

산화티탄-프탈로시아닌계의 광전기화학적 성질 (I)

陳 義 · 金榮順* · 藤嶋 昭[†]

동국대학교 이과대학 화학과

[†]동경대학교 응용화학과

(1997. 9. 18 접수)

Photoelectrochemical Properties of TiO₂-Phthalocyanine Thin Film System (I)

E. Jin, Y. S. Kim*, and A. Fujishima[†]

Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

[†]Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo,

7-3-1 Hongo, Tokyo 113, Japan

(Received September 18, 1997)

요 약. 산화티탄을 전극 재료로 사용하기 위해서는 투명하고 수용액에 안정한 재료가 필요하다. 아세틸 아세톤 티탄(IV)으로부터 분사 방법을 이용하여 산화티탄의 안정한 박막을 얻었다. 결정 모양은 구형을 나타내었으며, 결정의 크기는 온도가 증가함에 따라 증가하였고 두께는 감소하는 경향을 나타내었다. XRD 데이터로부터 아나타제 결정이 400°C에서부터 얻어지기 시작함을 관찰하였다. 440°C에서 만들어진 산화티탄이 고유 광전류가 최대값을 나타냈으며 가시광 영역에서 광전류가 증가하는 결과를 나타냈다. 가시광 영역에서의 광전류는 프탈로시아닌의 흡수 스펙트럼과 같은 λ_{max} 위치에서 얻어졌고 이와 같은 결과는 프탈로시아닌의 결정 특성에 따른 광전류 특성으로 나타났다.

ABSTRACT. Titanium dioxide (TiO₂) thin film samples were prepared by using spray pyrolysis methodology and were characterized by using X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction analysis. It was found that anatase prepared by the hydrolysis of titanium(IV) oxyacetylacetonate exhibited the largest specific surface area. The particle size increased with increasing temperature, while the thickness decreased. Titanium dioxide (TiO₂) in the anatase form was prepared at 400°C and the photoconductivity was determined using photocurrent measurements. Photoelectrochemical properties of the TiO₂-phthalocyanine system were measured in a three-electrode system. The photocurrent action spectrum in the visible region coincided with intrinsic absorption spectrum of phthalocyanine. The crystal structure of phthalocyanine is considered to be a very important property in the photogeneration phenomena.

서 론

나노결정 반도체 재료에 관한 연구는 재료과학에서 넓은 범위로 발전하고 있다.¹⁻³ 이러한 재료들의 화학적, 물리적 특징들은 표면의 구조 결합에 의해 연구 설명되어지고 있다. 이러한 조건에서 전하 운반체는 양자역학적으로 "particle in a box"로 취급되며 상자의 크기가 결정체의 차원으로 주어진다. 크기(size)의 양자화는 표면을 산화-환원쌍과 증감제에

의하여 쉽게 조절 할 수 있기 때문에 이와 같은 연구에 관심이 집중되고 있다. 광유도된 전하 분리는 다른 에너지 준위를 갖는 2가지의 반도체 입자들을 혼합시킴으로써 증진시킬 수 있다.⁴⁻⁵ 또한 얇은 막의 응용성은 태양 에너지의 전환과 광촉매를 이용한 물 정제에⁶ 많이 사용되고 있으며, 반도체와 용액 계면에서 일어나는 은염사진⁷ 및 전자사진⁸의 광증감 메카니즘의 구멍에 많이 이용되고 있다. 광증감된 전자

가 반도체로 주입되는 현상은 띠 간격 에너지보다 작은 빛으로 효과적인 전하 분리를 하기 위하여 사용된다. 전하 분리에 대한 반응 메커니즘은 아주 흥미있는 분야이며 Gr tzel 등은 이러한 얇은 반도체막의 광전기 화학적 성질을 쇼트키 접합 모델로 설명하고 있다.⁹ 태양 에너지를 전기적 화학적 에너지로 전환시키기 위한 방법은 가시 영역 혹은 자외부 영역에서의 전하의 분자내 발생을 기본으로 하며 이렇게 여기된 분자들로부터 분자간 전자 전달은 직접 혹은 전기 화학 전지에서 외부의 회로를 통하여 일어난다. 빛 에너지는 광 발생된 전자-정공쌍을 분리시키며 이것은 반도체와 전해질 용액 사이에서 형성되는 전기장에서 아주 효과적으로 발생한다고 밝혀졌다. 금속 산화물인 산화티탄은 금지대 폭이 3.2 eV이며 빛이 쬐여지면 자외부 영역에서 감광되며 n형 반도체로서 작용한다. 금속 산화물의 박막 제조 기술은 주로 스퍼터법,¹⁰ 진공 증발법,¹¹ 증착법¹² 등으로 장비에 제한성이 있다. 이 중에서 분무 열분해법은 큰 면적을 짧은 시간 내에 손쉽게 만들 수 있고 합성 조건에 따라 금속 산화물의 성질을 변화시킬 수 있으며 반응 조건의 변수들을 적정화시킬 수 있는 장점이 있다.

