

GaOOH로부터 합성된 GaN 분말의 구조적, 광학적 특성

조성룡 · 이종원 · 박인용 · 김선태[†]

한밭대학교 신소재공학부

Structural and Optical Properties of GaN Powders Synthesized from GaOOH

Sungryong Cho, Jongwon Lee, In Yong Park, and Seontai Kim[†]

Hanbat National University, Department of Materials Science and Engineering, Daejeon 305-719

(2002년 5월 3일 받음, 2002년 6월 10일 최종수정본 받음)

Abstract In this work, we report on the synthesis of the GaN powders from gallium oxide hydroxide (GaOOH) powders and on the structural and optical properties of them. Simple heat treatment of GaOOH in the flow of NH_3 gas leads to the formation of submicron hexagonal GaN powders even at the low reaction temperature of 800°C . XRD measurements show that the powders obtained are the single phase GaN. EDS, FTIR, and PL measurements indicate the oxygen-associated characteristics. It is shown from the low temperature PL measurement on GaN powders synthesized at 1000°C that the shallow donor-acceptor recombination induced emission is more intense than the near band-edge excitonic emission.

Key words : GaN, GaOOH, gallium, oxide, powder, photoluminescence

1. 서 론

최근, III-족 질화물 반도체인 GaN를 이용한 고휘도 청색, 녹색, 백색 및 자외선 발광다이오드(LED)와 실온에서 연속 발진하는 고출력 청자색 반도체 레이저 다이오드(LD)가 실현되었으며¹⁾, 이들 광전소자의 발광효율은 다른 III-V족 화합물반도체에 비해 매우 높은 것으로 알려져 있다.²⁾ 한편, Er, Eu 또는 Tm 등의 희토류 원소가 첨가된 GaN 박막을 이용하여 적색, 녹색 및 청색을 발광하는 전색상 표시소자가 보고되었다.³⁾ 이와 같이 GaN가 가지는 고효율 발광 특성과 화학적인 안정성을 고려하면 GaN 분말을 대면적 평판표시소자 제작을 위한 소재로 응용할 수 있을 것으로 기대된다. 이 경우 GaN 분말의 입자 크기와 형태 및 불순물의 오염 등을 엄격하게 제어할 필요가 있지만, 이에 대한 연구는 그다지 많이 이루어지지 않았다.

일반적으로 금속 Ga과 NH_3 를 1000°C 이상의 온도에서 반응시키면 침상형 또는 판상형의 순수한 GaN 분말이 합성된다.^{4,5)} 그러나, 합성되는 GaN 입자의 크기는 수 μm 부터 수 mm까지 매우 넓은 분포를 보인다. 또한, 금속 Ga과 NH_3 를 950°C 보다 낮은 온도에서 반응시키면 Ga_2O_3 가 함께 합성되거나,⁴⁾ 입방정 GaN가 동시에 성장된다.⁵⁾ 한편, 기계적 합금화방법⁶⁾ 또는 아크 방전법⁷⁾ 등으로 나노미터 크기의 GaN 분말을 합성하였지만 불순물이 오염되는 문제가 있었다.

최근에는 GaAs와 GaSe^{8,9)} 또는 Ga_2O_3 와 Ga_2O 로부터

나노미터 크기의 GaN를 합성시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{10,11)} 특히 Ga의 산화물은 Al과 유사하게 여러 종류의 산화물이 존재하며, 상온에서 합성되는 diaspore 구조의 GaOOH ($\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 또는 Ga_2OH 로도 표시함)는 산소분위기에서의 가열에 의해 420°C 의 온도에서 저온 안정상인 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 로 상전이를 일으키고, 670°C 이상의 온도에서는 고온 안정상인 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 로 변환된다.¹²⁾ 이와 같은 관점에서 GaN 분말을 합성하기 위한 출발물질로 GaOOH를 사용하는 것은 금속 Ga를 사용하는 경우에 비해 입자크기가 균일한 분말을 대량으로 제조할 수 있는 장점이 있으며, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 를 사용하는 경우에 비해 유리한 점이 많을 것으로 기대된다.

그러나, 현재까지 Ga산화물로부터 GaN를 합성하기 위한 출발물질로는 주로 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 가 사용되었으며 GaOOH를 사용한 연구는 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 처음으로 GaOOH 분말을 NH_3 가스 분위기에서 가열반응시켜 GaN 미세 분말을 합성하고, 합성된 분말의 결정학적 성질과 광학적 성질을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 GaN 분말을 합성시키기 위한 출발물질인 GaOOH는 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 수용액 상태로 만든 후 NH_4OH 를 적정하여 침전시키는 방법으로 합성하였다. GaOOH 분말 1 g을 석영용기에 담아 석영반응관이 장착된 수평형 2단 전기로의 온도가 균일한 영역에 위치시켰다.

