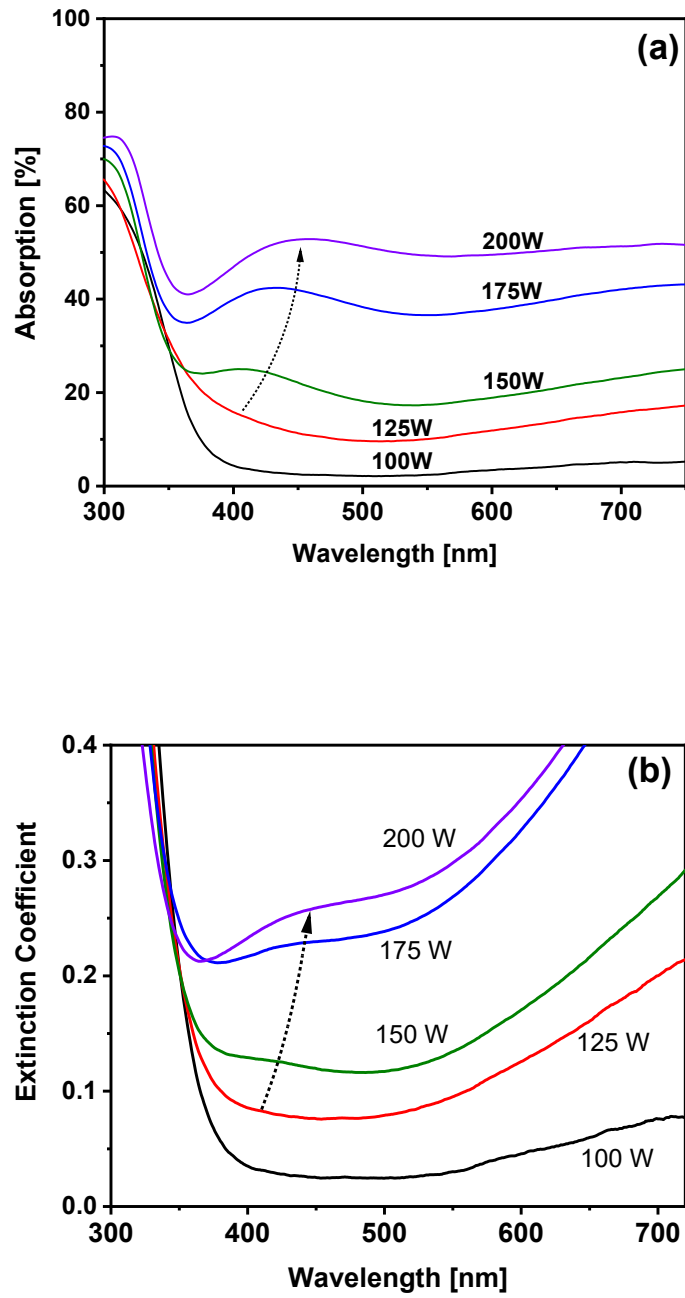


Fig. 12. 플라즈마 파워 변화에 따른  $\text{TiO}_x$  박막의 (a) 흡수, (b) 소멸계수 스펙트럼 [51].

