고에너지밀도 캐패시터를 위해 PET 기판에 증착한 TiO₂ 박막의 특성

박상식[†]

경북대학교 나노소재공학부

Properties of TiO₂ Thin Films Deposited on PET Substrate for High Energy Density Capacitor

Sangshik Park[†]

School of Nano-Materials Engineering, Kyungpook National University 742-711, Korea

(2012년 6월 27일 접수 : 2012년 7월 23일 최종수정 : 2012년 7월 23일 채택)

Abstract TiO₂ thin films for high energy density capacitors were prepared by r.f. magnetron sputtering at room temperature. Flexible PET (Polyethylene terephthalate) substrate was used to maintain the structure of the commercial film capacitors. The effects of deposition pressure on the crystallization and electrical properties of TiO₂ films were investigated. The crystal structure of TiO₂ films deposited on PET substrate at room temperature was unrelated to deposition pressure and showed an amorphous structure unlike that of films on Si substrate. The grain size and surface roughness of films decreased with increasing deposition pressure due to the difference of mean free path. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis revealed the formation of chemically stable TiO₂ films. The dielectric constant of TiO₂ films was significantly changed with deposition pressure. TiO₂ films deposited at low pressure showed high dissipation factor due to the surface microstructure. The dielectric constant and dissipation factor of films deposited at 70 mTorr were found to be 100~120 and 0.83 at 1 kHz, respectively. The temperature dependence of the capacitance of TiO₂ films showed the properties of class I ceramic capacitors. TiO₂ films deposited at 10~30 mTorr showed dielectric breakdown at applied voltage of 7 V. However, the films of 500~300 nm thickness deposited at 50 and 70 mTorr showed a leakage current of $\sim 10^{-8} \sim 10^{-9}$ A at 100 V.

Key words TiO₂, high energy density, capacitor, r.f. sputtering, dielectrics.

1. 서 론

최근의 환경 및 에너지에 대한 관심으로 수요가 증가하고 있는 하이브리드 및 전기 자동차나 태양광발전, 풍력발전용의 인버터기에는 고에너지밀도 캐패시터가 필수적이 되었으며, 높은 에너지 밀도를 요구하는 전력전자, 펄스파워 등의 응용분야가 확대되어, 의료용의 제세동기(defibrillator), 펄스파를 사용하는 군사용무기체계, 항공우주분야 등의 전원장치 등에 광범위하게 이용되고 있으며 최근 들어 수요가 급격히 증가하고 있다.¹⁻³⁾ 동분야에 현재 사용되는 파워용 캐패시터는 PET(Polyethylene terephthalate)와 PP(Polypropylene)와 같은 폴리머 유전체를 사용하는 범용 필름 캐패시터가 사용되었으나 PET와 PP와 같은 유전체는 유전율이 2~3의 낮은 값을 가지고 있어⁴⁾ 고에너지밀도를 구현하기엔 한계가 있다. 캐패시

터의 에너지밀도는 아래 (1)식과 같이 표현할 수 있다.

$$J = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E_b^2 \quad (1)$$

J는 에너지밀도(J/cm³), ϵ_0 는 진공의 유전율(8.85×10^{-12} F/m), ϵ_r 는 유전체의 유전율, E_b 는 유전체의 절연파괴강도(V/m)이다. 따라서 캐패시터가 높은 에너지밀도를 갖기 위해서는 높은 유전율과 절연파괴강도가 필요하다. 다양한 유전체중 TiO₂는 약 100정도의 상대적으로 높은 유전율과 100 kV/cm 이상의 높은 절연파괴강도를 보이기 때문에 고에너지밀도 캐패시터에의 적용을 위한 유전체로 관심을 받아왔다.⁵⁾

본 연구에서는 고에너지 밀도 캐패시터의 요구 성능을 만족시키기 위하여 10~50 μ m 두께의 유연성을 갖는 PET 기판위에 세라믹 유전체인 TiO₂ 박막을 스퍼터 증착법에 의해 증착하여 종래의 필름캐패시터의 구조를 유지하면서 TiO₂ 박막으로 구성된 캐패시터를 제조하고자 하였다. 캐패시터를 제조하기 위해서는 롤투롤(roll to roll)

[†]Corresponding author
E-Mail : parkss@knu.ac.kr (S. Park)

공정을 이용하여 연속적인 막의 증착이 요구되며, PET는 통상 125°C까지의 사용온도 한계로 인해 증착중에 수축이 일어나지 않도록 기관의 냉각이 필요하고, 후 열처리가 불가하다. 캐패시터 시작품 제작에 앞서 수백nm~수 μ m 두께의 TiO₂ 박막을 증착압력에 따라 증착한 후 다양한 물성 및 전기적 특성을 분석하여 고에너지밀도 캐패시터에의 적용가능성을 평가하였다.

