

## Sol - Gel법을 이용한 $PbTiO_3$ 박막의 결정화에 관한 연구

황규석, 유병완, 김병훈

전남대학교 무기재료공학과, 광주, 500-757

### Study on crystallization of $PbTiO_3$ thin films by the Sol - Gel method

Kyu Seog Hwang, Byung Wan Yoo and Byung Hoon Kim

*Dept. of Inorganic Materials Eng. Chunnam National Univ., Kwangju 500-757, Korea*

요 약 Titanium tetra iso-propoxide와 Lead acetate trihydrate를 출발물질로 사용하여 제조한 졸을 현미경용 soda-lime-silica 슬라이드 유리, Si-Wafer 및 Sapphire 기판 위에 Dip-coating 방법으로 박막을 제조하였으며, 안정한 졸을 얻기 위하여 Acetylacetone을 첨가하였다. 졸의 점도, 조성 등의 영향을 조사하였고, 조성변화, 막의 두께 변화, 열처리 온도에 따른 가시영역에서의 투과율과 굴절율 및 IR Spectra를 측정하였으며,  $PbTiO_3$  박막의 결정 생성 유무를 XRD로 검토하였다. 또한 EDX로 슬라이드 유리에서 박막으로의 확산 유무를 조사하였다. 제조된 졸은 20일 동안 침전없는 안정한 상태를 유지하였다. 가시영역에서의 투과율은 열처리온도와 막의 두께가 증가함에 따라 감소하였고, flat한 투과특성을 나타내었다. 슬라이드 유리 위에 코팅한  $PbTiO_3$  박막은  $600^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 경우 Pyrochlore형이 나타났고, Si-Wafer와 Sapphire 기판 위에 코팅할 경우에는  $600^\circ\text{C}$ 에서 Perovskite형이 나타나기 시작하였으며, 열처리 온도가 높아짐에 따라  $800^\circ\text{C}$ 에서  $PbTi_3O_7$ 상이 나타났다.

**Abstract**  $PbTiO_3$  thin films were prepared on soda-lime-silica slide glasses, Si-wafer and sapphire substrate by the dip-coating of precursor solution. As starting materials, titanium tetra iso-propoxide and lead acetate trihydrate were used. Then acetylacetone was added to prepare stable sol. The effect of the parameters such as viscosity and composition of sol were investigated. The optical transmittance at visible range, refractive index, IR spectra were measured in varying compositions, thickness and heat treatment temperature. The crystallization of  $PbTiO_3$  films were measured by using XRD and SEM. Diffusion of compositions from slide glass to thin film were investigated by using EDX, too.

These sols did not precipitated for 20 days. Transmittance of  $\text{PbTiO}_3$  films at visible range were decreased with the increase of thickness and heat treatment temperature, and were exhibited flat spectra. Pyrochlore type appeared in the films on slide glass and perovskite type appeared in the films on Si-wafer or sapphire at  $600^\circ\text{C}$ . Perovskite crystals transformed to  $\text{PbTi}_3\text{O}_7$  phase at  $800^\circ\text{C}$ .

## 1. 서 론

$\text{PbTiO}_3$ 는 PZT 및 PLZT와 함께 perovskite형 강유전체로서 압전소자, 초전소자, 집전소자, 전기 광학소자 등으로서 다방면에 응용될 수 있다. 순수한  $\text{PbTiO}_3$  단결정 합성은 flux 서냉법이나 소결법으로 제조시 PbO의 증발에 의한 많은 Pb 결손과 cubic에서 tetragonal로의 전이와 관련된 큰 수축에 의해 crack이 발생하며, 또한 다양한 소자에 응용되는 bulk  $\text{PbTiO}_3$  세라믹은 높은 작동 전압과 작은 구성 영역 등의 제약을 받는다. 따라서 이러한 장애의 제거를 위해 최근에는 Sol-Gel법에 의한  $\text{PbTiO}_3$  세라믹 제조에 관한 연구와 함께 장치의 소형화 및 성능 향상을 위해 박막화하는 연구가 많이 진행되어지고 있으며 [1-5], 이는 종래의 기술에 비해 상대적으로 낮은 합성온도, 출발물질의 용액 상태로의 이용, 비 진공기술 등의 장점을 갖고 있어 반도체나 집적 광학소자로서 응용이 쉽고, 경제적이며, 고순도, 고균질 전기적 세라믹스를 제조할 수 있으며, 큰 면적에 박막을 형성시킬 수 있다.

이러한 Sol-Gel법에 의해 제조된  $\text{PbTiO}_3$  박막은 Pyroelectric IR detector, IR sensor, Piezoelectric transducer 등으로 응용되어지며 [6,7], 최근에는 컴퓨터 산업의 비휘발성이고, 높은 packing 밀도를 갖는 기억 소자로서 중요성이 증대되고 있으며, 또한 비휘발성

기억소자의 개발을 위하여 Sol-Gel법에 의한  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  박막에 관한 연구가 진행되고 있다[8].

