

Ti-Al-Si-N 박막 제작을 위한 합금 타겟 제조 및 박막의 기계적 특성

이한찬^{1,2,a}

¹ 인하대학교 전기공학과

² 한국생산기술연구원 열처리그룹

Fabrication of Alloy Target for Formation of Ti-Al-Si-N Composite Thin Film and Their Mechanical Properties

Han-Chan Lee^{1,2,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

² Heat Treatment R&BD Group, Korea Institute of Industrial Technology, Siheung 15014, Korea

(Received September 19, 2016; Revised September 24, 2016; Accepted September 24, 2016)

Abstract: Prevailing dissemination of machine tools and cutting technology have caused drastic developments of high speed dry machining with work materials of high hardness, and demands on the high-hardness-materials with high efficiency have become increasingly important in terms of productivity, cost reduction, as well as environment-friendly issue. Addition of Si to TiAlN has been known to form nano-composite coating with higher hardness of over 30 GPa and oxidation temperature over 1,000°C. However, it is not easy to add Si to TiAlN by using conventional PVD technologies. Therefore, Ti-Al-Si-N have been prepared by hybrid process of PVD with multiple target sources or PVD combined with PECVD of Si source gas. In this study, a single composite target of Ti-Al-Si was prepared by powder metallurgy of MA (mechanical alloying) and SPS (spark plasma sintering). Properties of the resulting alloying targets were examined. They revealed a microstructure with micro-sized grain of about 1~5 μm, and all the elements were distributed homogeneously in the alloying target. Hardness of the Ti-Al-Si-N target was about 1,127 Hv. Thin films of Ti-Al-Si-N were prepared by unbalanced magnetron sputtering method by using the home-made Ti-Al-Si alloying target. Composition of the resulting thin film of Ti-Al-Si-N was almost the same with that of the target. The thin film of Ti-Al-Si-N showed a hardness of 35 GPa and friction coefficient of 0.66.

Keywords: Ti-Al-Si-N coating, Single alloying target, Unbalanced magnetron sputtering, MA, SPS

1. 서 론

a. Corresponding author; chany@kitech.re.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

최근 산업사회에서는 다양한 물성을 갖는 코팅 시스템을 요구하고 있다. 예를 들어 높은 경도를 가지면서 낮은 마찰계수와 우수한 인성을 가지는 코팅, 우수한 내식성을 가지면서 높은 전기 전도성, 열 전도성을 가지는 코팅 등이 있으며 이러한 코팅들은 한 가지 재료

에서 나오기 힘든 상반된 특성 및 다기능 특성을 요구하고 있다. 최근에는 우수한 기계적 특성을 가지는 코팅에 관한 연구가 점점 증가하고 있으며 기존 많은 연구가 진행된 TiN, CrN 등과 같은 2성분계 코팅에서 Al, Si 등의 원소를 추가한 3성분계, 4성분계 이상의 코팅에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 특히 기존 코팅에서 추가적으로 첨가된 원소들에 따른 특성 향상에 대한 연구가 집중되고 있다 [1-8]. 공구, 자동차, 항공 등에 적용되기 위한 코팅의 경우 기계적 특성인 경도, 탄성 이외에도 마찰, 마모 등과 같은 추가적인 특성을 요구한다 [6-8]. 현재 우수한 기계적 특성을 보이는 코팅들의 연구들을 보면 Ti, Cr계열 코팅이 많이 있으며 이러한 코팅들은 작은 결정립을 가지고 있어 30 GPa 이상의 높은 경도를 가지면서 열적 안정성도 우수하다고 알려져 있어 높은 기계적 특성이 요구되는 엔진부품과 공구용 드릴 등에 응용되고 있다 [2,9,10].

