

마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작된 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 박막의 전기적 특성에 대한 열처리 효과

김화민† · 김종재

대구가톨릭대학교 광반도체정보공학과, 경산 712-702
(논문접수일 : 2005년 10월 18일)

Heat treatment effects on the electrical properties of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ films prepared by rf-magnetron sputtering method

Hwa-Min Kim†, Jong-Jae Kim

Department of Photonics and Information Engineering, Catholic University of Daegu, Kyongsan 712-702
(Received October 18, 2005)

요 약

rf 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 유리기판 위에 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 90 : 10$ wt.%의 조성비를 갖는 indium-zinc-oxide(IZO) 박막을 산소분압 $\text{O}_2/(\text{Ar} + \text{O}_2) = 0 \sim 10$ %의 Ar 가스 분위기에서 제작하였다. IZO 박막의 면저항은 증착 시 유입되는 산소량이 증가함에 따라 현저하게 증가하는데, 순수한 Ar 가스 분위기에서 증착될 때 $3.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 가장 낮은 비저항과 가시광 영역에서 평균 85% 이상의 투과율을 보이는 박막이 얻어진다. 600 °C의 다양한 환경에서 열처리될 경우, 순수한 Ar 분위기에서 성막된 IZO 박막의 전기적 저항 변화는 박막 내에 포함된 In 또는 InO와 같은 금속 성분들의 결정화와 산화에 의해 설명되어진다. 또한 IZO 박막을 공기 중에서 열처리하는 동안 400 °C 이상에서 현저하게 일어나는 산소 흡착과 구조 변화에 의한 전기적 특성들이 조사된다.

주제어 :

Abstract

IZO thin films are prepared on a corning 7059 glass substrate in a mixed gases of $\text{Ar} + \text{O}_2$ by rf-magnetron sputtering, using a powder target with a composition ratio of $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 90 : 10$ wt.%. Their electrical sheet resistance are strongly dependent on the oxygen concentration introduced during the deposition, a minimum resistivity of $3.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and an average transmittance over 85% in the visible range are obtained in a film deposited in pure Ar gas which is close to near the stoichiometry. During the heat treatment from room temperature up to 600 °C in various environments, the electrical resistance changes are explained by crystallizations or oxidizations of In metal and InO contained in the IZO film. The electrical properties due to oxygen adsorption and phase transitions occurring at temperatures over 400 °C during heat treatment in air are also investigated.

Key Words :

1. 서 론

최근, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 와 같은 삼중 산화물(ternary compound oxide)을 이용한 투명전도성 산화물(TCO: transparent conducting oxide) 박막은 LCD(liquid crystal display), PDP(plasma display panel) 및 OLED (organic light-emitting display)와 같은 평판표시(FPD: flat panel display) 소자들의 투명 전극으로 널리 사용되고 있는 기존의 indium-tin-oxide(ITO)의 대체 물질로 많은 각광을 받고 있다.[1-5] 특히, 차세대 디스플레이로 인식되고 있는 플렉시블(flexible) 디스플레이와 OLED의 투명전극으로 응용하기 위해서는 저온 공정에서도 우수한 전기전도성과 광투과율 그리고 표면조도(surface uniformity)를 갖는 TCO 물질을 개발하는 것이 매우 중요하다. 이와 같은 점에서 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (IZO) 박막은 ITO 박막에 비해 매우 유리한 조건을 갖추고 있는 것으로 알려져 있다. 이에 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 와 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 계에 대한 기초 연구를 비롯하여, 태양전지와 다양한 FPD 소자와 같은 광전 소자 (optoelectronic device)의 투명전극으로 응용하기 위한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다.[6-11]

