RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 제작한 MGZO 박막의 구조적 및 전기적, 광학적 특성에 미치는 스퍼터링 전력의 영향

김인영 · 신승욱* · 김민성 · 윤재호** · 허기석*** · 정채환*** · 문종하 · 이정용* · 김진혁[†]
전남대학교 신소재 공학부, *KAIST 신소재 공학부, **한국에너지기술연구원, ***한국생산기술연구원

Effect of Sputtering Powers on Mg and Ga Co-Doped ZnO Thin Films with Transparent Conducting Characteristics

In Young Kim, Seung Wook Shin*, Min Sung Kim, Jae Ho Yun**, Gi SeoK Heo***, Chae Hwan Jeong***, Jong-Ha Moon, Jeong Yong Lee* and Jin Hyoek Kim[†]

Department of Material Science and Engineering, Chonnam National University,
300 Yongbong-Dong, Puk-Gu, Gwangju 500-757, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, Korea

**Photovoltaic Research Group, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-Dong Yuseong-Gu, Daejeon 305-343, Korea

***Korea Institute of Industrial Technology, Oryong-Dong, Buk-Gu, Gwangju, 500-480, Korea

(2013년 1월 17일 접수 : 2013년 2월 26일 최종수정 : 2013년 2월 27일 채택)

Abstract ZnO thin films co-doped with Mg and Ga (MxGyZzO , $x + y + z = 1$, $x = 0.05$, $y = 0.02$ and $z = 0.93$) were prepared on glass substrates by RF magnetron sputtering with different sputtering powers ranging from 100 W to 200 W at a substrate temperature of 350 °C. The effects of the sputtering power on the structural, morphological, electrical, and optical properties of MGZO thin films were investigated. The X-ray diffraction patterns showed that all the MGZO thin films were grown as a hexagonal wurtzite phase with the preferred orientation on the c-axis without secondary phases such as MgO , Ga_2O_3 , or ZnGa_2O_4 . The intensity of the diffraction peak from the (0002) plane of the MGZO thin films was enhanced as the sputtering power increased. The (0002) peak positions of the MGZO thin films was shifted toward, a high diffraction angle as the sputtering power increased. Cross-sectional field emission scanning electron microscopy images of the MGZO thin films showed that all of these films had a columnar structure and their thickness increased with an increase in the sputtering power. MGZO thin film deposited at the sputtering power of 200 W showed the best electrical characteristics in terms of the carrier concentration ($4.71 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), charge carrier mobility ($10.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and a minimum resistivity ($1.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$). A UV-visible spectroscopy assessment showed that the MGZO thin films had high transmittance of more than 80 % in the visible region and that the absorption edges of MGZO thin films were very sharp and shifted toward the higher wavelength side, from 270 nm to 340 nm, with an increase in the sputtering power. The band-gap energy of MGZO thin films was widened from 3.74 eV to 3.92 eV with the change in the sputtering power.

Key words Mg and Ga co-doped ZnO (MGZO), transparent conductive oxide (TCO), quaternary compounds, RF magnetron sputtering technique, wide band gap energy.

1. 서 론

Transparent Conducting Oxide(TCO)는 solar cell, flat

panel display, smart window등 다양한 광·전자 소자 분야에 응용되는 재료이다. TCO 물질로서는 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 이하의 낮은 비 저항과 3.5 eV 이상의 넓은 밴드갭을 가

[†]Corresponding author

E-Mail : jinyeok@chonnam.ac.kr (J. H. Kim, Chonnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

