

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 SiO₂/Si(100)기판위에 성장시킨 ZnO 박막의 구조 및 광특성

한석규 · 홍순구[†] · 김효진 · 이재욱* · 이정용*

충남대학교 재료공학과

*한국과학기술원 신소재공학과

Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown on SiO₂/Si(100) Substrates by RF Magnetron Sputtering

Seok Kyu Han, Soon-Ku Hong[†], Hyojin Kim, Jae Wook Lee* and Jeong Yong Lee*

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea

(2006년 4월 13일 접수, 2006년 6월 13일 최종수정본 접수)

Abstract A series of ZnO thin films were grown by radio-frequency (RF) magnetron sputtering with various RF powers on SiO₂/Si(100) substrates at 500°C. Thicknesses of the investigated ZnO films were fixed to about 250nm by changing the growth time based on the changes of growth rates with RF powers. All the ZnO thin films were grown with <0001> preferred orientation. Average grain sizes of about 250nm-thick ZnO films evaluated by FE-SEM, AFM, and TEM were increased by decreasing the RF power. Structural properties addressed by FWHM values of XRD (0002) omega rocking curves and their intensities were better for the smaller grain sized ZnO films grown with high RF powers, which implies small values of tilt for smaller grain sized ZnO films. However, optical properties addressed by intensities of band edge emissions from room temperature and low temperature photoluminescence were better for the larger grain sized ZnO films with low RF power, which implies grain boundaries acted as nonradiation recombination centers.

Key words ZnO, RF magnetron sputtering, PL, TEM, grain size, grain boundary, nonradiation recombination.

1. 서 론

산화아연(ZnO)은 wurtzite 결정구조를 가지며 상온에서의 밴드갭 에너지가 약 3.37 eV인 직접천이형 II-VI족 화합물 반도체이다. 특히, ZnO는 엑시톤 결합에너지가 60 meV로서 GaN(25 meV), ZnSe(19 meV) 등의 화합물 반도체보다 월등하게 큰 값을 가지고 있고 가시영역에서의 높은 투과도와 굴절률을 지니고 있어 우수한 광학적 성질이 요구되는 소자의 제작이나 응용에 유리한 특성을 가지고 있다.^{1,2)} ZnO는 디스플레이용 투명전도막, 태양전지의 윈도우용 소재, 발광다이오드, 레이저 다이오드, UV 발광소자, 가스센서 등과 같은 다양한 분야에서 연구·응용되고 있다.^{3,5)} 특히 최근에는 ZnO 박막을 이용한 UV 나 청색 발광소자개발 및 이에 기반한 백색발광다이오드 개발 연구가 많이 진행되고 있는 실정이다.

ZnO 박막은 다른 산화물들에 비해 비교적 낮은 온도

에서 성장이 가능하고 높은 음전을 지니고 있어 sputtering, CVD, pulsed laser deposition, spray pyrolysis, molecular-beam epitaxy 등의 다양한 방법으로 제작이 가능하다.^{6,9)} 이 방법들 중에 널리 사용되는 방법인 RF magnetron sputtering 방법은 높은 양산성과 비교적 우수한 품질을 가진 ZnO 박막을 성장시킬 수 있는 장점을 가지고 있으나 여러 가지 공정변수(RF power, 가스 유량비, 성장온도, 성장압력, 기판-타겟 거리 등)에 의해 박막의 특성이 달라지기 때문에 목적에 맞는 박막을 얻기 위해서는 이러한 공정 변수들을 저절하게 조절하는 것이 매우 중요하다.

여러 가지 공정변수 중 RF power의 영향은 많은 연구결과가 보고 되었으며 스퍼터링 방법에 의한 박막 성장에 있어서 RF power의 변화는 바로 성장속도의 변화를 가져온다는 사실은 잘 알려져 있다. 이는 RF power를 달리하여 박막시료를 준비할 때 동일한 시간동안 성장하는 경우 시료마다 박막의 두께가 다르다는 것을 의미한다. RF power의 영향을 연구한 대부분의 결과들이 이

[†]E-Mail : soonku@cnu.ac.kr

러한 범주에 속한다.¹⁰⁻¹⁵⁾ ZnO 박막을 근간으로 하여 다층구조의 소자를 제작하는 경우 일반적으로 소자구조의 중요한 포인트가 각 층의 두께임을 감안하면 스퍼터링 공정에 있어 중요한 변수인 RF power를 달리하더라도 실질적으로 층의 두께를 일정하게 하여야 할 필요성이 있다. 따라서 본 논문에서는 RF power를 변화시켜 ZnO 박막을 성장하는데 있어 이와 같이 RF power 변화에 따른 성장속도의 변화를 감안하여 성장시간을 달리하여 대략 250 nm 두께로 성장된 ZnO 박막의 구조특성을 살펴보고 그에 따른 광특성을 알아보려고 한다.

