



DC 마그네트론 반응성 스퍼터링법에 의해서 제작된 TiO-N 박막의 구조 및 광학적특성에 관한 연구

박장식^{a*}, 박상원^b, 김태우^a, 김성국^b, 안원술^c

^a미래엔지니어링, ^b계명대학교 환경공학부, ^c계명대학교 공과대학

Studies on Structure and Optical Characteristics of TiO-N Thin Film Manufactured by DC Reactive Magnetron Sputtering Method

Jang Sick Park^{a*}, Sang Won Park^b, Tae Woo Kim^a,
 Sung Kuk Kim^b, Won Sool Ahn^c

^aMirae Engineering Vacuum Division 631 Sinjang-ri, Jangchun-myun, Gumi-si, Gyeongsangbuk-do 730-843, Korea

^bDepartment of Environment Science, Keimyung Univ.

^cDepartment of Chemical Engineering, Keimyung Univ.
 1000 Sindang-Dong, Dalseo-Gu, Daegu 704-701, Korea

(Received 31 July 2004 ; accepted 10 November 2004)

Abstract

Extensive efforts have been made in an attempt to utilize photocatalytic properties of TiO₂ in visible range. TiO₂ and TiO-N thin films were made by the DC reactive magnetron sputtering method at 300°C. Various gases (Ar, O₂ and N₂) were used and Ti target was impressed by 0.6 kW~5.8 kW power range. The hysteresis phenomenon of the TiO₂ thin film as a function of the discharge voltage characteristic was observed to be higher as applied power increases. That of TiO-N thin film was occurred at the 5.8 kW power. The cross section and surface roughness of thin films were observed by FE-SEM and AFM. Average surface roughness of TiO-N thin film was observed as 15.9Å and that of TiO₂ as 13.2Å. The crystal phases of both TiO₂ and TiO-N thin films were found to be anatase structure. The atomic β-N (396 eV peak in N 1s XPS) was shown in the rutile crystal of TiO-N and was considered acting as the origin of wavelength shift to the visible light.

Keywords : Photocatalysis(광촉매), TiO₂(티타늄산화물), TiO-N(타타늄산화질화물), Hysteresis(이력), Discharge voltage characteristics(방전전압특성), Optical absorption spectrum(광흡수스펙트럼)

1. 서 론

TiO₂는 광학코팅¹⁾, 전자디바이스²⁾ 혹은 보호층³⁾ 등의 분야에서 여러 가지 응용이 되고 있으며 상대적으로 넓은 밴드갭을 가진 반도체의 종류에 속한다. TiO₂는 자외선의 조사에 의해서 광촉매로서 강한 반응성이 있는 것으로 방취성, 항균성, 친수성 등의 신기능을 가지는 것이 실증되어 실용화 되고 있으며 친환경산업에 넓게 활용하기 위한 연구가

활발히 진행되고 있다. TiO₂ 박막을 제조하기 위한 방법으로 반응성 스퍼터링법, 화학기상증착법, Sol-gel 법 등이 알려져 있다. 이중에서 반응성 스퍼터링법은 높은 증착속도와 낮은 기판온도에서 증착이 가능하며 박막조성의 제어가 용이한 장점을 갖고 있으므로 상업적으로 대형기판에 증착해서 대량생산이 가능함으로 디스플레이 분야의 투명전도막, 반사방지막 등 다방면 분야에 응용되고 있다. TiO₂를 제조시 박막의 결정성, 화학양론적 조성, 광학적 특성은 스퍼터링 조건인 공정압력, 산소분압, 기판온도, 인가전력 등에 크게 의존하고 있다는 보고가 많

*Corresponding author. E-mail : sick9044@hanmail.net

이 되고 있다^{4,7)}. TiO_2 광촉매작용은 태양광의 광스펙트럼에서 UV 영역의 5% 이하만⁸⁾ 활용함으로 광촉매 반응을 활성화 하기 위해 TiO_2 에 천이금속의 도핑으로 가시광선영역에서 활성화 할 수 있는 많은 방법이 사용되어 왔으나 광촉매 유도전자의 낮은 변환효율의 문제점을 가지고 있다⁹⁾. R. Asahi¹⁰⁾ 등은 TiO_2 타겔을 사용하여 스퍼터링법으로 N 도핑된 TiO_2 박막(이하 TiO-N 으로 칭함)을 제작하여 광흡수 스펙트럼을 가시광선영역(<500 nm)으로 이동시킴에 의해 가시광선영역에서 높은 광촉매의 활성도를 갖는 것을 보고하여 주목을 받고 있으나 방전특성, 박막의 구조, 광학적 스펙트럼 이동요인 및 TiO_2 와 특성비교에 대한 보고는 부족한 실정이다^{11,12)}.