본 연구에서는 고경도, 저마찰 특성을 가지는 코팅을 제작하기 위해 Ti-Al-Si-N 코팅을 제작하였다. 기존 연구들의 경우 Ti, Al, Si 복수의 타겟들을 사용하여 코팅하는 방법과 [11] Ti-Al 합금 타겟과 Si를 함유하고 있는 가스를 사용하여 코팅하는 방식을 [12] 사용하였다. 하지만 이러한 방법들은 타겟들의 yield 차이에 의해 조성이 불균일하고 증착률이 떨어지는 단점을 가지게 된다. 또한 복수의 소스를 이용한 공정이기 때문에 공정이 복잡해지고 silane과 같은 유독가스를 사용해야 하는 위험성을 가지고 있다.

본 연구에서는 공정의 단순화를 위해 Ti-Al-Si 합금 타겟을 제작하여 마그네트론 스퍼터링 공정으로 Ti-Al-Si-N 코팅을 제작하였다. Ti-Al-Si 합금 타겟을 제작하기 위해서 유성볼밀링법(planetary ball milling, PBM)을 이용한 기계적 합금화 방법으로 Ti-Al-Si 합금 분말을 제조하였으며 결정립 성장을 최소화하면서 고밀도의 소결체를 제작하기 위해 방전플라즈마 소결법(spark plasma sintering, SPS)을 이용하여 Ti-Al-Si 합금 타겟을 제작하였다. 제작한 Ti-Al-Si 합금 타겟은 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Ti-Al-Si-N 코팅을 제작하였다. 제조한 Ti-Al-Si 분말은 입도와 조성 균일도를 확인하기 위해 맵핑 분석을 진행하였고 제작한 Ti-Al-Si 합금 타겟의 밀도와 경도를 측정하였으며 추가적으로 조직 및 조성 분석을 진행하였다. 스퍼터링 공정을 이용하여 제작한 Ti-Al-Si-N 박막은 표면, 단면 조직 관찰 및 조성을 확인하였고 경도, 마찰 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 Ti-Al-Si 합금분말 제조 방법 및 분석

본 연구에서는 Ti, Al, Si 분말을 사용하여 Ti-40 at% Al-10 at% Si 합금분말을 제조하였다. 모든 분말의 순도는 99.9% 이상이며 입도는 각각 18.4 μm , 72.4 μm , 20.9 μm 의 크기를 사용하였다. 분말 제조는 유성 볼 밀링(FRITSH, Pulverisette 5) 장비를 사용하였고, 합금분말 제조를 위해서 내마모 특성이 좋아 고경도 소재에 대한 볼 밀링이 유리한 지르코니아 용기와 볼을 사용하였다. 용기의 체적은 500 ml이며 5 mm 직경을 가지는 볼을 사용하여 볼밀 공정을 진행하였다. 볼밀 조건은 볼과 분말의 장입비를 무게비로 10:1로 정하였고 밀링공정 중 높은 에너지에 따른 분말의 압접현상과 산화문제를 해결하기 위해 용기 내부를 Ar 분위기로 조성하여 공정을 진행하였다. 유성볼밀링 공정시간은 20시간, 공정속도는 300 rpm으로 고정하였고 분말 장입 및 추출 전 glove box 내부를 진공상태로 만든 후 Ar 가스를 주입하여 Ar 분위기 상태에서 분말 장입 및 추출을 진행하였다. 또한 추출한 분말은 산화를 방지하기 위해 진공 밀폐용기 안에 보관하였다. Ti-40 at% Al-10 at% Si 분말 제조 후 입도를 확인하기 위해 입도분석기(Microtrac, Microtrac Zetatrak)를 이용하였고 분말의 형상과 조성을 확인하기 위해 주사전자현미경과 원소 분석기(HITACHI HIGH TECHNOLOGY, HITACHI SU5000)를 이용하여 분석을 진행하였다.

아래 표 1은 유성 볼밀링 공정을 이용하여 제조한 분말의 공정 조건표를 보여준다.

Table 1. Process conditions of PBM (planetary ball milling).

