

증착각도에 따른 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 비정질상 변화에 관한 연구

정홍배* · 김종빈** · 이현용* · 박태성*

*광운대학교 전자재료공학과

**조선대학교 전자공학과

(1992년 12월 28일 접수)

A Study on the Amorphous Phase Change of Obliquely Deposited $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ Thin Films

Hong-Bay Chung*, Jong-Bin Kim**, Hyun-Yong Lee*, Tae-Sung Park*

*Dept. of Electronic Material Eng., Kwangju Univ.

**Dept. of Electronic Eng., Chosun Univ.

(Received December 28, 1992)

요 약—본 연구에서는 광기록 매질 중 광유기효과가 큰 비정질 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 증착각도 변화에 따른 구조 및 광학적 물질특성에 대해 고찰하였다. 준비된 bulk와 박막이 비정질상(Amorphous phase)임을 XRD 분석을 통해 확인하였다. 특히, 증착각도의 변화에 따른 비정질 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막에서의 유리질 천이온도의 변화와 상분리 현상을 연구하였다. 유리질 천이온도의 확인은 DSC, DTA, TGA를 이용한 분석실험을 통해 수행하였다. 실험 결과 벌크의 유리질 천이 온도는 약 238°C였고, 0°, 60°, 80°로 증착된 박막은 각각 202°C, 229°C, 201°C였으며 80°로 증착된 박막의 경우 가장 낮은 값을 보였다. 또한 연속상과 분산상으로의 상 분리 현상은 편광현미경에 의한 광학구조분석과 SEM-EDS를 이용한 표면확인 및 성분분석으로 관찰하였다.

Abstract—In this paper, the physical and structural material properties were investigated in the obliquely-deposited amorphous $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ thin films having the large light-induced effects for optical recording media. The amorphous phase of bulk and thin films was observed by x-ray diffraction. Especially, we studied the change of the glass transition temperature(T_g) and the phenomena of the phase separation in amorphous $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ thin films as the result of deposition angles. Thermal analysis by DSC, DTA and TGA method was used for the determination of the T_g . The T_g of bulk was nearly 238°C and those of 0°, 60° and 80° obliquely-deposited thin films were 202°C, 229°C, 201°C, respectively. As the result, it is found that the 80°-obliquely deposited thin film had the lowest T_g . And, the phase separation phenomena into dispersive and continuous phases were observed by the optical texture analysis with polarizing microscope and by the surface and composition analysis using SEM-EDS.

1. 서 론

일반적으로 많은 정보량을 기록저장하는 방법으로

는 현재 자기기록 방식이 주류를 이루고 있으나 최근에는 정보가 대형화됨에 따라 데이터, 문서, 영상 등의 대용량 정보를 저장할 수 있는 극히 높은 data

packing density와 빠른 처리시간 그리고 재생시 비교적 높은 신호 대 잡음비(SNR)를 갖는 광학적 정보저장 방법에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다[1]. 그 중 홀로그래픽 방식은 저장하여야 할 데이터를 공간적인 홀로그래프의 형태로 저장시킴으로써 데이터에 대한 신뢰도 면에서 잇점을 갖고 있다.

그러나 이러한 기록방식은 적절한 기록매질을 찾을 수 있는가에 크게 의존하며 현재 연구되고 있는 매질로는 광도전체, thermoplastic 재료, 칼코게나이드 비정질 반도체 등이 있다. 이 중 Te계 비정질 칼코게나이드의 경우 비정질-결정질의 가역적 상변화를 이용한 광기록매질로의 응용 가능성이 연구 되어 왔다. 본 연구에서 사용된 (Se, S)를 기본으로 한 비정질 칼코게나이드 박막은 광에 매우 민감한 특성을 나타내고 있는 비정질 내의 구조적 변형특성[2-4]을 이용한 것으로, 에너지 대역폭에 해당하는 빛 조사에 의해 흡수단이 장파장 영역으로 이동하며 동일 파장 내에서 흡수계수가 증가하는 광흑화 현상(photodarkening effect)[5-8]을 관찰할 수 있으며 이 광흑화 영역은 유리질 천이온도 근처에서 열처리 시킬 경우 물질의 구조적 변형에 의해 흡수단이 단파장 영역으로 이동하는 열표백화 현상(thermal bleaching effect)과 같은 가역적 광유기 현상이 일어난다. 또한, 빛조사시 커다란 굴절을 변화를 동반하고 동일상(비정질-비정질상)내의 변환으로 인한 높은 분해능, 가역적인 감광성, 증착기술의 발달로 인한 넓은 면적의 박막제작이 용이하다는 장점으로 인해 광기록매질로서 연구되고 있다.

