

# 태양에너지이용을 위한 $\text{TiO}_2$ 박막의 제작과 특성

이길동\*

\*경기대학교 자연과학대학 전자물리학과(gdlee@kyonggi.ac.kr)

## Preparation and Properties of $\text{TiO}_2$ Films for Solar Energy Utilization

Lee, Kil-Dong\*

\*Dept. of Electrophysics, Kyonggi University(gdlee@kyonggi.ac.kr)

### Abstract

$\text{TiO}_2$  thin films for solar energy utilization were prepared on ITO coated glass by r.f magnetron sputtering with variations of working pressure, oxygen flow rate and annealing temperature. Ion insertion and extraction reaction, and ion storage properties of films were investigated by using a cyclic voltammetry. Transmittance of thin films in as-prepared, colored and bleached states was measured by UV-VIS spectrophotometer. The samples deposited in our sputtering conditions showed poor electrochromic properties. Improvement in ion storage properties of  $\text{TiO}_2$  thin film was observed after annealing at temperature of 400 °C in air for 2 hours. It was found that  $\text{TiO}_2$  thin film in electrochromic device could be used as a passive counter-electrode.

Keywords : 티탄산화물 박막( $\text{TiO}_2$  thin films), 마그네트론 스퍼터링(Magnetron sputtering), 이온저장(Ion storage), 반대전극(Counter electrode)

### 1. 서 론

최근에 태양에너지를 효율적으로 사용하기 위해 정보표시소자와 태양광 투과제어소자에 이용되는 전기적 착색(electrochromic)기술은 많은 관심을 끌고 있으며, 지난 수십 년 동안 착색과 탈색(coloration and bleaching) 및 메모리 특성으로 인하여 전기적 착색성(electrochromism)에 대한 기술논문과 특허들이 많이 발표되어 오고

있다.<sup>1-10)</sup>

특히 건축물, 자동차산업 및 항공산업분야에서 태양에너지를 조절할 수 있는 전기적 착색 유리창(electrochromic smart windows)은 최근 많은 주목을 받고 있다.<sup>11-12)</sup> 전기적 착색 재료들은 전압을 인가하면 산화와 환원 반응에 의하여 물질의 광 특성이 가역적으로 변화될 수 있는 성질을 갖고 있으므로 이러한 전기적 착색 박막을 사용하여 정보표시 및 태양광 투과를 변조하는 것이 가능하다.

투고일자 : 2010년 5월 6일, 심사일자 : 2010년 5월 20일, 게재확정일자 : 2010년 6월 7일  
교신저자 : 이길동(gdlee@kyonggi.ac.kr)

전기적 착색 현상은 최초로 Platt<sup>13)</sup>에 의해 제안되었으며, 1973년 Deb<sup>14)</sup>가 비정질 WO<sub>3</sub> 박막에서 전기적 착색현상을 보고한 이후 박막제작과 물성이 광범위하게 연구 되고 있다.<sup>3-10)</sup> 이들 재료 중에서 WO<sub>3</sub>와 NiO, TiO<sub>2</sub>는 대표적인 전기적 착색 재료로서 많은 연구가 행해졌고 현재에도 연구되어지고 있다.<sup>2,12,15-16)</sup> TiO<sub>2</sub>는 전기적 착색 반응은 약하나 내구성이 좋고 소자의 반대전극으로써의 좋은 특성을 갖고 있다.<sup>12)</sup> 더구나 TiO<sub>2</sub>는 유전률 상수가 커서 반도체 메모리 캐패시터용 박막으로도 이용될 수 있는 매우 활용도가 높은 재료이다. 본 연구에서는 태양에너지 이용을 위한 기초연구로써 RF 마그네트론 스퍼터링방법을 이용하여 작업 압력, 산소량, 열처리온도 등의 변화가 TiO<sub>2</sub> 박막의 반대전극으로써의 착색과 이온저장특성에 대해 집중 연구하였다.