2. 실험 방법

RF magnetron sputtering 방법을 이용하여 ZnO박막을 p-형 Si(100) 기판에 증착하였다. ZnO 박막의 증착에 사용한 타겟은 99.9%의 순도를 가지는 Zn 타겟이며, 타겟의 두께는 2.5 mm이고 직경은 3 inch이다. 실험에 사용된 기판은 SiO₂ 박막이 200 nm의 두께로 증착된 p-형 Si(100) 기판이며 ZnO 박막을 증착하기 전에 트리클로로에틸렌, 아세톤, 메탄올, 증류수로 세척을 하였다. 일반적으로 인위적 도핑을 하지 않은 ZnO 박막은 n-형 반도체이며 따라서 향후 ZnO 박막의 전기특성 분석을 위하여 일반적으로 p-형 기판을 흔히 사용하며 본 논문에서는 기판의 영향을 완전히 제거하기 위하여 200 nm 두께의 산화막이 형성된 기판을 사용하였다. Si 기판에 박막을 성장하는 경우 흔히 Si 기판에 형성된 자연산화막을 제거하는데 이러한 자연산화막을 제거하기 위해서는 화학적세척과 약 900°C에서 열처리가 필요하다. 본 연구에 사용된 스퍼터링 시스템은 900°C까지 기판가열이 불가능하므로 자연산화막을 매번 동일한 조건으로 완전히 제거하는 것이 보장되기 어려우며 따라서, 매번 불균일한 자연산화막 제거로 인해 생길 수 있는 영향을 없애기 위하여 200 nm 두께의 균일한 산화막이 형성된 기판을 사용하였다. 챔버의 기본 압력은 1.2×10^{-6} Torr이고 성장 압력은 아르곤과 산소의 비율 30:4로 유지시킨 상태에서 5 mTorr로 일정하게 유지시켰다.

본 연구에서는 50, 75, 100, 125, 150 W로 RF power를 달리하여 5종류의 시편을 준비하였다. 이 때 RF power에 따른 증착속도의 차이를 고려하여 증착시간을 360분에서 50분까지 달리하였다. 산소분압의 변화의 영향을 알아보기 위한 예비실험(아르곤과 산소의 비율을 30:3, 30:4, 30:5, 30:6에서 실험)에서 아르곤과 산소의 비율이 30:4인 조건에서 증착한 ZnO 박막이 다른 조건으로 증착된 ZnO 박막과 비교했을 때 구조특성에서는 큰 차이를 보이지 않았지만 다른 조건에 비하여 우수한 광특성을 보였기 때문에 본 연구에서는 아르곤과 산소의 비율을 30:4로 고정시켰다. 증착하기 전에 50 W의 RF power로 15

Table 1. Sputtering conditions for the ZnO thin film deposition

Target	3 inch metal Zn (99.9%)
Base pressure	1×10^{-6} Torr
Working pressure	5 mTorr
Ar:O ₂ ratio	30:4 sccm
Substrate temperature	500°C
RF power	50, 75, 100, 125, 150 W
Deposition time	360, 180, 120, 80, 50 min

분간 예비 스퍼터링을 실시하였다. 타겟과 기판과의 거리는 7 cm이며, 모든 ZnO 박막은 500°C에서 증착하였으며 모든 ZnO 박막은 ~250 nm의 두께로 성장하였다. 자세한 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

성장된 ZnO 박막의 morphology, 결정립크기, 표면조도 등을 알아보기 위하여 전계방출형주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM: Philips FE-SEM XL30s), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM: JEOL JEM-2000EX), 원자력간현미경 (Atomic Force Microscopy, AFM: PSIA XE-100)을 사용하여 분석하였으며, 박막의 구조적 결정성은 Cu K α 선을 사용하는 고분해능 X-선회절기(High-Resolution X-ray Diffraction, HRXRD: Philips X'Pert MRD)로 θ -2 θ 측정과 (0002) ω -rocking curve 측정을 통하여 평가하였으며 광학적 결정성은 325 nm의 파장을 가지는 10 mW 출력의 He-Cd 레이저를 사용해서 Photoluminescence (PL) 측정을 상온(300 K)과 저온(77 K)에서 실시하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 RF power변화에 따른 증착속도의 변화를 보

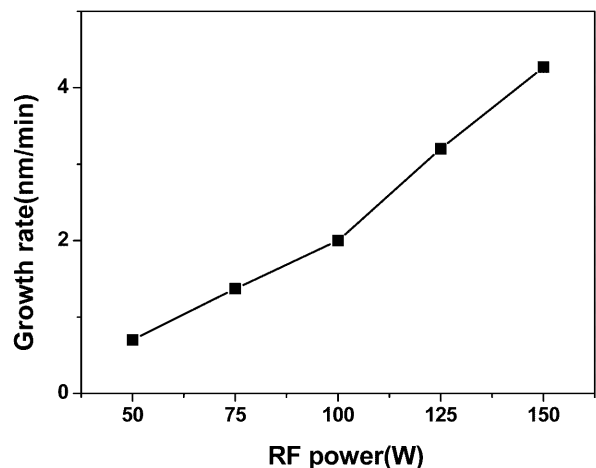


Fig. 1. Deposition rate of the ZnO thin films as a function of the RF power.

