

## p-Si 기판에 성장한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 어닐링온도와 구조적 특성과의 관계

민기득<sup>†</sup> · 김동진\* · 이종원\* · 박인용\* · 김규진\*\*

한국원자력연구원 원자력재료연구부, 대전 305-353

\*한밭대학교 신소재공학부, 대전 305-719

\*\*휴먼일렉스(주), 대전 306-220

## Relationship Between Annealing Temperature and Structural Properties of BaTiO<sub>3</sub> Thin Films Grown on p-Si Substrates

Ki-Deuk Min<sup>†</sup>, Dongjin Kim\*, Jongwon Lee\*, In Yong Park\* and Kyu Jin Kim\*\*

Nuclear Materials Research Center, Korea Atom Energy Research Insitute, Daejeon 305-353

\*Department of Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719

\*\*HumanElecs (Co. Ltd.), Daejeon 306-220

(2008년 1월 4일 접수 : 2008년 4월 11일 채택)

**Abstract** In this study, BaTiO<sub>3</sub> thin films were grown by RF-magnetron sputtering, and the effects of a post-annealing process on the structural characteristics of the BaTiO<sub>3</sub> thin films were investigated. For the crystallization of the grown thin films, post-annealing was carried out in air at an annealing temperature that varied from 500-1000°C. XRD results showed that the highest crystal quality was obtained from the samples annealed at 600-700°C. From the SEM analysis, no crystal grains were observed after annealing at temperatures ranging from 500 to 600°C; and 80 nm grains were obtained at 700°C. The surface roughness of the BaTiO<sub>3</sub> thin films from AFM measurements and the crystal quality from Raman analysis also showed that the optimum annealing temperature was 700°C. XPS results demonstrated that the binding energy of each element of the thin-film-type BaTiO<sub>3</sub> in this study shifted with the annealing temperature. Additionally, a Ti-rich phenomenon was observed for samples annealed at 1000°C. Depth-profiling analysis through a GDS (glow discharge spectrometer) showed that a stoichiometric composition could be obtained when the annealing temperature was in the range of 500 to 700°C. All of the results obtained in this study clearly demonstrate that an annealing temperature of 700°C results in optimal structural properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films in terms of their crystal quality, surface roughness, and composition.

**Key words** BaTiO<sub>3</sub> thin film, BaTiO<sub>3</sub> sputtering, BaTiO<sub>3</sub> Raman, BaTiO<sub>3</sub> XPS, BaTiO<sub>3</sub> GDS

### 1. 서 론

BaTiO<sub>3</sub>는 perovskite 구조를 가지는 대표적인 강유전체이며 전기적 특성과 광학적 특성이 우수한 재료로서 많은 연구가 진행되어 왔으며, 최근에는 DRAM보다 성능이 우수한 차세대 메모리를 제작하기 위한 강유전체 비휘발성 메모리 연구에 광범위하게 응용되고 있다.<sup>1)</sup> 뿐만 아니라 강유전체 트랜지스터,<sup>2)</sup> 박막 캐패시터,<sup>3)</sup> 박막형 전계발광소자(TFEL)<sup>4)</sup> 등과 관련하여 소자의 크기를 소형화하고 유전율을 향상시키는 데에도 응용되고 있다. BaTiO<sub>3</sub> 박막은 여러 가지 방법에 의하여 제작되어 왔는데, 대표적으로 진공증착법, cathode sputtering법, RF-sputtering법,

sol-gel법 등을 들 수 있다.<sup>5)</sup> 그러나 제작된 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정화(crystallization)에는 많은 문제가 지적되어 왔다.<sup>6)</sup> 특히 TFEL의 유전체로 사용되기 위해서는 BaTiO<sub>3</sub>의 결정화는 매우 중대한 사항이다. 일반적으로 강유전체 박막의 결정화는 박막증착시 기판온도에 영향을 많이 받는데, 기판온도가 결정화 온도에 미치지 못하면 후속 열처리를 통해 결정화를 할 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>7,8)</sup> 기존에 연구되어 온 BaTiO<sub>3</sub> 박막은 900~1200°C의 고온에서 후속 열처리를 실시하였고,<sup>9-11)</sup> 두께 또한 대부분 1 μm 이상으로 저온열처리공정에 의한 박막형 소자 제작에 많은 문제점을 보여 왔다. 또한 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 TFEL의 절연층으로 사용하기 위해서는 구조적특성, 계면특성, 조성비등을 최적화하기위한 공정이 필요하다. 따라서 본 논문에서는 후속 어닐링을 통한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 구조적 특성 최적화를 위한 연구를 수행하였다. 종래에는 입자

