

CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DEL RECOCIDO WO₃ CRECIDAS POR CALENTAMIENTO RESISTIVO

A. Méndez-López⁽¹⁾, J. Díaz-Reyes⁽²⁾, M. Galván-Arellano⁽³⁾, Jorge I. Rascon Contreras

(1) Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Universidad Autónoma de Puebla, MÉXICO.

(2) Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada, Instituto Politécnico Nacional, MÉXICO.

(3) Centro de Investigación y Estudios avanzados, Instituto Politécnico Nacional, MÉXICO.

(*) Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Universidad Autónoma de Puebla, MÉXICO

E-mail (autor de contacto): art1396@gmail.com

RESUMEN

El WO₃ ha sido crecido por la técnica de deposición de óxido metálico de filamento-caliente (HFMOD). El espectro de infrarrojo típico de la película WO₃ “como-crecida” presenta algunos picos anchos en la región 1400-3500 cm⁻¹, los cuales son asignados a los modos $\nu(\text{OH})$ y $\delta(\text{OH})$ de agua adsorbida y a las vibraciones correspondientes al óxido de tungsteno que están en la región infrarroja 1453-400 cm⁻¹ y alrededor de 3454 cm⁻¹, que corresponden a los modos de estiramiento, doblamiento y de red del tungsteno-oxígeno. El espectro de Raman del WO₃ “como crecida” muestra picos intensos en 801, 710, 262 y 61 cm⁻¹, que son típicos de WO₃ cristalino (fase-m) que correspondan a las vibraciones de estiramiento del enlace de oxígeno que son asignados a modos de estiramiento de W-O (ν) y doblamiento de W-O (δ), respectivamente, que se realzan incrementando su intensidad con los recocidos. Los espectros de fotoluminiscencia a 300 K del WO₃ “como crecido” muestran picos de emisión consiste de dos bandas centradas en 2.35 y 2.65 eV, las cuales corresponden a las emisiones luminiscentes verde y azul del espectro electromagnético. Las transiciones radiativas están en el rango de energías asociadas de impurezas, las cuales pueden ser asociadas a vacancias de oxígeno y a impurezas residuales. Como ha sido observado, la transición radiativa más energética cambia ligeramente a altas energías como la temperatura de recocido es incrementada y la transición radiativa verde se vuelve dominante. Este hecho podría indicar que la transición verde tiene su origen en las vacancias de oxígeno e intersticios de tungsteno.

Tópico 5: Materiales compuestos

Palabras clave: Oxido de tungsteno, HFMOD, Espectroscopia infrarroja, Dispersion Raman, fotoluminiscencia.

1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos metálicos son materiales importantes desde el punto de vista de la ciencia fundamental y aplicada. Particularmente, las películas de óxido de tungsteno y de molibdeno han sido el foco de las extensas investigaciones científicas debido a sus prospectivas aplicaciones tecnológicas en dispositivos electrocrómicos [1], sensores gasocrómicos [2] y en electrocatálisis [3]. Sin embargo, su propiedad investigada más intensiva es hasta ahora el electrocromismo. Las características de las películas WO₃ las hacen convenientes para los dispositivos o ventanas electrocrómicas (EC) [4]. Dependiendo de las condiciones y de las técnicas de la deposición, las películas pueden presentar

comportamientos estructurales, ópticos y eléctricos considerablemente diversos, y comportamientos por lo tanto diversos de la EC. La técnica de sputtering es la más ampliamente usada y deposición de películas a gran escala es disponible. Las películas WO_3 depositadas por sputtering en los sustratos son conocidos ser amorfas o policristalinas. Usando blancos de tungsteno (W) en sputtering reactivo por corriente directa del magnetrón (D.C.), las características de la película delgada pueden ser mejoradas controlando la atmósfera reactiva del gas.

Es recientes años, ha habido grandes esfuerzos de desarrollo en el área de los dispositivos EC debido a varias aplicaciones potenciales tales como encristalados arquitectónicos, techos corredizos (sun-roofs) de automóviles y edificios, displays para regulación de luz y ahorro de energía, etc. [5.6]. Los dispositivos electrocrómicos por lo tanto han atraído la atención extensiva entre los investigadores involucrados en la preparación de la películas delgadas [7].

