

## Bi 농도에 따른 비정질 Sb-Bi-Te 박막의 특성

이재형 · D. Mangalaraj\* · 이준신†

성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부

\*Thin Film Lab., Department of Physics, Bharathiar University, Coimbatore 641 046, India

(논문접수일 : 2001년 11월 19일)

### Characterization of amorphous Sb-Bi-Te thin films as a function of Bi concentration

Jae-Hyeong Lee, D. Mangalaraj\*, and Jun-Sin Yi†

성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부

\*Thin Film Lab., Department of Physics, Bharathiar University, Coimbatore 641 046, India

(Received November 19, 2001)

#### 요 약

진공 증착한  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막은 Bi 농도에 관계없이 비정질 형태로 성장되었고, XPS 분석 결과 증착 물질과 거의 유사한 조성을 가짐을 알 수 있었다. 또한 박막의 광학적, 전기적 특성을 설명하기 위해 여러 미세구조 파라미터들을 계산하였다. 한편, 박막 내 Bi 농도가 증가함에 따라 전기 비저항은 급격히 감소하였고, 특히 높은 Bi 농도( $x=1.0$ )에서는 전도 특성이 p-type에서 n-type으로 변화되었다. 또한  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막의 굴절 지수 및 광학적 밴드 갭은 Bi 농도에 따라 증가하였다.

#### Abstract

Thin films of  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  ( $x = 0.0, 0.5, \text{ and } 1.0$ ) are grown by vacuum evaporation. XRD analysis shows the amorphous nature of the films, and the composition studies confirm the stoichiometry of the films. Microstructural parameters of the films have been calculated and used to explain the electrical and optical properties of the films. It is observed that the carrier type has changed from p- to n-type at higher concentration ( $x = 1.0$ ) of Bi. The resistivity of the films decreases rapidly with the increase of Bi concentration. However, the refractive index and optical band gap of the films increase with the Bi concentration.

#### 1. 서 론

비정질 반도체는 여러 가지 다양하고 우수한 특성을 가지고 있어, 태양전지, 광센서, 감광드럼, 박막 트랜지스터, 광 메모리 등 많은 분야에 응용되고 있다. 이러한 비정질 반도체 중 칼코게나이드(chalcogenide)계 물질을 이용한 스위칭 소자 및 기억소자에 관한 연구는 1960년대 말 이후부터 계속적으로 연구되고 있다 [1-4]. 한편, 이러한 응용분야 외에 비정질 반

도체에 초점을 맞춘 중요한 분야 중 하나는 기존의 자기기록을 대체할 수 있는 광기록 매체로의 응용이다. 비정질 칼코게나이드계 박막은 레이저에 의해 광학적 특성이 변화하는데, 이는 광학적 데이터 저장의 기초가 된다 [5-9]. 다양한 비정질 칼코게나이드 반도체들이 저장 목적을 위한 매체로 사용되고 있으며, 적절한 매개체를 개발하기 위한 활발한 연구가 진행되고 있다.

일반적으로 칼코게나이드계 반도체는 p-type의

† E-mail : jslee@ece.skku.ac.kr

전도 특성을 나타내며, 불순물 주입에 의해 전기적 특성이 크게 영향 받지 않는다. 그러나 여러 연구 결과들에서 특정 불순물 주입에 의해 전기적 특성이 변화된다고 보고되고 있다 [10-12]. 특히, 칼코게나이드계 유리가 합성된 이후 불순물로서 Bi의 주입 영향에 대해 큰 관심이 집중되었고, 칼코게나이드 반도체의 전기 전도기구에서의 Bi 역할에 대한 많은 연구들이 이루어지고 있다 [13-15]. 예를 들면, 비정질 Ge-Se의 경우 일정량의 Bi를 첨가함으로써 전도특성이 p-type에서 n-type으로의 변화된다. 이런 유사한 전도특성의 변화가 여러 연구자들에 의해 Bi를 포함한 칼코게나이드계 반도체에서 관찰되었다. Elliot와 Steel [16]는 이러한 전도 특성의 변화 원인이 부분적으로 이온화된 Bi-칼코겐 결합들의 형성과 그로 인한 Fermi 레벨의 unpinning 때문이라고 설명하였다. Storiopoulous와 Fuhs [17]는 금지대 폭(band gap)의 급격한 감소는 전도도의 증가를 유발하고, 그 결과 캐리어의 type이 변화된다고 설명하였다.

