

## 자동차 Heatable Windshield용 ITO 박막의 전기 및 광학 특성

임헌남 · 이유기 · 박종완

한양대학교 금속공학과

### Electrical and Optical Properties of ITO Thin Films for Automobile Heatable Windshield

Hun-Nam Lim, You-Keel Lee and Jong-Wan Park

Department of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

**초 록** 고주파 마그네트론 스퍼터링(RF magnetron sputtering)법을 이용하여 자동차유리 성에 제거용 주석첨가 인듐산화물(indium tin oxide ; ITO) 투명저항박막의 증착과 그 전기 및 광학 특성을 연구하였다. 기판온도는 A.T.~300℃, O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비는 0~0.3로 변화시키며 실험하였다. 기판온도가 높아질수록, 그리고 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비가 높아질수록 박막의 증착속도는 감소하였다. 또한, 기판온도가 높아질수록 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400) 방향의 결정성은 감소하고, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (440) 방향의 결정성이 증가하였고, O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비가 높아질수록 주로 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (222)와 (400) 피크만이 잔존하였다. 기판온도가 높아질수록 가시광영역의 광투과도는 향상되었고, 면저항은 200℃까지는 감소하였으나 200℃ 이상에서는 거의 일정하였으며, 결정립 크기는 온도가 높아질수록 증가하였다. 박막의 면저항은 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비가 0.1에서는 감소하고, 그 이상에서는 증가하였으며, 광투과도는 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비에 거의 영향을 받지 않았다.

**Abstract** The electrical and optical properties of indium tin oxide(ITO) films deposited on soda-lime glass substrates by rf magnetron sputtering were investigated. ITO thin films were deposited with variations of substrate temperature from the ambient temperature to 300℃ and O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio from 0 to 0.3. The deposition rate of the films decreased with increasing substrate temperature and O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio. The XRD peak intensity of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(400) orientation decreased while that of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(440) orientation increased with increasing the substrate temperature. The increase in the oxygen flow ratio has a tendency to make the films crystalize mainly in the orientations of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (222) and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400). As the substrate temperature increased, the transmittance was improved and the sheet resistance was decreased below 200℃, but remained almost the same above 200℃. The sheet resistance of the films slightly decreased with the O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio under 0.1, but increased above it. However, the transmittance seemed not to be affected much by the O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio.

### 1. 서 론

투명 전도성 산화물 박막은 낮은 전기 저항과 높은 가시광 투과도를 가진다. 이러한 투명전도성 박막의 특성은 넓은 범위에 응용될 수 있는데 solar cell, LCD, LED, EL display 등의 전극으로 사용되며 에너지 효율을 높여 주는 heat mirror 등으로 사용된다<sup>1~5)</sup>. 한편

안전의식의 고조로 인한 자동차나 항공기의 창유리에 생기는 성에 발생을 방지하기 위한 투명전도성 박막의 개발이 요구되고 있다<sup>6~13)</sup>. 본 연구에서는 자외선영역의 차단과 적외선영역의 선택적 투과성을 갖고, 가시광선 영역에서는 높은 투과성을 갖고 있을 뿐만 아니라 높은 전기전도성을 갖는 투명전도성 코팅재료 중에서 가장 특성이 우수한 ITO를 고주파 마

그네트론 스퍼터링법에 의해 박막으로 제조하여, 전기전도도가 높고 광투과도가 우수한 ITO 투명전도성 박막을 제조하여 자동차용 heatable windshield에의 적용을 위한 특성을 분석하였다.

### 2. 실험 방법

스퍼터링을 위한 타겟은 미국 Plasmaterials사의 95wt.% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5wt.% SnO<sub>2</sub>의 순도 99.99% 산화물 타겟을 사용하였으며, 타겟은 직경 4 inch, 두께 1/4 inch 크기의 디스크형이었다. 기관으로는 soda-lime glass를 사용하였고, 기관의 세척은 10% 아세톤에 넣어서 10분간 초음파 세척을 하고 이소프로필 알콜로 표면을 세척한 후 증류수를 써서 린스(rinse)한 후 질소를 불어 건조시켰다.

스퍼터에 필요한 진공은 로터리펌프(rotary pump)로 10<sup>-3</sup> torr이하를 얻은 후 확산펌프(diffusion pump)로 2×10<sup>-6</sup> torr의 진공도를 얻었다. 진공도는 1 mtorr 이상에서는 convectron gauge를, 그 이하에서는 ionization gauge를 이용하여 측정하였다.

