



การหาสมบัติทางแสงสำหรับฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์
ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจลโดยการใช่วิธีสเปกโตรโฟโตเมตริกซ์

Determination of Optical Property for Titanium Dioxide Thin Film

Prepared by Sol-gel Technique via a Simple Spectrophotometric Method

กมล เอี่ยมพนาภิ*¹, จันทนา สาธวัน²

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

99 ม.18 ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12121

²สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

39 ถนนรังสิต-นครนายก ต.คลองหก อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110

*E-mail: akamon@tu.ac.th

บทคัดย่อ

ฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂ thin films) ถูกเตรียมลงบนกระจกสไลด์โดยวิธีโซล-เจลด้วยเทคนิคการเคลือบจุ่ม (Dip coating) จำนวน 1 และ 10 ชั้น ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้ถูกนำมาอบในอากาศที่อุณหภูมิเท่ากับ 200 และ 400 °C เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการอบฟิล์มต่อสมบัติทางแสงด้วยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริกซ์อย่างง่าย ผลการศึกษาพบว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ หลังการอบมีค่าการส่งผ่านแสงเพิ่มขึ้น โดยฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบจุ่มจำนวน 10 ชั้น พบพิคของการแทรกสอดคลื่นแสงทำให้สามารถคำนวณหาค่าคงที่ทางแสงได้ ซึ่งฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนการอบและหลังการอบที่อุณหภูมิเท่ากับ 200 และ 400 °C มีค่าดัชนีหักเห (n) เพิ่มขึ้นจาก 2.19 ไปเป็น 2.23 และคงที่ที่ 2.33 ตามลำดับ แต่ความหนา (d) มีค่าลดลงจาก 367.68 ไปเป็น 358.74 และ 341.17 nm ตามลำดับ ส่วนค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) มีค่าลดลงจาก 3.52 ไปเป็น 3.47 และ 3.42 eV ตามลำดับ

คำสำคัญ: สเปกโตรโฟโตเมตริกซ์, สมบัติทางแสง, ไทเทเนียมไดออกไซด์, โซล-เจล

Received: November 4, 2013

Revised: January 2, 2014

Accepted: January 24, 2014

Abstract

Titanium dioxide (TiO_2) thin films were deposited on glass slide by Sol-gel method with dip coating technique for 1 and 10 layers. TiO_2 films were annealed in air at temperature of 200 and 400 °C for studying the effects of annealing temperature on the optical property via simple spectrophotometric method. The result showed that the optical transmission of TiO_2 films was increased after annealing. For TiO_2 films dip coating 10 layers, the optical transmission showed interference peak of light wave. It was calculated for finding the optical constant of TiO_2 films. The refractive index (n) of as-deposited TiO_2 films was estimated as 2.19 and was found to increase with the annealing temperature at 200 and 400 °C as 2.33. The thickness was decreased from 367.68 to 353.74 and 341.17 nm with corresponding to the conditions as-deposited, annealed 200, and 400° C. Moreover, the band gap energy (E_g) was decreased from 3.52 to 3.47 and 3.42 eV.

Keywords: spectrophotometric, Optical property, Titanium dioxide, Sol-gel.