따라서 본 연구에서는 Sb-Bi-Te 박막의 물리적 특성에 미치는 Bi 주입 영향을 알아보기 위해 비정질 Sb-Bi-Te 박막을 진공 증착법에 의해 제조하고, Bi 농도에 따른 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

비정질  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막 증착에 사용될 증발원을 제조하기 위해서 각 조성(x)의 원자량 비에 해당하는 고순도(99.999%)의 antimony 및 bismuth, tellurium powder를 정확히 평량한 다음 내경이 10 mm인 석영관 속에 넣고 약  $2.6 \times 10^{-3}$  Pa로 진공 봉입하였다. 이 석영관을 전기로에 넣고 48시간 동안 일정한 온도로 유지하였다. 이때 온도는 상태를 참고하여 각 조성마다 적당한 온도를 유지하였고, 각 원소들의 균일한 혼합을 위하여 회전이 가능한 전기로를 사용하였다. 그 후 전기로에서 꺼낸 석영관을 비정질상을 얻기 위하여 얼음물 속에서 급냉시켰다.

$Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막(x=0.0, 0.5 1.0)을 증착시킬 기판으로 Corning 7059 유리를 세제액으로 세척한 후 질소 gun으로 건조하여 사용하였다. 시편 제조에 사용된 장비로는 기존의 저항성 가열 증착기(thermal evaporator)

로서 시편제작을 위해 먼저 chamber 안을 mechanical pump와 diffusion pump를 이용하여  $10^{-6}$  Torr 이하로 배기한 후 증착 원료를 Mo boat로부터 증발시켜 실온에서  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막을 증착하였다. 증착 중 증발 속도는 boat에 흐르는 전류량을 조절하여 일정하게 유지시켰으며, 실험의 재현성을 위해 기판 옆에 위치한 두께측정센서를 사용하여 증발속도를 측정하였다.

제조한  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막의 두께는 surface profiler ( $\alpha$ -step, Tencor 500)을 이용하여 측정하였으며, 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절검사(Philips, PW 1390)를 하였다. 증착한 박막의 조성은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로 분석하였다. 파장에 따른 박막의 광투과율은 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitachi, U-3100, Japan)를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이 때의 파장 범위는 500~2500 nm로 조절하였다. 한편,  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막의 전기적 특성은 Van der Pauw법 및 Hall 효과 측정 시스템을 이용하여 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 구조적 특성

그림 1은  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  (x=0.5) 박막의 X-선 회절 결과를 나타낸 것이다. 이와 유사한 회절 pattern이 다른 조성의 박막에서도 관찰되었다. 그림에서 시편 조성에 관계없이 어떠한 회절 peak도 관찰되지 않았

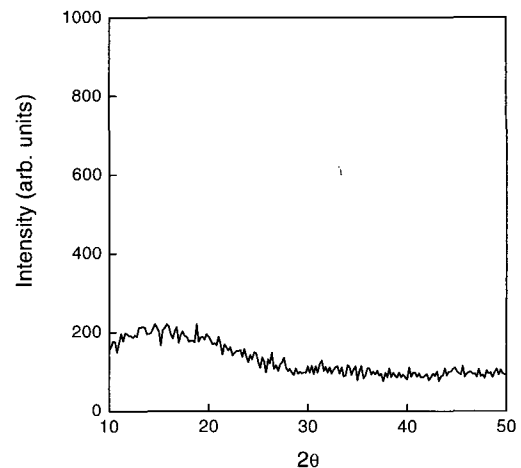


Fig. 1. XRD pattern of  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  (x=0.5) film.

Table 1. Calculated microstructural parameters of  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0$ ) films.