원하는 진공도를 얻은 후에는 대기 중에 노출되었던 타겟 표면에 형성된 오염 물질을 제거하기 위하여, shutter로 기관에 증착되지 않도록 하고 아르곤 가스를 흘려주면서 20분간 초기스퍼터링(presputtering)을 행하였다. 초기스퍼터링이 끝난 후에는 원하는 아르곤 가스를 위하여 mass flow controller로 조절하면서 본스퍼터링(main sputtering)을 5 mtorr의 스퍼터 압력(main pressure; O<sub>2</sub>+Ar 기체의 전체압력)에서 시작하였다. 기관의 온도는 할로겐 램프를 이용하여 A.T.(ambient temperature; 챔버내 온도로써 약 20℃)에서 300℃의 범위로 조절시키며 스퍼터를 행하였고, O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비는 0~0.3까지 변화시켰다.

본 실험에서 얻어진 ITO 박막의 두께는  $\alpha$ -step(Tencor,  $\alpha$ -step 200)으로 측정하였고, 표면 조직은 투과전자현미경(JEOL, JEM-2000 EX II)으로 비교, 관찰하였으며, 결정구조 분석은 X-ray diffractometer(Rigaku, RAD-C)를 이용하였다. 또한 제조된 박막의 면저항과 전하의 농도 및 이동도는 HL 5200 Hall measurement system을 사용하여 측정하였고, 투과도는 spectrophotometer (Perkin-Elmer, La-

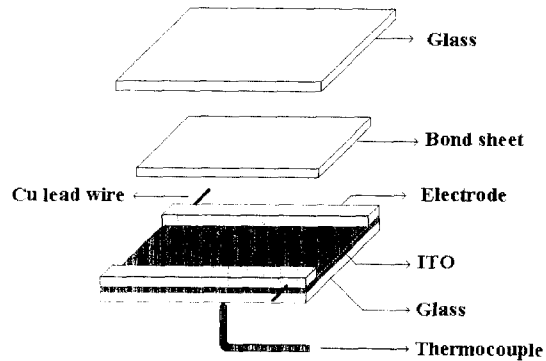


Fig. 1. Schematic diagram of ITO coated glass assembly

mbda 9 UV/VIS/NIR)를 사용하였다.

상기의 실험조건에서 얻은 최적의 ITO 박막제조 조건인 rf 전력이 2.5 W/cm<sup>2</sup>, 기관온도는 200℃, O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)의 비가 0.1에서 75×25×1 mm 크기의 soda-lime glass에 ITO박막의 두께가 3000 Å 되도록 증착한 후에 Fig. 1과 같이 Ag paste(DOTITE D-500, Fujikura Kasei Co., Ltd)로 실크 스크린법에 의해 전극을 형성시킨 후 전기로에서 500℃, 약 2분 동안 열처리를 행하였다. 이렇게 전극을 형성시킨 ITO박막과 코팅하지 않은 유리사이에 PVB(polyvinylbutryl)의 bond sheet로 건조기에서 150℃, 약 1시간동안 접착을 하였다. 완성된 시작품(assembly)의 유리표면에 열전대(thermocouple)를 연결하여 온도를 측정하였고, 시작품의 광투과도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 rf 전력을 2.5 W/cm<sup>2</sup>, O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)의 비가 0에서, 기관온도를 A.T. 300℃로 변화시켜가며 측정된 증착속도를 나타낸 Fig.이다. 기관온도가 증가할수록 증착속도는 서서히 감소함을 알 수 있다. 증착속도에 미치는 기관온도의 영향은 다음과 같이 생각해 볼 수 있다. 스퍼터링시 기관에 도달되는 입자가 기관 표면에 체류하는 시간을  $\tau_s$ , 증착입자의 열평형 도달시간을  $\tau$ 로 한다면 이들은 다음과 같이 표현된다<sup>14)</sup>.