이러한 박막의 미세구조 특성은 증착원의 온도, 증착속도 및 증착각도에 의존하게 되며 특히 박막 제작시 증착 각도의 변화에 따라 증착된 비정질 Ge계 박막은 많은 dangling bond와 결함을 갖는 columnar 구조를 형성함으로써 각도를 다르게 하여 증착된 Ge계 박막은 수직입사된 박막보다 큰 광유기효과가 발생하는 것으로 보고[9-10]되고 있다.

그러므로, 본 연구에서는 (Se, S)를 기본으로 한 비정질 박막중에서 광학적 특성이 안정되고 광기록 매질로서 가능성이 있다고 보고된 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 증착각도를 변화시킴으로써 각 조건에 따른 비정질상의 확인과 유리질 천이온도의 변화, 광학구조분석을 통해 상분리현상을 고찰하였다. 또한, 상분리에 따른

연속상과 분산상의 성분조성과 표면확인 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시료 제조

본 실험에 사용한 As, Se, S 및 Ge 원소(Yamanaka Chem. Industries LTD.)의 순도는 6N이었다. $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 의 조성을 이루도록 각 원소를 원자량의 비율로 환산하여 전자선평(ALSEP, MEV 198 A)으로 0.1 mg까지 정확하게 평량하였다.

준비된 시료를 석영관($\phi=12$ mm)에 넣은 후 2×10^{-5} Torr 정도의 진공도에서 봉입하였다. 이 때 사용한 석영관은 질산용액으로 석영관 내의 무기물을 완전히 제거하고, 세척용액($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$)을 24시간 이상 채워 두어 내부의 유기물을 제거한 후 증류수로 세척하고 진공건조된 상태로 사용하였다. 진공 봉입된 석영관을 브리지만형 실리콘넛트 전기로에 넣어 200 °C에서 2시간, 600 °C에서 2시간 이상을 유지시켜서 각각의 원소들을 충분히 반응시킨 후 서서히 온도를 상승시켜 870 °C 부근에서 25시간 이상 용융상태를 유지하였다. 그 후 공기중(300 K)에서 급속한 냉각을 통해 시료의 비정질화를 이루도록 하였다.

2.2. 박막 제작

전기로에서 제조된 각 조성의 시료들은 전자 빔 진공증착기(electron beam vacuum evaporator, VI-43 N, ANELVA)를 6×10^{-6} Torr의 진공도에서 구조적으로 균일한 표면을 얻기 위해 낮은 증착속도 5 Å/sec로 박막을 제작하였다. 또한 증착각도 변화를 위해서는 자체제작한 기판을 boat와 0°, 60°, 80°를 이루게하여 제작하였다.

박막의 두께는 두께측정기(Talystep, TALYSTEP-HOBSON)로 두께차이를 보정한 후 전자빔 진공증착기의 결정감지기(Crystal sensor, INP007-212)에 의해 광 특성이 우수하다고 보고된 0.53 μm의 두께를 갖는 박막을 제작하였다.

실험에 사용된 기판은 현미경용 유리(3×1 inch, MENZEL GLASER Co.)를 사용하였으며 증류수, 삼염화에틸렌, 아세톤, 메탄올의 순서로 초음파세척기 내에서 세척한 후 사용하였고, 박막의 정성분석을

하기 위하여 Si(111)웨이퍼를 사용하였다.