## 2. 실험

TiO<sub>2</sub>박막은 금속 Ti 표적 (metallic titanium target, 순도 99.95 %, 직경 3 inch, 두께 0.125 inch. Pure Tech. Inc.)을 사용하여 ITO (두께 2000 Å, 면저항 10 Ω/cm<sup>2</sup>)가 증착된 유리 기판 위에 본 실험실에서 제작한 고주파 (13.56 MHz) 마그네트론 장치를 사용하여 반응성 스퍼터링방법으로 제작하였다.<sup>2,17)</sup> 측정에 사용한 시료의 크기는 2.0 × 2.5 cm로 절단하여 사용하였다. 세척한 기판은 RTP (Rapid Thermal Process) 챔버에 넣고 주 챔버의 진공에 가깝게 진공을 유지시켰다. 약 10분 후에 RTP 진공조내의 기판을 주진공조로 로딩하여 기판과 과녁의 위치를 보정하고 기판의 회전수를 조절하여 증착을 하였다. 초기에 로터리 펌프 (600 l/min)로 약 10<sup>-3</sup> Torr의 압력까지 진공을 배기시킨 후 터버분자 펌프 (ATP900 HPC)를 이용해서 약 10<sup>-6</sup> Torr까지 진공을 하여 초기 압력을 설정하였다. 설정된 압력에 고순도의 아르곤과

산소의 흐름은 질량흐름조절계 (mass flow controller)를 통해 주입하고 RF 파워 (300 W)를 걸어주어 플라즈마 상태를 유지시킨 후 원하는 작업압력 (2.0×10<sup>-3</sup> Torr, 5.0×10<sup>-3</sup> Torr 및 1.0×10<sup>-2</sup> Torr)에서 스퍼터링을 하였다.<sup>2)</sup> 이때 진공조에 주입되는 스퍼터 개스인 아르곤의 흐름속도는 300 sccm (standard cubic cm/min), 그리고 산소량은 0~25 sccm 까지 변화시켰다. Ti 증착용 기판은 회전속도가 5 rpm, 기판온도는 실온 (Room Temperature) ~500 °C, 과녁과의 거리는 9 cm로 설정하였다. 박막의 열처리온도는 대기중 분위기에서 200~500 °C 사이에서 2시간 동안 열처리 하였다. 박막의 두께는 α-step profilometer (Tenco Instruments)을 이용하여 각 시료마다 10회 이상 측정하여 최대/최소값을 제외한 후 산술 평균하였다.

순환전압전류법(cyclic voltammetry)에 의한 박막의 전기적착색 반응과 내구성 시험을 하기 위한 박막의 착색과 탈색은 건조상자 (glove box) 내에 미세한 전기적 착색셀 (electrochromic micro-cell)을 제작하여 사용하였다.<sup>2,17)</sup> 전기적 착색셀 내에서 TiO<sub>2</sub> 박막은 작동전극 (working electrode)으로 사용하고, 백금은 반대전극 (counter-electrode)으로 사용하였다. TiO<sub>2</sub> 박막의 착색 면적은 2 x 2.5 cm<sup>2</sup>였으며 모든 전압은 SCE (saturated calomel electrode)에 대해서 측정하였다. TiO<sub>2</sub> 박막을 착색과 탈색을 시키기 위한 전해질은 Li<sup>+</sup>이온원은 프로필린카보네이트 (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)를 용매로 사용한 1 M 리튬퍼코러라이트 (LiClO<sub>4</sub>, 수분 0.1 % 함유)를 사용하였다. 이때 전해질은 착색셀 속에 질소 개스를 불어 넣어 포화된 산소를 정제하였다. 착색셀에서 TiO<sub>2</sub>박막의 이온 주입과 추출 반응은 VersaStat (PAR, Model 263)을 사용하여 순환 전압전류법으로 전압을 +2.0 V에서 -2.0 V 그리고 다시 +2.0 V로 반복시켰으며 전위주사속도 (Scan Rate)는 50 mV/sec의 조건하에서 전압의 변화에 대한 전류를 측정하였다.<sup>2)</sup> 증착된 시료의 표면구조

는 주사형 전자현미경 (Field Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-6330F)을 사용하여 시료에 수직인 방향으로 측정하였으며 이때의 측정배율은 200,000배로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

진공조에 산소량 5 ~ 25 sccm을 주입하여 진공도 변화에 따라 실온에서 ITO 기판위에 TiO<sub>2</sub>박막을 제작한 후 안정한 박막의 전기적 착색 특성을 얻기 위해 순환전압전류 측정법으로 10 사이클 수행한 후 박막속에 주입 혹은 탈착되는 전하량을 착색 또는 탈색되는 동안 순환전류곡선의 면적비로 계산한 결과, 진공도 1.0×10<sup>-2</sup> Torr에서 제작된 시료의 경우 산소량 10 sccm, 15 sccm에서 잔류 전하 ΔQ (Q<sub>in</sub>-Q<sub>ex</sub>)는 각각 0.297 (mC/cm<sup>2</sup>), 0.307 (mC/cm<sup>2</sup>)으로 적게 남아 있어 막의 성능이 우수한 것으로 확인되었다. 착색과 탈색사이클이 수행되는 동안 착색동안 막속에 주입된 전하가 탈색되는 동안에 완전히 빠져나오지 못하고 막속에 많이 누적되어 있으면 막퇴화의 원인이 되는 것으로 알려져 있다.<sup>12-18)</sup>

