

RF-Magnetron Sputtering에 의하여 ITO 유리 위에 성장된 SrTiO₃ 박막의 열처리 특성

김화민* · 이병로

대구가톨릭대학교 물리·반도체과학 전공
(논문접수일 : 2001년 9월 10일)

Heat treatment effects of SrTiO₃ thin films grown on ITO glasses by RF-magnetron sputtering method

Hwa-Min Kim* and Byung-Rho Rhee

Dept. of Physics Catholic University of Taegu
(Received September 10, 2001)

요 약

SrTiO₃ 박막의 미세구조와 광학적 및 유전적 특성에 대한 열처리 효과들이 조사되었다. SrTiO₃ 박막은 RF-마그네트론 스퍼터링 방법에 의하여 상온의 ITO 유리 위에 성장되었으며, 성장된 박막들은 산소 분위기의 여러 온도에서 열처리되었다. X-선 회절 패턴을 분석한 결과 상온에서 제작된 as-deposited 박막은 비정질 상태로 나타났으며, 450-600°C에서 열처리한 시료에서는 pyrochlore 구조의 결정 피크들이 우세하게 관측되었다. 그리고 650°C에서 열처리한 시료에서는 perovskite 구조가 우세하게 나타나는 것이 관측되었다. 특히 650°C에서 열처리한 시료의 경우는 박막의 미세 결정구조 변화와 더불어 광학적 띠틈간격이 크게 변하는 것이 광투과도 측정으로부터 관측되었다. 그리고 600°C에서 열처리된 시료의 경우는 272°C에서 상전이 피크가 관측되는 반면, 650°C에서 열처리된 시료에서는 310°C 부근에서 유전 분산이 관측되었다.

Abstract

Microstructural, optical and dielectric properties of SrTiO₃ thin films were investigated. These films were deposited on the ITO glasses by rf-magnetron sputtering at room temperature and subsequently heat treated in O₂ atmosphere at various temperatures. It has been found from X-ray diffraction patterns that as-deposited films prepared at room temperature are amorphous, while the films heat treated at temperature range of 400~600°C reveal the structure of pyrochlore. On the other hand, the structure of perovskite is dominantly observed in the films heat treated at temperatures over 650°C in which the drastic changes of optical band gap and dielectric constant are observed. In addition, the phase transition peak is observed at 272°C in the films heat treated at 600°C, while the dielectric dispersion is observed at near 310°C in the films heat treated at 650°C.

1. 서 론

SrTiO₃ 벌크는 실온에서 cubic perovskite 구조를 지닌 강유전성 물질로서 99-105 K 온도 범위에서는

nonferroelectric tetragonal phase로 전이하는 물질이다 [1,2]. 순수한 SrTiO₃는 실온에서 3.2 eV의 띠틈간격을 가져 화학양론(stoichiometry)적인 양의 산소를 함유하고 있을 때에는 가시광선 영역에서 투명하며 [3],

* E-mail : hmkim@cataegu.ac.kr

융점은 약 2040°C 이고, congruent melting 양상을 나타낸다 [4-6]. SrTiO₃는 고유전율 및 유전율의 주파수와 온도 변화에 대한 안정성, 그리고 비교적 큰 기계적 강도를 가지기 때문에 grain boundary layer capacitor의 주재료로 이용되며, 다이아몬드와 광학적 성질이 유사하여 망원경, 고배율 현미경의 렌즈 및 프리즘에 응용되고 있다 [7,8].

한편 SrTiO₃는 박막형태로도 큰 유전상수와 매우 안정된 구조를 가지며, 또한 제작도 매우 용이하기 때문에 최근에 이에 대한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있으며, [9,10] SrTiO₃ 박막은 우수한 유전특성과 광학적 투명도를 갖고 있기 때문에 박막형 전자발광 소자(thin film electroluminescence displays)의 전류밀도를 제한하는 탁월한 절연층으로 사용되고 있다 [1,2]. 현재 SrTiO₃ 박막은 sol-gel 방법과 laser ablation, reactive coevaporation, 그리고 스퍼터링 방법 등과 같은 증착법에 의하여 제작되고 있지만 융점이 매우 높으며, 보통의 유리 기판 위에서는 부착력이 약해서 쉽게 벗겨지기 때문에 이를 안정되게 증착시키기 위한 기판을 선택하는 것도 매우 중요하다.

