

Fabrication and properties of ferroelectric BST thin films prepared by sol-gel method

Jin-Hong Lee and Byung-Ok Park†

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Teagu 702-701, Korea

(Received February 9, 2001)

Abstract $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x = 0.9, 0.7, 0.5$) thin films were prepared on ITO-coated glass by sol-gel method. Perovskite phase formation temperature of BST thin films seemed to be higher than 600°C . Peaks of perovskite phase shift to high diffraction angles as the Sr/(Ba+Sr) ratio was increased, due to the smaller ionic size of Sr^{2+} than Ba^{2+} . As a heating temperature was increased, the grain became coarser. And as Sr/(Ba+Sr) ratio was increased, the grain became finer. Dielectric constants of the BST(50/50) thin film are higher and dielectric losses of that are lower than those of the others. Dielectric constant and dielectric loss of the BST(50/50) thin film were 652 and 0.042 at 1kHz, respectively.

졸-겔법에 의한 강유전 BST 박막의 제조 및 특성

이진홍, 박병옥†

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

(2001년 2월 9일 접수)

요약 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x = 0.9, 0.7, 0.5$) 박막을 졸-겔법으로 ITO-coated glass 기판 위에 제조하였다. BST의 perovskite 상 생성온도는 600°C 이상이며 Sr 함량이 증가할수록, Ba^{2+} 이온보다 작은 Sr^{2+} 이온에 의해 perovskite 상들의 피크가 높은 회절 각도로 이동하였다. 그리고 온도가 증가할수록 결정립은 조대화 되었고, Sr 함량이 증가할수록 결정립은 미세화 되었다. BST(50/50)의 유전상수 값은 다른 두 조성보다 큰 값을 나타내고 유전손실 값은 더 낮았다. 1 kHz때의 BST(50/50) 박막의 유전상수 및 유전손실 값은 각각 652와 0.042였다.

1. 서론

BaTiO_3 에 Sr을 첨가한 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ [이하 BST라 약칭한다]는 perovskite 구조를 가진 강유전체 계열의 물질로써, DRAM에 적용할 수 있는 비유전율이 높은 물질이고, Ba/Sr의 조성비에 따라 강유전상에서 상유전상으로 상을 변화시킬 수 있어 이에 따라 capacitor, 압전 변환기, 광신호 처리 등 다양한 분야의 응용에 사용될 수 있다[1, 2]. 특히 BST에 Sr 함유량을 30 mol% 이상 첨가시키면 상온에서 상유전체로 존재할 수 있으므로 잔류분극의 크기를 조절할 수 있고, 강유전체가 갖는 분극반전시의 피로특성을 개선할 수 있으며, 주파수 및 온도변화에 따른 유전특

성 및 절연특성이 우수하여 낮은 누설전류특성을 요구하는 256 M 및 giga-bit 급 차세대 DRAM용 capacitor 재료로 기대를 모으고 있으며[3, 4] Pb 계열 강유전체보다 상유전상을 만들기 쉽고 Pb 휘발과 그에 따른 문제점들이 없다.

BST 박막의 제조에는 sputtering[5, 6], laser ablation [7], CVD[8], 혹은 sol-gel[9, 10] 법이 많이 이용되고 있다. 소형의 전자 부품에 필수적인 산화물 박막제조에 있어서 sol-gel 방법은 일반적으로 미세화학적 균일성과 높은 순도의 조성 제어 및 장치의존성이 적은 등 여러 장점을 가지고 있다.

지금까지 발표된 BST 박막의 유전율은 40~1400 정도로 많은 편차를 보이는데, 이는 박막의 조성[11]과 제조공정[12], 두께, 기판의 종류[5, 12]에 따라서 상당한 영향을 받는다. 조성에 따른 유전을 변화는 박막의 조성 조절이 중요하며 국부적인 조성 변동만으로 박막 내에 불균일성을

†Corresponding author
Tel: 053-950-5634
Fax: 053-950-5645
E-mail: bopark@knu.ac.kr

초래하여 특성의 저하가 발생할 수 있다. 최근에는 국부적인 조성의 변화가 유전율의 저하와 함께 누설 전류가 증가한다는 보고가 있다[13].

