

Bridgeman 법에 의한 CdIn_2Te_4 단결정 성장과 열처리 효과

홍광준[†] · 이상열 · 문종대*

조선대학교 물리학과

*동신대학교 광전자공학과

The Effect of Thermal Annealing and Growth of CdIn_2Te_4 Single Crystal by Bridgeman Method

K. J. Hong[†], S. Y. Lee and J. D. Moon*

Department of Physics, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

*Department of Photoelectric, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(2003년 1월 11일 받음, 2003년 3월 18일 최종수정본 받음)

Abstract The p- CdIn_2Te_4 single crystal was grown in the three-stage vertical electric furnace by using Bridgeman method. The quality of the grown crystal has been investigated by the x-ray diffraction and the photoluminescence measurements. From the photoluminescence spectra of the as-grown CdIn_2Te_4 crystal and the various heat-treated crystals, the (D^0 , X) emission was found to be the dominant intensity in the photoluminescence spectrum of the $\text{CdIn}_2\text{Te}_4:\text{Cd}$, while the (A^0 , X) emission completely disappeared in the $\text{CdIn}_2\text{Te}_4:\text{Cd}$. However, the (A^0 , X) emission in the photoluminescence spectrum of the $\text{CdIn}_2\text{Te}_4:\text{Te}$ was the dominant intensity like an as-grown CdIn_2Te_4 crystal. These results indicated that the (D^0 , X) is associated with V_{Te} acted as donor and that the (A^0 , X) emission is related to V_{Cd} acted as acceptor, respectively. The p- CdIn_2Te_4 crystal was found to be obviously converted into the n-type after annealing in the Cd atmosphere. The origin of (D^0 , A^0) emission and its TO phonon replicas is related to the interaction between donors such as V_{Te} or Cd_{int} , and acceptors such as V_{Cd} or Te_{int} . Also, the In in the CdIn_2Te_4 was confirmed not to form the native defects because it existed in the stable form of bonds.

Key words hot well epitaxy, single crystal thin film, Hall effect, photoluminescence, point defect

1. 서 론

Space group S^2_4 -I4인 defect chalcopyrite구조¹⁾를 갖는 CdIn_2Te_4 는 태양전지,²⁾ acousto-optical 소자,³⁾ schottky diode,⁴⁾ thermal sensor⁵⁾ 등으로 쓰일 수 있기 때문에 많은 관심을 갖는 물질중의 하나이다. 따라서, CdIn_2Te_4 의 소자 응용을 위해서는 이 물질의 광전기적 특성을 아는 것이 중요하다. 그리고, 이러한 특성들은 삼원(ternary) 화합물을 형성하는 개개의 원자들과 연관된 point defect에 의해 결정된다. 특히 광발광(photoluminescence) 스펙트럼은 반도체의 결함 구조를 분석하는 방법으로 널리 이용된다. 그러나, 단지 몇몇의 연구자들이 결정구조⁶⁾와, 위상 다이어그램,⁷⁾ 광전기적 성질³⁻⁷⁾과 같은 CdIn_2Te_4 에 대한 기본적인 특성들에 대해서 조사하였을 뿐이다. 더우기, 광발광 실험을 이용한 CdIn_2Te_4 결정의 point defect 분석은 아직도 알려진 것이 많지 않다.

CdIn_2Te_4 는 성장과정에서 Cd와 Te가 In과 비교해서 더 높은 증기압을 갖는다. 따라서 이것은 CdIn_2Te_4 를 고온으로 성장하는 동안 내재된 결함들이 비화학론적인(non-

stoichiometric) 조성에 기인하여 생성된다는 것을 의미한다. 이들 결함 즉 cadmium vacancy(V_{Cd})와 tellurium vacancy(V_{Te}), cadmium interstitial(Cd_{int}), tellurium interstitial(Te_{int}), 그리고 이들 point defect들과의 복합체 같은 내재된 결함들은 결정 성장 후 결정이 생각하는 과정에서 형성되어진다고 알려져 있다. 결함들 가운데 V_{Te} 와 Cd_{int} 는 주개(donors)로써 작용하는 결함들이고 V_{Cd} 와 Te_{int} 와 같은 또 다른 결함들은 깊은 준위를 형성하거나 또는 받개(acceptors)로 작용한다.