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : kadmin@kaeri.re.kr (K. D. Min)

사이즈변화에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 특성과 BaTiO<sub>3</sub> 박막 성장시 Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 물성 등에 관련된 연구,<sup>9)</sup> XPS 스펙트럼에 있어서 BaTiO<sub>3</sub> 밴드구조와 관련된 연구,<sup>12)</sup> 도펀트 첨가에 의한 BaTiO<sub>3</sub> 물성변화,<sup>13)</sup> BaTiO<sub>3</sub>의 유전율 특성에 관한연구는 많이 진행되어 왔다.<sup>14,15)</sup> 그리고 최근에는 FRAM과 PZT 응용에 중요함에 따라 저온결정화나 얇은 박막에 대한 연구도 많이 이루어지고 있다.<sup>16-18)</sup> 하지만 아직 결정화온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 특성변화와 관련된 연구는 많이 행하여지지 않았다. 특히 TFEL에 응용되기 위해서는 후속어닐링 온도가 높으면 열적인 영향을 받게 되어 형광층은 물론 소자에 열적 영향을 받아 고효율의 소자제작에 많은 어려움을 주게된다. 따라서 어닐링온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 물리적 특성변화를 연구함을 통해 성장된 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 특성이 최적화되는 온도를 파악함은 매우 중요한 사안이다.

## 2. 실험 방법

본 연구의 BaTiO<sub>3</sub> 박막증착은 RF-magnetron sputtering 장치를 이용하여 이루어졌다. BaTiO<sub>3</sub> 박막증착을 위한 스퍼터링 타겟은 일본의 고순도화학연구소의 순도 99.9%의 BaTiO<sub>3</sub>를 사용하였고, 타겟의 뒷면에는 전기전도와 열전도를 좋게하기 위해 Cu plate를 붙여 박막성장에 이용하였다. 기판은 p형 Si(100) 웨이퍼(10~30 Ωcm)를 1"×1" 크기로 절단하여 사용하였고, 웨이퍼세정은 NH<sub>4</sub>F와 HF의 비율이 6:1인 BOE (buffered oxide etchant)에 약 10초간 담가 표면산화막을 제거한 후, BOE가 잔류하지 않게 초순수로 10초간 3회 정도 깨끗이 세척하고, N<sub>2</sub> blowing 방법으로 시편의 물기를 완전히 제거하였다. 이렇게 준비된 기판을 스퍼터 챔버중앙의 기판홀더에 장착한 후 챔버진공을 10<sup>-7</sup> Torr로 유지하였다. 스퍼터링을 위한 동작압력은 Ar 가스만 투입하여 10×10<sup>-2</sup> Torr로 유지한 후, RF-power 100 W를 가하였다. 기판 회전속도는 5 rpm으로 하였고, 온도는 300°C로 유지하였다. 박막의 구조적 특성평가지 두께에 따른 영향을 배제하기 위하여 박막두께는 300 nm로 고정하였다. 박막증착 후에는 BaTiO<sub>3</sub>의 결정화를 위해 전기로를 이용하여 대기 중에서 어닐링을 실시하였는데, 본 연구의 목적인 후속 어닐링에 따른 박막물성평가를 위하여 어닐링 온도는 500°C~1000°C로 변화를 주어 1시간 동안 실시하였다. 어닐링처리된 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정구조, 결정성을 측정하기 위하여 박막측정용 X선 회절분석장치(thin-film XRD, Rigaku D/Max-RC)와 Raman 스펙트럼(Jobin-Yvon, LabRam HR)분석을 하였다. 그리고 어닐링온도 변화에 따른 결정립형태와 사이즈의 변화양상을 알아보기 위하여 주사전자현미경 (FE-SEM, Hitachi S-4700)을 사용하였다. 박막의 표면형상 분석을 위하여 주사형원자력현미경(Atomic Force Microscope,