따라서 본 연구에서는 저온 합성과정인 Sol-Gel법을 이용하여  $\text{PbTiO}_3$  박막을 제조하였으며, 이때 사용원료인 Titanium Alkoxide는 가수분해 속도가 매우 빨라서 안정한 졸을 얻기에 어려움이 있으므로 Acetylaceton으로 안정화시킨 후 Pb-acetate solution을 첨가하고 박막의 두께 조절이 가장 용이한 dip-coating법으로 박막을 제조하였다. 코팅에 사용된 졸은 시간에 따라 점도변화를 측정하였으며, coating cycle을 변화시켜 막의 두께변화를 조사하였다. 조성과 두께에 따른 최적 열처리 온도와 시간을 검토하여 광학적 특성을 관찰하였고, substrate 종류에 따른 결정화 경향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시료의 제조

$\text{TiO}_3$ , PbO의 공급원로서는 각각 Aldrich사의 1급시약  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ 와 Hayashi사의 특급시약  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였으며, 안정한 Sol을 얻기 위해 첨가한 Acetylaceton( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ )은 Junsei사의 1급 시약이었다. 본 실험의 공정도는 Fig. 1에

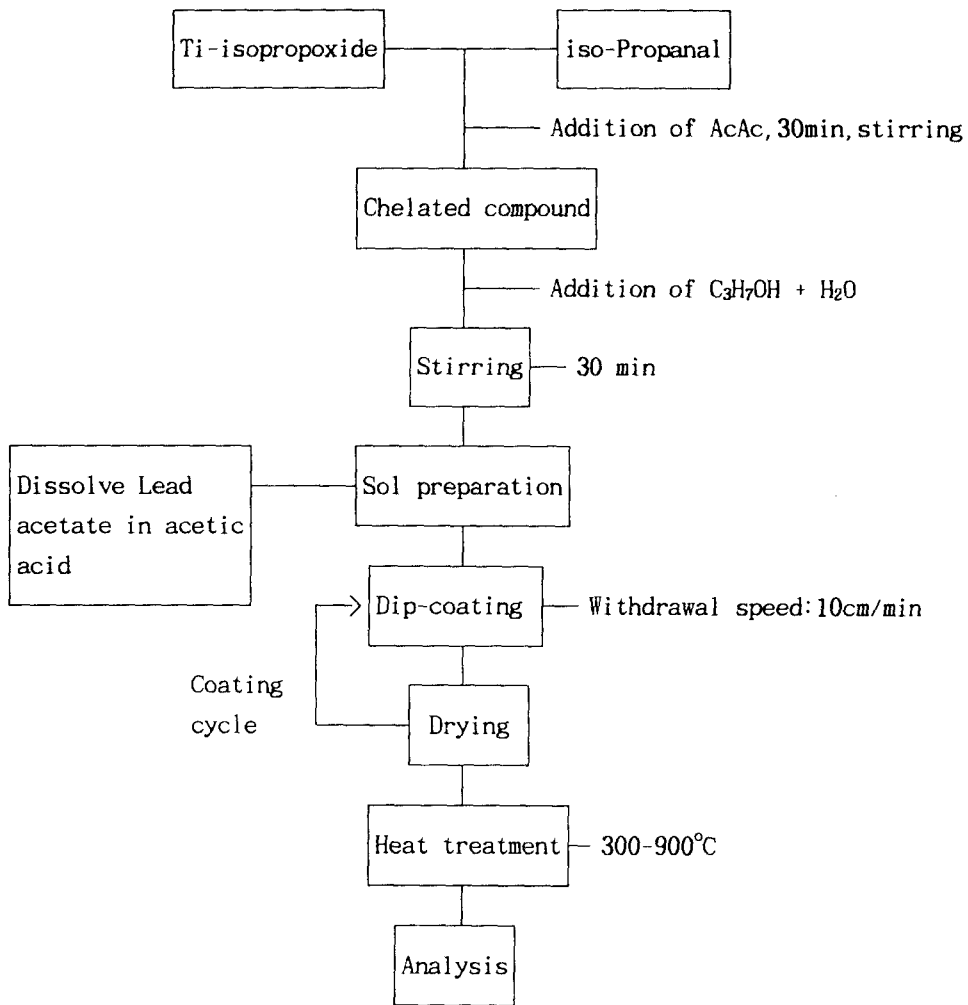
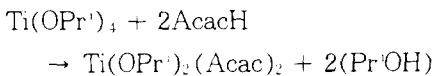


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedure.

나타내었다.

Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>는 가수분해 속도를 조절할 목적으로 두배의 Acetylaceton(AcacH)을 혼합하여 다음과 같은 반응을 통하여 안정한 chelated compound를 얻었다.



이 반응은 발열반응이므로 상온까지 냉각하도록 Pr'OH를 첨가하여 30분 동안 서서히 교반하고, 여기에 Lead acetate solution을 첨가하고 약 30분간 교반을 행하여 황색의 균질하고 안정한 졸을 제조하였다. 제조된 박막은 열처리로를 사용하여 400~900°C 범위에서 30분 동안 열처리를 행하였다. 이때 승온 속도는 10~20°C/min으로 하였다.

