

Cu-Cu₂O의 공정반응에 의한 구리와 알루미나의 직접접합

유 환 성 · 이 임 열

단국대학교 재료공학과

The Direct Bonding of Copper to Alumina by Cu-Cu₂O Eutectic Reaction

H.S. Yu and R.Y. Lee

Dept. of Materials Engineering Dankook University, Cheonan 330-714

초 록 본 연구에서는 Cu-Cu₂O의 공정반응에 의한 구리와 알루미나의 직접접합에 대하여 연구하였다. 1.5×10^{-1} torr, 1015°C에서 산화시킨 후 10^{-3} torr, 1075°C에서 접합시킨 시편의 접합력과 계면 특성을 인장시험, SEM, EDS 및 XRD를 통하여 분석하였다. 3분 산화시켜 접합하면 우수한 접합강도를 보이며 산화시간이 이보다 짧거나 길면 결합력은 저하하였다. 파단은 알루미나 공정조직 계면에서 발생하였으며 파단후 Al₂O₃ 표면에는 Cu쪽에서 빠져나간 Cu₂O nodule의 존재하였는 바 접합력은 Cu₂O-Al₂O₃ 계면보다는 Cu-Cu₂O 계면에 좌우됨을 보여주고 있다. 접합력은 접합시간에 따라 완만한 증가를 보였으며 CuAl₂O₄ 및 CuAlO₂의 반응생성물이 접합중 형성되었다.

Abstract The direct bonding of Cu to Al₂O₃, employing the Cu-Cu₂O eutectic skin melt, is investigated. The bonding force and interface structure of samples prepared by oxidation at 1015°C in 1.5×10^{-1} torr followed by bonding at 1075°C under 10^{-3} torr vacuum have been studied using peeling test, SEM, EDS and XRD. It has been found that the optimal strength is obtained for 3 minutes of oxidation while the adhesion force is decreased with oxidation shorter or longer than 3 minutes. The rupture occurred at alumina-eutectic interface. Fractured surface of Al₂O₃ covered with Cu₂O nodules pulled out of the Cu indicates that bonding strength is governed by Cu-Cu₂O interface and not by Cu₂O-Al₂O₃ interface. The bonding force is slightly increased with bonding time and the reaction phases of CuAl₂O₄ and CuAlO₂ are formed at interface during the bonding.

I. 서 론

재료의 특성을 극대화하기 위하여 금속과 세라믹의 상호접합에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1, 2)} Microelectronics분야에서도 세라믹기판에 Au, Pt 및 Ag와 같은 귀금속의 도전성재료를 접합시켜 회로로 사용하고 있으나³⁾ 고가의 재료이기 때문에 저가 재료로의 대체가 요구되고 있다. 산화물세라믹과 금속간의 결합을 유지하기 위하여 통상 유리질의 binder나 반응성이 큰 중간층을 삽입하여 접합하고 있으나 전자에 의한 접합은 접합력이 약하며 또한 유리질의 중간층이 형성되어 열충격성 및 전기전도도를 감소시키는 단점이 있다.⁴⁾ 후자의 경우에도 접합도중 취성이 큰 금속간화합물이 형성되어^{5, 6)} 사용상 장애가

되고 있으며 높은 열전도도와 전기전도도를 요구하는 부분에는 중간층이 열전도와 전기전도도를 감소시키기 때문에 이의 배제가 요구되고 있다.⁷⁾

또한 상기법들을 후막법이라고는 하나 접합되는 금속층의 두께가 25 μ m이하의 것으로 이러한 얇은 막은 hybrid회로의 충격전류(surge current)를 낮은 값으로 한정시키게 되는 바 큰 충격전류의 도입시 회로나 제품의 순간적인 파손을 야기시키게 되는 단점 또한 보유하고 있다. 따라서 높은 전력의 hybrid회로에서 높은 전류밀도와 열전도를 유지할 수 있으며 금속층의 두께가 mm정도인 저가의 후막금속과 세라믹의 직접접합기술이 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 hybrid 집적회로나 전자소자에 많이 사용되고 있는 기판 Al₂O₃와