2. 실험 방법

TiO₂ 박막의 r.f. magnetron sputtering을 위한 타겟은 고순도의 TiO₂ 분말(> 99.999%)을 이용하여 분말소결법에 의해 제조하였고, PET(SK, 한), Si(LG Siltron, 한), Al 증착 PET(Al/PET, Steiner, 독)를 기관으로 사용하여 스퍼터링 하고, 기관에 따른 막성장 거동을 확인하였다. PET 기관은 열변형을 방지하기 위하여 냉각수가 순환하는 기관홀더에 직접 부착하여 사용하였다. 타겟과 기관 사이의 거리, 인가전력이 적정하지 않으면 PET기관의 열변형이 유발되어 예비실험을 통해 거리 및 인가전력의 범위를 결정하였다. 스퍼터링 챔버를 5×10^{-6} Torr로 배기한 후, Ar가스를 주입하였으며 타겟은 조성의 균질성 확보와 표면의 오염물을 제거하기 위하여 30분 동안 선 스퍼터링 하였다. 증착압력을 스퍼터링 변수로 택해 TiO₂ 박막을 제조한 후 막의 다양한 물성을 평가하였다. 증착압력은 Ar 가스를 주입하면서 밸브의 개폐정도를 조절하여 10 mTorr ~ 70 mTorr의 범위로 조절하여 증착을 진행하였다. 상세한 증착조건은 Table 1에 나타내었다. 제조된 박막의 결정구조는 Cu K α radiation과 Ni 필터를 사용한 X-ray 회절장치(XRD, Panalytical X'pert pro)를, 박막의 미세구조는 주사전자현미경(SEM-EDX, Jeol, JSM-6700F)을 이용하여 분석하였다. 박막의 표면미세구조는 SPM(Digital instrument, NanoScope)을, 화학조성 및 결합상태를 확인하기 위하여 XPS(ULVAC-PHI, Quantera SXM) 분석을 실시하였다.

전기적 특성을 측정하기 위해 시판되는 금속화 필름인 Al/PET 기관에 TiO₂ 박막을 증착한 후, 마스크를 사용하여 상부전극으로 100 μ m의 직경을 갖는 알루미늄을 약 100 nm의 두께로 dc sputtering법으로 증착하여 MIM

(metal-insulator-metal) 구조를 갖도록 하였다. 유전상수 및 유전손실의 주파수 특성(C-F)은 impedance gain phase analyzer(HP 4194A)를 이용하였고, 온도변화에 따른 유전특성 측정을 위해 핫척에서 온도를 변화시켰으며, 누설전류특성은 picoammeter(HP 4140B) 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PET, Al/PET 및 TiO₂/Al/PET막의 미세구조와 이들 시편의 XRD 패턴을 보인다. 기관으로 사용한 Fig. 1(a)의 PET의 미세구조는 연신공정에서 나타나는 전형적인 표면 미세구조를 보였다. 또한 20~30°의 2 θ 범위에서 나타나는 피크는 PET의 반결정질 구조에 기인하는 피크라고 할 수 있다.⁶⁾ Fig. 1(b)는 PET위에 코팅된 Al 막의 미세구조를 보인다. 미세한 결정립들은 보이지만 얇은 막 두께로 인해 결정립이 분명치 않고, PET피크에 비해 피크강도는 작으나 Al은 38.3° 부근에서 (111)의 결정질피크를 보인다. Fig. 1(c)는 최상층에 TiO₂를 50 mTorr에서 540 nm의 두께로 증착한 TiO₂/Al/PET막의 미세구조를 보인다. TiO₂막도 Al막과 유사하게 미세 결정립들로 구성된 것으로 보여지나 TiO₂의 결정질 피크는 나타나지 않고 PET와 Al피크만이 보여진다. 이는 Fig. 2의 TiO₂/PET 시편에서도 PET피크만이 나타나는 현상과 같은데 TiO₂막이 비정질 혹은 미세결정질로 이루어졌음을 의미한다. Fig. 1(d)는 피크세기를 비교하기 위하여 같은 척도로 나타낸 Fig. 1(a)~(c)의 XRD패턴이다. 25.8° 부근에서 나타나는 PET의 주피크는 상부 증착층의 형성에 따라 피크 강도가 현저히 감소함을 보이고 TiO₂/Al/PET 시편에서 피크가 보이지 않을 정도로 감소하였다.