## 2.2. 물성 측정

### 2.2.1. 점도 변화

박막제조에 사용한 sol의 점도변화는 모세관 점도계와 Rotating Viscometer를 사용하여, sol을 제조한 후 24시간 간격으로 20일 동안 측정하였다.

### 2.2.2. TG-DTA

박막제조에 사용한 sol중 41.3 mol%  $TiO_2$ -58.7 mol% PbO 조성을 gel화시켜서 미분하여 열분석을 행하였다.

### 2.2.3. 굴절율

Kosil사제 Silicon wafer 위에 coating cycle을 반복하여 두께를 변화시키고 열처리 온도를 각각 400, 500, 600, 700°C로 변화시켜 30분간 열처리하여 제조한 박막을 Rudolph Auto EL-III Ellipsometry를 사용하여 굴절율 변화를 측정하였다.

### 2.2.4. 가시영역에서의 투과율

박막의 두께와 열처리 온도(300, 400, 500, 600°C)의 변화에 따른 가시 영역에서의 투과율 변화를 조사하였다. 이때 측정 기기는 Shimadzu사의 UV-160 Spectrophotometer였다.

### 2.2.5. 적외선 투과율

조성 및 온도변화에 따른 적외선 스펙트라를 관찰하기 위하여 Lead acetate를 10~60 mol%로 양을 변화시켜 sol을 제조하여 건조한 후 400~1000°C로 각각 30분간 열처리하여 미분한 후 KBr법을 이용하여 분석을 행하였다. 분석 기기는 JASCO제 A-202 IR

Spectrophotometer를 사용하였다.

### 2.2.6. 결정화 경향

열처리 온도(500, 600, 700, 800, 900°C)와 substrate 변화에 따른  $PbTiO_3$  박막의 결정화 경향을 조사하기 위하여 XRD 분석을 행하였다. 분석기기는 Rigaku Geigerflex사의 D/max-3C를 사용하였다.

### 2.2.7. 박막의 표면 미세구조

Slide glass에 코팅하여 500°C로 열처리한 박막의 표면을 EDX 분석으로 조사하였으며, Coating Cycle을 반복하여 제조한 박막의 두께변화와 기질과의 부착상태를 조사하기 위하여 시편을 cutting하여 JEOL사제 JSM-35 SEM으로 단면과 표면을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 점도 변화

$TiO_2$ -PbO계의 sol제조 후 시간에 따른 점도 변화를 Fig. 2에 나타냈다. 41.3mol% $TiO_2$ -58.7mol%PbO의 경우 거의 점도변화 없이 일정하게 약 20일 동안 4 centi poise 이하의 침전 없는 안정한 sol 상태를 유지하였다.

그 외의 조성에서도 전체적으로 같은 결과를 얻을수 있었으며,  $TiO_2$ 의 몰백분율이 증가함에 따라 점도는 약간씩 증가하는데 이는 빠른 가수분해 속도를 갖는  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 의 양이 점점 증가하기 때문인 것으로 생각되며 용매인  $Pr^iOH$ 의 양을 조절하면 원하는 점도는 용이하게 유지될 것으로 생각된다.

### 3.2. 열분석

본 실험에 사용된 41.3mol%TiO<sub>2</sub>-58.7mol% PbO 코팅 용액의 TG-DTA 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 100°C 부근의 흡열피크는 용매로 사용된 iso-propanol 등의 휘발로 인한 것으로 생각되며, 300과 400°C 부근의 발열 피크는 유기물의 연소에 따른 것으로 생각된다. 또 500~600°C 사이의 발열피크는 산화 물질로 변하면서 결정의 생성이 시작됨으로

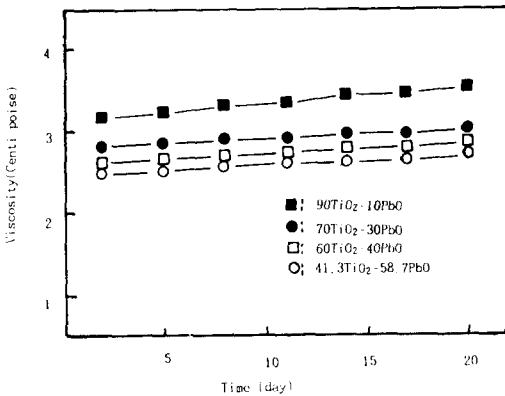


Fig. 2. Variation of viscosity with the time after sol preparation (at 25°C).

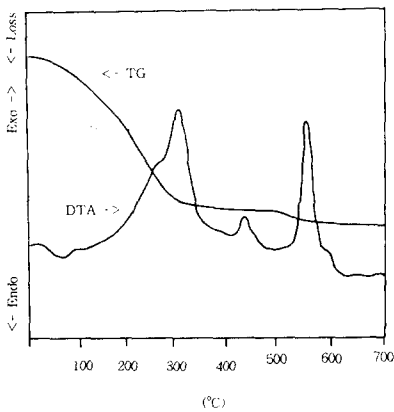


Fig. 3. TG-DTA analysis of dried gel of 41.3 mol% TiO<sub>2</sub> - 58.7 mol% PbO.