Como es sabido, la calidad estructural y los componentes del material dominan las características físicas de las películas delgadas. El infrarrojo (IR) y la espectroscopia Raman son herramientas muy poderosas para analizar la estructura, la fase y los componentes de materiales tales como óxidos de tungsteno. Estas son adecuadas para estudiar la vibración y rotación de moléculas. Con estas técnicas, es posible no sólo identificar diversas fases del óxido sino también detectar H_2O intercalada. Tales estudios permiten obtener información fundamental sobre las películas WO_3 para sus aplicaciones. Granqvist había dado breves afirmaciones sobre vibraciones en el rango $400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ [8]. El modo de vibración Raman es relacionado con las estructuras moleculares por la comparación con espectros compuestos estándar o con cálculos teóricos Raman. El uso de dispersión Raman para estudiar películas delgadas ha sido reportado [9]. La exactitud, la confiabilidad e interpretación de los espectros Raman de los catalizadores del óxido de tungsteno se ha discutido [10]. El propósito de este papel es llevar a la evaluación estructural y óptica del material sólido identificado como WO_3 según lo evidenciado por rayos X, FTIR y Raman.

2. Detalles experimentales

El filamento del tungsteno (W) fue obtenido de una bombilla. Las películas delgadas fueron crecidas por la técnica de deposición de óxido metálico de filamento-caliente (HFMOD) a presión atmosférica sobre vidrio corning a temperatura ambiente; sus características principales se han reportado en la literatura [11]. El filamento es resistivamente calentado por una fuente de corriente alterna (AC). El oxígeno es admitido al compartimiento de crecimiento vía un flujómetro de masa electrónico. Desde las reacciones entre el oxígeno y el filamento metálico calentado, especies volátiles de óxido, W_xO_y , pueden ser formados, condensando en un sustrato cercano. La temperatura del sustrato se mide usando un termopar de cromel-alumel. La fase y la estructura cristalinas fueron determinadas con un difractor Bruker D8 discover la radiación del cobre $K\alpha$ (1.5406 \AA) a 40 kV y 40 mA usando la geometría de haz paralelo. El estudio de espectroscopia infrarroja fue realizado usando espectrómetro infrarrojo Brucker vertex 70 en el modo de reflectancia difusa (DR). Los experimentos de dispersión Raman Realizaron a temperatura ambiente usando la línea 6328 \AA de un láser He-Ne en incidencia normal para excitación. La luz laser fue enfocada a un diámetro de $6\text{ }\mu\text{m}$ en la muestra usando un objetivo del microscopio $50\times$ (abertura numérica 0.9). La potencia nominal del laser usada en estas medidas fue 20 mW . Cuidado fue tomado para evitar el calentamiento de la muestra involuntariamente al punto de cambiar su espectro Raman. La luz dispersada era analizada usando un sistema de micro-Raman (modelo de

Lambram de Dilor), un filtro notch holográfico hecho por Kaiser Optical System, Inc. (modelo superNotch-Plus), un CCD 256x1024-pixel usado como detector enfriado a 140 K usando el nitrógeno líquido, y dos rejillas intercambiables (600 y 1800 g/mm). El tiempo típico de adquisición del espectro fue limitado a 60 seg para reducir al mínimo los efectos térmicos de la muestra discutidos arriba. La calibración de la posición espectral absoluta para mejor que 0.5 cm^{-1} fue realizada usando la posición observada del Si la cual es desplazada desde 521.2 cm^{-1} por la línea de la excitación. La fotoluminiscencia fue realizada a temperatura ambiente y excitados con un Láser de He-Cd *Omnichrome* (Potencia de salida: $25 \text{ mW @ } 325 \text{ nm}$), un monocromador SCIENCETECH 9040 fue utilizado para realizar el barrido de la longitud de onda a temperatura ambiente en criostato CRYOGENIC.

3. Resultados y discusiones

Por difracción de rayos X se obtuvo que las películas de WO_3 como-crecidas presentan principalmente dos fases cristalinas: monoclinica y ortorrómbica. La principal estructura cristalina es monoclinica que es mostrado en la Fig. 1 y cuyos parámetros de red fueron calculados usando el software DICVOL04, obteniendo los siguientes valores de los parámetros de red: $a = 3.8465 \text{ \AA}$, $b = 7.5449 \text{ \AA}$, $c = 7.3066 \text{ \AA}$, $\beta = 90.924^\circ$ y el volumen de la celda unitaria es alrededor de 212.02 \AA^3 . Además, como las películas depositadas por HFMOD presentan dos fases cristalinas la caracterización por difracción de rayos X permite obtener la estequiometría química, dando WO_3 . La Fig. 2 ilustra la morfología superficial típica de la película WO_3 como-crecida obtenida por SEM-EDS, que revela la naturaleza rugosa y uniforme de la superficie, y además las medidas de SEM-EDS permiten el confirmar la composición química de las capas crecidas por HFMOD.

