

## Hetero-Epi막 성장용 사파이어 기판의 산에칭

金香淑 · 黃鎮秀 · 鄭麗朝\*

한국화학연구소 고체화학실

(1994. 9. 3 접수)

### Acid Etching of Sapphire Substrate for Hetero-Epitaxial Growth

Hyang Sook Kim, Jin Soo Hwang, and Paul Joe Chong\*

Solid State Chemistry Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology,

Yeosung P.O. Box 107, Taejeon 305-606, Korea

(Received September 3, 1994)

**요약.** 단결정 적층막을 제조하기 위해 사용되는 사파이어 기판에 대하여 황산과 인산의 혼합용액에서 화학적 에칭을 조사하였다. 여러가지 배향면의 사파이어에 대한 에칭정도는 황산과 인산의 3:1 조성과 315±2 °C에서 에칭시간에 의존하였다. 280~320 °C 범위에서 30분간씩 산에칭시킨 후에 에칭속도( $R$ )를 구하였고,  $\log R$ 에 대한  $1/T$ 의 semilog plot로부터 활성화에너지( $E_a$ )를 구하였으며, 그것은 (1012)>(1010)>(1120)>(0001)면 순서로 감소하였다. 한편 (0001), (1012), (1010)과 (1120)면의 표층 두께를 각각 64.6, 46.5, 16.2와 5.1 μm 에칭시킨 후의 기판 표면을 SEM으로 관찰하였다.

**ABSTRACT.** The surface of a sapphire substrate used for hetero-epitaxy was chemically polished in a mixture of  $H_3PO_4$  and  $H_2SO_4$  solution. The extent of etching for various crystal orientations was found to be dependent on the etching time at 315±2 °C and at the composition of  $H_2SO_4 : H_3PO_4 = 3 : 1$ . In addition, the etching rates of the substrates were investigated in the mixture of  $H_2SO_4 : H_3PO_4 = 3 : 1$  by volume and in the temperature range of 280~320 °C. From the plot of  $\log R$  against  $1/T$ , the activation energy ( $E_a$ ) was found to be in the order of (1012)>(1010)>(1120)>(0001) plane. After removing the surface layers of the sapphire with (0001), (1012), (1010) and (1120) plane by a thickness of 64.6, 46.5, 16.2 and 5.1 μm, respectively, the morphology of the resulting surface was observed by SEM.

### 서 론

GaN 등의 단결정은 봉(boule) 형태로 크게 성장시키는 것이 불가능하여 적층막을 다른 물질을 기판으로 사용하는 이종적층성장(heteroepitaxial growth)에 의해 소재화되고 있다. GaN 적층막을 제조하기 위하여 사용되는 기판은 열팽창계수의 차이가 적고 화학적, 열적으로 안정해야 한다. MgO, ZnO, 스피넬과 사파이어 등의 산화물 단결정들이 GaN 적층 성장용 기판으로 제안되어 있었지만 이 중에서 사파이어( $\alpha-Al_2O_3$ )가 가장 일반적으로 사용되고 있다<sup>1,2</sup>. GaN 단결정 박막은 밴드갭 에너지(band-gap energy)가 3.4 eV로서 가시광선 및 자외선 영역의

광을 방출할 수 있는 차세대 광전소재로 주목되고 있다. 실제로 사파이어 기판위에 GaN 단결정막을 입힌 후 도핑(doping)에 의하여 청색 LED(Light Emitting Diode)를 실현시키고 있다<sup>3-5</sup>.