2.3. 측정

제작된 bulk와 모든 박막에 대한 비정질 형성 여부는 X-Ray Diffractometer(XRD, Rigaku, D/Max 3 A)를 사용하여 $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ 범위 관측, 분석하였다. bulk의 유리질 천이온도(T_g)는 Differential Scanning Calorimeter(DSC, Stanton redcroft, DSC 700)를 사용하였으며 Differential Thermal Analysis(DTA) 및 Thermal Gravimetric Analysis(TGA, Stantonredcraft, STA1500)으로 측정하였다.

박막에서의 T_g 는 hot stage(Mettler FP-5)를 사용하여 $300^\circ C$ 까지 $10^\circ C/min$ 로 가열하면서 편광현미경(polarizing microscope, Leitz Co. Ortholux)에 부착된 사진기를 이용하여 박막 표면의 상변화를 촬영하여 분석하였다. 박막에서의 T_g 를 편광현미경을 이용하여 관찰한 후 박막의 표면을 SEM(Jeol-840A)을 사용하여 200~1000배의 비율로 관찰하였으며 분리된 상을 조사하기 위하여 EDS(Link AN10-85S)를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절분석

비정질 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 의 bulk와 증착각도를 $0^\circ, 60^\circ, 80^\circ$ 로 변화시킨 박막의 상온에서의 X-선 회절분석은 (002)축연 단결정 monochrometer가 부착된 X-선 회절시험기에서 $CuK\alpha$ 선을 사용하였다. 실험조건은 $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ 범위에서 관전압 35 kV, 관전류 15 mA 및 주사속도 $1^\circ/min$ 의 조건으로 하였으며, 분석결과 bulk와 증착각도를 달리한 박막이 모두 비정질임을 확인할 수 있었으며 그 결과는 그림 1과 같다.

특히, 벌크의 경우 15° 부근과 30° 부근에서 완만한 언덕(hill)을 볼 수 있는데 이는 각각 시료의 조성 중 SeGe성분과 As성분에 의한 것으로 사료[10]된다.

3.2. DSC와 열분석

유리질전이온도(T_g)는 고체화된 비정질 부분의 분열운동(segmental motion)이 시작되는 온도로서 micro Brown 운동이 일어나게 되고 2차 상전이온도(2nd-order phase transition temperature)라고도 하는데 이 온도에서는 열용량(C_p), 열팽창 계수와 같은 Gibbs의 2차 변수가 불연속 값으로 나타나게 된다. 또한

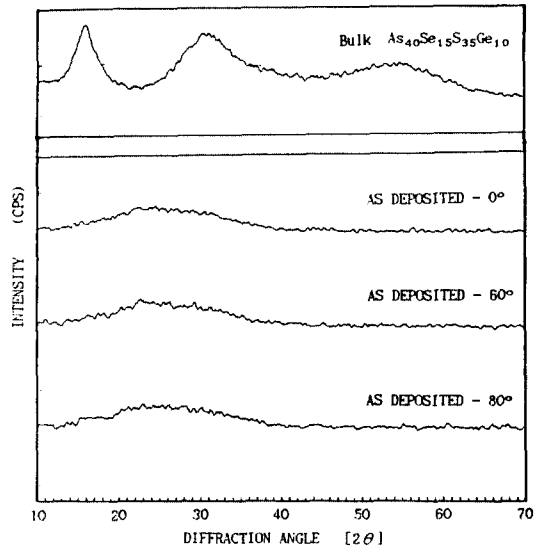


그림 1. $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 벌크 및 증착조건에 따른 박막의 XRD pattern.

T_g 는 열이력(thermal history)에 의존성을 보이기 때문에 가열 또는 냉각속도에 따라 다른 값을 가지며, 재료의 열전달계수, 측정방법에 따른 응답특성이 다를 수 있어 일반적으로 측정방법에 따라 T_g 의 변화폭이 존재할 수 있다. 이와 같은 성격 때문에 가장 중요한 특성임에도 불구하고 아직까지 T_g 에 대한 명확한 해석 기구를 갖지 못하고 있다.

$As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ bulk상태의 T_g 를 측정하기 위하여 Pt crucible에 11.900 mg을 분쇄하여 봉입한후 승온속도를 $5^\circ C/min$ 로 하여 일반적 DSC와 Cp(정압비열) 변화를 측정한 얻은 결과를 그림 2와 3에 나타내었다. 두 측정의 결과로부터 T_g 는 $238^\circ C$ 임을 알 수 있다.