본 연구는 SrTiO₃ 박막의 안정된 증착을 위해 ITO 박막을 선택하고, RF-마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 SrTiO₃ 박막을 제작하였다. 박막 형성에 대한 안정성과 물성을 조사하는 방법으로서 먼저 구조적 특성을 조사하기 위하여 산소 분위기의 후열처리에 대한 결정성, 결정방향, 그리고 표면 구조의 morphology 상태의 변화를 조사하였다. 그리고 SrTiO₃ 박막의 광학적 특성 연구로서는 후열처리 온도에 따른 광투과도 측정으로부터 투과율, 광학적 띠틈간격(optical band gap)의 변화를 계산하였다. 그리고 SrTiO₃ 박막은 벌크에 비하여 유전 손실이 훨씬 큰 것으로 알려져 있다. 이와 같은 유전 특성을 조사하기 위하여 후열처리 온도에 따른 유전상수의 온도 의존도와 주파수 의존도를 측정하여 후열처리 과정에서 나타나는 SrTiO₃ 박막의 유전 특성 변화를 조사하였다.

II. 실험

SrTiO₃ 박막을 제작하기 위한 타겟은 순도 99.995%의 SrTiO₃ 분말을 높이 7 mm의 원형 모서리를 갖는

2인치 텅스텐 홀더에 끌고루 넣고, 500 kg/m²으로 압착하여 1000°C의 산소 분위기에서 2시간 동안 소결하여 고형화 하였다. 박막 증착시 진공 챔버 내부는 액체 질소를 이용한 냉각트랩이 부착된 확산 펌프를 사용하여 10⁻⁶ Torr의 진공도에서 플라즈마용 활성화 가스 Ar과 반응용 가스 O₂를 각각 20과 5 sccm을 유입하였다. 기판으로는 상용의 ITO 유리를 챔버 내에 수평이 되도록 놓은 반면, 타겟트는 기판에 대하여 10° 정도 기울여 두 개의 타겟트를 동시에 사용하여 co-sputtering을 실시하였다. 이 때 균질한 박막이 형성될 수 있도록 기판을 20 rpm으로 회전시켰으며, 증착은 상온에서 실시하고, 인가 전력은 250 W, 그리고 기판과 타겟트 간격은 5 cm를 유지하였다.

증착된 SrTiO₃ 박막들의 후열처리는 석영관을 이용한 전기로에서 450~650°C의 온도 범위의 산소 분위기에서 실시하였다. 열처리 온도에 따른 SrTiO₃ 박막들의 구조적 분석으로는 X-ray Diffractometer (XRD, Enraf Nonius, RA/FR 571), θ - 2θ 에 의한 회절 패턴을 측정하였으며, 표면 morphology 변화에 대한 분석은 Atomic Force Microscope(AFM, Digital Instrument, MN-SPM Nanoscope 3a)의 contact mode를 사용하여, 5 μ m의 scan 범위와 1.001 Hz의 scan rate로 관측하였다. 그리고 광학적 특성 조사로서는 UV-VIS-IR spectrophotometer에 의한 광투과도 측정으로부터 후열처리 온도에 따른 광학적 띠틈간격의 변화를 조사하였다.

한편 유전상수의 온도의존도와 주파수 의존도는 Impedance Analyzer를 사용하여 30~500°C의 온도 범위에서 1 °C/min의 비율로 온도를 증가시키면서 10°C 간격으로 박막의 캐패시턴스를 측정하였다. 캐패시턴스를 측정하기 위한 상부전극은 금(Au)을 200°C에서 지름 2 mm의 원형으로 진공증착하였다. 모든 박막시료의 두께는 박막증착 전 면도날을 기판의 증착면에 부착시킴으로써, 단차(step)를 형성시켜 α -step(VEECO Co.)으로 측정하였다.

III. 결과 및 논의

그림 1은 ITO 기판 위에 증착된 SrTiO₃ 박막의 후열처리 온도에 따른 표면 상태를 AFM으로 관측한 3차원 상을 나타낸 것이다. As-deposited의 경우,