1. บทนำ

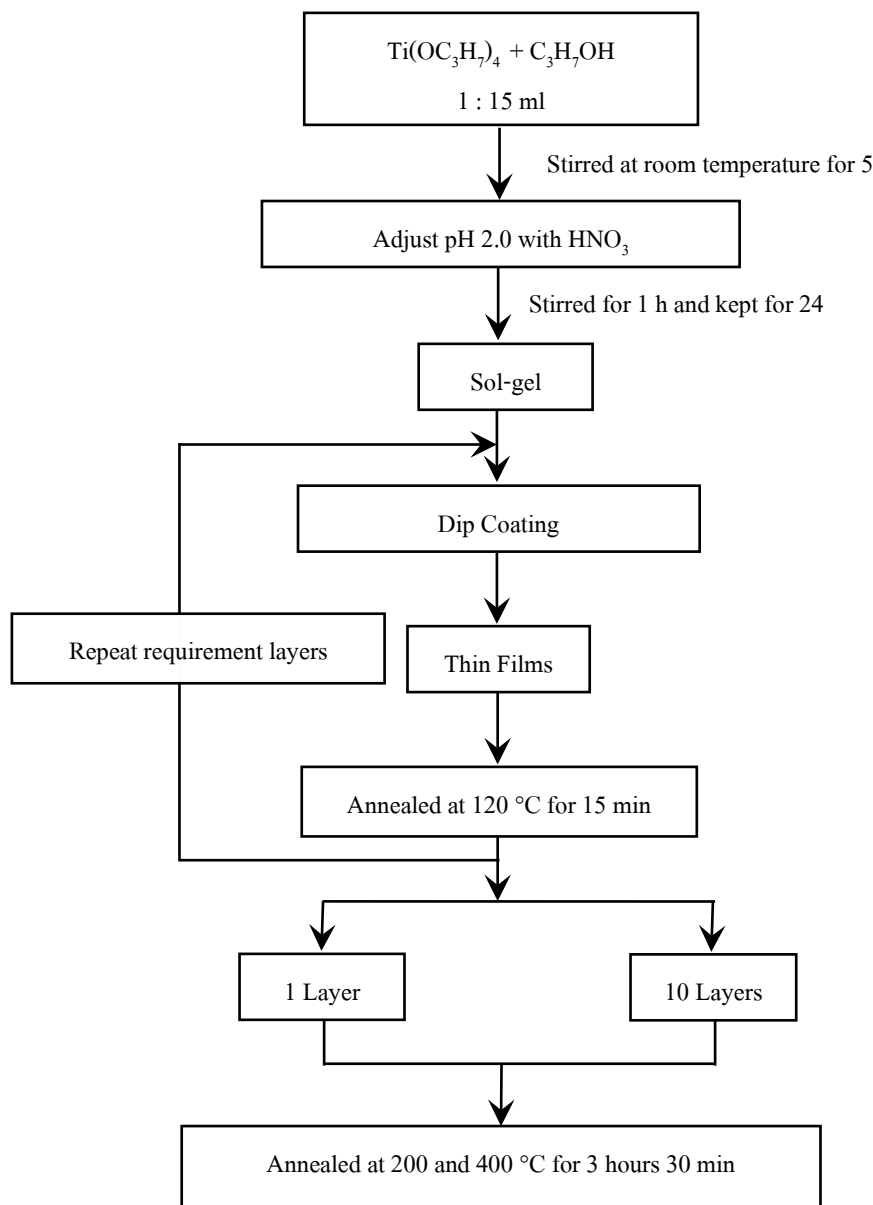
การหาสมบัติทางแสงของฟิล์มบางไดออกไซด์ทริกเป็นสำคัญและจำเป็นอย่างหนึ่งเพื่อให้ทราบถึงข้อมูลทางแสงสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งาน โดยเครื่องมือส่วนใหญ่ที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์กันคือเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ [1] และสเปกโตรสโคปอิลลิปโซมิทรี [2] ซึ่งการหาค่าคงที่ทางแสง เช่น ดัชนีหักเห และช่องว่างแถบพลังงาน สามารถใช้ข้อมูลจากการแทรกสอดคลื่นแสงในชั้นฟิล์มที่มีความหนาเพียงพอกาจากวิธีสเปกโตรโฟเมตริกได้อย่างง่ายได้และเป็นวิธีที่ไม่ทำให้ฟิล์มนั้นเปลี่ยนแปลงสมบัติ นอกจากนั้นยังสามารถใช้หาความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย ฟิล์มไดออกไซด์ทริกในปัจจุบันที่เป็นที่นิยมศึกษากันอย่างมากคือฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากมีค่าดัชนีหักเหที่สูง [3] ช่องว่างแถบพลังงานที่กว้าง [4] สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านต่างๆ ได้มากมาย เช่น การเคลือบทางแสง [5] การเคลือบเพื่อเพิ่มความทนทาน [6] การประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ [7] และการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการ [8] เป็นต้น โดยเฉพาะสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการนี้มีการนำมาประยุกต์ใช้งาน เช่น การบำบัดน้ำและอากาศ การฆ่าเชื้อแบคทีเรีย การเคลือบลงบนกระจกเพื่อทำความสะอาดตัวเอง เป็นต้น จากสมบัติของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ นี้จึงได้มีการศึกษาและวิจัยกันเป็นจำนวนมากตั้งแต่ปี ค.ศ. 1990 และเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วในปัจจุบัน ซึ่งมีจำนวนของการอ้างอิง การสืบค้นทางเว็บไซต์ และข้อบทความที่เกี่ยวข้องเพิ่มจำนวนขึ้นอย่างมาก [8] ทั้งนี้ทางด้านการวิจัยที่เพิ่มขึ้นนั้นส่วนใหญ่เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มให้มีสมบัติการเร่งปฏิกิริยาดำเนินการที่ดีขึ้น โดยการปรับปรุงโครงสร้าง สภาพพื้นผิว และสมบัติทางแสงของฟิล์ม เป็นต้น ซึ่งเกี่ยวข้องกับเงื่อนไขและเทคนิคการเคลือบฟิล์ม วัสดุรองเคลือบฟิล์ม และการปรับปรุงสมบัติของฟิล์มระหว่างและหลังการเคลือบ

การเตรียมฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การใช้ไอระเหย [9-11] การสเปตเตอริง [12,13] และการเคลือบด้วยกระบวนการโซล-เจล [14-16] ทั้งนี้การเตรียมฟิล์มด้วยวิธีโซล-เจลเป็น กระบวนการ

เตรียมที่น่าสนใจวิธีหนึ่ง เนื่องจากใช้ต้นทุนต่ำ สามารถทำได้ง่าย โดยฟิล์มที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพสูง งานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจลและใช้วิธีสเปกโตรโฟโตเมตริกซ้อย่างง่ายในการหาค่าคงที่ทางแสง โดยศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการอบต่อสมบัติทางแสงของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกเตรียมโดยวิธีโซล-เจลด้วยเทคนิคการเคลือบจุ่มจำนวน 1 และ 10 ชั้น โดยใช้สารไทเทเนียมเตตระไอโซพรอกไซด์ ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$; TTIP) เป็นสารตั้งต้นและใช้ไอโซโพรพานอล ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; IP) เป็นตัวทำละลาย มีขั้นตอนดังแผนภาพในรูปที่ 1 เริ่มต้นจากนำสารไอโซโพรพานอลใส่ลงในปิกเกอร์จากนั้นเติมไทเทเนียมเตตระไอโซพรอกไซด์ลงไปโดยใช้อัตราส่วน IP : TTIP คือ 20 : 1 ml จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปกวนด้วยเครื่อง Magnetic stirrer ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 min หลังจากนั้นเติมกรดไนตริก (HNO_3) ลงไปจนสารละลายมีค่า pH เท่ากับ 2.0 ปิดปิกเกอร์ด้วยพาราฟิล์ม (Parafilm) และกวนสารต่อเป็นเวลา 1 h หลังจากนั้นเก็บสารละลายที่ได้ไว้ในกล่องดูดความชื้นเป็นเวลา 24 h เพื่อให้สารมีสภาพเป็นเจล นำกระจกสไลด์ที่ล้างทำความสะอาดแล้วติดที่เครื่องเคลือบจุ่มโดยปรับค่าที่อัตราเร็วการเคลือบจุ่มเท่ากับ 1.1 cm/s แล้วทำการเคลือบฟิล์มจำนวน 1 ชั้น จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิเท่ากับ 120 °C เป็นเวลา 5 min ทำให้ได้ฟิล์มที่เป็นของแข็งทั้งไว้ให้เย็นแล้วทำซ้ำจนได้ฟิล์มจำนวน 10 ชั้น ตามที่ต้องการ หลังจากนั้น นำฟิล์ม 1 และ 10 ชั้น ที่เตรียมได้ไปอบในบรรยากาศที่อุณหภูมิเท่ากับ 200 และ 400 °C เป็นเวลา 3 h 30 min แล้วนำไปวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer (Thermmo Scientific) โดยวัดค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 190 - 900 nm แล้วนำข้อมูลที่ได้ไปคำนวณค่าคงที่ทางแสง