GaN 적층막을 결함없이 균일하게 제조하기 위해서는 기판 표면의 물리적 성상이 매우 중요한데 양질의 사파이어 기판을 얻는 방법은 다음과 같다. 먼저 알루미늄( $Al_2O_3$ ) 분말을 용융시켜 수평 방향 결정화법(horizontal direction crystallization)으로 사파이어 단결정을 제조하고 있다. 이 단결정을 Laue X-ray diffraction과 XRD data를 이용하여 배향(orientation)에 따라 절삭함으로써 배향된 얇은 기판(wafer)

를 얻고 있다<sup>6</sup>. 이렇게 자른 기판을 여러 단계로 연마하는데 보통 다이아몬드 분말을 사용하고 있다. 입자 직경이 100  $\mu\text{m}$ 인 연마제로 시작하여 점차 작은 입자인 50~20  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$ 로 연마하고 최종적으로 아세톤과 증류수로 세척하여 말린다. 이렇게 준비한 사파이어 기판 표면은 기계적 연마(mechanical polishing) 과정으로 인해 손상된 결정격자의 어긋남(dislocation)이 존재하게 된다. 이러한 결점을 완화시키는데에는 여러가지 방법들이 있다. Vardiman 등<sup>7</sup>에 의하면 사파이어 기판의 거칠음은 1700  $^{\circ}\text{C}$ 에서 2~3시간 동안 진공 열처리(vacuum annealing)함으로써 제거된다고 보고하고 있다. 이런 열처리 동안 기판 표면의 스트레인(strain)이 감소되고 할퀴자국(scratch)도 많이 없어지지만 배향면에 에칭 자국(etching pit)이 생기는 경향이 있다. 한편 Reisman 등<sup>8</sup>에 의하면 1500  $^{\circ}\text{C}$ , 공기중에서 열처리할 때 사파이어나 MgAl 스피넬 표면의 연마에 의한 손상을 크게 감소시킬 수 있다고 보고하고 있다. 또한 Robinson 등<sup>9</sup>은 수소를 흘려 주면서 1205  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 가열하는 수소 에칭 방법도 연구하였는데, 장시간의 수소 열처리는 오히려 기판 표면을 손상시킨다고 보고하였다. 이렇게 고온에서 열처리하는 방법만을 사용한 기판은 GaN 적층막을 성장시키기 위해선 부적당하기 때문에 화학적 연마 과정을 더 거치고 있다. 화학적 연마는 사파이어가 용융염(molten salt), 염기, 산 및 몇몇 기체와 반응함을 이용하는 것인데 용융염으로 대표적인 물질은 용융 붕사(molten borax)<sup>10,11</sup>와 용융 바나늄 옥사이드(molten  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 등<sup>12</sup>이 있지만, 에칭 과정이 복잡하고 사파이어 배향에 크게 의존하는 단점이 있다. 황화 플루오르( $\text{SF}_6$  or  $\text{SF}_4$ )<sup>13</sup>, 플루오르화된 탄화수소( $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{ClF}_5$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$  등)<sup>14</sup>, 클로로트리플루오르메탄(Freon-13)<sup>15</sup>같은 기체상 에칭은 모두 기판 표면을 향상시킨다고 알려져 있으나 기체가 매우 유독하여 취급하기 어렵고 실험장비가 비싼 단점이 있다. 한편 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )은 사파이어 기판의 가장 좋은 에칭제로 알려져 있다. Scheuplein 등<sup>16</sup>은 (0001)면이 320  $^{\circ}\text{C}$ 에서 처리할 때 어긋남 자국(dislocation pit)이 형성되는 것을 발견했다. 또한 인산에 황산을 섞은 혼합산용액에서 여러가지 배향의 사파이어 기판을 에칭하는 방법도

다른 연구자들에 의해 많이 연구되어 왔다<sup>17,18</sup>. Barber 등<sup>19</sup>은 진한 수산화칼륨(KOH)으로, Alford 등<sup>20</sup>은 황산수소칼륨( $\text{KHSO}_4$ )으로 (0001)과 (2 $\bar{1}\bar{1}0$ )면 사파이어를 675  $^{\circ}\text{C}$ 에서 에칭하였다.

본 연구에서는 이런 여러가지 화학적 연마 방법 중에서 장치가 간단하고 비교적 유독성이 적은 산으로 c면(0001), R면( $\bar{1}012$ ), m면(10 $\bar{1}0$ )과 a면(11 $\bar{2}0$ ) 사파이어 배향면에 대하여 산의 혼합비를 바꾸면서 에칭시간과 온도를 변수로 에칭속도에 관해 조사하였다.