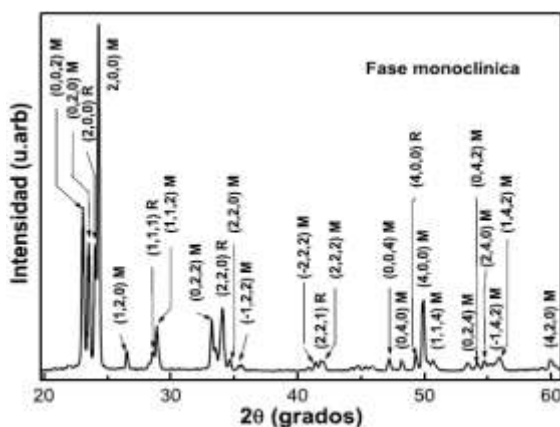


Fig. 1. Difractograma de XRD de la película WO_3 como-crecida depositada por calentamiento resistente comparado a la base de datos PDF-2.

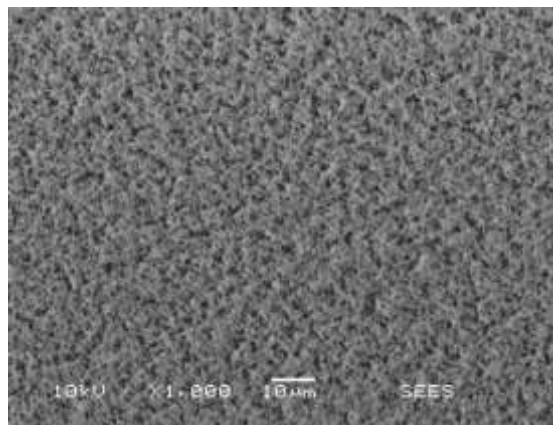


Fig. 2. La morfología superficial de WO_3 como-crecida la película obtenida por los SEM.

Debido a que el IR tiene alta sensibilidad en presencia de los grupos OH, una prueba experimental directa de la presencia de agua en las películas WO_3 como-crecidas puede ser deducida del espectro de reflectancia difusa (DR) ilustrado en la Fig. 3. Esto es un hecho importante debido al papel jugado por el agua en el mecanismo EC. La fig. 3 demuestra un espectro DR del polvo de WO_3 como-crecido, que presenta bandas en la región $1000\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$. Hay una banda ancha en la región

de 2200-3800 cm^{-1} , que está compuesta por seis picos. Las bandas localizadas en la región de 2200-3800 cm^{-1} , y las dos localizadas en 1645 y 1432 cm^{-1} se originan de la humedad y se asignan a los modos ν (OH) y δ (OH) del agua fijada por adsorción. Especialmente, del pico localizado en 1432 cm^{-1} se deduce que un grupo OH está ligado fuertemente a las moléculas de agua o a los átomos de oxígeno superficiales [12.13]. Las principales vibraciones del WO_3 se encuentran en la región infrarroja entre 500 y 1453 cm^{-1} y la banda centrada en 3492 cm^{-1} que corresponden a los modos de estirado, doblado del tungsteno-oxígeno y modo de red. También se encuentran algunas bandas relativamente fuertes y débiles localizadas en 528, 700, 893, 962 y 1041 cm^{-1} , ven inserto en la Fig. 3. La banda en 528 cm^{-1} se asigna al fuerte acoplamiento de red del óxido en material hidratado $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [14.15]. La banda localizada en 700 cm^{-1} se asigna al modo W-O-W de la deformación de salida-del plano, cuando el átomo de hidrógeno está situado en un cuadrado coplanar de átomos de oxígeno [15]. La banda relativamente débil situada en 1041 cm^{-1} , que se asigna al modo W-OH deformacional del plano (doblamiento), este pico se asigna a δ (OH) en el grupo de W-OH [14], porque de la creación de grupos W-OH ligados débilmente se forman en la película como-crecida. En el rango de frecuencia de 500 a 1100 cm^{-1} , el hombro localizado alrededor de 962 cm^{-1} se asigna a modos terminales W=O de los granos superficiales [16] y el modo de puenteo situado en 893 cm^{-1} . El modo de vibración en 1432 cm^{-1} se ha atribuido a una vibración de estiramiento de los grupos OH, mientras que la vibración de 1645 cm^{-1} viene de un modo de doblamiento de H_2O adsorbida. Finalmente, las vibraciones en 1870 y 2056 cm^{-1} son debidas a overtone o a las combinaciones de vibraciones de más baja frecuencia. La banda cerca de 1870 cm^{-1} puede corresponder al primer overtone de la banda de absorción detectada alrededor 962 cm^{-1} , y la banda en 2056 cm^{-1} se puede asignar al primer overtone de la banda débil observada en 1041 cm^{-1} . Los picos restantes no pudimos asignarlos.