따라서 본 연구에서는 산소량 10-15 sccm 와 진공도 1.0 x 10<sup>-2</sup> Torr 에서 제작한 시료의 막 특성을 분석하였다<sup>2)</sup>.

그림 1은 작업압력 (1.0×10<sup>-2</sup> Torr와 5.0×10<sup>-3</sup> Torr)과 산소량 변화 (10 sccm, 15 sccm, 20 sccm 및 25 sccm)에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 순환전압전류 곡선을 나타낸 것이다. 진공도에 의한 변화에서는 고진공 (5.0×10<sup>-3</sup> Torr)에서 보다 저진공 (1.0×10<sup>-2</sup> Torr)에서는 큰 피크 값을 나타냈다. 이것은 박막의 조밀도와 관련이 있는 것으로 본 연구에서는 작업압력에 따른 막의 구조에 대한 직접적인 측정은 하지 않았지만 저진공에서 낮은 운동에너지를 갖는 Ti 입자는 평균자유행로는 감소하고 또한 기판 표면에서의 표면이동도가 감소하여 결정격자를 형성하지 못하고 비정질 상을 갖

는 박막이 형성되는 것을 추정할 수 있으며 그리고 조밀도가 떨어지는 것으로 사료된다. 따라서 저진공에서의 큰 산화와 환원 피크값을 갖는 이유는 막의 조밀도가 떨어지는 약간 다공성막으로 형성되어 이온의 수송이 쉽게 이루어진 데에 그 원인이 있는 것으로 유추해 볼 수 있다.<sup>2)</sup>

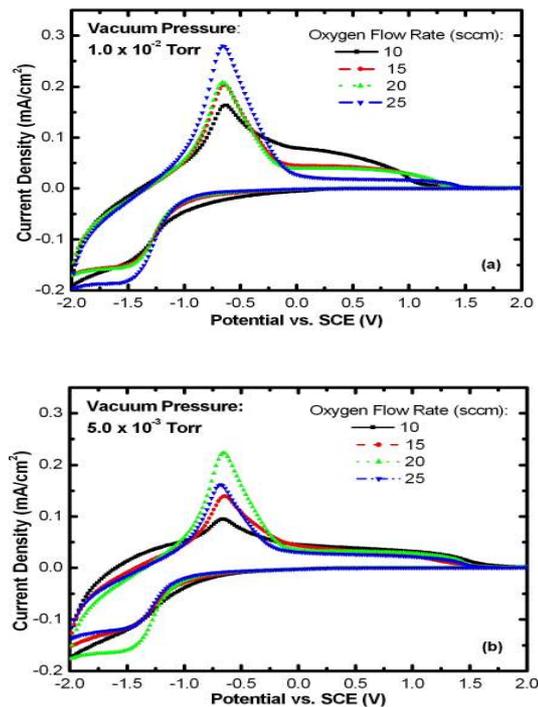


그림 1. Cyclic voltammograms of TiO<sub>2</sub> films prepared on ITO-coated glass at different working pressures with various oxygen flow rates.

일반적으로 각각의 일정한 진공도에서 산소량 변화에 따른 순환전압전류 곡선은 산소량이 증가될 수록 약간 증가하는 경향을 나타내었는데 이 또한 막의 조밀성과 관련되는 현상으로 설명할 수 있다.

그림 2는 진공조내에 일정한 산소량 10 sccm을 주입한 후 진공도 변화에 따른 투과율 변화의 한 예를 나타낸 것이다. 그림에서 고진공 2.0 x 10<sup>-3</sup> Torr와 저진공 1.0 x 10<sup>-2</sup>

Torr에서 제작된 시료의 투과율을 비교해보면 저진공에서 제작된 시료의 투과율은 파장 550 ~ 600 nm와 800 ~ 850 nm 영역은 제외하고 고진공에서 제작된 시료보다 전 파장에 걸쳐서 높은 것을 볼 수 있다. 이 결과는 저진공에서 제작된 시료가 약간 다공성막으로 되어 있어 표면 광산란에 의한 손실이 적어 투과율이 증가되었지만 고진공에서는 막이 더 균일하고 조밀한 구조로 형성되어 표면 광산란이 크게 일어나 투과율이 감소된 것으로 보여진다.