본 연구의 목적은 프탈로시아닌의 결정구조에 따른 전자 전달 메커니즘을 밝히기 위하여 산화티탄이 기존의 전자살, 스퍼터법 등은 장치의 거대화와 시료의 불안정으로 연구에 부적합하였으므로 수용액 상에서도 안정할 수 있도록 분무법으로 제조하고 합성할 때의 반응 조건을 최적화하여 광학적, 전기적 특성을 조사하는 것을 목적으로 하였다. 또한 결정구조에 따른 프탈로시아닌을 사용하여 산화티탄-프탈로시아닌계의 광증감성을 전기 화학적으로 구명하고 이에 보고한다.

실 험

시약 및 기기. 아세틸아세톤 티탄(IV)은 동경화성 화학제(순도 98%)를 그대로 사용하였으며 에탄올은 단순 증류하여 사용하였다. χ 형 프탈로시아닌은 Xerox Co.제를 사용하였으며 β 형 프탈로시아닌은 Aldrich제를 사용하였다. 2-프로판올, 염화벤젠은 Aldrich제를 그대로 사용하였다. 흡광도 측정에는 자외-가시 분광기(Hewlett Packard 8452A)를 사용하였

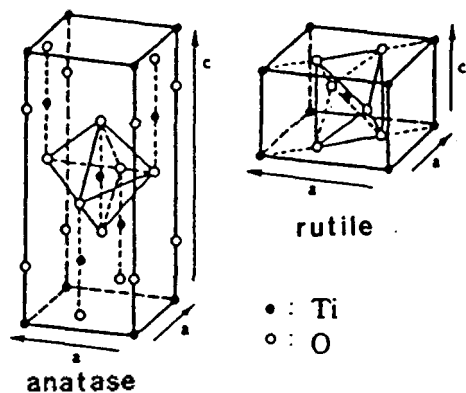


Fig. 1. The structure of TiO_2 in unit cell.

으며 입자의 결정성도를 평가하기 위하여 X선 회절기(Rigaku Geigerflex, D/Max-3C)를 사용하였다. X선의 파장은 0.15418 nm(Cu $K\alpha$)였고 35 kV, 20 mA의 조건을 유지하였다. SEM은 표면의 입자의 형태 및 결정 크기, 두께를 관찰하기 위하여 사용하였다. 원자간 결합 에너지를 알아보기 위하여 X선 광전자 분광기(SSI, 2803-S)를 사용하였으며, 측정 시료는 표면 처리하지 않은 상태에서 실험하였다. 탄소의 1s 봉우리가 284.6 eV에서 얻어지는 것을 기준으로 하여 모든 값을 보정하였다. 산화티탄의 단위 세포에 대한 원자의 배열은 Fig. 1과 같다. Fig. 2에 프탈로시아닌의 XRD 및 SEM 사진을 나타내었다.

산화티탄 박막의 제법. 산화티탄 박막은 Fig. 3과 같은 분무 열분해 방법¹³으로 제조하였다. 가열판위에 유리판을 놓은 후 온도를 서서히 증가시킨 후 0.05 M 아세틸아세톤 티탄(IV)을 360°C-460°C범위에서 온도를 20°C 간격으로 조절된 가열판위에 분사시켰다. 이 때의 운반 기체는 질소를 사용하였으며 질소 기체의 분사 속도는 12 mL/min 였다. 산화티탄을 만들기 위하여 아세틸아세톤 티탄(IV)을 사용하였으며, 기질로는 ITO(20 Ω/cm^2) 유리를 사용하였다.¹⁴

광전기 화학적 성질. 광전류 측정은 3전극계로 측정하였으며 전기화학 분석기(BAS 100B)를 사용하였다. 전해질 용액은 1.0 M 질산나트륨을 사용하였다. 합성한 산화티탄 박막을 작업 전극으로 하였으며 1×10^{-5} M 농도의 프탈로시아닌 용액에 24시간 담근 후 흡착된 농도를 계산하였다. 보조 전극은 백금선을 사용하였으며 기준 전극은 Ag/AgCl을 사용하였다. 광원은 1 kW 할로겐 램프를 사용하였으