$$\tau_s = [(1/\nu) \times \exp(Q_{ad}/kT)] \quad (1)$$

$$\tau = [2 \times \tau_s \times \exp(-Q_{ad}/kT)] \quad (2)$$

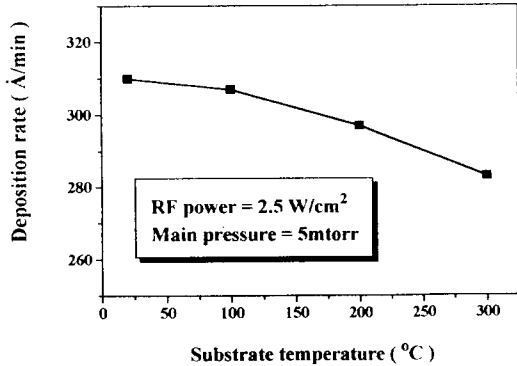


Fig. 2. Deposition rate vs. substrate temperature

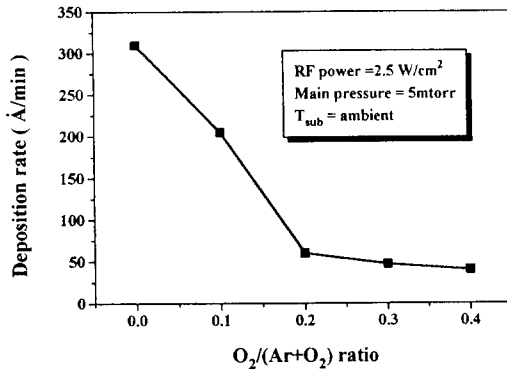


Fig. 3. Deposition rate vs. sputtering gas ratio

여기에서  $Q_{ad}$ 는 증착입자의 기판 표면에서의 흡착에너지,  $v$ 는 증착입자의 기판표면에 수직인 방향의 진동수,  $T$ 는 기판의 절대온도를 나타낸다. 기판의 흡착에너지가 크고  $Q_{ad} \gg kT$ 가 되면  $\tau_s \gg \tau_a$ 로 되어 증착입자는 기판에 부착된다. 만약  $Q_{ad} \approx kT$ 가 되면 기판에 증착입자가 부착되지 않고 재증발이 일어나게 된다. 기판온도가 상승하면 기판표면에서의 피착된 증착입자의 표면 이동도(surface mobility)의 증가에 의한 sticking coefficient의 감소( $\tau_s$ 의 감소)로 부착확률이 낮아지게 되고, 따라서 증착속도도 감소하게 된다.

Fig. 3은 rf 전력을  $2.5 \text{ W/cm}^2$ , 기판온도를 A.T., 스퍼터 압력을 5 mtorr로 고정시키고, 산소주입량을 변화시켜가며 측정한 증착속도를 나타내었으며, 산소주입량이 증가할수록 증착속도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 타겟 표면에서의 산소공공(oxygen vacancy)의 감소와 산소농도의 증가로 인한 Ar 이온 조사(ion bombardment)의 저하로 전달된 에

