

분무열분해법에 의하여 제조한 FTO 투명전도막의 F/Sn 비율에 따른 전기, 광학적 특성과 XPS 분석

송철규 · 김창열 · 허승헌 · 류도형[†] · 좌용호*
요업기술원 나노소재팀, *한양대학교 정밀화학공학과

Electrical and optical properties of FTO transparent conducting oxide film by spray pyrolysis and its XPS analysis based on F/Sn ratio

Chul-Kyu Song, Chang-Yeoul Kim, Seung-Hun Huh, Doh-Hyung Riu[†] and Yong-Ho Choa*

Nano Materials Team, KICET, 233-5, Gasandong, Guemcheon-gu Seoul, 153-801, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, 426-719, Korea

(2007년 7월 3일 받음, 2007년 7월 11일 최종수정본 받음)

Abstracts Fluorine-doped tin oxide (FTO) thin film was coated on aluminosilicate glass at 450°C by spray pyrolysis method. In the range of 0-2.7 molar ratio of F/Sn, the variations of electrical conductivity and visible light transmission were investigated. At the F/Sn ratio of 1.765, the film showed the lowest electrical resistivity value of $3.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, the highest carrier concentration of $2.404 \times 10^{21} / \text{cm}^3$, and about $8 \text{ cm}^2 / \text{V sec}$ of electronic mobility. The FTO film showed a preferred orientation of (200) plane parallel to the substrate. X-ray photoelectron spectroscopy analysis results indicated that the contents of $\text{Sn}^{4+}\text{-O}$ bonding are the highest at 1.765 of F/Sn molar ratio.

Key words Fluorine doped tin oxide, Transparent conducting oxide, Spray pyrolysis deposition

1. 서 론

투명전도막 소재는 오늘날 평판 디스플레이 패널, 터치패널, 태양전지용 투명전극 등에 광범위하게 응용되고 있으며, IT 산업의 발전에 필수적인 소재로 인식되고 있다. 1907년에 글로 방전법으로 CdO 투명전도박막이 Badeker에 의하여 최초로 발견된 이래, 1940년대에 처음으로 SnO₂ 투명전도막이 비행기의 서리제거용 윈도우에 적용되기 시작하였다^{1,2)}. 특히, 고온 안정성이 필요한 자동차용 서리제거 유리창, 투명히터 등에서는 500-600°C 정도의 고온공정에서도 투명도와 전기전도도의 변화가 없는 열적안정성, 화학적 내구성, 기계적 내구성 등의 특성이 요구되고 있다. 염료형태양전지의 상대극으로 사용될 때에는 전해질에 대한 화학적인 안정성이 필요하다. ITO(tin-doped indium oxide)는 저저항 재료로서 낮은 온도에서 증착이 가능하고 에칭특성이 우수하여 패터닝을 기반으로 하는 디스플레이용에서 가장 광범위하게 사용되는 소재이지만, 고온에서 전기적 특성의 열화가 크고 화학적인 안정성이 결여되어 있기 때문에, 열적 안정성, 화학적 내구성, 기계적 내구성 등이 요구되는 응용분야에는 사용

하기 어려운 단점을 가지고 있다. FTO(fluorine-doped tin oxide)는 SnO₂에 소량의 불소(fluorine)가 도핑된 소재로서 ITO에 비하여 내열성과 내화학성이 우수한 장점이 있다.^{1,4)}

디스플레이 분야에 사용되는 ITO 코팅막은 주로 스퍼터링에 의하여 코팅되어 사용되고 있는데, FTO 박막의 경우, 화학기상증착법(CVD)에 의하여 코팅되어 상용화가 이루어지고 있다. 분무열분해(spray pyrolysis CVD)법은 코닝사가 NES이라는 상표명으로 FTO를 코팅하여 판매를 하기 시작하였으며, 1988년에 필킨톤 사가 플리트 글라스 내에 CVD장치를 설치하여 FTO를 제조하는 방법을 개발하였다. 1998년에는 일본의 NSG가 이 온라인 CVD 기술을 도입하여 FTO를 양산하기 시작하였다.^{5,12)}