본 sol-gel 법에 의하여 (Ba_xSr_{1-x})TiO₃($x = 0.9, 0.7, 0.5$)[이하 각각 BST(90/10), (70/30), (50/50)라 약칭한다] 박막용 졸을 만들어 ITO-coated glass 기판 위에 박막을 제조한 후, 열처리 온도에 따른 상 생성과 미세구조, 유전 특성의 변화를 관찰하고, 조성변화에 따른 BST 강유전 박막의 특성에 대하여 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 강유전상의 BST(90/10)과 상유전상의 BST(50/50), 상유전상과 강유전상의 경계인 MPB 조성의 BST(70/30) 조성을 선택하였다. 출발 물질로는 Ba acetate[Ba(CH₃COO)₂], Sr acetate[Sr(CH₃COO)₂], Ti-isopropoxide[Ti(i-C₃H₇)₄]를 사용하였다. Ba acetate 및 Sr acetate의 용매로는 아세테이트계의 초산, Ti-isopropoxide의 용매로는 에틸렌글리콜의 일종인 2-methoxyethanol을 사용하였다. Ba acetate와 Sr acetate는 용매인 초산에 용해시켜 Ba-Sr precursor solution을 제조하고 Ti-isopropoxide는 2-methoxyethanol에 용해시킨 후, 금속 알콕사이드와 쉽게 반응하여 수분에 대해 안정한 구조인 metal complex를 형성하여 대기 중에서도 안정한 코팅용 졸을 제조하기 위하여 chelating agent인 acetoacetate(AcAc)를 첨가하여 Ti precursor solution을 제조하였다. 제조된 Ba-Sr precursor solution과 Ti precursor solution을 혼합하여 교반 하였으며, 용액 제조 시 안정한 킬레이트 반응을 위해 초산과 2-methoxyethanol의 비율을 1:3으로 고정했다. 이상과 같이 제조된 용액에 부분 가수 분해를 위해 H₂O를 첨가하였으며, 박막 제조 시 연속적인 유기 구조를 이루어 용액의 중량을 점진적으로 감소시켜 급격한 중량 감소를 없애 박막의 균열을 제어하는 역할을 하는 DCCA로 ethylen glycol(EG)를 첨가하여 대기 중에서 안정한 BST 코팅용 졸을 제조하였으며, 제조된 용액은 48시간 이상 숙성하여 사용하였다.

박막 제조를 위해서 ITO-coated glass를 기판으로 사용하였다. 먼저, 표면에 부착된 유기물과 이물질 제거하기 위해 아세톤, 증류수, 에탄올 순으로 각각 5분간 초음파 세척을 한 후 표면에 부착된 에탄올은 질소 air gun을 사용하여 얼룩이 지지 않게 불어내었다. 각각의 졸을 기판에 적하시켜 1분간 적심(wetting)을 한 다음 3000 rpm으로 30초간 회전시켜 코팅하였다. 코팅 한 후, 100°C에서 5분간 그리고 350°C에서 5분간 가열하여 수분 및 유기용매를 제거하였다. 박막의 원하는 두께를 얻기 위해서 이와

같은 공정을 수회 반복하였다. 제조된 박막의 열처리는 저온 안정상인 BaTi-oxycarbonate상의 생성 자체를 억제하고 perovskite상의 생성을 촉진시키는 것으로 알려진 급속 열처리방법(rapid thermal annealing, RTA)의 하나인 직접삽입법(Direct Insertion Method)을 택하여 각각의 온도에서 30분간 열처리하여 박막을 제조하였다.

열처리 온도에 따른 상생성의 변화는 20~60° 범위에서 XRD(CuK α , 30 kV, 30 mA, Macscience, MO3-XHF)로 분석하였다. 박막의 미세구조는 주사전자 현미경(SEM: JEOL, JSM-5400)을 사용하여 온도에 따른 미세구조 변화를 관찰하였다. 박막의 전기적 특성 평가를 위해 thermal evaporation 법으로 aluminium dot(1 mm Φ)를 박막 위에 증착하여 상부전극으로 사용하였으며, HP4194A를 사용하여 상온에서 박막의 비유전율 값을 1 kHz~1 MHz까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