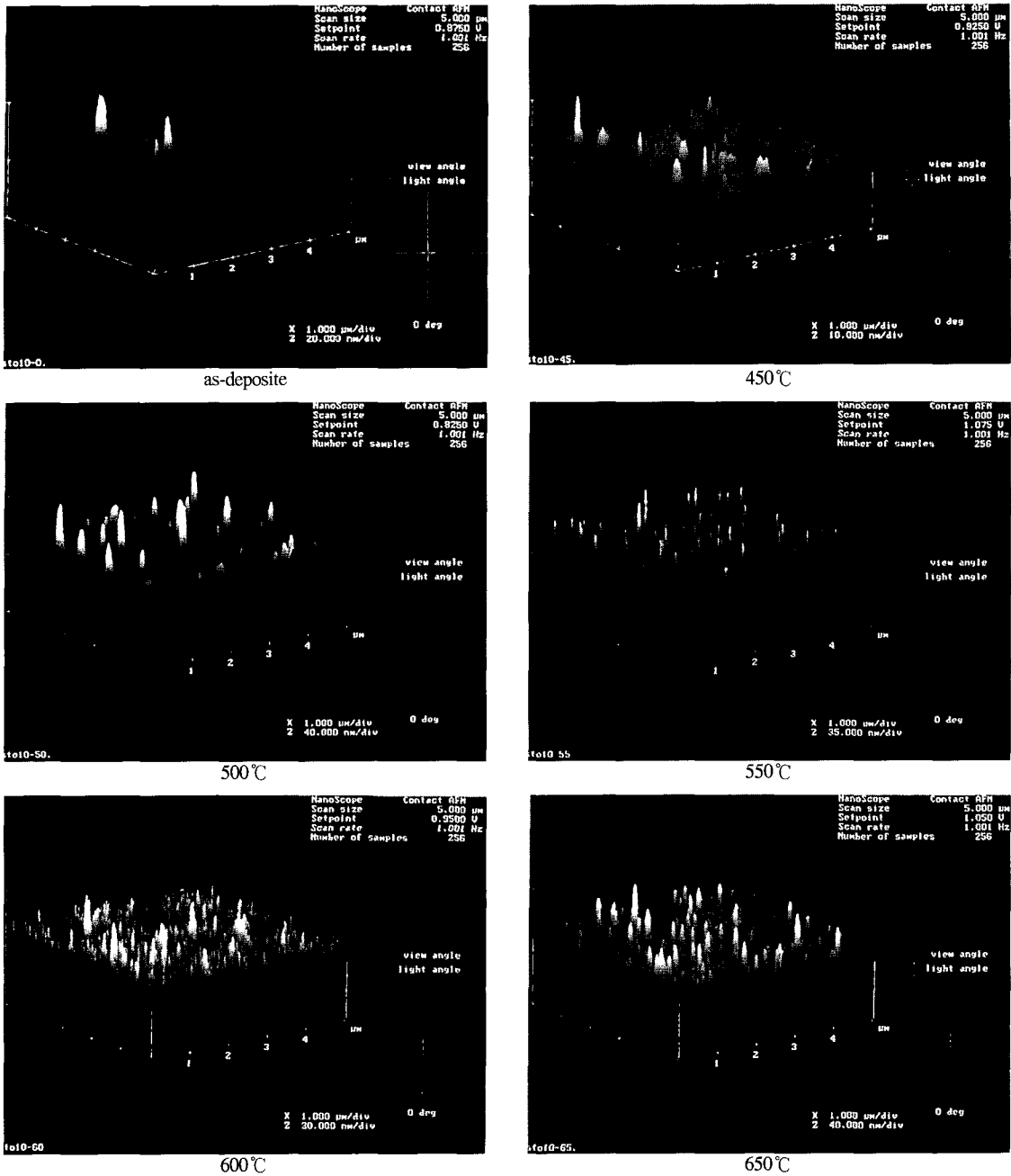


그림 1. AFM images of SrTiO₃ films heat treated at various temperatures under O₂ atmosphere.

3~4 개의 주상 구조의 결정립들을 무시하면 표면 상태가 다른 박막들에 비해서 고른 상태임을 알 수 있으며, 이는 그림 2의 XRD 패턴으로부터 비정질 구조임을 확인할 수 있다. 그러나 450°C에서 열처리된 시료의 경우, 표면이 매우 거칠어지는 것을 볼

수 있는데, 이는 결합에너지가 낮은 표면 확산이 부분적으로 나타나기 때문이다. 열처리 온도가 550°C 까지는 낮은 표면 확산과 shadow 효과 때문에 막대 모양의 결정립들이 성긴 구조로 성장하는 반면, 600°C에서는 adatom들의 이동도가 커져서 shadow

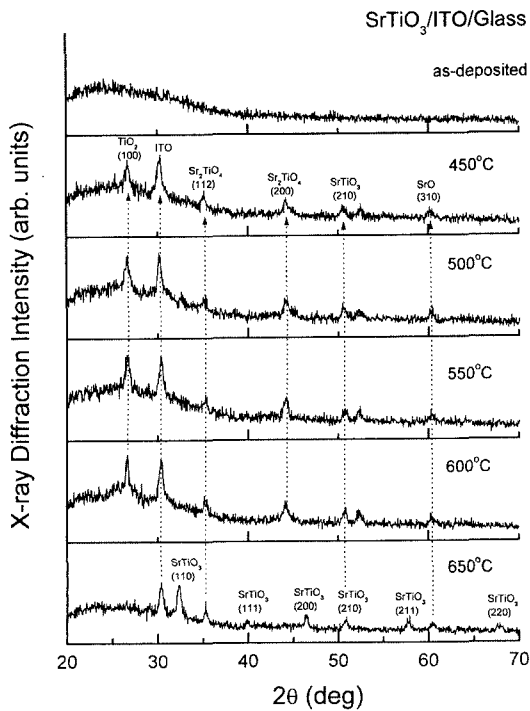


그림 2. X-ray diffraction patterns of SrTiO₃ films heat treated at various temperatures under O₂ atmosphere.