써 나타난 피크로 생각된다.

### 3.3. 굴절율 변화

Fig. 4는 41.3mol%TiO<sub>2</sub>-58.7mol%PbO 박막의 굴절율 변화를 나타낸 것으로 열처리 온도와, 막의 두께가 증가함에 따라 굴절율이 증가하는 경향을 보이고 있다. 박막에 기공이 많이 분포될수록 굴절율이 저하된다는 것을 Pettit등[9]이 보고한 바 있으며, 따라서 본 실험의 굴절율 증가 경향은 열처리 온도와 막의 두께 증가에 따라 박막에 형성되는 기공이 저하되고 결정화 경향이 증가하여 박막이 densification되기 때문으로 생각된다.

### 3.4. 가시영역에서의 투과율

Fig. 5는 41.3mol%TiO<sub>2</sub>-58.7mol%PbO 조성에서 one coating cycle로 제조한 박막(0.4μm)의 투과율 변화를 열처리 온도에 따라 나타낸 것으로서 열처리 온도가 높아질수록 전반적으로 투과율 감소를 나타내며 이는 굴절율

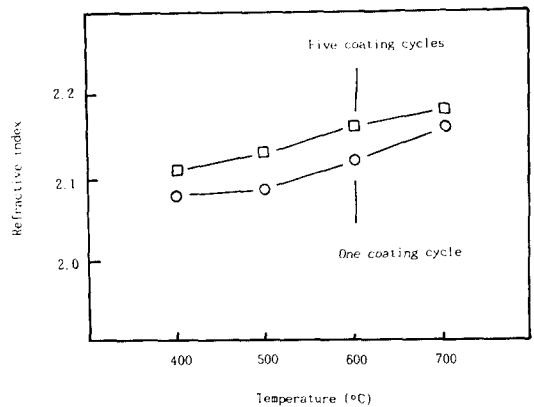


Fig. 4. Refractive index of PT films as a function of heating temperature.

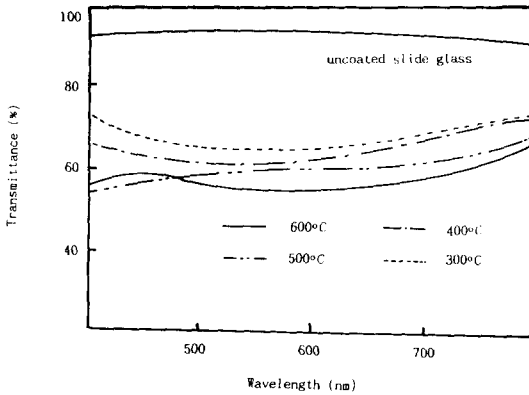


Fig. 5. Transmittance spectra of PT films as a function of heating temperature ( $0.4 \mu\text{m}$ ).

의 증가 경향과 잘 일치한다.  $500^\circ\text{C}$ 로 열처리한 박막의 경우 가시영역에서 거의 flat한 투과 spectra를 나타낸다.

Fig. 6은  $500^\circ\text{C}$ 로 열처리한  $41.3 \text{ mol}\% \text{TiO}_2$ - $58.7 \text{ mol}\% \text{PbO}$  박막의 두께변화에 따른 투과율 변화 곡선으로 전체적으로 두께가 증가할수록 투과율은 감소하였으며, 약  $1.2 \mu\text{m}$ 의 두께에서 flat한 투과 spectra를 나타내고 있다. 한편 Serra[10]등에 의하면  $1 \mu\text{m}$ 의 두께와 2.15의 굴절율을 갖는 박막이 가시영역에서 광학적인 흡수를 나타내지 않음으로서 reflective coating에 응용됨을 보고하고 있으며 본 실험에서의 1~2 coating cycle과 약  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  정도의 열처리 온도에 의해 형성된 박막으로서 유사한 결과도 얻을 수 있었다.

### 3.5. 적외선 투과율

Fig. 7은  $41.3 \text{ mol}\% \text{TiO}_2$ - $58.7 \text{ mol}\% \text{PbO}$  조성의 sol을 건조한 후 열처리 온도를 변화시킨 IR spectra를 나타내고 있다. 열처리 온도가 증가할수록 acetyl-group ( $1550, 1410, 1000 \text{ cm}^{-1}$ )의 흡수대가 점차 감소하여 사라지고,

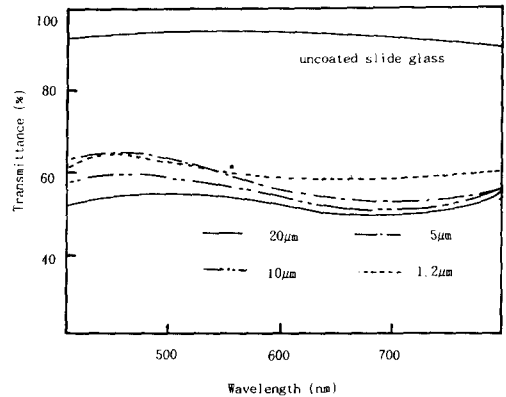


Fig. 6. Transmittance spectra of PT films as a function of thickness.

