

습식 분무 열분해 방법으로 제조한 코발트 도핑된 티타늄 산화막의 표면 및 광학적 특성

송호준[†] · 박영준

전남대학교 치과대학 치과재료학교실 및 치과재료연구소

Surface and Optical Characteristics of Cobalt Doped-titanium Oxide Film Fabricated by Water Spray Pyrolysis Technique

Ho-Jun Song[†] and Yeong-Joon Park

Dept. of Dental Materials and Dental Materials Research Institute, College of Dentistry,
Chonnam National University, Gwangju 500-757

(2005년 2월 16일 받음, 2005년 3월 19일 최종수정본 받음)

Abstract Titanium dioxide films (TiO_2) doped cobalt transition metal were prepared on titanium metal by water spray pyrolysis technique. Micro-morphology, crystalline structure, chemical composition and binding state of sample groups were evaluated using field emission scanning microscope(FE-SEM), X-ray diffractometer(XRD), Raman spectrometer, X-ray photoelectron spectrometer(XPS). TiO_2 films of rutile structure were predominately formed on all sample groups and Ti_2O_3 oxide was coexisted on the surface of cobalt doped-sample groups. The optical absorption peaks measured by using UV-VIS-NIR spectrophotometer were observed at specific wavelength region in sample groups doped cobalt ion. This result could be analyzed by introducing crystal field theory.

Key words Titanium dioxide, cobalt ion, spray pyrolysis, photocatalyst, optical absorption.

1. 서 론

티타늄 금속은 우수한 생체적합성, 부식저항성 및 골과 조화를 이루는 역학적 특성 때문에 최근 의료용 임플란트 재료로 많이 사용되어지고 있다.^{1,2)} 티타늄 금속의 생체적합성과 부식저항성은 표면에 형성된 이산화 티타늄 산화막에 기인한다. 이 산화막은 티타늄 금속이 공기중에 노출되는 순간 수 nm의 두께로 형성되며, 열처리나 양극산화 처리를 통하여 더 두꺼운 산화막을 제조할 수 있다.^{3,4)} 티타늄 금속을 외부로 노출되는 재료로 사용하기 위해서는 금속 특유의 색상을 변화시켜 심미적 특성을 부여할 필요가 있다. 대표적인 티타늄 금속의 색상 구현 방법은 양극산화나 열산화 방법을 이용하여 티타늄 금속위에 형성되는 산화막의 두께에 의하여 달라지는 간섭효과⁵⁾를 이용하는 것이나, 티타늄 산화막 자체가 색상을 나타내도록 하기 위해서는 이산화 티타늄의 고유한 광흡수 특성을 변화시켜야 한다.

또한 이산화 티타늄(TiO_2)은 광이 조사될 경우 이산화 티타늄 내에서 발생된 정공의 산화력이 물과 공기의 오

염물질들을 분해할 수 있는 광촉매 기능을 가지고 있기 때문에, 이 분야에 대한 연구도 활발하게 진행되어 왔다.^{6,7)} 그러나 이산화 티타늄의 에너지밴드갭은 약 3.0~3.2 eV로써 주로 자외선 광에 의하여 활성화 되어지고, 가시광선 영역이 지배적인 자연광에서는 비활성인 단점이 있다. 그러므로 이산화 티타늄을 가시광선에서도 효과적인 광촉매로 이용하기 위해서는 광학적인 특성을 변화시켜야 할 필요가 있다.

이산화 티타늄 산화막의 광흡수 특성을 변화시키는 방법으로 화합물 반도체나 산화물과 같이 일정한 에너지밴드갭을 갖는 물질에 전이금속을 도핑함으로써 에너지밴드갭 사이에 특성 파장을 흡수할 수 있는 에너지준위를 형성시키는 방법⁸⁾이 알려져 있다. 최근 Anpo 등⁹⁾은 V와 Cr 그리고 몇 가지 전이금속들을 이온 주입(ion implantation)법에 의하여 TiO_2 에 도핑한 결과, TiO_2 의 광흡수단을 가시광선 영역으로 이동시키고, 가시광선 영역에서 광반응을 증가시킨다는 것을 보고한 바 있다. 그 후 다양한 방법을 통하여 TiO_2 에 전이금속을 도핑함으로써 전기적 광학적인 특성을 변화시키고자하는 연구들이 행하여져 왔다.⁹⁻¹⁵⁾ 그러나 전이금속들이 TiO_2 의 광학적 전기적 구조에 미치는 영향에 대하여 아직까지 명확하게 규

[†]E-Mail : esfman@chonnam.ac.kr

명되어 있지 않기 때문에 이에 대하여 실험과 이론을 병합한 연구들이 계속되어 지고 있다.