본 연구에서는 Bridgeman방법을 이용하여 CdIn_2Te_4 의 단결정을 3단 수직 전기로에서 성장하였다. 막 성장된 CdIn_2Te_4 와 여러 열처리한 결정들에 대한 지배적인 point defect들이 광발광 측정에 의해 연구되었다. 이러한 결과들로부터 우리는 CdIn_2Te_4 결정 내에서 내재된 결함들의 기원에 대하여 논의할 것이다

2. 실험

단결정 성장을 위해 CdIn_2Te_4 의 다결정이 다음과 같이 준비되었다. 먼저 6N 순도를 갖는 덩어리 형태의 Cd와 In, Te 물질들을 화학론적비로 칭량한 후, 석영관에

[†]E-Mail : kjhong@mail.chosun.ac.kr

넣어 진공 봉입 하였다. 진공 봉입된 앰플(ampoule)을 합성로에 넣은 후, 연속적으로 분당 한번씩 좌우로 진동시켜 시료가 잘 섞이도록 하였다. 이때 Cd 또는 Te의 증기압 때문에 앰플이 파괴되는 것을 피하기 위하여 온도는 1050°C까지 서서히 증가시켰으며, 1050°C에서 24시간 동안 유지시켰다. 다음 단계로 단결정을 성장시키기 위하여 성장된 CdIn₂Te₄ 다결정을 원추형 끝을 갖는 앰플 속에 넣고 다시 진공 봉입 하였다. 준비된 앰플은 원추형의 끝이 아래로 향하도록 하여 Bridgeman법의 3단 수직 전기로 안에 장착하였다. 3단 수직 전기로는 Fig. 1과 같다. CdIn₂Te₄를 성장하기 위한 3단 수직 전기로의 상·중·하의 온도는 각각 700°C와 900°C, 350°C가 되도록 온도를 서서히 증가시켰으며, CdIn₂Te₄를 균일하게 용융시키기 위하여 48시간 동안 유지시켰다. 그 후 원추형의 끝이 중간 위치의 900°C 부분에 오도록 하고 앰플의 하강 속도를 0.75 mm/h로 조절하면서 결정을 성장하였다. 온도는 성장하는 동안 ±1°C 내에서 유지시켰다. 결정의 crack을 막기 위해 10시간 동안 20°C/h 비율로 앰플의 온도가 낮아지도록 하강시켰다. Fig. 2는

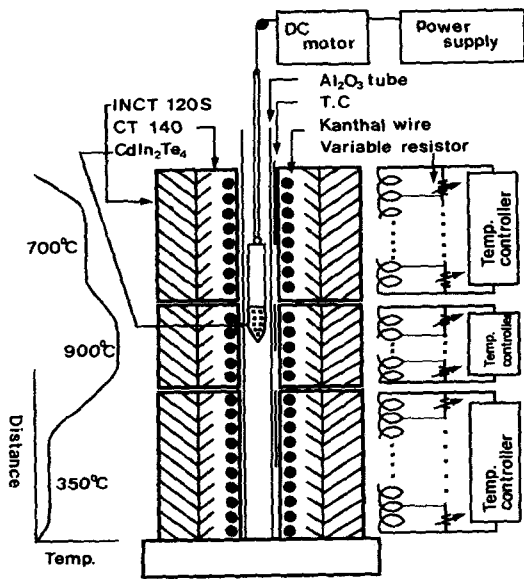


Fig. 1. Block diagram of the three-stage vertical electric furnace.

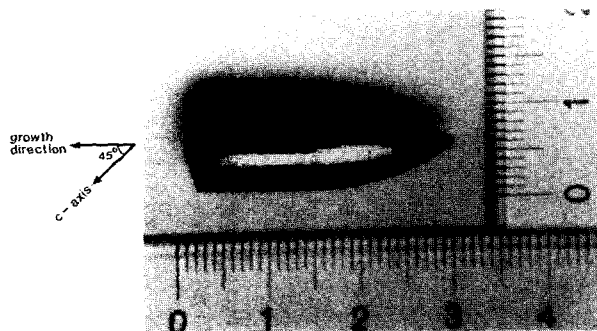


Fig. 2. Photograph of the grown CdIn₂Te₄ crystal. The c-axis of crystal tilted an angle of 45 degrees on the growth direction.