[†] E-mail: stkim@hanbat.ac.kr

석영반응관 내부를 10^{-3} torr의 진공으로 배기한 후 N_2 가스를 주입하면서 전기로의 온도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시켰다. 전기로의 온도가 반응온도에 도달되면 N_2 가스를 차단하고 NH_3 가스를 주입하였다. 반응온도는 500, 800, 1000 $^\circ\text{C}$ 로 하였고, 반응시간과 NH_3 가스의 유량은 각각 4 시간과 500 sccm으로 고정하였다. 반응시간이 경과되면 전기로의 전원을 차단하고 진공 배기하면서 상온까지 자연 냉각시켰다.

이와 같은 방법으로 얻어진 시료에 대한 분석으로는 이차전자주사현미경 (scanning electron microscopy: SEM, Jeol JSM-6300)으로 입자의 형태와 크기를 관찰하였으며, 에너지분산분광 (energy dispersive spectroscopy: EDS, Oxford Pentafet) 장치를 이용하여 화학성분을 조사하였다. 또한 X-선 회절분석기 (X-ray diffractometer; XRD, Rigaku 2500H)를 사용하여 합성된 시료의 결정구조를 파악하였으며, 상온에서 푸리에변환적외선 (Fourier transform infrared; FTIR, Nicolet Magna IR550) 투과 스펙트럼을 측정하여 잔류 불순물의 종류를 파악하고자 하였다. 또한 He-Cd laser와 분광기 ($f=32\text{cm}$)를 이용하여 10~300 K의 온도범위에서 광루미네선스 (photoluminescence: PL) 스펙트럼을 측정하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

백색분말인 GaOOH는 NH_3 가스 분위기에서의 열처리

온도가 500 $^\circ\text{C}$ 에서는 백색을, 800 $^\circ\text{C}$ 에서는 노란색을, 1000 $^\circ\text{C}$ 의 온도에서는 연한 회색을 나타내었다. Fig. 1은 (a) 출발물질인 GaOOH와 이를 (b) 500 $^\circ\text{C}$, (c) 800 $^\circ\text{C}$ 및 (d) 1000 $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 반응시킨 분말의 SEM image를 함께 보인 것이다. 우선 출발물질인 GaOOH 분말은 Fig. 1(a)에 보인 것과 같이 입자의 형태가 타원형으로서 층상의 구조를 보이고 있으며, 크기는 약 $1 \times 2 \mu\text{m}$ 정도로서 비교적 균일한 분포를 보이고 있다. 한편 500 $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 합성된 시료의 경우 Fig. 1(b)에서와 같이 입자의 크기는 $0.2 \times 1 \mu\text{m}$ 정도인 입자들과 함께 이보다 작은 입자들이 분포되었으며, 800 $^\circ\text{C}$ 에서 합성된 분말의 경우는 Fig. 1(c)에서와 같이 $0.1 \mu\text{m}$ 보다 작은 입자들이 서로 응집되어 입자의 형태를 구별하기가 곤란하였다. 또한, 1000 $^\circ\text{C}$ 에서 합성된 분말의 경우는 Fig. 1(d)에서와 같이 입자들은 판상의 육각형으로서 크기가 $0.1 \mu\text{m}$ 이하인 결정들이 주되게 분포하였으며, 크기가 $0.5 \mu\text{m}$ 정도의 크기를 가지는 결정들도 함께 존재하였다.

Fig. 2는 (a) GaOOH 분말과 (b) 500 $^\circ\text{C}$, (c) 800 $^\circ\text{C}$ 및 (d) 1000 $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 합성된 각각의 분말에 대한 X-선 회절도를 나타낸 것이다. 비교를 위하여 JCPDS 카드의 GaOOH (#06-0180)와 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (#06-0503) 및 GaN (#02-1078)의 회절각에 따른 적분회절강도를 각각의 그림 아래에 함께 나타내었다. 우선 출발물질인 GaOOH은 orthorhombic 구조에 해당하는 회절만을 나타내었고, 다른 상에 의한 회절이 나타나지 않은 사실로부터