Equipment	Pulverisette 5
Powder purity	Ti: 99.9% ↑
	Al: 99.9% ↑
	Si: 99.9% ↑
Powder particle size(μm)	Ti: 18.4
	Al: 72.4
	Si: 20.9
Bowl(500 ml), Ball(5 mm) material	Zirconia
BPR (ball to powder ratio)	10:1
Atmosphere	Ar
Milling time	5, 10, 20 hour
RPM	300
Compositions	Ti- 40 at% Al- 10 at% Si

2.2 Ti-Al-Si 합금 타겟 제작방법 및 분석

제조한 Ti-40 at% Al-10 at% Si 합금분말을 방전 플라즈마 소결장비(DR.SINTER, SPS-625)를 이용하여 소결공정을 진행하였다. 소결공정을 진행하기 위해 고강도 그래파이트(ISO-63)를 사용하여 몰드를 제작하였고 몰드의 크기는 외경 $\Phi 120$ mm, 내경 $\Phi 76.2$ mm, 높이 100 mm으로 정하여 가공하였다. 소결 방법은 몰드에 Ti-40 at% Al-10 at% Si 분말을 충전시킨 후 전류를 통전시키기 위해 상하에 그래파이트 편치를 배치하였다. 몰드 내벽에 $\Phi 3$ mm의 구멍을 뚫어 R-type의 열전대를 삽입하였고 몰드와 편치를 위, 아래 동심원을 맞춰 정중앙에 맞췄다. 진공분위기에서 소결을 진행하기 위해서 로터리 펌프와 부스터 펌프를 이용하여 2 mtorr까지 진공 분위기를 만들어 공정을 진행하였다. 승온 속도는 분당 100°C 씩 올려 10분 동안 $1,000^{\circ}\text{C}$ 를 올리고 $1,000^{\circ}\text{C}$ 에서 5 분간 유지하였으며 소결 압력은 70 MPa로 고정하였다. 제작할 타겟의 크기는 직경 $\Phi 76.2$ mm에 높이 7 mm이며 표 2는 타겟을 제작하기 위한 방전 플라즈마 소결 공정 조건을 나타 내었다.

Table 2. Processes conditions of SPS (spark plasma sintering).

Equipment	SPS-625
Process pressure	2 mtorr
Sintering temperature	$1,000^{\circ}\text{C}$
Sintering pressure	70 MPa
Powders compositions	Ti- 40 at% Al- 10 at% Si
Sintering time	15 min

최종적으로 제작한 타겟은 아르키메데스법을 이용하여 밀도를 측정하였고 타겟의 조직과 조성을 확인하기 위해 주사전자현미경과 원소 분석기를 이용하여 분석을 진행하였다. 또한 타겟의 경도를 확인하기 위해 비커스 경도계(Mitutoyo, HM210A)를 이용하여 경도를 측정하였다.

2.3 Ti-Al-Si-N 코팅 제작방법 및 분석

제작한 Ti-40 at% Al-10 at% Si 합금 타겟을 이용하여 마그네트론 스퍼터링 공정을 진행하였다. 기판으로 Si wafer(100)와 $\Phi 30$, 5 t 크기의 공구강으로 많이 사용되는 SCM415 시편을 사용하였고 기판 세척은 아세톤과 알콜을 사용하여 초음파 세척을 진행하였다.

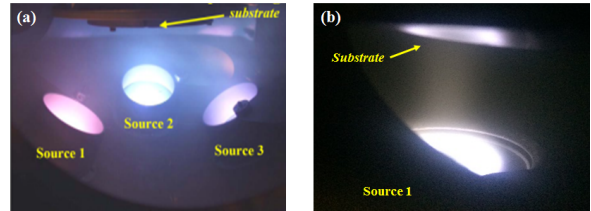


Fig. 1. Pictures of the sputtering process; (a) three guns and (b) single gun.

Table 3. Processes conditions of magnetron sputtering.