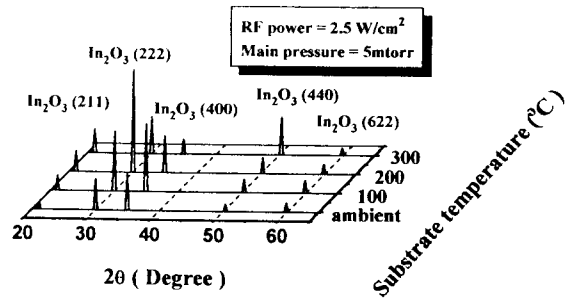


Fig. 4. XRD patterns of deposited films with different substrate temperatures

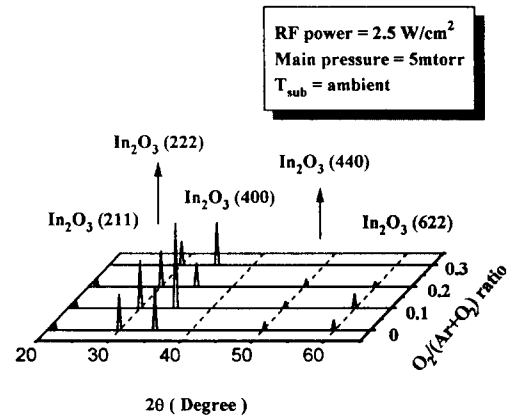


Fig. 5. XRD patterns of deposited films with different oxygen flow ratio

너지가 감소되었기 때문인 것으로 생각된다. 또한  $O_2/(Ar+O_2)$  비가 0.2를 전후하여 증착속도의 변화에 급격한 차이를 보이고 있는데 이는 타겟표면의 연속적인 산화(oxidation)가  $O_2/(Ar+O_2)$  비가 0.2 이상에서는 포화(saturation)에 도달하여 거의 일정하게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 4와 5는 기판온도와 산소주입량에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이다. 온도가  $200^\circ\text{C}$ 까지 높아질수록 주 피크인  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) 피크가 증가하였지만,  $300^\circ\text{C}$ 에서는 오히려 감소하고,  $\text{In}_2\text{O}_3$  (440) 피크가 주 피크로서 나타났다. 이는  $300^\circ\text{C}$  이상에서는 crystallite perfection이 증가되어 주 피크인  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) 피크가 감소되고 상대적으로 다른 피크의 증가를 가져온 것으로 생각된다. 또한 산소주입량이 많아질수록 다른 잔 피크들은 사라지고 주로  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222)와 (400) 피크만이 남아있었는

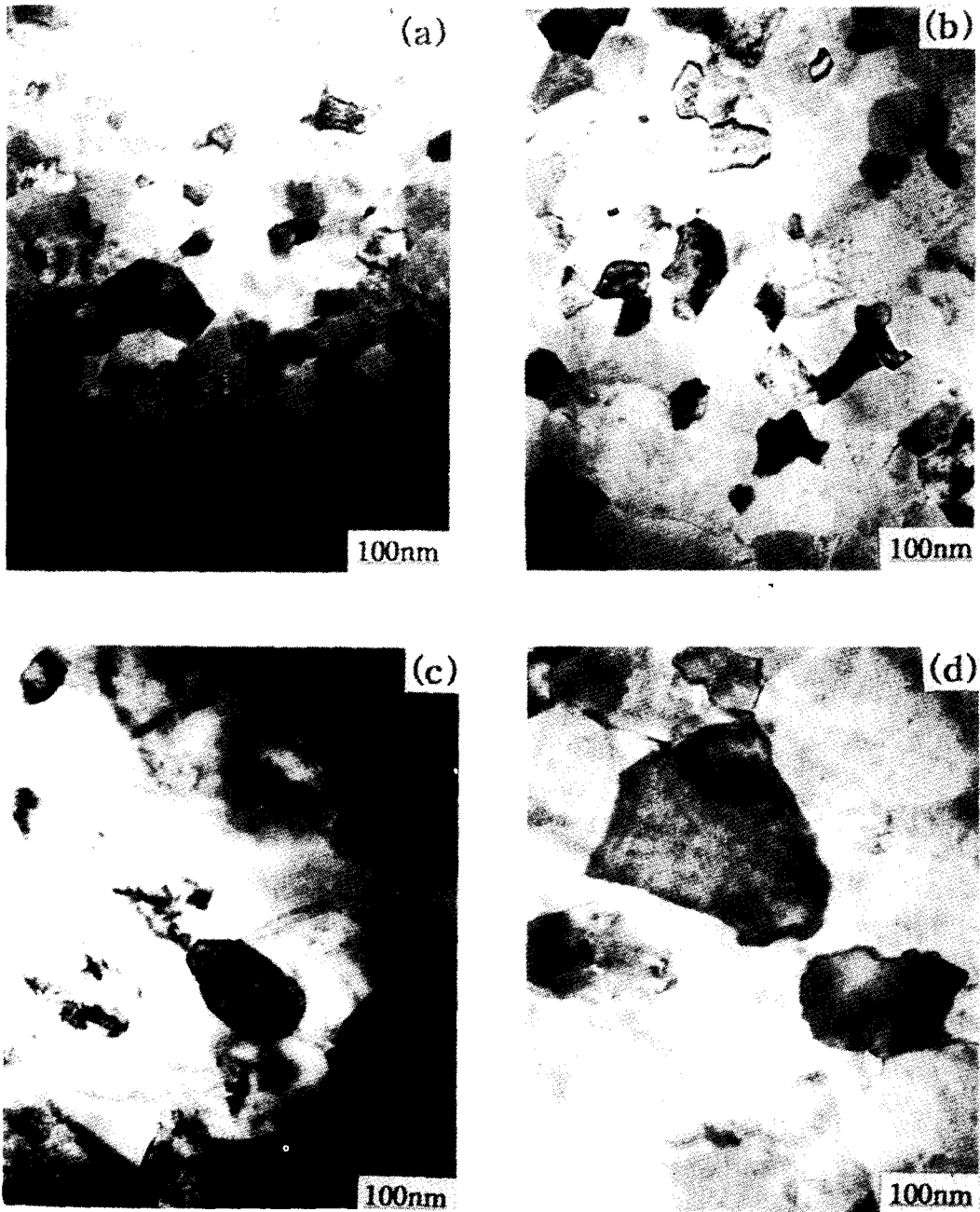


Fig. 6. TEM bright field images of ITO films with different substrate temperatures at (a) A.T. (b) 100°C (c) 200°C and (d) 300°C