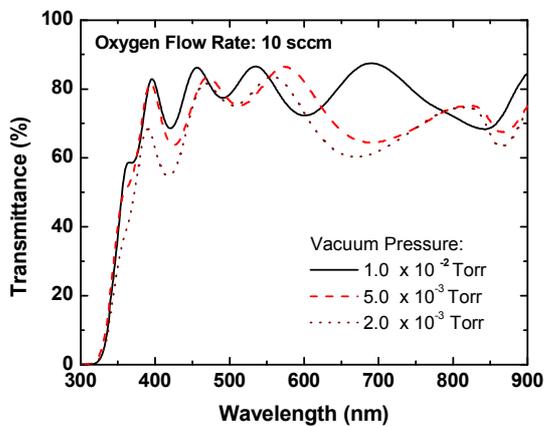
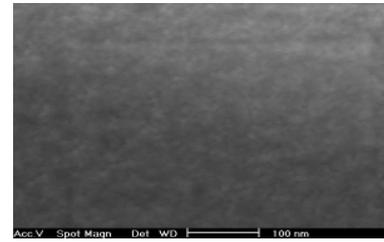


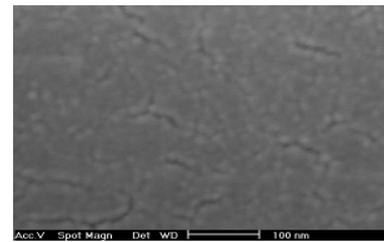
그림 2. Spectral transmittance of TiO<sub>2</sub> films prepared at different working pressures.

진공조의 진공  $5 \times 10^{-3}$  Torr에서 제작된 시료는 다공성과 조밀구조가 혼합된 상태로 형성되어 투과율의 대부분이 저진공과 고진공의 사이에 존재 하는 것으로 나타났다. 이 결과는 Meng 등<sup>19)</sup>의 실험결과와 거의 일치한다.

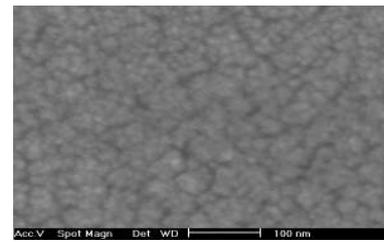
그림 3은 진공도  $1.0 \times 10^{-2}$  Torr에서 진공 조내에 주입되는 산소량 변화 (5 ~ 25 sccm)에 따라 유리기판 위에 제작한 TiO<sub>2</sub>박막의 표면형상 변화를 주사형 전자현미경으로 관찰 한 것이다. 사진에서 볼 수 있는 것처럼 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면형상은 산소량 5 ~ 15 sccm에서는 표면은 미세한 입자의 크기가 점차 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 산소량 20 sccm (시료 d) 이상의 영역에서는 표면 입자의



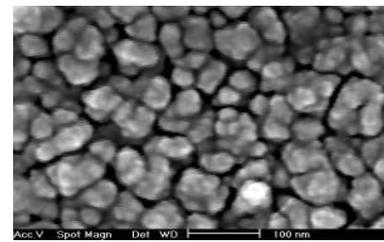
( a )



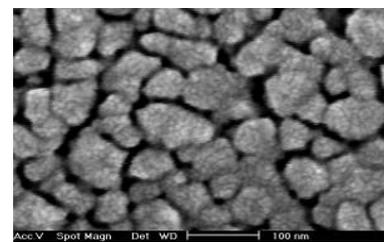
( b )



( c )



( d )



( e )

그림 3. SEM micrographs of TiO<sub>2</sub> films prepared on glass with various O<sub>2</sub> flow rates: (a) 5 sccm, (b) 10 sccm, (c) 15 sccm, (d) 20 sccm and (e) 25 sccm.

크기가 크게 증가하고 다공성막으로 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 산소양의 변화에 의한 막의 조밀성과 관련된 표면구조변화 때문인 것으로 판단된다.