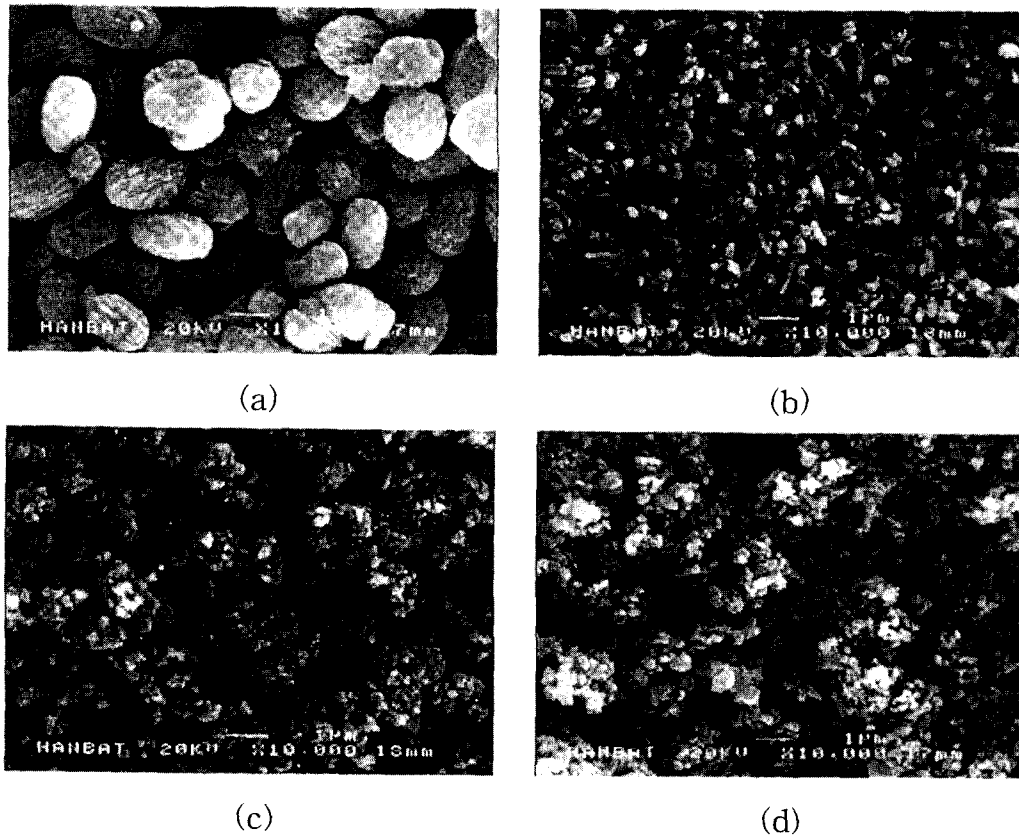


Fig. 1. SEM images of the (a) starting material GaOOH powders, powders produced by thermal treatment of GaOOH powders in NH_3 atmosphere for 4 h at (b) 500 $^\circ\text{C}$, (c) 800 $^\circ\text{C}$ and (d) 1000 $^\circ\text{C}$.