## 실 험

사파이어 시료는 100 $\times$ 100 $\times$ 1~2 mm 크기로 양쪽면이 연마된 기판을 구입하였다. 기판의 결정면은 정확한 면으로부터 1 $^{\circ}$  미만의 편차를 갖는 것을 일본 고순도 화학으로부터 구입하여 절삭기로 5 $\times$ 5 $\times$ 1~2 mm로 잘라 사용하였는데, 사파이어의 배향은 c면(0001), R면( $\bar{1}012$ ), m면(10 $\bar{1}0$ )과 a면(11 $\bar{2}0$ )이었다. 사파이어 기판의 배향은 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku D/MAX III-B)로 확인하였다. XRD 측정은 Cu target을 X-선 광원으로 하고 35 kV, 15 mA에서 수행하였다. 일정한 배향의 기판은 아세톤과 증류수로 각각 초음파 세척(ultrasonic cleaning)을 한 후 오븐에서 말렸다. 사파이어 기판의 화학적 에칭은 강산을 택했는데, 시약용 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 과 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 을 사용하였고, 기판 세척을 위해 사용된 왕수는 35% HCl과 60%  $\text{HNO}_3$ 으로 제조하였다. 인산은 150  $^{\circ}\text{C}$ 에서 무수물 상태로 되기 시작하고, 200  $^{\circ}\text{C}$ 에선  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pyrophosphoric acid)로 변하며, 300  $^{\circ}\text{C}$  이상으로 가열하면  $\text{HPO}_3$ (metaphosphoric acid)로 되면서 승화되기 때문에 인산만으로 사파이어 기판을 에칭할 때는 불용성 침전물이 형성된다. 그러나 인산에 황산을 일정 비율 섞어준 혼합 산용액으로 에칭할 때는 이런 불순물이 생기지 않는다. 이는 황산이 인산의 분해나 고분자화(polymerization)가 일어나는 것을 방지해 주기 때문이다. 따라서 황산과 인산의 혼합 산용액에서의 사파이어 기판 에칭 실험을 Fig. 1에 나타낸 에칭 장치로 270~340  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위 안에서 수행하였다. 에칭 장치의 재질은 석영을 사용하였는데 에칭반응기와 기판 지지대 두 부분으로 구성되어 있다. 외경 52 mm, 길이 95 mm인 석영관 위에 외경

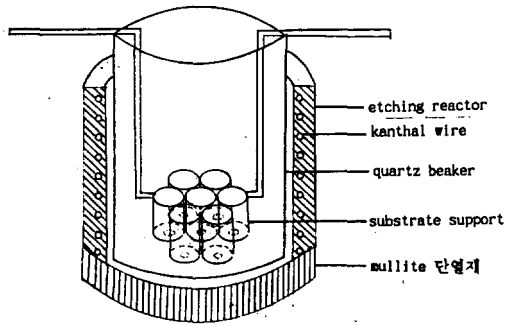


Fig. 1. Schematic representation of acid etching apparatus.

1 mm 두께인 칸탈선을 4 mm 간격으로 감고, 반응기 밑바닥도 몰라이트(mullite) 단열재 벽돌에 홈을 파서 칸탈선을 열선으로 사용하였다. 기판 지지대는 외경 8 mm, 길이 20 mm인 작은 원통형 석영관을 7~12개를 붙여서 만들었는데 밑면은 약 3 mm의 구멍이 있어서 사파이어 기판이 산용액에 잠길 수 있도록 하였다. 위의 산에칭 장치를 이용하여 여러 가지 배향의 사파이어 기판을 황산과 인산의 혼합 비율, 온도와 시간의 함수로 에칭 실험을 수행한 후 왕수로 세척하여 증류수로 씻어 말렸다. 에칭 전과 후의 기판의 무게 차이를 구하여, 사파이어 기판의 표면적과 밀도( $d=3.97 \text{ g/cm}^3$ )로부터 에칭속도를 계산하였다. 또한 에칭 후의 사파이어 기판의 표면조직은 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM 840A)으로 관찰하였다. 20 keV로 가속된 전자선을 사용하였으며 표면으로부터 방출되는 후방산란전자(backscattered electron)를 검출하여 지형학적 영상(topographic image)을 관찰하였다. 이때 검출기와 시료간의 거리는 10 mm로 매우 가까운 거리였다.