그림 4 (a,b,c,d)는 진공조내의 작업압력  $1.0 \times 10^{-2}$  Torr, 진공조에 주입된 산소량 15 sccm 및 기판온도 실온의 증착조건에서 제작한  $\text{TiO}_2$  박막의 성능을 개선하기 위해 대기중 분위기에서 200 °C, 300 °C, 400 °C 및 500 °C 온도에서 2시간 열처리한 후 순환전압전류 측정법을 한 것이다. 순환전압전류 곡선의 형태는 200 °C에서 제작된 시료 (a)와 400 °C에서 제작된 시료 (c)는 1000 사이클이 수행되어도 특성곡선이 변화가 없으며 동시에 좋은 이온저장능력을 갖고 있음을 볼 수 있으나 300 °C에서 제작된 시료 (b)와 500 °C에서 제작된 시료 (d)는 1000사이클이 수행된 후에는 순환전압전류곡선의 모양과 형태가 변형되어 막의 성능 퇴화가 일어남을 알 수 있다. 한편 시료 (a)는 시료 (c)보다 전압전류곡선의 면적이 작아 이온저장능력(Charge Capacity)이 좋지 못하다. 따라서 시료 (c)가 반대전극으로써 성능이 우수함을 알 수 있다.

그림 5는 실온(RT)에서 제작한 그림 4의 시료를 사용하여 대기중 분위기에서 온도 200 °C, 300 °C, 400 °C 및 500 °C에서 2시간 열처리한 후 순환 전압전류측정법으로 착색과 탈색의 순환과정을 10사이클과 1000사이클을 수행한 후 탈색된 시료의 투과율 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 공통점은 열처리 한 후 착색과 탈색 사이클을 수행시킨 시료의 투과율의 변화는 거의 없음을 보이고 있다. 그림 4와 비교해보면 열처리온도 400 °C에서 제작된 시료 (c)가 이온저장능력이 크면서 동시에 그림 5의 시료 (c)처럼 1000 사이클 후에도 박막속에 이온의 누적이 적게 일어나 1000 사이클 후의 시료 (A4C1000)는 10사이클 후 시료 (A4C10)에 비해 투과율 변화가 거의 없으므로 반대전극으로써 적당한 것을 확인 할 수 있다.

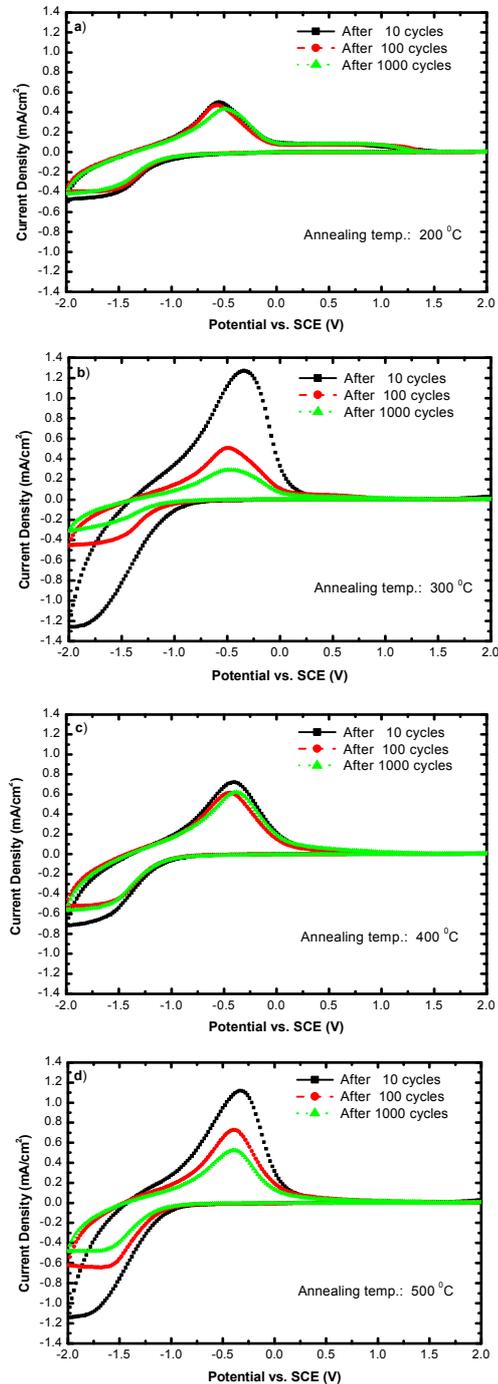


그림 4. Dependence of the cyclic voltammograms of  $\text{TiO}_2$  films on the coloring and bleaching cycles for annealing temperatures of (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C and (d) 500 °C.