졸-겔 법으로 박막을 제조하는 경우 가장 먼저 선행되어야 할 것은 안정하고 재현성 있는 졸을 제조하는 것이다. 졸이 불안정하거나 재현성이 없다면 졸의 제조로부터 박막을 코팅하는 시점에 따라서 그 박막의 특성이 달라질 수 있으며, 제조한 졸이 일정한 점도를 유지하는 기간이 짧은 만큼, 박막을 제조할 수 있는 시기가 짧아지게 된다. 한편, 졸-겔 법으로 제조하는 박막의 경우 박막의 물성에 결정적인 영향을 미치게 되는 박막의 미시적 평활도는 안정되지 못한 졸의 점도와 그에 따른 유동학적 특성 및 기판의 상태, 건조 시 잉여 유기물의 burn-out으로 인한 다공질 막에 의하여 안정성 및 균일성을 잃어버리기 쉽게 된다. 따라서 졸에 대한 평가가 먼저 이루어져야 한다. 제조된 BST 졸은 pH = 2.4로서 강산에 가깝지만 공기 중에서 안정하고, 점도는 약 2.4 cp이었으며 장시간 보관하여도 졸의 투명성과 점도의 변화가 없었다.

Fig. 1은 0.3 M의 BST(50/50)졸을 100°C, 200°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C에서 각각 1시간 열처리한 분말의 FT-IR 분석 결과이다. 3400 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 흡수띠는 수소결합이 이루어진 O-H 신축진동모드이며, 이 흡수띠는 낮은 온도에서 생성되어 온도가 상승함에 따라 감소하다가 400°C 이상에서는 거의 소멸되었음을 볼 수 있다. 2800~3000 cm⁻¹ 부근의 흡수띠는 C-H의 비대칭신축진동과 대칭신축진동모드이고 1460 cm⁻¹ 근처의 흡수띠는 -CH₂(에틸렌기)의 scissoring이다. 1740 cm⁻¹ 부근의 C=O 신축진동모드와 1000~1100 cm⁻¹ 범위에서의 강한 C-O 신축진동모드는 에스테르 스펙트럼에서 특징적으로 나타나는 C=O와 C-O 신축진동모드로 이들로부터 BST 졸

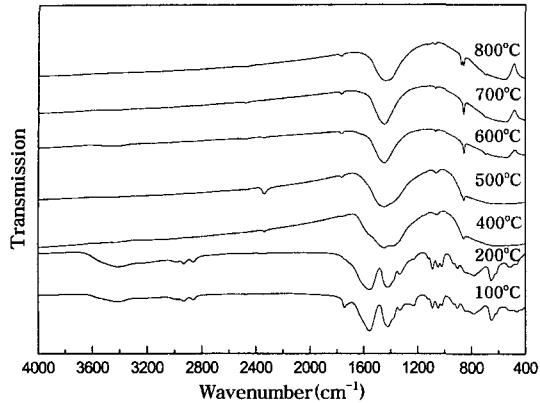


Fig. 1. FT-IR spectra of BST (50/50) powder heated at various temperature for 1 hr.

생성 시 에스테르 반응과 관련되는 것으로 생각된다.

(Ba-Sr)-(Ti)-(OR)_x의 oligomer 형성은 FT-IR 분석만으로 확인하기 힘들지만 500 cm⁻¹ 부근의 흡수띠로서 금속-산소간 결합을 확인 할 수 있다. 100°C에서 건조시킨 BST겔에서 1550 cm⁻¹ 부근의 C=O 신축진동모드와 1380 cm⁻¹ 부근의 C-H bond type의 -CH₃ 굽힘 진동은 acetate에 의한 것으로 생각되며 이 두 peak는 200°C까지 400°C에서 거의 사라진다. 1300 cm⁻¹ 부근의 C-H 변각굽힘 진동모드와 연관이 있는 흡수띠들이 나타난다. 1018 cm⁻¹의 경우 C-O결합을 나타내며 methoxyethyl기의 존재에 의한 것으로 생각되며 400°C에서 완전히 소멸되었다[14]. 따라서 겔 구조 내에 존재하고 있는 유기물들은 약 600°C에서 1시간 열처리에 의하여 거의 제거됨을 알 수 있으며, 또 500 cm⁻¹ 근처에서의 강한 금속-산소간 결합밴드로부터 이후의 TG/DTA 분석결과시 약 600°C에서 나타난 상전이 현상과 연관 있음을 알 수 있다. BST(90/10)와 BST(70/30)에서의 FT-IR 결과, BST(50/50)와 큰 차이는 관찰할 수 없었다. 이는 졸의 제조 시 동일한 용매를 사용하기 때문이라고 생각된다.