Fig. 2는 증착압력을 달리하면서, 막성장의 기관의존성을 평가하기 위하여 Si 및 PET 기관위에 증착한 TiO₂ 막의 XRD 패턴을 보인다. Si 기관에 증착한 TiO₂막의 경우, TiO₂막의 두께에 따라 결정화도가 변하는 특성을 보였다. 증착압력이 증가함에 따라 막의 두께는 각각 1.2, 0.58, 0.54, 0.38 μ m로 감소하였고, 10 mTorr에서 증착한 막은 상온증착임에도 불구하고 A로 표기한 Anatase상으로 성장하였다. 30 mTorr이상의 압력에서 증착한 TiO₂막은 어떠한 결정피크도 보이지 않았다. 그러나 본 논문에서 보이지 않았지만 30 mTorr이상의 압력에서도 두께를 약 1 μ m로 증가시켰을 때 결정질피크를 나타내는 것으로 보아 일정두께 이상에서 결정화가 진행되는 것으로 판단된다. 반면 PET위에 증착한 TiO₂막의 경우, Fig. 1(d)에 보인 20~30°범위의 PET 피크만이 관찰되어 증착압력에 무관하게 비정질로 성장하는 것으로 보인다. PET기관에 TiO₂막의 제조는 의공학 및 표시소자 등에 적용을 위해

Table 1. Sputtering conditions of TiO₂ thin films.

Target-substrate distance	60 mm
Substrate	PET, Si
Base pressure of chamber	5×10^{-6} Torr
Chamber pressure	10~70 mTorr
Applied power	200~300W
Plasma gas flow(Ar)	10sccm
Substrate temperature	Room temp.

Fig. 1. SEM images and XRD patterns of (a) PET, (b) Al/PET, (c) TiO₂/Al/PET and (d) XRD patterns of (a)~(c) samples.

Fig. 2. XRD patterns of TiO₂ films deposited on (a) Si and (b) PET substrates at various working pressure.

진행되었는데, PET위에 증착한 TiO₂막의 경우, 비정질 혹은 미세결정질로 성장하는 것이 일반적이다.^{7,8)}

Fig. 3은 PET 기판위에 증착압력을 달리하여 증착한 TiO₂ 박막의 SEM 표면이미지를 보인다. 증착압력에 따른 미세구조의 변화가 보이는데, TiO₂ 박막층에 손상을 줄 수 있는 PET 기판의 탈부착과정이 있었음에도 전체적으로 균열은 나타나지 않았다. 10 mTorr의 증착압력에서 증착한 막의 경우 미세구조가 조악하면서 백색 결정들의 모습을 보였다. 이는 낮은 압력에서 상대적으로 큰 챔버내 수분의 영향으로 박막표면에 수산기(OH)가 형성됨에 기인하는 것으로 판단된다. 30 mTorr이상에서 증

착한 박막들의 결정들은 매우 미세한 크기로 이루어져 있으며, 증착압력이 증가함에 따라 결정립크기가 감소하는데, 이는 증착압력이 증가함에 따라 평균자유행로가 감소하고 그로 인해 도달하는 원자들의 운동에너지가 감소함으로 점차 미세해지는 것으로 보고된다.⁹⁾

TiO₂막의 증착 후 테이프 테스트를 통해 부착력을 확인하였는데, 탈착이 일어나지 않는 양호한 부착성을 보였다. 박막의 표면형상은 TiO₂막의 전기적 성질에 영향을 미치기 때문에 중요한 변수이므로 TiO₂ 막의 표면형상에 대한 증착압력의 효과를 AFM을 이용하여 분석하였다. Fig. 4는 증착압력에 따라 PET 기판과 그 위에 증착한

Fig. 3. SEM surface images of TiO_2 films deposited on PET substrates at various working pressure; (a) 10 mTorr, (b) 30 mTorr, (c) 50 mTorr and (d) 70 mTorr.