두께가 mm정도인 Cu 금속을 직접접합 시키고져 하였다. Burgess⁸⁾ 등에 의하여 개발된 공정접합법(eutectic bonding)은 초기 접합금속의 고체형태를 보유하면서 금속표면에서 금속-기체의 공정반응에 의하여 표피부분만 액상피막을 형성시켜 금속과 세라믹을 유리질등의 중간층이나 압력을 가함없이 접합시키는 직접접합법이다.⁹⁾ 상태도에 의하면¹⁰⁾ 구리와 산소는 0.39wt%에서 공정조성이 있으며 공정온도는 1065°C로 순동의 융점 1083°C이하이다. 따라서 접합온도를 1065°C < T < 1083°C로 유지시키면 Cu와 Cu₂O간에 공정액상이 형성되며 이때 구리 표피부분에 형성된 공정액상이 Al₂O₃ 표면을 wetting시켜 금속과 세라믹 표면이 친밀한 접촉을 이루어 냉각후 우수한 접합이 되어 전자소자 및 기밀성 봉착 packaging등에 응용이 기대되고 있는바 신뢰성 및 특성향상을 위하여는 접합거동, 접합력 및 반응생성물들에 대한 기본적 이해가 요구되고 있다. 또한 직접접합후 구리외각부분에 남아 있는 산화물층을 제거하기 위하여 통상 수소분위기하에서 환원처리하여야¹¹⁾하는 단점을 보완키 위하여 본 연구에서는 진공하에서 산화, 접합 및 후처리를 동시에 수행하고자 하였으며 이에따른 접합특성을 조사하고자 하였다.

II. 실험 방법

본 실험에 사용한 알루미늄 기판은 반도체 소자기판으로 많이 사용되고 있는 동양화학(주)의 96% Al₂O₃이었으며 10×10×0.6mm³ 시편을 농질산 용액으로 30분 끓인 다음 증류수에 넣고 40분 가량 끓여서 잔류산기를 완전히 제거시킨후 건조하여 사용하였다. 구리 시편은 시중에서 판매하는 0.8mm 두께의 직경 8mm로 가공하였으며 질산용액으로 가볍게 부식한후 초음파 세척하여 사용하였다. 산화막의 형성과 접합을 위하여 siliconit관상로를 이용하였으며 온도는 백금-로듐 열전대로, 진공도는 McLeod Gauge로 측정하였다. 석영관속에 장입된 시편 Al₂O₃위에 Cu를 얹은 후 노속에 삽입하여 rotary pump 및 diffusion pump로 진공시킨 후 가열하여 온도를 ±5°C 이내로 조정하였다. 산화막의 형성은 1.5×10⁻¹torr의 진공하에서 1015°C에서 수행

하였으며 그후 진공도를 10⁻³torr로 유지하고 승온시켜 1075°C에서 접합시켰다. 접합후 접합력을 측정하기 위하여 Al₂O₃층은 Araldite 접착제를 사용하여 steel봉(10mm직경, 40mm 길이)에 연결하였고 Cu층은 peeling시험과 비슷하도록 구리strip(폭4mm×길이30mm×두께1mm)을 L자형태(L자의 밑변길이 4mm)로 변형시켜 Pb-Sn solder로 알루미늄과 접합된 구리의각에 soldering한후 인장시험기 양단에 고정하였다. 시험기는 Mecmesin사의 100kg의 소형인장시험기(M1000E)를 사용하였으며 하중은 본 기계에 부착된 digital 하중계로 최대 하중을 접착력으로 간주하였다. Cross head speed는 본 장치의 최저속도인 6.8mm/min으로 인장하였으며 이경우 모든 파단은 Cu/Al₂O₃계면에서 발생하였다. 접합계면 및 파면은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하고 EDS 및 X선회절분석(XRD)으로 성분 및 구조분석을 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 직접접합 조직

Fig. 1은 1.5×10⁻¹torr 진공하에서 온도 1015°C에서 3분간 산화시킨 구리시편에 대한 XRD회절 도형이며 분석에 의하면 구리산화물은 Cu₂O임을 알 수 있으며 Cu₂O 이외에도 Cu피크가 보이는 것은 산화층의 두께가 얇아 모재인 Cu로 부터 기인된 것이다. Fig. 2(a)는 상기와 같이 산화시킨 시편을 접합온도 1075°C에서 10분간 고진공(10⁻³torr)하에서 접합시켜 얻은 시편의 계면에 대한 단면 사진

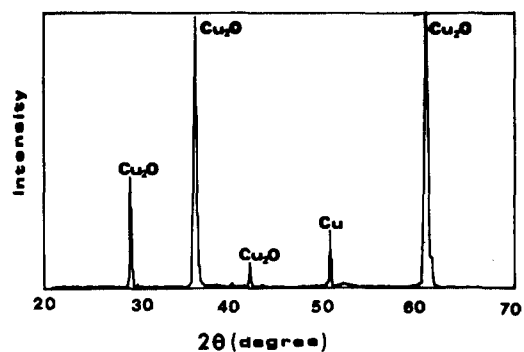


Fig. 1. X-ray diffraction pattern for the oxidized copper.