$Sb_{2-x}Bi_xTe_3$	Coordination number (Z)	Average hetero polar-bond energy ( $E_{hp}$ ) (eV)	Average metal-metal bond energy ( $E_{<. >}$ ) (eV)	r	Metal bond energy ( $E_{<. >}$ ) (eV)
$x = 0.0$	2.4	1.42	1.31	1.00	1.72
$x = 0.5$	2.7	1.47	1.32	0.80	1.91
$x = 1.0$	3.0	1.53	1.32	0.67	2.10

으며, 따라서 모든 박막이 비정질 형태로 성장했음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 XRD 분석 외에 (i) 가장 인접한 원자들의 수로 정의되는 평균 배위수(average coordination number, Z), (ii) 다양한 결합들의 결합 에너지, (iii) 칼코겐 결핍(chalcogen deficiency,  $\gamma$ ), (iv) 전체 평균 결합 에너지(overall mean bond energy,  $\langle E \rangle$ )와 같은 미세구조 파라미터들을 계산하여 전기적, 광학적 특성을 설명하는데 사용하였다. 이들 파라미터들은 Phillips-Thorp [18,19] 및 Tanaka [20,21]에 의해 제안되었고, 여러 연구자들에 의해 서로 다른 칼코게나이드 물질에 적용된 이론에 근거하여 계산하였다 [22,23]. 표 1은 이들 계산된 파라미터들을 나타낸 것이다.

비정질  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0$ ) 박막의 평균 배위수는  $Sb_xBi_yTe_z(x+y+z=1)$ 계의 경우 Sb와 Bi, Te의 배위수(coordination number, CN)인 3, 6, 2를 이용하여 계산하였다. 칼코게나이드 유리 내에서의 Bi의 배위수는 알려져 있지 않지만,  $Bi_2Te_3$  및  $Bi_2Se_3$  결정 내에서 Bi는 6개의 칼코겐 원자들에 의해 둘러싸여 있으므로 본 논문에서는 Bi 원자당 공유결합 수를 6으로 가정하였다. 이와 유사한 가정이 Ge-Bi-Se glassy system에서 사용되었다 [24].

칼코겐 결핍 또는 화학양론적 이탈 ( $\gamma$ )은 주어진 조성에서 비칼코겐(non-chalcogen) 원자에 대한 칼코겐 원자의 공유결합 가능성의 비로 계산된다. 이 파라미터의 최대값은 1이며, 1보다 작은 경우 해당 조성에서 칼코겐 결핍을 의미한다. 표 1에서 볼 수 있듯이  $\gamma$  값은  $x = 0.5$ 와 1인 경우 1보다 작는데, 이는 이들 조성에서 칼코겐 부족임을 알 수 있다.

이들 파라미터 외에 전체 평균 결합 에너지( $\langle E \rangle$ )는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\langle E \rangle = E_c + E_{rm} \quad (1)$$

여기서  $E_c = P_p E_{hp}$ 는 원자당 평균 교차 결합의 평균 결합 에너지(mean bond energy of average cross linking per atom)이고,  $P_p (= zCN(Te)/(x+y+z))$ 는 칼코겐이 부족한 경우 원자당 교차 결합의 정도를 나타내며,  $E_{hp}$ 는 평균 이극 결합 에너지(heteropolar bond energy)로 다음과 같이 정의된다.

$$E_{hp} = \frac{[xCN(Sb)E_{Sb-Te} + yCN(Bi)E_{Bi-Te}]}{[xCN(Sb) + yCN(Bi)]} \quad (2)$$

여기서  $E_{Sb-Te}$ 와  $E_{Bi-Te}$ 는 각각 Sb-Te와 Bi-Te 결합의 이극 결합 에너지이고,  $E_{rm}$ 는 남아있는 matrix의 원자당 평균 결합 에너지이다. 칼코겐 결핍인 경우  $E_{rm}$ 는 다음의 관계식을 이용하여 계산한다.

$$E_{rm} = \frac{2(0.5Z - P_p)E_{<. >}}{Z} \quad (3)$$

여기서  $E_{<. >} = (E_{Sb-Sb} + E_{Bi-Bi} + E_{Te-Te})/3$ 는 칼코겐 결핍 영역에서의 금속-금속간의 평균 결합 에너지이다. 표 1에서 볼 수 있듯이 Bi 농도(x)가 증가할수록 평균 결합 에너지는 증가하지만  $\gamma$  값은 감소한다. 이것은 칼코겐 결핍이 높은 Bi 농도에서 더 심해짐을 의미한다. 한편, 표 2는  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  내에서

Table 2. Various possible bonds present in  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  ( $x = 0.0, 0.5$  and  $1.0$ ) thin films and their bond energies.