효과를 극복하고 표면 확산이 성장을 주도하게 되어 작은 주상구조의 결정립들이 치밀하게 성장되고 결정립들의 높이는 오히려 550°C의 열처리에서보다 낮아진 것을 볼 수 있다.

한편, 600°C의 열처리에서는 박막 표면의 결정립들이 표면 대부분을 채우고 있는 반면, 주상 표면 위에 바늘 모양의 결정립이 성장하고 있다. 이와 같은 바늘 모양의 비정상적 성장은 650°C에서 열처리된 시료에서는 관측되지 않으며, 더 굵은 주상 결정립들이 많이 분포되어 있음을 알 수 있다. 이는 AFM의 2차원 상의 흰 점들의 분포로부터 확인할 수 있다. 따라서 AFM상만으로는 600°C와 650°C에서 각각 열처리된 시료의 구조적 특성을 구별하기는 어렵지만, 600°C까지는 박막 표면의 결정립들이 바늘 모양의 비정상적 성장이 주도하고 있는 다공질 결정에 가까운 반면, 650°C에서 열처리된 시료와는 다른 것으로 추측할 수 있으며, 이 결과는 그림 2의 열처리 온도에 따른 X-선 회절 패턴으로부터 분명하게 설명될 수 있다.

그림 2는 열처리 온도에 따른 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. As-deposited 박막의 경우 어떠한 결정 피크도 관측되지 않는 비정질 상태임을 보여준다. 반면, 450°C와 600°C 사이에서 열처리된 박막의 경우, 8개의 결정 피크들이 동일한 패턴으로 나타나는 것을 볼 수 있지만, 이들 피크들은 일반적으로 알려져 있는 perovskite 구조를 갖는 SrTiO₃ 결정 피크들과는 전혀 일치하지 않는다. SrTiO₃ 결정 피크들은 650°C에서 열처리된 시료에서 나타나며, 피크들의 위치가 앞의 피크들과는 차이가 있음을 알 수 있다. 본 실험에서 사용한 SrTiO₃ 분말의 X-선 회절 패턴은 650°C 시료와 거의 일치할 뿐 아니라 sol-gel 방법에 의해 성장된 SrTiO₃ 다결정 박막에 대한 타 실험 결과와도 잘 일치하였다. 650°C에서 열처리된 시료의 X-선 회절 피크들은 JCPDS card를 통해 SrTiO₃ 결정상임을 확인할 수 있었으며, 결정성장 방향은 X-선 회절 스펙트럼의 왼쪽에서부터 각각 (110), (111), (200), (210), (211) 그리고 (220) 방향을 나타낸다. 각 피크들의 d 값과 intensity들이 SrTiO₃에 대한 JCPDS card (#35-634)에서 주어진 값들과 잘 일치하였다. 이는 본 실험에서 제작된 SrTiO₃ 박막이 650°C에서 열처리 후 a=b=c=3.90 Å의 격자상수를 갖는 cubic 구조의 다결정 박막임을 제시한다.

한편, 600°C 이하의 온도에서 열처리된 박막들의 X-선 회절 패턴의 분석결과 26.7°, 36.7°, 44.2° 그리고 60.2°에서 각각 나타나는 피크들은 TiO₂, Sr₂TiO₄ 그리고 SrO 관련 피크들이 확인되었다. 그리고 열처리된 모든 박막에서 관측되는 30.4°의 피크는 ITO 관련 피크임이 확인되었으며, 이는 열처리 과정에서 ITO 박막의 재결정화에 의한 것으로 설명할 수 있다. 여기서 X-선 회절 패턴의 분석 결과로부터 SrTiO₃/ITO 박막의 후열처리에 의한 미세 결정 구조 변화는 다음과 같이 설명할 수 있다.

As-deposited 박막은 O₂ 분위기에서 실시된 600°C 이하의 열처리 과정에서 박막의 화학양론적 조성비가 O₂ rich phase로 됨에 따라 TiO₂와 SrO 결정들과 함께 Sr₂TiO₄의 pyrochlore 구조로 성장되고, 그 결과 용점강화로 인해 650°C의 비교적 낮은 온도에서 SrO의 휘발에 의하여 화학양론적 조성비가 SrTiO₃의 구조에 더 가까워짐에 따라 perovskite 구조로 성장되는 것으로 설명할 수 있다. SrO는 휘발성이 강하기