더 낮은 파장영역의 Ti-O 흡수대는 점차 증가한다. 이러한 결과는 Kamiya[11]등의 결과와 잘 일치한다. Fig. 8은  $600^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 열처리한 PT 겔의 조성 변화에 따른 IR spectra 변화로서  $600^\circ\text{C}$ 에서 열처리하였기 때문에 acethyl group의 흡수대는 나타나지 않으며, 낮은 파장영역에서 작은 Ti-O 흡수대가 관찰된다.

### 3.6. 결정화 경향

슬라이드 유리 위에 코팅하여 약  $5 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는  $41.3 \text{ mol}\% \text{TiO}_2$ - $58.7 \text{ mol}\% \text{PbO}$  박막의 열처리 온도를 변화시킨 XRD pattern을 Fig. 9에 나타냈다.  $500^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 박막은 비정질 상태를 나타내며,  $600^\circ\text{C}$ 로 열처리한 경우에는 pyrochlore-type가 나타났으며,  $700^\circ\text{C}$ 로 열처리하여도 pyrochlore상이 perovskite상과 혼재하였다. Takahashi등 [12]은 비정질 기판위에  $\text{PbTiO}_3$  박막을 코팅하면 주로 pyrochlore가 형성되지만, 유리 기질위에 먼저 매우 얇은 결정성  $\text{TiO}_2$ 나  $\text{ZrO}_2$ 막을 코팅하면 오히려 perovskite가 성장함을 보고

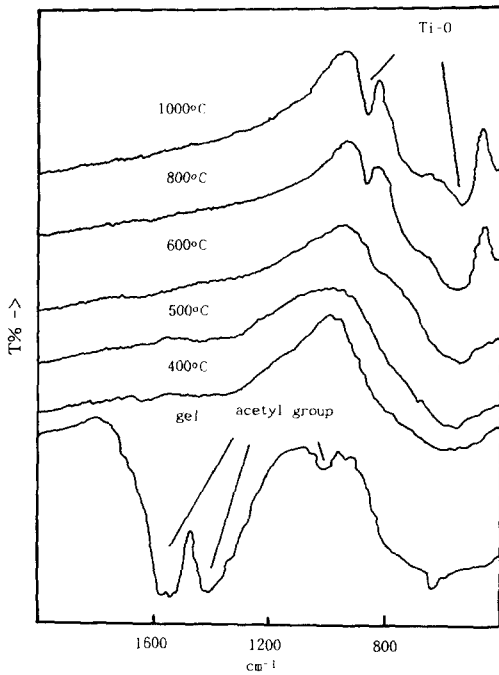


Fig. 7. IR spectra of PT gels heated at various temperature.

하였다.

따라서 본 실험에서는 이를 토대로 sapphire와 silicon wafer 기판위에 박막을 코팅하여 결정상의 생성 및 성장을 현미경용 슬라이드 유리의 경우와 비교하여 보았다.

Sapphire에 41.3mol%  $TiO_2$ -58.7mol%  $PbO$  박막을 코팅한 경우에는 Fig. 10과 같이 pyrochlore상은 나타나지 않았고 perovskite상만이 600°C 부근에서 존재하다가 열처리온도가 증가함에 따라 결정상이 점점 성장하였다. Iijima[13]등의 보고에 의하면 600°C에서부터  $PbTi_3O_7$ 상이 나타나기 시작하였는데 본 실험에서는 훨씬 높은 온도인 800°C로 열처리한 경우  $PbTi_3O_7$ 상이 perovskite상과 혼재하기 시작했다. 이는 고온에서 Pb의 휘발에 의한 것으로 보고되었는데, 본 실험에서는

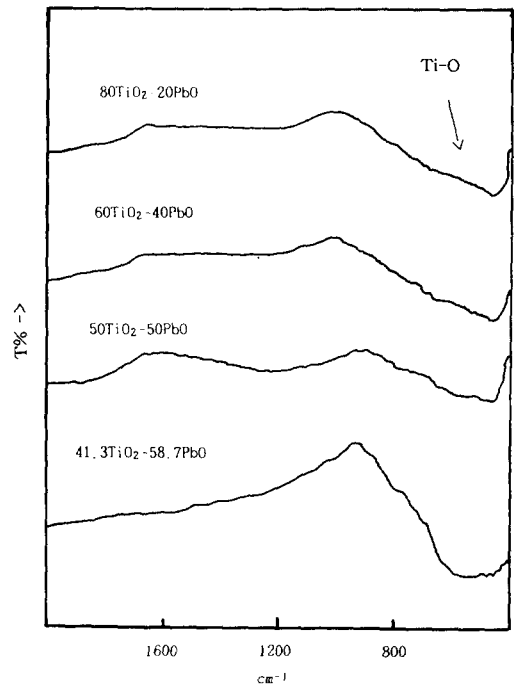


Fig. 8. IR spectra of PT gels heated at various composition (600°C).