Fig. 4. AFM images of TiO_2 films deposited on PET substrates at various working pressure; (a) PET, (b) 30 mTorr, (c) 50 mTorr and (d) 70 mTorr.

TiO_2 막의 AFM 이미지를 보인다. Fig. 4(a)의 PET기판은 이축연신필름에서 나타나는 표면형상을 보이며 3.5 nm의 평균거칠기를 보인다. PET 기판에 증착한 TiO_2 막은 전

체적으로 치밀한 미세구조를 가지고 성장하였음을 알 수 있다. 증착압력이 증가함에 따라 거칠기가 감소하는 모습을 보이는데 이는 낮은 증착속도로 인해 낮은 에너지

를 갖는 배치를 이루기에 더욱 충분한 시간을 갖기 때문에 더 매끈한(smooth) 표면을 갖는 것으로 판단된다.¹⁰⁾

Fig. 5는 증착시 압력을 달리하여 PET기판위에 증착한 TiO₂막의 거칠기와 증착속도의 변화를 보인다. Fig. 5(a)의 거칠기에 있어 기판으로 사용한 PET의 RMS거칠기(Rms) 및 평균거칠기(Ra)는 각각 3.5 nm와 2.8 nm를 보였다. 증착압력을 증가시키에 따라 PET 기판위에 증착한 TiO₂막의 Rms 및 Ra 거칠기는 감소함을 보인다. 이는 앞에서 언급한 거칠기의 변화이유 때문으로 판단할 수 있다. Fig. 5(b)는 증착압력에 따른 TiO₂막의 증착속도의 변화를 보인다. 일반적으로 스퍼터링시 증착압력이 증가함에 따라, 증착속도가 감소하는데 이는 증착압력이 증가함에 따라 평균자유행로가 짧아져 증착개스와 증발

입자와의 산란이 증가하기 때문으로 생각할 수 있다. 본 연구에서 증착한 TiO₂막의 경우, 10 mTorr에서 200W로 증착 시, 0.11 nm/s의 증착속도를 보이고, 증착압력이 증가함에 따라 증착속도는 감소하여 70 mTorr의 압력에서는 0.03 nm/s의 증착속도를 보여 일반적인 증착압력의 의존성을 따랐다.

Fig. 6은 50 mTorr에서 PET기판위에 증착한 TiO₂ 박막의 XPS 스펙트럼을 보인다. Fig. 6(a)는 PET기판 및 증착한 TiO₂ 박막의 wide scan을, Fig. 6(b)는 457.5, 463.2 eV의 Ti2p와 529.9eV에서의 O1s 피크의 스펙트럼을 보인다. Fig. 6(c)는 Ti2p의 두 피크를 Gauss-Lorentz 함수를 이용하여 457.32, 457.48, 462.47, 463.34eV에서 4개의 피크로 분리한 결과이며, 각각은 Ti³⁺2p_{3/2}, Ti⁴⁺2p_{3/2},

Fig. 5. (a) roughness and (b) deposition rates of TiO₂ films deposited on PET substrates at various working pressure.

Fig. 6. XPS spectra for (a) wide scan, (b) O1s and Ti2p, (c) Ti2p and (d) O1s obtained from TiO₂ film deposited on PET substrates.

$Ti^{3+}2p_{1/2}$, $Ti^{4+}2p_{1/2}$ 로 대응된다.^{11,12)} TiO_2 박막의 산화상태를 확인하기 위하여 Ti^{3+} 와 Ti^{4+} 와 대응하는 피크의 면적비($Ti^{3+}2p_{3/2}/Ti^{4+}2p_{3/2}$)와 ($Ti^{3+}2p_{1/2}/Ti^{4+}2p_{1/2}$)를 확인한 결과 각각 0.30과 0.32를 나타내어 TiO_2 박막의 표면은 주로 Ti^{4+} 상태로 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 6(d)는 529.9eV의 O1s 피크를 529.03과 530.36eV에서 두 개의 피크로 분리한 결과이며 각각은 $TiO_2(Ti^{4+}-O)$ 와 OH에 기인한 것으로 볼 수 있다.¹³⁾ 이들의 면적이 차지하는 비율은 각각 80.85와 19.15%를 보여 표면의 수산기(OH⁻) 보다는 Ti^{4+} 와 결합된 산소임을 알 수 있다. 이러한 결과는 TiO_2 박막이 PET 표면위에 화학적으로 안정한 결합상태로 성장했음을 의미한다.