본 연구에서는 티타늄 금속 표면에 티타늄 산화막을 제조하는 과정에 전이금속을 도핑시킬 수 있는 방법을 개발하고, 도핑된 전이금속이 티타늄 산화막의 표면 특성과 광학적 특성에 미치는 영향을 규명하는 기초적인 연구를 수행하고자 하였다. 이를 위하여 습식 분무 열분해 방법을 이용하여 티타늄 금속 위에 코발트 이온이 도핑된 티타늄 산화막을 형성시켜 실험군들을 제조하고, 표면 미세형상, 결정구조, 화학적 조성 및 결합상태를 평가하여 산화막의 표면특성을 평가하였다. 또한 광흡수 특성을 측정하여 코발트 이온의 도핑으로 인한 티타늄 산화막의 광학적 특성 변화를 결정장 이론(crystal field theory)을 도입하여 해석하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험군 제조

상업용 순 티타늄 (CP-Ti, ASTM grade 2) 금속을 직경 10 mm, 두께 1 mm로 절단한 후, 아세톤으로 기름 성분을 제거하였다. 시편 표면을 #240 부터 #2000 연마지를 이용하여 순차적으로 연마하고, 증류수와 에탄올로 각각 5분간 초음파 세척한 후 3차 증류수를 사용하여 최종적으로 세척한 다음 건조시켜 실험용 티타늄 금속 시편을 준비하였다.

이와 같이 전처리된 시편 표면에 습식 분무 열분해 방법에 의하여 티타늄 산화막을 형성시키기 위하여, 먼저 분무되는 수용액이 시편 표면에 충분히 도달할 수 있도록 일정 각도를 갖는 시편 홀더를 제작하여 수평관상전기로의 온도구배가 일정한 중심 부근에 위치시켰다. 전기로의 온도를 500°C까지 10°C/min의 속도로 승온시킨 다음 30분 동안 유지하면서 공기압축기를 채용한 분무기를 사용하여 증류수가 미세한 입자로 시편에 도달할 수 있도록 분무시켰다. 분무되는 증류수의 양은 5 ml/min였으며, 시편의 온도가 분무되는 수용액에 의하여 급격하게 하강하지 않도록 단속적으로 분무하였다. 1차 분무가 끝나면 다시 전기로의 온도를 900°C까지 상승시킨 다음 1시간 동안 소둔하여 기준군인 TOP 실험군을 준비하였다.

코발트 전이금속이 도핑된 티타늄 산화막 실험군은 CoSO₄ 수화물을 1 M의 농도가 되도록 증류수와 혼합하고 교반기를 이용하여 충분히 용해시켜 준비한 수용액을 사용하였다. TOCoL 실험군은 기준군인 TOP과 같은 조건으로 제조하였으며, TOCoD 실험군은 TOCoL 실험군과 같이 수용액을 1차 분무 후에 700°C에서 다시 2차 분무를 수행하여 제조하였다.

2.2 산화막의 표면 특성 평가

전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM; Hitachi S-4700, Japan)을 이용하여 제조된 TOP, TOCoL, TOCoD 실험군들의 표면 미세형상을 관찰하였다.

시편 표면에 형성된 산화물의 구조적 특성을 분석하기 위하여 X-선 회절기 (X-ray diffractometer, X'Pert, Phillips, Netherlands)와 레이저 Raman 분광분석기를 이용하였다. Raman 측정의 경우, 514.5 nm의 파장을 갖는 Ar-이온 레이저 광원()과, double monochromator (SPEX, 1403, USA, f = 0.85 m) 및 광증배관 (PMT; photomultiplier tube) 검출기를 사용하였다.

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, VG Scientific LTD, ESCALAB 200R, UK)를 이용하여 표면 산화물의 조성 및 화학적 결합 상태를 분석하였다. 단색화된 Al K α radiation이 사용되었으며, take off 각도는 90° 이었다. 먼저 시편 내에 존재하는 전체적인 원소를 정성 정량 분석하기 위하여 에너지 survey scan을 하고, 주 피크들 즉 Ti2p, O1s, N1s, C1s와 Co2p에 대하여 고분해능 XPS 스펙트럼을 측정하여 각 원소의 화학적 결합 상태를 분석하였다.

제조된 각 실험군들의 표면 산화막의 광흡수 특성은 UV-VIS-NIR 분광광도계 (spectrophotometer; Hitachi, U-3501, Japan)의 적분구 약세사리를 이용하였으며, 측정 파장 영역은 300~2000 nm까지의 영역에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제조된 시편의 미세형상

Fig. 1은 습식 열분무법에 의하여 제조된 티타늄 산화막 시편의 표면 형상이다. 코발트 전이금속이 도핑되지 않은 TOP 군의 경우 0.5~1.0 μ m 크기의 독립된 결정 입자가 표면에 균일하게 분포하고 있는 것이 관찰되었다. 코발트 전이금속이 도핑된 TOCoL의 경우 입자의 크기는 TOP군과 비슷하였으나 결정입자들이 서로 명확하게 구분되지 않고 각진 부분이 사라지는 형상을 보여주었다. 또한 2차 분무 수행에 의하여 코발트 이온이 더 많이 첨가된 TOCoD 군의 경우 결정 입자의 크기가 150~300 nm로써 훨씬 더 작고 치밀한 형상을 보여주었다.

