

RF reactive magnetron sputtering으로 제조한 TiO₂ 박막의 구조 및 광학적 특성

강계원 · 이영훈 · 광재찬 · 이동구 · 정봉교* · 박성호* · 최병호†

금오공과대학교 신소재시스템공학부
*L.G. Philips Displays

Structural and Optical Properties of TiO₂ Thin Films Prepared by RF Reactive Magnetron Sputtering

Gye-Won Kang, Young-Hoon Lee, Jae-Chan Kwak, Dong-Gu Lee,
Bong-Kyo Jung*, Sung-Ho Park* and Boung-Ho Choi †

School of New Material & System Engineering, Kumoh National University of Technology
*L.G. Philips Displays

(2002년 1월 26일 받음, 2002년 6월 5일 최종수정본 받음)

Abstract Titanium oxide films were prepared by RF reactive magnetron sputtering. The effect of sputtering conditions on structural and optical properties was investigated systemically as a function of sputtering pressure (5~20 mTorr) and O₂/Ar flow ratio (0.08~0.4). The results of the X-ray diffraction showed that all films had only the anatase TiO₂ phase. At low sputtering pressure and O₂/Ar flow ratio, the films had preferred orientations along [101] and [200] directions. As the sputtering pressure and O₂/Ar flow ratio increased, the intensity of the 101 and 200 diffraction peaks decreased gradually. The microstructure of the sputtered films showed the fine grain size (20nm~50nm) and columnar microcrystals perpendicular to the substrate. With increasing the sputtering pressure and decreasing O₂/Ar flow ratio, the sputtered films showed the more porous columnar structure. XPS analysis showed that stoichiometric TiO₂ films were deposited at 7 mTorr sputtering pressure and 0.2 O₂/Ar flow ratio. The results of the X-ray diffraction showed that all films had only the anatase TiO₂ phase. Ellipsometric analysis showed that the refractive index increased from 2.32 to 2.46 as the sputtering pressure decreased. The packing density calculated using the refractive index varied from 0.923 to 0.976, indicating that TiO₂ films became denser as the sputtering pressure decreased.

Key words: titanium oxide, rf reactive magnetron sputtering

1. 서 론

TiO₂ 박막은 화학적으로 매우 안정하고 기계적 표면 경도가 우수하여 강화 코팅용 박막으로 활용될 뿐만 아니라, 가시광선 및 근적외선 영역에서 우수한 광투과도와 굴절률이 2 이상의 높은 값을 가지므로 반사방지막 (antireflection)¹⁾, 전장하에서 색상이 변화하여 EC (electrochromic) 표시소자²⁾, 또한 유전상수가 커서 반도체 메모리 캐패시터용 박막³⁾, 산소농도에 따라 전기저항이 변하는 전도도 변화형 산소센서⁴⁾ 등으로 이용될 수 있는 매우 활용도가 높은 박막 재료이다. 또한 최근에는 TiO₂의 n형 반도체적 특성을 이용하여 밴드 갭 이상의 광에너지 (300~400nm) 를 흡수하게 되면 TiO₂는 유기 오염물질을 제거하는 광촉매 활성이 일어나는 현상을 이용한 광촉매⁵⁾ 로써의 활용으로 많은 연구가 진행되고 있다.

TiO₂ 박막의 제조 방법으로는 졸-겔법⁶⁾, 진공 증착법⁷⁾,

화학기상증착법 (Chemical Vapor Deposit-ion : CVD)⁸⁾, 스퍼터링 (sputtering)⁹⁾ 법등이 알려져 있다. 이러한 방법 중에서 반응성 마그네트론 스퍼터링법¹⁰⁾은 금속타겟을 사용하여 높은 증착속도를 얻을 수 있으며, 낮은 기판온도를 유지할 수 있고, 비교적 수~수십 mTorr의 저진공에서 박막제작 작업을 할 수 있다. 또한 다른 박막제작 방법에 비해 박막의 조성을 제어할 수 있는 장점이 있어 상업적으로도 대량생산에 높은 가능성을 지니고 있다.¹¹⁾ 제조시 결정 조직과 화학량론 조성, 광학적 특성은 스퍼터링시 성막조건인 작업압력, 기판온도, 산소비율에 따라 크게 변화한다고 보고되어지고 있다. 그러나 Ti 금속 타겟을 이용하여 산화물이나 질화물의 박막을 제작할 때 반응성 스퍼터링의 주된 변수인 반응성 가스의 비율과 작업압력등의 공정변수에 대한 박막의 물성연구는 극히 미미한 실정이다.