Fig. 7는 증착압력을 달리하여 제조한 TiO_2 박막의 용량과 유전손실의 주파수 의존성을 보이고 있다. Fig. 7(a)로부터 1kHz에서 10MHz의 주파수 영역에서 공진주파수대인 약 4MHz까지 주파수 증가에 따라 용량이 감소하는데 낮은 증착압력에서 증착한 박막의 경우, 저주파에서 높은 용량값을 보이다가 주파수 증가에 따라 급하게 감소하는 특징을 보인다. 이러한 용량의 감소는 유전율 자체의 변화보다는 등가직렬저항(ESR) 및 유전손실의 변화에 따른 값으로 생각할 수 있다. $\tan\delta = 2\pi fCR$ (2) ($\tan\delta$: 유전손실, f: 주파수, C: 용량, R: 등가직렬저항)의 식에 따라 유전손실과 용량값이 비례해서 변하기 때문에

낮은 압력에서 증착한 막의 용량값이 크게 나타나는 것으로 생각할 수 있다. Fig. 7(b)의 유전손실은 낮은 압력에서 증착한 막의 경우 매우 큰 값을 보이는 반면, 70 mTorr에서 증착한 TiO_2 박막의 경우, 0.08의 값을 보여 비교적 적정한 값으로 판단된다. 박막의 유전손실에 영향을 주는 구조적 결함은 박막과 전극 사이의 계면이나 표면에서 격자붕괴 혹은 표면형상에 의해 유발되는 것으로 보고된다.¹⁴⁾ 낮은 압력에서의 높은 유전손실은 박막표면 및 전극계면 특성의 열화와 관련이 있는 것으로 판단된다. 70 mTorr에서 증착한 TiO_2 박막의 유전상수를 계산한 결과 전극위치에 따라 1kHz에서 약 100~120의 값을 보였다. 비정질 막임을 고려할 때, 큰 값이라 할 수 있으며, 비정질막에서도 두께나 측정조건에 따라 유전상수가 변화함이 보고되고 있고^{15,16)} TiO_2 박막에 대한 연구^{5,17)}에서 얻어진 값들과 비교할 때, 유전상수는 양호한 값을 보였다.

Fig. 8(a)는 70 mTorr에서 증착한 박막의 온도에 따른 용량의 변화를 보인다. 125°C까지의 사용을 목표로 했기 때문에 25~125°C범위에서 용량의 변화를 측정하였다. 온도에 따라 용량변화가 작은 특성이 요구되는데, 음의 온도구간의 측정은 이루어지지 않았으나 온도가 증가함에 따라 용량 변화가 작은 세라믹캐패시터의 class I 유전체 특성을 보였다. 고에너지밀도 캐패시터에 TiO_2 박막을

Fig. 7. (a) capacitance and (b) dissipation factor of TiO_2 films deposited at various working pressure.

Fig. 8. (a) variation of capacitance as a function of temperature and (b) leakage current of TiO_2 films deposited at various working pressure.