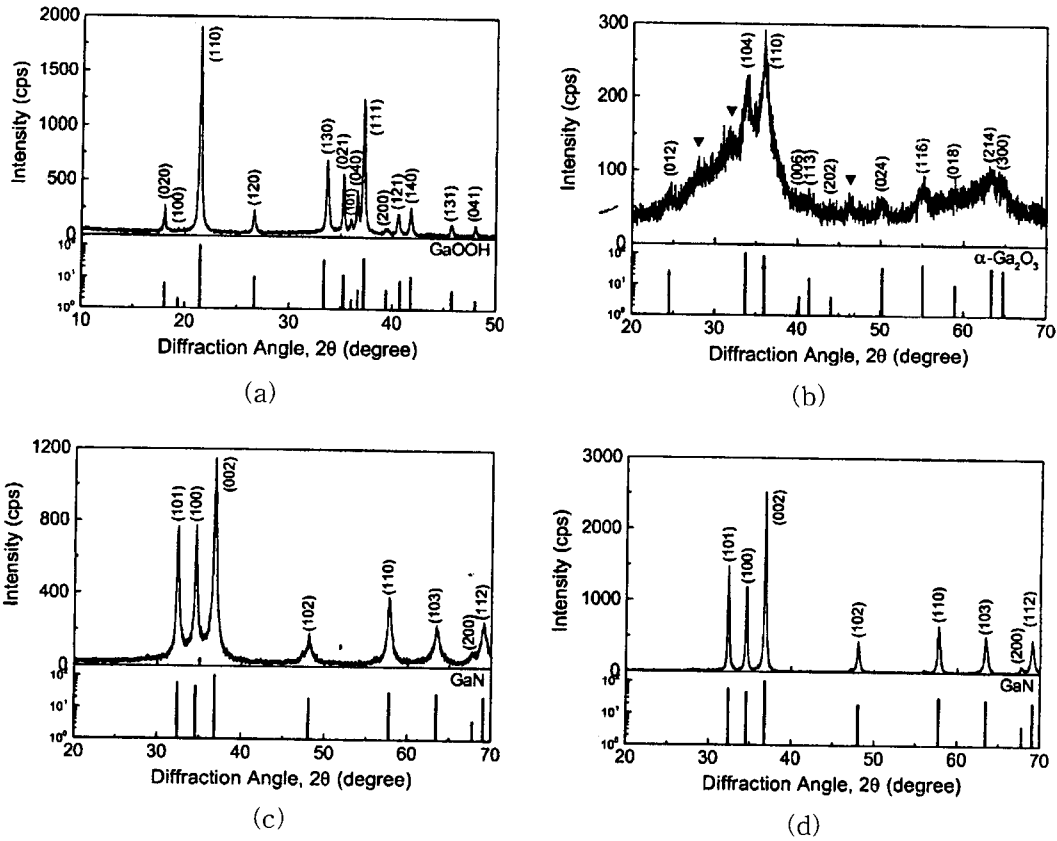


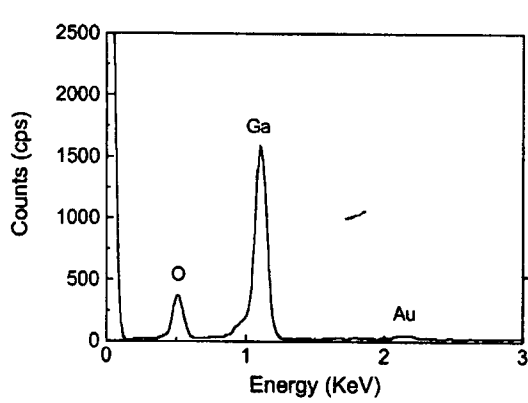
Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the (a) starting material of GaOOH and the powders after thermal treatment in NH_3 atmosphere at (b) 500°C ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$), (c) 800°C (GaN), and (d) 1000°C (GaN). Related XRD patterns referenced from JCPDS card are plotted on the bottom of each pattern.

비교적 순수하게 합성되었음을 알 수 있다. GaOOH 분말을 NH_3 분위기에서 500°C의 온도로 열처리한 경우 Fig. 2 (b)에서와 같이 Ga 산화물의 저온 안정상인 rhombohedral 구조의 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 에 해당하는 회절 특성을 주로 보이고 있으며, \blacktriangledown 가 표시된 28.03°, 31.65° 및 46.34° 위치에서 Ga 산화물의 준안정 상으로 알려져 있는 $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (JCPDS #06-0509)에 해당하는 회절이 함께 나타났다. 한편, Fig. 2(c)에 보인 것과 같이 800°C의 온도에서 합성된 시료는 hexagonal 구조를 가지는 GaN의 회절 특성을 보이고 있으며, 불순물 혹은 다른 상에 의한 회절은 나타나지 않았다. 그림에는 나타나지 않았지만 중간온도인 700°C의 온도에서는 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 와 GaN에 해당하는 회절이 함께 관찰되었다. 한편, 1000°C의 온도에서 합성된 GaN의 X선 회절강도는 800°C의 온도에서 합성된 GaN에 비해 증가하였고, 반치폭이 감소하였다. 이는 합성온도의 증가에 따른 GaN 분말의 결정성 향상은 물론 입자의 크기가 증가하였기 때문이라 여겨진다. 이와 같은 XRD 실험을 통해 GaOOH 분말을 NH_3 분위기에서 가열하는 경우 우선 저온 안정상인 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 로 상전이를 일으킨 후 GaN로 상전이 되는 것으로 확인되었다.

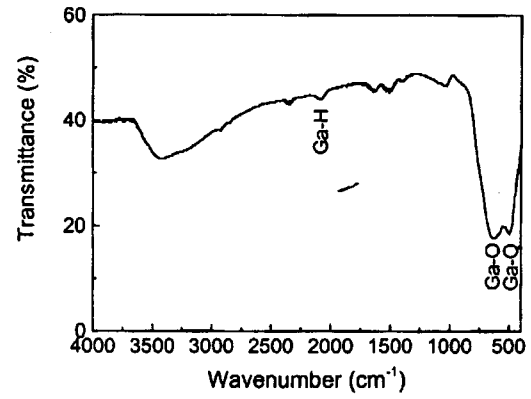
한편, Fig. 1에서 GaOOH는 반응온도가 증가함에 따라 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 와 GaN로 변환되는 과정에 있어 입자의 크기가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 각 물질 사이의 체적이 서로 다르기 때문에 발생하는 응력에 의한 것으로 이해된다.

특히 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 가 GaN로 변환되는 과정은 Si 분말이 Si_3N_4 로 변환되는 과정과 유사할 것으로 여겨지며, GaN의 합성은 NH_3 가스의 열적인 분해에 의해 형성된 질소원자가 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 산소원자와 치환되는 방법으로 이루어질 것이다. 질화의 초기과정에 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 의 표면에 얇은 GaN가 형성된 후 시간이 경과함에 따라 GaN의 두께는 증가하게 되며, GaN의 두께 증가에 따라 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 와 GaN의 경계부근에서는 응력이 발생된다. $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 와 2GaN의 비체적은 각각 48.05 Å³과 45.49 Å³으로서 그 차이는 약 5.3%가 된다. 이와 같은 응력에 의해 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 입자를 둘러싸고 있는 GaN에 균열이 발생된 후 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 로부터 격리되는 방법으로 입자의 미세화가 일어나는 것으로 추정된다.