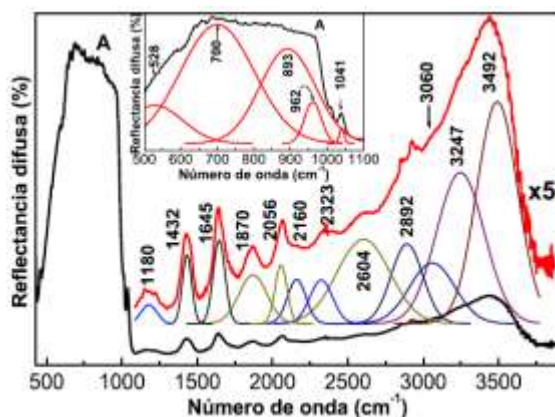


Fig. 3. Espectro de reflectancia difusa de una película típica WO_3 depositada a 300 K. La inserción ilustra una amplificación del pico A para mostrar su estructura.

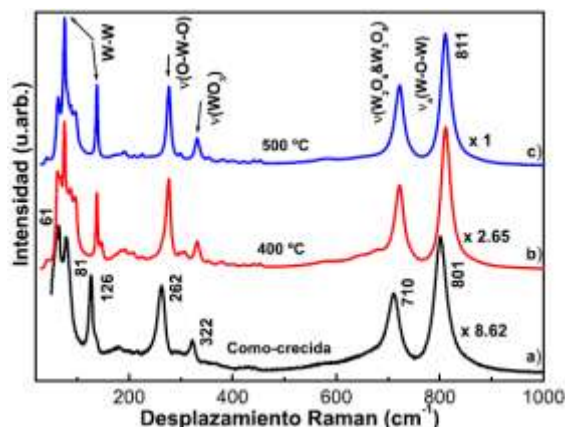


Fig. 4. Espectros Raman en función de la temperatura de recocido.

El espectro Raman de la película de WO_3 como-crecida se muestra en la Fig. 4a, que fue medida en el rango 70-1100 cm^{-1} . Como es conocido las bandas Raman del óxido de metales de transición (M) en el rango 950-1050 cm^{-1} se pueden asignarse a un modo de estiramiento simétrico de bandas terminales cortas de M=O, ν_s (terminal de M=O). Las bandas en el rango 750-950 cm^{-1} se atribuyen

a cualquiera estiramiento antisimétrico de los enlaces de la M-O-M (es decir, $v_{as}[M-O-M]$) o el estiramiento simétrico de los enlaces (- O-M-O-) (es decir, $v_s[- O-M-O-]$) [17]). Como uno observa en la figura no hay ninguna característica en más alta frecuencia al pico de 801 cm^{-1} en el espectro Raman de la película de WO_3 , que es buena evidencia, puesto que el cristal WO_3 cristalino no tiene ningún doble enlace [17.18].