적용하기 위해서는 높은 절연파괴강도값이 필요하므로 누설전류가 작은 것이 양호하다. Fig. 8(b)는 증착압력을 달리하여 제조한 박막들의 인가전압에 따른 누설전류거동을 보이고 있다. 증착압력이 증가함에 따라 막의 두께가 얇아짐에도 불구하고 누설전류는 감소하는 경향을 보인다. 일반적으로 누설전류는 결정화도, 결정립도, 표면거칠기 등에 의해 영향 받는다. 10 및 30 mTorr에서 증착한 막은 7V 부근에서 절연파괴가 일어나는데, 50, 70 mTorr에서 증착한 막은 100V까지 작은 누설전류만을 보였다. 높은 압력에서 증착된 박막의 경우, Fig. 3 및 4에 보인 바와 같이 미세한 결정립과 매끈한 표면 미세구조로 인해 작은 누설전류를 보이는 것으로 판단되며, 70 mTorr에서 증착한 378 nm의 TiO₂막은 100V의 인가전압에서 2.7×10^{-9} A 값을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 PET 기판위에 TiO₂박막을 r.f. magnetron sputtering을 이용하여 증착하고, 제조시 증착압력을 변수로 하여 이에 따른 성장거동과 전기적 특성을 평가하였다. 상온에서 PET에 증착한 TiO₂박막은 증착압력과 무관하게 비정질로 성장하였고, 증착압력이 증가함에 따라 표면거칠기가 3~1 nm의 범위에서 작아지고 치밀한 미세구조로 변화하였다. TiO₂ 박막의 표면은 주로 Ti⁴⁺상태로 형성되어 결합이 적은 화학적상태를 이루고 있었으며 표면에 부분적으로 수산기(OH⁻)의 존재를 보여 TiO₂ 박막이 PET 표면위에 안정적으로 성장하였고, 적절한 기판과의 부착강도를 나타내었다. 유전상수는 증착압력에 따른 표면미세구조의 변화로 인해 낮은 압력에서 증착한 박막은 높은 유전손실을 나타냈고 이 영향을 받아 용량이 큰 값을 보였으나, 주파수증가에 따라 급격히 감소하는 모습을 보인 반면, 높은 압력에서 증착한 막의 경우, 유전손실값이 비교적 작았으며, 주파수에 따른 용량변화도 크지 않았다. 70 mTorr에서 증착한 막의 경우 1kHz에서 100~120의 유전상수와 0.08의 유전손실값을 보였다. TiO₂막은 온도에 따른 용량변화가 미세하였고, 70 mTorr에서 증착한 378 nm의 TiO₂막은 100V의 인가전압에서 2.7×10^{-9} A 값을 보였다. 유전손실과 누설전류를 감소시키기 위해 증착조건을 개선할 필요가 있으나 본 연구를 통해 TiO₂막의 고에너지밀도 캐패시터에의 적용가능성을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2011-0008164) 또한 AI 증착 필름을 제공해 준 (주) 뉴인텍에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Jayalakshmi and K. Balasubramanian, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **3**, 1196 (2008).
2. R. Vazquez-Reina, S. Chao, V. Petrovsky, F. Dogan and S. Greenbaum, *J. Power Sourc.*, **210**, 21 (2012).
3. K. R. Bray, R. L. C. Wu, S. Fries-Carr and J. Weimer, *Thin Solid Films*, **518**, 366 (2009).
4. A. Nishino, *J. Power Sourc.*, **60**, 137 (1996).
5. S. Chao and F. Dogan, *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, **8(6)**, 1363 (2011).
6. C. R. Martins, Y. M. de Almeida, G. C. do Nascimento and W. M. de Azevedo, *J. Mater. Sci.*, **41**, 7413 (2006).
7. K. N. Pandiyaraj, V. Selvarajan, M. Pavese, P. Falaras and D. Tsoukleris, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 1032 (2009).
8. K. O. Awitor, A. Rivaton, J. L. Gardette, A. J. Down and M. B. Johnson, *Thin Solid Films*, **516**, 2286 (2008).
9. L. T. Lamont and A. Lang, *J. Vac. Sci. Tech.*, **7**, 198 (1970).
10. Y. Zhao, Y. Qian, W. Yu and Z. Chen, *Thin Solid Films*, **286**, 45 (1996).
11. J. Guillot, F. Fabreguette, L. Imhoff, O. Heintz, M. C. Marco de Lucas, M. Sacilotti, B. Domenichini and S. Bourgeois, *Appl. Surf. Sci.*, **177**, 268 (2001).
12. J. Jun, J. H. Shin and M. Dhayal, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 3871 (2006).
13. P. M. Kumar, S. Badrinarayanan and M. Sastry, *Thin Solid Films*, **358**, 122 (2000).
14. V. M. Ferreira, J. L. Baptista, S. Kamba and J. Petzelt, *J. Mater. Sci.*, **28**, 5894 (1993).
15. M. Takeuchi, T. Itoh and H. Nagasaka, *Thin Solid Films*, **51**, 83 (1978).
16. M. D. Stamate, *Appl. Surf. Sci.*, **218**, 318 (2003).
17. R. C. Pullar, S. J. Penn, X. Wang, I. M. Reaney and N. McN. Alford, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 419 (2009).