또한 시차열분석(DTA)과 중량열분석(TGA)을 실험하기 위하여 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ bulk를 분쇄하여 Pt Crucible에 18.400 mg를 넣은 후 $25^\circ C$ 에서 승온속도를 $5^\circ C/min$ 씩 $1000^\circ C$ 까지 변화시켜 측정한 그 결과는 그림 4와 같다.

이 때 DTA thermogram에서 $600^\circ C$ 부근에서 부터 발열피크가 나타나는 이유는 조성 중 여러 원소들의 합성에 기인한 것으로 고려되어지며 고온측으로 이동할수록 더욱 많은 발열 피크가 나타남을 알 수 있었다. 이 때 $600^\circ C$ 부근에 발열 피크가 결정화 온도 인지를 확인하기 위하여 Pt crucible에 18.400 mg의 bulk를 넣어 질소분위기에서 승온속도 $2^\circ C/min$ 씩

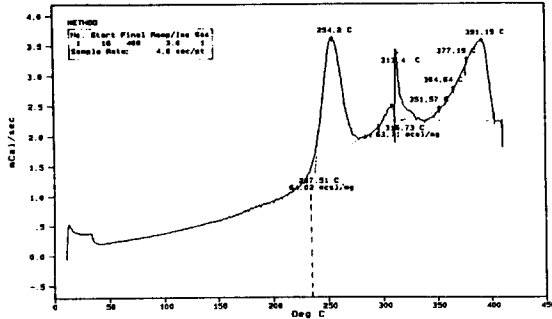


그림 2. As₄₀Se₁₅S₃₅Ge₁₀ 벌크의 DSC 곡선.

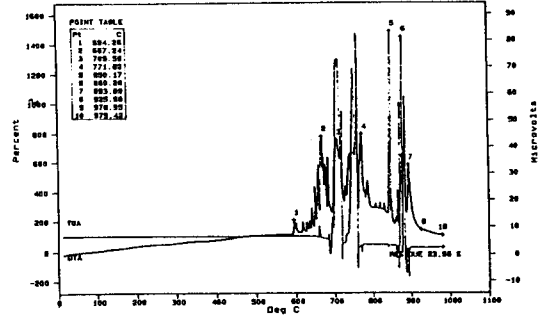


그림 4. As₄₀Se₁₅S₃₅Ge₁₀ 벌크의 DTA와 TGA.

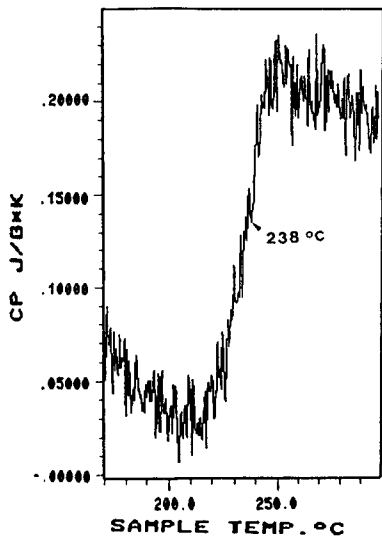


그림 3. Cp방법에 의한 As₄₀Se₁₅S₃₅Ge₁₀ 벌크의 DSC 곡선.

1000°C 까지 변화시키면서 고온현미경(Leitz ORTHO-PLAN-pol)의 hot stage에 올린 후 10배, 20배 장초점 렌즈를 사용하여 관찰한 결과 기포(bubble)가 형성된 후 기화됨으로 인하여 결정화 온도가 아님을 확인할 수 있었다. 또한 온도변화에 따른 TGA thermogram에서 660°C 부근에 중량변화가 일어나기 시작하여 700°C 부근에서 급격한 중량변화가 일어났으며 25°C에서부터 1000°C까지의 온도변화에 따라 약 76.02% 변화가 발생하였음을 확인하였고 이는 기포들에 의한 것으로 사료된다.