El espectro Raman de la película de WO_3 como-crecida presenta siete principales bandas vibratorias en el rango $70\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ localizados en: 801 , 710 , 322 , 262 , 126 , 81 y 61 cm^{-1} . Los picos intensos centrados en 801 y 710 cm^{-1} son típicos picos Raman de WO_3 cristalinos (fase-m), que corresponden a las vibraciones de estiramiento del puente de oxígeno [19,20] y éstos se asignan a los modos de estiramiento de W-O (ν), doblamiento del W-O (δ) y deformación de O-W-O (γ), respectivamente [15.21]. A. Rougier y colaboradores [12] probaron los resultados antedichos. M. Regragui [22] reportó que observó picos en el rango $90\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ en sus espectros Raman. En nuestro espectro Raman, hay cuatro picos localizados en el rango de $70\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, ver Fig. 4. Modos vibracionales similares fueron obtenidos por teorías de Raman y están de acuerdo con los resultados de Wijs y colaboradores [20]. La mayoría de picos vibratorios abajo de 200 cm^{-1} en el espectro Raman de WO_3 se atribuyen a los modos vibracionales de red, mientras que en las regiones de mediana y alta frecuencia corresponden a modos de deformación y estiramiento, respectivamente. Los picos agudos en 262 y 322 cm^{-1} se asignan a la vibración doblamiento $\delta(\text{O-W-O})$ [12.15] y 300 cm^{-1} se asigna a $\nu(\text{WO}_3)$. El pico Raman en 262 cm^{-1} es bastante intenso, lo cual significa que una gran fracción de la fase cristalina está presente en las películas como-crecidas. Los 801 , 710 y 262 cm^{-1} son modos muy intensos y típicos de la película cristalina WO_3 . Todos estos picos están en buen acuerdo con qué se ha publicado sobre WO_3 .

Para corroborar la discusión antedicha, se recocieron las muestras de WO_3 a diversas temperaturas en el rango de 100 a 500°C durante el minuto 10 en una atmósfera del nitrógeno. La fig. 4 muestra los espectros Raman de las muestras de WO_3 recocidas que presentan las bandas vibratorias más intensas, que es indicativo de una mejor calidad cristalina. Antes y después de recocer las películas muestran espectros Raman similares. Las variaciones de las intensidades entre los espectros se encuentran en todo el rango de temperaturas de recocido. Todo el fondo de la diapositiva de cristal subyacente en los espectros disminuye después del recocido a 300°C , es decir, el cociente de I_R/I_N de la intensidad Raman (I_R) e intensidad señal de ruido (I_N) se incrementa después del recocido. Los modos vibratorios se desplazan ligeramente hacia frecuencias más altas con el recocido. D. Gazzoli [23] indicó que las posiciones de las bandas vibratorias en el espectro Raman dependen del contenido de tungsteno: en más alto contenido de W, más alta frecuencia en la que aparece la banda y la remoción de agua causa un cambio de las bandas Raman a frecuencia más alta. Hay una diferencia en nuestros espectros Raman ex-situ antes y después del tratamiento térmico. El pico en 801 cm^{-1} cambia a una frecuencia más alta (811 cm^{-1}) después del recocido. Debido a las afirmaciones antedichas, el pico en 811 cm^{-1} indica que la película WO_3 presenta más deficiencia de oxígeno y el 801 cm^{-1} indica más humedad en la película antes de recocerla. Puesto que es una medida ex-situ, incluso si removemos las moléculas de agua superficiales de la película pueden ser absorbidas en parte de la superficie otra vez durante el experimento después de recocer. Por lo tanto dedujimos que el cambio viene a partir de la estructura interna o de la fase de la película, no de la superficie de la película.

Todos los hechos antedichos apoyan la hipótesis de una estructura abierta (o porosa) de las películas con muchos espacios internos vacíos y fronteras inter-grano. Esto significa que comparablemente

pequeñas cantidades de agua fueron absorbidas en las películas. Los resultados sugieren que la formación de películas porosas es debida a las reacciones en fase gaseosa en el plasma, llevando a una nucleación homogénea de las partículas de óxido en el sustrato. Claramente, las películas preparadas no fueron una estructura típica cristalina de WO_3 (fase monoclinica o fase-m). Además, probablemente un aumento de la tensión residual compresiva de la película debido al recocido causa el cambio Raman a números de onda más altos. Este fenómeno también ha sido observado en las películas de IrO_2 [24], películas de ZrO_2 [25] y en la interfaz GaAs-SiO_2 [26]. Considerando la tensión residual y de la posición del pico Raman antes y después del recocido, puede ser concluido que la posición del pico Raman cambia a números de onda más altos con el aumento de la tensión compresiva y cambia a números de onda menores con el aumento de la tensión extensiva. Para obtener una medida cuantitativa de la tensión residual de las películas WO_3 , un trabajo más detallado es necesario.