3.2 제조된 실험군의 결정구조

Fig. 2는 TOP, TOCoL 및 TOCoD 실험군의 X-ray 회절 패턴(diffraction pattern)을 나타낸 것이다. 티타늄 금속위에 형성되는 대표적인 산화물은 이산화 티타늄(TiO₂)으로써 주로 rutile과 anatase 구조가 관측되어진다.¹⁶⁾ 본 연구에서 제조한 기준군인 TOP 군의 경우 전형적인 rutile

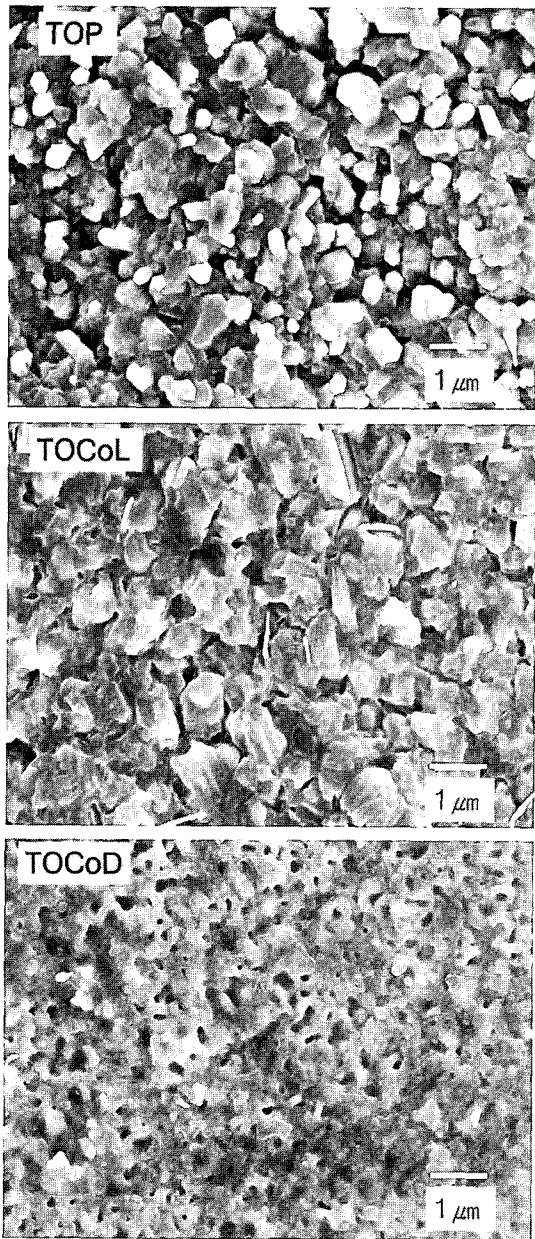


Fig. 1. SEM photographs of sample groups.

구조의 순수한 TiO_2 산화막 피크만이 관찰되고 있으며, 코발트 전이금속이 도핑된 TOCoL 군의 경우 TOP 군과 마찬가지로 rutile 구조의 피크만이 관찰되고, TOCoD 군에서도 rutile 구조의 피크가 지배적으로 관찰되고 있다. 이것은 rutile 구조의 TiO_2 가 anatase 구조에 비하여 깁스 자유에너지 (Gibb's free energy)가 더 낮아 높은 온도에서 더 안정된 물질이기 때문에, 본 연구에서와 같이 높은 온도로 열처리할 경우 rutile 구조가 지배적으로 형성되는 것으로 해석된다. 코발트 양이 많이 도핑된 TOCoD 군의 경우 Ti_2O_3 피크가 약하게 관찰되고 있다. 이것은 코발트 전이금속이 산소와 반응하여 일부 산화물을 형성함