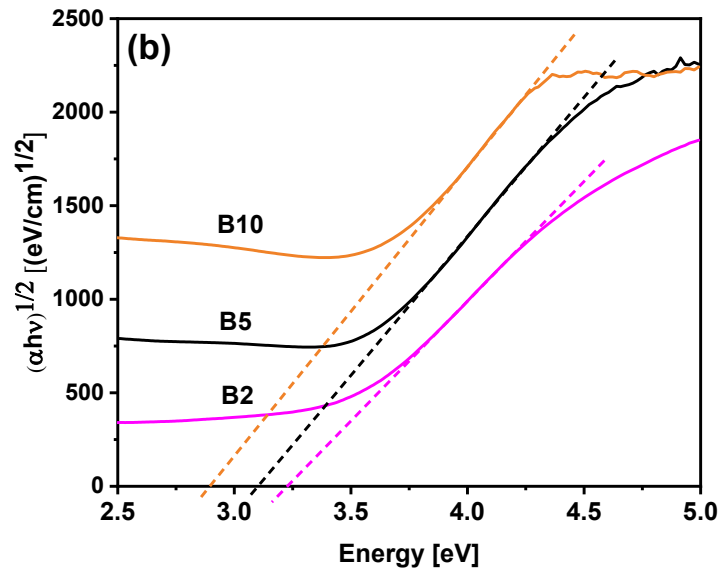
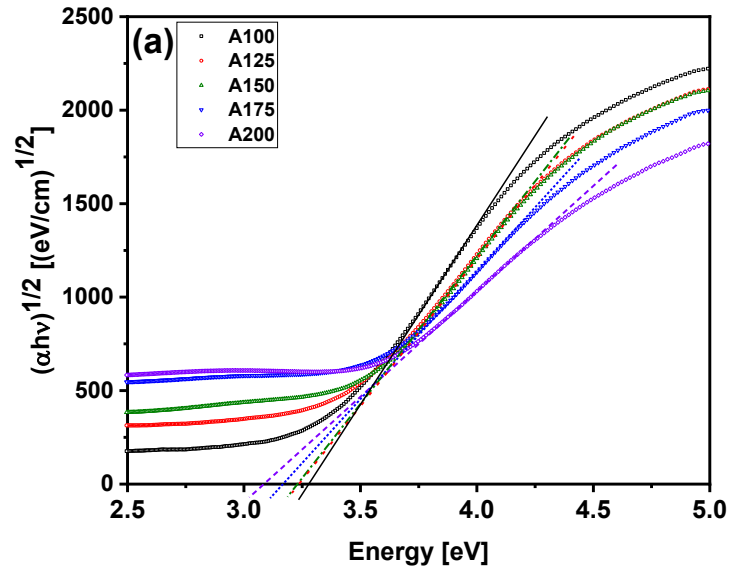


Fig. 13. (a) 플라즈마 파워 변화에 따른  $\text{TiO}_x$  박막의 band gap [51], (b) 증착 시간 변화에 따른  $\text{TiO}_x$  박막의 band gap [52].

#### 4. TiO<sub>x</sub> 박막의 전기적 특성 분석

##### 4-1. 그룹A: 플라즈마 파워 변화에 따른 TiO<sub>x</sub> 박막

나노 기둥 TiO<sub>x</sub> 박막의 전기적 특성을 조사하기 위해 Van der Pauw 방식을 사용한 Hall 효과 측정법으로 비저항(resistivity)과 전하 운반자 농도(charge carrier concentration)를 계산했다. Fig. 14와 Fig. 15는 각각 실온에서의 TiO<sub>x</sub> 박막의 전기적 특성 측정 결과를 나타내었다.

그룹A의 경우 플라즈마 파워가 100, 125, 150, 175, 200 W로 증가함에 따라 각각의 비저항은 150, 2.1, 0.3, 0.4, 0.2 Ωcm이고 전하 운반자 농도는 각각  $2.6 \times 10^{16}$ ,  $1.3 \times 10^{17}$ ,  $5.2 \times 10^{17}$ ,  $6.4 \times 10^{17}$ ,  $1.9 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>이다. TiO<sub>x</sub> 박막 전하 운반자 농도가 (-)부호임을 통해 n형 반도체의 성질이 나타남을 알 수 있다.

##### 4-2. 그룹B: 증착 시간 변화에 따른 TiO<sub>x</sub> 박막

그룹B의 경우 비저항이 시료 B2, B5, B10에 따라 각각 0.19, 0.06, 0.02 Ωcm이고 전하 운반자 농도는 각각  $2.0 \times 10^{16}$ ,  $7.8 \times 10^{16}$ ,  $4.9 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>이며 그룹A와 마찬가지로 n형 반도체의 성질을 나타냈다. 비저항은 TiO<sub>x</sub> 박막을 구성하는 성분과 연관 지을 수 있다. 절연체인 TiO<sub>2</sub>의 비율이 증가하면 박막의 비저항 또한 증가하고 반면, 금속 Ti, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분 비율의 증가는 박막의 비저항을 감소시키는 것으로 이해할 수 있다.