Equipment	Flexlab system 100
Target pre-sputtering	2^{-2} mtorr, Ar, DC 200 W, 20 min
Substrate pre-sputtering	2^{-2} mtorr, Ar, Bias 600 V, 10 min
Base pressure	2^{-2} mtorr
Gas(Ar, N ₂) pressure	1 mtorr
Gas ratio(Total 36 sccm)	Ar, Ar:N ₂ (5:1)
Temperature	Room temperature
Power	DC 300 W
Distance between substrate and target	70 mm
Substrate	Si wafer(100), SCM415
Process time	60 min

본 연구에서 진행한 스퍼터링 공정을 그림 1에 나타 내었다. 그림 1(a)는 3개의 건을 이용하여 박막을 제작 하는 스퍼터링 공정을 보여주며 그림 1(b)는 본 연구 에서 제작한 합금 타겟을 이용하여 1개의 건을 이용한 스퍼터링 공정을 보여준다. 복수의 건을 이용한 박막 제작 시에는 박막의 균일한 조직 및 조성을 얻기가 매우 어렵기 때문에 본 연구에서는 단일 타겟을 제작하여 박막을 제작하였다. 본 연구에서 진행한 그림 1(b)과 같이 1개의 건을 이용한 박막 제작은 스퍼터 건과 기판을 동일선상에 배치할 수 있기 때문에 더욱 높은 증착률을 얻을 수 있으며, 공정의 복잡화 문제와 조성이 균일한 박막을 얻는데 매우 유리한 강점을 가지고 있다 [13]. 스퍼터링 공전 전에 타겟 표면의 산화막을 제거하기 위해 2^{-2} mtorr 진공 분위기에서 Ar 가스를 주입 후 DC 200 W 인가하여 20분 동안 타겟 세정을 진행하였으며 기판의 산화막 제거는 기판 자체에 600 V의 Bias를 10분간 인가하여 기판 세정을 진행 하였다. Ti-Al-Si-N 박막은 고순도 Ar(99.999%) 가스와 고순도 N₂(99.999%) 가스를 사용하였고 가스의 전체 양은 36 sccm으로 고정하였다. 가스 비율은 Ar과

N₂ 가스비를 5:1(Ar : 30 sccm, N₂ : 6 sccm)로 정하여 코팅공정을 진행하였으며 표 3에 스퍼터링 공전 조건을 나타내었다. Ti-Al-Si-N 박막의 표면, 단면 조직과 조성을 분석하기 위해서 주사전자현미경과 원소 분석기를 이용하여 분석을 진행하였고, 제작된 박막의 경도와 마찰계수 측정을 위해서 나노인덴터(Fischer instrument, HM2000)와 볼온디스크(J&L TECH, TRIBOMETER) 장비를 이용하였다. 또한, 박막의 내식 특성을 확인하기 위해 동 전위 분극시험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ti-Al-Si 합금분말의 입도 및 균일도

본 연구에서는 밀링 공정을 이용하여 분말을 미세화시키고, 균일한 조성 분포를 가지는 Ti-40 at% Al-10 at% Si 합금분말을 제조하였다.

그림 2는 밀링 전 원분말들의 입도와 밀링 시간에 따른 Ti-40 at% Al-10 at% Si 합금분말의 입도 변화를 보여주는 결과이다. 분석 결과 Ti-40 at% Al-10 at% Si 분말이 밀링 시간에 따라 점차적으로 입도가 감소하는 경향을 보여주는 것을 확인할 수 있었으며 최종적으로 20시간 후에는 약 10 μm의 입도를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

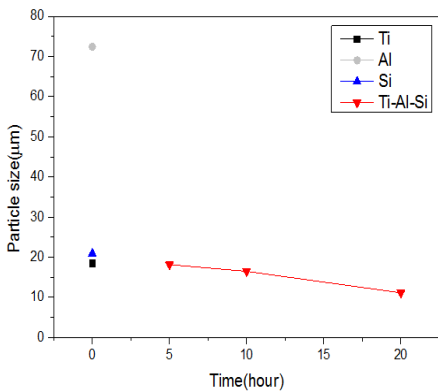


Fig. 2. Particle analysis result of Ti, Al, Si, Ti-40 at% Al-10 at% Si powders.

밀링시간에 따른 분말의 형상 및 조성 균일도를 확인하기 위해 SEM, EDS, Mapping 분석을 진행하였고, 그 결과는 그림 3과 같다.