본 연구에서는 Ti 금속타겔에 Ar, O_2 그리고 N_2 가스를 사용해서 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 TiO-N 과 TiO_2 박막을 300°C 에서 제작하여 방전특성의 분석, 박막의 표면구조, 화학조성 및 박막의 흡수스펙트럼을 조사 및 비교하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 DC 마그네트론 반응성 스퍼터링법으로 99.995% 순도의 Ti 타겔(길이: 457 mm, 폭: 127 mm, 두께: 6 mm)에 1.2 kW~5.8 kW 전력을 인가하여 99.99% 순도의 불활성가스인 Ar 가스와 반응성가스인 O_2 및 N_2 가스를 주입하여 TiO_2 및 TiO-N 박막을 제작하였다. 실험장비는 Batch형으로 기판 글라스를 초음파 및 Isopropanol 세정을 하고 건조한 것으로 100×300 크기 기판을 기판홀더에 장착하고 초기 진공도는 약 2×10^{-5} torr 이하로 배기하고 약 0.7 mtorr~1.0 mtorr 박막제작 진공도에서 기판을 회전해서 300°C 에서 성막을 했으며 주입 전체가스량은 90 sccm으로 TiO_2 박막을 제작할 때에는 2.9 kW와 5.8 kW에서 각각 O_2 가스를 30 sccm, 40 sccm을 사용하고 TiO-N 박막을 제작에서는 2.9 kW와 5.8 kW에서 각각 O_2 가스 30 sccm과 40 sccm으로 사용하고 $\text{N}_2/\text{Ar} = 1$ 에서 실험을 실시하였다. 기판을 회전하여 기판에 성막되는 전기, 광학적 특성을 균일하게 하여 실험오차를 줄였으며 성막시간을 6 rpm으로 2시간 실시하였으며 2.9 kW, 5.8 kW 인가전력에 대해서 TiO_2 과 TiO-N 박막의 두께는 각각 약 200 nm, 300 nm이다. 타겟트의 표면오염을 제거하기 위해서 Ar 이온으로 스퍼터링을 5분간 실시한 후에 박막제작을 하였다. 박막의 두께는 α -step, 표면과 단면의 구조는 FE-SEM, 표면의 거칠기는 Atomic Force Microscopy(AFM)으로, 결정성은 40 kV, 100 mA에서 Cu-K α 를 검출하는

X-ray diffraction(XRD), 광흡수스펙트럼은 250 nm~800 nm에서 광투과율을 90% 이상 갖는 석영기판에 박막을 코팅하여 Varian Cary 500 scan UV-vis spectrometer를 사용하여 측정하였다. 박막의 표면 성분은 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) VG microtech ESCA2000을 사용하여 Al K α 로부터 방사되는 1486.6 eV X선 사용하였으며 284.6 eV C_{1s} 결합에너지 피크로 데이터를 교정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유량변화에 의한 히스테리현상

그림 1은 TiO_2 박막제작에서 산소유량변화에 대한 방전전압특성이다. Ar과 O_2 가스유량의 합은 90 sccm이며 Ar 가스를 90 sccm 주입할 경우에 압력은 약 1 mtorr이다. 1.2 kW 전력에서 O_2 유량이 20 sccm까지 증가하면('forward'로 표시) 방전전압은 최대가 되며 20 sccm 이상이 되면 방전전압이 낮아지며 40 sccm 이상에서는 다시 방전전압이 미미하게 높아지는 경향을 나타낸다. 반대 방향으로 O_2 유량을 90 sccm에서 감소하면('reverse'로 표시) 방전전압은 미미하게 감소하다가 산소유량 40 sccm 이하에서는 증가하며 O_2 유량 10 sccm에서 방전전압이 최대치로 최대방전전압치를 나타내는 산소유량의 차가 10 sccm의 히스테리(hysteresis) 특성을 나타낸다. 2.9 kW, 5.9 kW 전력에서의 방전전압특성은 O_2 유량을 증가하면 최대방전 전압은 O_2 유량이 각각 30 sccm, 40 sccm에서 방전전압이 최대치이며 O_2 유량이 감소할 경우에는 O_2 유량이 20 sccm에서 최대치를 나타낸다. 최대의 방전전압에 해당하는 O_2 유량은 인가전력이 커짐에 따라 높아지며 방전전압의 히스테리현상도 커진다. 동일한 인가전력에서 O_2 유량이 감소할 경우가 증가할 경우에 비