##### 4-3. 전기적 특성의 해석

열반사 거울의 투과, 반사 특성은 드루드 모델에 의해 설명이 가능하다. 그러나, 본 연구 시료의 전하운반자 농도의 경향성과 가시광선 영역에서 발견되는 transmission edge의 이동은 기존의 드루드 모델로 이해가 어렵다. 우리는 이 근

거가 시료들의 나노 기둥 구조 때문이라고 제안한다. 나노 기둥 사이 경계에서 전하운반자가 이동 할 때 산란하며 결국 플라즈마 진동수에도 영향을 미치게 된다. 따라서 본 연구에서 좁은 가시광 영역의 투과율을 보여주는 흡수 및 소멸계수의 적색 편이는 나노 구조에서 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR)에 의한 설명이 더욱 합당하다고 본다 [40,41]. SPR의 에너지는  $E_p \sim \alpha_0 - \alpha_1 L_p$ 의 경향성을 가지고 나노 물질 크기에 반비례하는 것으로 알려져 있다. 여기서  $E_p$ 는 플라즈마 에너지,  $\alpha$ 는 상수,  $L_p$ 는 나노물질의 크기에 제한이 되는 플라즈몬의 길이이다 [42]. Fig. 12 (a,b)에서 볼 수 있듯이 낱알 크기가 큰 박막의 경우 (높은 파워), 흡수도와 소멸계수의 피크가 장파장 영역으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다.

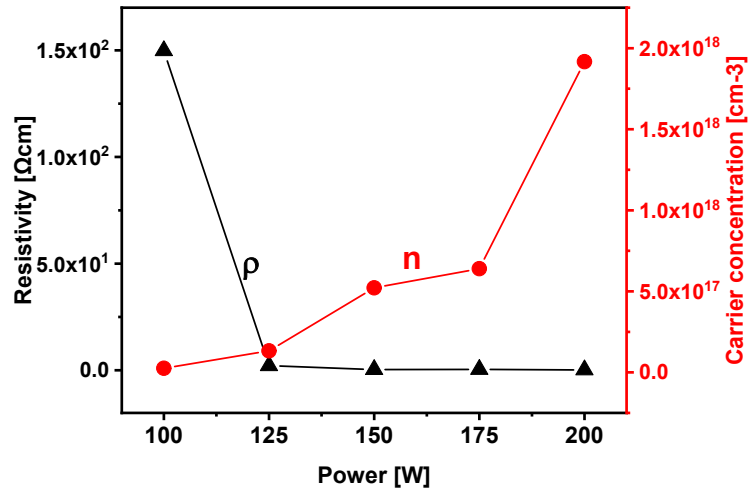


Fig. 14. 플라즈마 파워 변화에 따른  $\text{TiO}_x$  박막의 비저항 및 전하 농도 [51].

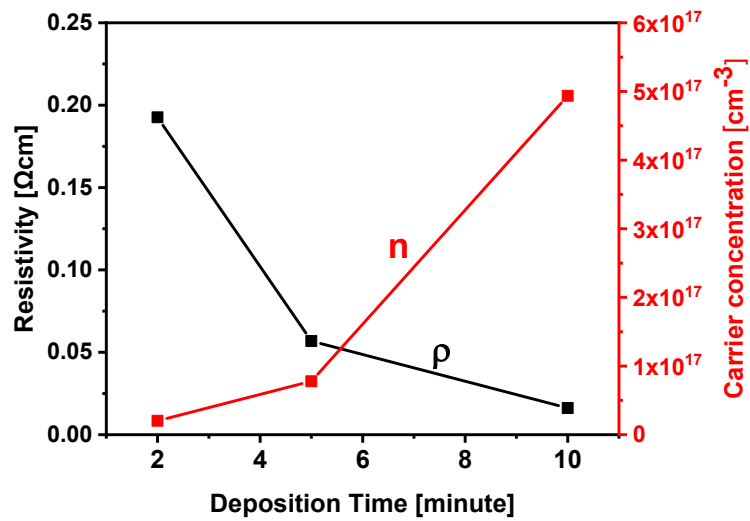


Fig. 15. 증착 시간 변화에 따른  $\text{TiO}_x$  박막의 비저항 및 전하 농도 [52].