Type of bonds	Bond energy (eV)
Sb-Te	1.44
Sb-Sb	1.31
Bi-Te	1.57
Bi-Bi	1.32
Bi-Sb	1.34
Te-Te	1.43

가능한 여러 결합과 이극결합(A-B)에 대응하는 에너지( $E_{A-B}$ ) 값을 나타낸 것이다.

### 3.2 조성 분석

그림 2는  $Sb_2Te_3$  박막의 전형적인 XPS 결과를 나타낸 것이다. 그림으로부터 516~565 eV 영역에서 두 개의 강한 peak를 볼 수 있는데, 이는 각각 527.98 eV와 538.65 eV의 결합 에너지를 갖는  $Sb(3d_{5/2})$ 와  $Sb(3d_{3/2})$ 에 해당하는 peak이다. 유사하게 556~598 eV 영역에서 관찰되는 두 개의 peak는 570.6 eV와 582.6 eV의 결합 에너지를 갖는  $Te(3d_{5/2})$ 와  $Te(3d_{3/2})$ 에 해당하는 peak이다.  $Sb(3d_{5/2})$ 와  $Sd(3d_{3/2})$  및  $Te(3d_{5/2})$ 와  $Te(3d_{3/2})$  사이의 스핀케도 결합 에너지는 각각 10.67 eV와 11.78 eV로서, 이들 값은 표준값과 잘 일치한다. 또한 다른 성분에 대해서도 유사한 분석이 이루어졌는데, 표 3은 Sb-Bi-Te 박막 내 각 성분들의 상대적인 농도를 나타낸 것이다. 표에서  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막은 증착 물질과 거의 유사한 화학적 조성을 가짐을 알 수 있다.

### 3.3 전기적 특성

표 4는 Hall 및 van der pauw법에 의해 측정된  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막의 전기적 특성을 나타낸 것이다. 표에서 높은 Bi 농도( $x = 1.0$ )에서 박막의 전기 전도 특성이 p-type에서 n-type으로 변화됨을 알 수 있다. 이러한 전도 특성의 변화는 Sb-Bi-Te계 내에 존재하는 화학 결합에 근거하여 설명할 수 있다.  $Sb_2Te_3$  박막 내에는 단지 Sb-Te와 Te-Te 결합만이 존재할 것으로 생각되는데, 여기에 Bi가 첨가되면 Bi-Te의 결합 에너지가 Sb-Bi 및 Te-Te 결합 에너지 보다 크기 때문에 Te는 Bi와 우선적으로 결합하며, 그 결과 Te-Te 결합의 수는 감소하게 된다. 따라서 표 4에서 관찰되는  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막의 조성에 따른 전기적 특성 및 캐리어 전도 특성 변화는 Bi-Te 결합 생성과 그에 따른 Te-Te 결합 수의 감소와 관련된다. 즉, Sb-Bi-Te계에서 낮은 Bi 농도인 경우 Bi-Te 결합은 공유 결합 특성을 나타내지만 높은 Bi 농도인 경우 Bi 원자들은 부분적으로 이온화되며, 결합 길이도 약간