이상의 열분석 결과 열안정화는 아주 낮음을 알 수 있었으며 결정화온도가 발생하지 않는 비정질상임을 확인할 수 있었다.

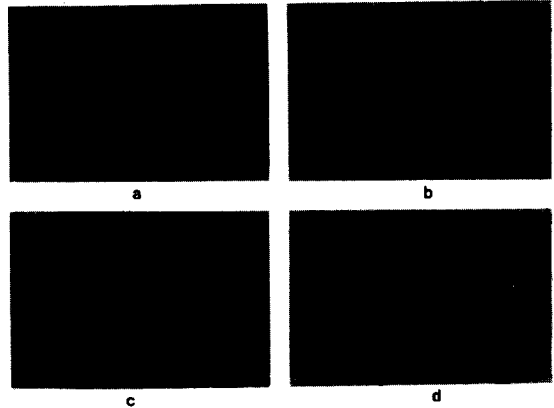


사진 1. 0°로 증착된 As₄₀Se₁₅S₃₅Ge₁₀ 박막의 미세구조. (a) 25°C (b) 202°C (c) 230°C (d) 242°C

3.3. 박막의 광학구조

사진 1(a)은 증착각도가 0°인 경우, As₄₀Se₁₅S₃₅Ge₁₀ 박막의 측정방법인 편광현미경의 복굴절을 이용하여 배율 200의 측정 범위에서 관찰한 것으로 실온상태에서 균일한 상(phase)을 보여주고 있으며 박막을 편광현미경의 hot stage에 올린 후 10°C/min의 승온 속도로 202°C까지 가열시키면 사진 1(b)에서 보여주는 바와 같이 거시적 상분리(macro phase separation)가 시작된다.

분리된 상 중 분산상의 크기는 12~16µm이며 분포는 고르지 못하였다. 230°C로 가열하면 사진 1(c)에서처럼 또다른 상분리가 관찰되는 데 전영역에 걸쳐 균일한 수포모양의 연속상(continuous phase)을 형성하였으며 이는 박막을 형성하고 있는 성분들 상호간에 형성된 화합물의 존재를 예상케 한다. 242°C로 가열할 경우 사진 1(b)에서 초기에 생성된 분산상의 색깔이

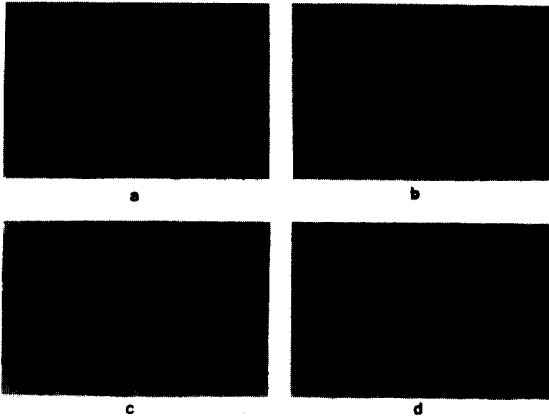


사진 2. 60°로 증착된 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 미세구조. (a) 25°C (b) 25°C (c) 229°C (d) 244°C

밝아지며 생성된 화합물로 예상되는 수포형상이 더욱 어두워지는 현상을 사진 1(d)로부터 관찰할 수 있었다.

위와 같은 광학구조 관찰에서 특정온도인 202°C에서 상분리 현상이 나타나므로 인하여 박막 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 의 증착각도가 0°인 박막에서의 T_g 는 202°C 부근임을 확인할 수 있었다.

사진 2(a)은 증착각도를 60°로 변화시켜 제작한 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막을 증착각도가 0°인 박막의 경우와 같은 조건으로 관찰한 것으로 실온상태에서 균일한 상을 보여주고 있다. hot stage에 의해 박막을 229°C까지 가열시키면 사진에서 보여주는 바와 같이 거시적 상분리가 시작되며 이 때의 온도가 T_g 로 분리된 상 중 분산상의 크기는 10~20 μm이고 분포는 고르지 못했으며 주위에는 아주 작은 수포 모양의 연속상이 형성되었다.