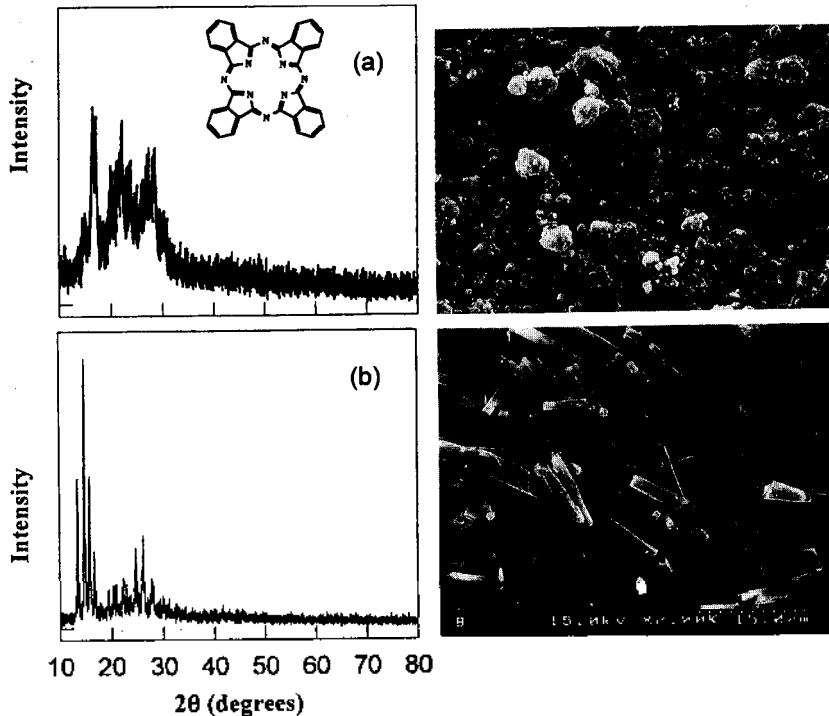


Fig. 2. The XRD pattern and SEM photography of phthalocyanine. (a) α -H₂Pc (b) β -H₂Pc

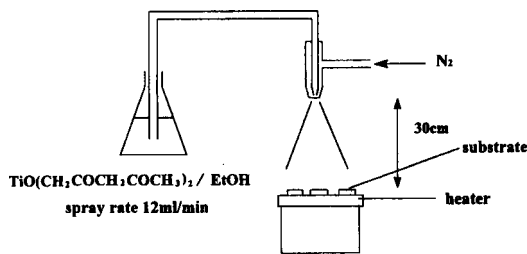


Fig. 3. Experimental set-up of spray pyrolysis.

며 간섭 필터(400 nm~700 nm) 및 차단 필터(cut-off filter 43)를 사용하여 광량 및 조사 파장을 선택하였다. 광 전기화학 전지의 구성도는 Fig. 4와 같다.

결과 및 고찰

산화티탄의 합성의 여부에 대한 확인은 X선 회절법, X선 광전자 분광법, 라만 산란법을 이용하였으며 그 결과는 다음과 같다.

구조적인 성질. X선 회절 결과는 격자의 회절각, 결정성 변수, 결정의 크기와 격자의 균질성에 관한 유용한 정보를 제공해 준다. Fig. 5에는 합성된 산화

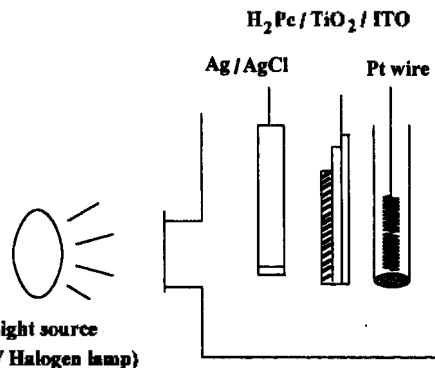


Fig. 4. Experimental set-up of photoelectrochemical cell.

티탄의 X선 회절 무늬를 나타내었다. 산화티탄은 Fig. 5에 나타난 바와 같이 400°C부터 $2\theta = 25.4^\circ$ 에서 아나타제 구조인 [101] 회절면이 주축으로 나타나기 시작하였다. 온도에 따라 회절면이 크게 영향을 받지는 않았지만 봉우리의 세기가 증가하는 경향이 관찰되었으며 모든 시료에서 루틸의 가장 센 봉우리인 $2\theta = 27.5^\circ$ 에서의 [110]면을 관찰할 수 없었다. 이 박막은 아나타제 결정으로 구성되어 있음이 확인되었고 고 이러한 배향은 스퍼터법으로 만든 산화아연¹⁵⁻¹⁶의

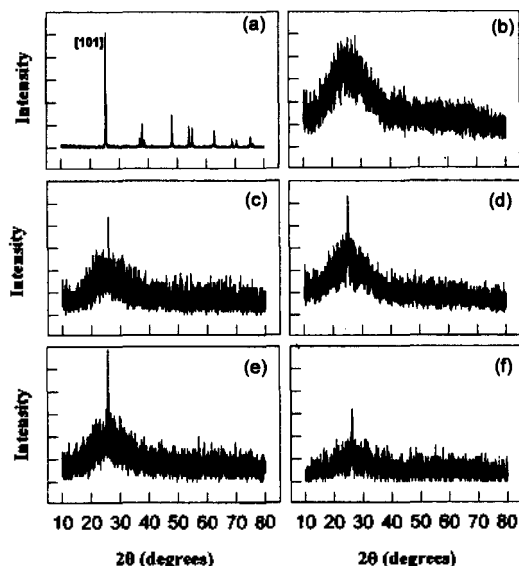


Fig. 5. X-ray diffraction spectra of TiO_2 films deposited on ITO glass. (a) anatase (TiO_2 powder) (b) 380°C (c) 400°C (d) 420°C (e) 440°C (f) 460°C

연구 결과와 마찬가지로 결정성도는 기질의 온도에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.¹⁷

라만 스펙트럼. 아세틸아세톤 티탄(IV)은 산화티탄으로 반응이 진행됨에 따라 리간드인 아세틸아세톤이 열분해된다. Fig. 6에 산화티탄의 구조에 따른 라만 스펙트럼을 보인다. 루틸 구조의 라만 띠는 612 cm^{-1} (A_{1g}), 447 cm^{-1} (E_{1g}), 143 cm^{-1} (B_{1g})이 특성 봉