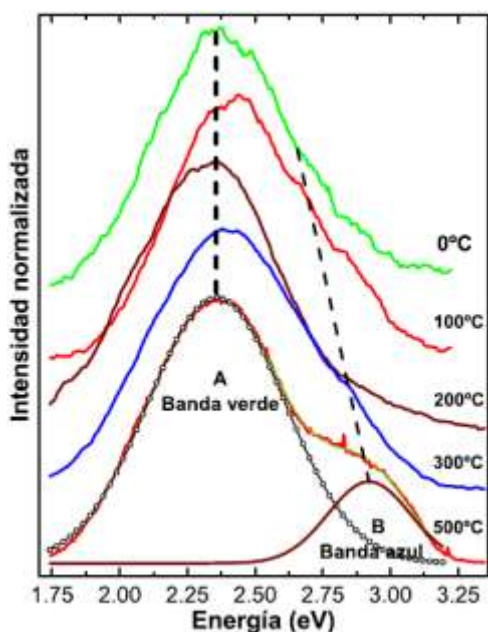


Fig. 5. La fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las películas de WO_3 como-crecidas y recocidas a diversas temperaturas.

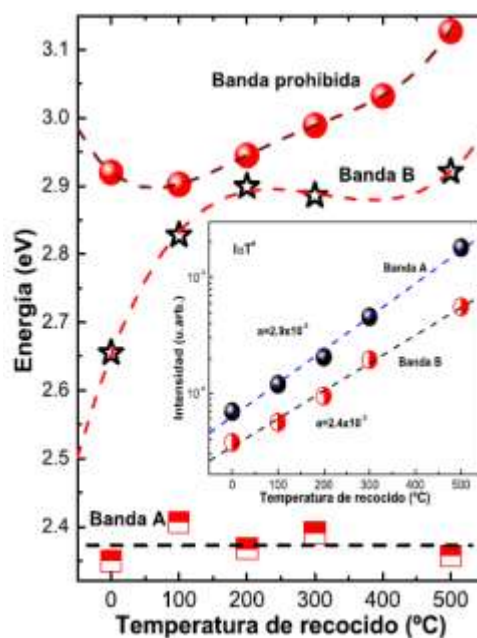


Fig. 6. Ancho de banda prohibida de las películas de WO_3 como-crecidas y recocidas a diferentes temperaturas. Posición energética de las dos bandas radiativas.

La Figura 5 ilustra la fotoluminiscencia a 300 K de la películas de WO_3 como-crecida; ella presenta dos transiciones radiativas localizadas en 2.35 y 2.65 eV que pueden ser asociadas a vacancias de oxígeno, aunque la banda A es más intensa para el rango de temperaturas de recocido investigada, que corresponde a la transición verde. Como puede verse en la Fig. 6, la banda etiquetada por A no cambia su posición energética, sin embargo, la banda B se desplaza hacia altas energías como la temperaturas de recocido es incrementada, como ocurre con el ancho de la banda prohibida (E_G), la cual corresponde a la transición azul. Por medidas de transmitancia en el rango del visible e infrarrojo registrada para las películas delgadas de WO_3 antes y después del recocido permitió obtener el ancho de banda prohibida óptica. La E_G fue evaluada del coeficiente de absorción (α) usando la relación estándar: $(\alpha h\nu)^{1/\eta} = A(h\nu - E_G)$, en la cual η depende de la clase de transición

óptica en semiconductores, y α fue determinada cerca del borde de absorción usando la relación simple: $\alpha = \ln[(1-R)^2/T]/d$, donde d es el espesor de la película. La relación entre la energía del ancho de banda prohibido óptico y la temperatura de recocido para WO_3 es mostrado en la parte superior de la Fig. 6. Como puede ser visto, el ancho de banda prohibida para el WO_3 como-crecido es evaluado como 2.92 eV. La estructura amorfa del WO_3 como-crecido causa que el E_G ser más grande que 2.7 eV. Después de recocer la muestra a 100°C , el ancho de banda óptico disminuyó ligeramente, por cerca de 0.02 eV, que se puede relacionar con la condensación de las películas. Sin embargo, el ancho de banda óptico del WO_3 recocido desde 200 a 500°C aumentó hasta 3.13 eV debido a la cristalización de la película. La razón para que E_G se vuelva más grande que 2.7 eV es la cristalización del WO_3 y las vacancias de oxígeno a esta temperatura, como se ve en la Fig. 6. Es digno notar que para las películas evaporadas de WO_3 , se ha encontrado $2.7 < E_G < 3.5$ eV [1]. En la inserción de la Fig. 6 se muestra la dependencia de la intensidad de las bandas radiativas contra temperatura de recocido, como se observa ellas siguen una dependencia $I(T) \propto T^a$, con $a_A=1.9 \times 10^{-3}$ y $a_B=2.4 \times 10^{-3}$.