## 5. $TiO_x$ 박막의 친수성

### 5-1. 그룹B: 증착 시간 변화에 따른 $TiO_x$ 박막

마지막으로  $TiO_x$  박막의 친수성은 물과의 접촉각을 측정하여 분석했다. 실온에서 주사기를 사용하여 약  $9\mu\text{l}$ 의 탈이온수(deionized water)를 시료에 수직으로 떨어뜨렸다. 유리 및 B2, B5, B10의 시료들은 각각 물과의 접촉각을 측정했다. 그 결과는 Fig. 16에 나와 있다. 증착 시간이 더 긴 시료는 더 작은 접촉각을 보여준다. 시료 B10의 접촉각은 표면 에너지의 차이로 인해 시료 B2와 비교해 약 24 % 감소했다. 접촉각이 높을수록 박막의 표면 에너지 값이 낮다 [44]. 보통 친수성인  $TiO_2$ 의 접촉각은 약  $40^\circ$ 이하이다 [45,46]. 유리의 접촉각은  $31.7^\circ$ 인 반면 시료 B5(적외선 영역에서 가장 높은 반사율)와 B2(가시 영역에서 가장 높은 투과율)의 접촉각은 각각  $61.9^\circ$ 와  $74.1^\circ$ 이다. 관찰된 소수성 특성은 복합 박막의 나노 구조 형태 때문이다 [47]. 이러한 소수성은 자가 세척, 김 서림 방지, 결빙 방지 등 응용 분야가 다양하다 [48,49].



(a) glass

(b) B2

31.7°

74.1°



(c) B5

(d) B10

61.9°

56.3°



Fig. 16.  $\text{TiO}_x$  박막의 물방울 및 접촉각 이미지: (a) 유리, (b) B2, (c) B5, (d) B10 [52].

## V. 결론

본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링 방법으로 플라즈마 파워 및 증착 시간을 실험 변수로 두고 유리 기판에 복합  $TiO_x$  박막을 성장 시켜 열반사 거울 특성을 비교했다.

그룹A는 플라즈마 파워가 증가함에 따라  $TiO_2$  상이 약해지며 결정성이 더 좋은  $Ti_2O_3$ 상이 만들어졌다. 또한 나노 기둥의 직경과 길이가 더 커졌고 이는  $Ti^*$ 의 더 높은 에너지 및 밀도와 관련이 있다. 플라즈마 파워 200 W에서 증착 된  $TiO_x$  나노 기둥 박막은 1000 nm와 1600 nm에서 각각 14 %와 18 %의 낮은 투과율을 나타냈다. 가장 주목할 점은, 가시광 영역과 일치하는 좁은 투과율 밴드가 관찰되었다는 점이다. 본 연구에서는 나노 기둥 구조가 표면 플라즈마 공명 진동수에 영향을 주어 가시광 영역의 투과율 밴드와 적색 편이의 결과를 낸다고 유추한다. 원래 열반사 거울의 대표 이론인 드루드(Drude) 모델은 일반적으로 열반사 거울의 transmission edge를 설명하기 위해 적용되는 모델이다. Transmission edge는 드루드 모델에 따라 근적외선 (IR) 영역에 존재해야 한다. 하지만 본 연구의 결과와는 일치하지 않는다. 이유는 나노 기둥 구조에서 비롯된 것이라고 추측된다. 따라서 현재 hall 효과 측정에서 얻은 전하 운반자 농도값은 적절한 조정 없이 일치할 수가 없다.

그룹B의 경우는, 그룹A의 결과로 플라즈마 파워 200 W로 증착 시간에 따라 유리 기판 위에 성장 시켰을 때 하단부에서 상단부로 갈수록 나노 기둥들이 합쳐졌다. 즉, 본 연구에서는 열반사 거울의 복합  $TiO_x$  나노 기둥 박막이라는 새로운 구조를 성장 시켰다. 이 박막은  $TiO_2$  및  $TiO_x$ ,  $Ti_2O_3$ 의 결정들을 가지며 유전체와 금속이 복합적으로 있다는 사실을 알 수 있다. 그룹B 역시 그룹A처럼  $TiO_x$  나노 기둥 박막이 각각 359 - 652 nm, 342 - 629 nm, 337 - 545 nm의 좁은 투과율 밴드를 보여주었다. 또한 나노기둥 직경 사이즈가 작은 박막에서 소수성 특

성 특성이 두드러짐을 확인하였다.