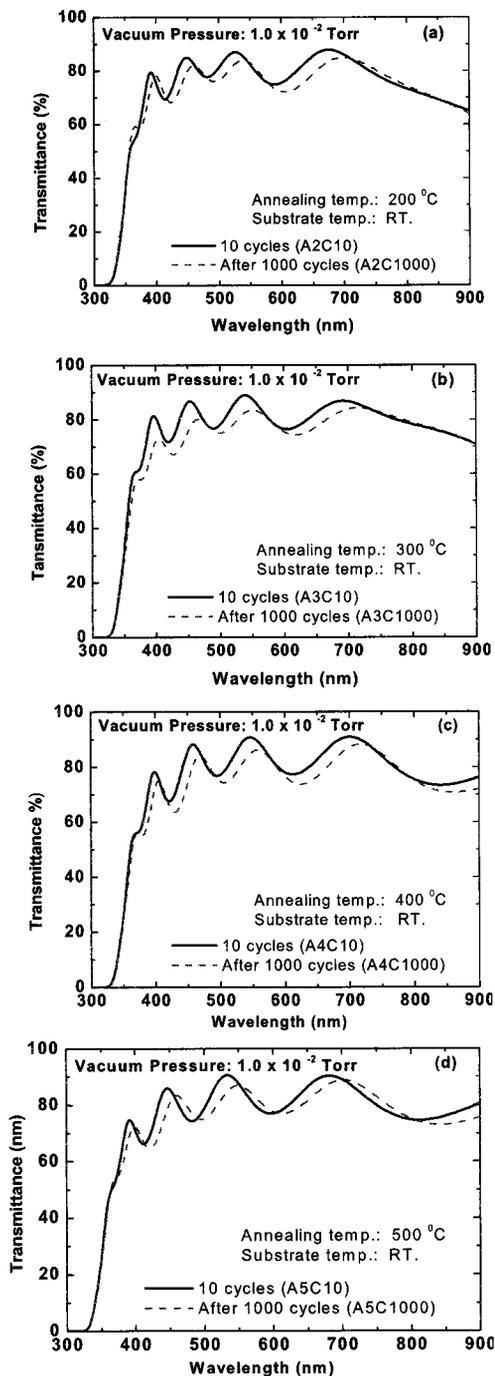


그림 5. The variation of transmittance spectra of TiO<sub>2</sub> films prepared on ITO-coated glass after 10cycles and 1000cycles for annealing temperatures: (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C and (d) 500 °C.

표 1은 제작한 박막의 열처리온도에 따라 순환전압전류법으로 착색과 탈색의 순환 과정을 10 사이클과 1000 사이클 시킨 후 박막에 이온의 주입과 추출된 전하량을 면적비로 계산한 결과를 나타낸 것이다. 표 1에서 알 수 있듯이 열처리온도 400 °C에서 제작된 시료는 10 사이클과 1000 사이클이 수행되어도 막 속에 주입된 많은 이온과 추출된 이온의 양은 큰 변화가 없으며 또한 막속에 남아있는 이온은 1000사이클 후  $\Delta Q = 0.068 \text{ mC/cm}^2$ 로 적게 남아 있음을 볼 수 있었다. 이 결과는 막 속에 사이클에 의한 이온의 누적이 일어나지 않아 막 퇴화가 억제된 것을 의미한다. 이 결과는 그림 4의 시료 (c)와 일치한다.

표 1. Charge contents in cyclic voltammetry measurement for TiO<sub>2</sub> films at different annealing temperatures after cycling.

After 10 cycles	RT	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
Injected Charge Q (mC/cm <sup>2</sup> )	6.152	7.167	15.790	9.460	14.22
Extracted Charge Q (mC/cm <sup>2</sup> )	5.816	6.429	14.280	8.300	12.64
Residual Charge $\Delta Q$ (mC/cm <sup>2</sup> )	0.336	0.738	1.510	1.160	1.580
After 1000 cycles	RT	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
Injected Charge Q (mC/cm <sup>2</sup> )	3.335	5.947	3.717	7.735	6.618
Extracted Charge Q (mC/cm <sup>2</sup> )	3.276	5.878	3.555	7.667	6.428
Residual Charge $\Delta Q$ (mC/cm <sup>2</sup> )	0.059	0.069	0.162	0.068	0.190