Conclusiones

En este trabajo ha investigado el papel de la temperatura de recocido, como parámetro externo, para controlar las características ópticas y estructurales de WO_3 depositadas por la calentamiento resistente. Usando la difracción de radiografía se obtiene que las películas de WO_3 solamente presentan como fase dominante la monoclinica y mejorado su calidad estructural con la temperatura del recocido encima de 400°C y de temperaturas más altas ocurre el contrario por la pérdida de oxígeno. Desde la espectroscopia el pico localizado en 801 cm^{-1} cambio a 811 cm^{-1} cuando se recoce a 500°C , este pequeño cambio indica una concentración más alta del tungsteno que oxígeno. Finalmente, por las medidas de transmitancia se encuentra que es posible varíe la energía del ancho de banda de las muestras desde 2.92 a 3.12 eV por recocerlas.

Referencias

- [1] Granqvist, C. G. In *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, Gellings, P. J.; Bouwmesster, H. J. M. eds.; CRC Press, Inc.: Cleveland Ohio, 1997, ch. 16.
- [2] S. H. Lee, H. M. Cheong, P Liu, D. Smith, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, S. K. Deb: *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 3076.
- [3] J. F. Roland, F. C. Anson: *J. Electroanal. Chem.* 1992, 336, 245
- [4] A. Monteiro, M. F. Costa, B. Almeida, V. Teixeira, J. Gago, E. Roman: *Vacuum* 64 (2002) 287.
- [5] W. Demiryont: *SPIE* 323 (1990) 171.
- [6] N. Sbar, M. Badding, R. Budziak, K. Cortez, L. Laby, L. Michalski, T. Ngo, S. Chulz, K. Urbanik: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 56 (1999) 321.
- [7] Y. Li, Y. Aikawa, A. Kishimoto, T. Kudo: *Electrochim. Acta* 39 (1994) 807.
- [8] C. G. Granqvist: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 60 (2000) 201.
- [9] B.V. Kolesov, T.V. Basova, I.K. Igumenov: *Thin Solid Films* 304 (1997) 166.
- [10] B. Zhao, X. Xu, J. Gao, Q. Fu and Y. Tang: *J. Raman Spectrosc.* 27 (1996) 549.
- [11] J. Martínez-Juárez, J. Díaz-Reyes: *Proc. SPIE* 7142 (2008) 71420Q-1.
- [12] A. Raougié, F. Portemer, A. Quede, M. El Marssi: *Applied Surface Science* 153 (1999) 1.
- [13] G. Atanassor, R. Thielsch, D. Popor: *Thin Solid Films* 223 (1993) 288.
- [14] C. J. Wright: *J. Solid State Chem.* 20 (1977) 89.

- [15] F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz: *J. Solid State Chem.* 67 (1987) 235.
- [16] J. Pfeifer, Cao Guifang, P. Tekula-Buxbaum, B. A. Kiss, M. Farkas-Jahnke, and K. Vadasdi: *J. Solid State Chem.* 119 (1995) 90.
- [17] M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, and R. Garie: *J. Solid State Chem.* 73 (1988) 127.
- [18] L. Dixit, S. K. Kapoor, I. D. Singh and P. L. Gupta: *Indian J. Phys. B* 51 (1977) 116.
- [19] P. Tagtstrom, U. Jansson: *Thin Solid Films* 352 (1999) 107.
- [20] G. A. de Wijs, R. A. de Groot: *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1989.
- [21] E. Salje: *Acta Cryst. A* 31 (1975) 360.
- [22] M. Regragui, M. Addou, A. Outzourhi, J. C. Bernede, Elb. EI Idrissi, E. Benseddik, A. Kachouane: *Thin Solid Films* 358 (2000) 40.
- [23] D. Gazzoli, M. Valigi, R. Dragone, A. Marucci and G. Mattei: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 11129.
- [24] P. C. Liao, C. S. Chen, W. S. Ho, Y. S. Huang, and K. K. Tiong, *Thin Solid Films* 301 (1997) 7.
- [25] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, M.F. Costa, N. P. Barradas and A. D. Sequeira: *Surface and Coatings Technology* 188-189 (2004) 107.
- [26] A. B. M. H. Rashid, M. Kishi, and T. Katoda: *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 3540.