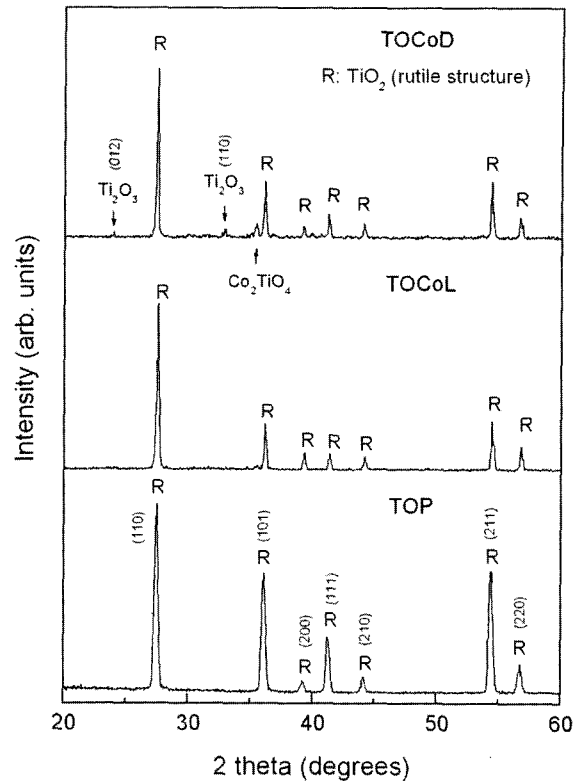


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of sample groups.

으로써 TiO_2 결정이 완전하게 형성되지 못하고 Ti_2O_3 결정들이 함께 형성되었기 때문으로 여겨진다. 또한 코발트 티타늄 산화물인 Co_2TiO_4 피크도 약하게 관찰되고 있다.

이와 같이 XRD 측정결과 모든 실험군에서 rutile 구조의 피크들이 주로 관찰되고 있어, Fig. 1의 주사전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 코발트 이온이 도핑된 TOCoL과 TOCoD 군들과 기준군인 TOP 군 사이에는 큰 표면 미세형상 차이가 있으나 기본적으로 같은 구조의 티타늄 산화막이 형성된 것을 알 수 있다.

Fig. 3는 TOP, TOCoL 및 TOCoD 실험군의 Raman 스펙트럼을 나타낸 것이다. Raman 산란 측정은 입사되는 레이저 광이 시편과 상호작용 후 산란될 때 시편의 격자 진동(lattice vibration)에너지 만큼 더 높은 에너지(anti-Stokes)나 낮은 에너지(Stokes)로 이동되는 값을 측정하기 때문에 시편의 결정구조와 밀접한 관련이 있다. TiO_2 의 결정구조는 Raman 스펙트럼 측정을 통하여 쉽게 판별할 수 있는데, Fig. 3의 Raman 스펙트럼에서 관찰되는 224, 446, 610 cm^{-1} 부근의 피크들은 rutile 구조의 피크¹⁷⁾로서, 습식 분무 열분해 방법으로 성장된 티타늄 산화막은 주로 rutile 구조를 갖는 것을 알 수 있으며, 이것은 XRD 측정 결과와 잘 일치하고 있다. 코발트 이온이 도핑된 TOCoL, TOCoD 군들에서는 Ti_2O_3 구

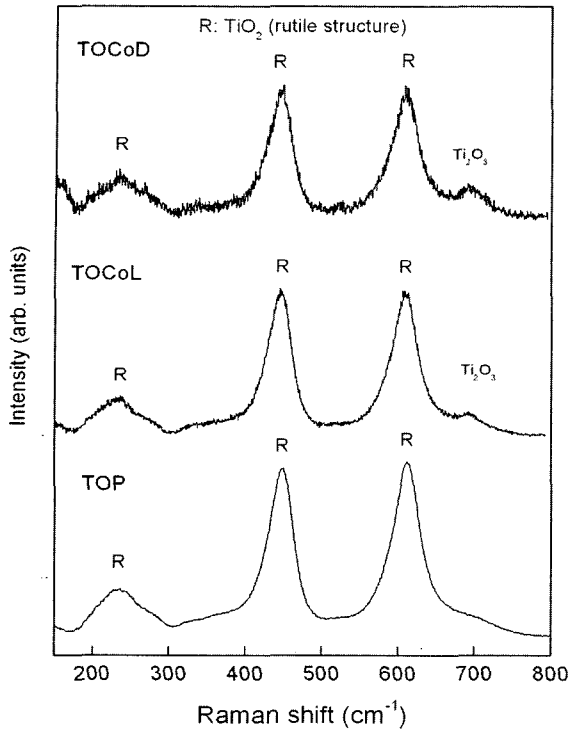


Fig. 3 Raman spectra of sample groups.

조에 기인하는 Raman 피크가 약하게 관찰되고 있다.