**결과 및 고찰**

**사파이어의 결정구조.** 사파이어( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )는 사방정계(rhombohedral) 구조로 해석할 때는  $R\bar{3}c$  공간군을 갖고 있으며 격자상수는  $a_0=5.128 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=55^\circ 20'$ 이다. 이를 육방정계(hexagonal) 구조로 해석하면  $a_0=4.763 \text{ \AA}$ ,  $c_0=13.003 \text{ \AA}$ 이다<sup>21</sup>. 사파이어 단결정의 원자 배열 상태를 살펴보면 산소원자층은 AB형의 hcp(hexagonal close packing) 배열을 하고 있으며 알루미늄 원자층은 ABC형 배열을 이루고 있다. 알루미늄 원자는 산소 배위 팔면체의 체심에 위치하여

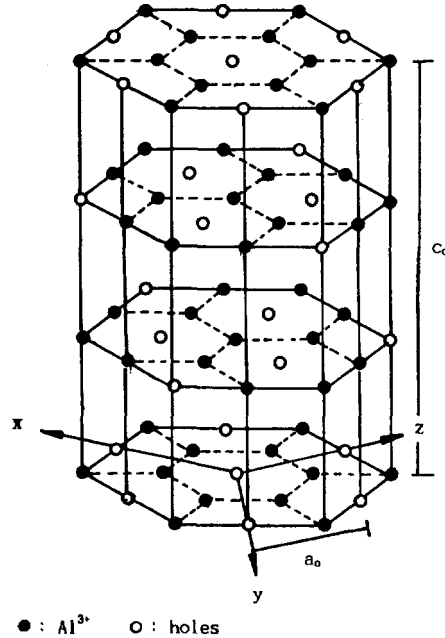


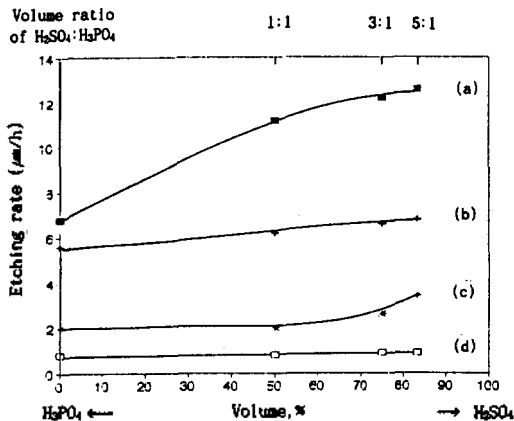
Fig. 2. Distribution of  $\text{Al}^{3+}$  and holes on the simple hexagonal lattice<sup>21</sup> (filled circle:  $\text{Al}^{3+}$ , open circle: holes).

전체 팔면체의 체심 위치중 2/3를 차지하고 있으며 산소 원자는 알루미늄 원자 4개로 구성된 양이온 사면체의 체심에 자리하고 있다. Fig. 2에서는 알루미늄 이온을 골격으로 하여 단순한 육방정계 격자로 나타낸 사파이어 구조를 나타냈다. 여기서 검은 점은  $\text{Al}^{3+}$  이온, 흰 점은 hole을 의미한다. 사파이어 기판은 노출된 표면의 배향에 따라 XRD 피크가 달라지는데 실험에 사용한 기판의 전형적인 XRD 분석 결과를 요약, 정리하면 Table 1과 같다.