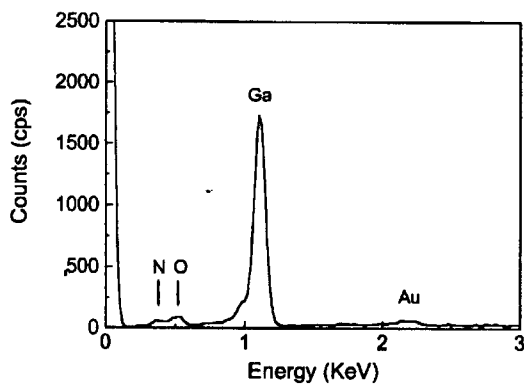
서로 다른 온도에서 합성된 시료에 대한 EDS 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 500°C의 온도에서 합성된 분말의 경우 Fig. 3(a)와 같이 Ga과 O에 의한 신호만이 검출되었으며, 계산된 원자 비는 Ga:O=37:63 이었다. 한편, 800°C와 1000°C의 온도에서 합성된 분말의 경우 XRD 결과는 GaN에 해당하는 회절특성을 나타내었다. 그러나, EDS 분석결과는 Fig. 3(b)와 (c)에서와 같이 산소가 포함되어 있는 것으로 밝혀졌다. 이와 같이 800°C와 1000°C의 온도에서 합성된 시료에 대해 검출된 각 원자 비는 Ga:N:O=45:32:23과 Ga:N:O=42:51:7로서 합성온도에 따라 산소의 양이 감소하고 질소의 양이 증가하는 경향을 보였다. 이로부터 GaOOH는 우선 저온 안정상인 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$



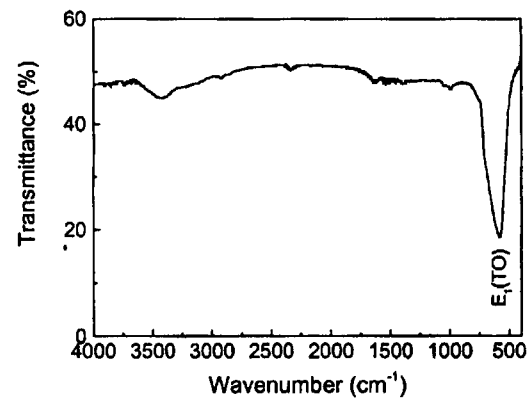
(a)



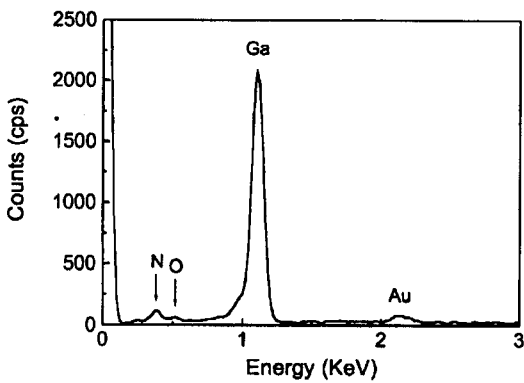
(a)



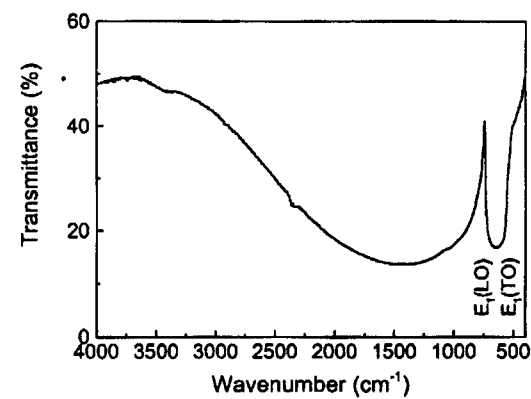
(b)



(b)



(c)



(c)

Fig. 3. EDS spectrum of the samples prepared at (a) 500°C, (b) 800°C, and (c) 1000°C.

Fig. 4. FTIR transmittance spectra of the sample prepared at (a) 500°C, (b) 800°C, and (c) 1000°C.

로 상전이를 일으킨 후, 800°C 이상의 온도에서는 NH₃ 가스의 분해에 의해 생성된 NH₂, NH, N, H 등과의 환원반응 및 질화반응에 의해 O가 N에 의해 치환되는 과정으로 GaN가 합성되는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 서로 다른 온도에서 합성된 분말에 대하여 상온에서 측정된 FTIR 투과스펙트럼을 나타낸 것이다. 우선 500°C와 800°C의 온도에서 합성된 분말은 Fig. 4(a)와 (b)에서 보는 것과 같이 800cm⁻¹보다 높은 파수 영역에서의 적외선 투과 스펙트럼이 매우 유사한 것을 알 수 있다.