데 이는 산소주입량이 증가할수록 증착된 박막이 초기 타겟 물질의 조성과 거의 같은 화학량론비에 접근함으로써 우선 성장 방향의 결정성이 증가되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 rf 전력을 2.5 W/cm<sup>2</sup>, 스퍼터 압력을 5 mtorr로 고정하고, 기판온도를 A.T.,

100°C, 200°C, 300°C로 변화시키면서 제조된 박막의 미세구조를 보여 주고 있다. 결정립 크기는 각각 0.05, 0.08, 0.14, 0.16μm로 증가함을 알 수 있었다. 기판온도가 높아질수록 증착입자의 크기도 커지는 현상은 증착입자의 기판잔류시간에 기인되며 즉, 증착입자는 고

에너지를 갖고 있는 상태에서 기관에 도달하여 브라운 운동을 하며 이동하다가 기관상의 결합이나 피착피막의 표면에 에너지를 잃으며 피착된다. 따라서 높은 기관온도의 경우 많은 에너지를 전달받은 피막에는 활발한 원자의 운동으로 결정입자의 성장이 일어나게 된다고 본다.

Fig. 7은 rf 전력을  $2.5 \text{ W/cm}^2$ , 스퍼터 압력을 5 mtorr에서 기관온도변화에 따른 광투과도를 200~1500 nm의 파장영역에서 나타낸 Fig.이다. 기관온도가 올라감에 따라 투과도가 향상됨을 알 수 있는데, 이러한 투과도는 ITO 박막내부의 상태에 따라서 발생하는 산란(scattering)특성의 변화에 기인한다고 본다. 일반적으로 박막내의 입계와 공공 및 기타 격자결함, 또한 불균일성이나 편석된 불순물 원자, 완전히 반응하지 못한 화학종 등은 기관의 온도가 낮을수록 많이 존재한다<sup>15, 16)</sup>. 이런 관점에서 보면 투과도에 영향을 미치는 여러 요인들 중에서도 기관의 온도가 높을수록 결정립의 크기가 증가하여 박막내부의 산란이 작아져서 투과도가 향상되리라 본다.

Fig. 8은 Fig. 7과 같은 실험조건에서 기관온도 변화에 따른 면저항과 가시광 영역(380~780 nm)에서의 평균 투과도를 나타낸 그래프이다. 평균 투과도는 다음의 방법에 의해 구하였다.

$$T(\lambda) = \sum_{i=380}^{780} T_i/401 \quad (3)$$

여기에서  $T$ 는 가시광 영역에서 투과된 빛의 평균분율,  $T_i$ 는 각 파장에서의 투과도를 나타낸다. 기관온도가 200°C까지의 면저항 감소는 거의 직선적이었으나 200°C 이상에서는 거의 일정하였으며 광투과도는 기관온도와 함께 서서히 증가하였다. 박막의 면저항에 미치는 기관온도의 영향을 좀 더 자세히 조사하기 위하여 Hall측정법에 의해 전하 운반자(charge carrier)의 농도와 그 이동도를 산출하여 Fig. 9에 나타내었다. Hall측정에 의하면 각 증착온도에서 제조한 ITO박막은 모두 N-type 반도체였으며, ITO가 N-type 반도체라는 사실은 많은 다른 연구자들의 연구에 의해 입증된 바 있다. 기관온도가 증가함에 따라 운반자의 수는 200°C까지, 그 이동도는 100°C까지