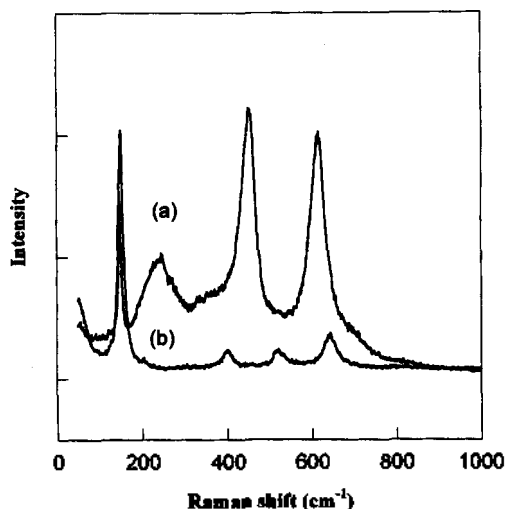


Fig. 6. Raman spectra of TiO_2 . (a) TiO_2 powder (rutile) (b) TiO_2 films deposited on ITO glass

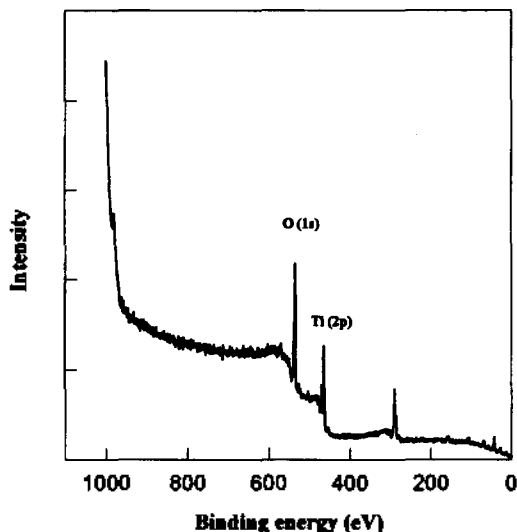


Fig. 7. XPS survey scans of as-deposited TiO_2 surface.

우리지만 실제로 합성된 박막에서는 639 cm^{-1} (E_g), 516 cm^{-1} (A_{1g} - B_{1g}), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 197 cm^{-1} (E_g), 144 cm^{-1} (E_g)에서 라만 활성 봉우리가 나타나므로 결정의 구조가 루틸보다는 아나타제 형태가 만들어졌음을 확인할 수 있었다.²⁰ 이것은 Fig. 5의 X선 회절에서 나타난 구조가 아나타제임을 뒷받침해 주는 좋은 결과가 된다.

X선 광전자 분광. Fig. 7에는 X선 광전자 개관 (survey) 스펙트럼을 보인다. X선 광전자 분광법은 표면과 계면의 구성 원소 및 화학적 결합 상태를 밝혀낼 수 있는 유용한 분석 방법으로 전자의 결합 에너지는 원자 번호가 증가할수록 높아져 원소마다 특정한 값을 갖는다. 전자의 결합 에너지를 구하면 원소를 알아낼 수 있으므로 X선 광전자 분광의 광전자 운동 에너지를 측정함으로써 구성 원소의 정성분석이 가능하게 된다. Fig. 8에는 산소와 티탄에 대한 고분해능의 X선 광전자 분광 스펙트럼을 보인다. 산소의 $1s$ 는 530 eV 에서 얻어졌으며 이러한 값은 산화티탄의 벌크 시료와 일치한다.²¹ 티탄($2p_{3/2}$)의 결속 에너지는 458.4 eV 였고 티탄($2p_{1/2}$)은 464.1 eV 였다. 이것은 아나타제의 결속 에너지와 유사하며 X선 회절 및 라만 산란 데이터와 일치한다. 두 값의 차이는 5.60 eV 이므로 티탄의 산화 상태는 +4가인 산화티탄임을 밝혀낼 수 있었으며 결정 구조는 아나타제로 얻어졌다.

광전류 특성. Fig. 9는 산화티탄의 고유 광전류를

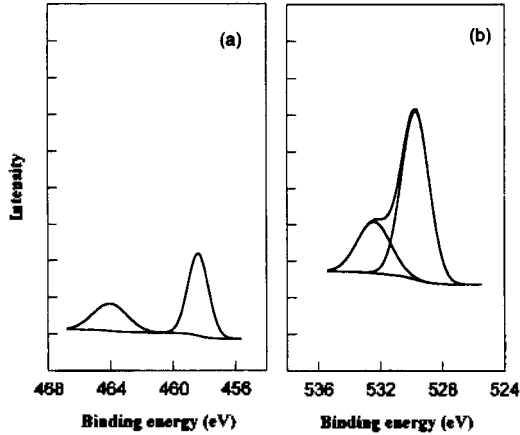


Fig. 8. Narrow scan XPS of TiO_2 surface. (a) Titanium 2p level (b) oxygen 1s level