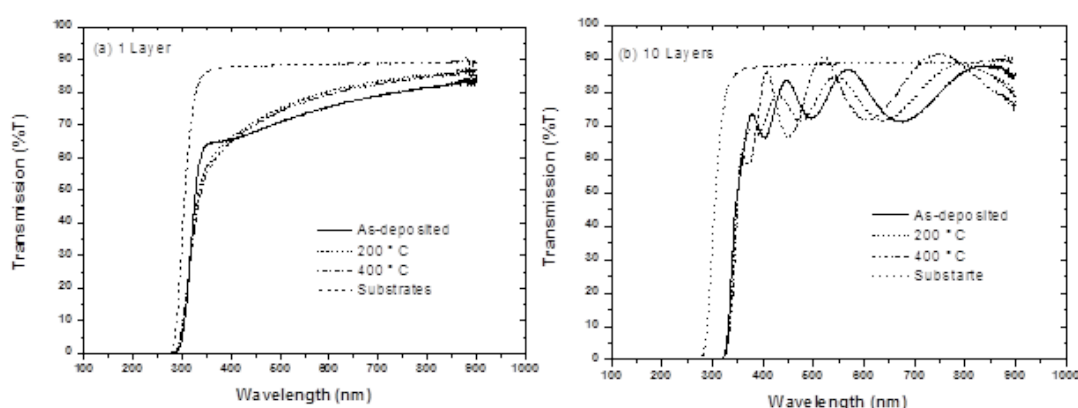
รูปที่ 1 แผนภาพการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไดออกไซด์

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

3.1 สเปกตรัมการส่งผ่านทางแสง

ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยจำนวน 1 และ 10 ชั้น บนกระจกสไลด์ก่อนอบ (As-deposited) และหลังอบฟิล์มที่อุณหภูมิเท่ากับ 200°C และ 400°C ในบรรยากาศ ถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติทางแสง โดยการวัดค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น $190 - 900 \text{ nm}$ ด้วยเครื่อง UV - VIS Spectrophotometer ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 2 โดยพบว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบด้วยจำนวน 1 ชั้น ในรูป 2 (a) ไม่ปรากฏผลการแทรกสอดของคลื่นแสงเนื่องจากฟิล์มมีความบางมากโดยค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่าน

แสงของฟิล์มหลังอบมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่เคลือบลงบนกระจกหลังอบมีความโปร่งแสงเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาที่ความยาวคลื่นแสงประมาณ 300 nm ค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากอิทธิพลของการดูดกลืนแสงจากแถบช่องว่างพลังงานของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่วนในรูปที่ 2 (b) แสดงค่าเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบจุ่มจำนวน 10 ชั้น ผลที่ได้แสดงให้เห็นผลการแทรกสอดของคลื่นแสงซึ่งเป็นอิทธิพลมาจากความหนาของฟิล์ม [17] โดยค่าการส่งผ่านแสงของฟิล์มสูงขึ้นหลังการอบเช่นกัน ส่วนขอบการดูดกลืนแสงเมื่อเทียบกับกรณีฟิล์มเคลือบจุ่มจำนวน 1 ชั้น พบว่าการเลื่อนไปทางคลื่นแสงสีแดง (Red shift) นั่นคือมีค่าช่องว่างแถบพลังงานลดลง



รูปที่ 2 เปอร์เซนต์การส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 190-900 nm ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ไม่อบ (As-deposited) และอบฟิล์มที่อุณหภูมิเท่ากับ 200 และ 400 °C (a) เคลือบจุ่มจำนวน 1 ชั้น และ (b) 10 ชั้น