FTO는 SnO₂의 O자리에 F가 치환되어 캐리어 전자의 농도를 증가 시키고, 이에 따라 비저항 값이 변하는 것으로 알려져 있다. Shanthi⁶⁾ 등은 분무열분해법에 의하여 제조한 FTO 박막의 불소 도핑양에 따른 특성을 평가하였는데, 57%의 불소를 도핑하였을 때 (110)방향의 결정면이 가장 큰 피크를 나타내고 이때 전기비저항이 가장 낮은 것으로 보고하였다. Martinez⁷⁾ 등은 F/Sn의 비가 약 50%에서 가장 낮은 비저항을 나타내는 것으로 보고하였다. Omura⁸⁾ 등은 F/Sn의 비가 0.8일 때 가장 낮은 전기저항을 나타내는 것으로 보고하고 있으며, Moholkar⁹⁾

[†]Corresponding author

E-Mail : dhriu15@kicet.re.kr (D. - H. Riu)

등은 F/Sn의 비가 1.86에서 FTO박막의 특성을 평가하였다. Rahshani¹⁰⁾은 F/Sn의 비가 180%에서 가장 낮은 비저항값을 나타내고 이 때 가장 높은 캐리어 전자농도를 나타내고 전자의 이동도도 가장 높은 값을 나타내는 결과를 보고하였다.

본 연구에서는 불소가 도핑된 산화주석 (FTO) 박막을 분무열분해법(spray pyrolysis)에 의하여 제조하고, 불소의 도핑양을 분무용액 내에서 F/Sn의 비가 0 - 2.7이 되도록 조절하면서 제조된 막의 전기전도도와 가시광선 투과율의 변화를 관찰하였다. 불소의 도핑양의 변화에 따른 캐리어 전하의 증감, 전자의 이동도의 변화를 분석하였다. 또 이들 결과를 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 을 통한 원자간 결합비로 분석하여 이들의 상관관계를 밝히 고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. FTO 졸-겔 스프레이코팅 용액의 합성

FTO 졸-겔 스프레이코팅 용액은 50 ml의 비이커에 20 ml ethyl alcohol을 취한 후 출발 물질인 tin(IV) chloride pentahydrate($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98% Daejung, Korea)를 0.68 M 이 되게 농도를 조절하였다. Ammonium fluoride(NH_4F , 98+% Aldrich, USA)는 J. T. Baker 사의 3차 증류수를 용매로 하여, 농도는 F/Sn비율이 0~2.65 M로 변화시켜 용액의 수화반응과 점도를 조절 하였다. 불소의 경우 산소자리에 도핑되어 캐리어 전자를 증가시키고 이에 따라서 비저항이 달라지는 것으로 알려지고 있는데, 너무 많은 불소가 도핑 되면 캐리어 전자의 농도는 증가 하지만 전자이동도가 작아지기 때문에 비저항이 높아진다. 각각의 용액을 혼합한 뒤 약 10 분정도 초음파 세척기를 사용하여 교반하여 용액을 만든 후 ethylene glycol($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 99% Daejung, Korea)을 첨가하였다. ethylene glycol은 졸-겔 반응에서 킬레이트제로서 작용하여 코팅 용액의 안정성 및 점도를 조절하였으며, 스프레이코팅 시에 반응온도를 조절할 수 있는 점 때문에 사용하였다.

2-2. 졸-겔 용액의 스프레이 코팅

Heater에서 코팅온도가 약 450°C가 되도록 한 후 LCD 기판으로 사용되는 산화알루미늄붕규산유리(alumino borosilicate glass) 기판을 올려놓은 후 일정한 온도가 되도록 10분정도 가열하였다. 그 후 노즐을 사용하여 1 ml의 코팅 용액을 기판에 약 45°의 각도로 분무하여 코팅용액의 액적(droplet)이 기판 위에 분사되고, 이 액적 안에 들어있는 Sn과 F가 기판 위에서 반응하여 FTO 투명전도막이 형성되도록 하였다. 코팅온도는 예비실험을 통하여 가장 반응이 잘 일어나고 투명전도막이 잘 형성되는 온도로 정 하였으며, 코팅막의 두께는 코팅용액의 분무양, 거리 등

을 조절하는 것에 의하여 변화시킬 수 있었다. 노즐과 기판과의 거리는 약 15 cm 정도가 적당하였다.