표 1에서 실온에서 제작된 시료는 막속에 이온의 주입과 추출되는 양이 적어 이온저장 능력이 나쁘다. 그러나 실온에서 제작된 시료를 400 °C에서 열처리한 경우, 시료의 성능은 개선되어 10사이클과 1000 사이클이 수행되어도 그림 4의 (c)처럼 사이클에 의한 순환전압전류 곡선 변화가 없으며 또한 사이클에 의한 막의 퇴화가 거의 일어나지 않고 이온저장 능력이 우수함을 알 수 있다. 그러나

열처리 온도 300 °C와 500 °C에서 열처리된 시료는 1000사이클 후에는 10사이클 후 보다 이온의 주입과 추출되는 양이 크게 감소하여 막 퇴화가 크게 일어났다. 이것은 그림 4의 시료 (b)와 (d)의 결과와 일치한다. 열처리 온도 200 °C에서 제작된 시료는 사이클에 의한 막퇴화는 거의 없으나 특히 1000 사이클 후에는 열처리 온도 400 °C에서 제작된 시료보다 막속에 주입과 추출되는 이온양은 적었다.

한편 막의 성능 평가인자인 착색효율은 주입된 전하당 광학적 밀도의 변화로  $n = \Delta OD / \Delta Q$ 로 정의 되며 여기서  $\Delta Q$ 는 주입전하 (C/cm<sup>2</sup>) 이고,  $\Delta OD$ 는 광학적 밀도(optical density)의 변화로써  $\Delta OD = \log [T_0(\lambda) / T_C(\lambda)]$ 로 쓸 수 있다.  $T_0(\lambda)$ 와  $T_C(\lambda)$ 는 각각 파장  $\lambda$ 에서 탈색과 착색된 시료의 투과율이다.

그림 6은 진공조내에 산소주입량 (10~25 sccm)에 따른 착색과 탈색 결과를 토대로 파장에 따른 TiO<sub>2</sub>막의 착색효율을 계산한 결과이다. 그림에서 각각의 시료들에 대해 착색효율을 볼 수 있는데 0을 기준으로 양의 위치의 값을 취할 때 착색효율이 좋다고 할 수 있다 (착색과 탈색의 투과율 변화가 있음). 그러나 진공조내 각 진공도와 산소량의 변화에서 산소량이 10 sccm과 15 sccm인 시료 [시료(a)와 시료(b)]에서 진공도  $\sim 10^{-3}$  Torr의 경우 착색효율이 상대적으로 약간 높은 값이 계산되었으나 진공도  $\sim 10^{-2}$  Torr에서 제작된 시료의 효율은 가시광선 영역에서 거의 변화가 없었다. 착색효율이 음의 값을 갖는 것은 착색과 탈색 과정을 되풀이하면서 이온 주입에 의한 막의 착색현상이 없어졌기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

태양에너지 이용을 위해 고주파 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용해서 진공조의 진공도와 주입되는 산소량, 열처리온도 등을 변