3.2 ความหนาและดัชนีหักเหของฟิล์ม

จากข้อมูลผลการแทรกสอดของค่าเปอร์เซนต์การส่งผ่านแสงสำหรับฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบจุ่มจำนวน 10 ชั้น สามารถนำมาคำนวณหาค่าดัชนีหักเห (n) และความหนา (d) ของฟิล์มได้ โดยพิจารณาว่าฟิล์มมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ความหนาคงที่ตลอด d และมีดัชนีหักเห n (λ) ถูกล้อมรอบด้วยวัสดุสองชนิดที่มีดัชนีหักเหต่างกันเป็น n_0 และ n_2 เมื่อ $n_0 < n < n_2$ หรือ $n_0 > n > n_2$ ในที่นี้กำหนดให้แทน n_0 n และ n_2 เป็นค่าดัชนีหักเหของอากาศ ฟิล์ม และกระจก ตามลำดับ [1] โดยพิจารณาคลื่นแสงที่ตกกระทบบนตั้งฉากกับพื้นผิวฟิล์ม ซึ่งหาค่าดัชนีหักเหได้จากสมการที่ (1)

$$n = \sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{T_{\min}}} \right) \quad (1)$$

เมื่อ n_0 คือ ดัชนีหักเหของอากาศ มีค่าเท่ากับ 1.00

n_2 คือ ดัชนีหักเหของกระจก มีค่าเท่ากับ 1.52

$T_{\min}$ คือ ค่าการส่งผ่านของแสงที่ตำแหน่งต่ำสุด (เกิดการแทรกสอดแบบหักล้าง)

ความหนาของฟิล์มหาได้จากสมการที่ (2) โดยอาศัยความสัมพันธ์ที่จุด $T_{\min}$ ของกราฟการส่งผ่าน [1]

$$T_{\min} : 2nd = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda \quad (2)$$

เมื่อ n คือ ค่าดัชนีหักเหของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์

m คือ ลำดับของ $T_{\min}$ ($m = 0, 1, 2, \dots$) ในที่นี้ใช้ m เท่ากับ 2

λ คือ ค่าความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบ

ผลที่ได้จากการคำนวณค่า n และ d ดังตารางที่ 1 พบว่าค่า d ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการอบเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sobczyk-Guzenda A. และคณะ [18] ส่วนค่าดัชนีหักเหของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นจากการอบคือ 2.19 ไปเป็น 2.23 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอนาเทส อย่างไรก็ตามค่าดัชนีหักเหของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สูงขึ้นนี้อาจเกิดได้จากการแตกตัวของฟิล์มที่หนาแน่นขึ้นโดยมีช่องว่างอากาศลดลง [3]

ตารางที่ 1 ความยาวคลื่นแสง (ที่ $m=2$) การส่งผ่านแสง ดัชนีหักเห และความหนาของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เคลือบจุ่ม 10 ชั้น

TiO ₂ Films	At second-order ($m=2$) transmission minima			
	λ (nm)	$T_{\min}$	$n(\lambda)$	d (nm)
10L As-deposited	645	0.730	2.19	367.68
10L 200 °C	641	0.716	2.23	358.74
10L 400 °C	608	0.718	2.23	341.17

3.3 ช่องว่างแถบพลังงาน

การหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ทำได้โดยอาศัย Tauc relation [19] ดังสมการที่ (3) โดยพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (α) ในช่วงที่มีการดูดกลืนแสงสูงกับค่าพลังงานของโฟตอนที่ตกกระทบ ($h\nu$)