즉, 2400~3700cm⁻¹의 파수범위에서는 NH₂ 또는 NH stretching 모드에 의한 흡수, 1630cm⁻¹에서 H₂O와 관련된 흡수, 1510cm⁻¹에서 NH bending mode에 의한 흡수 및 850~1350cm⁻¹의 파수영역에서 OH bending mode에 의한 흡수가 일어났다.^{13,14} 특히, 500°C의 온도에서 합성된 시료의 경우 2080cm⁻¹의 파수에서 Ga-H의 진동에 의한 흡수가 관찰되었다.¹⁴ 한편, 500°C의 온도에서 합성된 분말, 즉 Ga₂O₃는 480cm⁻¹과 650cm⁻¹의 파수에서 Ga-O 진동모드에 의한 고유흡수를 나타냈으며¹⁵, 800°C의 온도

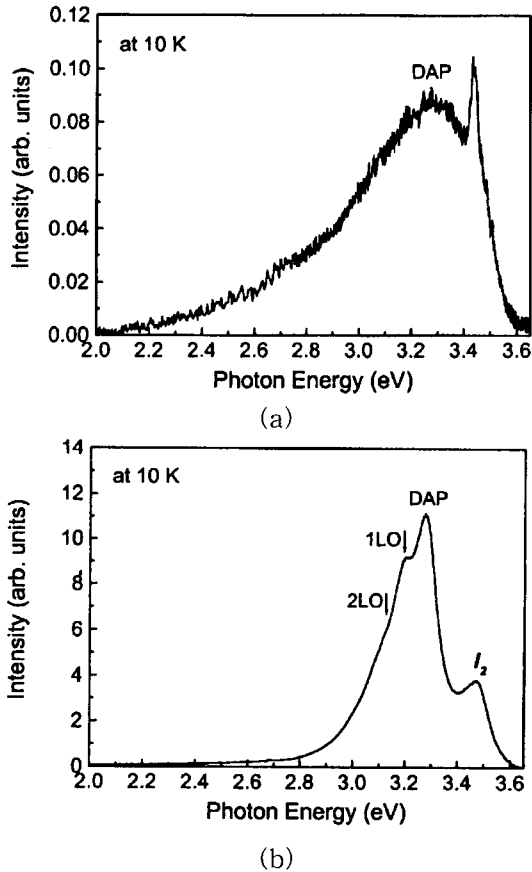


Fig. 5. PL spectra measured at 10 K for GaN powders produced at (a) 800°C and (b) 1000°C.

에서 합성된 GaN는 580cm^{-1} 의 파수에서 Ga-N 진동모드 (TO 포논모드)에 의한 고유흡수를 나타내었다.¹⁶⁾ 1000°C의 온도에서 합성된 시료의 경우 Fig. 4(c)에서와 같이 3400cm^{-1} 부근에서 NH_2 또는 NH stretching 모드에 의한 약한 강도의 흡수와 800cm^{-1} 보다 큰 파수영역에서 자유전자에 의한 강한 흡수 및 $570\text{--}740\text{cm}^{-1}$ 의 파수 범위에서 GaN의 TO 포논과 LO 포논의 고유 진동모드에 의한 흡수특성을 보이고 있다.¹⁶⁾ 이와 같이 합성온도가 높아짐에 따라 TO 포논에 의한 흡수와 함께 LO 포논에 의한 흡수가 나타나는 것은 GaN 분말의 결정성이 향상되기 때문이라 여겨진다.

Fig. 5는 800°C와 1000°C의 온도에서 합성된 GaN 분말에 대하여 10 K의 온도에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 우선 800°C의 온도에서 합성된 GaN로부터의 PL 강도는 1000°C의 온도에서 합성된 GaN보다 약 1/100 정도 작게 나타났다. 그러나, 이들 두 종류의 시료에 대한 PL 스펙트럼은 에너지갭 부근 발광과 얇은 준위의 도너-억셉터 쌍 (donor-acceptor pair; DAP) 사이의 재결합에 의한 두 개의 발광밴드로 구성되어 있음을 알 수 있다. 즉, 800°C의 온도에서 합성된 GaN의 경우 주된 발광 피크는 3.27 eV에서 반치폭이 넓은 DAP 발광과 3.46 eV에서 반치폭이 작은 에너지갭 부근 발광밴드가 검출되었다. 한편, 1000°C의 온도에서 합성된 GaN의 PL 스펙트럼은 에너지 갭 부근 발광 밴드의 피크 에너지는 3.47 eV로서

