

AIOOH로부터 AlN분말의 합성

이재범 · 김선태[†]

한밭대학교 신소재공학부

Synthesis of AlN Powders from AIOOH

Jaebum Lee and Seontai Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Hanbat National University, Daejeon, 305-719, Korea

(2006년 8월 10일 받음, 2006년 12월 14일 최종수정본 받음)

Abstract In this study, we report a method to synthesize the aluminum nitride (AlN) powders from aluminum oxyhydroxide (AIOOH). AIOOH powders were prepared from the aluminum hydroxide (Al(OH)₃) by heat-treatment at the reaction temperature of 350°C. Simple heat treatment of AIOOH in the flow of NH₃ gas leads to the formation of hexagonal AlN powders through intermediate conversion of δ -, γ - and α -Al₂O₃. The FTIR transmission spectra show a broad peak related to Al-N bonds centered around 690 cm⁻¹ confirming the presence of AlN. The major peaks in Raman spectra were observed in 250 cm⁻¹ and 659 cm⁻¹. From the results, synthesized powders from the AIOOH powders were confirmed AlN powders.

Key words AlN, AIOOH, Al(OH)₃, aluminum nitride, powder.

1. 서 론

질화알루미늄(AlN)은 에너지 갭이 6.2 eV이고 직접천이형 에너지대 구조를 가지므로 GaN와 함께 사외선 영역에서 동작하는 광전소자의 제작에 이용이 되고 있다.^{1,2)} 한편 AlN 분말은 높은 열전도도와 높은 전기저항성, 낮은 유전상수 및 실리콘과 유사한 열팽창계수 등의 특성을 가지므로 패키징 소재와 기판재료로의 사용이 매우 기대되고 있다.^{3,4)} AlN의 열전도도는 비량의 불순물에 의해 급격하게 감소하기 때문에 고순도 출발물질의 제조와 고순도 AlN의 합성기술을 필요로 한다. 현재 AlN 분말을 합성하기 위한 방법으로는 1500°C 이상의 온도에서 금속 Al과 질소 또는 NH₃ 가스를 직접 반응시켜 합성하는 방법과⁵⁾ 알루미늄이나 탄소와의 혼합물을 질소분위기에서 고온 반응시키는 열탄소환원질화법⁶⁻¹⁰⁾ 주로 사용되고 있다. 직접 반응법의 경우 반응상치가 간단하고 공정이 용이한 반면 완전한 질화반응을 위해서는 균질화처리 등의 후속공정이 추가로 요구되어진다. 또한 열탄소환원질화법은 출발물질로 사용되는 알루미늄이나 탄소와의 균질한 혼합이 어렵고 높은 반응온도와 부가적인 공정이 필요하여 생산 단가가 높다는 문제점이 지적되고 있다.^{11,12)}

본 연구에서는 Al 산화물 중의 하나인 AIOOH 분말을 출발물질로 사용하여 NH₃ 가스와의 반응을 통하여 질화알루미늄 분말을 합성하였다. 이 방법은 탄소와 같이

촉매역할을 하는 물질과의 혼합공정이나 선풍성공정이 필요하지 않기 때문에 단일공정으로 합성이 가능하며 출발물질을 제어함으로써 비교적 고순도이면서 입도분포가 제어된 질화알루미늄 분말을 합성할 수 있다는 장점이 있다. 이와 같은 방법을 이용하여 본 연구에서는 출발물질로 AIOOH를 사용하여 다양한 온도와 시간 범위에서 AlN의 합성과정을 조사하고 합성된 분말의 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

AlN 분말을 합성시키기 위한 출발물질인 AIOOH 분말은 gibbsite 구조의 Al(OH)₃ (Junsei, CP grade) 분말을 350°C에서 가열반응시킴으로써 쉽게 얻을 수 있었다. AIOOH 분말 0.5 g을 석영용기에 담아 석영반응관이 장착된 수평형 3단 전기로의 온도가 균일한 영역에 위치시키고 상온에서부터 NH₃ 가스를 주입하면서 전기로의 온도를 10°C/min으로 승온시켰으며 반응온도와 반응시간은 각각 1000-1170°C와 0.5 h부터 16 h까지의 범위에서 변화시켰다. NH₃ 가스의 유량은 100 sccm으로 고정하였으며 전기로의 온도가 냉각되는 동안 NH₃를 계속 주입하여 합성된 AlN가 분해되는 것을 방지하였다.