그룹A에서 플라즈마 파워 200 W 일 때, 그룹B에서 증착시간 5분일 때 각각 다른 시료들과 비교해 열반사 거울로써 성능이 우수했다. 시료의 결정성과 위상에 따라 성장 변수를 적절히 조절하여 공정 조건이 까다로운 멀테 레이어가 아닌 싱글 레이어고 유전체와 금속이 합쳐진 복합  $TiO_x$  나노 기둥 구조이며 열반사 거울로써 가능성을 확인 할 수 있었다.

## 참고문헌

- [1] C. Ionescu, T. Baracu, G.E. Vlad, H. Necula and A. Badea, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 49, 243 (2015).
- [2] L.V. Wake and R.F. Brady, *Formulating Infrared coatings for defense applications. DoDS&T Report #ADA267555* (1993).
- [3] B.P. Jelle, S.E. Kalnæs and T. Gao, *Energy Build.* 96, 329 (2015).
- [4] E.J. Gillham, J.S. Preston and B.E. Williams, *Phil. Mag. J. Sci.* 46, 1051 (1955).
- [5] J. Domaradzki, D. Kaczmarek, M. Mazur, D. Wojcieszak, J. Halarewicz, S. Glodek, and P. Domanowski, *Mater. Sci. Poland.* 34, 747 (2016).
- [6] E. Valkonen, B. Karlsson and C.G. Ribbing, *Sol. Energy* 32, 211 (1984).
- [7] F. Giovannetti, S. Foëste, N. Ehrmann and G. Rockendorf, *Sol. Energy* 104, 52 (2014).
- [8] A. Hjortsberg, I. Hamberg and C.G. Granqvist, *Thin Solid Films* 90, 323 (1982).
- [9] K. Chiba and K. Nakatani, *Thin Solid Films* 112, 359 (1984).
- [10] B. Karlsson, E. Valkonen, T. Karlsson and C.G. Ribbing, *Thin Solid Films* 86, 91 (1981).
- [11] T. Minami, T. Kakumu, Y. Takeda and S. Takata, *Thin Solid Films* 290, 1 (1996).
- [12] E. Ando and M. Miyazaki, *Thin Solid Films* 392, 289 (2001).
- [13] M.A. Angadi and K. Nallamshetty, *Sol. Energy Mater.* 17, 137 (1988).
- [14] M. Tazawaa, M. Okadaa, K. Yoshimuraa and S. Ikezawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 84, 159 (2004).
- [15] C. Choudhury and H.K. Sehgal, *Energy Convers. Mgmt.* 29, 265 (1989).
- [16] C.H. Cheng and J.M. Ting, *Thin Solid Films* 516, 203 (2007).

- [17] M. Zapata-Torres, E. Hernández-Rodríguez, R. Mis-Fernandez, M. Meléndez-Lira, O. Calzadilla Amaya, D. Bahena, V. Rejon and J.L. Peña, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40, 720 (2015).
- [18] B. Xu, H.Y. Sohn, Y. Mohassab and Y. Lan, *RSC Adv.* 6, 79706 (2016).
- [19] H.K. Pulker, G. Paesold and E.M. Ritter, *Appl. Opt.* 15, 2986 (1976).
- [20] C.C. Wu, P.S. Chen, C.H. Peng and C.C. Wang, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 24, 2461 (2013).
- [21] S. Huang, Z. Wang, J. Xu, D. Lu and T. Yuan, *Thin Solid Films* 516, 3179 (2008).
- [22] <http://www.core-int.co.kr/m33.php>
- [23] H.R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, Cambridge University Press, New York, 1997 ISBN-10: 0521619416.
- [24] P. Scherrer, *Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen*, (1918).
- [25] T. Lan, X. Tang, and B. Fultz, *Phys. Rev. B* 85, 094305 (2012).
- [26] J.S. Kim, H. Jee, Y.H. Yu and H.W. Seo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 6 (2018).
- [27] J.S. Kim, H. Jee, Y.H. Yu and H.W. Seo, *Thin Solid Films* 672, 14 (2019).
- [28] NIST, Atomic spectra database lines form, [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html), 2019 (accessed 3 December 2019).
- [29] A.L. Patterson, *Phys. Rev.* 56, 978 (1939).
- [30] S. Balaji, Y. Djaoued and J. Robichaud, *J. Raman Spectrosc.* 37, 1416 (2006).
- [31] A. Mooradian and P.M. Raccah, *Phys. Rev. B* 3, 4253 (1971).
- [32] A.L. Patterson, *Phys. Rev.* 56, 978 (1939).
- [33] A. Mooradiann and P.M. Raccah, *Phys. Rev. B* 3, 4253 (1971).
- [34] H. Jee, J.W. Jang and H.W. Seo, *New Phys. Sae Mulli* 69, 1303 (2019).