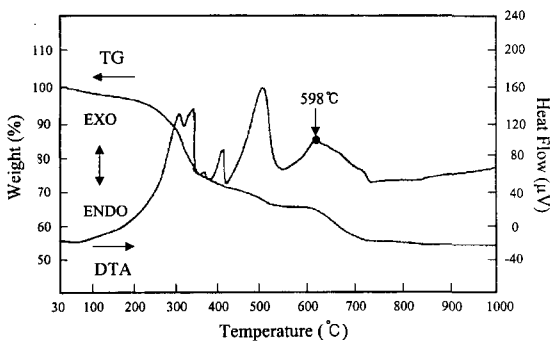


Fig. 2. TG/DTA curves for the dried BST gel.

Fig. 2는 건조 겔의 열분해 거동을 알아보기 위해 BST (50/50)졸을 100°C에서 24시간 동안 건조하여 겔화 시킨 후 10°C/min의 승온 속도로 공기 분위기에서 분석한 TG/DTA 결과이다. 약 100°C 부근의 약한 흡수띠는 수분증발에 의한 것으로, 그리고 약 300°C, 350°C, 410°C, 500°C에서의 발열반응은 유기물 분해에 의한 것으로 생각된다. FT-IR의 분석 결과와 비교하여 볼 때 약 300°C에서의 발열띠는 알코올기(-OH)와 메톡시에틸(CH₃OC₂H₄) 등의 유기물 분해에 의한 것으로, 그리고 약 350°C의 발열 띠는 아세테이트(CH₃COO) 등의 유기물 분해에 의한 것

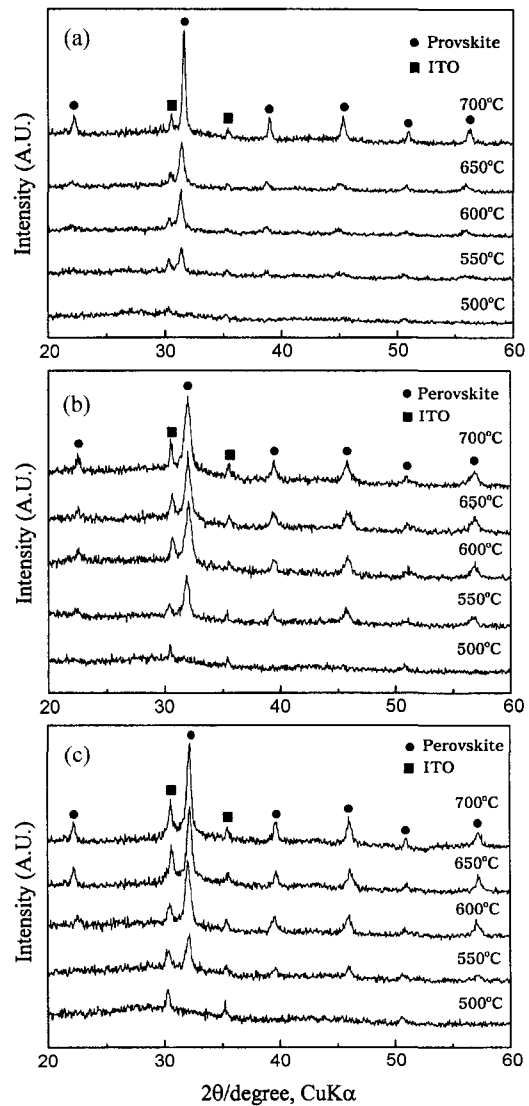


Fig. 3. XRD patterns of (a) BST (90/10), (b) BST (70/30) and (c) BST (50/50) thin films annealed at various temperature for 1 hr.

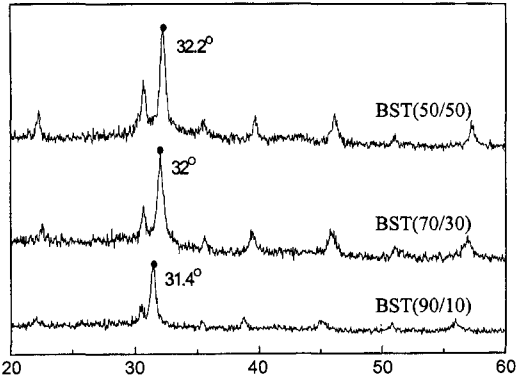


Fig. 4. Shift of the XRD peaks of perovskite phase with three different composition.