지며, 가시광선 영역에서 높은 투과율의 특성을 가지는 Sn doped In_2O_3 (ITO)가 가장 널리 이용되고 있다.¹⁾ 그러나, ITO는 구성원소인 In의 희귀성으로 인해 재료가 고가이고, 수소 플라즈마 내에서 열적, 화학적으로 불안정한 특성을 나타내어 ITO를 대체할 TCO 물질 연구의 필요성이 최근 대두되고 있다.²⁾ ITO를 대체할 다양한 물질이 연구되고 있으며, 현재 ZnO가 다음과 같은 이유로 ITO를 대체할 가장 유망한 물질로 알려져 있다. ZnO는 매장량이 풍부할 뿐만 아니라 저가이고, 무독성이며 ITO에 비해 열적 화학적으로 안정하여 보다 쉽게 습식 에칭이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 또한, ZnO는 수소 플라즈마 노출에 강한 저항성을 가지고 있어 디스플레이용 투명전극 기관과 태양전지 윈도우 층 제조에 큰 이점을 가지고 있다.³⁾ 그러나, ZnO는 3.3 eV의 밴드갭과 $10^{-2} \Omega\text{cm}$ 대의 낮은 비저항과 10^{18}cm^{-3} 의 낮은 전하 전송자를 가지고 있어 고성능 광소자 물질로 부적합하다.¹⁾ 따라서, 이러한 ZnO의 광학적 전기적 특성의 단점을 개선하기 위해, Al, Ga, In과 같은 III족 원소를 도핑한 박막을 제조한다.⁴⁾ 여러 III족 원소들 중에 Ga가 도핑된 ZnO(GZO)이 다음과 같은 이유로 가장 좋은 특성을 나타낸다. (i) Ga는 Al이나 In에 비하여 산소에 대한 큰 저항성을 나타낸다. (ii) Ga 이온 반경이 Al이나 In에 비하여 상대적으로 Zn 이온 반경과 비슷하여 Ga를 ZnO에 도핑할 경우 결함을 최소화할 수 있다. (iii) GZO 박막은 다른 원소가 도핑된 ZnO 박막에 비하여 습기에 저항성이 강하며 강한 near edge emission의 특성을 나타낸다.^{5,6)} 우리 연구 그룹의 다결정 ZnO에 대한 선행연구에서, Sim과 Pawar는 ZnO에 삼족 원소, Al, Ga, In을 도핑하여 $6 \times 10^{-3} \text{Torr}$ 의 압력과 350°C 기관 온도의 공정 조건에서 박막을 제작하였고, 다른 원소를 도핑하였을 때 보다 GZO 박막에서 $3.61 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 가장 낮은 비저항과 가장 넓은 밴드갭 에너지의 특성을 나타내었다.⁷⁾ 비록 다결정 GZO 박막은 우수한 전기적, 광학적 특성을 나타내지만, ZnO의 결정구조가 변화하지 않으면서 3.6 eV 이상의 광 밴드갭을 확보하기에 제한된다. 특히, 특성이 우수한 광소자에 적용하기 위해 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 박막을 제조하는 것은 필수적이다.⁷⁾ ZnO 박막의 밴드갭을 조절에 가장 성공적인 물질은 MgO로 ZnO의 박막의 밴드갭을 3.3 eV부터 7.8 eV까지 다양하게 조절할 수 있는 물질이다. ZnO의 결정구조를 hexagonal구조에서 cubic 구조로 변화하지 않고, 밴드갭이 4.0 eV까지 조절이 가능하다.⁸⁾ 이러한 n 타입 특성을 나타내는 밴드갭 조절의 용이성은 light emitting diodes의 n-type층이나 박막 태양전지의 buffer와 TCO 층에 적용되어 소자의 특성을 향상시킨다. Zhang과 Ma는 sputtering 방법으로 산소와 Ar 분위기에서 Mg이 0~30