Pb를 과량 첨가하여줌으로써  $PbTi_3O_7$ 상의 생성을 억제하여 준 결과로 생각된다. 한편 silicon wafer(100)를 기판으로 사용하여 41.3 mol%  $TiO_2$ -58.7 mol%  $PbO$  박막을 코팅했을 때 열처리온도에 따른 박막의 XRD patterns를 Fig. 11에 나타냈다. 이것도 역시 sapphire의 경우와 마찬가지로 perovskite상만이 존재하다가 열처리온도의 증가에 따라 결정상이 점차 성장하다가 800°C로 열처리할 경우  $PbTi_3O_7$ 상이 나타났다. 그러나 앞의 sapphire의 경우와는 달리 (100)과 (200)면의 피크가 약간 더 성장되어 있었다. 이것은 기판으로 사용된 silicon wafer의 성장 방향에 영향을 받은 것으로 생각되며, 본 실험에 사용한 silicon wafer(100)기판이 열처리를 행할 때 박막의 배향에 영향을 준 것으로 생각된다.

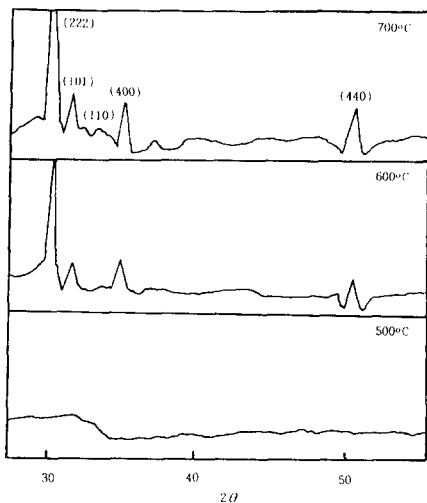


Fig. 9. Effect of heating temperature on the X-ray diffraction patterns of 41.3 mol% TiO<sub>2</sub>-58.7 mol % PbO films coated on slide glass.

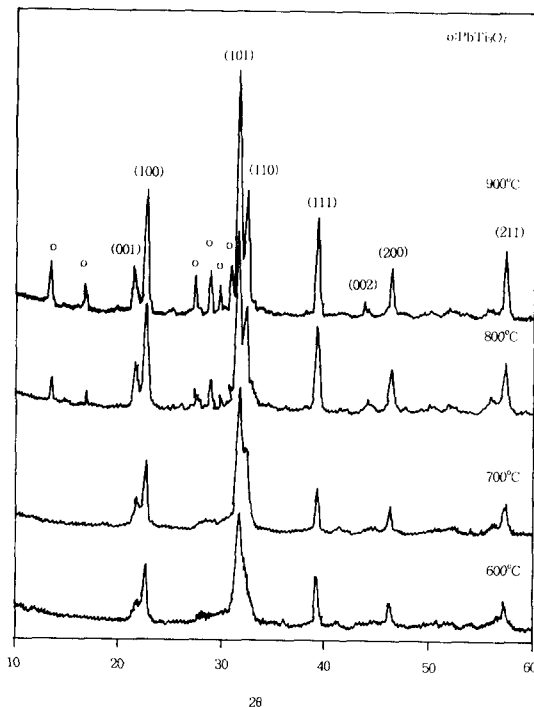


Fig. 11. Effect of heating temperature on the X-ray diffraction patterns of 41.3 mol% TiO<sub>2</sub> - 58.7 mol% PbO films coated on silicon wafer.

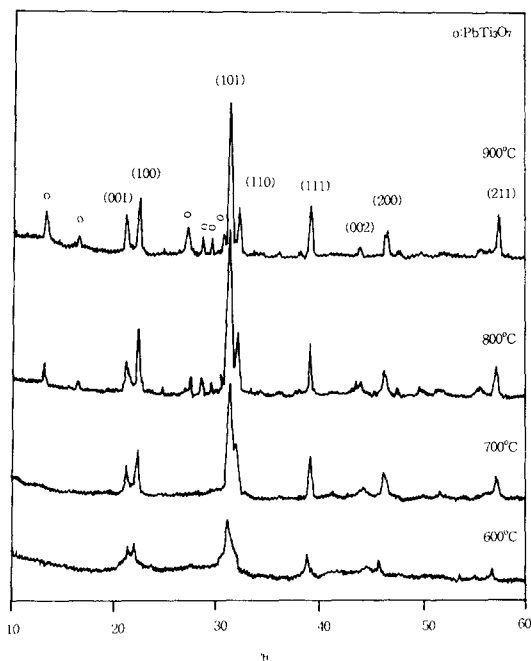


Fig. 10. Effect of heating temperature on the X-ray diffraction patterns of 41.3 mol% TiO<sub>2</sub> - 58.7 mol% PbO films coated on sapphire.