2-3. 특성 평가

제조된 코팅 막의 전기적 특성은 Van der Pauw method (Ecopia. co., HMS3000)에 의하여 비저항, 전자이동도, 캐리어농도 등을 측정하였다. 광학특성으로 가시광선 투과율을 UV-VIS-NIR spectroscopy(JASCO UV4700)를 이용하여 측정하였는데, 200-2500 nm의 파장에서 투과율을 평가하였다. 투명전도막의 미세구조 및 두께는 FE-SEM (JEOL Co., JSM-6700F)을 사용하여 관찰하였다. 결정구조 분석을 위해 XRD(Rigaku 2311-B, Japan) 를 사용하였다. FTO 박막의 성분과 결합구조는 XPS(ESCA-2000, Thermo VG Scientific, UK) 를 사용하여 분석을 했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. F 도핑 농도에 따른 전기적 특성

Fig. 1은 F/Sn의 몰비에 따른 비저항과 전자의 이동도 및 캐리어 농도 변화를 나타낸 것이다. 불소를 미량 도핑할 경우, 비저항은 $1.52 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 값을 나타내었다. F의 도핑양을 증가시키에 따라서 비저항이 낮아지는 경향을 보였다. F의 도핑양을 1.76로 하였을 경우 가장 낮은 비저항 값을 가졌는데, 이 때의 비저항은 $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 값을 나타내었고, 그 후에는 다시 비저항이 증가하는 경향을 나타내었다. F의 도핑양이 증가할수록 캐리어의 자유전자농도는 증가하지만 이동도는 감소하기 때문에 자유전자농도가 증가하면서도 이동도가 감소하지 않는 것이 비저항을 낮추는데 유리하다.⁶⁻¹¹⁾ 비저항을 가장 낮출 수 있는 F의 도핑양은 F/Sn의 비로 1.76인 것을 알 수 있다. 전자이동도의 경우 F/Sn가 0.147 M에서 15로 출발하여 1.32 M에서 8로 감소하였다. 그 이상에서는 다소 증가하는 경향을 나타내는 것으로 보인다. 캐리어 농도는 2.7×10^{20} 개에서 약간 감소하다가 F/Sn 비가 1.76에서

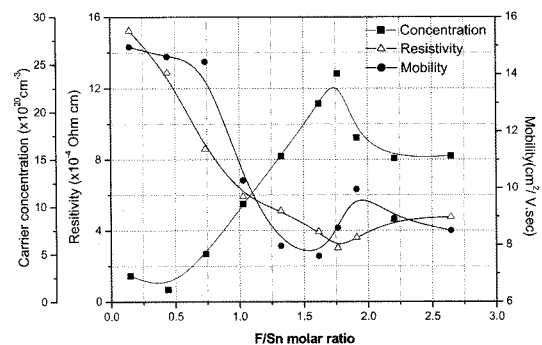


Fig. 1. Electrical resistivity, hall mobility and carrier concentration of $\text{SnO}_2 : \text{F}$ films prepared with different fluorine doping.

24.04×10²⁰개로 크게 증가한 후 감소하는 경향을 나타내고 있다. 즉 F/Sn의 비가 1.76까지는 F가 O²⁻의 자리에 치환하여 자유전자의 수가 증가하지만, 그 이상의 비에서는 불순물로 작용하기 때문에 캐리어의 농도는 감소하는 것으로 여겨진다.¹¹⁾ 이러한 결과를 바탕으로 F/Sn의 비가 1.76인 경우를 최적의 비저항값을 나타내는 F의 도핑양으로 결정하였다.