여주는데 RF power가 증가할수록 ZnO의 증착속도는 증가하는 경향을 보였다. 이는 RF power가 클수록 보다 많은 아르곤이나 산소 이온들이 플라즈마 내에 존재하게 되어 타겟과 충돌하는 아르곤 이온의 수가 증가하게 되며 그 결과, 스퍼터링되는 Zn원자나 이온의 수가 많아지기 때문에 증착속도가 증가하는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 2는 RF power의 변화에 따른 ZnO 박막의 평면 전계방출형주사전자현미경 사진을 보여주고 Fig. 3(a)는 같은 시료의 원자력간현미경 사진을 보여준다. 전계방출형주사전자현미경 사진과 원자력간현미경 사진 모두 RF power가 50 W에서 150 W로 증가하면서 결정립의 크기가 점점 작아짐을 보여준다. Fig 3(b)는 RMS 조도를 보여주는데 RMS 조도가 RF power가 증가할수록 작아지는 경향을 보여준다. RF power에 따른 ZnO 박막의 연구 결과는 대부분 RF power에 따라 결정립의 크기가 증가하고 RMS 조도도 증가하는 경향을 보고하였으며¹⁰⁻¹⁴ 간혹 RF power에 따라 결정립의 크기가 감소하는 결과도 보고 된바 있다.¹⁵ 본 연구에서는 RF power가 증가할수록 결정립의 크기가 감소하는 결과를 보여주었는데 이는 낮은 RF power에서는 기판에 도달한 ZnO 분자들이 표면을 이동하여 안정한 자리를 찾아가는데 필요한 시간이 낮은 증착률로 인하여 충분한 시간이 확보되지만 RF power가 증가하면서 안정한 자리로 찾아가는데 필요

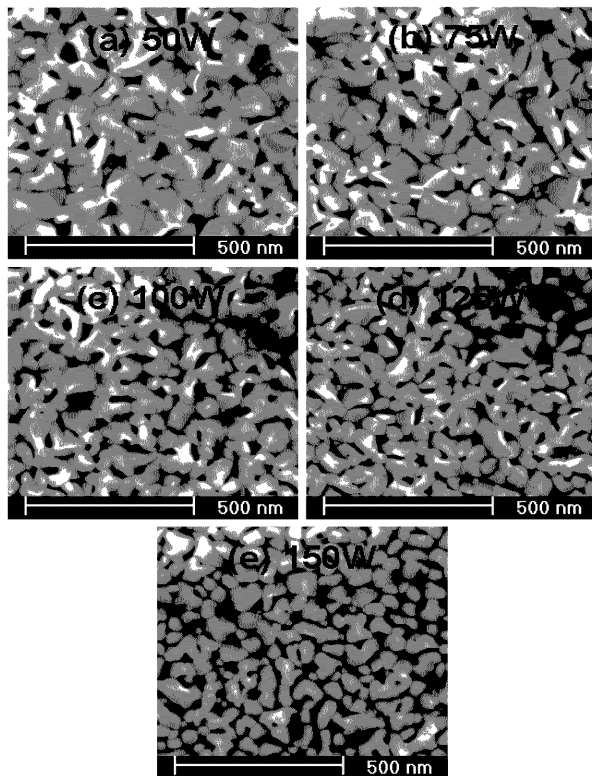


Fig. 2. Plan view FE-SEM micrographs showing surface morphology of the ZnO thin film as a function of the RF power.

한 에너지는 충분하나 증착률의 증가로 인해 안정한 자리로 이동하는데 필요한 시간을 확보하지 못하고 새로운 자리에서 핵생성이 일어나 성장이 이루어지기 때문에 결정립의 크기가 점점 작아지는 것으로 판단된다.¹⁵ 또한 본 연구에서는 각 시료의 성장속도를 고려하여 대략 250 nm 두께의 박막 증착을 위하여 증착시간을 50분(150 W 시료)에서 360분(50 W 시료)까지 각기 달리하였으므로 각 성장온도에서 산소, 아연, 아르곤 원자와 이온이 존재하는 플라즈마 분위기에서 낮은 RF power에