PSIA XE-100, 분해능<0.15 nm)을 사용하였으며, BaTiO<sub>3</sub>의 결합에너지 (binding energy)와 조성은 X-선 광전자분광기 (XPS, ESCALAB 250)와 glow discharge spectrometer (GDS, Jobin Yvon JY1000RF)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 p-Si 기판에 증착한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 기판온도 300°C로 Si에 성장한 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 어닐링을 실시하지 않고 측정하였을 때는 BaTiO<sub>3</sub>의 피크는 나타나지 않고 Si 피크만 나타나는 것을 알 수 있었는데, 이로부터 300°C의 기판온도로 성장된 BaTiO<sub>3</sub> 박막은 성장시 결정화가 이루어지지 않고 비정질로 성장하는 것을 알 수 있었다. 따라서 Fig. 1에 나타낸 결과처럼 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정화를 위해서 어닐링을 실시하였는데, 500°C이상에서는 BaTiO<sub>3</sub> 결정상에 해당하는 XRD 피크를 나타내며 어닐링온도가 증가함에 따라 피크강도가 증가하여 600~700°C에서 BaTiO<sub>3</sub>의 결정성이 가장 우수한 결과를 얻었다. 그러나 어닐링온도가 800°C이상 되면 피크강도가 상대적으로 낮아지는 것을 볼 수 있으며, 1000°C에서는 BaTiO<sub>3</sub>와 관련된 피크가 전혀 나타나지 않고 있다. 또한 어닐링 온도가 600~700°C 사이일 경우 perovskite 구조인 (100), (110), (111), (200), (211) 피크들이 명확하게 나타나고 있다. 따라서, XRD 결과를 볼 때 BaTiO<sub>3</sub> 결정화에 따른 완전한 perovskite 구조가 나타나는 어닐링 온도는 600~700°C임을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 어닐링 온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 Raman 스펙트럼 결과를 나타내고 있는데, 일반적으로 BaTiO<sub>3</sub>의 경우 180, 260, 305, 515, 720 cm<sup>-1</sup>부분에서 Raman밴드가 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>19)</sup> 본 연구의 경우, 어닐링 온도가 500°C, 600°C일 때 Raman밴드가 나타나

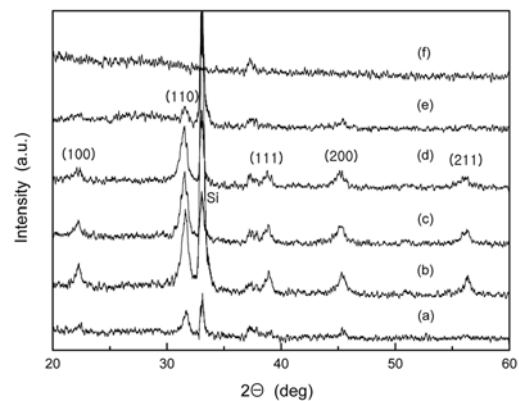
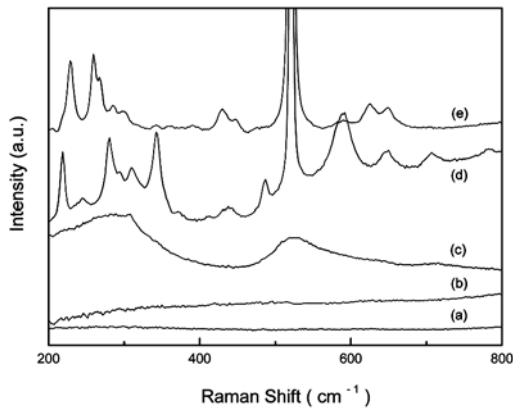


Fig. 1. XRD patterns of BaTiO<sub>3</sub> thin films at different annealing temperature. (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C, (f) 1000°C



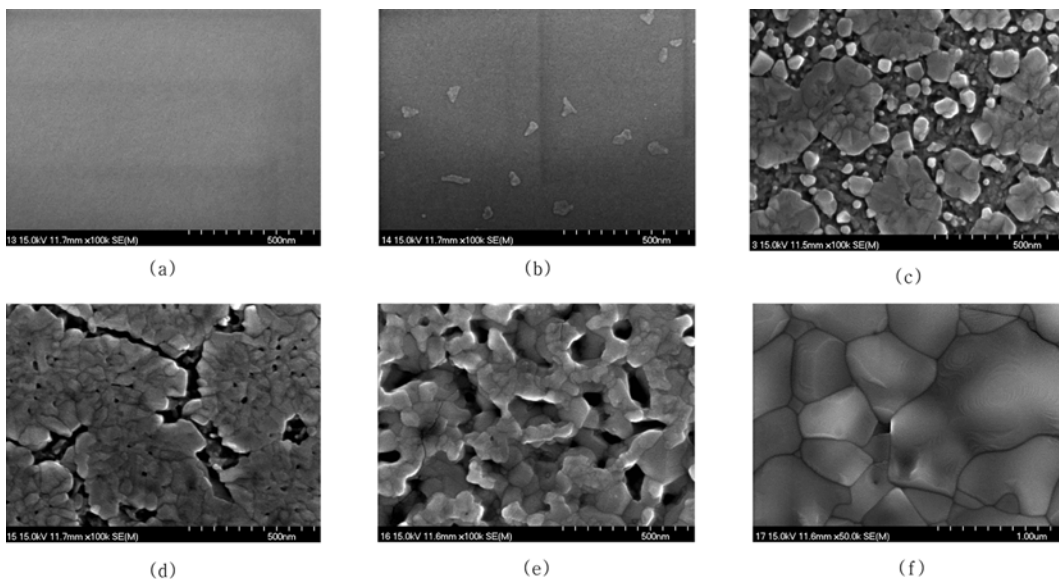
**Fig. 2.** Effect of annealing temperature on Raman spectra of BaTiO<sub>3</sub> thin films. (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 900°C and (e) 1000°C