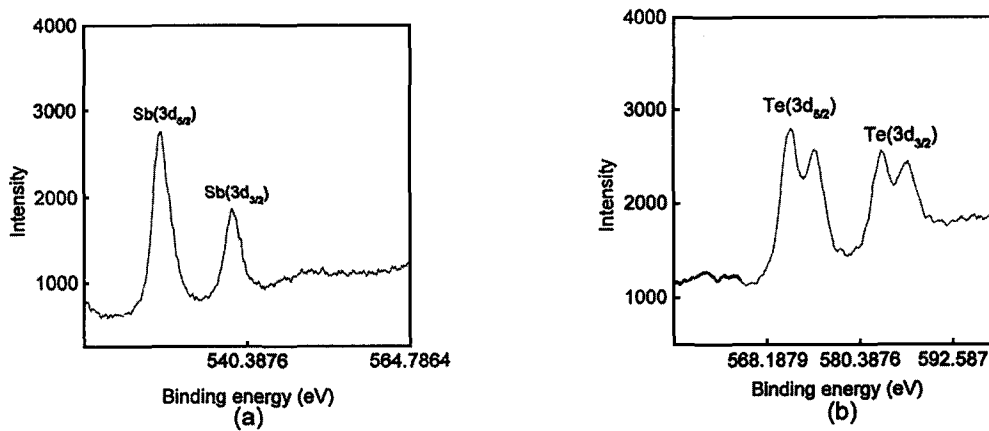


Fig. 2. XPS spectra of  $Sb_2Te_3$  thin films: (a) Presence of Sb peaks ( $3d_{5/2}$  and  $3d_{3/2}$ ), (b) Presence of Te peaks ( $3d_{5/2}$  and  $3d_{3/2}$ ).

Table 3. Composition details from XPS of  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  thin films.

$Sb_{2-x}Bi_xTe_3$	Elemental Ratio	Composition in relative atomic %
$x = 0$	Sb/Te	0.645
$x = 0.5$	Bi/Sb	0.357
	(Sb+Bi)/Te	0.622
$x = 1.0$	Bi/Sb	0.909
	(Sb+Bi)/Te	0.622

Table 4. Electrical parameters of  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  thin films.

$Sb_{2-x}Bi_xTe_3$	Thickness (nm)	Hall Coff. (cm <sup>3</sup> /Coul.)	Type of Carriers	Density $\times 10^{21}$ (cm <sup>-3</sup> )	Resistivity (ohm-cm)	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)
x = 0.0	970	0.0053	p	1.18	$1.40 \times 10^{-2}$	0.378
x = 0.5	1025	0.0037	p	1.69	$6.11 \times 10^{-3}$	0.605
x = 1.0	1006	-0.0020	n	3.13	$8.84 \times 10^{-5}$	22.59

증가한다 [25]. 이러한 부분적으로 이온화된 Bi 원자들로 인해 Fermi level은 고정되지 않고 전도대 끝(edge)으로 이동한다. 따라서 Bi 농도가 증가할수록 비저항은 급격히 감소하고, 높은 Bi 농도에서 캐리어 전도 특성이 표 4에서와 같이 p-type에서 n-type으로 변화된다. Bhatia 등 [26]의 보고에 따르면 Ge-Bi-Se 계의 경우 높은 Bi 농도에서 전기 전도도의 활성화 에너지(activation energy,  $E_a$ )가 크게 감소하는데, 이러한 활성화 에너지의 감소는 전도대 끝으로의 Fermi level 이동에 기인하는 것으로 설명하였다. 또한 Takahashi 등 [27,28]은 비정질  $Bi_2Se_3$  박막에 대한 XPS와 UPS (ultraviolet photoemission spectroscopy) 측정으로부터 양으로 대전된 Bi 원자의 존재를 확인하였다. 그들은 이것을 Bi 원자에 비하여 Se의 전자 친화력(electron affinity)이 강하여 Bi 원자에서 Se 원자로 전자의 이동이 일어났기 때문이라고 지적하였다. 이 결과로써 Bi-Se 결합의 극성(polarity)에 의한  $Bi^+$  원자의 존재를 이해할 수 있고,  $Bi^+$  증가에 의한 n형 전도가 일어난다고 지적하였다.

### 3.4 광학적 특성

$Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0$ ) 박막의 굴절 지수(refractive index,  $n_f$ )은 광투과율 곡선으로부터 Heavens에 의해 제안된 방법으로 계산하였다 [29]. 그림 3은 서로 다른 조성에서의 파장에 따른 굴절 지수를 나타낸 것이다. 그림에서 Bi 농도가 증가함에 따라 굴절 지수는 약간 증가됨을 알 수 있다. 이러한 굴절 지수의 증가는 가장 인접한 거리에 있는 원자들의 수의 변화를 의미한다 [30]. 또한 조성에 관계없이 파장이 증가함에 따라  $n_f$ 는 급격히 감소한다.