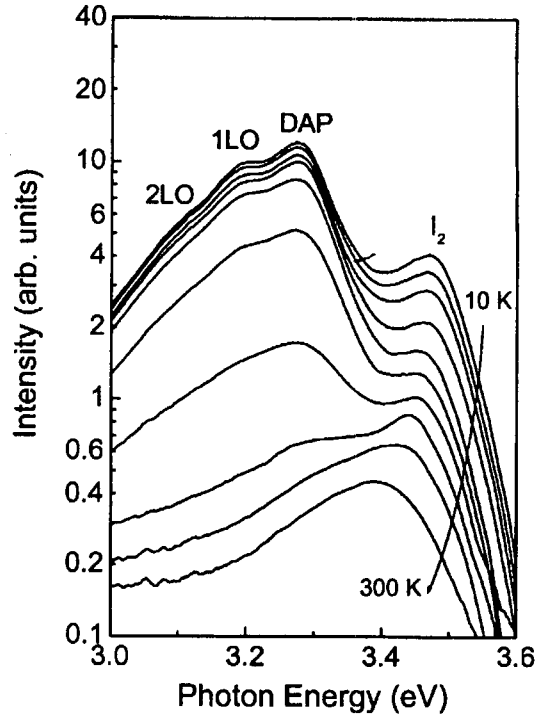


Fig. 6. PL spectra measured in the temperature range from 10 K to 300 K for the GaN powders prepared at 1000°C.

GaN에 대하여 잘 알려져 있는 얇은 준위의 도너에 속박된 여기자와 관련된 발광 (I_2)과 같은 위치에서 나타났으며, 약 3.276 eV에서 얇은 준위의 DAP 발광 및 이와 관련된 LO 포논 복제에 의한 발광이 함께 관찰되었다. 한편, I_2 발광밴드는 반치폭이 크고, 높은 에너지 쪽으로 밴드가 확장되어 대칭을 이루고 있는데, 이는 합성된 GaN 분말이 미세하고 입자의 크기가 서로 다르기 때문에 나타난 현상이라 여겨진다.¹⁸⁾ 한편, 1000°C의 온도에서 합성된 GaN의 PL 스펙트럼은 불순물이 첨가된 GaN에서 관찰되는 경우와 비슷한 특성을 보이고 있는데, 이는 출발물질에 포함되어 있는 산소원자들이 GaN가 합성되는 과정에 격자점을 차지하여 불순물로 작용하기 때문으로 여겨진다.

Fig. 6은 1000°C의 온도에서 4시간동안 합성시킨 GaN 분말에 대하여 10 K부터 300 K의 온도범위에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 I_2 발광 밴드의 피크 에너지는 red-shift하였고, DAP 발광은 150 K 부근에서 소멸되었다. 300 K의 온도에서는 에너지갭 부근 천이에 의한 발광이 약 3.4 eV에서 관찰되었다.

Fig. 7은 온도 변화에 따른 I_2 발광 밴드의 피크 에너지를 나타낸 것이다. 비교를 위해 온도에 따른 에너지갭의 변화를 표현하는 Varshni의 공식 $E(T) = E(0) - \frac{\kappa T^2}{\theta + T}$ 을¹⁹⁾ 적용하여 구하여진 결과를 그림에 실선으로 나타내었다. 여기서 $E(0)$ 와 $E(T)$ 는 0 K와 온도 T에서의 에너지이고, κ 와 θ 는 Varshni 상수이다. 우선 I_2 발광 밴드의 피크에너지는 에너지갭의 온도변화와 같은 경향을 가지고 변화되는 것을 알 수 있는데, 이는 I_2 발광 밴드의 원인이 도너에 속박된 여기자에 의한 것임을 의미한다. 그림의 실

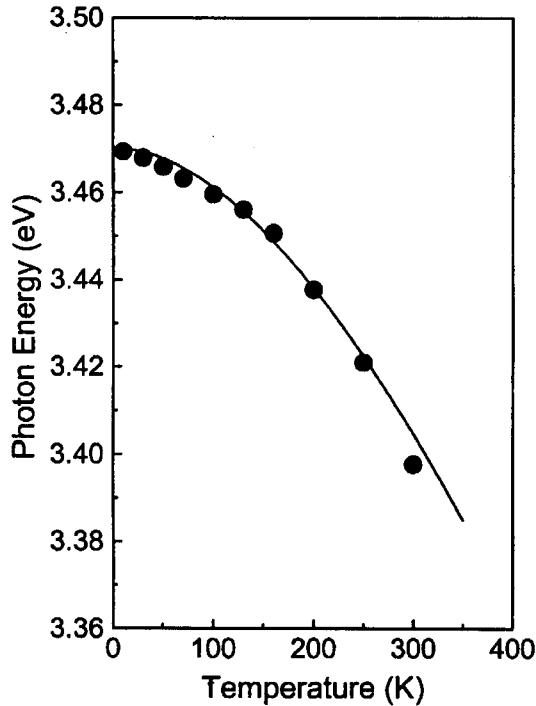


Fig. 7. Temperature dependence of peak energy of the I_2 emission band. Solid line is the least-square fit to the Varshni's empirical formula.