지 않은 것으로 보아 이 어닐링온도 영역에서는 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 결정화효율이 비교적 낮은 것을 알 수 있다. 반면 어닐링 온도가 700°C일 경우에는 BaTiO<sub>3</sub> Raman밴드가 288, 306, 526, 720cm<sup>-1</sup>에서 명확하게 나타나고 있다. 그러나 Fig. 2(d), (e)에 나타난 것처럼 어닐링 온도가 900°C, 1000°C가 되면 전혀 새로운 밴드구조가 나타나고 있다. 이에 따라 어닐링온도가 900°C, 1000°C가 되면 BaTiO<sub>3</sub>의 perovskite 결정구조 외에 다른 새로운 이차상이 생성되는 것으로 나타났다. 그런데 XRD 결과에서는 2차상의 피크가 나타나지 않고 이처럼 Raman에서 보였는데, 이것은 박막물질에서 가끔 나타나는 현상이다. XRD는 소스가 X-ray 이고 Raman은 630 nm 내지는 540 nm

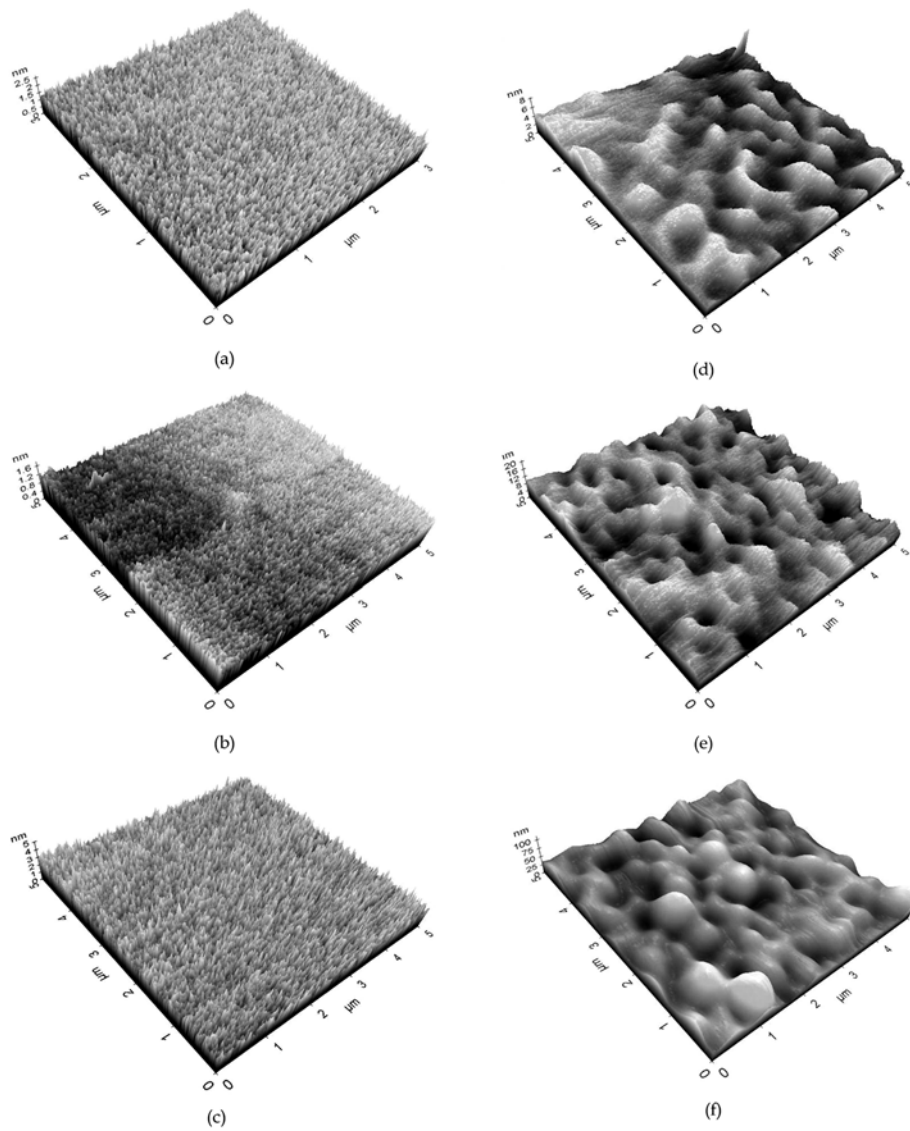
등의 레이저소스를 사용하기 때문에 가시광영역이 많아 본 실험결과처럼 XRD에서는 2차상의 피크가 나타나지 않지만 Raman을 통해서 확인할 수 있다.