현재, IZO 박막은 In_2O_3 와 ZnO의 다양한 조성비를 갖는 박막들이 전자-선 (electron-beam) 증착법과 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법에 의해 제작되고 있는데, 전자-선 증착법에 의해 제작된 IZO 박막은 400 °C 이상의 고온 열처리에 의한 산소 흡착과 박막 내에 포함되어 있는 In 또는 InO와 같은 금속 성분들의 산화(oxidization)가 IZO 박막의 투명 전도 특성에 직접적인 영향을 주는 것으로 알려져 있다.[6] 반면, 스퍼터링 방법으로 제작된 IZO 박막의 경우, 전기적·광학적 특성이 성막 과정에서 주입되는 산소량에 따라 현저하게 변하는 것으로 알려져 있으나[12-15], 고온 열처리에 의한 IZO 박막의 전기적 안정성과 구조 변화 그리고 열처리 환경에 따른 IZO 박막의 전도기구(conduction mechanism)에 대해서는 아직도 명확하게 규명되어 있지 않고 있다. 그런데, IZO 박막을 다양한 광전 소자의 투명전극으로 응용하기 위해서는 여러 가지 고온 환경에서의 전기적 특성을 자세히 조사하는 것이 매우 중요하다.

본 연구에서는, 증착 과정에서 주입되는 산소량에 따른 IZO 박막의 전기적 및 광학적 특성을 조사하고, 고온의 대기 또는 진공에서 열처리하는 동안 IZO 박막에 흡착되는 산소들이 박막의 전기적 특성과 구조 변화에 어떤 효과들을 미칠 것인가를 자세히 규명한다.

2. 실험 방법

rf 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 30 ~ 300 nm의 두께를 갖는 IZO 박막을 제작하였다. 스퍼터링용 타겟은, 순도 99.999%(5N)의 In_2O_3 와 ZnO 분말을 90 : 10 wt.%의 비율로 혼합하여 12 시간 동안 핸드밀(hand mill)과 볼밀(ball mill)을 실시하고, 습기 제거를 위해 1000 °C에서 1차 소성 작업을 하였다. 그 후, 2 인치 타겟 홀더 (holder)에 소성된 분말을 골고루 넣고 유압장치로 1200 kg · wt./cm² 로 압착한 후, 800 °C의 Ar 분위기에서 2 시간 동안 고형화하였다. 모든 스퍼터링 증착은 2×10^{-3} Torr의 순수한 Ar 가스 또는 Ar + O₂ 혼합 가스 압력 하에서 실시하였다. 이 때 인가된 전압은 100 V이며, 기판과 타겟 사이의 거리는 5 cm를 유지하였다. 기판으로는 5.5×5.5 cm²로 자른 corning 7059 glass를 사용하였으며, 기판 표면의 불순물에 의한 박리, 핀홀 등의 현상과 막의 부착성 저하를 제거하기 위해, 증류수, 아세톤, 메탄올의 순서로 초음파 세척을 한 후, 사용하였다.

성막된 IZO 박막들에 대해서는 Loresta-EP 장치 (Mitsubishi Chemical Co.)를 사용해 4-pin probe 법으로 면저항(sheet resistance)을 측정하였으며, 두께에 따른 면저항 측정값과 이론값의 fitting으로부터 IZO 박막의 비저항을 추정하였다. 광학적 특성으로는 UV-VIS. spectrophotometer (Shimadzu Co.)를 사용해 250 ~ 1000 nm 파장 범위에서 광투과도를 측정하여, 광학적 띠틈(optical band gap)과 굴절률을 계산하였다. 그리고 IZO 박막의 구조 분석을 위해서 X-선 회절(XRD)장치(Philips Co)를 사용하여 Bragg- Brentano 형태인 2θ scan 으로 기판에 평행한 방향으로 우선 배향된 결정면에 대한 XRD 패턴을 조사하였다.

한편, 열처리는 할로겐 텅스텐 램프 (1 kW×3)