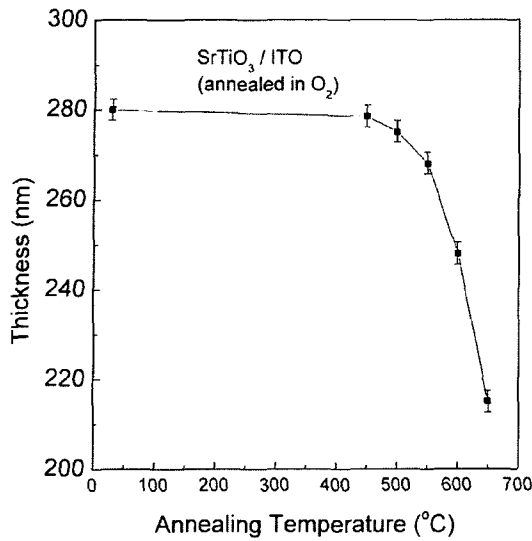


그림 3. Changes of thickness as a function of heat treatment temperature for SrTiO₃ films.

때문에 융점 이하에서도 쉽게 휘발될 수 있다. 만일 이 것이 사실이라면 SrTiO₃ 박막의 두께는 열처리 과정에서 많은 영향을 받게 될 것이다.

그림 3은 SrTiO₃ 박막의 열처리 직후 측정된 두께의 변화를 열처리 온도의 함수로 나타낸 것이다. 450°C에서는 두께가 약간 감소하는 반면, 500°C에서는 크게 감소하기 시작하여 600°C 이상에서는 두께가 열처리하기 전보다 30% 이상 감소한 것을 볼 수 있다.

그림 4는 열처리 온도에 따른 SrTiO₃ 박막의 광투과 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다.

흡수가 적은 파장 영역에서 나타나는 투과율 곡선의 진동은 박막을 투과하는 빛의 간섭효과 때문에 나타난 것이다. 열처리하지 않은 시료의 경우 가시광 영역에서의 평균 투과율이 85% 이상을 나타내고 있으며, 열처리 온도가 증가함에도 불구하고 투과율은 거의 변화가 없음을 보여준다. 다만 650°C에서 열처리된 시료의 투과율이 현저하게 감소한 것을 볼 수 있는데 이는 SrTiO₃ 박막 자체에서 투과율이 감소한 것이 아니라 기판으로 사용된 ITO 층이 열처리 후 뿌옇게 변하는 것을 관측할 수 있었다. 따라서 650°C의 열처리에서 투과율이 감소한 것은 주로 ITO 층의 투과율이 감소했기 때문이다. 그러나 SrTiO₃ 박막 자체는 옅은 보라색을 약간 띠

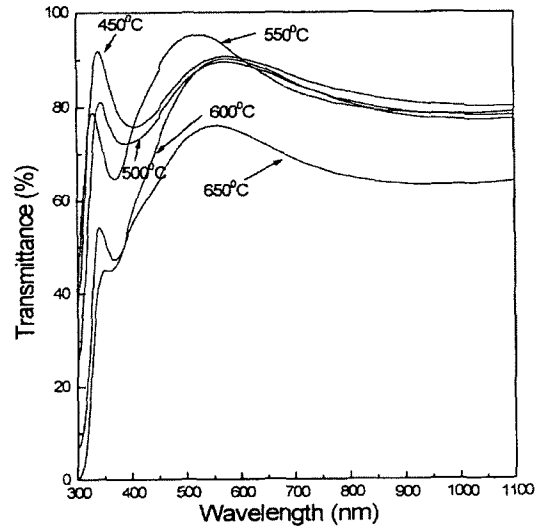


그림 4. Transmittance spectra for SrTiO₃ films heat treated at various temperatures under O₂ atmosphere.

는 것으로 관측되었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 400 nm 이하의 파장 영역에서 흡수가 현저하게 증가하면서, 흡수단(absorption edge)이 장파장 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있는데 이는 SrTiO₃ 박막의 광학적 띠틈간격의 감소와 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 흡수단 영역에서 투과율은 $T = A \exp(-\alpha t)$, 으로 주어지며, 여기서 A, α , 그리고 t는 각각 상수, 흡수계수, 그리고 박막의 두께를 나타낸다. A는 흡수단에서 거의 1이기 때문에 박막의 두께, t를 알면, 흡수계수, $\alpha = \ln(T^{-1})/t$ 로부터 α 값을 구할 수 있다. 한편, 직접 천이에 대한 α 와 입사광의 에너지 $h\nu$ 사이의 관계식은 $\alpha h\nu = A'(h\nu - E_{og})^{1/2}$ 로 주어진다. 여기서 E_{og} 와 A'은 각각 광학적 띠틈간격과 상수를 나타낸다. 따라서 $(\alpha h\nu)^2$ 대 $h\nu$ 의 그래프에서 나타나는 직선 부분을 연장하여 $h\nu$ 축과 교차하는 점으로부터 박막의 띠틈간격을 구할 수 있다 [13-15].