Fig. 3은 각 어닐링 온도에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 미세구조의 변화를 FE-SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 3(a)와 (b)는 500°C, 600°C에서 어닐링을 실시한 BaTiO<sub>3</sub> 박막으로, Fig. 1(a)와 (b)의 결과로부터 결정화가 이루어지는 했으나 너무 미세한 결정 크기로 인하여 FE-SEM으로 결정립을 확인할 수 없었으며, Fig. 3(c)는 700°C에서 어닐링을 한 것으로서 결정립이 성장하여 표면에 수십 nm 크기의 결정립과 이들이 뭉쳐진 형태의 결정립 다발을 형성하였다. 그리고 Fig. 3(d), (e), (f)에서 보여지듯이 어닐링 온도가 증가하게 되면 미세한 결정립이 서로 결합한 결정립 다발의 크기가 증가하는 경향이 나타났으며, 900°C에서는 산화물 분말 성형체들의 고상소결 과정 중 한 단계에서와 같은 미세조직을 보였다. 그리고 어닐링 온도가 1000°C에 도달하면 입자크기가 800 nm 전후인 다각형모양의 결정이 나타났다. 따라서, 일반적으로 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub> 분말로부터 고상반응에 의한 BaTiO<sub>3</sub> 합성에서는 1200°C 정도에서 결정화가 시작되는 반면, 본 연구에서와 같이 BaTiO<sub>3</sub> 박막 (두께300 nm)에서는 대략 500°C에서 결정화가 시작되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 성장된 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 어닐링온도에 따른 표면형상의 변화추이를 AFM으로 관측한 것이다. 그림에 나타났듯이 어닐링온도가 800°C 이상이 되면 표면불균일도가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 최근에 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 TFEL소자의 유전체로서의 활용에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있는데,<sup>4,14,20</sup> BaTiO<sub>3</sub> 절연층은 빛의 투



**Fig. 3.** SEM micrograph of BaTiO<sub>3</sub> thin films annealed at temperature of 500°C~1000°C (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C and (f) 1000°C.