원추형 모양의 CdIn₂Te₄ 결정 성장 사진을 보인 것이다.

성장된 CdIn₂Te₄ 결정의 구조적 성질은 x선 분말법과 Laue 배면 반사(back-reflection Laue)법으로 분석하였다. 또한, 광발광 측정에서는 band edge로부터 방출된 엑시톤은 결정의 표면 조건에 강하게 의존한다. 따라서 같고 연마된 결정의 표면은 광발광에 영향을 주기 때문에⁸⁾ 우리는 CdIn₂Te₄ 결정의 (110) 벽개면을 따라 쪼개어진 시료를 바로 실험에 사용하였다. CdIn₂Te₄:Cd과 CdIn₂Te₄:Te, CdIn₂Te₄:In의 광발광 시료를 만들기 위해 막 성장된(as-grown) CdIn₂Te₄는 각각 Cd와, Te, In과 함께 수정관의 앰플에 넣어져 진공 봉입 되었다. 봉입된 앰플은 각각 400°C에서 30분, 650°C에서 1시간, 850°C에서 30분 동안 분위기 열처리되었다. 열처리된 시료들의 광발광 측정은 저온 냉각 장치(AP Inc. CSA 202B, DE 202S) 속에서 10 K 온도에서 실행하였다. Ar⁺ 레이저(USA, Coherent, INNOVA 300, 8.8 W)의 514.5 nm 파장에 해당하는 빛이 CdIn₂Te₄ 시료의 (110)면 c-축에 평행하게 조사되었고, 시료로부터 나오는 빛은 단색화(monochrometer) 장치에 의해 분광하였다.

분광된 빛은 PM tube(RCA, C3-1034)로 검출되고 전류로 변환되어 lock-in-amplifier(EG&G 5210)에 의해 증폭되고 x-y 기록기로 기록하였다. van der Pauw 방법으로 Hall 효과 측정을 통하여 막 성장된 (110) 면 시료의 전기적 특성을 평가하였다. 이때 시료의 온도는 10 K에서 300 K까지 변화하며 측정되었다

3. 결과 및 고찰

3.1 결정 구조와 전기적 특성

x선 분말법을 이용하여 구한 chalcopyrite CdIn₂Te₄의 결정 구조는 (112) (103) (202) (211)와 같은 면들에서 전형적인 회절 피크들을 보였다. 이들 회절 무늬로부터 외삽법으로 구한 격자 상수 a₀와 c₀는 각각 6.219 Å과 12.396 Å이었다. 이 값은 Nikolic등⁹⁾에 의해 얻어진 값과 잘 일치한다. Fig. 3의 Laue 배면 반사(back-reflection Laue)법에 의해 결정의 c-축에 수직인 (110)면으로 확인되었다. Fig. 2에서와 같이 측정된 Laue 패턴은 성장된 결정의 c-축이 성장 방향의 45도 각도로 기울어진 것을 보여준다.

막 성장된 CdIn₂Te₄ 결정의 전기적 특성은 van der Pauw 방법을 이용한 Hall 효과 측정으로부터 10 K에서 300 K까지 온도 범위에서 실행하였다. 300 K에서 결정의 운반자 농도, 홀 이동도, 전기 전도도 등은 각각 8.61 × 10¹⁷ cm⁻³, 2.42 × 10² cm²/V·sec, 33.38 Ω⁻¹cm⁻¹이고 p형 반도체임을 확인하였다. 10 K에서 측정한 이들 값은 각각 1.01 × 10¹⁵ cm⁻³, 2.64 × 10² cm²/V·sec, 4.27 × 10⁻² Ω⁻¹cm⁻¹이었다.