로 생각된다. 약 510°C까지 이증으로 질량이 감소되는 것으로 보아 아직까지 완전히 분해되지 않은 유기물의 분해와 연소에 의한 것으로 생각된다. FT-IR과 TG/DTA의 분석결과로부터 BST 박막의 perovskite 상 생성 온도는 약 600°C로 판단된다.

Fig. 3은 BST(90/10), BST(70/30), BST(50/50) 조성의 결정화 거동을 조사하기 위하여 여러 온도에서 1시간 동안 열처리한 시편들의 XRD 분석 결과이다. 세 조성 모

두 500°C 열처리한 시편에서 전극 재료로 사용된 ITO 피크들만을 관찰되었다. 550°C에서 결정화가 시작되었으며 600°C 이상의 온도에서는 perovskite 상으로 이루어졌으며 2차상은 나타나지 않았다. 열처리 온도가 상승할수록 perovskite 상의 피크 강도는 증가하였으며 이는 결정들이 온도가 상승함에 따라 성장하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Sr 함량에 따라 perovskite 상들의 피크 이동을 조사하기 위해 각 조성의 시편을 650°C로 1시간 열처리하고 XRD로 분석한 결과이다. Sr 함량이 증가할수록 perovskite 상 결정피크들이 오른쪽으로 조금씩 이동함을 볼 수 있다. 이들 피크 중 (110) 피크는 Sr 함량이 0.9에서 0.5로 변화함에 따라 31.4°에서 32.2°로 이동하였음을 볼 수 있다. 이것은 Sr^{2+} 이온반경(1.44 Å)이 Ba^{2+} 이온반경(1.61 Å) 보다 더 작은 것에 기인한다.

Fig. 5는 BST(90/10) 박막의 열처리 온도에 따른 시편의 표면 및 700°C에서 열처리한 시편의 단면 SEM 관찰 결과이다. 앞서 본 XRD 결과들로부터 얻어진 결정화 시작 온도인 600°C에서 핵 생성이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 그리고 열처리 온도 증가에 따라 표면 미세구조에서 결정립의 조대화가 진행되었다. 그리고 700°C에서 열처리된 박막에서 대략 300 nm 정도의 박막 두께를 관찰할 수 있었다.

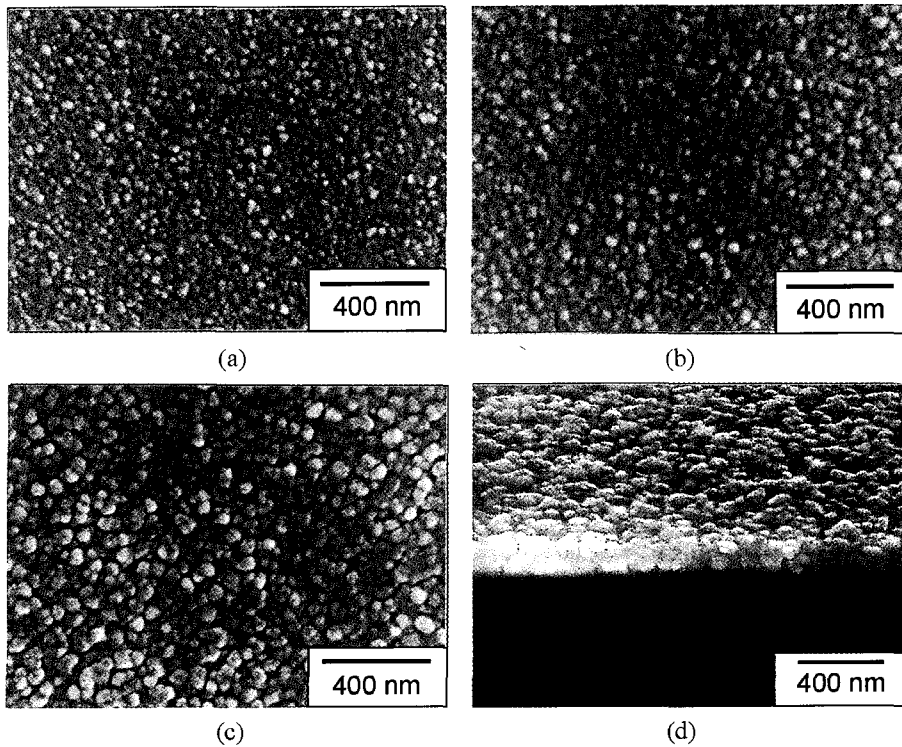


Fig. 5. SEM images of BST (90/10) films annealed at (a) 600°C, (b) 650°C, and (c, d) 700°C for 1 hr.