사진 3은 증착각도를 80°로 변화시켜 제작한 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막을 사진 1과 사진 2를 얻은 방법과 같은 조건으로 관찰한 것으로 역시 실온 상태에서는 균일한 상을 보여주고 있다. 박막의 T_g 는 201°C로, 분리된 상 중 분산상의 크기는 2~10 μm이고 분포는 전 영역에 걸쳐 고르게 나타났다.

표 1은 증착 각도를 달리한 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막에서 관찰된 T_g 이며, 80°로 증착된 박막의 경우가 가장 낮은 값을 나타내었다.

이상과 같이 증착각도를 달리한 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막에서의 편광현미경 광학구조 관찰에서 생각할 수 있는 점은 편광에 대하여 복굴절이 커지는 부분과

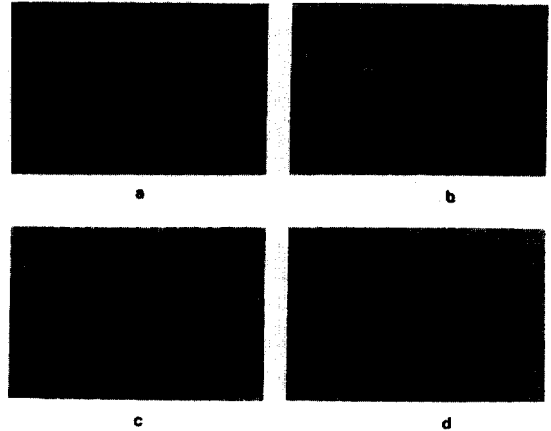


사진 3. 증착각도가 80°인 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 미세구조. (a) 25°C (b) 201°C (c) 216°C (d) 237°C

표 1. 박막의 증착각도에 따른 T_g

박 막	$As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$			
	증착각도	0°	60°	80°
T_g		202°C	229°C	201°C

감소되는 부분이 있다는 것이고 이는 각각 분자간의 배열이 더욱 정돈되는 부분과 더욱 등방성의 비정질이 되는 부분으로서의 상분리 현상을 생각할 수 있다. 그러나 사진에서 볼 수 있듯이 분자배열이 정돈되는 부분은 등방성 부분보다 훨씬 작은 면적으로 나타나 있다.

4.4. SEM 관찰 및 EDS 분석

사진 4는 증착각도가 0°인 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막을 편광현미경에서 상분리된 박막을 실온에서 SEM으로 관찰된 표면 사진으로 광학현미경에서 관찰한 것과 비슷하게 분산상의 domain 크기는 12~20 μm이었다.

분산상과 연속상의 조성을 알아보기 위하여 에너지 분산형 X-선 스펙트럼(EDS)으로 이들 영역의 원소 분석을 행하였는데 Se와 Ge의 상대적인 비율 볼 때 연속상에서는 그림 5(a)와 같이 Ge가 Se보다 많은 조성을 보여 주었고 분산상에서는 그림 5(b)와 같이 Se가 Ge보다 월등히 많은 조성을 보여 주었다.

이들이 어떠한 형태로 결합되어 있는지 또 어떻게

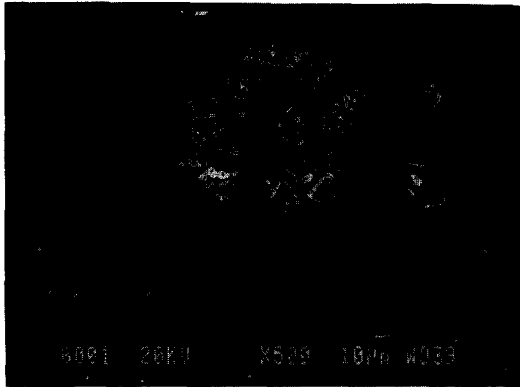


사진 4. 0°로 증착된 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 SEM 사진.