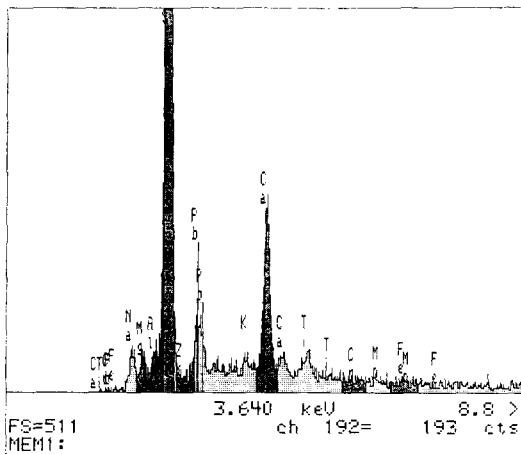
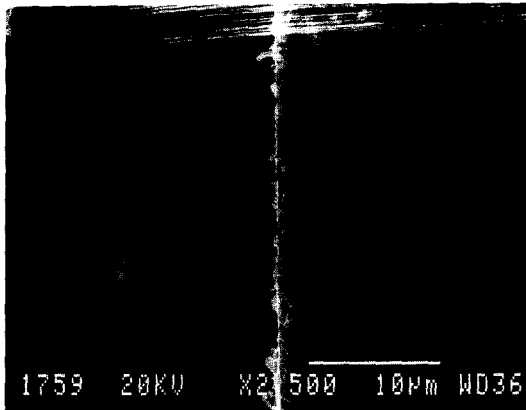


Fig. 12. EDX analysis of 41.3 mol% TiO<sub>2</sub> - 58.7 mol% PbO films coated on slide glass heated at 500°C.

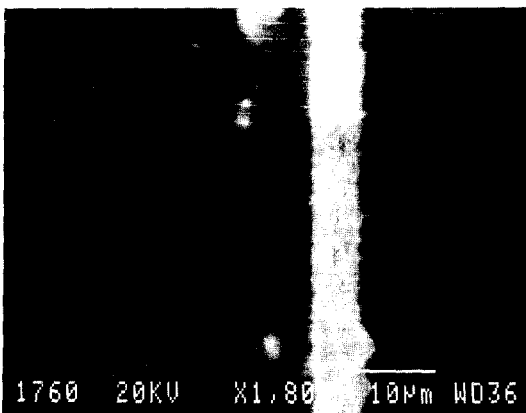


### 3.7. 박막의 미세구조

Fig. 12는 슬라이드 유리 위에 코팅하여 500°C에서 30분간 열처리한 41.3 mol% TiO<sub>2</sub>·58.7 mol% PbO 박막의 EDX 분석 결과이다. 박막은 작은 Ca, Na 오염을 보여주는데 이것은 아마도 박막을 coating한 후 열처리 하는 동안에 Soda-Lime-Silica slide glass로부터 박막 내부로의 확산 때문에 일어나는 것으로



(a) 1 cycle



(b) 5 cycles

Fig. 13. SEM micrographs of 41.3 mol% TiO<sub>2</sub>·58.7 mol% PbO films coated on slide glass at various thickness. (a) 1 cycle and (b) 5 cycles.

생각된다. 따라서 열처리 온도와 열처리 시간이 증가될 경우 박막의 더 심한 오염이 추측될 수 있으므로, 박막의 특성 유지를 위해서는 기질의 선택에 신중을 기해야 할 것으로 생각되며, 또한 C, K, Fe 등의 작은 오염은 시약 자체와 박막의 제조과정 중의 불순물의 생성과 도입으로 인한 것으로 생각되어진다. 그리고 이러한 결과는 Serra[10]등의 XPS 분석 결과와 유사한 경향을 나타내고 있다.

Fig. 13은 slide glass 위에 Coating cycle을 반복하여 박막을 형성한 후 500°C에서 30분간 열처리한 41.3 mol% TiO<sub>2</sub>·58.7 mol% PbO 박막의 두께변화를 주사형 전자 현미경으로 관찰한 것을 나타냈다. 예비 실험을 통하여 surface profilometer로 측정하였던 결과와 유사하게 coating cycle이 증가함에 따라 막의 두께는 증가하였으며 형성된 막은 균일하게 분포되어 있음을 볼 수 있다.

Silicon wafer 위에 41.3mol%TiO<sub>2</sub>·58.7mol%PbO 박막을 코팅하여 500°C에서 30분간 열처리한 경우 박막의 cross-section을 Fig. 14에 나타냈다. 슬라이드 유리의 경우와 비교하여 볼 때 박막의 형성과 박막과 기판 사이의 interface가 불균일하게 형성되어 있었다. 이는 buffer layer를 사용하지 않고 Si 기판 위에 바로 코팅을 행하였기 때문에 계면 근처에서 Si-SiO<sub>2</sub> 상태로 변하면서 생기는 Si 기판 자체의 imperfection에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 15에 sapphire 기판위에 41.3 mol% TiO<sub>2</sub>·58.7 mol% PbO 박막을 3회 코팅하여 700°C로 30분간 열처리한 박막의 표면 미세구조를 나타냈다. 입자의 크기가 약 0.2µm 정도로 매우 치밀하게 형성되어 있었다.