본 연구에서는 Ti 금속 타겟을 이용하여 5~20 mTorr의 작업압력의 변화와 반응성 스퍼터링 시 산소의 비율(O₂

† E-mail: choibh@Kumoh.ac.kr

/Ar)이 0.08~0.4의 변화에 따른 TiO₂박막의 조성, 미세 조직, 광학적 특성의 변화와 상관관계에 대하여 체계적으로 분석, 평가하였다.

2. 실험 방법

사용된 기판은 유리 (soda lime) 와 Si 웨이퍼를 사용하였다. 시편의 세척은 기판의 오염물질을 제거하기 위해 아세톤, 메탄올 및 초순수를 사용하여 순서대로 초음파 세척과정을 거친 후 질소가스로 건조 후 즉시 챔버에 장착하였다. RF power generator와 matching network을 조절하여 RF power를 조절하였으며, 스퍼터링을 위한 가스는 MFC (mass flow controller)를 사용하여 sccm 단위로 조절하였다. 타겟은 영구자석 (5,000Gauss)이 부착된 Ti금속 (순도 99.8%, 3"×1/4" 디스크형)을 사용하였으며 스퍼터링을 위한 가스는 Ar (6N) 가스와 O₂ (4N) 가스를 사용하였다. 스퍼터링 하기 전에 원하는 진공도를 얻기 위하여 로타리펌프로 10⁻³ Torr 범위까지 펌핑한 후, 터보펌프로 펌핑하여 ~10⁻⁶ Torr의 진공도를 얻을 수 있었다. 원하는 진공도를 얻은 후에는 대기 중에 노출되어 타겟표면에 형성된 오염 물질을 제거하기 위하여 5분간 pre-sputtering을 행하였다. 타겟과 기판사이의 거리는 70 mm, RF power는 300 W로 고정하였으며, 이때 기판의 온도는 실온으로 스퍼터링을 행하였다.

반응가스인 O₂는 O₂/Ar 비율을 0.08~0.4로 변화시켰고, 작업압력은 5~20 mTorr로 변화시켜 TiO₂ 박막을 제조하였다. TiO₂ 박막의 작업압력과 산소량의 비율에 따른 박막의 특성은 500nm 두께의 시편을 제작하여 X-ray diffractometer (D5005, Bruker-AXS, Co K_{α1}, θ-2θ scan), X-ray Photoelectron Spectroscopy (VG MT-5000, VG Instrument.), Surface Profiler System (DEKTAK 3, VEECO), Field Emission Scanning Electron Microscopy (S-4100, HITACHI), Scanning Probe Microscope (NanoScope 3a, DIGITAL INSTRUM-ENTS), UV-visible Spectrometer (UV 20300, Schmidt Unicam), Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer (J.A. Woollam Co)로 증착박막의 구조 및 광학적 특성을 측정, 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂ 박막의 결정성

Fig. 1은 O₂/Ar 비율의 변화에 따른 박막의 결정성 변화 양상을 나타낸 XRD 패턴이다. Fig. 1에서 산소량에 관계없이 모두 [101]과 [200]의 결정방향을 가지는 TiO₂ anatase 결정이 생성되었으며, O₂/Ar 비율이 감소함에 따라 101 피크의 강도가 크게 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 O₂/Ar 비율 0.08에서 박막을 제조하였을 때는 새로운 결정 방향인 004 피크가 생성되고 있음을 알 수 있다.