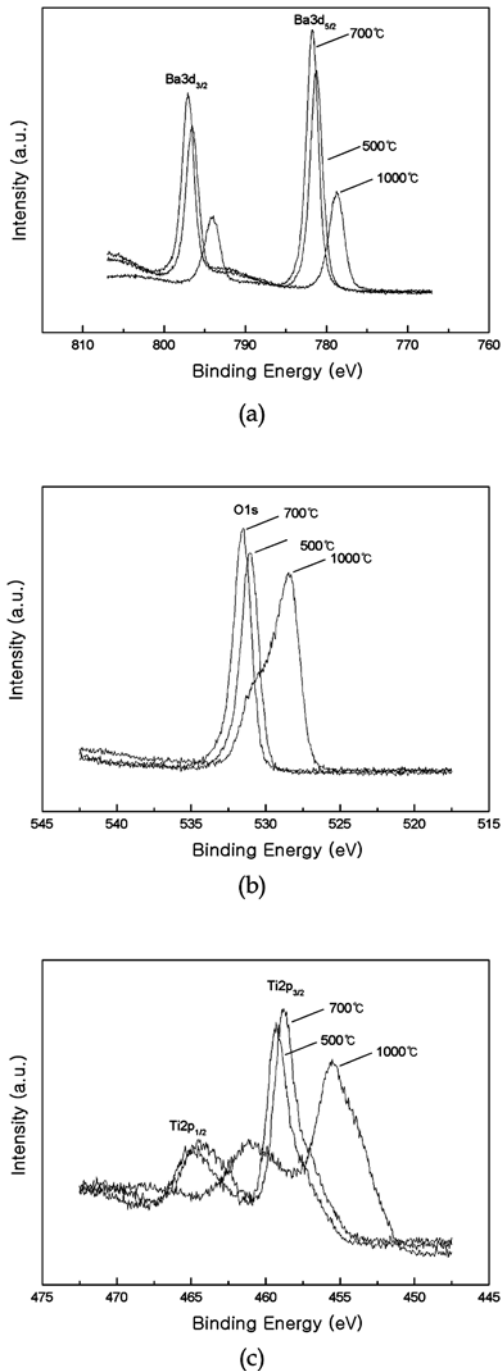


**Fig. 4.** AFM images of BaTiO<sub>3</sub> thin films at different annealing temperature. (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C and (f) 1000°C

과역할도 해야 하기 때문에 표면불균일도 (roughness)가 높게 되면 빛의 산란효과가 커지게 되어 발광효율에 좋지 않은 영향을 미치게 된다. 또한 Fig. 3 (c), (d), (e), (f) 에서와 같이 결정립의 크기가 커도 발광효율에 좋지 않은 영향을 주게 된다. 결정립의 크기가 발광효율에 미치지 않게 하기 위해서는 Fig. 3의 (a)와 (b) 같은 미세구조를 가져야 한다. 따라서 이러한 미세구조와 표면균일도가 우수한 절연층을 얻기 위해서는 본 실험에서 사용된 박막의 두께 (300 nm) 이하이거나 700°C 이하의 온도로 어닐링을 실시하는 것이 좋을것으로 판단된다.

Fig. 5는 XPS 스펙트럼으로서 각 어닐링 온도에서의 BaTiO<sub>3</sub>의 개별원소의 결합에너지를 보이고 있다. BaTiO<sub>3</sub>는 절연체이므로 광전자의 방출에 의한 전자부족으로 하전

현상(charging effect)이 일어나서 광전자선이 높은 결합에너지 방향으로 이동하기 때문에 시료의 측정원소 중에서 결합에너지가 비교적 정확한 C1s (284.5 eV) 피크를 이용하여 보정하였다. 일반적으로 BaTiO<sub>3</sub>는 Ba3d, Ti2p, O1s에서 주 피크가 나타나는데, Fig. 5 (a)는 Ba원소의 결합에너지를 분석한 것으로서 특히 Ba3d<sub>5/2</sub>의 결합에너지는 어닐링 온도가 500°C일 때 781.3 eV, 700°C에서 781.7 eV, 1000°C에서 778.7 eV를 나타냈다. 일반적으로는 Ba3d<sub>5/2</sub>의 결합에너지가 780.6 eV로 나타나는데,<sup>21)</sup> 본 연구에서와 같이 어닐링 처리를 하게 되면 결합에너지가 shift되는 현상이 나타났다. 특히 어닐링 온도가 1000°C가 되면 각 원소의 결합에너지가 많이 감소하는 현상이 관측되었다. Fig. 5(c)는 Ti2p<sub>3/2</sub>의 XPS 스펙트럼으로서, 특히



**Fig. 5.** X-ray photoelectron spectra taken from the surface of BaTiO<sub>3</sub> thin film annealed at 500°C~1000°C for 1h. (a) Ba3d, (b) O1s and (c) Ti2p

700°C에서 458.7 eV를 나타내고 있는데 이는 문헌상의 BaTiO<sub>3</sub> tetragonal 구조의 결합에너지와 정확히 일치한다.<sup>21)</sup> 그리고 어닐링 온도가 1000°C로 증가하게 되면 결합에너지가 455.5 eV를 나타냈는데, 이는 TiO의 결합에너지에 해당된다. Table 1은 XPS를 통해 각 원소의 조