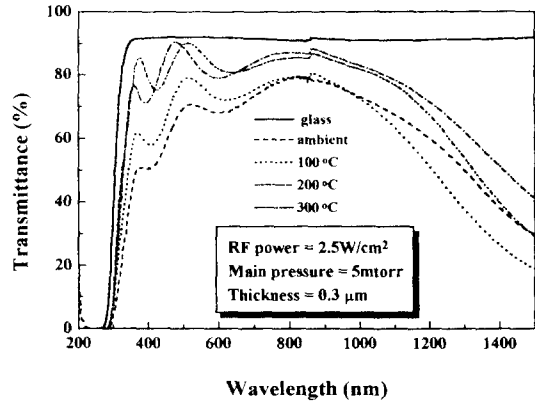


Fig. 7. Transmission spectra of ITO films deposited on glass with different substrate temperatures

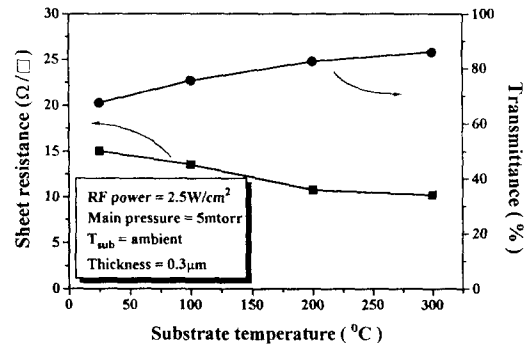


Fig. 8. Sheet resistance and transmittance of ITO films with substrate temperatures

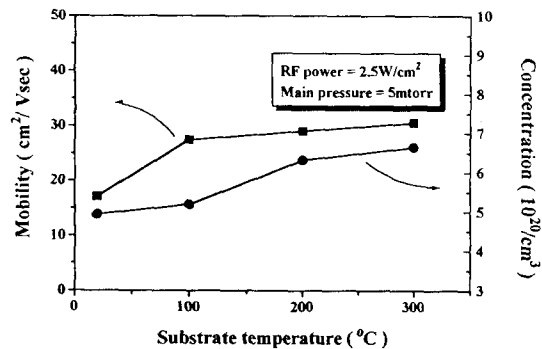


Fig. 9 Mobility and carrier concentration with different substrate temperatures

큰 폭으로 증가하였으며 그 이상의 온도에서는 증가폭이 상당히 둔화되어 거의 일정하게 되었다.

이러한 온도상승에 따른 운반자 농도의 변화에 대한 정확한 기구는 아직 밝혀지지 않았

지만 기판을 가열하지 않은 상태에서 증착시킨 ITO 박막에서는 Sn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 이차상으로 존재하여 운반자 농도와 이동도를 감소시킨다는 J. C. C. Fan 등의 결과<sup>17)</sup>로부터 기판의 온도가 높을수록 Sn 원자가 침입형 원자로 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 들어갈 확률이 높아져서 운반자 농도를 높일 것으로 생각된다. 또한 온도상승에 따른 이동도의 변화는 기판온도가 높을수록 ITO 박막의 결정립 크기가 커지기 때문에 운반자의 입계산란이 적어지고, 따라서 기판온도가 높을수록 이동도를 높일 것으로 생각된다. 기판의 온도상승에 따른 운반자 농도와 이동도의 변화에 기인하여 Fig. 8에서 나타난 바와 같이 면저항이 200℃까지 감소되다가 그 이상에서는 거의 일정하게 되었음을 알 수 있었다.

Fig. 10에 rf 전력은 2.5 W/cm<sup>2</sup>, 스퍼터 압력은 5 mtorr이고 기판온도는 A.T., 100℃, 200℃, O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비는 0, 0.1, 0.2, 0.3까지 변화시킨 ITO의 면저항 측정치를 나타내었다. O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비는 0.1까지는 다소 감소의 경향을 나타냈지만, 그 이상에서는 면저항이 급격히 높아졌다. 면저항에 대한 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비의 영향은 상반되는 두 효과의 향으로 설명되어 진다. O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비의 증가는 ITO 박막의 결정상(crystalline phase)의 성장을 증가시키며 이것은 운반자의 이동도를 증가시킨다. 다른 한편으로는 산소공공이 감소함에 따라 이에 기인한 운반자 밀도(carrier density)의 감소를 야기시킨다. 이러한 상반된 효과에 의해 가장 낮은 면저항을 나타낸 조건이 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)의 비가 0.1일때 였다.

ITO의 전하 운반자 생성 방법은 다음 두 결합 화학식으로 나누어 진다.