- [35] H. Nakatsugawa and E. Iguchi, *Phys. Rev. B* 56, 12931 (1997).
- [36] M.M. Abdel-Aziz, I.S. Yahia, L.A. Wahab, M. Fadel and M.A. Afifi, *Appl. Surf. Sci.* 252, 8163 (2006).
- [37] H. Fan, M. Wang, Z. Yang, X. Ren, Yin M and S. Liu, *Appl. Phys. A* 122, 964 (2016).
- [38] N.J. Arfsten, *J. Non-Cryst. Solids* 63, 243 (1984).
- [39] G.H. Dobrikov, M.M. Rassovska, N.M. Andreev, S.I. Boyadzhiev, K.A. Gesheva, T.M. Ivanova, P.S. Sharlandjiev and D.I. Nazarowa, *Thin Solid Films* 518, 1091 (2009).
- [40] S. Worasukkhung, S. Pudwat, P. Eiamchai, M. Horprathum, S. Dumrongrattana and K. Aiempanakit, *Procedia Eng.* 32, 780 (2012).
- [41] W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard and D.G. Fernig, *Anal. Chem.* 79, 4215 (2007).
- [42] K.C. Lee, S.J. Lin, C.H. Lin, C.S. Tsai, and Y.J. Lu, *Surf. Coat. Technol.* 202, 5339 (2008).
- [43] U. Kılıç, A. Mock, R. Feder, D. Sekora, M. Hilfiker, R. Korlacki, E. Schubert, C. Argyropoulos and M. Schubert, *Sci. Rep.* 9, 71 (2019).
- [44] J.O. Carneiro, V. Teixeira, A.J. Martins, M. Mendes, M. Ribeiro and A. Vieira, *Vac* 83, 1303 (2009).
- [45] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 107, 1028 (2003).
- [46] X. Zhao, Q. Zhao, J. Yu and B. Liu, *J. Non-Cryst. Solids* 354, 1424 (2008).
- [47] T. Son, E. Yang, E. Yu, K.H. Oh, M. Moon and H. Kim, *J. Mech. Sci. Technol.* 31, 5407 (2017).
- [48] S.H. Kim, M. Kim, J.H. Lee and S.J. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 10454 (2018).
- [49] S. Farhadi, M. Farzaneh and S.A. Kulinich, *Appl. Surf. Sci.* 257, 6264

- (2011).Dent, Solid State Ion, 299, 38, (2012).
- [50] R. Villarroela, R. Espinoza-González, J. Lisonib, G. González-Moragac, Vac. 154, 52 (2018).
- [51] J.W. Jang, H. Jee and H.W. Seo, Thin Solid Films 708, 138115 (2020).
- [52] J.W. Jang, J.S. Kim, H. Jee, S.H. Hong and H.W. Seo, Curr. Appl Phys. 20, 817 (2020).

## Appendix : List of Publications

1. **Ji-Won Jang**, Jin-Soo Kim, Hyeok Jee, Seung-Hyun Hong, Hye-Won Seo, Composite titanium oxide nanocolumnar thin films for low-emissivity coating, **Current Applied Physics**, 2020, 20, 817. (IF - 2.281)
2. **Ji-Won Jang**, Hyeok Jee, Hye-Won Seo, Effect of direct-current sputtering plasma power on growth of nanocolumnar titanium oxide heat mirrors, **Thin Solid Films**, 2020, 708, 138115. (IF - 2.030)