나타낸다. 온도가 증가할수록 광전류가 증가하다가 440°C 를 기점으로 감소하기 시작하였다. 이러한 결과는 Minami 등이²² 보고한 결과와 다르며 온도가 증가함에 따라 필름의 결정성이 증진되어 전자의 이동도가 증가하지만 어느 온도 이상에서는 전자의 이동도가 다시 감소되고 있다는 것으로 생각된다. 또한 440°C 에서 광전도도가 최대인 것으로 보아 막이 형성되기 가장 좋은 온도로 사료된다. 산화티탄의 광전류 특성은 에너지 전환 효율에 큰 영향을 미친다. Fig. 10에 산화티탄의 광전류-전압 특성을 나타내었다. 개방 광전압은 -0.75V 에서 얻어졌다. 온도

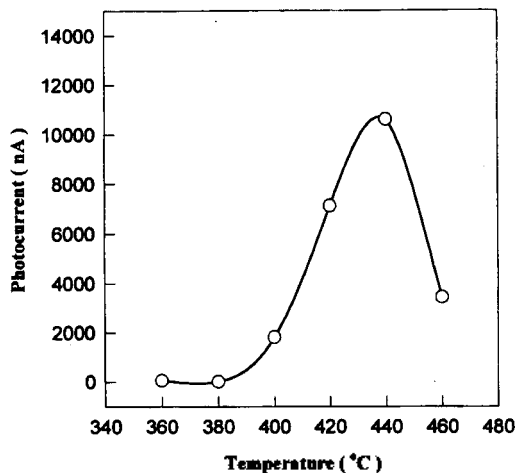


Fig. 9. Intrinsic photocurrent of TiO_2 by temperature dependence (no filter).

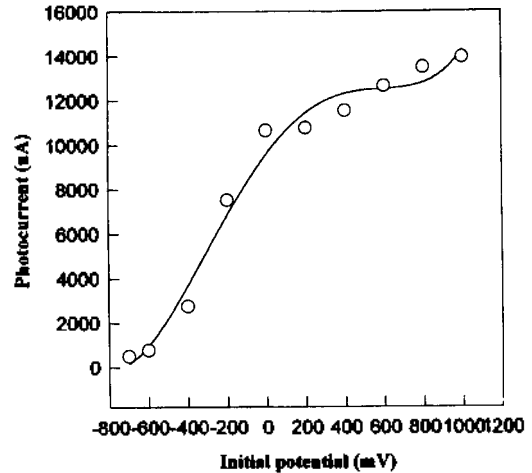


Fig. 10. Current-potential characteristic of TiO_2 film.

변화에 따른 산화티탄의 입자의 크기는 Fig. 11에 보이며 온도가 증가함에 따라 결정의 크기가 변화됨을 관찰할 수 있다. 결정의 크기는 440°C 에서 가장 큰 것으로 나타났으며 이 조건이 결정화되는 가장 좋은 온도라고 사료된다. 이것은 Eberspacher²³의 결과와 유사하며 성장 속도가 온도에 비례함을 알 수 있다. 온도 변화에 따른 막의 두께는 온도가 증가함에 따라 감소되는 것으로 나타났다. 광증감된 전류를 측정하기 위하여 사용된 프탈로시아닌은 결정 형태가 다른 χ 와 β form을 사용하였다. Fig. 12는 χ 와 β 형의 흡수 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 12(a)에 나타낸 바와 같이 클로로나프탈렌에서의 프탈로시아닌은 단일체의 특성 흡수 봉우리가 나타났지만 클로로벤젠에서는 프탈로시아닌의 결정형을 그대로 유지하는 상태의 스펙트럼이 나타났다. 이것은 프탈로시아닌이 단일체가 아닌 이합체 혹은 집합체 상태로 광증감에 작용하리라는 것을 예측 할 수 있다. 산화 티탄-프탈로시아닌계의 광전류 스펙트럼은 Fig. 13에 보인다. 광증감된 산화티탄의 광전류 특성은 산화티탄의 막이 잘 만들어지고 입자 크기가 가장 큰 440°C 보다는 420°C 에서 최대 광전류가 얻어졌고 이것으로 지지체 역할을 하는 반도체 박막의 광전도성이 광증감의 메카니즘에 중요한 영향을 미침을 알 수 있었다. 전위 변화에 따른 프탈로시아닌의 광전류 특성은 Fig. 14에 보인다. χ 형이 β 형에 비해 더 좋은 광전도성을 보이는 것으로 나타났다. 프탈로시아닌의 흡착 상태가 집합체의 형태를 유지하듯이 광전류