여기서, Sn<sup>··</sup>, V<sub>0</sub><sup>··</sup>, e<sup>-</sup>은 각각 치환형 Sn, 산소 공공, 자유 전자를 나타낸다.

ITO내에 존재하는 주요한 전하 운반자는 불순물(donor impurity)을 첨가하여 생기는 전자와 산소 공공의 형성에 의하여 생기는 전자 두 가지로 나누어 생각할 수 있다. 그런데, 본 연구에서 관찰할 수 있는 것처럼, 산소의

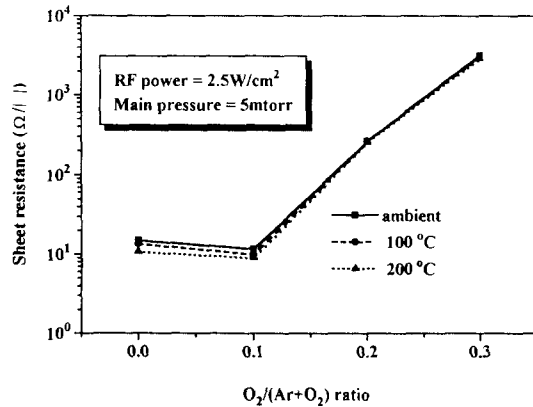


Fig. 10. Effect of oxygen flow ratio on sheet resistance

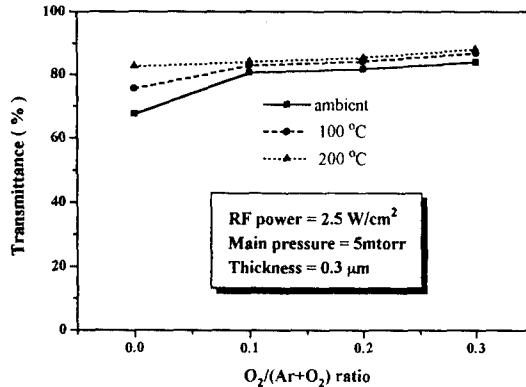


Fig. 11. Effect of oxygen flow ratio on transmittance

양이 많아서 산소 공공을 형성하지 않는 경우에는 전기 저항이 매우 높았으나 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)의 비를 적당히 조절하여 스퍼터한 경우에는 낮은 전기 저항을 가지는 박막을 제조할 수 있었다. 이는 식 (5)에 의한 비화학양론적 결합 형성이 ITO의 주된 전하 운반자 생성 기구임을 말해 준다.

Fig. 11은 Fig. 10과 같은 조건의 실험에서의 ITO 박막의 투과도를 나타낸 Fig.이다. O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비가 0.1까지는 투과도가 다소 증가하나 그 이상에서는 크게 영향을 받지 않았으며 또한 기판온도가 200℃인 경우 거의 변화가 일어나지 않았다.

본 실험의 결과로부터 가장 우수한 전기 및 광학특성을 갖는 ITO 박막형성 조건인 전력 2.5 W/cm<sup>2</sup>, 스퍼터 압력 5 mtorr, 기판온도 200℃, O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)의 비 0.1의 실험조건