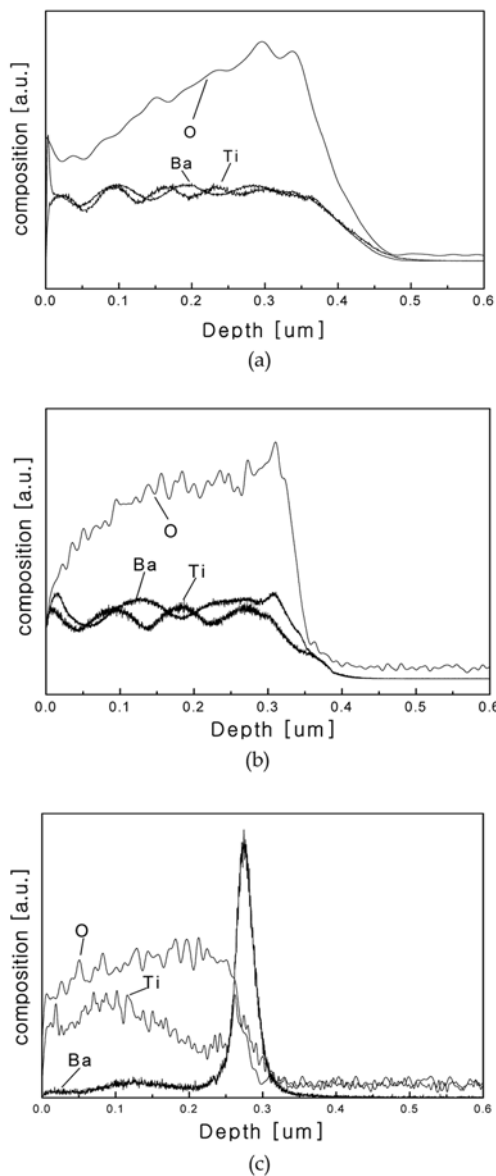
**Table 1.** Chemical composition of the elements by XPS analysis

Annealing Temperature	Ba3d [at%]	Ti2p [at%]	O1s [at%]
500°C	22.45	21.92	55.63
700°C	24.30	20.10	55.60
1000°C	9.69	18.46	71.85

성을 분석한 결과이다. 어닐링온도가 500°C와 700°C에서는 BaTiO<sub>3</sub>의 화학양론적 조성에 근접하는 약 1:1:3의 비율이 나타나는 반면, 어닐링온도가 1000°C에 도달하면 Ba에 비해 Ti함량이 많아지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6은 이와 같은 각 원소의 조성을 좀더 자세히 알아보기 위하여 GDS를 이용하여 측정된 두께방향으로의 조성 profile이다. GDS 결과에서도 500°C와 700°C일 때 비교적 정확한 BaTiO<sub>3</sub>의 조성비가 나타나고 있고, 어닐링 온도가 1000°C가 되면 Table 1에서 언급한 XPS 조성분석 결과와 같이 Ti 함량이 증가하면서 Ti-rich 현상이 나타나며, TiO가 형성되었다. 이러한 원인은 XPS 원자결합력에서도 확인되었듯이 어닐링 온도가 증가하게 되면 원자간 결합이 생기거나 2차상이 생성됨에 따라 나타나는 현상으로 사료된다. 이와 같은 현상에 대하여 GDS 결과에서는 어닐링 온도가 높아짐에 따라 BaTiO<sub>3</sub>가 Fig. 6(c)에서와 같이 Si 기판의 계면 쪽으로 이동하는 것으로 나타났다. Ti-rich 현상에서 Okazaki는 BaTiO<sub>3</sub> 분말에서 소결온도가 높거나 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 함량에서 비정상적인 경우 BaTiO<sub>3</sub>의 입자성장에서 비정상적인 입자성장이 일어나 Ti-rich 현상이 나타난다고 보고했다.<sup>22)</sup> 또 Nomura는 BaTiO<sub>3</sub>를 만들었을 때 Ba와 O 이온이 TiO<sub>2</sub> 결정으로 확산되어 들어가 형성하기 때문에 소결특성에 따라 큰 차이가 나타나 비정상적인 입자성장에 의해서 Ti-rich 현상이 나타난다고 했다.<sup>23)</sup> 최근에 연구된 Lotnyk의 결과에서도 thin film에서 Ba이 높은 온도에서 어닐링이 이루어질 때 Ba의 계면이동에 따른 Ti-rich 현상을 보고 하였다.<sup>24)</sup> 앞에서 언급했듯이 어닐링 전에는 전혀 결정화가 나타나지 않는 것으로 보아 증착당시에는 BaTiO<sub>3</sub>의 각 원소들로 따로 존재하다가 높은 온도에서 결정화가 이루어지면서 비정상적인 입자성장이 일어나 Ba 이온이 TiO<sub>2</sub>와 결합하지 못하고 계면으로 확산된 것으로 생각된다. 하지만 아직까지 BaTiO<sub>3</sub>의 비정상적인 입자성장과 Ti-rich 현상에 대해서 정확한 원인이 보고되지 않고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RF-Magnetron 스퍼터링장치를 이용하여 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 성장하였으며, 어닐링 온도변화에 따른 여러가지 물리적 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.