mol% 도핑된 타겟을 이용하여 MZO 박막을 제조하였다.⁹⁾ MZO 박막은 가시광선 영역에서 흡수단이 380 nm에서 310 nm로 이동했고 밴드갭이 결정구조 변화가 없이 3.24 eV에서 3.90 eV로 증가하였지만, 매우 높은 비저항을 나타내었다. 최근에, Mimemoto와 공동 연구자는 Cu(In,Ga)Se₂(CIGS) 박막 태양전지에서 MZO를 CdS buffer layer를 대체하여 향상된 태양전지 특성을 나타냈다.¹⁰⁾ 비록, MZO를 buffer layer로 사용하여 CIGS 박막 태양전지의 특성을 향상시켰지만, n-ZnO(3.6 eV) / MZO(3.6~3.8 eV) / CIGS(1.2 eV)의 밴드갭 정렬의 문제가 있다. 이러한 밴드갭 정렬의 문제는 conduction band offset을 증가시켜 빛에 의해서 생성된 전하 전송자가 양쪽 극단으로 이동하는 것을 제한하며 낮은 변환 효율을 나타낸다.⁸⁾ 이러한 문제를 해결하기 위하여, 3.8 eV이상의 밴드갭, $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 이하 전기적 특성을 나타내는 TCO 물질 개발이 필수적이다. 앞서 언급한 문제점을 해결하기 위해, 최근 Ga와 Mg를 동시에 도핑한 ZnO(MGZO) 박막에 대한 연구가 진행되고 있다. 여기서 Ga는 전기적 특성을 Mg는 밴드갭을 향상시켜주는 역할을 한다. 최근 Shin은 Mg의 도핑 농도를 5 at%로 고정시켜 놓고, 다양한 Ga의 도핑 농도에 따른 MGZO 박막의 특성에 대하여 보고하였다. Ga의 도핑 농도가 3 at%일 때 가장 낮은 비저항인 $6.89 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 와 가장 넓은 밴드갭 에너지인 3.75 eV의 특성을 나타내었다. 비록 MGZO 박막이 우수한 TCO 특성을 나타내지만, 아직은 많은 연구가 진행되지 않고 있다.⁸⁾

본 연구는 기존의 ZnO의 전기적 광학적 특성을 개선하기 위해 Mg과 Ga를 동시에 도핑 함으로써 우수한 전기적 특성($10^{-3} \Omega\text{cm}$ 이하)과 넓은 밴드갭(3.8 eV 이상)을 가지는 TCO 박막을 제작하고자 Sputtering power에 따른 MGZO 박막의 특성 평가에 대하여 보고 하겠다.

2. 실험 방법

RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기관(Microscope slides, $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}$, Germany) 위에 Mg와 Ga이 동시에 도핑된 ZnO 박막을 제작하였다. 기관은 박막 증착 이전에 초음파 세척기를 이용하여 아세톤, 메탄올, 증류수 순으로 각각 10분씩 세척한 이후 건조 시켰다. Mg 5 at%과 Ga 3 at%을 동시에 도핑한(MGZO) 타겟은 분말 고상 소결법을 이용하여 제작하였다. 타겟 제작 과정은 pure ZnO(99.99%)와 MgO(99.99%), Ga₂O₃(99.99%)과 우더를 조성에 맞게 혼합한 후 24시간 불밀한 이후 건조하여 가압 성형하고 산소 분위기에서 1100°C 에서 3시간 동안 소결하여 제조하였다. 박막 증착 시 반응 가스로서 아르곤을 40 sccm으로 고정시켰고, 350°C 온도

에서 6 mTorr 압력을 유지시켰다. 그리고, RF Sputtering power에 대한 박막 특성 연구를 위해 Sputtering power를 100, 125, 150, 175, 200 W로 변화시켰다.

MGZO 박막의 결정 성장 방향 및 구조적 특성을 파악하기 위해 X-선 회절기(X-ray diffractometer: X' pert PRO, Philips, Eindhoven, Netherlands)를 이용하여 분석하였고, 박막의 표면 형상과 두께에 대한 연구를 위해 주사현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM Model, JSM-6701F)을 이용하였다. 그리고 투과율과 밴드갭에 대한 조사를 위해 UV-VIS spectroscopy (Cary 100, Varian, Mulgrave, Australia)를 이용했고, 박막의 전기적인 특성평가를 위해서 Hall measurement를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sputtering power에 따른 MGZO박막의 구조적 특성