**혼합 산용액의 조성.** c면, R면, m면과 a면 사파이어 기판의 에칭을 위하여 인산만을 사용하였을 때와 황산을 첨가하였을 때의 에칭 실험을 Fig. 3에 나타내었다. 280 °C 에서 30분간 에칭한 결과로서, 순수한 인산만을 사용하였을 때보다 황산을 첨가했을 때 에칭이 더 많이 일어났으며, 황산과 인산의 부피비율이 1:1<3:1<5:1 순서로 황산 양이 많아질수록 에칭이 잘 됨을 나타내는 반면, 황산만을 사용할 때는 전혀 에칭이 되지 않는다. 이로부터 주된 에칭 반응은 인산에 의한 것이고 황산은 수소 이온 농도를 높여줌으로써 인산이 분해되거나 고분자화 되는 것을 억제하여 산에칭시 반응을 보조해 주는

Table 1. 사용된 기판의 표면 배향에 따른 XRD 분석 결과

사파이어 배향	d Å	2θ	hki l
R-face	3.479	25.58	(10 $\bar{1}$ 2)
( $\bar{1}$ 012)	1.740	52.55	(2024)
	1.160	83.21	(3036)
a-face	0.868	125.20	(4048)
(11 $\bar{2}$ 0)	2.379	37.78	(1120)
(11 $\bar{2}$ 0)	1.190	80.69	(2240)
c-face	2.165	41.68	(0006)
(0001)	1.083	90.67	(00012)
m-face	1.374	68.19	(3030)
(10 $\bar{1}$ 0)			

Fig. 3. Variation of etching rate with acid etchant composition for (a) (0001), (b) ( $\bar{1}$ 012), (c) ( $10\bar{1}$ 0) and (d) ( $11\bar{2}$ 0) sapphire at 280 °C.

역할을 하는 것으로 생각된다. 한편 320 °C에서 황산과 인산의 부피비율을 변화시켰을 때도 위와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

**에칭속도.** Fig. 3에서 보는 바와 같이 c면과 R면은 m면과 a면에 비하여 상대적으로 에칭이 잘 되나 m면과 a면은 에칭이 매우 느린 것을 알 수 있었다. 이렇게 사파이어 기판의 배향에 따라 에칭속도가 달라지는데 에칭 속도를 증가시키기 위해 황산과 인산의 부피비율을 3:1로 고정시키고 보다 높은 온도인 315 °C에서 c면과 R면 사파이어를 시간에 따라 에칭시킨 후, 층 두께의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. c면이 R면보다 기울기가 크므로 c면의 에칭속도가 더 빠름을 알 수 있었다. 에칭두께를 에칭시간에 대하여 다음 식으로 표현할 수 있었다.

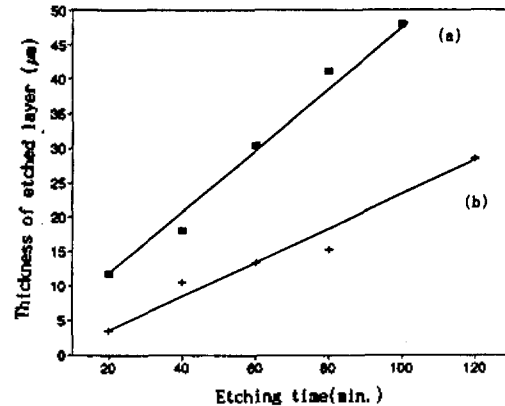
Fig. 4. Thickness of etched layer of (a) (0001) and (b) ( $\bar{1}$ 012) sapphire as a function of time for  $H_2SO_4:H_3PO_4=3:1$  composition.

Table 2. Atomic package density of sapphire orientation

Orientation of sapphire	Al atomic package density on surface (atom/cm <sup>2</sup> )	Etching rate (μm/h)			
		282 °C	300 °C	312 °C	321 °C
(0001)	$10.18 \times 10^{14}$	11.3	25.1	47.4	68.9
( $11\bar{2}$ 0)	$5.59 \times 10^{14}$	0.9	2.7	3.5	6.3
( $\bar{1}$ 012)	$4.09 \times 10^{14}$	4.0	13.6	33.2	48.8
( $10\bar{1}$ 0)	$3.23 \times 10^{14}$	1.4	4.8	10.6	14.4