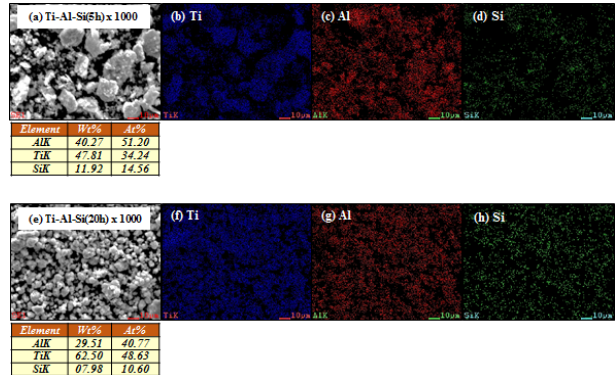


Fig. 3. SEM micrographs and mapping analysis of Ti-40 at% Al-10 at% Si powders by PBM; (a) after 5 hour, (b) Ti, (c) Al, (d) Si, (e) after 20 hour, (f) Ti, (g) Al, and (h) Si.

밀링 5시간 후 분말의 형상은 다양한 모양을 가지고 있었으며 크기도 제각기 다른 것을 확인할 수 있었다. 또한 EDS 분석 결과 조성 오차율이 약 ±4.5% 이상 나는 것을 확인할 수 있었으며 맵핑 분석 결과 Ti, Al, Si 분말들이 전체적으로 불균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 밀링 20시간 후의 분말의 형상 및 조성 균일도를 확인한 결과 분말의 크기는 약 3 ~ 4 μm로 전체적으로 균일한 크기를 가졌으며 맵핑 분석 결과 모든 원소들이 균일하게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 조성 분석 결과 밀링 20시간 후 분말의 경우 조성 오차율이 약 ±1.5% 이하인 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 밀링 시간이 길어짐에 따라 분말의 미세화 및 분산율이 더 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 Ti-Al-Si 합금 타겟의 조직 및 경도

그림 4는 Ti-40 at% Al-10 at% Si 분말을 이용하여 방전 플라즈마 공정 후 제작된 타겟의 사진과 타겟의 조직 및 조성 분석 결과를 보여준다. 아르키메데스법을 이용하여 타겟의 밀도를 측정한 결과 약 99%의 높은 소결밀도를 보이는 것을 확인하였으며 비커스 경도계를 이용하여 타겟의 경도 측정 결과 약 1,127 Hv_{0.1}의 높은 경도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 제작한 타겟의 조직을 보기 위해 타겟을 커팅하였고, 커팅된 타겟은 마운팅 후 폴리싱을 하여 조직 및 조성 분석을 진행하였다. 조직 및 조성 분석 결과 전체적으로 균일한 크기의 결정립을 가지는 것을 확인하였으며 그

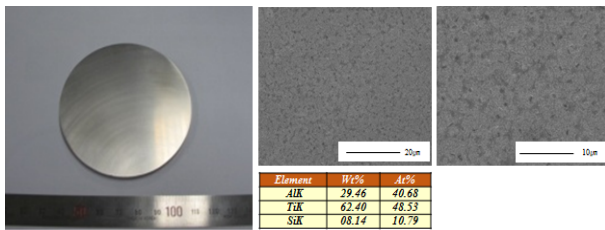


Fig. 4. Microstructure and composition of Ti-40 at% Al-10 at% Si target.

크기는 약 2 ~ 3 µm인 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 밀링 후 제조된 분말의 크기와 소결 후 타겟의 결정립의 크기가 거의 차이가 없는 것을 의미한다. 타겟의 조성 분석 결과 조성 오차율이 약 ±1.5% 이하로 매우 높은 조성 균일도를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 Ti-Al-Si-N 박막의 조직 관찰 및 기계적 특성 평가