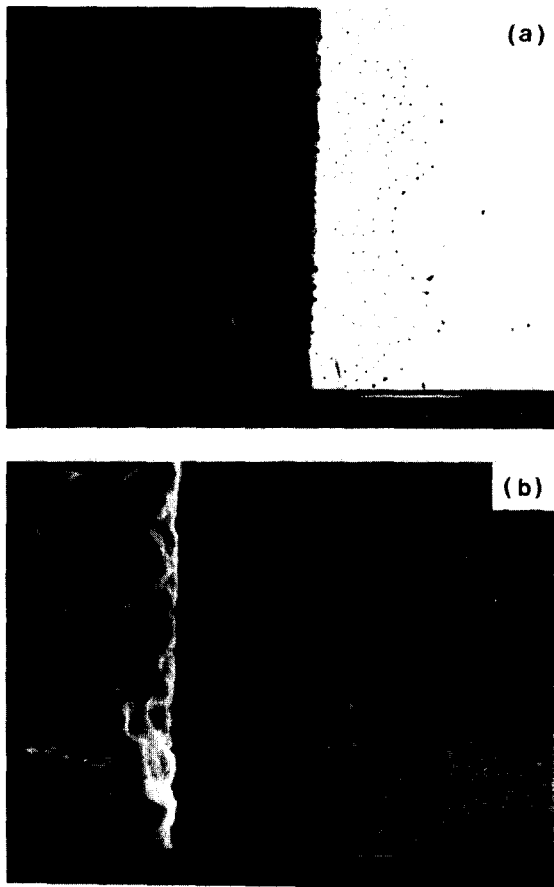


Fig. 2. SEM micrographs of the interface after bonding.

이다. 사진의 왼쪽이 Al₂O₃층이며 오른쪽 부분이 구리층이다. 접합후 구리부분의 공정액상영역은 냉각중 Cu와 Cu₂O로 상분리되어 Cu기지내에 Cu₂O가 석출된 공정조직을 보여주고 있으며 공정액상의 두께는 곳에 따라 차이를 보이고 있는데 Cu입계를 따라 공정액상이 침투되어 있음을 알 수 있다[Fig. 2(b)]. 산화후 및 접합후의 외관 모양을 관찰하여 보면 산화후에는 산화물 Cu₂O가 연속적으로 모재 Cu위에 잘 형성되어 진한적색을 띠고 있으나 접합후의 구리표면은 고진공에서 접합과정중에 산화물의 환원 및 상분리되어 다시 초기 구리시편의 밝은 구리색을 유지하고 있었다. 직접접합후 통상 환원성 수소기체를 사용하여 환원처리하여 사용되고 있으나¹¹⁾ 수소가스에 의한 수소취성이 있어 특성이 저하되는

것을¹²⁾ 감안하면 본 연구에서 사용한 방법은 수소취성 등의 문제점 해결은 물론 산화 및 접합 공정을 진공하에서 한 단계로 처리할 수 있는 잇점 또한 있다.

오직 계면에 액상피막만의 형성으로 좋은 접합이 될수는 없다. 한 예로 납액상이 세라믹에 잘 젖지 않고 접합되지 않는데 이는 납액-세라믹간의 계면에너지가 상당히 높아 접촉각도가 크기 때문이다. 순수 액상구리의 경우도 표면장력은 1172erg/cm²의 높은 표면에너지와 Al₂O₃와의 접촉각도도 163-170°의 높은 값을 보유하고 있어¹³⁾ 구리와 알루미늄간에는 젖음성이 대단히 나빠 통상방법에 의한 직접접합은 곤란하다. 그러나 구리액상의 표면에너지는 고용된 산소량에 따라 급속히 감소하여 공정조성인 0.39wt% 산소에서는 계면에너지가 750erg/cm²의 낮은 값을 갖고 있으며 접촉각도 20° 미만의 매우 낮은 값을 갖게되어 젖음성이 대단히 향상된다고 보고되고 있다.¹⁴⁾ 따라서 본 실험에서와 같이 산소-구리의 공정반응에 의한 산소를 고용한 공정액상의 얇은피막이 Cu/Al₂O₃계면에 형성되면 젖음성이 대단히 향상되어 Cu와 Al₂O₃을 직접 접합시켜도 우수한 접합이 된다.