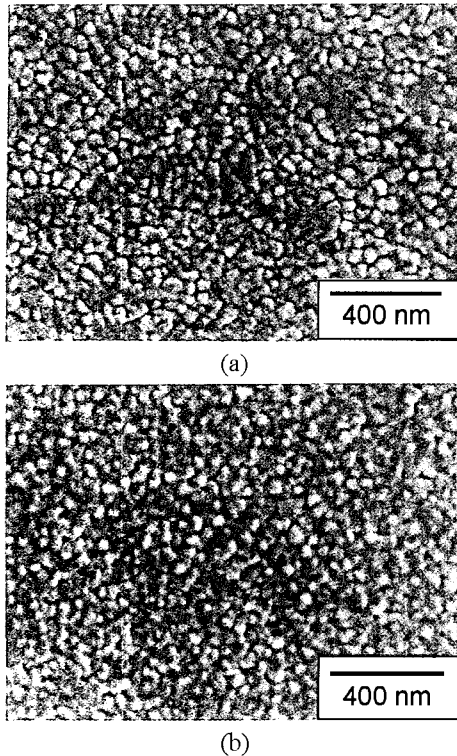


Fig. 6. SEM images of (a) BST (70/30) and (b) BST (50/50) film annealed at 700°C for 1 hr.

Fig. 6은 BST(70/30)와 BST(50/50) 박막을 700°C에서 한시간 동안 열처리한 박막의 SEM 관찰 결과이다. BST(90/10) 박막[Fig. 5(c)]과 비교해볼 때, Sr 함량이 많아질수록 결정립의 크기가 감소하였다. BST(90/10), BST(70/30), BST(50/50)의 조성에서 linear intercept법[15]으로 측정된 결정립의 크기는 각각 약 80 nm, 60 nm, 40 nm이었다. BST(50/50) 조성은 BST(70/30)의 조성보다 결정립의 크기는 다소 감소하였는데, 이는 기판이 ITO일 경우 비교적 용점이 낮은 $\text{In}(T_m = 156.2^\circ\text{C})$ 이 열처리 과정에서 BST로 확산하여 2차상의 유발로 인해 계면 부근에서 계면 층의 존재가 결정성장을 저해한 것으로 판단된다[13]. 따라서 기판이 ITO일 경우 고온에서 열처리할 때 In 등의 휘발을 보상하기 위해 In을 과잉으로 첨가하여야 할 것이라 생각된다.

Fig. 7은 BST(50/50)의 온도에 따른 유전상수와 유전손실 값을 1 kHz~1 MHz 범위의 주파수에서 측정된 결과이다. 세 종류의 박막 모두 주파수가 높아짐에 따라 유전상수 값들은 감소하고 유전손실 값은 상승하였다. 약 10 kHz에서부터 유전상수 값이 급격히 감소하고 유전손실 값이 증가하는 현상은 ITO-coated glass 기판의 conduction mechanism[16]으로 설명이 가능한데, 높은 온도의 열처리

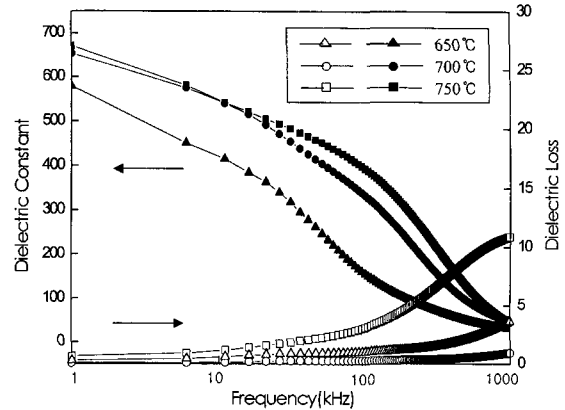


Fig. 7. Dielectric constant and loss factor vs. frequency characteristics of BST (50/50) films with various temperature.