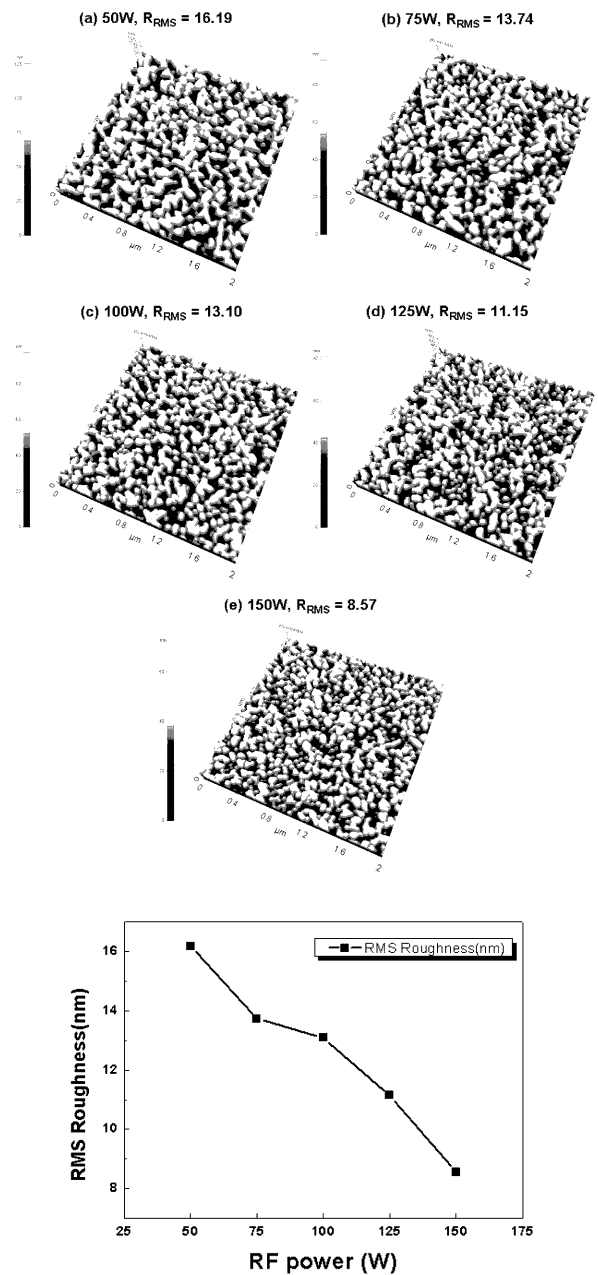


Fig. 3. AFM topograph and RMS roughness of the ZnO thin films as a function of the RF power and a plot of the RMS values as a function of the RF power (scan area: $2 \times 2 \mu\text{m}$).

서 성장한 시료는 높은 RF power에서 성장한 시료에 비하여 annealing 효과가 있을 수 있을 것으로 생각되나 이에 대한 직접적인 증거는 없으며 향후 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

RF power에 대한 RMS 조도는 대부분의 연구가 RF power에 따라 RMS 조도가 커지는 결과를 보여주나 본 연구에서는 RF power에 따라 RMS 조도가 작아지는 결과를 보여주었다. 그러나 RMS 조도를 단순히 RF power와 연관시키지 않고 결정립의 크기와 관련시키면 2차원 성장이 아닌 3차원 성장을 하는 다결정박막의 경우에 있어서 실제로 결정립이 큰 경우 RMS 조도가 증가하는 경향이 많이 보고 되고 있다.¹⁰⁻¹⁴⁾ 따라서 본 연구에서 RF power가 커질수록 RMS 조도가 작아진 결과는 RF power 측면에서 보면 기존의 결과와 배치되나 결정립의 크기 측면에서 보면 기존의 결과들과 일치한다고 말할 수 있다. 즉, 본 연구에서는 RF power가 커짐에 따라 결정립의 크기가 감소하였고 따라서 RMS 조도도 작아졌다고 결론지을 수 있다.

Fig. 4(a)는 RF power의 변화에 따른 X-선 회절 θ - 2θ 측정 결과를 보여준다. 모든 ZnO 박막은 34.49°에서 ZnO (0002) 회절피크만이 관찰되었으며 이는 증착된

ZnO 박막이 c-축 우선배향성(c-axis preferred orientation)을 잘 가지고 있음을 의미한다. Fig. 4(a)에서 보듯이 ZnO (0002) 피크의 세기는 RF power가 50 W에서 150 W로 변함에 따라 거의 선형적으로 증가하였다. Fig. 4(b)는 ZnO (0002) 회절피크의 반치폭(a full width at half maximum, FWHM)의 변화를 보여주고 있으며 RF power에 대한 반치폭의 변화폭은 매우 작은 것을 알 수 있다. 이러한 반치폭 값을 기준으로 일반적인 Debey-Scherrer 식을 이용하여 결정립의 크기를 계산하면 결정립의 크기가 26.0 nm에서 29.6 nm로 그 차이가 크지 않고 절대값도 전계방출형주사전자현미경 사진과 원자력간현미경 사진에서 보이는 결정립의 크기보다 작음을 알 수 있다. 여기서 XRD 측정은 박막전체두께에 대한 정보를 반영하나 Fig. 2와 3의 전계방출형주사전자현미경 사진과 원자력간 현미경 사진은 평면사진이므로 성장한 ZnO 박막의 성장방향에 따른 입자의 크기나 분포를 확인해 볼 필요가 있다. Fig. 5는 50 W와 150 W에서 성장한 ZnO 박막의 단면 투과전자현미경 사진이다. Fig. 5에서 보듯이 ZnO 박막은 c-축 배향성이 잘 발달된 주상구조형태로 성장되었음을 알 수 있다. 또한 성장방향으로 결정립이 나뉘지 않

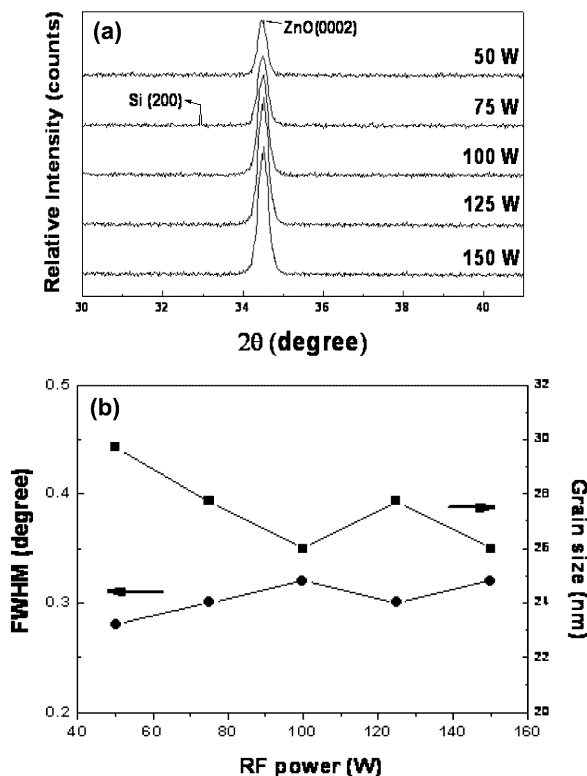


Fig. 4. (a) XRD θ - 2θ curves for the ZnO thin films and (b) the full width at half maximum of the films as a function of the RF power and grain size calculated using the Debey-Scherrer formula.