$$c\text{면의 경우, } l = 1.12 + 0.48t, r = 0.994$$

$$R\text{면의 경우, } l = -0.72 + 0.23t, r = 0.982$$

$l$ : 에칭된 층두께(μm),  $t$ : 에칭시간(min),  $r$ : 상관계수

한편 280~320 °C 범위에서 온도를 변화시키며 황산과 인산의 부피비율이 3:1인 혼합 산용액에서 여러가지 배향의 사파이어를 30분씩 에칭시킨 결과를 Table 2와 Fig. 5에 나타냈다. 이때의 에칭 온도는  $\pm 2$  °C의 오차를 가졌으며, 280 °C 미만에서는 m과 a면 사파이어의 에칭속도가 매우 낮아 면에 따른 에칭속도 차이를 구분하기 어려웠으며, 330 °C 이상에서는 혼합 산용액에도 불용성 침전물이 생겨서 이 온도 미만으로 실험온도를 제한하였다. Fig. 5를 살펴보면 에칭속도는 ( $11\bar{2}$ 0) < ( $10\bar{1}$ 0) < ( $\bar{1}$ 012) < (0001)면의 순서로 커짐을 알 수 있는데 이는 사파이어 면에 노출된 알루미늄 원자의 원자충진밀도(atomic pac-

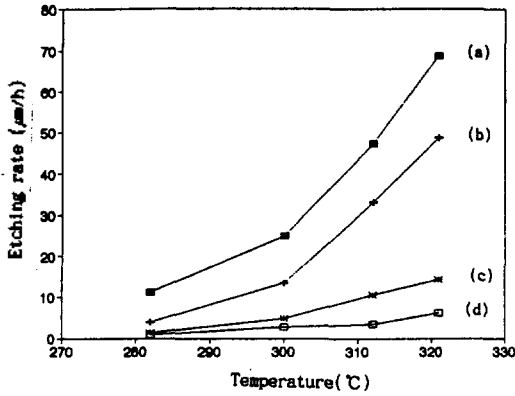


Fig. 5. Variation of etching rate of (a) (0001), (b) (1012), (c) (1010) and (d) (1120) sapphire as a function of temperature for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=3:1 composition.

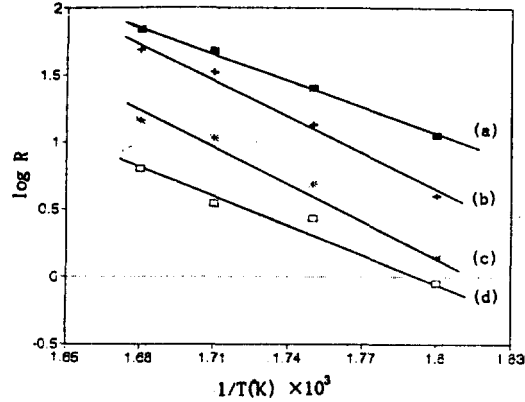


Fig. 6. Plots of log R vs. 1/T of (a) (0001), (b) (1012), (c) (1010) and (d) (1120) sapphire for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=3:1 composition.

kage density)로 비교된다. 여러가지 배향의 사파이어 기판에 대하여 알루미늄 원자들 기준으로 원자충진밀도를 계산한 값은 Table 2에 요약했다. 일반적으로 원자충진밀도가 클수록 산에칭이 잘 일어나서 에칭속도가 빨라지는데 이 실험에선 c면, R면과 m면의 경우는 일치하였으나 a면의 경우는 그렇지 않았다. 요컨대 사파이어의 에칭속도는 기판의 배향면에 의존하고 있으나 각 면의 표면에 노출된 구성원자의 충진밀도만으로는 설명할 수 없다는 것을 알 수 있었다.