Fig. 1에서는 다양한 Sputtering power에 따른 MGZO 박막의 XRD 회절 패턴 (a)와 MGZO박막의 (0002) 회절 피크의 위치(b)이다. 모든 Sputtering power에서 ZnO hexagonal wurzite 구조의 (0002) 회절 방향의 피크가 관찰되었다($2\theta = 34.38^\circ$, 2002 JCDPS-international Center for diffraction data, Card No.: 89-1297). 이렇게 다른 방향에 비하여 ZnO가 (0002) 방향의 회절 피크가 상대적으로 강하게 나타나는 것은 ZnO 결정 구조에서 (0002) 방향이 가장 낮은 표면 자유에너지를 가짐으로써 우선 성장면이 되기 때문이다.¹¹⁾ Sputtering power가 증가할수록 MGZO 박막의 (0002) 회절 방향의 피크의 크기가 향상되었다. Sputtering 과정에서 Sputtering power에 따라 MGZO 박막의 피크가 증가하는 이유는 스퍼터링율(sputtering yield)의 증가 때문이다.¹²⁾ Sputtering power가 증가할수록 스퍼터링율이 증가하게 되고, 스퍼터 입자가 증가하게 된다. 낮은 Sputtering power에서 생성된 박막은 많은 수의 작은 결정 군들로 이루어지는데 이는 스퍼터 입자가 낮은 에너지를 갖고 낮은 확산 속도를 갖기 때문에 결정이 형성될 때 입자가 충분히 확산하지 못하여 상대적으로 작은 결정으로 자라게 된다.¹³⁾ 이와 대조적으로 높은 Sputtering power에 의해 생성된 박막은 높은 에너지를 갖는 입자들이 표면에서 핵성장을 촉진시키지 않고 결정이 생성되기 이전에 확산이 향상되기 때문에 결과적으로 작은 수의 큰 결정군들로 이루어지게 된다.¹³⁾ 결과적으로 Sputtering power가 증가할수록 박막의 두께 및 결정성이 향상되고 이는 결정의 크기를 증가시키며, 결함을 감소시키고 ZnO 결정 내에 산소 공공과 아연 침입형 원자에 의한 전자 생성을 억제하는 영

Fig. 1. (a) XRD patterns and (b) 2θ value of (0002) planes and FWHM of MGZO thin films with different sputtering power.

향을 준다. 또한, Sputtering power와 상관없이 모든 MGZO 박막에서 36.2° 부근의 (10-11) 회절 방향 피크가 관찰되었다. ZnO 이외의 MgO , Ga_2O_3 , Ga_2ZnO_4 와 같은 이상이 관찰되지 않았다(JCPDS Card No.: 45-0946 (MgO), 87-1901(Ga_2O_3), 86-0415(Ga_2ZnO_4)). Mg, Ga, Zn와 같은 금속의 회절피크가 관찰되지 않았고 이러한 특성은 모든 원소가 금속으로 존재하지 않고 산소와 결합되어 있으며 모두 ZnO 결정 내에 존재하는 것을 나타낸다.

MGZO 박막의 (0002) 방향 회절 피크의 회절 각도가 Sputtering power가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 1(b)). (0002) 방향의 회절 피크의 각도가 증가하는 것은 Sputtering power가 증가함에 따라서 MGZO 박막의 두께의 증가하게 된다. Fig. 1(b)에서 가우시안 피팅법을 이용하여 Sputtering power가 증가함에 따른 MGZO 박막의 Full Width at Half Maximum(FWHM)을 나타내었다. Sputtering power가 증가함에 따라 박막의 FWHM이 감소하는 경향을 보였고 이는 Sputtering power가 증가함에 따라 결정성이 향상되는 것을 의미한다.¹⁴⁻¹⁶⁾ Sputtering power가 증가할수록 (0002) 피크의