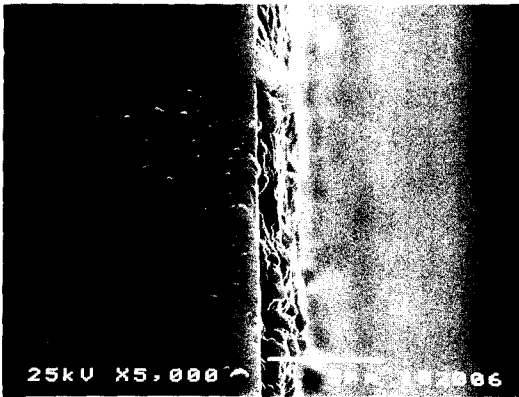


Fig. 14. SEM micrograph of cross section of 41.3 mol%  $\text{TiO}_2$  - 58.7 mol%  $\text{PbO}$  films coated on silicon wafer.

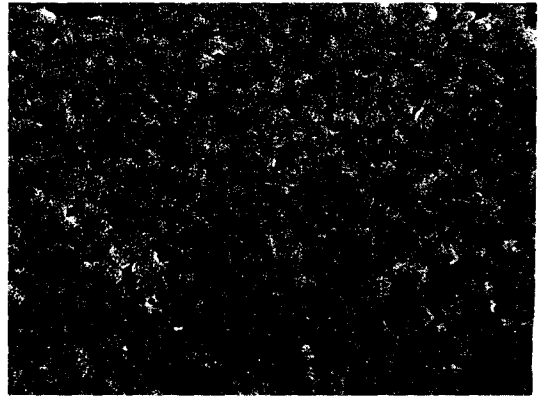


Fig. 15. SEM micrograph of 41.3 mol%  $\text{TiO}_2$  - 58.7 mol%  $\text{PbO}$  films coated on sapphire.

#### 4. 결 론

Titanium tetra iso-propoxide와 lead acetate trihydrate를 출발물질로 dip-coating을 행하여 박막을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Sol은 제조 후 전체적으로 모든 조성에서 약 20일까지 거의 점도 변화없이 침전없는 안정한 상태를 유지하였다.

2) 가시영역에서 열처리 온도와 막의 두께가 증가할수록 투과율은 감소하며, 약  $0.4\mu\text{m}$ 와  $1.2\mu\text{m}$ 에서  $500^\circ\text{C}$ 로 열처리한 경우 거의 flat한 투과 특성을 얻을 수 있었다.

3) 기판으로 슬라이드 유리를 사용한 경우 Pyrochlore상이 존재하였지만 sapphire와 silicon wafer를 기판으로 사용할 경우에는 Pyrochlore상은 나타나지 않았다.

4) Sapphire 기판을 사용하여  $700^\circ\text{C}$ 로 열처리한 경우 perovskite상만이 존재하였고, 박막도 잘 형성되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 '91년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1991)에 의해 주어 진 것으로 이에 감사드립니다.

#### References

- [ 1 ] Y. Hayashi and J.B. Blum, J. Mat. Sci. 22 (1987) 2655.
- [ 2 ] K.D. Budd, S.K. Dey and D.A. Payne, Mat. Res. Soc. Proc. 73 (1986) 711.
- [ 3 ] J.B. Blum and S.R. Gurkovich, J. Mat. Sci. 20 (1985) 4479.
- [ 4 ] C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-Gel Science, (Academic Press, 1990) pp. 787-826.
- [ 5 ] S.R. Gurkovich and J.B. Blum, Ferroelectrics. 62 (1985) 189.

- [ 6 ] S.G. Yoon, H.Y. Lee and H.O. Kim, Thin Solid Films 171 (1989) 251.
- [ 7 ] M. Kitabatake, T. Mitsuyu and K. Wasa, J. Non-Cryst. Solids. 53 (1982) 1.
- [ 8 ] J.K. Lee and C.H. Kim, J. Mat. Sci : Materials in Electronics. 2 (1991) 58.
- [ 9 ] R.B. Pettit, C.J. Ashley, S.T. Reed and C. J. Brinker, Sol-Gel Technology for Thin Films, Fiber, Preforms, Electronics and Specialty Shapes, (Noyes publications, New Jersey, 1988) pp. 80-109.
- [10] E.R. la Serra, Y. Charbouillot, P. Baudry and M.A. Aegerter, J. Non-Cryst. Solids. 121 (1990) 323.
- [11] K. Kamiya, H. Honda and H. Nasu, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi. 98 (1990) 759.
- [12] Y.T. Takahashi and K. Yamaguchi, J. Mat. Sci. 25 (1990) 3950.
- [13] K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama and I. Ueda, J. Appl. Phys. 60 (1986) 361.