3-2. 광 투과도 분석

Fig. 2는 F/Sn의 비를 달리한 FTO 투명전도막의 투과율을 200-2500 nm의 범위에서 측정한 spectroscopy를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 가시광선 투과율은 파장이 550 nm에서 75-85%의 범위에 있는 것을 알 수 있으며, 1300 nm 근방에서 근적외선 흡수가 일어나는데, 이를 플라즈마흡수 파장이라고 하며 투명전도막 내의 전자들이 입사된 빛에 대하여 집단적으로 반응하여 흡수하기 때문에 일어나는 현상이다.^{12,13)} 플라즈마 흡수 피크의 경우 F의 도핑양이 증가하여 비저항이 증

가함에 따라 보다 낮은 파장대로 약간 이동하며 흡수되는 양이 많아지는 것을 알 수 있다.

3-3. 박막의 미세구조

Fig. 3은 막 두께에 따른 미세구조 및 결정형태를 FE-

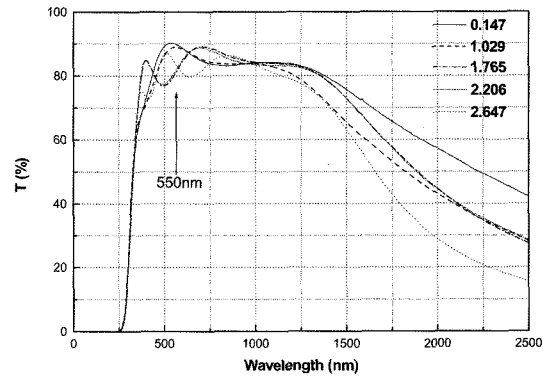


Fig. 2. Transmittance spectra of SnO₂:F films with different fluorine doping levels.

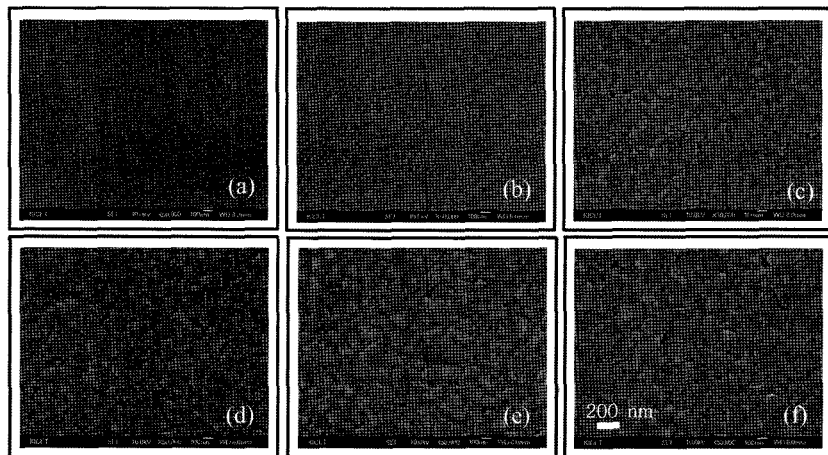


Fig. 3. FE-SEM images of FTO films with different film thickness. 40 (a), 80 (b), 260, (c), 310 (d), 410 (e), and 450 nm (f).

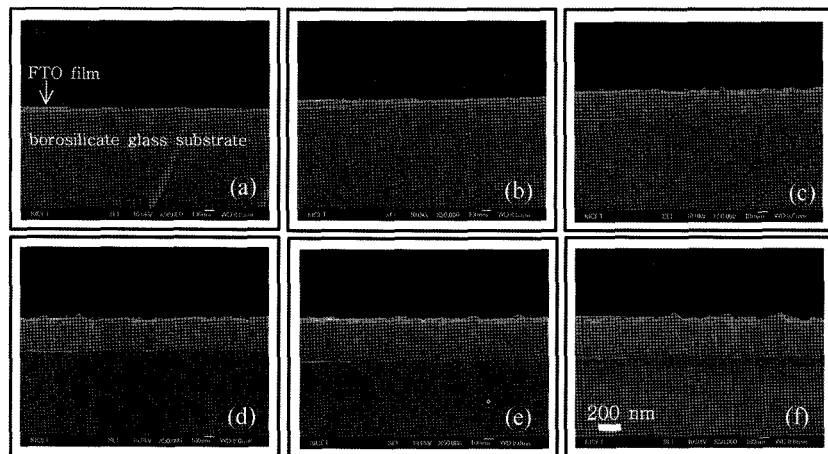


Fig. 4. FE-SEM cut-view images of FTO films with different film thickness. 40 (a), 80 (b), 260, (c), 310 (d), 410 (e), and 450 nm (f).