위치가 증가하는 경향 역시 관찰되었다. 기존에 보고된 논문에 의하면, ZnO 박막이 성장 할 때 두께에 따라서 compressive나 tensile strain이 형성되는데 이러한 특성에 의하여 (0002) 피크의 위치가 작은쪽 또는 큰쪽으로 이동하게 된다.¹⁷⁾ Sputtering power의 증가에 따른 (0002) 피크의 이동은 tensile strain에 따라 ZnO 결정 구조 내에 (0002) 방향의 면간거리를 감소시키고 브래그 법칙 ($2d\sin\theta = n\lambda$)에 의하여 회절 각도의 위치가 증가하게 된다.¹⁸⁾

3.2 Sputtering power에 따른 MGZO박막의 표면 변화

Fig. 2는 다양한 Sputtering power에 따른 MGZO 박막의 FE-SEM 이미지들((a)~(j))과 두께(k)이다. 표면 FE-SEM 이미지에서 MGZO 박막의 입자의 크기가 sputtering power가 125 W를 제외하고는 Sputtering power가 증가할수록 증가하였다. 이러한 특성은 sputtering power가 증가할수록 스퍼터링율과 스퍼터 입자가 갖는 운동에너지가 증가 하기 때문이다.¹⁹⁾ 충분한 운동에너지를 가지는 스퍼터 입자는 표면에 가장 낮은 에너지 상태를 갖는 흡착원자(adatom) 들을 제공할 확률을 높이고, 결정구조의 불일치를 최소화 시킨다. 증가된 Sputtering power는 기판에 제공하는 스퍼터 입자의 양을 늘리고 스퍼터 입자

에 운동에너지를 부여함으로써 증착율을 높인다.²⁰⁾ 이러한 박막성장 메커니즘에 의하여 sputtering power가 증가하면 박막의 두께 및 결정성이 향상되게 된다. 한편, 단면 FE-SEM 이미지(Fig. 2(f)~(j))에서 모든 박막에서 기판과 박막의 경계가 매우 매끄러웠으며, 두 층사이에 추가적으로 생성되는 층이 존재하지 않았다. 모든 박막에서 void가 없이 매우 치밀한 미세구조가 관찰되었다. Sputtering power가 증가할수록 박막의 두께가 350 nm에서 514 nm까지 증가하였다(Fig. 2(k)).

3.3 Sputtering power에 따른 MGZO박막의 전기적 특성

Fig. 3에서는 다양한 Sputtering power에 따른 MGZO 박막의 전기적 특성(캐리어 농도(n), 캐리어 이동도(μ), 비저항(ρ))이다. Sputtering power가 증가할수록 캐리어 농도와, 이동도는 증가하는 경향을 보였고 비저항은 감소하는 경향을 보였다. Sputtering power가 200 W에서 제조된 MGZO 박막에서 가장 좋은 전기적 특성을 나타내었다(carrier concentration: $4.71 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, charge carrier mobility: $10.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, electrical resistivity: $1.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$). Sputtering power가 증가함에 따라서 전기적 특성이 향상되는 이유는 Sputtering power가 증가함에 따라서 향상된 결정성과 증가한 입자 크기에 기인한다.

Fig. 2. SEM images (a~j) and the graph (k) showing the change in the thickness of the MGZO thin films with different sputtering power.

Fig. 3. Resistivities, Hall Mobility and Carrier concentrations with different sputtering power.