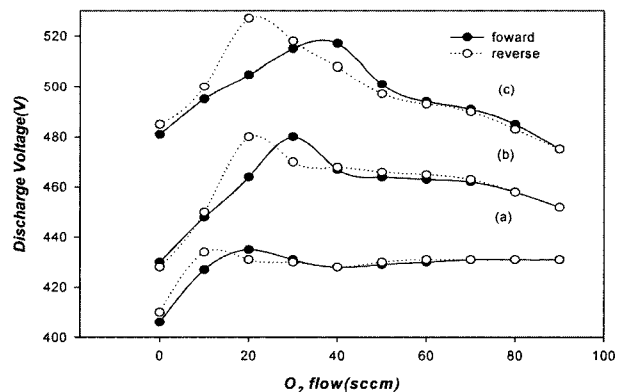


Fig. 1. Discharge voltage characteristics for TiO_2 thin films made in various power: (a) 1.2 kW (b) 2.9 kW (c) 5.8 kW (total flow of Ar and O_2 : 90 sccm).

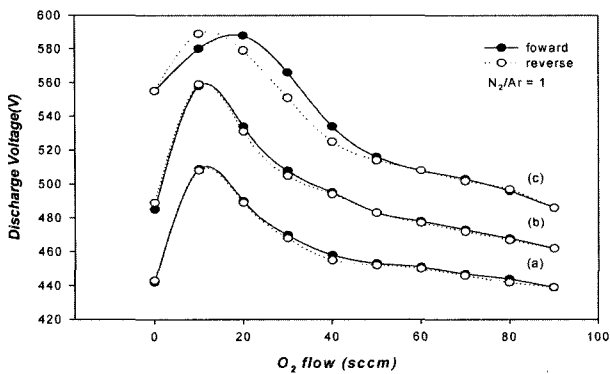


Fig. 2. Discharge voltage characteristics for TiO-N thin film made in various power: (a) 1.2 kW (b) 2.9 kW (3) 5.8 kW (total flow of Ar, O₂ and N₂ : 90 sccm).

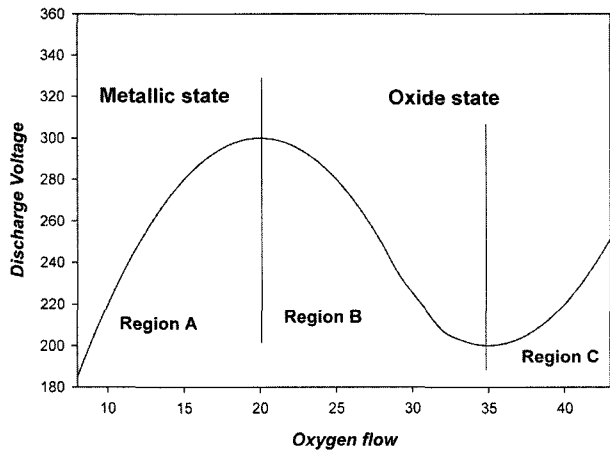


Fig. 3. Model of reactive sputtering process in terms of discharge voltage and oxygen flow¹³⁾.