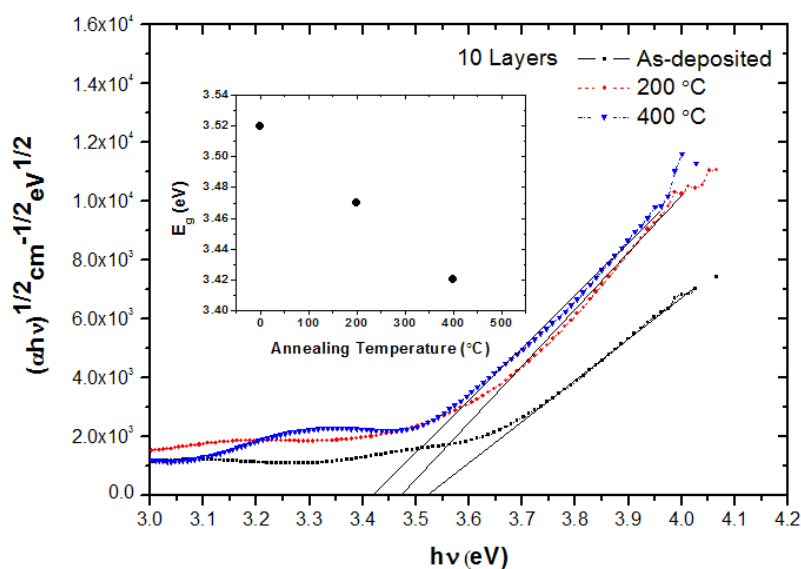
$$\alpha h\nu = \left[A \left(h\nu - E_g \right)^P \right] \quad (3)$$

เมื่อ P เป็นเลขชี้กำลังที่ขึ้นกับลักษณะของกระบวนการดูดกลืนโดยทฤษฎี จะมีค่าเท่ากับ $1/2$, $3/2$, 2 และ 3 สำหรับการดูดกลืนแบบ direct allowed, indirect allowed, direct forbidden และ indirect forbidden ตามลำดับ โดยกรณีฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่า P เท่ากับ 2 ส่วนค่า A เป็นค่าคงที่

สำหรับค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืน (α) ที่สัมพันธ์กับความหนาและค่าการดูดกลืนของฟิล์มหาได้จากสมการที่ (4)

$$\alpha = \left[\frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \right] \quad (4)$$

ความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับค่า $h\nu$ แสดงดังรูปที่ 3 จุดตัดบนแกน $h\nu$ คือค่าช่องว่างแถบพลังงาน โดยรูปแทรกในรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ เมื่ออุณหภูมิในการอบเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า E_g ลดลงตามลำดับ ผลที่ได้สอดคล้องกับ Mechiakh R. และคณะ [20] โดยกรณีไม่อบฟิล์มและอบที่อุณหภูมิเท่ากับ 200 และ 400 °C มีค่า E_g เท่ากับ 3.52 3.47 และ 3.42 eV ตามลำดับ ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่น้อยทำให้อิเล็กทรอนิกส์เคลื่อนที่ไปยังแถบคอนดักชันด้วยการใช้พลังงานที่ต่ำกว่า



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่าง $h\nu$ กับ $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบจุ่ม 10 ชั้น
ส่วนรูปแทรกแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า E_g กับอุณหภูมิที่ใช้ออบฟิล์ม

4. สรุปผลการวิจัย

ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกเตรียมบนกระจกสไลด์โดยวิธีโซล-เจลด้วยเทคนิคการเคลือบจุ่มจำนวน 1 และ 10 ชั้น และอบในบรรยากาศที่อุณหภูมิเท่ากับ 200 และ 400 °C ฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เตรียมได้หลังอบจะมีค่าการส่งผ่านแสงสูงขึ้น กรณีฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบจุ่มจำนวน 10 ชั้นเมื่อนำมาวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริกซ์โดยอาศัยการแทรกสอดคลื่นแสงที่ตกกระทบแบบตั้งฉาก พบว่าหลังการอบฟิล์ม มีค่า n เพิ่มขึ้น ส่วนค่า d และ E_g ของฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์มีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่ใช้ออบฟิล์มที่สูงขึ้น