2. 산화시간에 따른 접합강도 및 접합특성

Fig. 3은 일정한 접합조건(1075°C, 10⁻³torr, 5분)에서 산화시간(0.15torr, 1015°C)에 따른 Cu/Al₂O₃ 접합력의 변화를 표시한 것이다. 보는 바와같이 산화시간이 30초인 경우는 7.5kg의 매우 약한 접합력을 보여주고 있으며 3분 산화시켜 얻은 시편의 평균 접합력이 29kg으로 최대치를 보이고 있다. 그 이후 산화시간이 증가함에 따라 접합력이 감소함을 보여주고 있으며 두번의 실험들이 모두 재현성있게 동일 경향을 보여주고 있다. 30초동안 산화시킨 시편에 있어서는 산화층이 매우 얇아 Cu/Al₂O₃사이에서 불충분한 액상이 형성되어 극부적인 접합으로 접합력이 매우 약하게 된 것으로 추정되며 3분정도 산화시킨 시편에 있어서는 충분한 액상이 Cu/Al₂O₃계면에 형성되어 최대접합력을 보여주고 있다. 산화시간이 3분 이상으로 증가할시 접합력이 감소하는 것은 산화시간이 증가함에 따라 구리산화물층의 두께가 증가되기 때문이다. 접합후 냉각시 공정반응이 진행되지 못해 잔존한 산화물

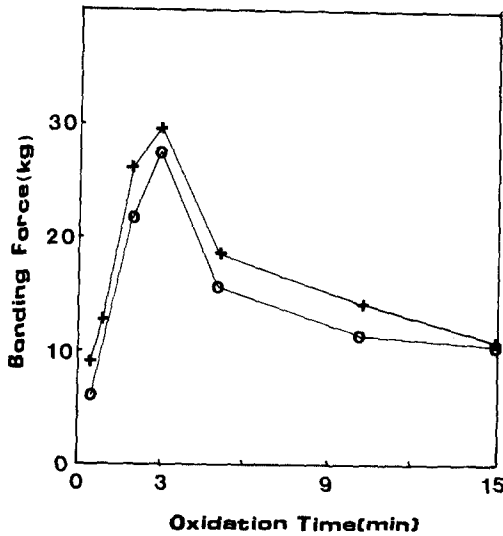


Fig. 3. The change of bonding force with oxidizing time. (o : test I, + : test II)

층은 열응력을 받아 균열이 발생하게 되며¹⁵⁾ 이 열응력은 산화물 두께에 따라 증가되는 바 접합력을 약하게 할 것이다. 또한 구리산화물의 산화거동은 구리원자의 외부확산에 의하여 좌우되는 바 산화시간이 길수록 계면의 기지 금속내에 기포의 수가 증가되어⁹⁾ 이 또한 계면 결합력을 감소시키는 요인으로 작용할 것으로 생각된다. 그림에서 보는 바와같이 30초 이상 산화시켜 접합시킨 시편의 접합력이 10kg 이상이었으며 이 값은 12kg/cm의 peel 강도에 해당하는 바 문헌상¹¹⁾ 보고된 9~13kg/cm의 peel 강도와 유사한 강도이다. 그러나 최대접합력 29kg은 36kg/cm의 peel 강도로서 문헌상에 보고된 강도보다 우수한 접합력이다. Cu/Al₂O₃ 접합중 반응생성물이 형성되는 경우와^{9, 13)} 형성되지 않는 경우가^{7, 11)} 문헌상에 상호 모순되게 보고되고 있는 바 이는 산화 및 접합의 실험조건(주로 산소분함)차이에 기인되고 있다. 문헌상에 보고된 9~13kg/cm의 peel 강도는 계면에 반응생성물이 없는 경우로^{7, 11)} 계면에 반응생성물 CuAl₂O₄와 CuAlO₂가 형성되고 있는 본 실험조건에서 최대 접합력이 문헌보다 우수한 접합력을 보이고 있는 것은 이 반응생성물들에 의한 화학결합으로 결합력이 증가되기 때문이다. 반응생성물이 존재하는 경우 문헌상에 peel 강도가

보고 되어있지 않아 직접 비교는 할 수 없었다. 또한 문헌상에 보고되고 있는 접합강도가 접합후 환원성 수소분위기하에서 환원처리하여 수행된 것을 감안하면 본 실험에서 사용한 접합법은 고진공하에서 실시되어 수소환원의 필요성이 없어서 수소취성으로 인한 특성저하를 억제할 수 있어 우수한 접합력을 보유함을 알 수 있었다.