그림 5는 본 연구에서 제작한 박막의 표면 및 단면 분석 결과와 조성 및 맵핑 분석 결과를 보여준다. 제작한 박막의 표면 분석 결과 결정립이 매우 미세한 것을 관찰할 수 있었으며 결정립의 크기는 약 50 nm 이 하인 것을 확인할 수 있었다. 또한 박막의 단면 관찰 결과 매우 미세한 조직을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었으며 박막의 증착률을 계산한 결과 약 0.06 µm /min였다. 박막의 맵핑 분석 결과 각 원소별 분산율이 매우 높은 것을 확인할 수 있었으며 박막의 조성 오차율은 약 ±1.8% 이내였다. 박막의 경도 측정을 위해 나노 인덴터 장비를 활용하였고 시험조건은 상온에서 박막 두께의 약 7/1 ~ 10/1 깊이로 압입하여 경도를 측정하였다. 그 결과 약 35 GPa의 높은 경도값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

그림 6은 볼은 디스크 장비를 이용하여 마찰시험을 한 결과이다. 시험 대상은 공구강으로 많이 사용되고 있는 SCM415 시편과 Ti-Al-Si-N 박막이 입혀진 SCM415 시편을 비교하였으며 증착된 박막의 두께는 약 3 µm이다. 시험 조건은 거리는 500 m, 속도는 100 mm/s, 하중은 5 N, 볼은 SUJ2를 사용하였다. 시험 결과 Ti-Al-Si-N 박막이 입혀진 시편이 상대적으로 낮은 마찰계수값을 가지는 것을 확인할 수 있었으며 그 값은 약 0.66이다. 시험 후 박막의 마모를 확인하

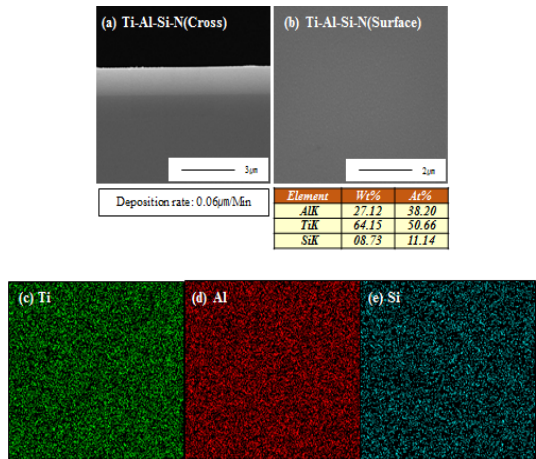


Fig. 5. SEM micrographs and mapping analysis of Ti-Al-Si-N coating; (a) cross, (b) surface, (c) Ti, (d) Al, and (e) Si.

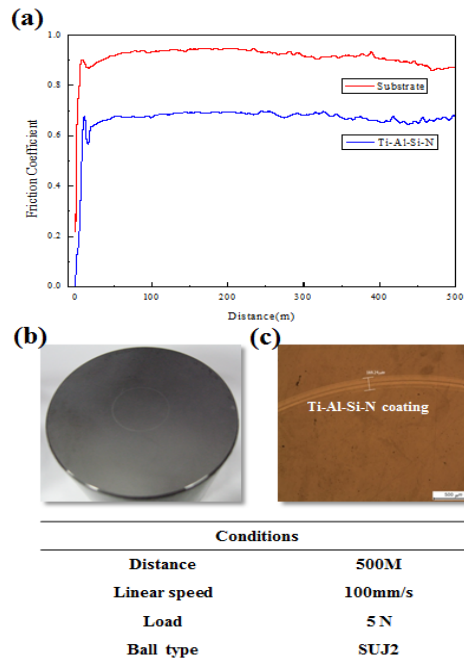


Fig. 6. Friction test results of substrate, Ti-Al-Si-N coating.