3.3 화학적 결합 상태 평가

Table 1은 TOP, TOCoL 및 TOCoD 실험군들의 XPS survey 스펙트럼으로부터 계산된 화학적 조성을 나타낸 것이다. 티타늄 산화물의 주 원소인 Ti과 O, 도핑시킨 전이금속인 Co, 시편 제조 과정이나 공기와의 접촉에 의하여 표면에 흡착되어 필연적으로 검출되어지는 C와 N 원소들이 관찰되고 있다. 코발트 전이금속이 황화물로 존재하기 때문에 분무되는 수용액으로부터 sulfur 원소가 혼입되고 있지만 surfur 원소는 미량으로 관찰되었다. 이것은 sulfur 원소의 녹는점(120°C)과 비등점(444.7°C)이 비교적 낮기 때문에 열처리 과정에서 대부분 화합물을 이루지 못하고 기화된 것으로 여겨진다.

티타늄 원소는 Ti metal(Ti⁰)과 TiO(Ti²⁺), Ti₂O₃(Ti³⁺), TiO₂(Ti⁴⁺)와 같은 다양한 산화상태가 존재한다. 이러한 티타늄의 화학적 결합구조는 각 원소에 대한 XPS 고분해능 스펙트럼을 측정함으로써 규명할 수 있다. Fig. 4

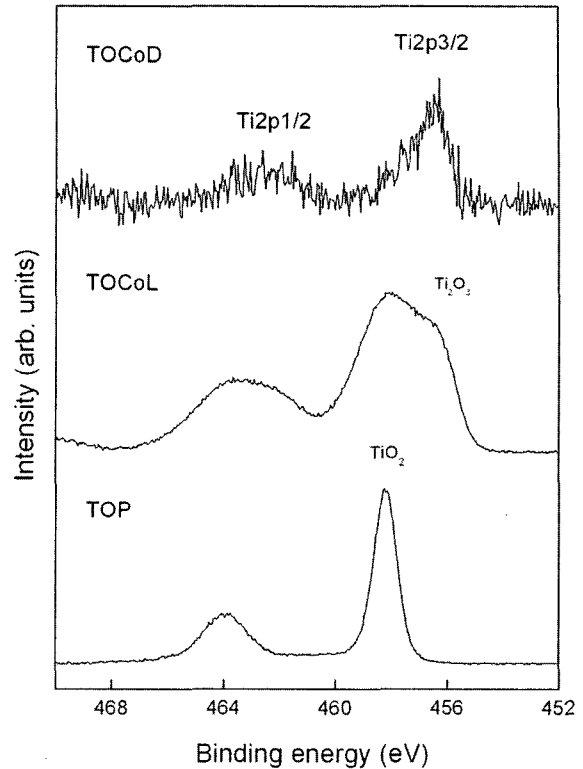


Fig. 4. High resolution XPS spectra of Ti2p region of sample groups.

는 Ti2p XPS 고분해능 스펙트럼을 나타낸 것으로서 Ti2p1/2과 Ti2p3/2에 해당하는 두개의 피크들이 관찰되고 있다. TOP 군의 경우 TiO₂ 피크만이 유일하게 관찰되고 있으나, 코발트 전이금속이 도핑된 실험군들의 경우 Ti₂O₃에 해당하는 티타늄 산화막 피크가 관찰되고 있다. 이것은 XRD 측정 결과에서와 마찬가지로 코발트 금속이 티타늄 산화막에 도핑되면서 코발트 산화물이 형성되어지는 과정에서 TiO₂보다 산소가 부족한 Ti₂O₃ 산화물이 형성되는 것으로 해석된다. 그러나 XPS 측정 결과에서는 TiO₂ 피크에 비하여 Ti₂O₃ 피크의 세기가 XRD 결과에서 보다 상대적으로 더 강하게 관찰되고 있는 것은 XRD 측정의 경우 수 μm 깊이까지의 정보를 갖지만 XPS 측정의 경우 수 nm의 표면 정보만을 보여주기 때문으로 해석되며, 따라서 Ti₂O₃ 산화물들은 주로 박막 표면에 더 많이 분포하는 것으로 여겨진다.

Fig. 5는 TOP, TOCoL 및 TOCoD 실험군에 대한

Table 1. Chemical compositions of sample groups calculated from XPS survey spectra (unit: atomic %)

Sample	Ti	O	Co	C	N	S
TOP	23.7	61.7	-	14.0	0.6	-
TOCoL	15.3	54.9	9.5	18.6	1.2	0.5
TOCoD	8.3	47.9	14.8	26.9	1.5	0.6