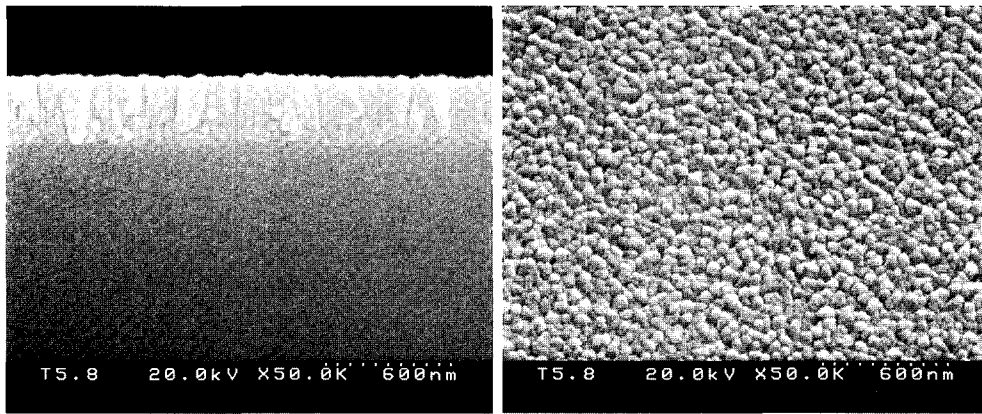
해서 최대방전 전압에 해당하는 O₂ 유량이 낮은 것은 타겟의 표면에 산화된 O₂가 전부 스퍼터링 되지 않고 남아 있기 때문이다. 본 실험에서 측정된 O₂가스변화에 대한 방전전압특성은 G. Mohan Rao 등¹³⁾이 제시한 model이 그림 3에 잘 적용된다. 그림 3의 A영역에서는 산소유량이 증가하면 방전전압이 증가하는 것은 캐소드에서 방출된 2차전자의 일부가 산소원자에 부착이 되어 마이너스 산소이온이 형성되어¹⁴⁾ 전자가 감소하고 인가된 전력을 유지하기 위함이다. B영역에서는 Ti 타겟 표면에 산화물이 형성되기 시작하며 Ti 타겟보다 많은 2차전자를 방출하게 되어¹⁵⁾ 가스의 이온화가 활성화 되어서 전자가 증가함으로 캐소드 전압은 낮아지게 되며 타겟의 표면이 산화되기 시작하면 스퍼터링율이 감소함으로 박막의 두께는 급격히 감소한다. 2.9 kW, 5.8 kW의 인가전력에서는 방전전압특성이 A영역, B영역으로 나타난다. C영역은 산소유량이 과다하게 많아지면 타겟표면에 형성되는 산화물층으로 타겟의 도전성이 떨어지고 일정한 전력을 유

지하기 위해서 캐소드의 방전전압이 다시 상승하게 된다. 이러한 현상은 인가전력이 낮고 주입되는 산소의 유량이 많을 경우에 일어나는 것으로 1.2 kW 전력, 40 sccm 산소유량부터 미미하게 발생하며 0.6 kW이하에서는 인가전력에서는 뚜렷하게 C영역의 특성이 나타난다.

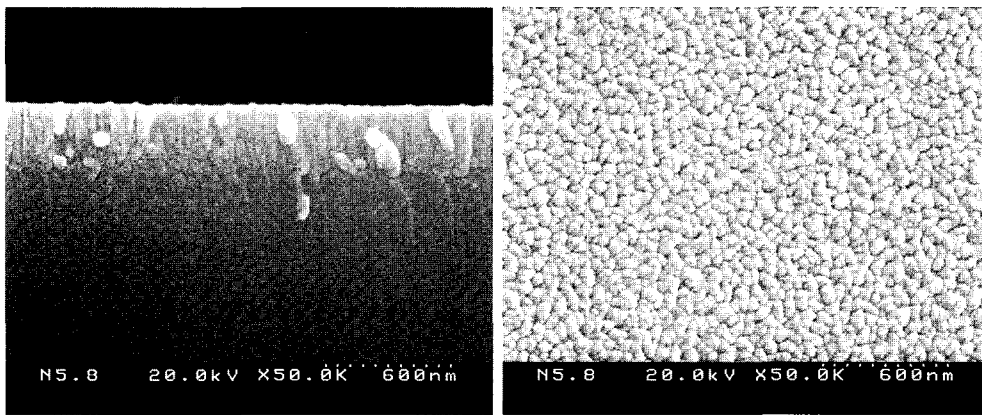
그림 2는 TiO-N 박막제작의 방전전압특성이다. Ar, O₂ 및 N₂ 전체 가스유량은 90 sccm이며 N₂/Ar =1로서 일정하게 하였다. O₂ 유량 10 sccm에서 타겟 인가전력 1.2 kW, 2.9 kW에 해당하는 최고방전전압은 각각 510 V, 560 V를 나타내며 O₂ 가스가 증가할 경우와 감소할 경우에서 방전전압은 거의 같으며 TiO₂와 같은 히스테리 특성이 나타나지 않는다. 그러나 5.8 kW 전력에서는 산소량이 증가할 때 최대 방전전압에 해당하는 산소유량은 20 sccm, 산소유량이 감소할 경우에는 10 sccm에서 최대방전전압을 나타내는 것으로 5.8 kW 이상에서는 방전전압의 히스테리특성을 가지는 것을 짐작할 수 있다. N₂는 타겟에 대한 산소의 반응성을 낮추어 줌으로 그림 3의 C영역은 나타나지 않는다. N₂가스를 O₂ 가스와 동시에 사용하는 경우 Ti 타겟에 대한 반응성이 감소되어 안정된 방전전압특성을 얻을 수 있으므로 박막의 전기적, 광학적 특성제어가 용이한 장점을 가지고 있다.