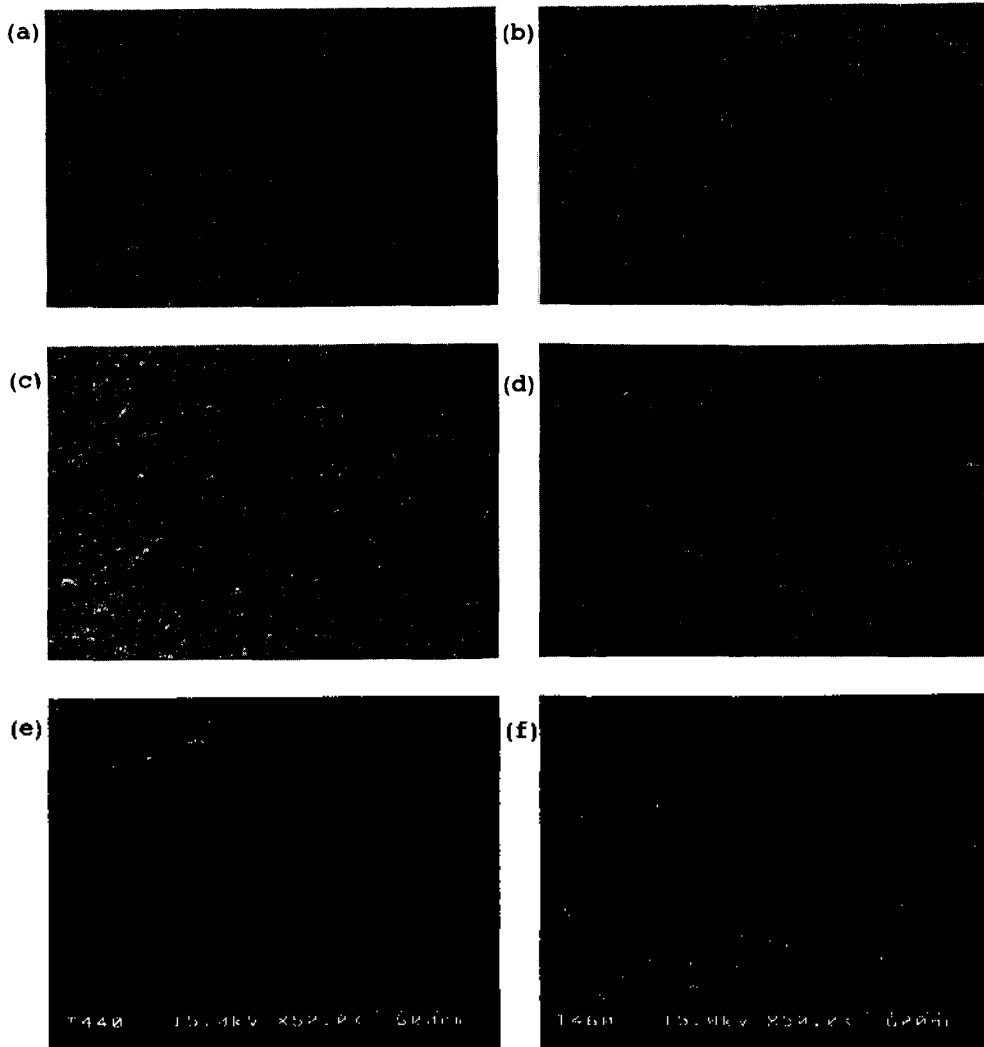


Fig. 11. SEM photography of TiO_2 film. (a) 360°C (b) 380°C (c) 400°C (d) 420°C (e) 440°C (f) 460°C

스펙트럼은 가시 영역에서의 흡수 스펙트럼과 동일한 영역에서 얻어졌다. χ 형이 β 형에 비해 빛이나 전위에 대해 구조에 따른 전자 전달이 달라지며 밴드 중첩 및 격자 결합 상태도 전도도에 영향을 미치리라 사료된다. χ 형 프탈로시아닌이 β 형 프탈로시아닌의 적층 배열보다 전자 전달이 잘 일어날 수 있는 구조라는 것으로 추론할 수 있다. 산화티탄은 에너지 간격이 3.2eV 이기 때문에 가시광을 흡수하지 않지만 들뜬 색소로부터 전자들을 모으고 전자를 외부 회로까지 운반하게 된다. 프탈로시아닌의 역할은 가시광을 흡수하여 반도체까지 전자를 운반하고 전해질의 물을 산화한다. 그러므로 좋은 색소는

여기되고 산화된 상태에서 광안전해야 하고 빠른 속도로 환원되어야 한다. 이러한 반응은 에너지적으로 안정화되는 반응으로 진행되어야 한다고 사료된다.

광증감 메커니즘. 빛을 흡수한 감광체의 들뜬 상태는 바닥 상태에 비해 전자 상태, 구조가 달라 높은 반응성을 갖게 되고 다른 반응성을 갖게 된다. 전기화학 반응계에 광에너지가 가해져서 전자 들뜬 상태가 관여하는 경우를 광전기 화학 혹은 광전극 반응이라 정의하고 있다. 광전극 반응은 광흡수에 의한 들뜬 상태로 되는 모양에 의하여 다음과 같이 구분된다. 하나는 전극중의 전자를 들뜨게하는 경우이고

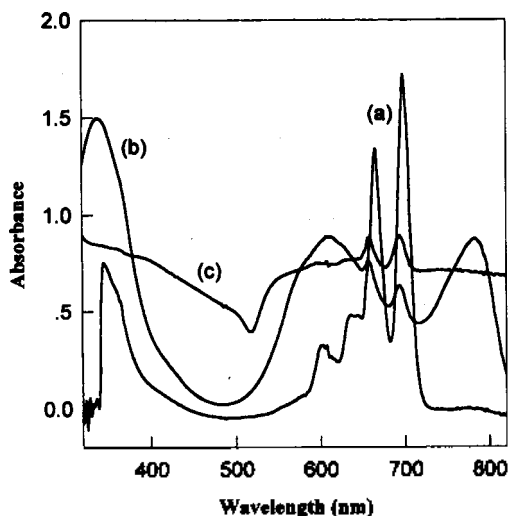


Fig. 12. Absorption spectra of metal free phthalocyanine in chlorobenzene. (a) H_2Pc (in 1-chloronaphthalene) (b) χ - H_2Pc (c) β - H_2Pc