그림 4는  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막의  $(ah\nu)^2$  vs.  $h\nu$  plot을 나타낸 것으로, 이 plot의 선형적인 부분에서 광자 에너지 ( $h\nu$ ) 축으로 외삽하여 그 절편으로부터 에너지 밴드 갭(band gap,  $E_g$ )을 구할 수 있다. 그림 5는 이러한 방법에 의해 구한  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막의 광학적 밴드 갭을 나타낸 것이다. 그림에서 Bi 농도가 증가함에 따라  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막의 광학적 밴드 갭이 증가함을 알 수 있다. 박막 내 Bi 농도가 증가함에

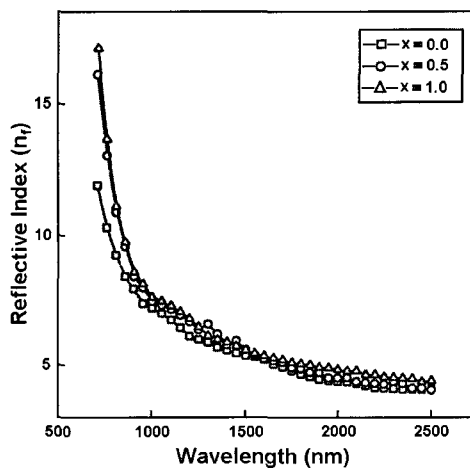


Fig. 3. Wavelength dependence of refractive index of  $Sb_{2-x}B_xTe$  films.

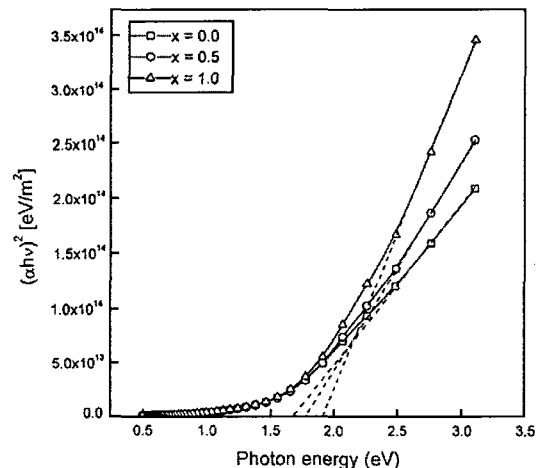


Fig. 4. A plot of  $(ah\nu)^2$  versus photon energy ( $h\nu$ ) for  $Sb_{2-x}B_xTe$  ( $x = 0.0, 0.5$  and  $1.0$ ) films.

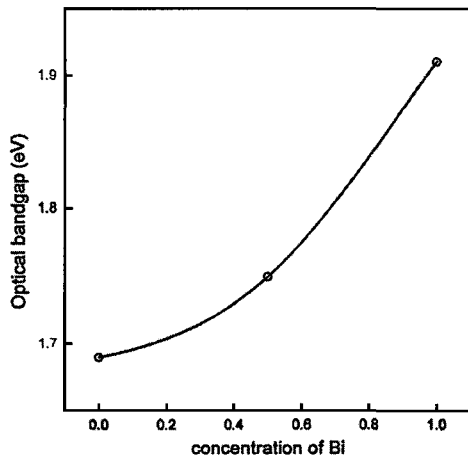


Fig. 5. Bi concentration dependence of optical band gap energy of  $Sb_{2-x}Bi_xTe$  films.

따라 더 많은 Bi-Te 결합이 형성될 가능성이 커지며, 표 2에서 알 수 있듯이 Bi-Te 결합에너지가 다른 단일 공유결합보다 크므로  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막의 평균 결합에너지는 커지고, 따라서 광학적 밴드 갭 또한 증가한다. 이러한 밴드 갭의 증가는 Kastner 모델 [31]에 의해서도 설명될 수 있다. 즉, 이 모델에 따르면 평균 결합에너지의 증가는 전도대 edge의 에너지를 증가시키는 경향이 있고, 그 결과 광학적 밴드 갭이 증가한다.