를 사용하여 K-type의 열전대와 PID 온도 조절 장치를 사용하여 7°C/min의 온도 증가율을 유지하면서 상온에서 650°C까지 가열하며, 열처리 동안 IZO 박막의 저항 측정은 electrometer(KEITHLEY 617)를 사용하였으며, 이 때 전극은 은풀 (silver paste)을 사용하여, coplanar 형태로 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 상온에서 두께 200 nm로 성막된 as-deposited IZO 박막의 면저항을 박막 성막 시 유입된 산소량 $[(O_2)/(O_2+Ar)]$ 의 함수로 나타낸 것이다. IZO 박막의 면저항은 증착 시 유입되는 산소량이 증가함에 따라 초기에는 약간 증가하다가 1.5% 이상에서 급격하게 증가한다. 그리고 4.5% 이상에서 거의 일정하다. 이와 같은 산소량 증가에 따른 면저항 증가의 원인은 IZO 박막이 산소 분위기에서 성막될 경우, 과잉 산소 (excess oxygen)가 박막의 결정립 계면 (grain boundary surface)에 흡착 (adsorption)되고, 이로 인해 barrier height가 증가하여 전하운반자들이 감소하기 때문이다[1,2,12-14]. 그러므로 그림 1(a)에 나타난 산소량에 따른 면저항 변화를 산소 흡착과 관련하여 설명하면, 박막의 결정립 계면에서 흡착(adsorption)되는 산소는 증착시 유입되는 산소량에 의존하게 될 것이다. 1.5% 이하의 소량의 산소 분위기에서는 흡착되는 산소량 역시 적어 면저항 증가가 작을 것이다. 반면, 4.5% 이상의 풍부한 산소 분위기에서는 결정립 계면에 흡착되는 산소량이 거의 포화 (saturation)됨에 따라 면저항이 거의 일정하게 나타나는 것으로 설명할 수 있다. 따라서 IZO 박막의 저저항에 대한 최적 성막 조건은 순수한 Ar 분위기에서 성막하는 것이며, 이 때 면저항은 $19.5 \Omega/\square$ 로 나타났다. 또한 이 결과로부터 IZO 박막은 순수한 Ar 가스 분위기에서 성막 될 때, 화학량론 (stoichiometry)적 조성비에 근접할 수 있음을 시사한다.

그림 1(b)는 순수한 Ar 분위기에서 성막된 IZO 박막의 면저항을 박막 두께의 함수로 나타낸 것이다. 일반적으로 박막의 면저항, $R_s = \rho/t$ 로 주어진다. 여기서 ρ 는 비저항, t 는 박막의 두께를 각각 나타낸다. 이 식에서 보듯이 박막의 면저항은 두께에

반비례하므로 박막 두께가 감소할수록 면저항은 지수적으로 증가하게 된다. 그리고 그림 1(b)에 나타난 실선은 $R_s = \rho/t$ 의 식으로부터 박막의 두께 (x 축)에 대해 ρ 를 변수로 하여 계산한 면저항 값을 측정 값과 fitting한 것이다. 60 nm의 이상의 두께에 대해서는 측정값들과 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 그러나 두께가 60 nm 이하에서는 측정된 면저항이 이론값보다 다소 높은 것으로 나타나는데, 이는 일반적으로 박막의 두께가 얇을 경우, 벌크와는 달리 박막 밀도가 크게 감소하기 때문에 비저항이 두께가 감소함에 따라 크게 증가할 수 있기 때문이다. 순수한 Ar 분위기에서 상온 성막된 IZO 박막의 fitting으로부터 추정된 비저항은 $3.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 로서 매우 우수한 전기전도 특성을 보여준다.

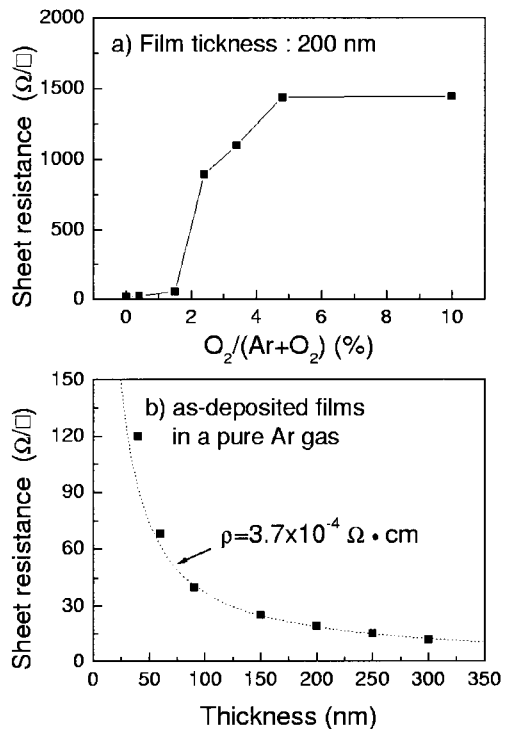


그림 1. (a) Ar + O₂의 혼합 가스 분위기에서 성막된 IZO 박막에 대하여 증착 시 유입된 산소량의 함수로 나타낸 면저항과 (b) 순수한 Ar 분위기에서 성막된 IZO 박막의 두께 함수로 나타낸 면저항 변화, 여기서 점선은 비저항에 대한 이론식으로부터 계산된 값들을 나타냄.