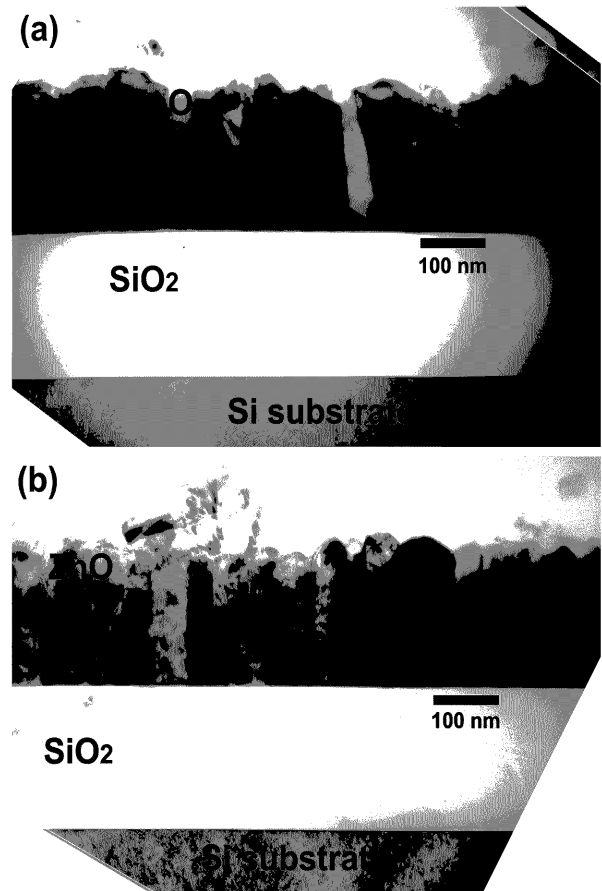


Fig. 5. Cross-sectional TEM micrographs of the ZnO films grown with RF powers of (a) 50W and (b) 150W.

고 하나의 주상이 하나의 결정립을 이룸을 알 수 있다. 여기서 하나의 주상내부에 보이는 대부분의 명암은 결정립에 의한 명암이 아니고 결정내의 결합에 의한 명암임을 밝혀두고자 한다. 본 논문에서 보여주지는 않았으나 고분해능 이미징분석으로부터 거의 대부분의 주상이 하나의 결정을 이룸을 확인하였다.

Fig. 5와 같이 c 축 배향성이 잘 발달된 주상구조형태로 자란 ZnO 박막의 경우 각 주상이 하나의 결정이고 성장면에 평행한 평면에서의 평균 결정립의 직경에 비하여 박막의 두께가 크면 이러한 결정립은 상당한 이방성 모양을 가진다고 할 수 있으며 θ - 2θ 측정에서의 (0001) 회절피크의 반치폭은 (hki0) 회절피크의 반치폭에 비하여 작은 값을 가질 것이다.¹⁶⁾ 이러한 경우 본 논문에서와 같이 약 250 nm 두께로 성장된 주상구조형태의 결정립을 가지는 박막에서는 θ - 2θ 측정에서 (0002) 회절피크의 반치폭으로부터 계산된 결정립의 크기는 그 차이가 그리 크지 않으며 그 크기는 박막의 두께에 근접해야 할 것이다.^{16,17)} 결정립의 크기를 정확하게 구하기 위해서는 넓은 면적에 걸쳐서 평면투과전자현미경 관찰이 요구되나 Fig 4(b)에서 Debye-Scherrer 식으로 구한 평균 결정립의 크기와 RF power에 따른 크기변화는 Fig. 2, 3, 5에서 보이는 결정립의 크기와 변화에 비하여 그 차이가 상당히 크며 이러한 차이는 Debye-Scherrer 식이 균일한 크기의 입방정 결정을 가정하여 도출되었으므로^{16,17)} 본 논문의 ZnO 박막의 경우와 같이 상당한 이방성 모양을 가지는 주상구조형태로 성장하는 육방정 결정의 ZnO 박막에 적용하는 데 있어서는 주의가 필요함을 보여주는 것으로 생각된다.