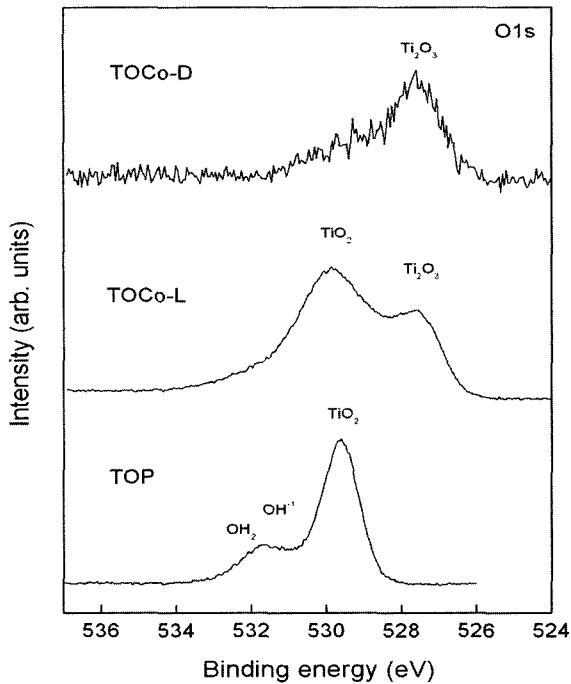


Fig. 5. High resolution XPS spectra of O1s region of sample groups.

O1s XPS 고분해능 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 티타늄 표면의 산소의 상태는 주로 TiO_2 를 형성하고 있는 oxide (O^{2-}), 물리적(physisorbed) 또는 화학적(chemisorbed)으로 흡착된 수분 (H_2O) 그리고 수산기(hydroxyl group; OH) 그룹으로 나누어진다.¹⁸⁾ Fig. 4의 결과에서와 마찬가지로 TOP 군의 경우 TiO_2 산화물 피크(O^{2-})가 크게 나타내고 있으나 코발트 이온이 도핑된 TOCoL과 TOCoD 군들에서는 Ti_2O_3 에 의한 피크가 크게 나타나고 있다.

Fig. 6는 TOCoL 군에 도핑된 코발트 전이금속의 화학결합상태를 규명하기 위하여 측정되어진 고분해능 XPS 스펙트럼들이다. 코발트 산화물의 피크가 가장 지배적으로 관찰되고 있으며, 분무되는 수용액에 의한 코발트 황화물, 그리고 코발트 금속 피크가 약하게 관찰된다. 티타늄 산화물의 경우 Co^{2+} 와 Co^{3+} 의 상태가 존재할 수 있으나 Fig. 6을 통하여 코발트 이온의 화학 결합 상태를 정확하게 규명할 수 없었다.

3.4 광흡수 특성 평가

Fig. 7은 TOP, TOCoL 및 TOCoD 실험군의 광흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 기준군인 TOP 군의 경우 410 nm (3.0 eV) 부근에서 급격하게 광흡수가 일어나는(A 영역) 전형적인 산화물 반도체에서의 경향을 보여주고 있으며, rutile 구조의 TiO_2 의 에너지 밴드 갭(energy band gap; ~3.0 eV)과 잘 일치하고 있다.¹⁹⁾ 따라서 TOP 군은 대부분의 가시광선 영역에서 반사가 일어나기 때문에 시

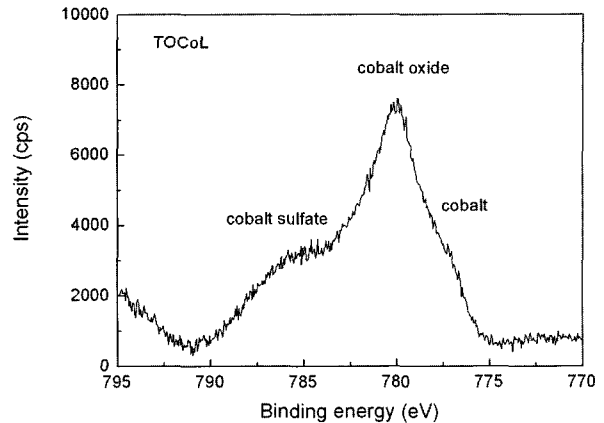


Fig. 6. High resolution XPS spectra of Co2p region of sample groups.

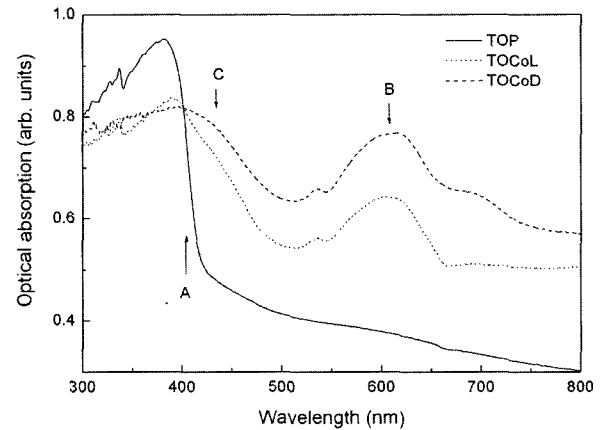


Fig. 7. Optical absorption spectra of sample groups.