3분동안 산화시켜 5분간 접합시킨 시편의 파단후의 모양을 Fig. 4에 보였다. Fig. 4(a)는 파괴된 후의 Al₂O₃측에 대한 파면으로 Al₂O₃ 위에 흰 부분의 nodule(분석결과 Cu₂O)이 존재함을 보여주고 있으며 Fig. 4(b)는 파단후의 Cu측 사진으로서 nodule이 Cu모재로 부터 빠져나와 흠이 발생되어 있음을 보여주고 있다. Fig. 5는 파단면 Fig. 4에 대한 EDS분석으로서 파단면 Al₂O₃측에 주성분 Al 이외에도 Cu 피크가 보이고 있으며 Au 피크는 시편을

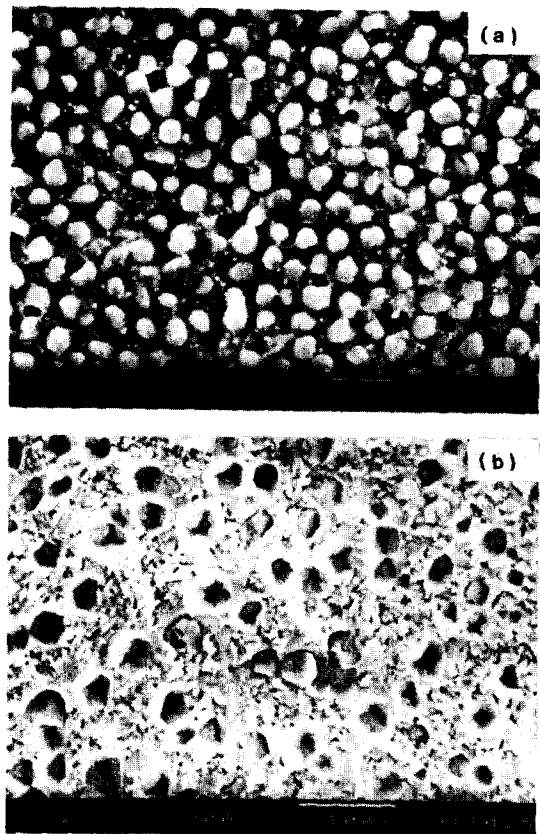


Fig. 4. SEM micrographs on the fracture surface after peel test for (a) Al₂O₃ side and (b) Cu side.

금코팅하였기 때문에 나타나고 있다. Fig. 5 (a)를 좀더 자세히 분석하기 위하여 nodule부분에 대한 EDS분석이 Fig. 5(b)인 바 nodule의 주성분이 Cu임을 알 수 있으며 소량의 Al 피크도 관찰되고 있고 금코팅때문에 Au도 나타나고 있다. Fig. 5(c)는 파단면의 Cu측에 대한 EDS분석으로 금 코팅성분 Au를 제외하고는 오로지 구리기지의 주성분인 Cu원소만 나타나고 있다. Fig. 4 및 Fig. 5로부터 파단면의 위치는 Cu/Cu₂O에서 형성됨을 알 수 있다. 이로부터 Cu₂O/Al₂O₃계면 접합력은 Cu/Cu₂O계면것 보다 강함을 알 수 있으며 이 또한 문헌상^{7, 9)} 보고된 내용과 일치하고 있다. Fig. 6은 파단면 Al₂O₃측에 대한 X선 회절도형이다. 분석결과 파단면에는 Al₂O₃이외에도 Cu₂O 산화물 및 CuAl₂O₄와 CuAlO₂화합물이 형성되고 있는 바 접합전의 계면이 Cu/Cu₂O/Al₂O₃임을 감안하면 접합도중 CuAl₂O₄와 CuAlO₂의 반응생성물이 형성되고 있음을 알 수 있다.

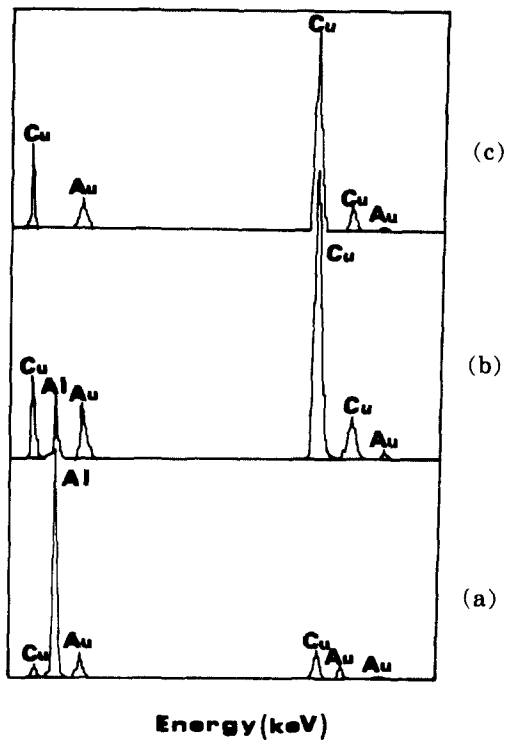


Fig. 5. EDS analysis on the fracture surface of (a) Al₂O₃ side, (b) nodule remained on Al₂O₃ substrate, and (c) Cu side.