3.2. PL 스펙트럼

3.2.1. 막 성장된 CdIn₂Te₄ 결정

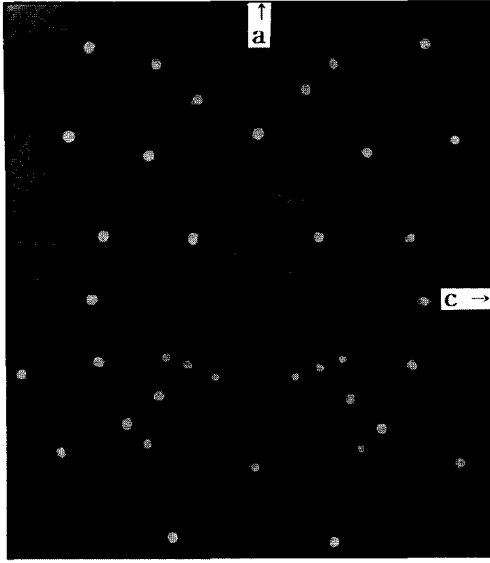


Fig. 3. Photograph of back-reflection Laue pattern of the {110} plane cut perpendicular to the c-axis of crystal.

Fig. 4는 10 K에서 측정된 막 성장된 CdIn₂Te₄ 결정의 전형적인 광발광 스펙트럼이다. 단파장 영역의 846.5 nm (1.4647 eV)와 864.2 nm (1.4347 eV)에서 두개의 피크들이 나타났다. 이 피크들은 자유 엑시톤(E_x)과 bound 엑시톤으로부터 중성 주개까지 재결합에 기인한 중성 주개 bound 엑시톤(D^0, X)이 관련이 있는 것으로 연상된다.

E_x^b 의 결합 에너지는 (1)식과 같다.

$$E_x^b = E(10) - E_x \quad (1)$$

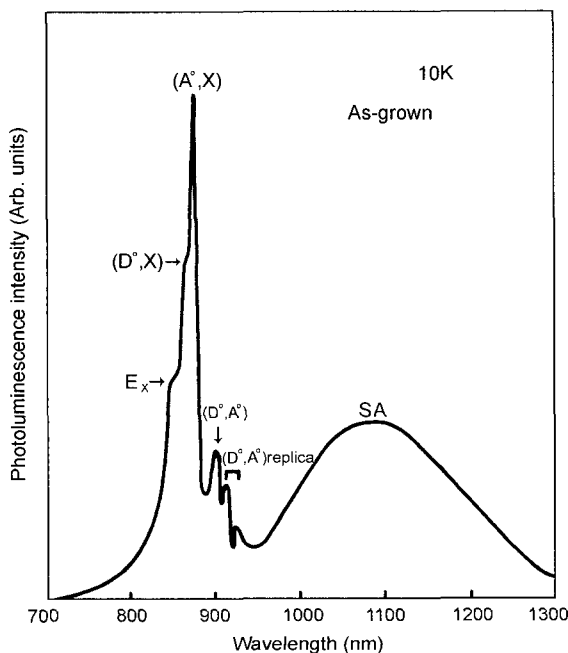


Fig. 4. A typical PL spectrum of the as-grown CdIn₂Te₄ crystal measured at 10 K.

여기에서, 1.4746 eV¹⁰⁾의 값을 갖는 E(10)은 10 K에서 에너지 bend gap이다. 따라서, E_x^b 는 9.9 meV (=1.4746 eV-1.4647 eV)로 계산되어진다. 중성 받개에 대응하는 엑시톤 (A^0, X)의 강한 피크는 871.5 nm (1.4226 eV)에서 나타난다. 이것은 막 성장된 CdIn₂Te₄ 결정에서 관측한 전형적인 p-형 광발광 스펙트럼이다. 이때, 반폭치(FWHM) 값은 16 meV이었다. 그것은 bound 엑시톤이 중성 받개에 전이(transition)하여 재결합한 것으로 여겨진다. 위에서 언급한 바와 같이, V_{Cd} 와 V_{Te} 는 Cd와 Te이 In보다 더 높은 증기압을 갖게 되므로서 CdIn₂Te₄에서 나타나고 있다. 그렇지만, Cd 원자들은 Te 원자들보다 더 낮은 증기압을 갖는다. 그러므로, V_{Cd} 의 농도는 V_{Te} 의 농도보다 더 낮을 것이다. 그래서, CdIn₂Te₄ 결정의 내재된 결함들은 고온 성장하는 동안에 비화학론적 성분 때문에 진행되어진다는 것을 의미한다. (A^0, X)발광을 위한 결합 에너지 E_{bx}^b 는 (2)식과 같다