3.2 박막의 구조와 특성

그림 4는 인가전력 5.9 kW 300°C에서 코팅한 박막의 표면을 FE-SEM으로 관찰하여 TiO₂와 TiO-N 박막의 표면과 단면을 비교한 것으로 박막의 두께는 약 300 nm이다. 2시간 성막하였으므로 박막의 다이내믹 레이트(dynamic rate, 기판이 1회전할 때 부착되는 성막두께에 기판회전속도의 곱으로 정의됨.)는 3.92 nm·m/min이며 2.9 kW의 경우에는 2.61 nm·m/min이다. 입자의 크기가 50 μm~60 μm 정도로 미세하고 TiO-N 박막과 TiO₂ 박막의 표면은 void가 적은 치밀한 기판에 수직인 주상구조를 보여주고 있다. TiO-N 박막의 표면거칠기가 15.9Å로서 TiO₂ 박막의 표면거칠기 13.2Å 보다 큰 것은 방전전압이 TiO₂ 박막보다 높아서 스퍼터링되는 입자의 운동에너지가 크기때문에 기판에 부착된 입자들의 원자의 이동도가 높아서 에너지적으로 안정한 위치로 이동하나 반응성가스로서 O₂를 사용하는 것이 O₂와 N₂ 가스를 사용하는 것보다 반응성이 높아서 TiO₂가 형성되기 용이하기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 현상은 O₂ 반응성 가스유량이 증가할 수록 박막의 표면의 거칠기가 작아지는 것과 일치하는 경향이다¹⁶⁾. 5.8 kW에서 관측되는 박막의 표면거칠

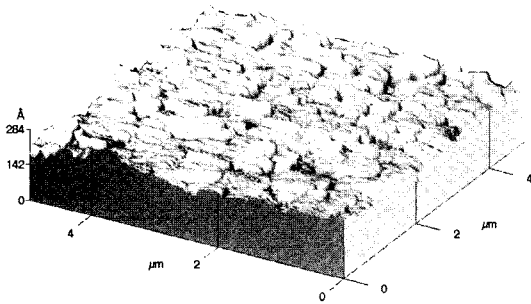


(a)

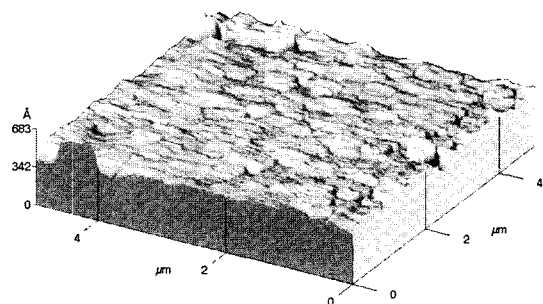


(b)

Fig. 4. Surface and cross-sectional SEM images of TiO₂ and TiO-N thin films made in 5.9 kW power (a) TiO₂ thin film O₂:30 sccm (b) TiO-N thin film, O₂:30 sccm, N₂/Ar=1.



(a) Ra : 13.2 Å



(b) Ra : 15.8 Å

Fig. 5. Surface AFM image of TiO₂ and Ti-O-N thin films made in 2.9kW power (a) TiO₂ thin film O₂:30 sccm (b)TiO-N thin film, O₂:30 sccm, N₂/Ar=1.

기도 유사한 경향을 보여준다. 그림 6은 5.8 kW 전력에서 제작한 TiO₂와 TiO-N 박막의 XRD 패턴 결과로서 아나타제[(101), (004), (200), (105), (204)]상이 관측되었으며 TiO₂ 박막이 TiO-N 박막보다 뚜렷한 결정상을 나타내며 TiO-N 박막에서 금속 Ti와 TiN XRD상이 검출되지 않았다. 그러나 XRD 패턴에서 강한 아몰퍼스 입자배경이 보여진다. M. H. Suhail 등¹⁷⁾은 DC 마그네트론 스퍼터링법을 사