스퍼터링 방법으로 성장한 대부분의 다결정 ZnO 박막의 X-선회절 분석은 θ - 2θ 측정이 주를 이루고 있으며 이러한 X-선 회절 θ - 2θ 측정의 반치폭의 크기로 구조적 결정성을 평가하여왔다. 그러나 Fig. 4(b)에서 보듯이 본 연구에서는 성장된 박막의 θ - 2θ (0002) 회절피크의 반치폭의 크기차가 매우 적어 정확한 구조적 결정성의 차이를 평가하기가 쉽지 않다. Fig. 6은 X-선회절 (0002) ω -rocking curve 측정결과이다. Fig. 4에서의 X-선 회절 θ - 2θ 측정결과와 마찬가지로 RF power가 증가될수록 피크의 세기가 증가하고 반치폭이 줄어드는 경향을 보임을 알 수 있다. X-선 회절 (0002) ω -rocking curve의 반치폭은 주상구조로 자란 ZnO에서 각 주상의 기울어짐 (tilt) 정도를 표현하며 따라서 (0002) ω -rocking curve의 반치폭은 ZnO 박막의 구조적 결정성을 좀 더 정확히 평가하는 수단이라 할 수 있다. Fig. 6(b)에서 보듯이 RF power가 50 W에서 150 W로 증가함에 따라 (0002) ω -rocking curve의 반치폭은 9.4° 에서 5.9° 로 크게 감소하였다. (0002) ω -rocking curve의 반치폭이 작아진다는 것은 각 주상의 기울어짐 각도가 작아진다는 것을 의미하

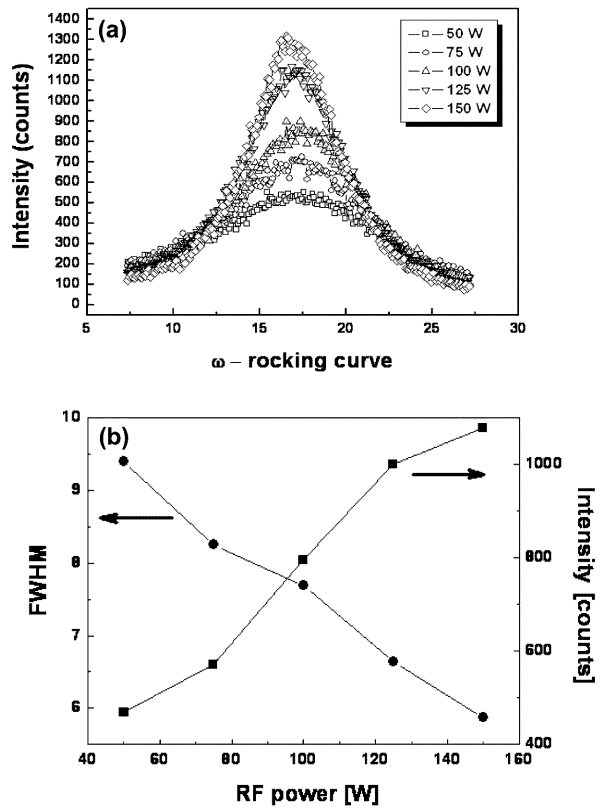


Fig. 6. (a) XRD (0002) ω -rocking curve of the ZnO thin film as a function of the RF power and (b) a plot showing the changes of FWHM and intensity with the RF power.

며 따라서 ZnO 박막의 구조적 결정성이 좋아졌음을 알 수 있다.

Fig. 7은 상온(300 K)에서 측정된 PL결과로서 RF power의 변화에 따른 ZnO 박막의 밴드단근처영역(near-band-edge region)과 깊은준위영역(deep-level region)의 PL특성을 보여주고 있다. Fig. 7(a)의 밴드단근처영역에서의 PL 결과를 보면 RF power가 150 W인 ZnO 박막을 제외하고 모든 ZnO 박막은 3.31 eV와 3.25 eV에서 2개의 UV 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 본 논문에서와 같이 밴드단근처영역에서 두 개의 PL 피크가 나타나는 것은 이미 보고된바 있으며,^{13,18)} 3.31 eV에서 나타나는 피크는 자유엑시톤과 관련된 피크이며^{13,18)} 3.25 eV에서 나타나는 피크는 깊은준위 도너에 결합된 엑시톤 또는 구조결함에 결합된 엑시톤 피크¹⁸⁾이거나 도너-억셉터 천이¹³⁾로 보고 된바 있다. UV 피크의 세기는 RF power가 낮을수록 강한 경향을 보이고 있는데 이러한 원인은 본 논문에서 RF power가 증가할수록 결정립의 크기가 작아져 더 많은 결정립계가 존재하며 이러한 결정립계가 비발광센터로 작용하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.^{19,20)} Fig. 7(b)는 깊은준위영역에서의 PL 결과를 나타내고 있는데 모든 ZnO 박막은 깊은준위영역인 ~ 1.65 eV와