**Fig. 6.** Composition profile of each element measured by GDS technique for different annealing temperature. (a) 500°C, (b) 700°C and (c) 1000°C

1) XRD와 Raman 측정결과 어닐링온도 700°C에서 결정성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

2) 어닐링온도 700°C에서 결정립이 생성되기 시작했고, 어닐링온도 1000°C에서는 벌크시편에서 나타나는 다각형 모양의 결정립구조가 나타났다.

3) XPS와 GDS 측정결과 어닐링온도 1000°C에서는 결합에너지가 낮아지고 Ti-rich 현상이 나타났다.

4) 본연구의 결과를 종합하여 불 때 어닐링온도변화와

결정성, 표면형상, 결정립사이즈 및 결합에너지가 서로 밀접한 관계를 가지고 있으며, 700°C에서 가장 우수한 특성이 나타났다. 따라서 TFEL에 적용하기 위해서는 가장 특성이 우수하게 나타나는 700°C가 적당한 온도인 것으로 알 수 있다.

## 참고 문헌

1. M. Shimizu, M. Fujimoto and E. Tanikawa, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **310**, 255 (1993).
2. J. K. G. Panitz, C. C. Hu, *Ferroelectrics*, **47**, 161 (1980).
3. D. J. McClure, J. R. Crowe, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 311 (1979).
4. E. K. Evangelou, N. Konofaos, X. Alsanoglou, S. Kennon and C. B. Thomas, *Mater. Sci. Semi. Pro.*, **4**, 305 (2001).
5. Seif A. Nasser, *Appl. Sur. Sci.*, **157**, 14 (2000).
6. N. Y. Lee, T. Sekine, Y. Ito and K. Vchino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 1484 (1994).
7. L. Preda, L. Courselle, B. Despax and J. Bandet, Adelina Ianculescu, *Thin Solid Films.*, **389**, 43 (2001).
8. Q. X. Jia, J. L. Smith, *Philosophical Magazine B*, **77**, 163 (1998).
9. H. B. Kim, S. H. Lee, J. M. Kim, I. C. Park and S. M. Lee, *J. Ind. Sci. Chongju Univ.*, **16**, 103 (1998).
10. T. Yoshimura, N. Fujimura, T. Ito, *J. Cry. Growth*, **174**, 790 (1997).
11. J. M. Ahn, D. K. Choi and Y. H. Kim, *J. Kor. Cer. Soc.*, **31**, 886 (1994).
12. P. Pertosa, *Phys. Rev. B*, **17**, 2011 (1978).
13. M. Cernea, I. Matei, C. Logofatu, *J. Meter. Sci.*, **36**, 5027 (2001).
14. E. K. Evangelou, N. Konofaos, *Philosophical Magazine B*, **80**, 395 (2000).
15. E. K. Evangelou, N. Konofaos, M. R. Craven, W. M. Cranton, C. B. Thomas, *Appl. Sur. Sci.*, **166**, 504 (2000).
16. J. Gottmann, B. Vosseler and E. W. Kreutz, *Appl. Sur. Sci.*, **197-198**, 831 (2002).
17. Y. Watanabe, Y. Matsumoto, H. Kunitomo, M. Tanamura and E. Nishimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **9B**, 5182 (1994).
18. J. Wang, T. Zhang and J. Xiang, B. Zhang, *Mater. Chem. Phys.*, **108**(2), 445 (2008).
19. B. Wang, L. D. Zhang, L. Zhang, Y. Yan and S. L. Zhang, *Thin Solid Films*, **354**, 262 (1999).
20. M. R. Craven, W. M. Cranton, S. Toal and H. S. Reehal, *Semi. Sci. Techol.*, **13**, 404 (1998).
21. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, J. F. Moulder, Eden Prairie, Physical Electronics, Inc (1995).
22. K. Okazaki, *Ceramic Engineering for Dielectrics*, Gakken-Sha Publishing Co., Tokyo, (1983).
23. T. Nomura, T. Yamaguchi, *Ceram. Bull.*, **59**[4], 453(1980).
24. A. Lotnyk, A. Graff, S. Senz, N. D. Zakharov, D. Hesse, *Sol. Sta. Sci.*, **1** (2007).