그 이유는 작업 가스에서 산소가 감소되므로 스퍼터링 과정에서 타겟 표면에서 떨어져 나온 Ti 원자들이 산소가

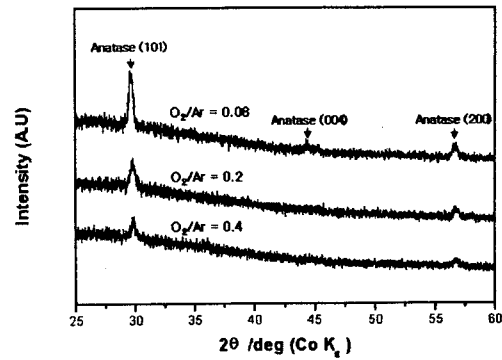


Fig. 1. XRD patterns of TiO₂ films deposited with different O₂/Ar ratio. (sputtering conditions: pressure 7 mTorr, T_{sub}=R.T. RF power 300W)

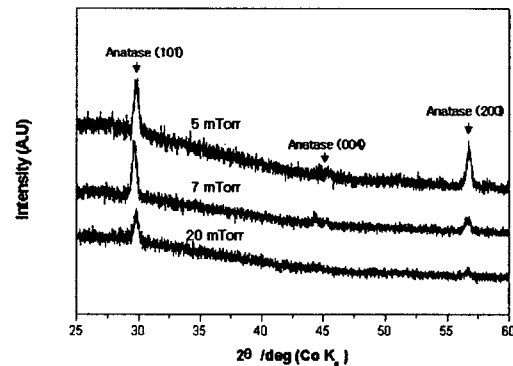


Fig. 2. XRD patterns of TiO₂ films deposited with different sputtering pressure. (sputtering conditions: O₂/Ar=0.08, RF power 300W, T_{sub}=R.T.)

와 충돌될 확률이 작아지고 그에 따라 Ti 원자의 이동도가 증가되어 결정성이 증가되는 것으로 생각된다. 이러한 결과에 대해 S.Ben Amor등도 산소의 감소는 스퍼터된 원자의 운동에너지증가에 의해 기판에 도달한 원자의 이동도가 증가되어, 생성이 어려운 [004] 결정방향이 생성 될 수 있다고 보고하였다.¹²⁾

Fig. 2는 스퍼터링 작업압력을 변화시키면서 증착시킨 TiO₂ 박막의 결정성 변화 양상을 나타낸 XRD 패턴이다. Fig. 2에서 작업압력에 상관없이 TiO₂ anatase 상의 101과 200 peak이 생성되었으며, 20 mTorr의 작업압력에서는 [200]방향의 결정이 아주 약하게 생성되었음을 알 수 있다. 이것은 작업압력의 증가에 따라 스퍼터된 원자들이 기판에 도달하기까지 가스와의 충돌로 인해 평균자유행로가 감소하게 되고 입자들의 운동 에너지가 감소되어 결정성이 감소되는 것으로 여겨진다. 그러나 작업압력이 감소함에 따라 101과 200 피크가 증가하였다. 특히 작업압력이 7 mTorr 이하에서는 004 피크가 생성되기 시작되었다. 그 이유는 작업압력이 낮아지므로 스퍼터된 Ti 원자가 가스에 의한 충돌이 감소하고 운동에너지가 증가하여 기판에서의 이동도가 증가한 것으로 Fig. 1과 같은 결과이었다. Meng등도 작업압력의 증가는 스퍼터된 원자들이 가스와의 충돌로 인해 원자들의 운동에너지가 감소하고 기판에 도달했을

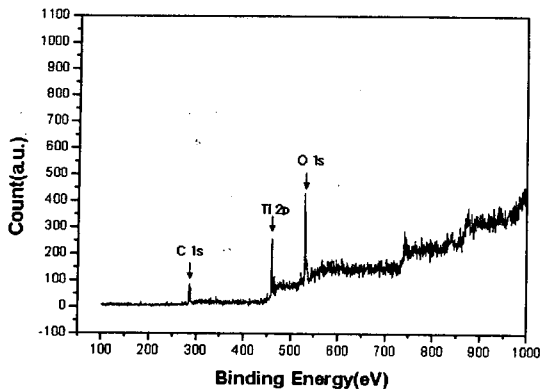


Fig. 3. XPS spectrum of deposited TiO₂ film. (sputtering conditions: pressure 7 mTorr, O₂/Ar=0.2, RF power 300W, T_{sub}=R.T.)