그림 5는 열처리온도에 따른 각각의 광투과도 스펙트럼의 흡수단으로부터 각 파장에 대한 α 값을 계산하여 $(\alpha h\nu)^2$ 대 $h\nu$ 의 그래프를 나타낸 것이다. 열처리온도가 증가함에 따라 SrTiO₃ 박막의 띠틈간격은 3.7 eV에서 3.5 eV로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 열처리 온도에 따른 광학적 띠틈간격의 변화는 박막의 결정성이 향상되기 때문인 것으로 생

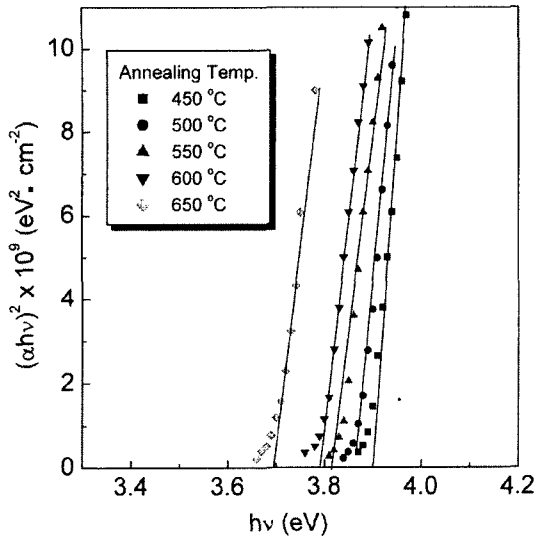


그림 5. Plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ for SrTiO₃ films heat treated at various temperatures under O₂ atmosphere.

각된다. 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 결정성이 벌크 특성에 가까워짐에 따라 광학적 띠틈간격이 감소하게 되는 것이다. 일반적으로 벌크의 경우, 광학적 띠틈간격은 3.2 eV로 알려져 있다.

그림 6(a)와 (b)는 ITO기판 위에 증착한 300 nm 두께의 SrTiO₃ 박막을 600 °C와 650 °C의 산소 분위기에서 각각 열처리한 시료에 대해서 유전율의 온도 의존도를 나타낸 것이다. 600 °C에서 열처리한 경우, 180 °C까지는 유전상수 값이 60 정도의 일정한 값을 보이다가 200 °C에서 유전율이 증가하기 시

작하여 272 °C에서 상전이를 보이고 있다. 주파수에 따른 상전이 온도는 변하지 않고 일정하게 나타나는데 이런 현상은 SrTiO₃ 결정이 상온에서 구조적으로 상유전체이므로 강유전적 상전이는 아니다. XRD 측정에서 나타났듯이 시료 제작에서 SrTiO₃ 단결정 박막이 만들어진 것이 아니라 그림에서 볼 수 있듯이 다결정 박막이 형성된 것과 관계되는 것으로 생각된다. 주파수 증가에 따른 실수부 유전율의 변화가 작은 것은 다결정체인 박막의 입계에서 어긋나거나 격자결함이 많고, 불순물의 편석도 일어나기 쉬워 트랩이나 불순물 준위가 형성되기 때문이다. 따라서 반도체화한 입자가 접촉된 입계에는 이러한 트랩이나 불순물 준위에 의한 에너지 장벽이 형성되고 이들이 전도에 기여 하고 있는 것으로 생각된다. 상유전상에서 인가된 전압이 결정립내의 하전 입자에 가해지면 표면층에 공간 전하층이 형성되고 이는 누설전류가 흐르는 원인이 된다.

반면, 650 °C의 산소 분위기에서 후열처리한 시료의 온도에 따른 유전율 변화를 나타낸 그림 6(b)에서는 600 °C에서 열처리한 시료와 비교하여 모든 주파수에 대해서 유전율이 증가하였으며, 또한 유전율의 온도의존도가 다른 모양을 보여준다. 즉, 272 °C의 상전이 피크는 나타나지 않는 반면, 유전상수가 모든 주파수에 대해서 250 °C까지는 감소하다가 310 °C에서 유전 분산을 보이고 있다. 이 결과는 열처리 온도의 증가에 따라 유전율이 증가하며 SrTiO₃ 결정이 잘 형성되거나 고온에서 박막내부의 체적과 엔트로피의 변화에 의한 것으로 생각된다.