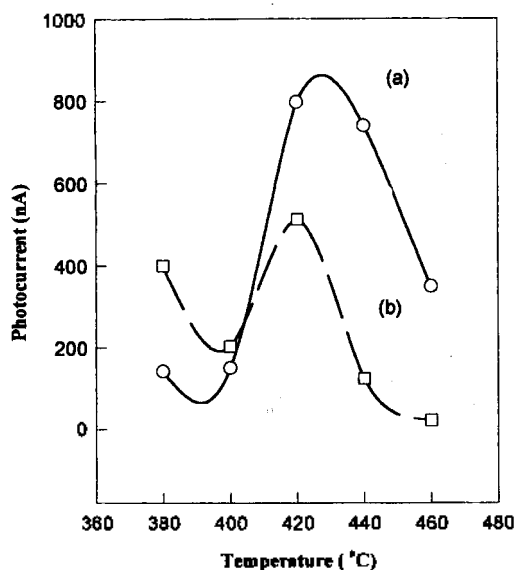


Fig. 13. Photocurrent action spectra of TiO_2 -phthalocyanine system by temperature variation (cut-off filter 43). (a) χ - H_2Pc (b) β - H_2Pc

다른 하나는 용액 중의 화학종을 돌뜨게 하는 경우이다. 산화티탄에 광조사 할 경우 발생하는 광전류는 물의 분해에 의한 산소 발생으로 판명되고 있다. 유기 화합물의 광기전력 효과는 금속 전극과의 쇼트키 장벽이 형성되면서 생기게 된다. 유기 반도체의 광전도성은 Onsager model로 설명된다.²⁴ 이러한 모

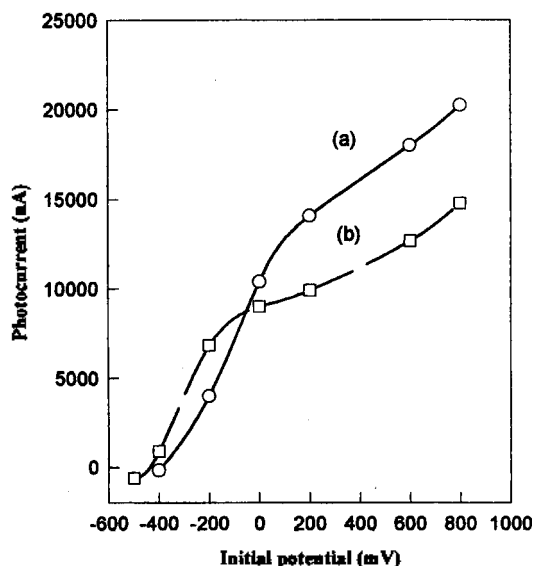
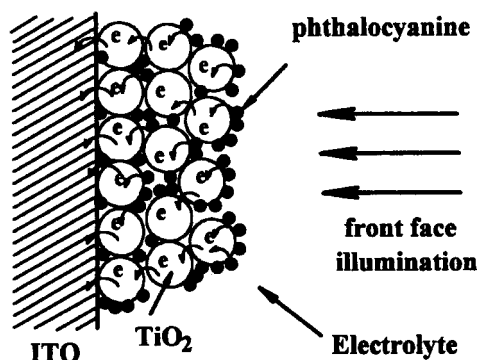


Fig. 14. Photocurrent of TiO_2 -phthalocyanine system by potential variation (at $420^{\circ}C$). (a) χ - H_2Pc (b) β - H_2Pc

델을 프탈로시아닌에 적용하면 산화티탄에 흡착된 프탈로시아닌의 광증감 메카니즘은 Scheme 1과 같이 생각된다. 빛에 의해서 들뜬 프탈로시아닌의 광엑시톤은 표면까지 확산되며 표면에서 단일항 여기자의 소멸(annihilation)은 들뜬 전하 운반 착체(exciplexes)를 만들게 된다. 그런 다음 산화티탄의 결정에 전자를 전달하게 되면 ITO 표면에 전자가 모이게 되어 이것이 산화 전류를 발생시키게 된다. 광전도성에 미치는 영향은 에너지적인 문제 뿐만 아니라 결정성도, 입자 분포도, 입자 모양 등에도 영향을 받을 것이다. 프탈로시아닌의 적층 배열은 Fig. 15에서 보듯이 준안정 상태인 χ 형은 이량체 구조로서 한분자



Scheme 1.