에서 ITO-coated glass 기판이 열응력을 견디지 못하여 warpage 현상이 일어나고 SnO_2 가 grain boundary에 편석되며 이로 인해 mobility가 감소되고 따라서 electrical conduction을 방해하기 때문으로 생각된다. 1 kHz 주파수로 측정할 때 650°C, 700°C, 750°C에서 열처리한 박막의 유전상수 및 유전손실 값은 각각 580, 0.098 그리고 652, 0.042 및 660, 0.9였다. 모든 주파수 영역에서, 열처리 온도가 올라갈수록 유전 상수가 높아져 750°C에서 열처리한 박막의 유전상수가 최대로 나타났으나, 유전손실은 700°C에서 열처리한 박막의 경우가 가장 작은 값이 나타났으며 750°C에서 열처리한 박막의 경우가 가장 큰 값이 나타났다. 열처리 온도가 700°C인 박막과 비교해 볼 때, 열처리 온도가 750°C인 박막의 유전상수 증가폭은 적은 반면 유전손실은 아주 크게 증가하였다. 이러한 결과는 앞서 설명한

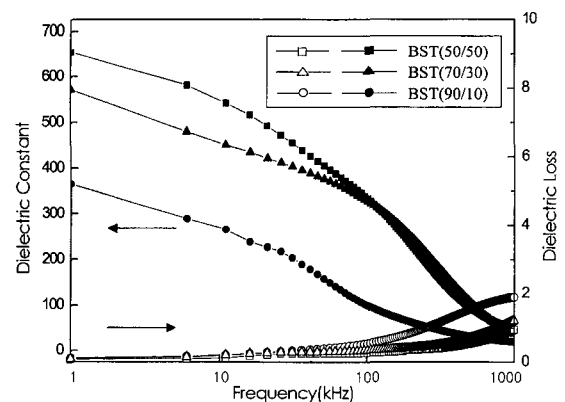


Fig. 8. Dielectric constant and loss factor vs. frequency characteristics of BST films with various component annealed at 700°C for 1 hr.

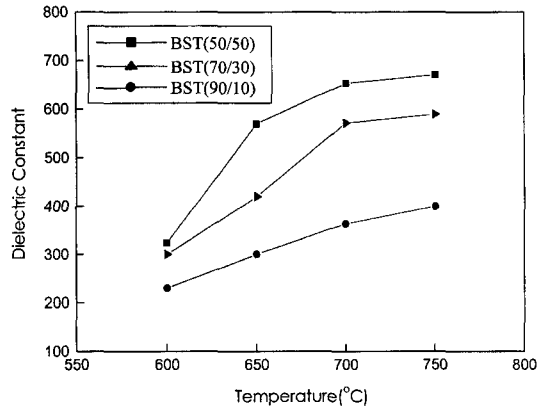


Fig. 9. Dielectric constants of BST films measured at 1 kHz.

바와 같이 온도가 높아질수록 In과 Sr의 계면반응이 증가하여 그에 따른 Sr의 결손과 BST 박막과 ITO 기판사이의 계면층의 두께증가에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 8은 700°C의 열처리 온도에서 제작한 BST 박막의 조성에 따른 유전특성을 나타낸 것이다. 각각의 조성을 비교해 볼 때 BST(50/50)의 경우, 유전상수에서는 약 100 kHz까지는 다른 조성에 비하여 우수하였으나 그 이상의 주파수에서는 BST(70/30)과 거의 비슷하고, 유전손실에서는 전 영역에서 우수하였다. 1 kHz 주파수인 경우, BST(50/50)와 BST(70/30)의 유전상수 및 유전손실 값은 각각 652, 0.042와 598, 0.095이다. BaTiO₃과 SrTiO₃의 상평형도에서 BST(70/30)이 상경계 조성이고, Ba의 함량이 70 % 보다 많을 때는 tetragonal(정방정상)이고, 70 % 보다 적을 때는 cubic(입방정상)이므로 BST(70/30) 조성은 BaTiO₃의 높은 유전율과 SrTiO₃의 구조적 안정성인 양쪽의 장점을 활용한 재료[17]로서 BST(50/50) 보다 높은 유전율을 나타내는 벌크와 달리 박막에서는 그 전기적 특성이 오히려 BST(50/50)에서 더 우수하였다. Fig. 9는 1 kHz 주파수에서 열처리 온도를 변화시킬 때 각각의 조성에 따른 유전상수 값의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도의 증가에 따라 유전상수는 증가하였으며, 각 온도에서 BST(50/50)의 조성이 다른 조성보다 유전율이 높았다.