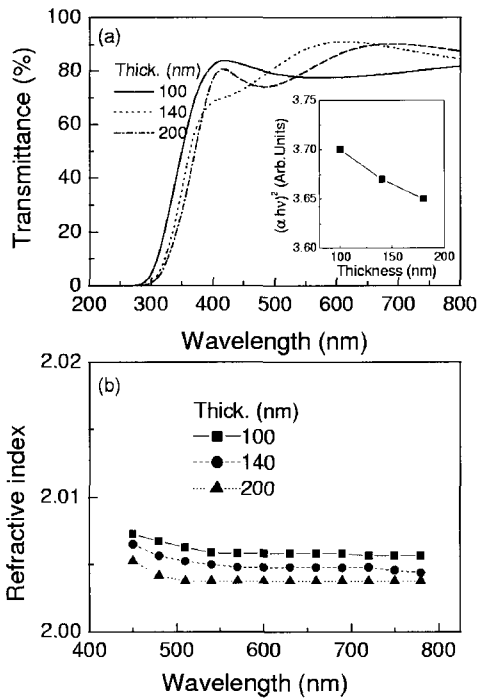


그림 2. 순수한 Ar 분위기에서 성장된 두께가 다른 IZO 박막들에 대한 (a) 광투과 스펙트럼 (Inset는 두께의 함수로 나타낸 광학적 띠허격)과 (b) 입사광의 파장의 함수로 나타낸 굴절률 변화.

그림 2 (a)는 순수한 Ar 분위기에서 성장된 두께가 다른 IZO 박막들의 광투과도 스펙트럼을 측정 한 것이다. 대부분의 박막들은 가시광 영역에서 평균 85 % 이상의 광투과율을 나타내고 있으나, 박막의 두께가 증가할수록 400 nm 근방의 파장 영역에서 흡수가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 그 결과, 광투과 스펙트럼의 흡수단 (absorption edge)이 낮은 에너지 쪽으로 이동한다. 이와 같은 흡수단의 이동은 광학적 띠허격(optical band gap)의 변화와 밀접한 관계가 있다.

일반적으로 광투과도 스펙트럼의 흡수단 (absorption edge) 영역에서의 광투과율, $T = A \exp(-\alpha t)$ 로 주어지며, 여기서 A , α 그리고 t 는 각각 상수, 흡수계수 그리고 박막의 두께를 나타낸다. A 는 흡수단에서 거의 1이기 때문에, 박막의 두께를 알면, 앞의 식을 이용하여 α 를 구할 수 있다. 그리고 직접천이에 대한 α 와 입사광의 에너지 $h\nu$

사이의 관계식, $(\alpha h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{1/2}$ 으로부터 각 박막들의 광학적 띠허격, E_g 를 구할 수 있다. 즉 $(\alpha h\nu)^2$ 대 $h\nu$ 의 그래프에 나타나는 직선 부분을 연장하여 $h\nu$ 축과 교차하는 점으로부터 광학적 띠허격을 구할 수 있다. 그림 2(a)의 inset에 그 결과를 나타내었다. 박막 두께가 증가함에 따라 광학적 띠허격이 감소하는 것을 보여주며, 이는 일반적으로 양자효과에 의해 설명될 수 있다. 본 실험에서 제작한 IZO 박막의 광학적 띠허격은 3.65-3.70 eV 사이에 분포되어 있으며, 이와 같이 넓은 띠허격과 우수한 투과율을 갖는 것은 박막의 주성분인 In_2O_3 가 3.75 eV의 넓은 띠허격을 갖고 있기 때문이다.