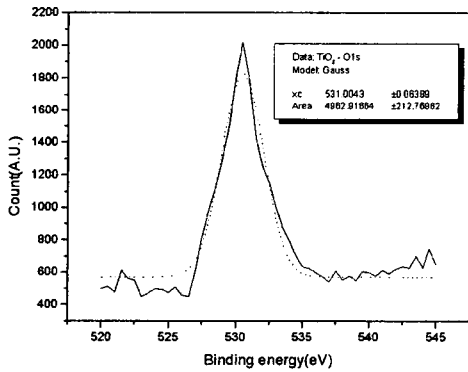
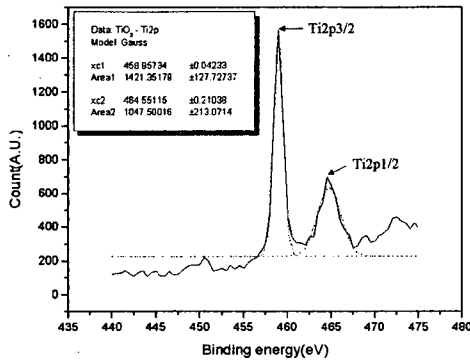


Fig. 4. XPS spectrum of deposited TiO₂ film. (sputtering conditions: pressure 7 mTorr, O₂/Ar=0.2, RF power 300W, T_{sub}=R.T.)

때 결정성장을 위한 이동도가 감소하여 결정성이 감소 한다고 설명하고 있다.¹³⁾

3.2 TiO₂ 박막의 화학량론

증착된 박막이 Ti와 O가 화학양론적으로 결합되었는지를 확인하기 위해 XPS를 이용하여 O/Ti 조성비 분석을 행하였다. Fig. 3은 작업압력 7 mTorr, O₂/Ar 비율 0.2로 형성한 TiO₂ 박막의 XPS 스펙트럼이다. XPS 분석결과 결합에너지 285eV에서 C1s과 TiO₂의 일반적인 결합인 Ti2p, O1s의 피크가 검출되었다. C1s는 박막 증착 후 XPS 분석 전까지 공기중에서의 오염으로 추정된다. 이러

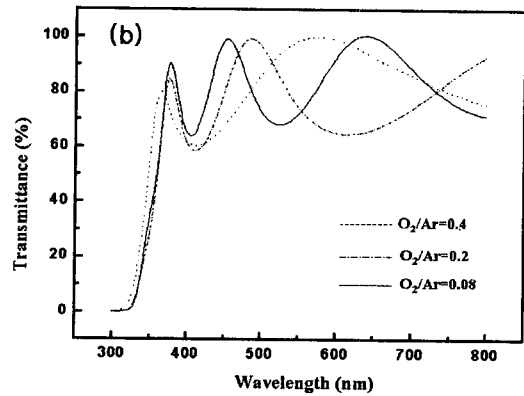
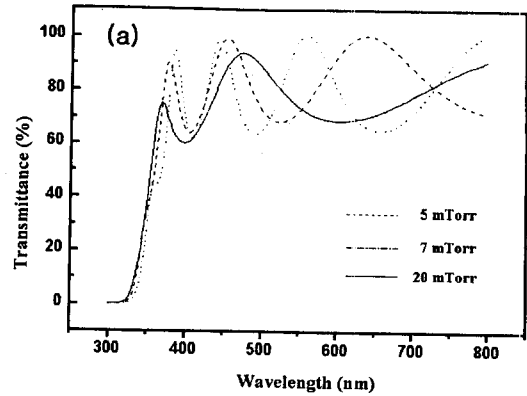


Fig. 5. Transmittance spectra as a function of wavelength for TiO₂ films at various parameters. (sputtering conditions: RF power 300W, T_{sub}=R.T. (a). different sputtering pressure at O₂/Ar=0.08 (b). different O₂/Ar ratio at 7 mTorr)