$$E_{bx}^b = E(E_x) - E(A^0, X) \text{ or } E(A^0, X) \quad (2)$$

여기서, E_{bx}^b 는 42.1 meV (=1.4647 eV-1.4226 eV)로 계산되어진다. 또한, 중성 받개 준위의 이온화 에너지¹¹⁾ E_A 는 421 meV이고 $E_{bx}^b/E_A \approx 0.1$ 이다. 이것은 가전자대 edge 위 421 meV에 자리하고 있는 V_{Cd} 또는 Te_{int} 의 받개로 여겨진다. 동시에 이 값은 Hall 효과 측정에 의해 얻어진 p-형 반도체의 활성화 에너지 0.431 eV와 거의 일치한다. 광발광 측정에서 E_x 와 bound 엑시톤의 관측은 본 실험실에서 성장된 결정은 광학적으로 양질임을 알 수 있었는데 그것은 엑시톤의 발광은 전자와 홀 사이의 긴 영역(long range) coulomb coupling의 상호작용에 의해서만 관측될 수 있기 때문이다. 그리고, 897.0 nm 파장에서 방출하는 중성 주개-받개 쌍(D^0, A^0)과 이들의 TO 포논 복제를 관측하였다. (D^0, A^0) 발광은 에너지 밴드 갭에서 중성 주개와 중성 받개 상태들 사이의 상호 작용 때문에 일어난다. 또한 (D^0, A^0) 방출과 복제 사이의 에너지 차는 17.1 meV이고, TO 포논과 일치한다.⁹⁾ 장파장 영역 1070 nm (1.1586 eV)에서 비교적 강하고 폭이 넓은 피크는 self-activated(SA) 발광으로 여겨진다.

3.2.2. CdIn₂Te₄ 결정의 열처리 효과

막 성장된 CdIn₂Te₄ 결정의 여러 피크들의 기원을 알아보기 위해서 각각 In, Te, Cd 증기 분위기에서 열처리 한 후 이들에 대한 광발광 스펙트럼을 조사하였다. 첫 번째, In의 역할을 알아보기 위하여 850°C에서 30분간 In 증기 분위기로 열처리한 CdIn₂Te₄:In 시료를 준비하였다. Fig. 5에서는 10 K에서 측정된 CdIn₂Te₄:In의 광발광 스펙트럼을 보인 것이다. 이 스펙트럼은 Fig. 4에서 보였던 것과 일치한다. 이것은, In이 Cd와 Te보다는 선 공유결합(pre-covalent)과 적은 이온 chalcopyrite 화합물 형성에 관여하여 CdIn₂Te₄ 내에서 In이 Cd와 Te보다 더 공유결합을 형성하기 때문에 내재된 결함의 형성에는 관계하지 않는다는 것을 의미한다. 그러므로, 이러한 사실

은 In이 CdIn_2Te_4 에서 안정된 원소임을 알려주고 있다. 두번째, Fig. 6은 650°C 에서 1시간 동안 Te 증기 분위기에서 열처리된 $\text{CdIn}_2\text{Te}_4:\text{Te}$ 의 광발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기에서 지배적인 (A°, X) 피크는 막 성장된 CdIn_2Te_4 의 광발광 원자배열에서 보였던 것처럼 여전히 관측되었다 반면에 E_x 와 (D°, X) 의 봉우리는 완전히 사라졌다. 그러므로, (A°, X) 피크는 V_{Te} 자리가 포화된 Te로 치환되기 때문에 Te과는 관련되지 않는다. 이와 같은 것은 결정 내에서 작은 비화학론적 어긋남이 부격자(sublattice)내 빈자리 농도를 보상으로써 조절될 수