용하여 3×10^{-2} torr의 공정압력(O₂ 가스의 부분압력 4×10^{-4} torr~ 2×10^{-5} torr)과 300°C의 실험조건에서 제작한 박막은 아나타제 결정상을 가지며 400°C에서 아나타제와 루타일 결정상이 형성되는 것을 보고하였다. S. Schiller 등¹⁸⁾은 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 낮은 산소분압, 25°C~500°C 기판온도에서 아나타제와 루타일의 혼합상을 발견했다. W. T. Pawlewicz 등¹⁹⁾도 200°C~500°C의 기판온도범위

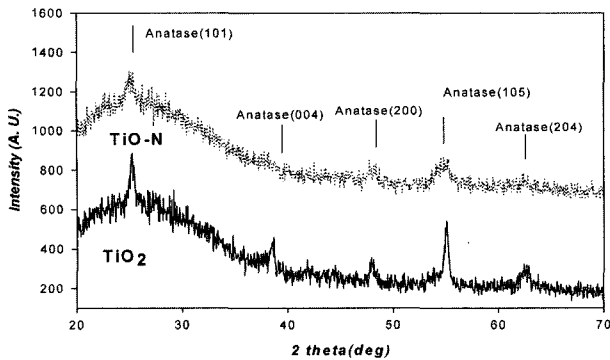


Fig. 6. XRD patterns of TiO-N and TiO₂ thin films made in 5.8 kW power.

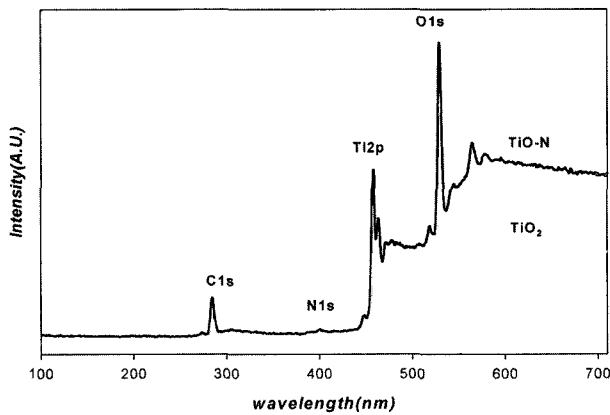


Fig. 7. X-ray photoelectron spectra of the TiO-N and TiO₂ thin films made in 5.8 kW.

에서 아나타제와 루타일의 혼합된 상을 관측하였다. 증착박막에 대해서는 K. Bange 등²⁰⁾에 의해서 350°C~400°C에서 아몰퍼스에서 결정상으로 변화하는 것을 발견하였다. TiO₂의 주 결정인 아나타제와 루타일의 결정상태는 공정압력, 산소분압비, 인가전력, 기판온도 중에서 기판온도에 크게 의존한다. 대다수의 경우 300°C 부근에서 아나타제 결정상이 형성되기 시작하고 600°C 부근에서 아나타제와 루타일 결정상이 혼재되어 있으며 600°C 이상에서는 루타일 결정상이 지배적이다¹⁷⁾. 그림 7은 5.8 kw에서 제작된 박막의 C 1s, N 1s, Ti 2p 그리고 O 1s의 XPS 스펙트럼을 나타내며 그림 8은 박막의 N 1s XPS 스펙트럼을 확대표시한 결과이며 2.9 kw와 5.8 kw에서 제작된 TiO-N 박막에서 분자적으로 화학흡착된 γ -N₂²²⁾ 결합인 400 eV, 402 eV 피크가 관측되었으며 TiO₂ 박막에서는 N 1s XPS 피크는 관측되지 않는다. XPS 분석을 이용한 성분분석비는 피크 강도크기의 비율로 구할 수 있다. O/Ti 성분비는 458.6 eV의 Ti 2p_{3/2}와 464.6 eV의 Ti 2p_{1/2} 피크의 면적의 합과 530.6 eV의 O 1s의 면적비로 구할 수 있으며 2.9 kw TiO₂ 박막에서는 O/Ti 성분비의 값은 2.0이었다. 이 값은 S. Schiller 등²¹⁾ 이 방