한 오염은 P.Babelon 등의 XPS 분석의 결과에서도 대기 중에 시편의 노출로 인한 오염에 의해서 C1s가 검출 되었다고 보고하였다.¹⁴⁾

XPS를 이용한 정량분석은 피크의 강도 크기의 비율과 면적비로 구할 수 있다. Fig. 4는 정량분석을 위해 Ti2p와 O1s의 스펙트럼을 분석한 것으로 O/Ti 비율이 2.01로 TiO₂ 화학량론조성에 근접한 값을 얻었다. Ti2p는 458, 9eV의 Ti2p3/2와 464.5eV의 Ti2p1/2 피크로 나누어지고, O1s는 531eV에서 검출되었다. Ti2p와 O1s의 면적비로 정량분석한 결과 O₂/Ar 비율의 증가에 따라 O/Ti의 값이 1.98에서 2.03의 비율을 나타내었고, 작업압력의 증가에 따라서는 O/Ti의 값이 1.96에서 2.02까지의 비율을 가졌다. O₂/Ar비율의 증가와 작업압력의 증가는 타겟의 표면에 산화층 생성의 증가로 Ti 산화물이 스퍼터링 되어 나오기 때문이라 생각된다. S.Ben Amor등도 산소가스의 증가에 따라 박막의 산소원자 비율이 증가하는 경향을 볼 수 있었으며¹²⁾, Meng 등도 작업압력의 증가로 인한 O/Ti의 값이 증가됨을 볼 수 있었다.¹³⁾

3.3 TiO₂ 박막의 투과도

Fig. 5는 작업압력이 5 mtorr에서 20 mtorr로 변화하고 O₂/Ar 비율이 0.08에서 0.4로 변화 함에 따라 증착된 TiO₂ 박막의 (~500nm) 가시광선 투과도를 측정된 것이다. Fig. 5(a)와 (b)에서 보면 본 실험의 공정변수 하에서는 가시광선 영역에서의 유리기준 기준으로 측정된 TiO₂ 박막

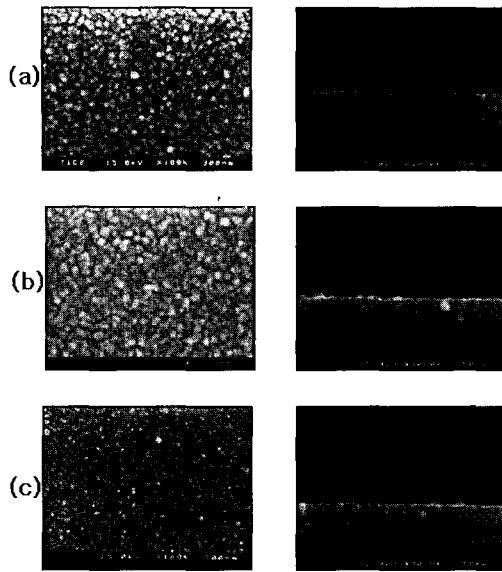


Fig. 6. Surface and cross-sectional SEM images of TiO₂ films deposited with different O₂/Ar ratio.(sputtering conditions : pressure 7 mTorr , RF power 300W, T_{sub}=R.T. (a). O₂/Ar=0.08 (b). O₂/Ar=0.2 (c). O₂/Ar=0.4)

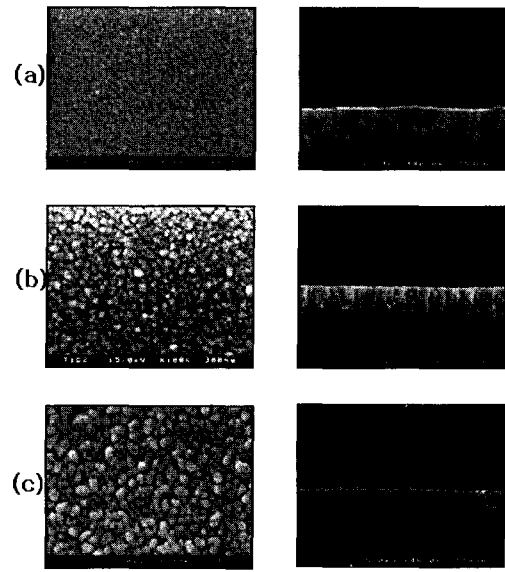


Fig. 8. Surface and cross-sectional SEM images of TiO₂ films deposited with different sputtering pressure. (sputtering conditions : O₂/Ar=0.08, RF power 300W, T_{sub}=R.T. (a). 5 mTorr (b). 7 mTorr (c). 20 mTorr)

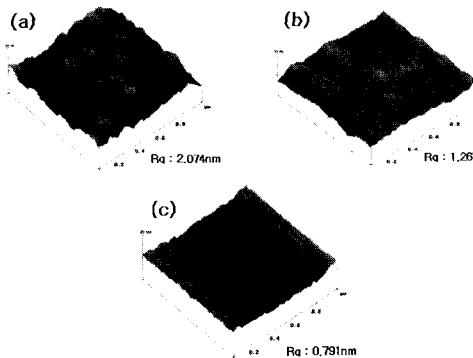


Fig. 7. Surface AFM images of TiO₂ films deposited with different O₂/Ar ratio.(sputtering conditions : pressure 7 mTorr ,RF power 300W, T_{sub}=R.T. (a). O₂/Ar=0.08 (b). O₂/Ar=0.2 (c). O₂/Ar=0.4)