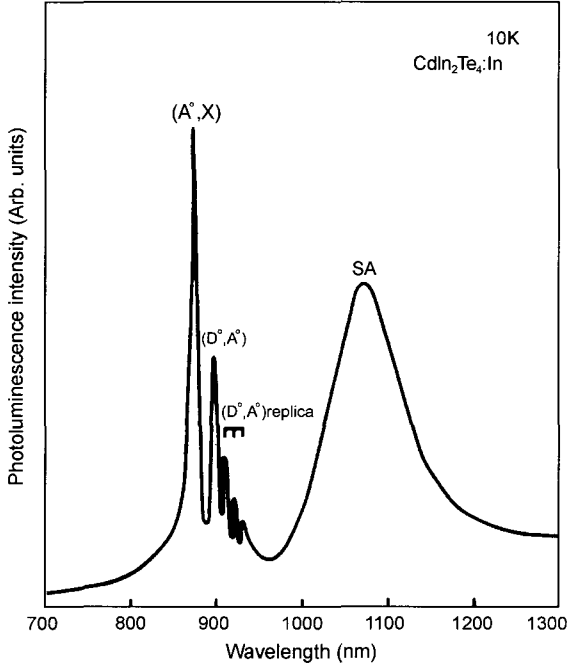


Fig. 5. The PL spectrum of $\text{CdIn}_2\text{Te}_4:\text{In}$ measured at 10 K.

있다는 것이 알려져 있다. 아마도, CdIn_2Te_4 내에는 V_{Cd} 와 V_{In} 가 존재하고 또한 과잉 Te 원자 존재 할 것이다. 그러나, CdIn_2Te_4 를 형성하기 위한 출발 물질에서 In 원자의 농도는 Cd 원자의 농도와 같다. 그러나, V_{In} 의 농도는 V_{Cd} 의 것보다 낮을 것이다. 왜냐하면, Cd 원자들은 In과 Te사이에 대부분의 공유결합이 일어나므로 공유결합에는 약하게 참여하기 때문이다. 결과적으로 V_{Cd} 는 V_{In} 의 것보다 더 많은 빈자리를 가질 수 있는 후보자이다. 따라서 (A°, X) 발광의 기원은 화학론적 어긋남에 기인해서 V_{Cd} 또는 Te_{In} 에 원인된 엑셉터 준위로 서술할 수 있다. 그리고, $\text{CdIn}_2\text{Te}_4:\text{Te}$ 에서 (D°, A°) 와 이들의 TO 포논 복제 발광은 막 성장된 CdIn_2Te_4 보다 더 우세하게 관측되었다. 그러므로, 이들 피크들은 반개로서 작용하는 V_{Cd} 또는 Te_{In} , 그리고 이들의 복합체와 관련이 있다. 또한, SA 발광의 세기는 Te 증기분위기에서 열처리한 후에는 증가하였다. 이것은 SA 발광의 원인이 V_{Cd} 와 Te_{In} 와 관련이 있음을 의미한다

마지막으로, 400°C 에서 30분간 Cd 증기분위기에서 열처리한 $\text{CdIn}_2\text{Te}_4:\text{Cd}$ 시료를 준비하였다. 이 열처리는 Cd에 의해 CdIn_2Te_4 는 포화되었다. Fig. 7은 10 K에서 측정된 $\text{CdIn}_2\text{Te}_4:\text{Cd}$ 의 광발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보여진 막 성장된 CdIn_2Te_4 의 광발광 스펙트럼과 비교하면, E_x 와 (A°, X) 의 피크들은 $\text{CdIn}_2\text{Te}_4:\text{Cd}$ 에서 완전하게 사라졌다. 이런 사라짐은 (A°, X) 가 V_{Cd} 의 반개 준위 또는 In_{Cd} 와 Cd_{In} 와 같은 antisite 자연 결함의 준위들과 확실하게 관련이 있음을 알려준다. 반면에, (D°, X) 발광은 $\text{CdIn}_2\text{Te}_4:\text{Cd}$ 의 광발광 스펙트럼에서 가장 우세한 세기를 나타내었고, 반폭치는 13 meV이었다. 그것은 이 피크가 전형적인 n-형 CdIn_2Te_4 임을 확인할 수 있었다. 그러므로, (D°, X) 피크는 V_{Cd} 자리가 포화된