산에칭시 기판의 활성화에너지. 산에칭시 각 배향의 사파이어 기판에 대한 활성화에너지를 구하기 위하여 Fig. 5의 데이터로부터 log R을 1/T에 대하여 plot시킨 그래프는 Fig. 6과 같다. 온도와 에칭속도는 semilog plot에서 직선관계를 나타내는데 사파이어면에 따라 기울기가 다름을 알 수 있었으며, 이로부터 에칭온도에 따른 속도식을 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$\log R_{\text{Sapphire}} = \frac{-a \times 10^3}{T} + b$$

여기서 R은 사파이어 기판의 에칭속도(μm/h)를, T는 절대온도 K를 의미하고 있다. 사파이어 기판의 배향에 따른 위의 속도식의 상수값과 활성화에너지를 Table 3에 요약했다. 이로부터 에칭 과정이 기판 표면에 매우 의존적이며, 속도 결정 인자는 확산 제어

Table 3. Activation energy and constants of etching rate equation of sapphire

Orientation of sapphire	a	b	E <sub>a</sub> (kcal/mol)
(0001)	6.66	13.05	30.37
(1012)	9.26	17.30	42.23
(1010)	8.67	15.80	39.53
(1120)	6.67	12.01	30.41

(diffusion-controlled)보다는 오히려 배향 제어(orientation-controlled)에 의존하는 것으로 관찰되었다.

기판의 표면조직. 기판 표면에 에칭 자국이 생기는 것을 관찰하기 위하여 사파이어 기판을 황산과 인산의 부피비율이 3:1인 혼합 산용액으로 상대적으로 높은 온도인 340°C에서 30분간 에칭시킨 후에 주사전자현미경으로 후방산란전자를 검출하여 기판 표면을 관찰한 결과를 Fig. 7에 보였다. Fig. 7(a)는 총 두께를 64.6 μm 깎아낸 (0001)면 사파이어 표면으로써 5×10 μm 넓이의 홈이 파인 모양으로 관찰되었고 Fig. 7(b)는 총 두께가 46.5 μm 감소한 (1012)면 사파이어로 기다란 마름모가 블록 솟은 모양으로 보였다. Fig. 7(c)는 총 두께가 16.2 μm 감소한 (1010)면 사파이어로 결함없는 깨끗한 표면이었고 Fig. 7(d)는 총 두께를 5.1 μm 감소시켰을 때의 (1120)면 사파이어로 1×2 μm 넓이의 작은 홈이 관찰되었다. 한편 Fig. 7(e)는 (1012)면 사파이어를 전혀 산에칭시키지 않았을 때의 표면사진으로 다른 면의 사파

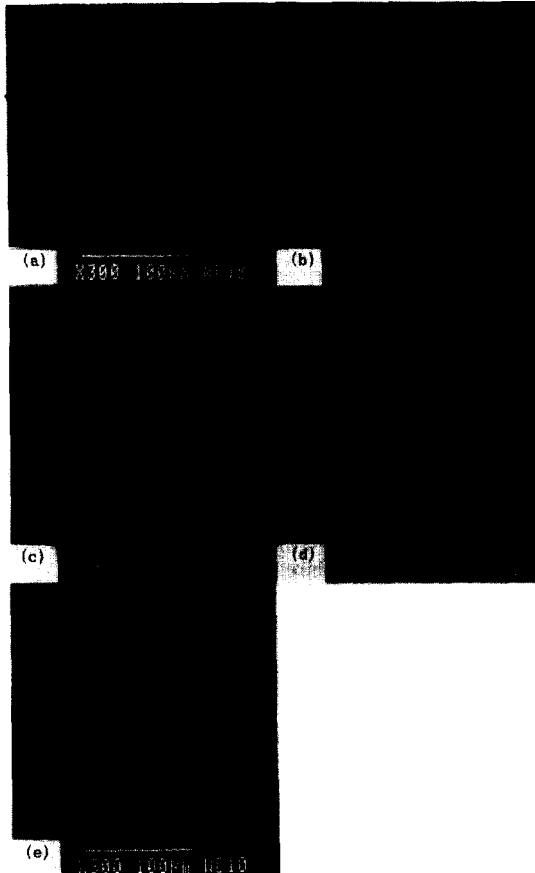


Fig. 7. SEM photograph after etching (a) (0001), (b) ( $\bar{1}012$ ), (c) ( $10\bar{1}0$ ) and (d) ( $11\bar{2}0$ ) sapphire at  $340^\circ\text{C}/30$  min for  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 3 : 1$  composition, and (e) before etching ( $\bar{1}012$ ) sapphire.