그림 2(b)는 그림 2(a)의 광 투과스펙트럼으로부터 계산한 IZO 박막의 굴절률을 광 파장의 함수로 나타낸 것이다. 가시광 영역에서 IZO 박막의 굴절률은 2.0이 약간 넘는 것으로 나타났으며, 박막의 두께가 증가할수록 약간 감소하였지만 이는 실험오차 범위 내에 있는 것으로써, 커다란 의미를 부여하기는 어려울 것 같다.

한편, 다양한 디스플레이 소자의 투명전극으로 사용되는 TCO 박막은 소자 제작시 부득이 열적 스트레스를 받는 경우가 많이 있기 때문에, TCO 박막들의 열에 대한 전기적 안정성은 매우 중요하다.

그림 3은 순수한 Ar 분위기에서 성장된 IZO 박막에 대하여 다양한 분위기에서의 열처리 효과를 조사하기 위하여, (i) 진공과 (ii) 0.1 Torr의 산소 분위기 그리고 (iii) 대기 중에서 연속적으로 열처리하는 동안 상온에서 600 °C까지 온도를 올릴 때 (heating)와 내릴 때 (cooling)의 저항 변화를 측정 한 것이다. 우선 그림 (i)에 나타낸 진공에서 열처리하는 경우의 저항 변화를 살펴보면, 열처리 초기에는 저항이 거의 일정하지만, 120 °C부터 200 °C까지 약간 증가한 후, 이 증가상태가 거의 지속되면서, 약 500 °C 부터 감소하기 시작하여 570 °C에서 최소값에 도달했다가, 다시 600 °C까지 증가한다. 그리고 이 값은 온도를 내리는 동안 500 °C까지 약간 감소한 후, 거의 상온까지 지속되며, 상온에서의 저항은 14.3 Ω로서, 열처리 전의 저항 17.3 Ω보다 감소한다. 이와 같이 진공 열처리 후의 저항이 열처리 전에 비해 낮아진 것은 다음과 같이 설

명할 수 있다.

일반적으로 순수한 Ar 분위기에서 성막된 IZO 박막은 풍부한 산소 분위기에서 성막된 박막에 비해 In 또는 InO와 같은 금속 (metal) 성분들을 많이 포함하고 있기 때문에 진공에서 열처리하는 경우, 이들 금속 성분들의 결정화에 의해 박막의 전도성이 열처리 전보다 좋아지는 것으로 설명할 수 있다. 이에 대한 결과는 그림 4의 X-선 회절 패턴에서 확인될 것이다.

그림 (ii)는 진공에서 열처리 한 후, 이어서 0.1 Torr의 산소 분위기에서 연속적으로 열처리한 것이다. 400 °C까지는 저항이 거의 일정하여 매우 안정된 전기적 특성을 나타낸다. 그러나 400 °C 이상에서는 저항이 급격하게 증가하다가, 500 °C 이상에서는 거의 일정한 값을 보여준다. 그리고 이 값은 상온에서도 거의 유지된다. 상온에서의 저항이 19.2 Ω로서 열처리 전 (여기서는 진공 열처리 후의

저항 14.3 Ω를 나타냄) 보다 증가한다. 그림 (iii)은 그림 (ii)에 이어서 연속적으로 대기 중에서 열처리한 것으로써, 그림 (ii)와 거의 비슷한 경향을 보여준다. 즉 400 °C부터 600 °C까지 저항이 급격하게 증가한 후, 온도를 다시 내리는 동안 상온까지 저항이 다시 감소하지만, 상온에서의 저항이 열처리 전보다 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 따라서 IZO 박막은 열처리 환경 특히, 산소 분위기에 많은 영향을 받는 것을 알 수 있다. 그리고 산소 분위기에서의 열처리에 의한 저항 증가는 그림 1(a)에서 설명한 바와 같이, 박막 내의 결정립 계면에 흡착된 산소에 의한 것과 동일하게 설명될 수 있다. 즉 공기 중에서 열처리하는 동안에도 과잉의 산소가 흡착될 수 있음을 의미하며, 이 흡착은 400 °C 이상의 온도에서 일어날 수 있음을 시사하고 있다. 그리고 흡착되는 산소량은 열처리 과정에서도 산소 압력에 의존하는 것을 알 수 있다. 즉, 열처리 챔버 내에 산소량이 많을수록 박막에 흡착되는 산소량은 증가하고, 그 결과 0.1 Torr의 산소 분위기보다는 대기 중에서 열처리했을 때, 저항이 더 크게 증가한다.