SEM으로 관찰한 결과이다. 초기 40 nm 막 두께에서는 결정립 크기가 약 10 nm이며, 막 두께 증가에 따라서 결정립이 커지는 경향성을 나타내며 최대 막 두께 450 nm에서는 250 nm의 결정립을 보여준다. 이는 결정상이 커짐으로써 결정상 계면으로 인한 전자 산란을 줄일 수 있어 전도도 증가를 가져온다. Fig. 4는 막의 두께에 따른 결정성장의 형태를 보여주고 있다. FTO 막은 두께가 40 nm에서 450 nm로 증가하면서 대략 막 두께의 약 1/2정도의 크기의 입자로 성장하는 것이 관찰되었으며 막 두께가 약 80 nm에서부터는 현저하게 주상입자로 성장하였다.

3-4. 박막의 XRD 패턴

Fig. 5는 F/Sn의 비를 달리한 FTO 투명전도막의 XRD 패턴이다. 불소가 도핑되지 않은 (a) 경우 (110), (211) 피크 강도가 우세하게 나타난다. 그러나 막 두께에 증가에 따른 영향도 있겠지만 불소 도핑양이 늘어남에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. (200) 강도가 우세한 것을 보면, (200) 방향으로 FTO 막이 결정성장 하는 것으로 보인다. Fig. 6는 막 두께에 따른 FTO 투명전도막의 XRD

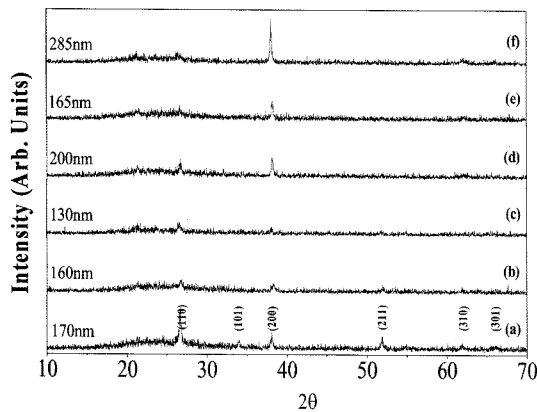


Fig. 5. XRD patterns of SnO₂:F films with different fluorine doping levels : F/Sn molar ratio, 0 (a), 0.294 (b), 0.882 (c), 1.471 (d), 2.058 (e), and 2.647 (f).

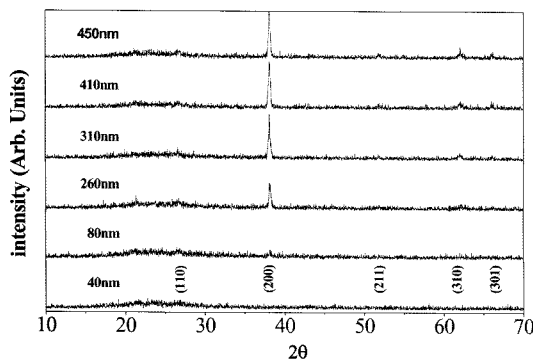


Fig. 6. XRD patterns of SnO₂: F films with different thickness.

pattern 이다. SnO₂막의 결정면과 같은 회절패턴을 갖고 있으며, (200)면의 회절강도가 막 두께의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 이로부터 FTO 막이 (200) 방향의 우선배향 결정성장 하는 것으로 보인다. 이와 같은 XRD 회절분석 결과는 Fig. 4에서 관찰된 주상입자성장과 잘 일치하는 결과로 생각된다. 이와 같은 (200) 방향의 우선배향은 기판의 종류와 분무열분해 시의 원료물질의 종류 등에 따라서 각각 다르게 보고되고 있는데,^{14,17) Veluchanmy¹⁴⁾} 등은 출발원료로서 NH₄F와 HF 그리고 dimethyltin dichloride 를 수용액으로 제조하여 분무열분해하여 FTO 막을 제조하였는데 이들은 (110) 방향의 우선배향을 보고한 바 있다.