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] M. Sreemany and S. Sen. A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films. *Mater Chem Phys.* **83** (2004): 169–177.
- [2] D. Li, M. Carette, A. Granier, J.P. Landesman and A. Goullet, In situ spectroscopic ellipsometry study of TiO₂ films deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition. *Appl Surf Sci.* **283** (2013): 234-239.
- [3] Y.Q. Hou, D. M. Zhuang, G. Zhang, M. Zhao and M. S. Wu. Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film. *Appl Surf Sci.* **218** (2003): 97-105.
- [4] N.R. Mathews, E.R. Morales, M.A. Cortés-Jacome and J.A. Toledo Antonio. TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural optical and photocatalytic properties. *Sol Energy.* **83** (2009): 1499–1508.
- [5] C. Shou, Z. Luo, T. Wang, W. Shen, G. Rosengarten, W. Wei, C. Wang, M. Ni and K. Cen. Investigation of a broadband TiO₂/SiO₂ optical thin-film filter for hybrid solar power systems. *Appl Energ.* **92** (2012): 298-306.
- [6] E. Marin, L. Guzman, A. Lanzutti, W. Ensinger, L. Fedrizzi. Multilayer Al₂O₃/TiO₂ Atomic Layer Deposition coatings for the corrosion protection of stainless steel. *Thin Solid Films.* **522** (2012): 283-288.
- [7] H. Melhem, P. Simon, J. Wang, C.D. Bin, B. Ratier, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, M. Makowska-Janusik, A. Kassiba and J. Bouclé. Direct photocurrent generation from nitrogen doped TiO₂ electrodes in solid-state dye-sensitized solar cells: Towards optically-active metal oxides for photovoltaic applications. *Sol Energ Mat Sol C.* **117** (2013): 624-631.
- [8] A. Fujishima, , X. Zhang, and D.A. Tryk. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep.* **63** (2008): 515-582.
- [9] M. Toshihiro, T. Satoshi and M. Tadatsugu. Preparation of anatase TiO₂ thin films by vacuum arc plasma evaporation. *Thin Solid Films.* **496** (2006): 136–140.
- [10] L. Su-Shia, H. Yuan-Hsun and C. Shin-Chi. Optical properties of TiO₂ thin films deposited on polycarbonate by ion beam assisted evaporation. *Thin Solid Films.* **517** (2009): 4621-4625.
- [11] M. Jerman and D. Mergel. Structural investigation of thin TiO₂ films prepared by evaporation and post heating. *Thin Solid Films.* **515** (2007): 6904-6908.
- [12] F. Meng, X. Song and Z. Sun. Photocatalytic activity of TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum.* **83** (2009): 1147-1151.

- [13] K. Okimura. Low temperature growth of rutile TiO₂ films in modified rf magnetron sputtering. *Surf Coat Tech.* **135** (2001): 286-290.
- [14] A. Verma, A. Basu, A.K. Bakhshi and S.A. Agnihotry. Structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived TiO₂ films: Annealing effects. *Solid State Ionics.* **176** (2005): 2285-2295.
- [15] M.R. Mohammadi, M.C. Cordero-Cabrera, D.J. Fray and M. Ghorbani. Preparation of high surface area titania (TiO₂) films and powders using particulate sol-gel route aided by polymeric fugitive agents. *Sensor Actuat B-Chem.* **120** (2006): 86-95.
- [16] M.H. Habibi and M. Nasr-Esfahani Preparation. Characterization and photocatalytic activity of a novel nanostructure composite film derived from nanopowder TiO₂ and sol-gel process using organic dispersant. *Dyes Pigments.* **75** (2007): 714-722.
- [17] R. Swanepoel. Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** (1983): 1214-1222.
- [18] A. Sobczyk-Guzenda, B. Pietrzyk, H. Szymanowski and M. Gazicki. Photocatalytic activity of thin films TiO₂ deposited using sol-gel and plasma enhanced chemical vapor deposited methods. *Ceram Int.* **39** (2013): 2787-2794.
- [19] J. Tauc. (Ed.) *Amorphous and Liquid Semiconductors*. New York: Plenum Press; 1974.
- [20] R. Mechiakh, N.B. Sedrine, R. Chtourou and R. Bensaha, Correlation between microstructure and optical properties of nano-crystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Appl Surf Sci.* **257** (2010): 670-676.