그림 4는 순수한 Ar 분위기에서 성막된 as-deposited IZO 박막들을 각각 (a) 진공과 (b) 대기 중에서 열처리 온도 (연속된 열처리가 아님에 유의)에 따른 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 각각의 온도에서 열처리는 10분 동안 실시하였다. 그림 (a)와 (b) 모두 as-deposited 박막에 대해서는 어떠한 결정 피크들도 관측되지 않는 전형적인 비정질 (amorphous)임을 알 수 있다. 그리고 그림 (a)의 진공 열처리 경우, 300 °C 이상에서 열처리 된 시료에서 2θ는 20-25° 사이에 두 개의 현저한 결정 피크들이 나타나는데, 이들은 각각 In 또는 InO 관련 피크들로 확인되었다. 따라서 순수한 Ar 분위기에서 성막된 IZO 박막이 진공에서 600 °C까지 열처리된 후의 저항이 열처리 전보다 감소한 것을 In 금속의 결정화에 의한 것으로 설명한 그림 3(a)의 결과가 매우 타당함을 여기서 확인 할 수 있다.

한편, as-deposited 박막을 대기 중에서 열처리한 그림 (b)의 경우, 300 °C까지는 비정질 구조를 계속 유지한다. 그러나 400 °C 이상에서는 In₂O₃ 관련 (222) 방향의 결정피크가 현저하게 관측되며,

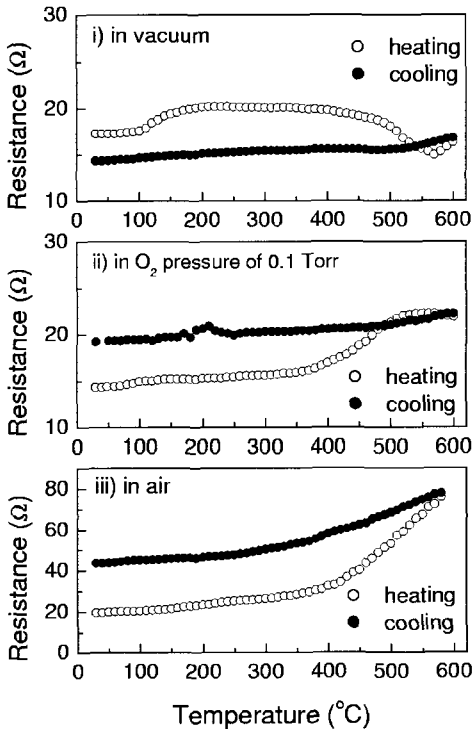


그림 3. 순수한 Ar 분위기에서 성막된 IZO 박막에 대하여 (i) 진공, (ii) 0.1 Torr의 산소 분위기 그리고 (iii) 대기 중에서 연속적으로 열처리 하는 동안 측정된 저항 변화.

500 °C 이상에서는 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 구조의 (101) 방향으로 우선 성장하며, 아울러 In_2O_3 관련 (400), (430) 그리고 (440) 방향의 미세 결정 피크들도 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이들은 공기 중에서 열처리하는 동안 박막표면에 흡착되는 산소에 의해 In의 산화(In oxidation)에 이은 결정화에 의한 것으로 설명할 수 있다. 이 결과는 그림 3(c)에서 보여준 400 °C부터 박막 표면에 산소가 흡착되면서 저항이 현저하게 증가하는 것과 일치 한다.