3-5. 박막의 XPS 분석

Table 1은 XPS 분석을 통하여 F/Sn비에 따른 FTO 박막의 O/Sn의 조성비를 나타낸 것이다. F/Sn의 비가 0.147의 경우는 O/Sn비가 1.985로 화학양론적 조성비인 2에 가장 근접한 값을 갖는 것을 알 수 있으며, F/Sn의 비가 1.029의 경우 예외적으로 가장 낮은 값인 1.828을 나타내었고 F/Sn의 비가 1.765 이상인 경우는 O/Sn의 비가 1.91 정도로 거의 비슷한 값을 나타내었는데, 이는 F의 도핑양이 증가하여도 산소공극의 농도는 증가하지 않고 일정하게 되는 것을 의미한다. 산소의 공극이 많아지면 이에 따른 자유전자가 2개 발생하기 때문에 캐리어 전자농도는 증가한다고 할 수 있는데 F/Sn의 비가 1.765 일 때 O/Sn의 비가 1.91정도로 캐리어 전자의 농도가 가장 적합하여, 즉 이동도를 감소하지 않으면서 최저의 비저항을 갖는 농도라고 생각된다. F/Sn의 비가 1.029일 때 O/Sn의 비가 최저인 것은 경향을 볼 때 데이터의 편차로 생각되며, 이에 대해서는 추가적인 실험이 필요한 것으로 생각된다.

Fig. 7은 XPS spectra에서 O-1s의 피크를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 F/Sn의 비가 0.147의 경우 O1s에서 결합에너지의 피크는 529.9 eV에 나타나고 531.5 eV의 부근에서 쇼울더 피크가 존재하는 것을 알 수 있는데, 이는 O_{chem}, 즉 화학흡착된 산소가 박막표면에 존재하는 것을 나타내며, F/Sn의 비가 1.029로 증가하면 피크는 530.20 eV로 이동하여 약간 결합강도가 증가하는

Table 1. Atomic compositions of FTO thin film calculated from XPS measurement.

F/Sn	O	Sn	O/Sn
0.147	56.79293	28.60965	1.985097
1.029	56.86574	31.09823	1.828584
1.765	52.80578	27.61881	1.91195
2.206	56.0824	29.4034	1.907344
2.647	50.38106	26.24255	1.919823

것을 알 수 있는데, 이는 O-Sn⁴⁺결합이 많은 것을 나타내고 532 eV부근의 쇼울더 피크는 매우 작은 것을 알 수 있다.(Fig. 9) F/Sn의 비가 1.765로 증가하면 피크는 530.25 eV로 증가하였으며, 이는 O-Sn⁴⁺의 결합형태로 존재하는 것을 알 수 있다. F/Sn의 비를 1.765이상으로 한

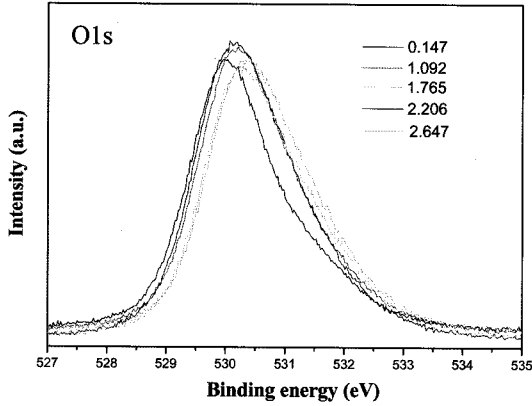


Fig. 7. XPS spectra determined of O1s on F/Sn molar ratio, 0.147, 1.029, 1.765, 2.206, 2.647 and no addition of ethylene glycol(1.765).