기 위해 현미경 관찰을 진행하였고, 볼에 의한 흔만 관찰이 되고, 막의 손상은 전혀 없었으며 볼에 의한 흔의 폭을 확인한 결과 약 169 µm였다. 마찰 시험 결과를 통해 SCM415 시편의 Ti-Al-Si-N 박막에 의한 마찰계수 저감 및 마모 특성이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 논문에서는 유성볼밀링 공정을 통해 Ti-40 at% Al-10 at% Si 합금분말을 제조하였고, 방전 플라즈마 소결공정을 통해서 Ti-40 at% Al-10 at% Si 합금 타겟을 성공적으로 제작하였다. 제작한 합금 타겟은 스퍼터 공정을 이용하여 박막을 제작하였고, 기존 복수의 타겟을 이용한 공정과 Si이 함유된 가스를 이용한 공정의 복잡화 문제점을 해결하였다. 분말, 타겟, 코팅 모두 매우 높은 조성 균일도를 가졌으며 박막의 경우 약 50 nm 이하의 미세 결정립을 가지는 것을 관찰하였다. 박막의 기계적 특성평가를 위해 경도를 측정한 결과 약 35 GPa의 높은 경도값을 가지는 것을 확인하였고 마찰계수 측정 결과 약 0.66으로 코팅이 되지 않은 기판대비 약 27% 이상 마찰계수가 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 마찰 시험 후 박막의 손상은 전혀 발생하지 않았다. 이러한 결과를 통해 추후 공구, 자동차, 항공 등과 같이 고경도, 저마찰 특성이 필요로 하는 산업에 Ti-Al-Si-N 코팅을 적용한다면 에너지를 절약할 수 있으며 기존 부품의 내구성을 향상시켜 비용 절감에 유리할 것이라 사료된다. 또한, 추가적으로 조성변화 및 원소 추가로 인한 코팅에 대한 연구가 계속적으로 발전할 것이라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원 산업기술혁신사업의 일환으로 수행하였음. [10063502, 기존 코팅소재보다 물성이 우수한 나노-마이크론 코팅 소재 및 이를 적용한 난삭재 절삭공구개발]

REFERENCES

- [1] J. Takadom and H. H. Bennani, *Surf. Coat. Technol.*, **96**, 272-282 (1997). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00182-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00182-5)]
- [2] H. Riedl, C. M. Koller, F. Munnik, H. Hutter, F. Mendez Martin, R. Rachbauer, S. Kolozsvári, M. Bartosik, and P. H. Mayrhofer, *Thin Solid Films*, **603**, 39-49 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.01.039>]
- [3] I. V. Safronov, V. I. Shymanski, V. V. Uglov, N. T. Kvasov, and N. N. Dorozhkin, *Comput. Mater. Sci.*, **123**, 256-262 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.06.006>]
- [4] M. Naddaf, B. Abdallah, M. Ahmad, and M. A-Kharroub, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **381**, 90-95 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2016.05.029>]
- [5] Y. X. Ou, J. Lin, S. Tong, W. D. Sproul, and M. K. Lei, *Surf. Coat. Technol.*, **293**, 21-27 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.009>]
- [6] J. Shi, C. M. Muders, A. Kumar, X. Jiang, and Z. L. Pei, J. Gong, C. Sun, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 9642-9649 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.002>]
- [7] J. Shi, A. Kumar, L. Zhang, X. Jiang, Z. L. Pei, J. Gong, and C. Sun, *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 2947-2953 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.027>]
- [8] Z. G. Yuan, L. Sun, W. B. Gong, Z. L. Xu, and X. Wu, *Thin Solid Films*, **603**, 75-79 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.01.053>]
- [9] Q. Ma, F. Zhou, S. Gao, Z. Wu, Q. Wang, K. Chen, Z. Zhou, and L.K.Y. Li, *Appl. Surf. Sci.*, **377**, 394-405 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.190>]
- [10] S. J. Heo, S. W. Kim, I. W. Yeo, S. J. Park, and Y. S. Oh, *Ceram. Int.*, **42**, 5231-5237 (2016).
- [11] C. W. Zou, J. Zhang, W. Xie, L. X. Shao, L. P. Guo, and D. J. Fu, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 10373-10378 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.086>]
- [12] M. Thuvander, G. Östberg, M. Ahlgren, and L.K.L. Falk, *Ultramicroscopy*, **159**, 308-313 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.04.008>]
- [13] H. C. Lee, K. I. Moon, and P. K. Shin, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **49**, 4 (2016).