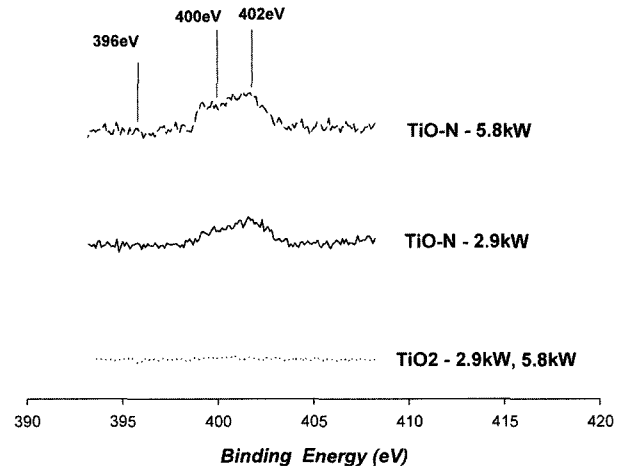


Fig. 8. X-ray photoelectron spectra of N 1s of the TiO-N and TiO₂ thin films made in 2.9 kW and 5.8 kW power.

전전압특성에서 최대방전전압에 해당하는 산소유량을 주입해서 얻은 O/Ti 값과 거의 같은 값을 나타내고 있다. TiO-N 박막의 O/Ti 성분비의 값은 1.5로서 N₂를 주입함으로써 그 비가 낮아졌으며 N/Ti의 성분비는 0.037이었다. N. C. Saha 등²²⁾은 TiN 박막의 산화동안 N 1s XPS 스펙트럼을 조사했다. 396 eV 피크는 N 원자의 결합에 의한 것으로 원자 β -N(atomic β -N)으로 명칭하며 Ti-N bond를 형성하고 400 eV과 402 eV 피크는 분자적으로 화학흡착된 γ -N₂(molecularly chemisorbed γ -N₂)로서 N₂분자가 TiO₂결정사이로 들어가서 나타나는 것으로 N-O bond를 형성하는 것으로 설명하였다. R. Asahi 등¹⁰⁾은 TiO-N 박막을 TiO₂ 타겟을 사용하여 N₂(40%)/Ar 가스로 제작하고 550°C, 4시간 동안 N₂ 분위기에서 아닐링해서 N 1s XPS 스펙트럼에서 396 eV, 400 eV 그리고 402 eV에서 피크를 관찰하였으며 XRD를 통해서 아나타제와 루타일 결정상을 관측하였다. 396 eV 피크는 TiO₂결정의 O 대신 N이 치환함에 의해서 N의 2p 상태와 O의 2p 상태가 결합해서 밴드갭이 작게 되어 가시광선영역으로 광흡수 스펙트럼이 이동한다는 것을 밝혔으며 실험을 통해 550 nm 가시광선 영역까지 광흡수 스펙트럼이 이동하는 결과를 보고하였다. 그림 8의 N 1s XPS 스펙트럼에서 원자 β -N 결합인 396 eV 피크가 관측되지 않은 것으로 가시광선영역으로 광흡수 스펙트럼의 이동이 일어나지 않을 것이 예상된다. 또한 그림 6에서 관측되어진 아나타제 결정상의 결과와 R. Asahi 등이 실험한 결과에서 얻어진 아나타제와 루타일 결정상의 결과와 비교할 때 원자 β -N 결합은 루타일 결정상에서 일어나는 것으로 예상되어진다. 그림 9은 2.9 kW 전력에서 박막의 광흡수 스

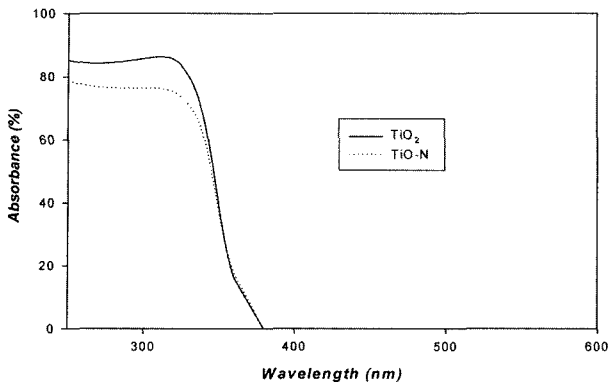


Fig. 9. Optical absorption spectra of TiO_2 and TiO-N films made in 2.9 kW power.