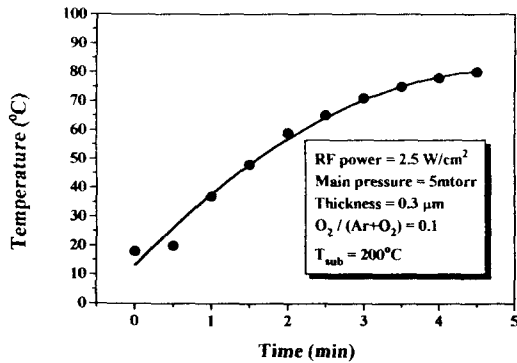


Fig. 12. Temperature of bonded ITO glass vs. time

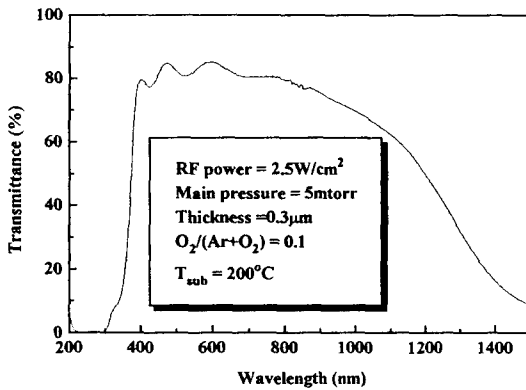


Fig. 13. Transmittance of bonded ITO glass

에서 유리기관 위에 3000 Å 두께의 ITO 박막을 코팅한 후 Fig. 1과 같이 Ag paste와 PVB bond sheet를 사용하여 코팅하지 않은 유리와의 접착하여 시작품을 완성한 후 DC 12V를 인가하여 시간경과에 따른 유리표면의 온도변화를 Fig. 12에서 보면 50°C까지의 온도상승이 약 90초내에 이루어져 효율적인 성에 제거 기능을 가졌음을 알 수 있다. 또한 시작품의 광투과도를 나타낸 Fig. 13에서 볼 수 있듯이 380~780 nm의 가시광영역의 평균 투과도는 82%에 이르러 Fig. 7에서 본 single layer/single glass의 광투과도 84% 보다 약 2% 정도 저하 하는데에 머물러 본 실험에서 제작된 유리성에 제거용도의 본 시작품은 전반적으로 우수한 전기 및 광학 특성을 나타내었다.

#### 4. 결 론

ITO 산화물박막을 고주파 마그네트론 스퍼

터링법으로 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 기관온도와 산소 농도가 높아질수록 박막의 증착속도는 감소하였다. 기관온도가 높아질수록  $\text{In}_2\text{O}_3$  (400) 방향의 결정성은 감소하고,  $\text{In}_2\text{O}_3$  (440) 방향의 결정성이 증가하였으며, 산소 농도가 증가할수록 주로  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222)와 (400) 피크만이 잔존하였다. 기관온도의 변화에 따라 전하 운반자의 농도 및 이동도의 증가에 기인하여 면저항은 200°C까지는 감소하였으며, 그 이상에서는 거의 일정하였고, 가시광영역의 광투과도는 기관온도가 높아질수록 다소 향상되었고, 또한 결정립 크기는 온도가 높아질수록 증가하였다. 게다가 광투과도는  $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$ 의 비에 거의 영향을 받지 않았으며 면저항은  $\text{O}_2$  비가 0.1까지는 약간 감소하다가 그 이상에서는 크게 증가하였다. 이상의 최적 박막형성 조건(rf 전력: 2.5 W/cm<sup>2</sup>, 기관온도: 200°C, 스퍼터압력: 5 mtorr,  $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$ 의 비: 0.1)에서 증착한 두께 3000 Å의 ITO박막의 면저항은 9Ω/□ 이고, 가시광 평균 투과도는 84%이었고, 이 조건에서 제작한 발열유리 시작품은 약 82%의 광투과 능력을 가졌으며, 50°C까지의 표면온도상승이 약 90초내에 이루어져 효율적인 성에 제거 기능을 가졌음을 확인할 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 94년도 기아자동차 주식회사의 “자동차 HEAT MIRROR용 투명저항성 박막 재료 개발”에 관한 산학연구지원에 의해 수행되었음을 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, Thin Solid Films, 102, 1(1983)
2. T. Feng, A. K. Ghost and C. Fishman, J. Appl. Phys., 50(7), 4972(1979)
3. J. Shewchun and J. Dubow, J. Appl. Phys., 50(4), 2832(1979)
4. O. Takai, 表面技術, 43(2), 74(1992)
5. E. C. Smith, United States Patent 4277517 (1981)
6. W. O. Lytle, United States Patent Office 2614944 (1952)
7. R. A. Gaiser, United States Patent Of-

- fice 2944926 (1960)  
 8. W. O. Lytle, United States Patent Office 3078693 (1963)  
 9. M. S. Tarnopol, T. P. Snyder, United States Patent 3721594 (1973)  
 10. K. J. Ramus, United States Patent 4654067 (1987)  
 11. K. J. Ramus, United States Patent Re. 33297 (1987)  
 12. L. E. Bitter, United States Patent 4655811 (1987)  
 13. E. P. Pharms, United States Patent 4718932 (1988)  
 14. 早川 茂, 和佐清孝, 薄膜化技術, 共立出版株式會社, 東京 13(1982)  
 15. V. A. Phillips, J. Appl. Phys. 33(2), 712 (1962)  
 16. J. R. Bosnell and R. Waghorne, Thin Solid Films, 15, 141(1973)  
 17. J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, J. Appl. Phys, 48(8), 3524(1977)