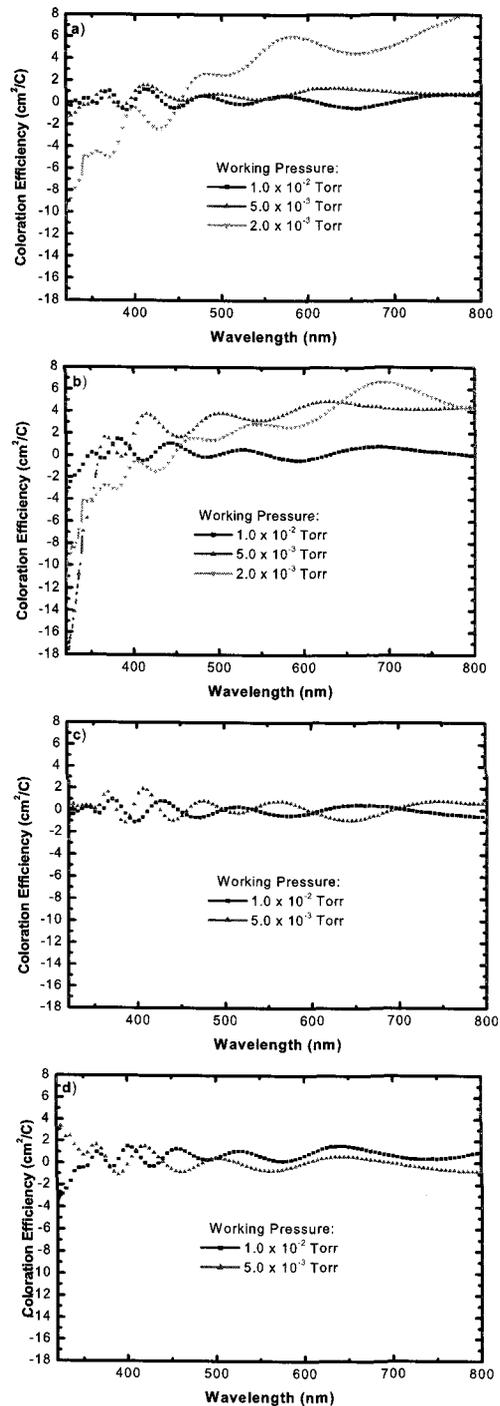


그림 6. Spectral coloration efficiency of TiO<sub>2</sub> films prepared at the different oxygen flow rate: a) 10 sccm, b) 15 sccm, c) 20 sccm and d) 25 sccm.

화시켜 제작한 TiO<sub>2</sub>박막의 전기적 착색과 이온저장특성을 분광광도계, 주사형 전자현미경, 순환전압전류 장치 등을 이용하여 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

산소주입량에 따른 막의 표면형상을 관찰한 결과 산소양 10~15 sccm 영역에서 제작된 시료의 표면형상은 미세한 불균질한 입자와 다공성막 박막으로 형성되어 있었다. 박막의 내구성은 실온에서 제작한 시료를 400 °C에서 열처리한 경우 내구성이 개선되어 1000사이클까지 투과율의 변화가 거의 없고 또한 막속에 누적된 이온이 가장 적게 남아 가장 좋은 이온저장특성을 나타낸 것을 알 수 있었다. 이 시료는 착색성이 약하여 반대전극으로서 적합함을 알 수 있었다. 또한 진공조내 각 진공도와 산소량의 변화에서 산소량이 10~15 sccm인 시료에서 진공도  $\sim 10^{-2}$  Torr에서 제작된 시료의 착색 효율은 가시광선 영역에서 거의 변화가 없이 안정하였다.

## 후 기

본 연구는 2009학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

## 참고문헌

1. L. Zhang, S. Xiong, J. Ma and X. Lu, Sol. Energy Mater. and Sol. Cells 93, 625 (2009).
2. K. D. Lee, J. Korean Sol. Energy Soc. 26, 55 (2006).
3. T. S. Yang, Z. R. Lin and M. S. Wong, Appl. Surf. Sci. 252, 2029 (2005).
4. I. Porqueras and E. Bertran, Thin Solid Films 41 398-399, (2001).
5. R. Sivakumar, C. S. Gopinath, M. Jayachandran and C. Sanjeeviraja, Current Appl. Phys. 7, 76 (2007).
6. R. Azimirad, O. Akhavan and A. Z. Moshfegh, Thin Solid Films 515, 644 (2006).
7. M. Deepa, D. P. Singh, S. M. Shivaprasad and S. A. Agnihotry, Current Appl. Phys. 7, 220 (2007).
8. E. Syrrakou, S. Papaefthimiou, N. Skarpenzos and P. Yianoulis, Ionics 11, 281 (2005).
9. L. Kullman, A. Azens, A. Gutarra and C. G. Granqvist, Ionics 1, 338 (1995).
10. A. Azens and C. G. Granqvist, J. Solid State Electrochem. 7, 64 (2003).
11. E. S. Lee, D. L. DiBartolomeo, Sol. Energy Mater. and Sol Cells 71, 465 (2002).
12. C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials (Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 1995).
13. J. R. Platt and J. Chem. Phys. 34, 862 (1961).
14. S. K. Deb and Philos. Mag. 27, 801 (1973).
15. P. S. Patil, S. H. Mujawar, A. I. Inamdar and S. B. Sadale, Appl. Surf. Science, 250, 117 (2005).
16. M. M. Uplane, S. H. Mujawar, A. I. Inamdar, P. S. Shinde, A. C. Sonavane and P. S. Patil, Appl. Surf. Science 253, 9365 (2007).
17. K. D. Lee, J. Korean Phys. Soc. 46, 1383 (2005).
18. D. A. Wruck, M. A. Dixon, M. Rubin and S. N. Bogy, J. Vac. Sci. Technol. 4A, 2170 (1991).
19. L. J. Meng and M. P. dos Santos, Thin Solid Films 226, 22 (1993).