편 표면은 연한 노란색을 띄는 백색으로 관찰되었다. 코발트 이온이 도핑된 TOCoL과 TOCoD 군들의 경우 TOP 군과는 달리 적색광 영역에 해당하는 600 nm 부근(B 영역)과 청색광 영역에 해당하는 450 nm에서 광흡수(C 영역)가 일어나고 있다. 따라서 이 광흡수 피크의 세기가 약한 TOCoL 군의 경우 연한 녹색이, TOCoD 군의 경우 녹색의 색상을 나타내었다. 이와 같이 미량의 코발트 전이금속이 티타늄 산화막에 도핑됨으로서 산화막의 광흡수 특성과 색상이 변화되는 것을 알 수 있다.

Fig. 7에서 측정된 각 실험군의 광흡수 스펙트럼은 Fig. 8과 같은 에너지준위 다이어그램을 통하여 해석이 가능하다. 먼저 순수한 TiO_2 산화물의 경우 A와 같이 가 전자대 (valence band; VB)에서 전도대(conduction band; CB)로의 전자전이로서 에너지 밴드 갭 이상의 에너지를 갖는 광들만을 흡수하게 된다. 코발트와 같은 3d 전이금속들이 티타늄 산화물에 도핑 되어 광흡수 스펙트럼이 변화되는 것은 결정장 이론(crystal field theory)을 도입하면 해석할 수 있다²⁰⁾. 자유이온 상태에서 3d 전

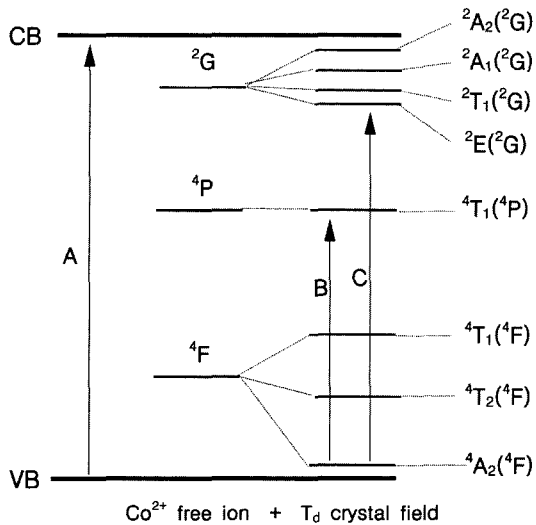


Fig. 8. Energy diagram of TiO_2 and $\text{TiO}_2:\text{Co}^{2+}$.

이금속들은 그들이 가지고 있는 전자들의 상호작용에 의하여 고유의 에너지 준위들을 갖는다. 이들이 결정내에 불순물로 도핑 되어지면 주변의 이온으로부터 결정장 (crystal field)을 받아 축퇴되었던 고유의 에너지 준위들이 갈라지거나 에너지 간격들이 변화되어진다. 이러한 에너지 준위는 전이금속이 위치하고 있는 대칭 구조와 화학적 원자가 상태에 따라 다양하게 변화된다. 따라서 동일한 전이금속이라 할지라도 도핑 되어지는 모재의 결정 구조와 치환되어지는 원자가 상태에 따라 에너지 준위가 달라지기 때문에 광흡수 특성도 달라진다.

Fig. 8에서와 같이 코발트 이온이 단독으로 존재할 때는 $4F$, $4P$ 그리고 $2G$ 준위등으로 분리되지만, TiO_2 산화물에 도핑 되어 주변의 산소이온들에 의하여 발생된 사면체 대칭 (T_d symmetry)의 결정장을 받게 되면 $4F$ 준위는 $4A_2(4F)$, $4T_2(4F)$, $4T_1(4F)$ 준위로, $4P$ 준위는 $4T_1(4P)$ 준위로, $2G$ 준위는 $2E(2G)$, $2T_1(2G)$, $2A_1(2G)$, $2T_2(2G)$ 의 준위로 각각 다시 분리되어진다. 여기서 $4A_2(4F)$ 준위가 기저준위가 된다. 따라서 코발트 이온이 도핑된 산화물 시편에 백색광이 입사되면 기저준위 $4A_2(4F)$ 의 전자들이 더 높은 에너지를 갖는 여기(excitation) 준위들로 전자전이(electron transition)가 일어나면서 특정 파장 영역의 광흡수가 나타나게 된다. 이러한 광흡수들 가운데 가시광선 영역에서 일어나는 전자전이는 B: ($4A_2(4F) \rightarrow 4T_1(4P)$)와 C: ($4A_2(4F) \rightarrow 2E(2G)$, $2T_1(2G)$, $2A_1(2G)$, $2T_2(2G)$)이며, B에 해당하는 전자전이는 적색광을 흡수하고, C에 해당하는 전자전이는 청색광을 흡수하게 되어, 코발트 이온이 도핑된 산화물은 녹색의 색상을 나타내게 된다는 것을 알 수 있다. B 전자 전이의 경우 다시 3개의 피크로 분리되어지는 것을 관찰할 수 있는데 이것은 T_d 결정장과 스핀-궤도(spin-orbital; SO) 상호작용이 함께 작