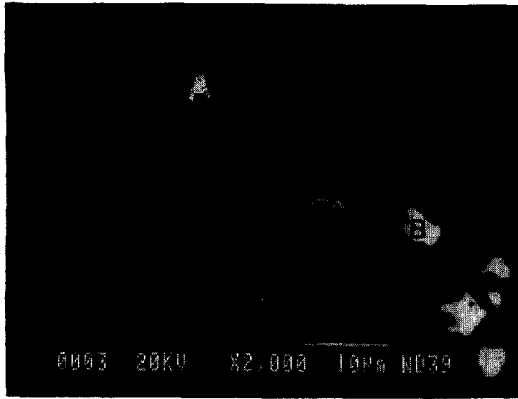
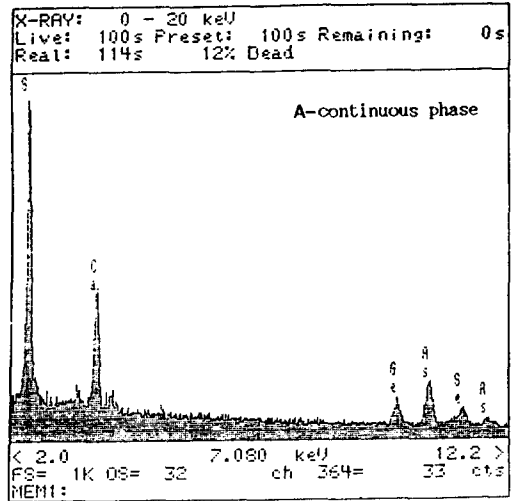


사진 5. 80°로 증착된 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 SEM 사진.

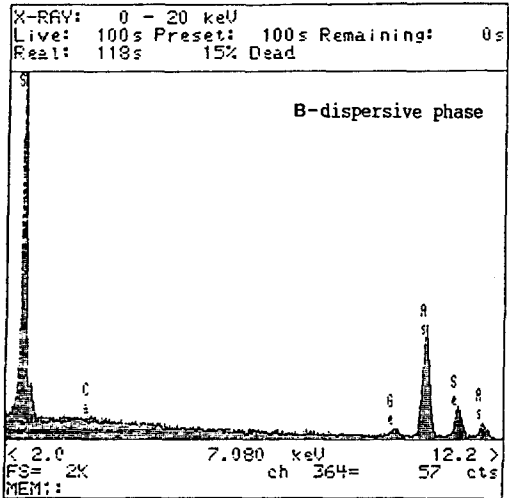


그림 5. 0°로 증착된 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 EDS 분석.

상분리를 일으키는지에 대한 메카니즘을 설명할수는 없지만 특정온도 즉, 박막에서의 T_g 인 202°C 부근에서 Ge-rich한 연속상과 Se-rich한 분산상으로 상분리됨을 확인할 수 있었으며 상분리 후 실온으로 냉각시켜 관찰한 편광현미경의 광학구조가 변화되지 않고 그대로 유지되었다.

사진 5는 박막의 증착각도가 80°인 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막을 SEM을 이용하여 박막표면을 관찰한 사진으로 분산상의 domain크기는 1~8 μm 로서 광학현미경에서 관찰한 것과 비슷하였다. 분산상과 연속상 그리고 micro분산상의 조성을 알아보기 위하여 EDS로 이들 영역의 원소 분석을 행하였는데 연속상에서는 그림 6(a)과 같이 Ge가 Se보다 많은 조성을 보여 주었고 분산상에서는 그림 6(b)과 같이 Se가 Ge에 비하여 조성이 월등히 많은 조성을 보여 주었으며 micro분

산상에서는 그림 6(c)과 같이 Se가 Ge보다 조금 많은 조성을 보여주었다.

이상의 EDS분석 결과 박막의 증착각도에 관계없이 분산상에서는 층의 두께가 연속상보다 훨씬 두껍다는 것을 알 수 있으며 앞에서 언급한 편광현미경 관찰의 결과와 연계시켜 생각해보면 연속상에 다소의 정돈된 분자배열 또는 층이 존재함을 알 수 있었다. 한편 기판으로 사용한 슬라이드 글래스의 back ground로 인한 Ca성분의 차이를 볼 수 있었는데 박막의 증착각도에 관계없이 분산상의 경우 Ca성분이 검출되지