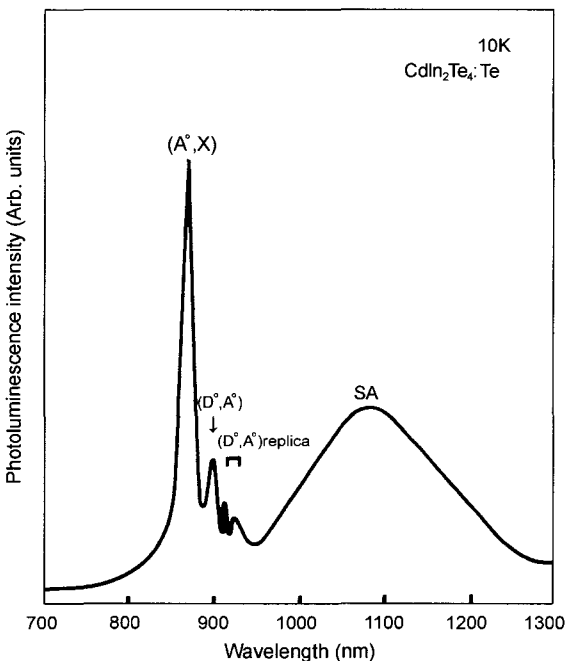


Fig. 6. The PL spectrum of $\text{CdIn}_2\text{Te}_4:\text{Te}$ measured at 10 K.

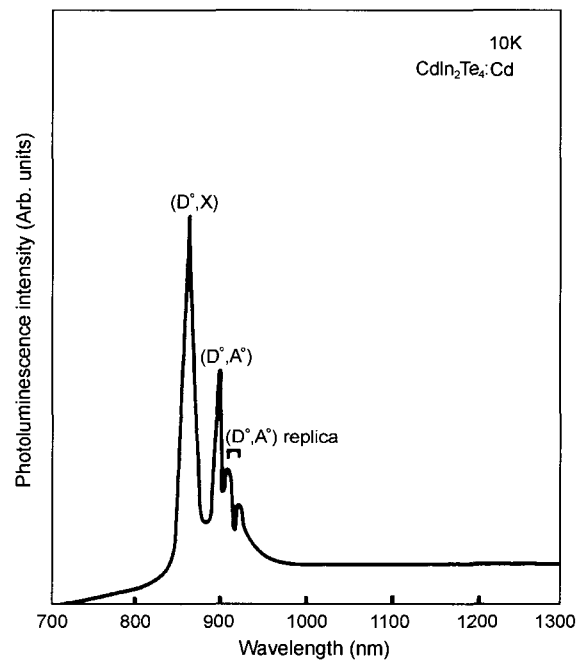


Fig. 7. The PL spectrum of $\text{CdIn}_2\text{Te}_4:\text{Cd}$ measured at 10 K.

Cd로 치환되어지기 때문에 Cd에 영향을 받지 않는다. 하지만, (D°, X)는 V_{Te}에 관련된다. (D°, X) 기원은 화학론적 어긋남 때문에 기인한 V_{Te} 또는 Cd_{int}의 주개 준위로 기술된다고 할 수 있다. 그리고, 이것은 400°C Cd 증기분위기에서 열처리로 막 성장된 CdIn₂Te₄ 결정이 n형으로 변환할 수 있다는 것을 의미한다. (D°, X)발광을 위한 결합 에너지 E_{bx}^b는 식 (2)에 의해 계산된다. 그러므로, E_{bx}^b는 30.1 meV임을 알 수 있었다. 또한, 중성 주개 준위의 이온화 에너지¹¹⁾ E_D는 E_{bx}^b/E_D ≃ 0.15로 나타낼 수 있으며, E_D는 201 meV 임을 알 수 있었다. CdTe에서 전도대 아래 0.2 eV에 위치한 유사 도너 준위는 문헌으로 보고되어 있으며, Cd_{int}¹²⁾와 연관되어진다. Ou 등은³⁾ n형 CdIn₂Te₄에서 관측된 0.21 eV 준위는 유사 내재된 결함 또는 이들 복합체와 관련되어 있다고 보고하였다. (D°, A°) 발광과 이들의 TO phonon 복제는 Cd 분위기에서 열처리되어진 시료에서 우세하게 관측되었다. (D°, A°) 발광의 기원은 주개로서 작용하는 V_{Te}와 Cd_{int} 또는 이들의 복합체의 point defect에 관계되어진 것으로 여겨진다. 반면에 SA peak는 CdIn₂Te₄:Cd에서 완전하게 보이지 않았다. 이것은 CdIn₂Te₄:Cd 결정이 Cd 분위기에서 열처리로 정제(purified)되었음을 의미한다. 또한 SA 방출의 사라짐은 V_{Cd}에 관계되어진 것임을 알 수 있었다.