4. 결 론

출발물질을 Ba acetate, Sr acetate, Ti-isopropoxide를 사용하여 졸-겔법으로 BST 졸을 ITO-coated glass 위에 코팅하여 박막을 제조하였다. 강유전상을 가지는 BST(90/10)와 상유전상을 가지는 BST(50/50) 그리고 상유전상과 강유전상의 경계인 MPB 조성을 가지는 BST(70/

30)를 선택하여 제조조건에 따른 결정성과 미세구조 및 유전특성을 측정하였다. BST 졸과 겔을 FT-IR과 TG/DTA로 측정한 결과로는 perovskite 상으로 결정화하는 온도가 600°C 근방임을 알 수 있었다. XRD 분석 결과 550°C에서 perovskite 상이 나타나기 시작하여 600°C에서 거의 모든 perovskite 상이 생성되었고 온도가 상승할수록 회절 강도가 증가하여 700°C에서 최대의 회절 강도를 나타내었다. Sr 함량이 많아질수록 오른쪽으로 회절 피크가 이동하였다. SEM 분석결과, 온도가 증가할수록 결정립은 조대화가 이루어졌으며, Sr 함량이 많아질수록 각 조성에서 입자의 크기가 약 80 nm, 60 nm, 40 nm로 감소하였다. 그리고 박막의 두께는 약 300 nm 정도였다. 700°C에서 열처리한 BST(90/10), BST(70/30), BST(50/50) 박막의 경우, 1 kHz에서 측정된 유전상수는 각각 390, 598, 652로 BST(50/50)에서 가장 높은 유전상수 값을 나타내었고, 유전손실 값 또한 BST(50/50)에서 가장 낮은 값을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 경북대학교의 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] A. Nazeri, M. Kahn and T. Kidd, J. Mater. Sci. Lett. 14 (1995) 1085.
- [2] D. Roy and S.B. Krupanidhi, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1056.
- [3] M. Hofman, S. Hoffmann and R. Waser, Thin Solid Films 305 (1997) 66.
- [4] C.S. Hwang, Mater. Sci. Eng. B56 (1998) 178.
- [5] Y.C. Choi and B.S. Lee, Mater. Chem. Phys. 62 (1999) 124.
- [6] B. Panda, A. Dhar, G.D. Nigam, D. Bhattacharya and S.K. Ray, Thin Solid Films 332 (1998) 46.
- [7] S. Saha and S.B. Jrupanidhi, Mater. Sci. Eng. B57 (1999) 135.
- [8] H. Funakubo, Y. Takeshima, D. Nagano, K. Shinozaki and N. Mizutani, J. Mater. Res. 13 [2] (1998) 3512.
- [9] D. Bao, Z. Wang, W. Ren, L. Zhang and X. Yao, Ceram. Inter. 25 (1999) 261.
- [10] E. Dien, J.B. Briot, M. Lejeune and A. Smith, J. Euro. Ceram. Soc. 19 (1999) 1349.
- [11] D.L. Kaiser, M.D. Vaudin, L.D. Rotter, J.E. Bonevich, I. Levin, J.T. Roytburd and D.G. Schlom, J. Mater. Res. 14 [12] (1999) 4657.
- [12] M.S. Tsai, S.C. Sun and T.Y. Tseng, J. Am. Ceram. Soc.

- 82 [2] (1999) 351.
- [13] M.K. Lee, J.H. Chung, S.G. Lee and Y.H. Lee, J. Kor. IEEME 11 [9] (1998) 711.
- [14] J.S. Blackmore, Solid State Physics, 2nd edition. (W.B. Saunders Company) p. 191.
- [15] M.I. Mendelson, J. Am. Ceram. Soc. 52 [8] (1969) 443.
- [16] N.M. Tallen, Electrical conductivity in Ceramics and Glass (1983) 463.
- [17] U. Syamaprasad, R.K. Galgali and B.C. Mohanty, Mater. Lett. 8 (1989) 36.