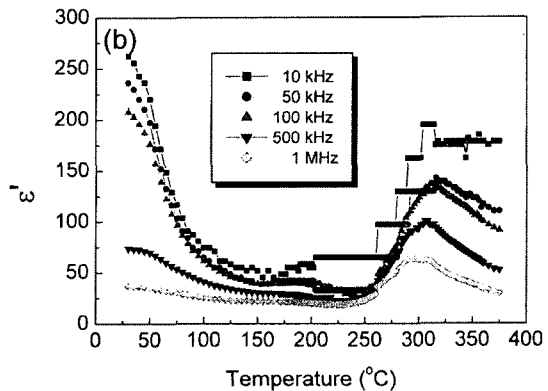
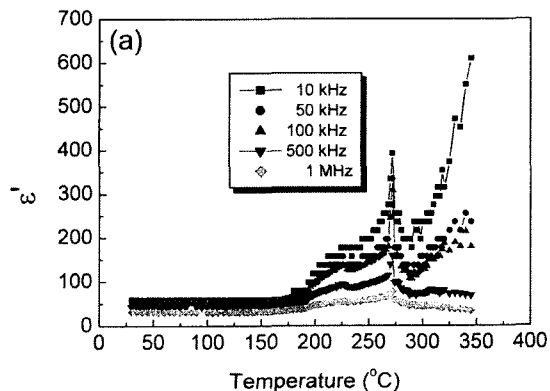


그림 6. Temperature dependence of dielectric constant measured by different frequencies for SrTiO₃ films heat treated at temperatures of (a) 600 °C and (b) 650 °C under O₂ atmosphere.

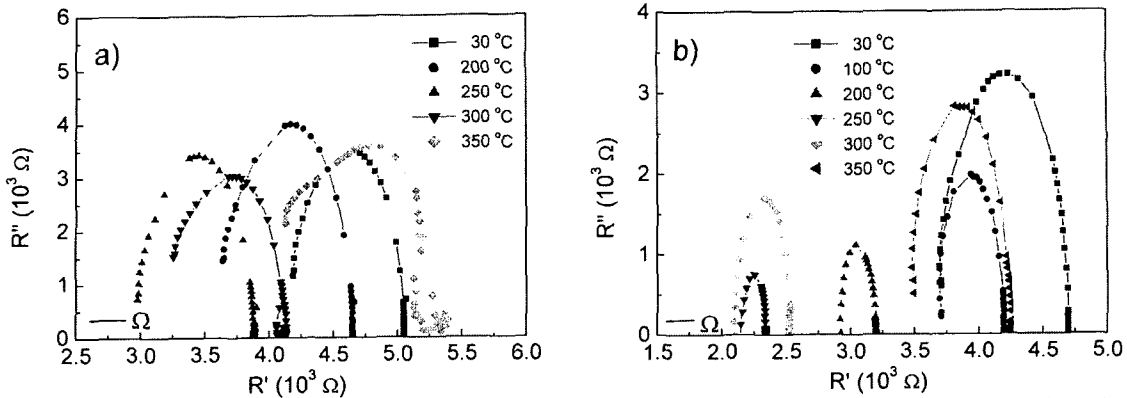


그림 7. Complex impedance patterns for SrTiO₃ films heat treated at temperatures of (a) 600°C and (b) 650°C under O₂ atmosphere.

또한 상전이 온도에서 저주파수의 유전상수의 값이 고주파수의 유전상수 보다 크며, 주파수가 증가할수록 유전율이 감소하는 것으로 나타나는데, 이는 박막 내에 형성된 결정들의 열적 자극에 의한 요동과 관계 있는 것으로 보여진다.

그림 7(a)와 (b)는 600°C와 650°C에서 각각 열처리된 시료의 복소비저항을 Cole-Cole 원호로 나타낸 것이다. 저주파수에서의 실수부 비저항은 온도가 증가할수록 감소하며 측정온도 300°C 이상에서는 다시 비저항이 증가하는 구조적 변화를 일으키는 현상을 보이고 있다. 그리고 고주파수의 극한에서는 원호가 원점을 통과하지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 고주파수의 극한에서 복소비저항이 0이 아니고 전기용량과 콘덕턴스가 장벽적 물성의 결합으로 있는 물리상태를 나타내며 원호의 허수부 비저항이 최대 값인 완화주파수에서의 비저항은 측정온도의 증가에 따라 감소하고 허수부 비저항 값이 낮은 주파수로 갈수록 점진적으로 감소하는 현상은 전기용량이 큰 장벽에 의한 약한 전도성이 있어 생기는 것으로 보인다. 따라서 Debye형의 유전완화는 잘 맞지 않으며 이 결과는 전극장벽 커패시턴스의 전형적인 경우이다. 그러므로 SrTiO₃ 박막의 등가회로는 유전반응의 다양한 형태의 하나인 G-C 병렬회로에 r 이 직렬로 구성되어 있는 물질계로 설명되며 그림 8과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 r 은 고주파수의 극한에서 비저항의 실수부값을 나타내는 것이다.