4. 결 론

Bridgeman 방법에 의한 3단 수직 전기로를 이용하여 CdIn₂Te₄ 결정을 성장하였다. X선 회절 실험으로부터 CdIn₂Te₄ 결정은 단결정과 chalcopyrite 구조임을 확인하였다. Hall 효과 측정으로부터 300 K에서 운반자 농도와 Hall 이동도가 각각 8.61 × 10¹⁷ cm⁻³, 2.42 × 10² cm²/V·sec 임을 알 수 있었고, p형으로 성장되었음을 확인하였다. PL 측정으로부터 성장된 CdIn₂Te₄ 결정에서 E_x와 bound 엑시톤의 존재는 성장된 결정이 양질의 단결정임을 알 수 있었다. 성장된 CdIn₂Te₄ 결정과 여러 열처리 결정들로부터 얻어진 광발광 스펙트럼에서 (D°, X) 발광은 CdIn₂Te₄:Cd의 시료에서 가장 우세하였고, 반면에 (A°, X) 발광은 CdIn₂Te₄:Cd에서 완전하게 사라졌다. 하지만, (A°, X) 발광은 CdIn₂Te₄:Te에서 우세한 세기로 나타났다. 이러한 결과로부터 (D°, X)와 (A°, X) 발광은 각각 주개로서 작용하는 V_{Te}와 받개로서 작용하는 V_{Cd}에 기인한 것임을 알 수 있었다. 또한 이러한 발광의 결합에너지는

각각 30.1 meV와 42.1 meV로 측정되었다. 그리고, CdIn₂Te₄ 결정이 Cd 증기분위기에서 열처리한 후에 n형으로 type-conversion 되었음을 확인하였다. (D°, A°)에 관련된 발광의 기원은 V_{Te} 또는 Cd_{int}와 같은 주개들과 V_{Cd} 또는 Te_{int}와 같은 받개들 사이의 상호작용에 의한 것임을 알 수 있었다. SA 발광은 Cd 증기 분위기에서 열처리한 후에는 사라지고, Te 증기 분위기에서 열처리한 후에는 증가하였다. 이것은 SA 발광의 기원은 받개로서 작용하는 V_{Cd}와 Te_{int} 또는 이들의 복합체에 관계한 것임을 알 수 있었다. 마지막으로 CdIn₂Te₄ 결정에서 In은 결정 내에서 안정된 성분으로 존재하기 때문에 내재된 결함의 형성에는 영향을 주지 않았다.

감사의 글

본 논문은 2002학년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의해서 연구된 논문임.

참 고 문 헌

1. O. Madelung, in Landolt-Bornstein : Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited by O. Madelung (Springer-Verlag, Berlin, 1985), Vol. 17h, p.124.
2. A. L. Gentile, Prog. Crystal Growth Charact. **10**, 241 (1985).
3. S. S. Ou, S. A. Eshraghi, O. M. Stafsudd, and A. L. Gentile, J. Appl. Phys. **57**, 355 (1985).
4. S. Kianian, S. A. Eshraghi, O. M. Stafsudd, and A. L. Gentile, J. Appl. Phys. **62**, 1500 (1987).
5. V. Riede, H. Neumann, V. Kramer, and M. Kittel, Solid State Commun. **78**, 211 (1991).
6. S. A. Lopez-Rivera, L. Martinez, J. M. Briceno-Valero, R. Echeverria, and G. Gonzalez de Armengol, Prog. Crystal Growth Charact. **10**, 297 (1985).
7. J. C. Woolley and B. Bay, J. Phys. Chem. Solids **15**, 27 (1960).
8. D. G. Thomas, J. J. Hopfield, and M. Power, Phys. Rev. **119**, 570 (1960).
9. P. M. Nikolic, D. Todorovic, and S. S. Vujatovic, Fizika **12**, 192 (1980).
10. K. J. Hong, J. W. Jeong, T. S. Jeong, Appl. Phys. letter(to be submitted).
11. R. R. Sharma and S. Rodriguez, Phys. Rev. **159**, 649 (1967).
12. F. A. Kroger, Rev. Phys. Appl. **12**, 205 (1977).