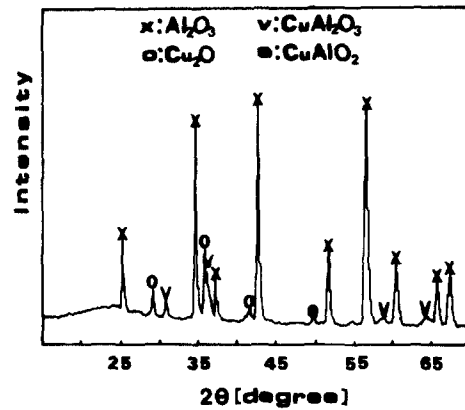


Fig. 6. X-ray diffraction pattern on the fracture surface of Al₂O₃ after peel test.

3. 접합시간에 따른 접합강도 및 접합특성

일정한 산화조건(0.15torr, 1015°C, 3분)에서 접합시간(10⁻³torr, 1075°C)에 따른 Cu/Al₂O₃ 접합의 접합력변화를 Fig. 7에 표시하였는 바 접합력이 접합시간에 따라 증가함을 보여 주고 있다. 이는 접합시간의 증가에 따라 Cu₂O/Al₂O₃의 계면반응이 촉진되어 반응 생성물의 양이 증가되기 때문이다. Fig. 8은 10분 접합시킨 시편의 파단후의 파면으로 흰부분의 Cu₂O nodule이 Al₂O₃위에 존재하고 nodule이 빠져나간 홈이 Cu측에 관찰되고 있는 것은 5분동안 접합시킨 시편의 파단모양(Fig. 4)과 비슷하나 접합시간이 더 긴 시편 Fig. 8에서는 Al₂O₃기지로 부터 Al₂O₃입자가 일부 떨어져 나가 Cu측 파면에 존재함을 볼 수 있다.

반응 중간상을 확인하기 위하여 접합된 Cu/Al₂O₃시편에서 질산용액으로 Cu를 녹여내고 난후 알루미나표면을 관찰해 보면 Fig. 4에서 보는 nodule과 흡사한 입자들의 모양이 관찰되고 있다. 접합시간에 따른 반응중간상의 형성과정을 확인하기 위하여 접합후 질산용액으로 구리부분을 모두 녹여내고 난후 X선 회절 분석결과를 Fig. 9에 접합시간에 따라 보였다. 접합된 모든 시편에서 세라믹성분 Al₂O₃이외에 nodule에 기인된 구리산화물 Cu₂O와 반응생성물 CuAl₂O₄ 및 CuAlO₂가 형성됨을 알 수 있다. 700~1100°C 온도구간에서 반응생성물들은 다음의 반응에 의하여 형성된다¹⁰⁾.

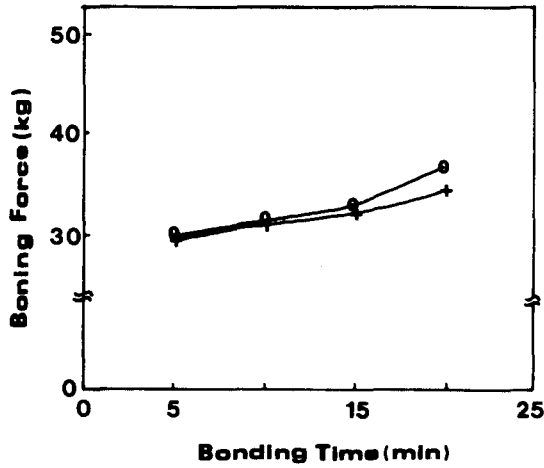
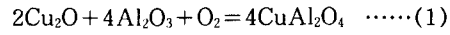
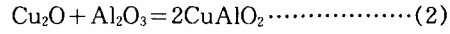


Fig. 7. The change of bond strength with bonding time. (o : test I, + : test II)