SrTiO₃ 박막의 전기전도기구는 점결합에 의한 유

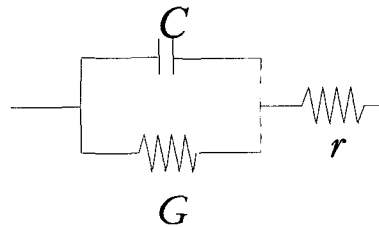


그림 8. Equivalent circuit for Au/SrTiO₃/ITO capacitance.

효전위장벽을 생각할 수 있으며 전위장벽은 쿨롱 상호작용때문에 생긴다. 그러므로 전하운반자는 분리된 전위장벽을 넘어 호핑하는 것으로 생각할 수 있다. 즉 전하운반자들이 열적으로 높은 활성화에너지를 갖지 못해 장벽을 뛰어넘기 어렵다.

IV. 결 론

RF-magnetron sputtering에 의하여 ITO 박막 위에 증착된 SrTiO₃ 박막의 열처리 온도에 따른 X-선 회절 패턴을 분석한 결과, 상온에서 제작된 as-deposited 박막은 비정질 상태로 나타났으며, 450-600°C에서 열처리한 시료에서는 pyroclore 구조의 결정 피크들이 우세하게 관측되었다. 그리고 650°C에서 열처리한 시료에서는 perovskite 구조가 우세하게 나타나는 것이 관측되었다. 특히 650°C에서 열처리한 시료의 경우는 박막의 미세 결정구조 변화와 더불어 광학적 띠틈간격이 크게 변하는 것이 광투과도 측정으로부터 관측되었다.

한편, 미세 결정 구조가 서로 상이하게 나타나는

열처리온도 600°C와 650°C에서 각각 열처리된 박막 시료에 대해서 유전율의 온도 의존도를 측정한 결과는 유전상수가 상온에서 각각 60과 90의 값을 갖는 것으로 나타났다. 그리고 600°C에서 열처리된 시료의 경우는 272°C에서 상전이 피크가 관측되는 반면, 650°C에서 열처리된 시료에서는 310°C 부근에서 유전 분산이 관측되었다. 이들은 각각 박막의 결정 구조가 Sr₂TiO₄ 또는 SrTi₂O₉와 같은 다결정을 형성하고 있는 것과 박막 내에 형성된 결정들의 열적 자극에 의한 요동과 관계가 있는 것으로 추측된다.

감사의 글

본 연구는 1999년 대구가톨릭대학교 교비 연구비 지원에 의한 것임.

참 고 문 헌

- [1] M. N. Kamalasanan, N. Deepak kumar, and Subhas Chandra, *J. Appl. Phys.* **74**(1), 679 (1993).
- [2] D. Roy, C. J. Peng and S. B. Krupanidhi, *Appl. Phys. Lett.* **60**(20), 2478 (1992).
- [3] E. B. McDaniel and J. W. P. Hsu, *J. Appl. Phys.* **84**, 189 (1998).
- [4] *Journal of Korean Association of Crystal Growth.* **5**(2), 87 (1995).
- [5] Peter Kr. Petrov and Erik. F. Carisson, *J. Appl. Phys.* **84**(6), 3134 (1998).
- [6] B. G. Hyde and S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures* (John Wiley & Sons, 1989).
- [7] Shogo Matsubara, Sadahiko Miura, Yoichi Miyasaka and Nobuaki Shohata, *J. Appl. Phys.* **66**, 12 (1989).
- [8] A. B. Kozyrev, T. B. Samoilova, A. A. Golovkov, E. K. Hollmann, D. A. Kalinikos, V. E. Longinov, A. M. Prudan, and O. I. Soldatenkov, *J. Appl. Phys.* **84**(6), 3326 (1998).
- [9] K. Nassau and A. E. Miller, *Journal of Crystal Growth* **91**, 373 (1988).
- [10] *Journal of Korean Association of Crystal Growth* **5**(3) 215 (1995).
- [11] Toshiyuki Sakuma, Shintaro Yamamichi, Shogo Matsubara, Hiromu Yamaguchi, and Yoichi Miyasaka, *Appl. Phys. Lett.* **57**(23), 2341 (1990)
- [12] Hong-Cheng Li, *Appl. Phys. Lett.* **73**(4), 464 (1998).
- [13] Hwa-Min Kim, *한국진공학회지* **9**(1) 60-68 (2000).
- [14] U. Pal. D. Smanta, S. Ghorai, and A. Chaudhuri, *J. Appl. Phys.* **74**, 6368 (1993).
- [15] J. C. Manificier, J. Gasiot, and J. Phys. **E9**, 1002 (1976).