Sputtering power가 증가하면 스퍼터 입자가 갖는 운동 에너지가 증가하여 증착물이 증가하고 표면에서 확산이 일어나기 전에 핵성장이 일어날 수 있는 충분한 에너지를 제공하기 때문에 박막의 결정성이 향상되고 결정의 크기가 커진다.²⁰⁾ 박막의 좋은 결정성과 큰 결정 크기는 박막 내 전자의 자유행정거리를 증가시키고 전자의 농도를 증가시킴으로써 박막의 전기적 특성 향상에 기여한다. 한편, sputtering power가 증가 할수록 carrier concentration이 증가하는 이유는 크게 두가지로 설명 할 수 있다. 하나는 RF power가 증가 할수록 향상된 결정성이다. 기존에 보고된 문헌에 의하면 결정성이 증가할수록 결정성을 갖는 결정입자와 비정질의 결정 구조를 갖는 결정 입계의 상대적인 비율이 증가하게 된다. (즉, 결정성을 갖는 영역이 증가함) 이에 따라서, 결정 입계 내에 Ga 이온이 Zn 이온과 취환되어 carrier concentration이 증가한다.²¹⁾ 또 다른 이유는 박막의 두께가 증가하는 것에 기인하는데, 박막의 두께가 증가하면 박막 내에 포함된 Ga의 이온의 양이 증가하고 Zn 이온과 취환된 Ga 양 역시 증가한다. 따라서 RF power가 증가할수록 박막의 두께는 증가하고 carrier concentration 역시 증가한다.^{8,15)} 또한, 박막내의 결정립계가 감소하게 되면 전자의 산란이 감소하고 전자의 이동도가 증가하게 되며 비저항이 감소하게 된다.¹⁸⁾

3.4 Sputtering power에 따른 MGZO박막의 광학적 특성

Fig. 4는 다양한 Sputtering power에 따른 MGZO 박막의 가시광선 영역 내의 투과율 (a)과 광밴드갭 에너지 (b)이다. Sputtering power에 상관 없이 모든 박막이 가시광선 영역에서 80 % 이상의 높은 투과율을 나타내었다. 모든 MGZO 박막에서 매우 곧은 광흡수단이 관찰되었는데, 이러한 특성은 증착된 박막의 표면이 균일하고 ZnO를 기반으로 하는 결정 구조를 유지하고 있다는 것

Fig. 4. The variation of (a) transmittance and (b) optical band gap energy for MGZO thin films with different sputtering power.

을 의미한다.¹⁸⁾ 이러한 특성은 XRD 결과와 일치한다. MGZO 박막의 광흡수단은 sputtering power가 증가할수록 270 nm 에서 340 nm까지 넓은 파장쪽으로 이동하였다. 밴드갭 에너지 측정 결과에서는 Sputtering power가 증가할수록 밴드갭이 감소하는 경향을 보였다(Fig. 4(b)). 이러한 특성은 sputtering power에 따른 두께 변화에 기인한다. 앞에서 언급한 FE-SEM 이미지에서 sputtering power가 증가할수록 두께 역시 증가하였다. 기존에 보고된 문헌에 의하면, 박막의 두께에 따른 밴드갭 에너지의 변화는 Quantum size effect로 설명이 가능하다. Quantum size effects는 박막의 두께가 증가하면 밴드갭이 감소하는 현상이다.²²⁾ MGZO박막의 밴드갭 에너지는 3.74 eV 에서 3.92 eV까지의 범위를 나타냈고, Sputtering power가 증가 할수록 밴드갭은 감소했다. 100 W에서 증착한 박막에서 3.92 eV의 가장 큰 밴드갭 에너지를 나타내었다.

4. 결 론

Rf 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Mg과 Ga이 도핑된

ZnO 타겟을 이용하여 Sputtering power를 변화시켜 가며 박막을 제작한 이후, 박막의 전기적, 광학적, 표면형상학적 특성을 평가하였다. 모든 MGZO 박막에서 이상 없이 c-축 우선 방향으로 성장 하였다. 전기적 특성은 Sputtering power가 올라갈수록, 광학적 특성은 Sputtering power가 낮을수록 향상되었다. Sputtering power가 100 W 일때 3.92 eV의 가장 넓은 밴드갭 에너지, 200 W일 때 가장 좋은 전기적 특성(carrier concentration: $4.71 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, charge carrier mobility: $10.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, electrical resistivity: $1.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$)을 나타내었다.