펙트럼으로 250 nm~600 nm의 파장영역에서 100% 입사광량에 대해서 투과광과 반사광을 뺀 것으로 석영 기판가 갖는 1.5% 이하의 광흡수율은 무시하였으며 기판에서 박막의 간섭광 효과를 제외하였다. TiO-N 박막의 광흡수율은 TiO_2 박막의 광흡수율의 85%~90%(250 nm~320 nm 영역)으로 광활성도가 TiO_2 박막이 TiO-N 박막보다 크며 이것은 그림 6의 XRD 결정상의 강도가 TiO_2 박막이 TiO-N 박막보다 큰 것과 일치하는 경향을 보여준다. 상기에서 예상한 대로 그림 9에서 TiO-N 박막의 흡수스펙트럼이 TiO_2 박막에 비해서 가시광선영역으로 파장 이동이 일어나지 않고 있다. 결국 가시광선영역으로 흡수스펙트럼을 시프트하는 요인은 N 1s XPS의 396 eV 피크를 발생하는 원자 $\beta\text{-N}$ 결합이며 루타일 결정에서 형성되는 것을 추론할 수 있다.

4. 결 론

0.6 kW~5.8 kW 인가전력에서 TiO_2 박막의 방전전압의 히스테리시스 특성은 타겟트에 인가전력이 높을수록 높아지며 TiO-N 박막의 방전전압의 히스테리시스는 5.8 kW 전력에서 나타내어 TiO-N 박막 제작공정의 방전전압 특성이 안정적이며 얻어진 방전전압특성은 G. Mohan 등¹³⁾이 제시한 model이 잘 적용된다. TiO_2 박막과 TiO-N 박막의 결정상은 전부 아나타제이며 박막표면의 거칠기는 방전전압이 높은 TiO-N 박막이 TiO_2 박막보다 크다. TiO-N 박막의 N 1s XPS에서 관측되어진 화학 흡착된 $\gamma\text{-N}_2$ 결합인 400 eV와 402 eV 피크의 관측과 가시광선으로 시프트가 되지 않은 결과로부터 N 1s XPS에서 원자 $\beta\text{-N}$ 결합인 396 eV 피크는 TiO_2 결정의 O 대신 N 원자의 결합에 의해서 나타나는 피크로서

가시광선영역으로 시프트하는 요인이 되며 루타일 결정에서 얻어지는 것으로 추론된다.

참고문헌

1. J. M. Bennett *et al.*, Appl. Opt., 28 (1989) 3303.
2. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, J Appl. Phys., 75 (1994) 2042.
3. A. J. Perry, H. K. Pulker, Thin Solid Films, 124 (1985) 323.
4. S. Takeda, S. Suzuke, H. Odaka, H. Hosono, Thin Solid Film, 392 (2001) 338.
5. P. Zeman, S. Takabayashi, J. Vac. Sci. Technol., A20 (2002) 388.
6. K. H. Ro, W. Park, G. Choe, J. C. Ahn, Kor. J. Mater. Res., 7 (1997) 21.
7. Y. L. Choi, S. H. Kim, G. H. Lee, Kor. J. Mater. Res., 11 (2001) 75.
8. K. L. Hadjiivanov, D. K. Klissurski Chem. Soc. Rev., 25 (1995) 61.
9. A. L. Linseviger, G. Q. Lu, J. T. Yates, Chem. Rev., 95 (1995) 735.
10. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science, 293 (2001) 269.
11. M. J. Jung, K. H. Nam, Y. M. Chung, J. H. Boo, J. G. Han, Surface and Coating Technology, 171 (2003) 71.
12. Y. Taga, Materials Integration, 16 (2003) 34.
13. G. Mohan Rao, S. Mohan, J. Appl. Phys., 69 (1991) 6652.
14. J. Heller, Thin Solid Films, 17 (1973) 163.
15. J. L. Vossen, J. J. Cuomo in *Thin Film Process*, edited by Vossen and Kern (Academic, New York, 1978), p. 42.
16. G. W. Kang, Y. H. Lee, J. C. Kwak, D. G. Lee, B. K. Jung, S. H. Park, B. H. Choi, Kor. J. Mater. Res., 12 (2002) 452.
17. M. H. Suhail, G. Mohan Rao, S. Mohan, J. Appl. Phys., 71 (1992) 1421.
18. S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, Thin Solid Films, 38 (1976) 271.
19. W. T. Pawlewicz, R. Busch, Thin Solid Films, 63 (1979) 251.
20. K. Bange, C. R. Ottermann, O. Anderson, V. Jeschkowski, Thin Solid Films, 197 (1991) 279.
21. S. Schiller, G. Beister, S. Schneider, W. Sieber, Thin Solid Films, 72 (1980) 475.
22. N. C. Saha, H. G. Tompkins, J. Appl. Phys., 72 (1992) 3072.