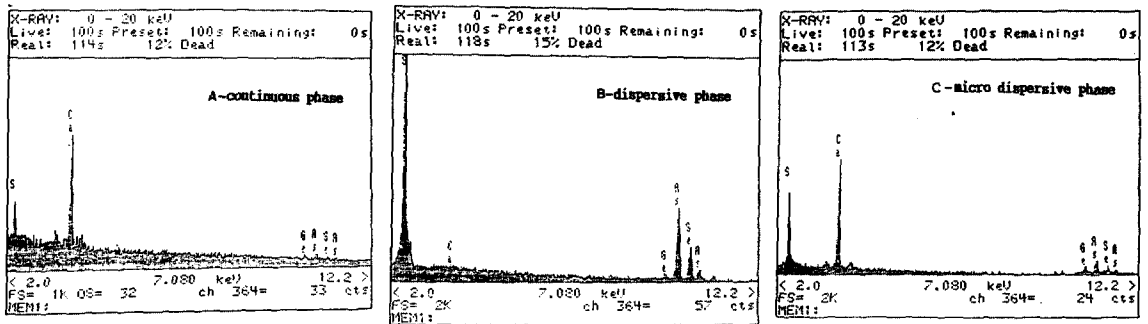


그림 6. 80°로 증착된 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 EDS 분석.

않는 반면 연속상의 경우 Ca성분이 검출되었고 micro분산상의 경우 연속상의 경우보다 적은 Ca성분이 검출되었다.

4. 결 론

본 논문에서는 증착각도를 달리한 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 계 박막의 기초물성실험 결과에 의해 다음과 같은 결론을 얻었다. 첫째 비정질 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ bulk와 박막에서 XRD 패턴과 DSC thermogram 분석에서 비정질임을 알 수 있었다. 둘째 조성비에 따른 각각의 bulk에서 DTA, TGA 분석 결과 결정화 온도가 나타나지 않으므로 인하여 상변화는 비정질-비정질 임을 알 수 있었으며 여러 온도에서 나타난 발열 피크들은 물질을 구성 하고 있는 성분들의 화합물에 의한 것으로서 기포발생의 결과임을 알 수 있다. 셋째로 비정질 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ bulk T_g 는 238°C 이고, $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 박막의 T_g 는 편광현미경의 광학구조에 의한 상분리를 통해 증착각도가 0°인 경우 202°C, 60°인 경우 229°C, 80°인 경우 201°C 임을 알 수 있었다.

마지막으로 편광현미경에 의한 광학구조를 SEM에 의한 박막표면을 촬영한 후 EDS 분석을 통해 연속상에서는 Ge가 Se보다 많음을 알 수 있었고 분산상에 Se가 Ge보다 월등히 많음을 알 수 있었다.

이와같은 결론을 통하여 $As_{40}Se_{15}S_{35}Ge_{10}$ 계 박막의 상변화는 비정질-비정질임을 확인하였고 T_g 부근에서 박막안정성이 확인되므로써 박막 이용시 T_g 부근의 온도에서 가역적 상변화를 통한 홀로그래프 매질, 사진식각, 광도파로등과 같은 광전 집적회로의 광기능 소자에 응용 가능할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. A. Kumer, K. L. Malholtra and K. L. Chopra, *J. Non-Cryst. Solids* **92**, 51 (1987).
2. 정홍배, 이영종, 이현용, 김병훈, *대한전기학회지* **4**(3), 261 (1992).
3. V. L. Averianov, A. V. Kolobov and V. M. Lyubin, *Phys. Stat. Sol.* **57**, 81 (1980).
4. I. Manika and J. Teteris, *J. Non-Cryst. Solids* **90**, 505 (1987).
5. K. L. Chopra, K. S. Harshvardhan and L. K. Malhotra, *Solid State Communications* **40**, 387 (1981).
6. K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* **59**, 925 (1983).
7. H. Hamanaka, *J. Non-Cryst. Solids* **57**, 401 (1983).
8. B. Singh, S. Rajagopalan., P. K. Bhat and K. L. Chopra, *J. Non-Cryst. Solids* **35**, 1053 (1980).
9. R. A. Street and D. K. Biegelsen, *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 339 (1979).
10. 정홍배, 유희관, 허 휘, *대한전기학회지* **5**(2) (1987).