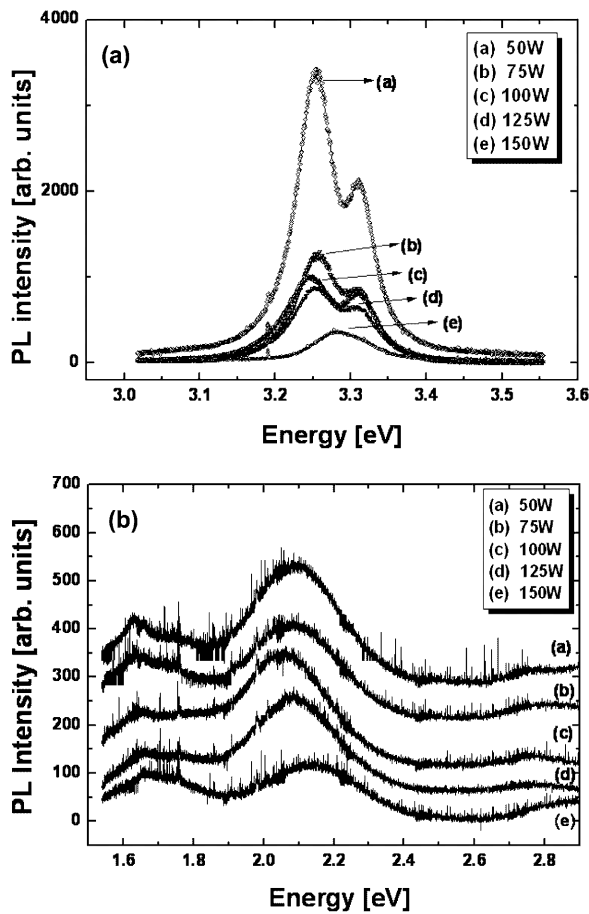


Fig. 7. Room temperature(300 K) PL spectra of the ZnO thin films as a function of the RF power. (a) near-band-edge region, (b) deep-level region

~2.1 eV에서 깊은준위발광 피크가 나타난다. 밴드단/깊은준위 발광비(band edge/deep level emission ratio)는 RF power가 낮을수록 크게 나타남을 알 수 있다. Fig. 7의 상온에서 측정된 ZnO 박막의 광특성 결과로부터 낮은 RF power로 성장하여 결정립의 크기가 큰 ZnO 박막이 높은 RF power로 성장하여 결정립의 크기가 작은 ZnO 박막에 비하여 광학적 결정성이 우수함을 알 수 있다. Fig. 8(a)와 (b)는 RF power를 50 W와 150 W로 증착시킨 ZnO 박막의 평면투과전자현미경 사진이다. Fig. 8(a)와 (b)에서 구한 평균 결정립크기는 각각 96 nm (50 W)와 71 nm(150 W)이며 이러한 결정립 크기의 차이가 ZnO 박막의 광학적 결정성의 차이를 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 9는 저온(77 K)에서 측정된 PL결과로서 RF power의 변화에 따른 ZnO박막의 밴드단근처영역과 깊은준위 영역의 PL특성을 보여주고 있다. 상온에서의 비교하여 전체적인 PL 강도가 약 15배 정도 증가하였으며 피크의 선포도 매우 가늘어졌음을 알 수 있다. 상온 PL과 마찬가지로

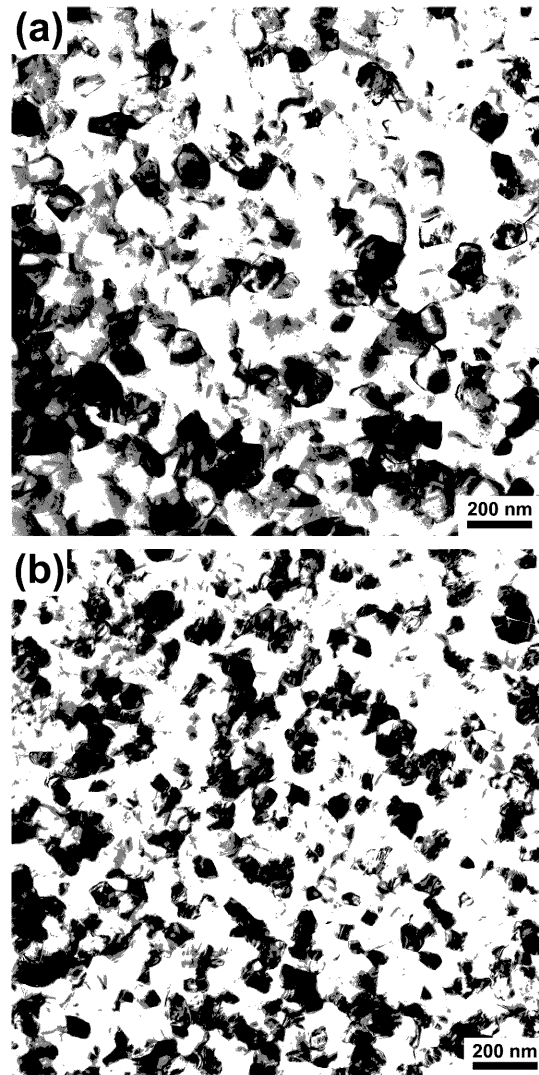


Fig. 8. Plan-view TEM micrographs of the ZnO thin films: (a) 50W, (b) 150W.

가지로 밴드단/깊은준위 발광비는 RF power가 낮을수록 크게 나타났으며 전체적인 발광강도도 RF power가 낮을수록 커서 저온에서도 역시 높은 RF power에서 성장한 ZnO 박막에서 더 많은 비발광센터가 작용하고 있음을 알 수 있으며 이 또한 RF power에 따른 결정립의 크기의 차이와 이에 따른 결정립계의 많고 적음의 차이로 이해될 수 있다.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 500°C에서 SiO₂/Si(100)기판위에 RF power를 50 W에서 150 W까지 달리하여 성장한 약 250 nm 두께의 ZnO 박막의 구조특성과 광특성을 분석하였다. X-선 회절 θ -2 θ 측정결과, ZnO (0002) 회절피크이외에 다른 회절피크는 관찰되지