의 투과도는 60~100% 범위였다. 본 실험에서는 작업압력과 O₂/Ar 비율에 따른 투과도는 제조된 시료의 두께오차 등으로 인해 상관성 규명이 어려웠다. 그러나 L.J. Meng¹³⁾과 M Ghanashyam Krishna¹⁵⁾ 등은 광학적 분석을 통해 박막의 작업 압력과 산소함량이 증가할수록 가시광선의 투과도가 증가한다고 설명하였다.

3.4 TiO₂ 박막의 미세구조

Fig. 6은 O₂/Ar 비율의 변화에 따라 표면과 단면의 미세구조를 보여준다. Fig. 6에서 볼수 있듯이 Thornton¹⁶⁾이 제창한 SZM (structure zone model)에서의 zone 1 영역에서와 같은 주상구조를 보여준다. 입자크기는 20~30nm 정도로 미세하고 O₂/Ar 비율의 증가에 따라 공간(void)이 적은 치밀한 주상구조로 변화하는 것을 볼 수 있다. 이러한

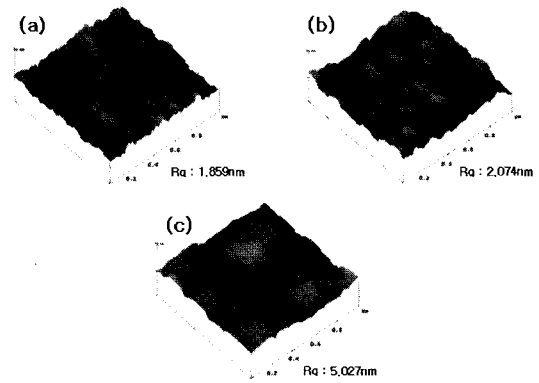


Fig. 9. Surface AFM images of TiO₂ films deposited with different sputtering pressure. (sputtering conditions : O₂/Ar=0.08, RF power 300W, T_{sub}=R.T. (a). 5 mTorr (b). 7 mTorr (c). 20 mTorr)

결과는 표면의 거칠기(rms roughness)를 분석한 AFM 분석에서도 확인 할 수 있었다. Fig. 7은 O₂/Ar 비율의 변화에 따른 AFM 분석으로 표면의 거칠기는 O₂/Ar 비율이 증가 될수록 2.074nm에서 0.791nm로 감소함을 볼 수 있다. 주상구조의 변화와 표면 거칠기의 변화는 산소가스의 증가에 따라 TiO₂입자들이 서로 가까이 합체 되어 조밀한 박막과 매끄러운 표면으로 된 것으로 추정된다. 이러한 결과는 N.Martin의 연구에서도 같은 경향성이 보고되어 지고 있다.¹⁷⁾

Fig. 8은 작업압력의 변화에 따른 TiO₂ 박막의 미세구조를 보여준다. 작업압력의 증가에 따라 조밀 주상구조에서 다공질 구조로 바뀌는 것은 볼 수 있으나 입자의 크기는 20nm에서 50nm 정도로 증가 하였다. Fig. 8 (b), (c)는 Thornton의 모델 Zone 1 영역에서와 같은 다공질 주상구