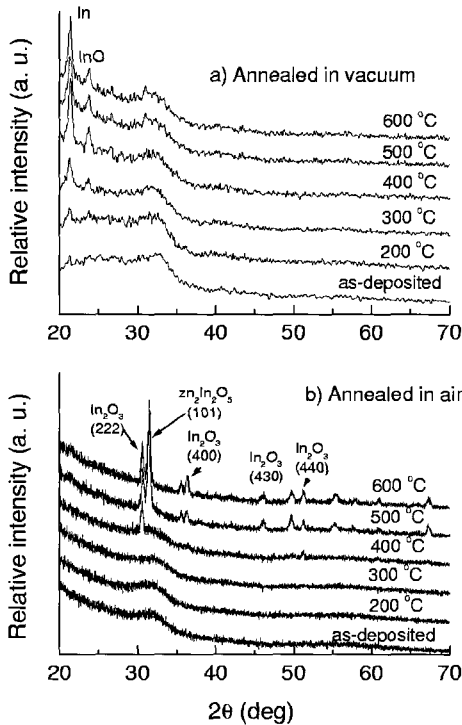


그림 4. 순수한 Ar 분위기에서 성장된 IZO 박막에 대한 (a) 진공과 (b) 대기 중에서의 열처리 온도에 따른 X-선 회절 패턴.

4. 결론

rf 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 90 : 10$ wt.%의 조성비를 갖는 IZO 박막을 $[\text{O}_2]/(\text{Ar} + \text{O}_2) = 0 - 10$ %의 가스 분위기에서 제작하였다. $3.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 가장 낮은 비저항과 가시광 영역에서 평균 85 % 이상의 광투과율이 순수한 Ar 가스 분위기에서 성장된 박막에서 얻어

지며, 이 때 IZO 박막은 화학량론적 조성비에 가장 근접하는 것으로 설명되었다. 이와 같이 순수한 Ar 분위기에서 성장된 IZO 박막의 전기적 저항은 600 °C의 진공에서 열처리후, 더욱 감소하는데, 이는 박막 내에 포함된 In 또는 In_2O_3 와 같은 금속적 성분들의 결정화에 의해 설명되었다. 반면, 공기 중에서 열처리 한 경우에는 저항이 현저하게 증가하는데, 이는 열처리동안 박막의 결정립 계면에서 흡착되는 산소에 의한 것으로 설명하였으며, 열처리 동안 산소 흡착은 400 °C 이상에서 현저하게 일어나는 것이 확인되었다. 또한 IZO 박막은 400 °C 이상의 공기 중에서 산소 흡착에 의한 결정화가 일어나며, $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 구조는 500 °C 이상의 온도에서 열처리를 했을 때 나타나는 것이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 대구가톨릭대학교 지원에 의한 것임.

참고 문헌

- [1] Y. Yan, S. J. Pennycook, J. Dai, R. P. H. Chang, A. Wang, and T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2585 (1998).
- [2] T. Minami, T. Kakumu, and S. Takata, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1704 (1996).
- [3] H. M. Kim, S. K. Jeung, J. S. Ahn, Y. J. Kang, and C. K. Je, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 223 (2003).
- [4] K. Noda, H. Sato, H. Itaya, and M. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 217 (2003).
- [5] S. Y. Sohn, H. M. Kim, S. H. Park, and J. J. Kim, *New Phys.* **46**, 332 (2003).
- [6] J. S. Hong, B. R. Rhee, J. J. Kim, S. H. Park, and H. M. Kim, *J. of the Korean Physical Society* **45**, 712 (2004).
- [7] S. Y. Sohn, H.M. Kim, S. H. Park, and J. J. Kim, *J. of the Korean Physical Society* **45**, 712 (2004).
- [8] A. Kaijou, M. Ohyama, M. Shibata, and K. Inoue, *U. S. Patent*, No. 5, 972, 527 (1999).
- [9] R. K. Jain and R. C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.*

- 73, 647 (1983).
- [10] H. Hiramatsu, W. S. Seo, and K. Koumoto, *Chem. Mater.* **10**, 3033 (1998).
- [11] G. H. Kim, S. H. Park, J. J. Kim, and H. M. Kim, *New Phys.* **46**, 213 (2003).
- [12] S. H. Park, H. M. Kim, B. R. Rhee, and E. Y. Gho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 1429 (2001).
- [13] H. M. Kim, J. S. Ahn, and K. C. Je, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 5714 (2003).
- [14] J. K. Lee, H. M. Kim, S. H. Park, J. J. Kim, and S. H. Shon, *J. Appl. Phys.* **41**, 92 (2002).
- [15] J. S. Hong, B. R. Rhee, H. M. Kim, K. C. Je, Y. J. Kang, and J. S. Ahn, *Thin Solid Films* **467**, 158 (2003).