용하여 축퇴되었던 에너지가 다시 분리되어진 것으로 해석된다. C 전자전이의 경우 $2G$ 준위로부터 결정장에 의하여 4개로 분리되어진 준위들 사이에 에너지 차이가 크지 않아 명확하게 피크가 분리되고 있지 않으며, 이 준위들이 TiO_2 에너지 밴드 갭 근처에 형성되어지고 있기 때문에 티타늄 산화물의 에너지 밴드 갭을 줄이는 역할을 하고 있는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 습식 분무 열분해 방법을 이용하여 티타늄 금속 위에 코발트 전이금속을 도핑 시킨 티타늄 산화물을 제조하였다. 제조된 시편의 표면 미세형상, 결정 구조, 화학적 조성 및 결합 상태는 FE-SEM, X-ray diffractometer, Raman spectrometer, X-ray photoelectron spectrometer를 이용하여 평가하였다. 코발트 이온을 도핑하지 않은 기준군과 코발트 이온을 도핑시킨 실험군 모두 rutile 구조의 TiO_2 박막이 지배적으로 성장되었으며, 코발트 이온을 도핑시킨 실험군의 경우 표면에 Ti_2O_3 산화물이 함께 형성된 것을 확인하였다. 또한 UV-VIS-NIR spectrophotometer를 이용하여 광흡수 특성을 측정된 결과, 코발트 이온을 도핑시킨 실험군의 경우 특정 파장 영역에서 광흡수가 일어나는 것이 관찰되었다. 이러한 광흡수 특성의 변화는 결정장 이론을 도입하여 도핑된 코발트 이온의 고유한 에너지 준위가 주변의 산소 이온에 의하여 형성된 사면체 결정장을 받아 분리되어짐으로서 나타난 것으로 해석되었다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2003-003-E00208)

참 고 문 헌

1. D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor and P. Thomsen, Titanium in Medicine, Springer, (2001).
2. F. H. Jones, Surf. Sci. Rep., **42**, 75 (2001).
3. C. Coddet, A. M. Chaze and G. Beranger, J. Mater. Sci., **22**, 2969 (1987).
4. Y. T. Sul, C. B. Johansson, S. Petronis, A. Krozer, Y.S. Jeong, A. Wennerberg and T. Albrektsson, Biomaterials, **23**, 491 (2002).
5. J.-L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana and R. Winand, Surf. Coat. Technol, **16**, 153 (1982).
6. M. Kaneko and I. Okura, Photocatalysis, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (2002).
7. Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, Detlef W Bahnemann, Photocatalysis Chem. Rev., **95**, 69 (1995).

8. BALDASSARE DI BARTOLO, Optical Interactions in Solids, John Wiley & Sons, (1968).
9. H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, S. Kishiguchi and M. Anpo, J. Synchrotron Rad., **6**, 451 (1999).
10. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh and K., J. Phys. Chem. Solids, **63**, 1909 (2002).
11. T. Umebayashi T Yamaki, H. Itoh and K. Asai, Appl. Phys. Lett., **81**, 454 (2002).
12. D. Morris, Y. Dou, J. Rebane, C. E. J. Mitchell, R. G. Egdell, D. S. L. Law, A. Vittadini and M. Casarin, Phys. Rev. B, **61**, 13445 (2000).
13. T. Umebayashi, T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto, S. Tanaka and K. Asai, Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B, **206**, 264 (2003).
14. Y Aoki, S. Yamamoto, H. Takeshita and H. Naramoto, Nucl. Instr. and Meth. B, **136-138**, 400 (1998).
15. J. M. Herrmann, J. Disdier and P. Pichat, Chem. Phys. Lett., **108**, 618 (1934).
16. G. N. Raikar, J. C. Gregory, J. L. Ong, L. C. Lucas, J. E. Lemons, D. Kawahara and M. Nakamura, J. Vac. Sci. Tech., **13**, 2633 (1995).
17. G. R. Gu, Y. A. Li, Y. C. Tao, Z. He, J. J. Li, H. Yin, W. Q. Li and Y. N. Zhao, Vacuum, **71**, 487 (2003).
18. B. Feng, J. Y. Chen, S. K. Qi, L. He, J. Z. Zhao and X. D. Zhang, J Mater. Sci. Mater. Med., **13**, 457 (2002).
19. J. R. Birch and T. D. Burleigh, Corros. Sci., **56**, 1233 (2000).
20. B. N. Figgis, Introduction to LIGAND FIELDS, John Wiley & Sons, (1961).