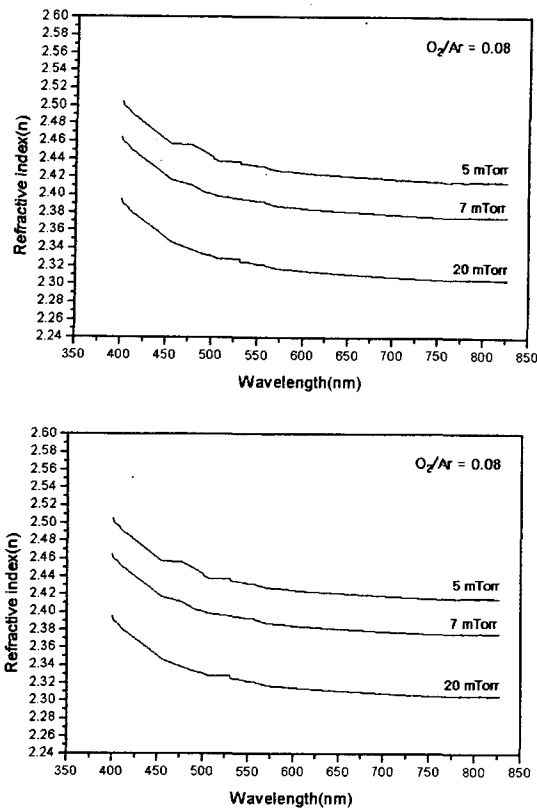


Fig. 10. The variation of refractive index as a function of O₂/Ar ratio and sputtering pressure (sputtering conditions: RF power 300W, T_{sub}=R.T.)

조를 보여주고 있다. 이러한 현상은 스퍼터링된 입자들의 가스와의 충돌현상으로 평균 자유 행로가 감소하여 운동에너지를 감소로 표면확산이 늦어지기 때문인 것으로 추정된다. Fig. 9는 작업압력의 변화에 따른 AFM 분석으로 표면의 거칠기가 작업압력의 증가에 따라 1.859nm에서 5.027nm로 증가되는 것을 보여준다. N.Martin등은 작업압력의 증가는 기판에서 박막성장에 영향을 주는 이온들이 가스와의 충돌로 인한 열화현상(thermalization effect)으로 설명하였으며, 에너지가 감소하므로 기판에서의 이동도가 감소하여 다공질의 주상구조가 생성된다고 설명하였다.¹⁸⁾

3.5 TiO₂ 박막의 굴절률

Fig. 10은 O₂/Ar 비율의 변화와 작업압력의 변화에 따른 굴절률의 변화를 보여준 것이다. O₂/Ar 비율의 증가에 따라 굴절률은 550nm 파장에서 2.39에서 2.48의 굴절률 변화를 보였고, 작업압력의 증가에 따라 2.46에서 2.32로의 감소를 보여준다. 박막의 밀도는 굴절률에 가장 큰 영향을 준다. SEM 분석과 AFM 분석에서도 알 수 있듯이 O₂/Ar 비율의 증가와 작업압력의 감소는 박막의 미세구조 변화에 영향을 주는 이온의 충격에 의한 표면에너지 증가와 기판에서의 입자의 이동도 증가로 조밀한 구조의 박막을 얻을 수 있었다. 이러한 조밀한 박막은 굴절률의 증가를 가져온다. 이러한 굴절률과 밀도의 상관관계는 굴절률의 값으로부터 박막의 충전밀도(P)를 구하였다.¹⁸⁾

$$P = \left\{ \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \right\} \times \left\{ \frac{n_b^2 + 2}{n_b^2 - 1} \right\} \quad (1)$$

여기서 n_f: refractive index of thin film

n_b: refractive index of bulk

이다.

식으로 계산한 TiO₂ 박막의 충전밀도는 0.923~0.983이었다. O₂/Ar 비율이 증가하고 작업압력이 감소할수록 TiO₂ 박막의 충전밀도는 증가하였다. 즉 더욱 더 조밀해짐을 알 수 있었다. 이러한 현상은 광학적인 상수인 굴절률 뿐만 아니라 앞 절에서 이미 언급한 표면거칠기, 파단면의 결정구조등에서도 관찰할 수 있었다. Table 1은 본 연구에서 행한 TiO₂ 박막의 제조 공정변수에 따른 물성적 특성을 측정, 분석한 결과를 요약, 정리한 것이다.

4. 결 론

본 연구는 RF 반응성 마그네트론 스퍼터링법에 의해 Ti 금속 타겟을 사용하여 반응성 가스인 산소가스 비율(O₂/Ar)의 변화와 작업압력의 변화에 따라 제조된 공정변수가 TiO₂ 박막의 미세구조, 화학량론 및 광학적 특성에 미치는 영향들을 체계적으로 분석, 평가 한 결과 다음과 같은 결과

Table 1. Some characteristics and properties of titanium oxide films deposited with different parameters.