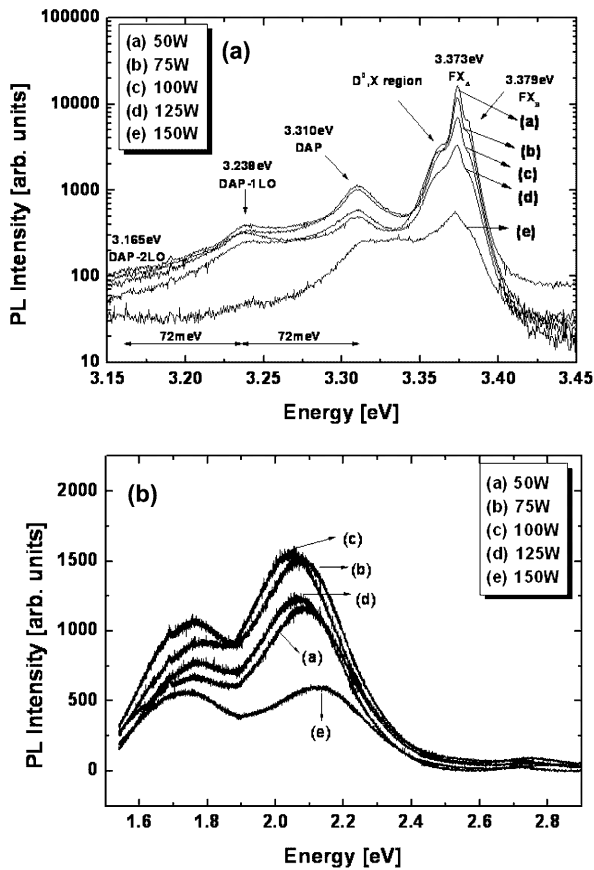


Fig. 9. Low temperature(77 K) PL spectra of the ZnO thin films as a function of the RF power. (a) near-band-edge region, (b) deep-level region

않았으며 따라서 모든 ZnO 박막은 c-축 우선배향성을 가짐을 알 수 있었다. 작은 결정립크기를 가지는 높은 RF power에서 성장한 시료가 큰 결정립크기를 가지는 낮은 RF power에서 성장한 시료보다 X-선 회절 θ - 2θ 측정과 (0002) ω -rocking curve 측정에서 모두 우수한 구조적 결정성을 보여주었으나 상온 및 저온 PL 측정결과, 작은 결정립 크기를 가지는 경우 UV 피크 세기의 현저한 감소로 광학적 결정성이 떨어짐을 알 수 있었으며 이러한 것은 결정립계가 비발광센터로 작용한 결과로 해석할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 충남대학교 자체연구비의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. L.-J. Meng, M.P. Dos Santos, *Thin Solid Films*, **250**(1-2), 26 (1994).
2. David B. Laks, Chris G. Van de Walle, G. F. Neumark and Sokrates T. Pantelides, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(10), 1375 (1993).
3. S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata and T. Kawai, *J. Appl. Phys.*, **93**(3), 1624 (2003).
4. R.F. Service, *Science*, **276**(5314), 895 (1997).
5. T. Soki, Y. Hatanaka and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, **76**(22), 3257 (2000).
6. H. Yamamoto, N. Saiga and K. Nishimori, *Appl. Surf. Sci.*, **169-170**, 616, (2001).
7. N. Takakashi, K. Kaiya, K. Omichi, T. Nakamura, S. Okamoto and H. Yamamoto, *J. Crystal Growth*, **209**(4), 822, (2000).
8. R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, *J. Crystal Growth*, **247**(3-4), 497 (2003).
9. S. K. Hong, Y. Chen, H. J. Ko, H. Wensch, T. Hanada and T. Yao, *J. Electron. Mat.*, **30**, 647 (2001).
10. R. Ondo-Nding, G. Ferblantier, M. A. Kalfioui, A. Boyer and A. Foucaran, *J. Crystal Growth.*, **255**(1-2), 130-135 (2003).
11. Y. S. No, T. W. Kim, Y. S. Jung and W. K. Choi, *Appl. Phys. Sci.*, in press (2006)
12. D. K. Hwang, K. H. Bang, M. C. Jeong and J. M. Myuonng, *J. Crystal Growth.*, **254**(3-4), 449-455 (2003)
13. Y. Zhang, G. Du, D. Liu, X. Wang, Y. Ma, J. Wang, J. Yin, X. Yang, X. Hou and S. Yang, *J. Crystal Growth.*, **243**(3-4), 439-443 (2002)
14. Hyoun Woo Kim, Nam Ho Kim, *Materials Science and Engineering B.*, **103**(3), 297-302 (2003)
15. Y. M. Lu, W. S. Hwang, W. Y. Liu and J. S. Yang. *Mater. Chem. Phys.*, **72**(2), 269-272 (2001)
16. Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures 2nd ed.*, p.655-704, Wiley-Interscience, USA, (1974).
17. B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction 3rd ed.*, p.388, Prentice Hall, New Jersey, USA, (2001)
18. J. -R. Duclere, C. M. Loughlin, J. Fryar, R. O'Haire, M. Guillox-Viry, A. Meaney, A. Perrin, E. McGlynn, M. O. Henry and J. -P. Mosnier. *Thin Solid Films.*, **500**(1-2), 78-83 (2006).
19. T. Matsumoto, H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, E. A. Zhukov and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **81**(7), 1231-1233 (2002).
20. S. H. Jeoug, J. K. Kim and B. T. Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**(16), 2017-2020 (2003).