선에 대하여 적용된 상수는 $E(0) = 3.47$ eV 이었고, κ 와 θ 는 각각 0.82×10^{-4} eV/K와 830 K이었다. 이와 같은 Varshni 상수 κ 와 θ 값은 선행연구자들에 의해 보고된 값 ($\kappa = 5 \sim 12.8 \times 10^{-4}$ eV/K, $\theta = 400 \sim 1414$ K)의 범위 내에서 잘 일치하였다.²⁰⁾

4. 결 론

본 연구에서는 처음으로 GaOOH 분말을 NH_3 가스와 함께 $500 \sim 1000^\circ C$ 의 온도범위에서 반응시켜 $0.1 \mu m$ 정도의 크기를 가지는 GaN 미세 분말을 합성하고 XRD, EDS, FTIR 및 PL 등을 이용하여 구조적 성질과 광학적 성질을 조사하였다. GaOOH는 NH_3 가스 분위기에서의 열처리에 의해 우선 저온 안정상인 $\alpha-Ga_2O_3$ 로 상전이를 일으킨 후 $800^\circ C$ 이상의 온도에서는 환원반응과 질화반응에 의해 육방정구조를 가지는 GaN로 합성되었다. 합성된 GaN에 대한 X-선 회절결과로부터 불순물 또는 다른 상의 물질이 존재하지 않는 단일상의 물질로 변환되었음을 확인하였다. 그러나, EDS와 FTIR 분석결과에서는 산소와 관련된 특징을 나타내었다. 한편, 10 K의 온도와 온도 변화에 따른 PL 스펙트럼은 낮은 준위의 DAP 관련 발광이 I_2 발광에 비해 크게 나타났다. 이는 출발물질로 사용된 GaOOH로부터 합성되는 GaN의 결정결합에 산소 원자들이 참여하여 불순물로 작용하기 때문으로 여겨진다. 따라서 향후의 연구에 있어서는 관련된 불순물의 오염을 최소화시킬 필요가 있다.

감사의 글

이 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (과제번호 R01-

2000-00235) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. T. Mukai, S. Nagahama, N. Iwasa, M. Senoh, and T. Yamada, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 7089 (2001).
2. M.G. Craford, S.A. Stockman, M.J. Peanasky, and F.A. Kish, *Semiconductors and Semimetals, Vol. 64, Electroluminescence (Editor, G. Mueller)*, (Academic Press, San Diego, 2000) Chap. 1.
3. C.M. Balkas, Z. Sitar, L. Bergman, I.K. Shmagin, J.F. Muth, R. Kolbas, R.J. Nemanich, and R.F. Davis, *J. Crystal Growth*, **208**, 100 (2000).
4. M.S. Kumar, P. Ramasamy, and J. Kumar, *J. Crystal Growth*, **211**, 184 (2000).
5. K. Hara, Y. Matsuno and Y. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L242 (2001).
6. P. Millet, A. Calka, J.S. Williams, and G.J.H. Vantenaar, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2505 (1993).
7. H.D. Li, H.B. Yang, G.T. Zou, Y.D. Li, S.Y. Liu, and S. R. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1285 (1996).
8. B.J. Isherwood and D.K. Wickenden, *J. Mater. Sci.*, **5**, 869 (1970).
9. H. Kanie, K. Sugimoto, and H. Okado, *Phys. Stat. Solidi, A* **188**, 481 (2001).
10. H.Y. Peng, X.T. Zhou, N. Wang, Y.F. Zheng, L.S. Liao, W.S. Shi, C.S. Lee, and S.T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **327**, 263 (2000).
11. G.L. Wood, E.A. Pruss, and R.T. Paine, *Chem. Mater.*, **13**, 12 (2001).
12. R. Roy, V.G. Hill, and E.F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 719 (1952).
13. S.A. Almeida, S.R.P. Silva, B.J. Sealy, and J.F. Watts, *Thin Solid Films* **343/344**, 632 (1999).
14. M.I. Baraton, G. Carlson, and K.E. Gonsalves, *Mater. Sci. Eng., B* **50**, 42 (1997).
15. S. Kubuki, T. Nishida, P. Kaung, T. Yagi, and Y. Maeda, *J. Non-Cryst. Solids*, **209**, 87 (1997).
16. C. Bungaro, K. Rapcewicz, and J. Bernhole, *Phys. Rev., B* **61**, 6720 (2000).
17. O. Lagerstedt and B. Monomar, *J. Appl Phys.*, **45**, 2266 (1974).
18. C.C. Chen, C.C. Yeh, C.H. Chen, M.Y. Yu, H.L. Liu, J.J. Wu, K.H. Chen, L.C. Chen, J.Y. Peng, and Y.F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2791 (2001).
19. Y.P. Varshni, *Physica*, **34**, 149 (1967).
20. C.F. Li, Y.S. Huang, L. Malikova, and F.H. Pollak, *Phys. Rev., B* **55**, 9251 (1997).