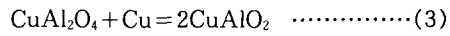


$$\Delta G^\circ = -44,740 + 25.01T$$



$$\Delta G^\circ = -5,670 + 2.49T$$

접합온도 1075°C에서 상기반응에 의한 반응생성물 CuAl₂O₄ 및 CuAlO₂의 형성시 자유에너지변화는 음의 값으로 반응이 열역학적으로 가능하며 이들 반응생성물들은 Cu₂O보다 안정하다. 또한 반응(2)나 다음 반응에 의하여 열역학적으로 안정한 CuAlO₂가 형성되는 바¹⁶⁾ 접합시간의 증가에 따라 상대적강도의 비교로부터 CuAlO₂의 양이 증가되는 경향과 일치하고 있으며 본 논문에서는 언급하지 않은 glancing XRD분석 결과와도 일치하고 있다.



$$\Delta G^\circ = -14,500 + 4.8T$$

이미 언급한 바와같이 구리액상과 알루미나의 접촉각은 고용된 산소량에 따라 감소되고 있는 바 이는 반응생성물 CuAlO₂에 기인된다고 보고되어^{9, 13)} 있는 것을 감안하면 반응생

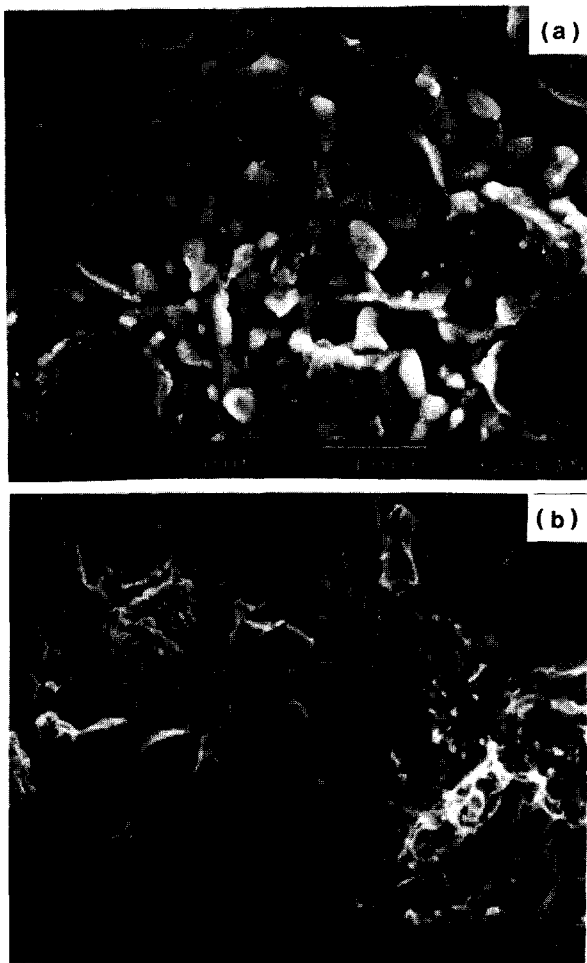


Fig. 8. SEM micrographs of the fracture surface for 10 minutes of bonding. (a) Al₂O₃ side (b) Cu side.

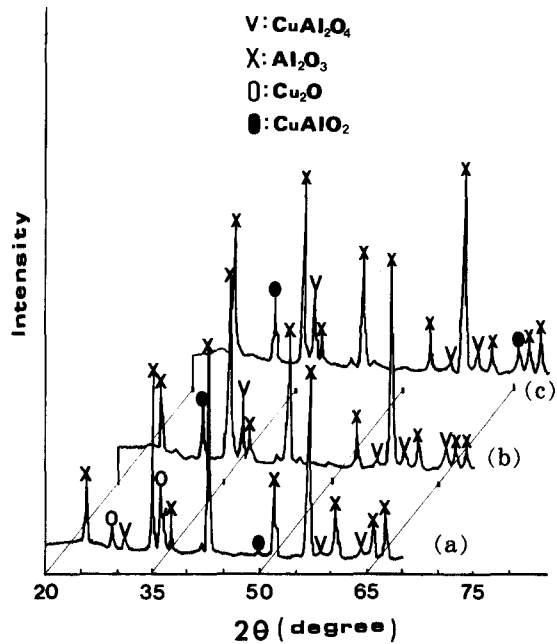


Fig. 9. XRD patterns on Al₂O₃ side with bonding time after etching Cu with HNO₃ solution. (a) 5 min. (b) 10 min. (c) 20 min.