Sputtering pressure (mTorr)	5		7		20
O ₂ /Ar ratio	0.08	0.08	0.2	0.4	0.08
Deposition rate (Å/min)	37	28	15	11	15
Refractive index (λ=550nm)	2.46	2.39	2.43	2.48	2.32
O:Ti ratio	1.96	1.98	2.01	2.03	2.02
Packing density	0.976	0.950	0.965	0.983	0.923
r.m.s roughness Rq(nm)	1.859	2.074	1.267	0.791	5.027

를 얻을 수 있었다.

1) 기판을 가열하지 않고 작업압력 5~20 mTorr와 O₂/Ar 비율이 0.08~0.4 범위에서 입자크기가 20~50nm 인 anatase 결정의 TiO₂ 박막을 얻을 수 있었다.

2) 작업압력과 O₂/Ar 비율이 감소할수록 anatase TiO₂ 결정성은 증가하며 결정성은 기판에 수직인 방향으로 주상 구조로 성장하였으며, 박막의 충전밀도가 0.983까지 증가하였다.

3) TiO₂의 화학량론 조성은 7 mTorr 작업압력과 O₂/Ar 비율이 0.2인 조건에서 TiO_{2.01}으로 가장 근접한 조성을 얻을 수 있었다.

4) TiO₂ 박막의 가시광선 영역에서의 투과도가 60~100%, 굴절율은 2.32~2.48로 비교적 우수하였다.

5) 1)~4)의 연구결과에서 본 연구는 입자크기가 미세한 TiO₂ 박막을 제조하므로 광 촉매 재료등의 응용가능성을 제시하였다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 금오공과대학교 학술연구비 지원으로 연구가 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Szczyrbowshi, G. Brauer, G. Teschner and A. Zmelty, *J. Non-Cryst. Solids* **218**, 25 (1997).
2. A.T. Baker, S.G. Bosi, J.M. Bell, D.R. MacFarlane, B.G. Monsma, I. Skryabin and J. Wang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **39**, 133 (1995).
3. Hisashi Fukda, Seigo Namioka, Miho Miura, Yoshihiro Ishikawa, Masaki Yoshino and Shigeru Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6034 (1999).
4. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines and F. Levy, *Sensors and Actuators* **26-27**, 71 (1995).
5. Atsuo Yasumori, Kenichi Ishizu, Shigeo Hayashi and Kiyoshi Okada, *Journal of materials Chemistry* **8**(11), 2521 (1998).
6. Toshinobu Yoko, Lili Hu, Hiromitsu Kozuka and Sumio Sakka, *Thin solid Films* **283**, 188 (1996).
7. Feng Zhang, Xianghuai Liu, yingjun Mao, Nan Huang, Yu Chen, Zhinong Zheng, Zuyao Zhou, Anqing Chen and Zhenbin Jiang, *Surf. Coat. Technol.* **103-104**, 146 (1998).
8. Heung Yong Ha, Suk Woo Nam, Tae Hoon Lim, In-Hwan Oh and Seong-Ahn Hong, *Journal of Membrane Science* **111**, 82 (1997).
9. F. Perry, A. Billard and C. Frantz, *Surf. Coat. Technol.* **94-95**, 681 (1997).
10. P. Alexandrov, j Koprinarova and D Todorov, *PII: S0042-207X (96) 00196-0*.
11. G. Brauer, J. Szczyrbowski and G. Techner, *Surf. Coat. Technol, J. Non-Cryst. Solids* **218**, 19 (1997).
12. S. Ben Amor, G. Baud, J.P. Besse and M. Jacquet, *Thin Solid Films* **293**, 163 (1997).
13. Li-Jian Meng and M.P. dos Santos, *Thin Solid Films* **226**, 22 (1993).
14. P. Babelon, A.S. Dequiedt, H. Mostefa-Sba, S. Bourgeois, P. Sibillot and M. Sacilotti, *Thin Solid Films* **322**, 63 (1998).
15. M. Ghanashyam Krishna and A. K Bhattacharya, *Vacuum*, Vol. **48**, No. 10, 879 (1997).
16. John A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 3059 (1986).
17. N. Martin, C. Rousselot, C. Savall and F. Palmino, *Thin Solid Films* **287**, 154 (1996).
18. N. Martin, A.M. E Santo, R. Sanjines and F. Levy *Surf. Coat. Technol.* **138**, 77 (2001).