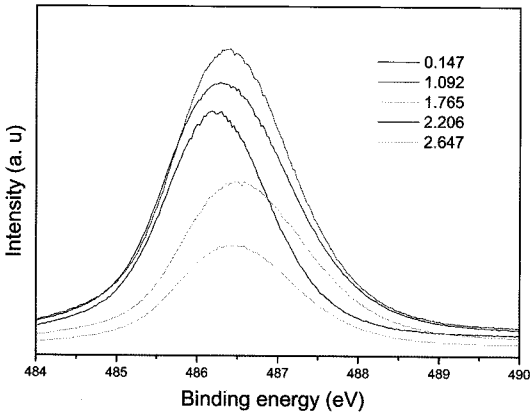


Fig. 8. XPS spectra determined of Sn 3d_{5/2} on F/Sn molar ratio, 0.147, 1.029, 1.765, 2.206, 2.647 and no addition of ethylene glycol(1.765).

경우, O1s의 피크가 다시 낮은 값으로 감소하고 532 eV 부근의 쇼울더 피크의 상대크기가 증가하는 것을 통하여 Sn²⁺의 상대적인 양이 증가하고 화학흡착된 산소의 양이 많아지는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 Sn3d_{5/2}의 XPS 피크를 나타낸 것이다. F/Sn의 비가 0.147, 1.029, 1.765, 2.206, 2.647의 경우 Sn3d_{5/2} 결합에너지 피크는 각각 486.2, 486.38, 486.455, 486.43, 486.285 eV 이다. Sn3d_{5/2}의 결합에너지는 F/Sn의 비가 증가함에 따라서 증가하여 1.765일 때 486.455 eV로 가장 크고 그 이상에서는 약간 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 F/Sn의 비가 1.765일 때 Sn⁴⁺로 존재하는 비가 가장 큰 것을 나타낸다. 이러한 경향은 O1s의 결합에너지의 경향과 같은 결과를 나타내고, F/Sn의 비가 1.765일 때 Sn⁴⁺-O결합이 가장 많으면서 O/Sn비 1.985의 나머지 산소공극은 자유전자를 발생하거나 F_O에 의한 자유전자의 발생에 의하여 캐리어 전자농도를 증가시키는데 기여하여 가장 낮은 전기비저항 특성을 나타냈다고 생각된다.^{18,19} F/Sn의 비가 1.765까지는 F의 도핑에 의하여 Sn⁴⁺의 비가 증가하는 경향을 나타내는데, 이는 불소가 SnO_{2-x}의 산소공극에 도핑되는 것에 의한 것으로 생각되며¹⁰ 이로 말미암아 자유전자가 생성되어 캐리어 전자의 농도는 증가한다고 생각할 수 있다. 하지만, F의 도핑양이 1.765이상일 경우, 입계에 비활성적으로 존재하여 캐리어전자의 농도를 감소시키는 경향을 나타내고,¹⁰ 이로 말미암아 Sn⁴⁺의 함량도 감소하기 때문에 Sn3d_{5/2}의 결합피크가 저에너지 쪽으로 이동하는 것이라고 생각된다.

4. 결 론

분무열분해법에 의하여 투명전도막인 FTO 박막을 F/Sn의 비를 달리하여 알루미늄실리케이트 유리 기판 위에 코팅하였다. 이 때 F/Sn의 비가 1.765일 때 가장 캐리어 전하의 농도가 가장 높았으며, 전자의 이동도의 감소는 그리 크지 않아서 이 둘의 곱의 값과 일치하는 전

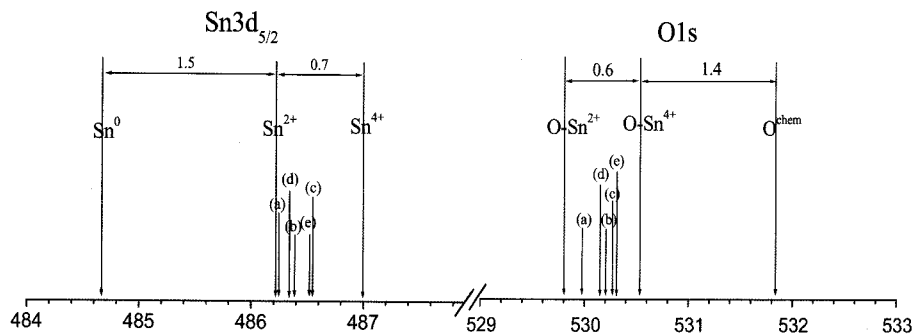


Fig. 9. A schematic diagram for the relative position of the core level Sn 3d_{5/2} and O1s peak. FTO thin films on F/Sn molar ratio, 0.147 (a), 1.092 (b), 1.765 (c), 2.206 (d), 2.647 (e).