#### 4. 결 론

진공 증착법에 의해 제조한  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막의 XRD 분석 결과 시편 조성에 관계없이 모든 박막은 비정질 형태로 성장했음을 알 수 있었다. 또한 이러한 XRD 분석 외에 평균 배위수, 여러 결합들의 결합 에너지, 칼코젠 결핍, 전체 평균 결합 에너지와 같은 미세구조 파라미터들을 계산하였다. 한편, 박막 내 Bi 농도가 증가함에 따라 전기 비저항은 급격히 감소하였고, 특히 높은 Bi 농도( $x = 1.0$ )에서는 전도 특성이 p-type에서 n-type으로 변화되는데, 이것은 부분적으로 이온화된 Bi 원자들의 형성 및 그로 인한 Fermi level의 unpinning으로 설명된다.  $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$  박막의 굴절 지수 및 광학적 밴드 갭은 Bi 농도가 증가함에 따라 커지는데, 밴드 갭의 증가는 Kastner의 모델에 의해 설명된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] N. F. Mott, *Philos. Mag.* **22**, 911 (1970).
- [2] H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky, *J. Non-Cryst. Solids* **2**, 393 (1973).
- [3] M. W. Lee, W. H. Kang, C. M. Park, and K. A. Lee, *J. KIEEME* **6**, 175 (1993).
- [4] H. S. Kim, H. B. Chung, *J. KIEEME* **10**, 355 (1997).
- [5] P. Arun, A. G. Vedeshwar, and N. C. Mehra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 183 (1999).
- [6] K. Schwartz, "*Physics of Optical Recording*" (Springer Press, Berlin, 1993).
- [7] K. Schwartz, *J. Information Recording* **22**, 289 (1996).
- [8] J. A. McCormic, "*A Guide to Optical Storage Technology*" (Dow Jones-Irwin Press, New York, 1990).
- [9] L. K. Malhotra, Y. Sripati, and G. B. Reddy, *Bull. Mater. Sci.* **18**, 725 (1995).
- [10] E. A. Davis and N. F. Mott, *Phil. Mag.* **22**, 903 (1970).
- [11] S. Okano, M. Suzuki, T. Imura, N. Fukuda, and A. Hiraki, *J. Non-Cryst. Solids* **59/60**, 969 (1983).
- [12] R. Misra, G. Goel, A. K. Agnihotri, and A. Kumar, *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 212 (1992).
- [13] N. Tohge, T. Minami, Y. Yamamoto, and M. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **51**, 1048 (1980).
- [14] N. Tohge, H. Matsuo, and T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids* **95/96**, 809 (1987).
- [15] J. C. Phillips, *Phys. Rev. B* **36**, 4265 (1987).
- [16] S. R. Elliot and A. T. Steel, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1316 (1986).
- [17] J. Storiopoulous and W. Fuhs, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 97 (1989).
- [18] J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* **57**, 355 (1983).
- [19] J. C. Philips and M. F. Thorpe, *Solid State Commun.* **53**, 699 (1985).
- [20] K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* **103**, 149 (1988).
- [21] K. Tanaka, *Phys. Rev. B.* **39**, 1270 (1989).
- [22] V. Pamukchieva, A. Szekeres, E. Savova, and E.

- Vlaikova, J. Non-Cryst. Solids **242**, 110 (1998).
- [23] M. M. Wakkad, E. K. Shokr, and S. H. Mohamed, J. Non-Cryst. Solids **265**, 157 (2000).
- [24] N. Tohge, T. Minami, Y. Yamamoto, and M. Tanaka, J. Appl. Phys. **51**, 1048 (1980).
- [25] E. Mooser and W. B. Pearson, J. Phys. Chem. Solids **7**, 65 (1958).
- [26] K. L. Bhatia, G. Parthasarathy, and E. S. R. Gopal, J. Non-Cryst. Solids **69**, 189 (1985).
- [27] T. Takahashi, J. Non-Cryst. Solids **44**, 239 (1981).
- [28] T. Takahashi, T. Sagawa and H. Hamanaka, J. Non-Cryst. Solids **65**, 261 (1984).
- [29] O. S. Heavens, in: G. Hass and R.E. Thun (Eds.), "Physics of Thin Films" (Academic Press, New York, 1964).
- [30] N.H. Brodsky and P.J. Stiles, Phys. Rev. Lett. **24**, 230 (1970).
- [31] M. Kastner, Phys. Rev. Lett, **28**, 355 (1972).