감사의 글

This research was financially supported by the Ministry of Knowledge Economy(MKE), Korea Institute for Advancement of Technology(KIAT) and Honam Leading Industry Office through the leading Industry Development for Economic Region) and Development of 25 % Efficiency Grade Tandem CIGS Thin film solar Cell Core Technology of MKE(Ministry of Knowledge Economy) and ISTK(Korea Research Council for Industrial Science and Technology) of Republic of Korea.

참 고 문 헌

1. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, Thin Solid Films, **102**(1), 1 (1983).
2. Z. C. Jin, I. Hamberg and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys., **64**(10), 5117 (1988).
3. C. Agashe, O. Kluth, J. Hupkes, U. Zastrow, B. Rech and M. Wuttig, J. Appl. Phys., **95**(4), 1911 (2004).
4. B. D. Ahn, S. H. Oh, C. H. Lee, G. H. Kim, H. J. Kim and S. Y. Lee, J. Cryst. Growth, **309**(2), 128 (2007).
5. A. Kaushal and D. Kaur, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **93**(2), 193 (2009).
6. D. Byrne, E. McGlynn, K. Kumar, M. Biswas, M. O. Henry and G. Hughes, Cryst. Growth Des., **10**(5), 2400 (2010).
7. S. W. Shin, S. M. Pawar, T. W. Kim, J. H. Moon and J. H. Kim, J. Mater. Res., **24**(02), 441 (2009).
8. S. W. Shin, I. Y. Kim, G. H. Lee, G. L. Agawane, A. V. Moholkar, G. S. Heo, J. H. Kim and J. Y. Lee, Cryst. Growth Des., **11**(11), 4819 (2011).
9. X. Zhang, H. Ma, Q. Wang, J. Ma, F. Zong, H. Xiao, F. Ji and S. Hou, Phys. B, (Amsterdam, Neth.), **364**(1-4), 157 (2005).
10. T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura and Y. Hamakawa, J. Appl. Phys., **89**(12), 8327 (2001).
11. Y. K. Hyun, J. W. Choi and D. H. Lee, Thin Solid Films, **302**(1-2), 116 (1997).
12. M. I. Medina-Montes, H. Arizpe-Chávez, L. A. Baldenegro-Pérez, M. A. Quevedo-López and R. Ramírez-Bon, J. Electron. Mater., **41**(7), 1962 (2012).
13. L. J. Meng and M. P. dos Santos, Vacuum, **46**(8-10), 1001 (1995).
14. R. E. Marotti, D. N. Guerra, C. Bello, G. Machado and E. A. Dalchiele, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **82**(1-2), 85 (2004).
15. H. Shim, M. Sakuraba and J. Murota, Thin Solid Films, **508**(1-2), 36 (2006).
16. C S Son, Kor. J. Mater. Res., **21**(3), 144-148 (2011).
17. K. Bahedi, M. Addou, M. El Jouad, Z. Sofiani, H. El Oauzzani and B. Sahraoui, Appl. Surf. Sci., **257**(18), 8003-8005 (2011).
18. S. W. Shin, G. L. Agawane, I. Y. Kim, Y. B. Kwon, I. O. Jung, M. G. Gang, A. V. Moholkar, J. H. Moon, J. H. Kim and J. Y. Lee, Appl. Surf. Sci., **258**(12), 5073-5079 (2012).
19. S. W. Shin, H. S. Park, J. H. Moon, T. W. Kim and J. H. Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **46**(4), 249-256 (2008).
20. X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, C. Cheng and H. Ma, J. Cryst. Growth, **274**(3-4), 474 (2005).
21. K. H. Ri, Y. Wang, W. L. Zhou, J. X. Gao, X. J. Wang and J. Yu, Appl. Surf. Sci., **258**(4), 1283-1289 (2011).
22. HYPERLINK “http://www.chalcogen.infm.ro/805_Vanalakar.pdf” S. A. Vanalakar, S. S. Mali, M. P. Suryavanshi, P. S. Patil Digest J. Nanomater. Biostruct., **5**, 805 (2010).