기비저항은 가장 낮은 것을 알 수 있었다. FTO 막은 막 두께의 증가와 함께 FTO 입자의 결정성장이 동반되어 막 두께의 약 1/2 정도의 크기의 결정립을 가지는 (200) 방향의 우선배향성막으로 성장하였다. XPS 분석 결과, F/Sn의 비가 1.765일 때 Sn⁴⁺-O의 결합비가 가장 많은 것을 통하여 F가 O이온의 자리에 치환되어 도핑되고 이보다 많은 양을 도핑한 경우 F는 입계 등에 자리하고 이는 전자의 이동을 방해하는 산란효과를 가져오기 때문에 비저항은 높아지는 것이라고 생각된다.

감사의 글

이 연구는 2006-2007년도 요업기술원 정책과제 연구비 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. M. Lee, *Ceramist*, **6**(3), 56-66 (2003).
2. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, **102**, 1-35 (1983).
3. T. Kawashima, T. Ezure, K. Okada, H. Matsui, K. Goto, and N. Tanabe, *J. Photochem. & Photobio. A: chemistry*, **164**, 199-202 (2004).
4. R. G. Gordon, *MRS Bull.* **25**(16), 52-57 (2000).
5. *New Transparent Oxide* (in Japanese), Shinmeikosya, pp. 73-75 2005.
6. S. Shanthi, H. Anuratha, C. Subramanian, and P. Ramasamy, *J. Cryst. Growth*, **194**(3-4), 369-373 (1998).
7. A. I. Martinez and D. R. Acosta, *Thin Solid Films* **483**, 107-113 (2005).
8. K. Omura, P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio, and M. Murozono, *J. of the Electrochem. Soc.*, **146**(6), 2113-2116 (1999).
9. A. V. Moholkar, S. M. Pawar, K. Y. Rajpure, and C. H. Bhosale, *Mat. Lett.* **61**, 3030-3036 (2007).
10. A. E. Rakhshani, Y. Makdasi, and H. A. Ramazaniyan, *J. Appl. Phys.* **83**(2), 1049-1057 (1998).
11. E. Elangovan, K. Ramamurthi, *App. Surf. Sci.*, **249**, 183-196 (2005).
12. Japan Society for the Promotion of Science, *Transparent Oxide optical & electrical materials 166th committee, Technology of Transparent Conducting Oxide* (in Japanese), Ohmsha, p. 54-57, (1999).
13. S. H. Brewer and S. Franzen, *J. Alloys and Comp.* **338**, 73-79 (2002).
14. P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio, T. Aramoto, H. Higuchi, S. Kumazawa, S. Shibutani, J. Nakajima, T. Arita, H. Ohyama, A. Hanafusa, T. Hibino, and K. Omura, *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, **67**, 179-185 (2001).
15. A. Smith, J. Laurent, D. S. Smith, J. P. Bonnet, and R. R. Clenente, *Thin Solid Films* **266**, 20-30 (1995).
16. D. R. Acosta, E. P. Zironi, E. Montoya, and W. Estrada, *Thin Solid Films*, **288**, 1-7, (1996).
17. B. Thangaraju, *Thin Solid Films* **402**, 71-78 (2002).
18. T. Y. Lim, C.Y. Kim, K. B. Shim and K. H. Auh, *J. Kor. Cryst. Growth & Cryst. Tech.*, **13**(5), 254-259 (2003).
19. A. I. Martinez, L. Huerta, J. M. O-Rueda de Leon, D. Acosta, O. Malik and Aguilar, *J. Phys. D:Appl. Phys.* **39**, 5019-5096 (2006).