이어도 같은 모양을 나타냈는데, 사파이어 면에 따라 에칭된 표면 모양이 각각 달랐으며 이중 에칭 자국이 가장 적게 생기는 기판은 ( $10\bar{1}0$ )면 사파이어 표면인 것을 알 수 있었다.

## 결 론

고품질의 GaN-Epi막을 제조하기 위하여 사파이어 기판에 대한 산에칭을 조사하였다. 혼합 산용액의 조성은 황산과 인산의 부피비율이  $1 : 1 < 3 : 1 < 5 : 1$ 의 순서로 에칭이 잘 되었다. 사파이어 배향면에 따라 에칭속도가 달랐는데,  $280 \sim 320^\circ\text{C}$ 의 온도범위와  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 3 : 1$ 의 조성에서 ( $11\bar{2}0$ ) $\langle$ ( $10\bar{1}0$ ) $\langle$ ( $\bar{1}012$ ) $\langle$ ( $0001$ )면의 순서로 에칭속도가 컸으며, 이때

의 활성화에너지는 ( $0001$ ) $\langle$ ( $11\bar{2}0$ ) $\langle$ ( $10\bar{1}0$ ) $\langle$ ( $\bar{1}012$ ) 순이었다. 산에칭 후 사파이어 기판의 표면은 배향면에 따라 다른 에칭 자국을 보여주었다.

## 인 용 문 헌

1. Elwell, D.; Elwell, M. M. *Progr. Crystal Growth Characterization* 1988, 17, 53.
2. Karpinski, J.; Jun, J.; Porowski, S. *J. Crystal Growth* 1984, 66, 1.
3. Wickenden, D. K.; Faulkner, K. R.; Brander, R. W. *J. Cryst. Growth* 1971, 9, 158.
4. Pankove, J. I. *Journal of Luminescence* 1973, 7, 114.
5. Ilegems, M. *J. Cryst. Growth* 1972, 13/14, 360.
6. Bagdasarov, K. S.; Dobrovinskaya, E. R.; Litvinov, L. A.; Pishchik, V. V. *Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Phys.* 1973, 37, 2362.
7. Vardiman, R. G. *J. Electrochem. Soc.* 1971, 118(11), 1804.
8. Reisman, A.; Berkenblit, M.; Cuomo, J.; Chan, S. A. *J. Electrochem. Soc.* 1971, 118(10), 1653.
9. Robinson, P. H.; Wance, R. O. *RCA Review* 1973, 34.
10. Wang, C. C. *J. Appl. Phys.* 1969, 40, 3433.
11. Zeveke, T. A.; Kornev, L. M.; Tolomasov, V. A. *Soviet Phys. Cryst. (English Trans.)* 1968, 13, 493.
12. Faktor, M. M.; Fiddymont, D. G.; Hewns, G. R. *J. Electrochem. Soc.* 1967, 114, 356.
13. Manasevit, H. M.; Morritz, F. L. *J. Electrochem. Soc.* 1967, 114(2), 204.
14. Manasevit, H. M. *J. Electrochem. Soc.* 1968, 115(4), 435.
15. Manasevit, H. M. *J. Electrochem. Soc.* 1974, 121(2), 294.
16. Scheuplein, R.; Gibbs, P. J. *Am. Ceram. Soc.* 1960, 43, 458.
17. Marasina, L. A.; Malinovsky, V. V.; Pichugin, I. G.; Prentky, P. *Crystal Res. and Technol.* 1982, 17(3), 365.
18. Kalinski, Zb. *Kristall and Technik* 1977, 12(10), 1105.
19. Barber, D. J.; Tighe, N. J. *J. Res. Nat. Bur. Stds.* 1965, 69A, 271.
20. Alford, W. J.; Stephens, D. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1963, 46, 193.
21. Wyckoff, W. G. *Crystal Structure*; Interscience: New York, 1969; Ch. VA, p 8.