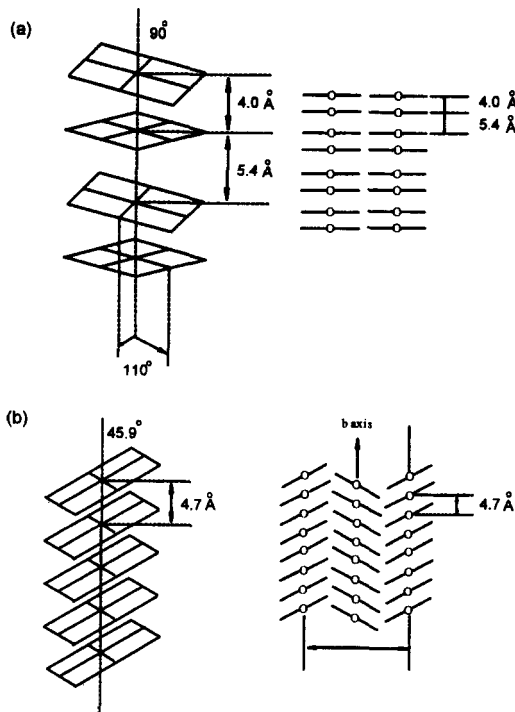


Fig. 15. Stacking model of phthalocyanine.

간격으로 회전하고 있으며 분자간 수소 결합의 교환이 β 형에 비해 비교적 빨리 이루어진다고 사료된다. 반면 β 형은 안정형으로서 결정축에 대해 45.9° 기울어져 있으며 분자간 4.7 \AA 의 간격을 유지하고 있다. 즉 수소 결합이 일정한 결합을 이루면서 분포하고 있는 배열이다. 이러한 결정 구조의 차이는 전자전달의 속도를 결정하게 되며 운반체의 생성 효율에도 영향을 미치게 될 것이다. 안정적이고 일정한 간격을 유지하고 있는 화합물보다는 에너지적으로 준안정 상태에 있는 화합물이 외부의 효과에 의해 캐도함수의 결합, 격자 결합 등이 잘 일어나 광전도성이 증가된다고 사료된다. 결정 모양은 α 형의 과립(granular)형이 β 형의 침상형보다 더 좋은 광전도성을 갖고 있는 것으로 나타난 것으로 보아 광증감 효과가 결정 모양에도 영향을 받음을 알 수 있었다.

결론

무금속 프탈로시아닌에 의한 반도체 전극의 광증감성의 메커니즘을 밝히기 위하여 실험한 결과 다

음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 투명한 산화티탄을 합성할 경우의 최적 온도는 440°C 임을 알 수 있었으며 입자의 크기는 온도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 최대 광전류는 440°C 에서 나타났으며 이것은 표면적과 입자의 거칠음 정도에 더 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 산화티탄의 프탈로시아닌에 의한 광증감 전류는 가시부 영역에서 증가된 광전류가 얻어졌으며 α 형 프탈로시아닌이 β 형 프탈로시아닌보다 더 좋은 광전류 발생제였다. 광전류 특성은 프탈로시아닌의 결정구조와 결정모양이 중요한 역할을 하는 결과임을 증명할 수 있었다.

인용문헌

- Gleiter, H. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 474.
- Lehmann, V.; Gösele, U. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 114.
- Weller, H. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43.
- Spanhel, L.; Weller, H.; Henglein, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6632.
- Gopidas, K. R.; Bohorquez, M.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6436.
- Fox, M. A.; Chanon, M. *Photoinduced Electron Transfer*; Part, D., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1988.
- Bourdon, J. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 705.
- Borg, W. E.; Hauffe, K. H. *Current Problems in Electrophotography*; de Gruyter: Berlin, 1972.
- O'Regan, B.; Moser, J.; Anderson, M.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8720.
- Qiu, C. X.; Shih, I. *Sol. Energy. Mater.* **1986**, *13*, 75.
- Watanabe, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1970**, *9*, 48.
- Shealy, J. R.; Baliga, B. J.; Field, R. J.; Ghandhi, S. K. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 558.
- Fujishima, A. *Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *11*, 1970.
- Mooney, J. B.; Radding, S. B. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1982**, *12*, 81.
- Brett, M. J.; Parsons, R. R. *Solid State Commun.* **1985**, *54*, 603.
- Maniv, S.; Westwood, W.; Columbini, E. *J. Vac. Sci. Technol.* **1982**, *20*, 162.
- Chamberlin, R. R. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1966**, *45*, 698.
- Gawlak, C.; Aita, C. *J. Vac. Sci. Technol.* **1983**, *A 1*, 415.
- Maniv, S.; Zangvil, A. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 2787.
- Porto, S. P. S.; Fleury P. A.; Damen, T. C. *Phys.*

- Rev.* **1967**, *154*, 522.
21. Lindberg, B. J.; Hamrin, K.; Johnsson, G.; Gelius, U.; Fahlman, A.; Nordling, C.; Siegbahn, K. *Phys. Scr.* **1970**, 286.
22. Minami, T.; Sato, H.; Sonada, T.; Nanto, H.; Takata, S. *Thin Solid Films.* **1989**, *171*, 307.
23. Eberspacher, C.; Fahrenbruch, A. L.; Bube, R. H. *Thin Solid Films* **1986**, *136*, 1.
24. Pai, D. M.; Enck, R. C. *Phys. Rev.* **1975**, *B11*, 5163.