성물의 형성으로 젖음성이 향상되어 접합강도가 증가됨을 알 수 있다. 또한 육방정구조인 CuAlO₂(c/a=5.96)은 c축으로 Cu-O-Al-O 순으로 배열된 구조이며, a축에 대한 CuAlO₂의 열팽창계수는 $11.0 \times 10^{-6}/K$ 로서 Al₂O₃의 a축의 열팽창계수 $10.0 \times 10^{-6}/K$ 와 매우 유사한 값을 갖고 있다. 또한 CuAlO₂의 c축에 대한 열팽창계수는 $4.1 \times 10^{-6}/K$ 으로 Cu₂O의 열팽창계수 $1.9 \times 10^{-6}/K$ 와 Al₂O₃의 c축 열팽창계수 $11.2 \times 10^{-6}/K$ 사이의 값을 갖고 있다¹⁷⁾. 따라서 Cu/Al₂O₃계면에 반응생성물 CuAlO₂가 형성되더라도 열충격성에 별 영향을 주지 않을 것으로 기대되고 있다. 이와관련 현재 열반복시험을 수행중이며 $\Delta T=450^\circ C$ 로 열충격을 주었을 때 20회 이상의 열충격에서 접합시편이 박리되고 있었는데 열충격성이 우수한 접합이 됨을 알 수 있었다.

IV. 결 론

산소와 구리의 공정반응에 의한 구리금속과 알루미늄 세라믹의 직접접합조건에 따른 접합력 및 접합특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 1.5×10^{-1} torr 진공, $1015^\circ C$ 의 온도에서 산화시킨 구리시편을 10^{-3} torr 진공, $1075^\circ C$ 에서 접합시키면 구리표면에 액상피막이 형성되어 Al₂O₃와 우수한 접합이 되며 냉각후 이 공정액상피막영역은 상분리되어 Cu기지에 Cu₂O가 석출된 공정조직을 갖고 있다.

(2) 산화시간이 30초인 경우는 약한 접합력을 갖으며 3분 산화시킨 시편은 접합력이 29kg으로 우수한 접합을 하고 있고, 산화시간이 그 이상 증가할시 접합력은 감소하였다. 접합후 파단면은 Cu₂O nodule이 Al₂O₃위에 존재하고 있으며 Cu쪽에는 이 nodule이 빠진 홈이 발생하였다.

(3) 접합시간의 증가에 따라 접합력은 완만한 증가를 보였으며 접합후에 반응생성물 CuAl₂O₄와 CuAlO₂가 Cu₂O/Al₂O₃계면에 형성됨을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 학술진흥재단에서 지원한 연구비

로 수행된 것으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. F. Hatakeyama, K. Sukanuma and T. Okamoto, J. Mat. Sci., 21, 2455(1986).
2. B. J. Dalgleish, M. C. Lu and A.G. Evans, Acta. Metall. 36(8). 2029(1988).
3. J. R. Larry and R. M. Rosenberg, IEEE Trans., CHMT-3, 211(1980).
4. M. Wittmer, C. R. Boer and P. Gudmunson, J. Am. Ceram. Soc., 65(3), 149(1982)
5. D. E. Riemer, IEEE Trans., CHMT-8, 474 (1985).
6. A. K. Misra, Metal. Trans., 22A, 715 (1991)
7. Y. S. Sun and J. C. Driscoll, IEEE. Trans, ED 23, 961(1976).
8. J. F. Burgess, C. A. Neugebauer and G. Flanagan, J. Electrochem. Soc., 122, 688 (1975).
9. C. Beraud, M. Courbiere, C. Esnouf, D. Juve and D. Treheux, J. Mat. Sci., 24, 4545(1989).
10. R. B. Roth, J. R. Dennis, H. F. Mc Murdie, Am. Ceram. Soc. Inc., 5003(1969).
11. Y. Yoshino, J. Am. Ceram. Soc., 72(8), 1322(1989).
12. Y. Yoshino and H. Ohtsu, J. Am. Ceram. Soc., 74(9), 2184(1991).
13. A. C. D. Chaklader, A. M. Armstrong and S. K. Misra, J. Am. Ceram. Soc., 51(11), 630(1968).
14. T. E. O'Brien and A. C. D. Chaklader, J. Am. Ceram. Soc., 57(8), 329(1974).
15. J. T. Klomp, Ceram. Bull., 59(8), 794 (1980).
16. K. T. Jacob and C. B. Alcock, J. Am. Ceram. Soc., 58(5), 192(1975).
17. T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutami and M. Kato, J. Solid State Chem. 41, 132 (1982).