이와 같은 방법으로 얻어진 시료를 채취하여 유리병에 담아 진공상태에서 보관하여 대기중에서 산화되는 것을 방지하였다. 합성된 시료에 대하여 주사전자현미경 (SEM;

[†]E-Mail : stkim@hanbat.ac.kr

scanning electron microscopy)으로 입자의 형태와 크기를 관찰하였으며, 결정학적 특성은 Cu target을 사용하는 Rigaku 2500H X선 회절분석기를 이용하여 분석하였다. 또한 상온에서 푸리에변환적외선(FTIR; fourier transformation infrared) 흡수스펙트럼과 라만(Raman) 스펙트럼을 측정하여 잔류 불순물의 종류를 파악하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 반응시간을 4 h으로 고정하고 출발물질인 AlOOH 분말을 (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C 및 (d) 1170°C의 온도에서 가열 반응시킨 시료의 SEM images를 나타낸 것이다. 1000°C에서 열처리한 시료의 경우 Fig. 1(a)에서와 같이 육각의 판상 및 기둥형태를 갖는 결정이 10~20 μm 의 크기로 서로 응집하여 분포하고 있으며 Fig. 1(b)에서와 같이 1100°C에서 합성한 시료의 경우에는 결정의 크기는 다소 감소하였으나 육각의 판상 및 기둥형태는 그대로 유지하고 있다. 이는 1000°C 이전의 온도에서 이미 변화된 중간생성물인 알루미늄가 1100°C의 온도에서 질화반응이 완전하게 이루어지지 않으면서 결정의 형태와 크기를 그대로 유지하고 있는 것으로 여겨진다. 한편 1150°C에서 열처리한 시료의 경우 Fig. 1(c)에서와 같이 결정의 크기가 10 μm 이하로 더욱 세분화되면서 구형 및 판상 형태로 불균일하게 분포하고 있다. 이는 고온에서 알루미늄의 분해와 함께 질화반응이

시작되면서 결정성이 낮은 AlN의 생성과 함께 아직 반응하지 않은 알루미늄가 함께 분포하고 있기 때문이다. Fig. 1(d)에서와 같이 1170°C에서 합성된 시료에서는 육각의 판상 및 기둥형태를 가진 결정이 분포하고 있는데, 이는 질화반응이 진행되면서 생성된 AlN의 특징면이 발달하면서 나타난 결과이다.

Fig. 2는 1150°C의 온도에서 반응시간을 달리하여 합성한 SEM images를 나타낸 것이다. 0.5 h의 반응시간을 통해 얻어진 시료 (Fig. 2(a))는 Fig. 1(a)와 같이 육각의 판상 및 기둥형태로 결정의 크기는 약 10~50 μm 정도를 갖는 반면 Fig. 2(b)에서와 같이 1h의 반응시간을 통해 얻어진 시료의 결정크기는 10~20 μm 로 감소하였고 결정의 형태는 크게 변화하지 않은 채 서로 응집되어 분포하였다. 한편, 반응시간이 증가함에 따라 4h (Fig. 2(c)) 일 때 결정의 크기는 10 μm 이하로 감소하였으며 결정의 형태는 Fig. 1(c)에서와 같이 구형 및 판상 등 다양한 형태를 나타내었다. 불규칙한 결정형태를 갖는 시료는 반응시간이 16h로 증가하면서 AlN의 특징면들이 점점 발달하여 Fig. 2(d)에서와 같이 육각기둥 형태의 결정이 현저하게 존재하였다.

Fig. 3은 반응시간과 NH₃ 가스의 유량을 각각 4h와 100 sccm으로 일정하게 하고, 서로 다른온도에서 열처리된 시료들에 대하여 측정된 X선회절도를 나타낸 것이다. 비교를 위해 출발원료인 monoclinic 구조 (JCPDS 33-0018)를 갖는 gibbsite 형태의 Al(OH)₃ 분말의 X선 회절도를

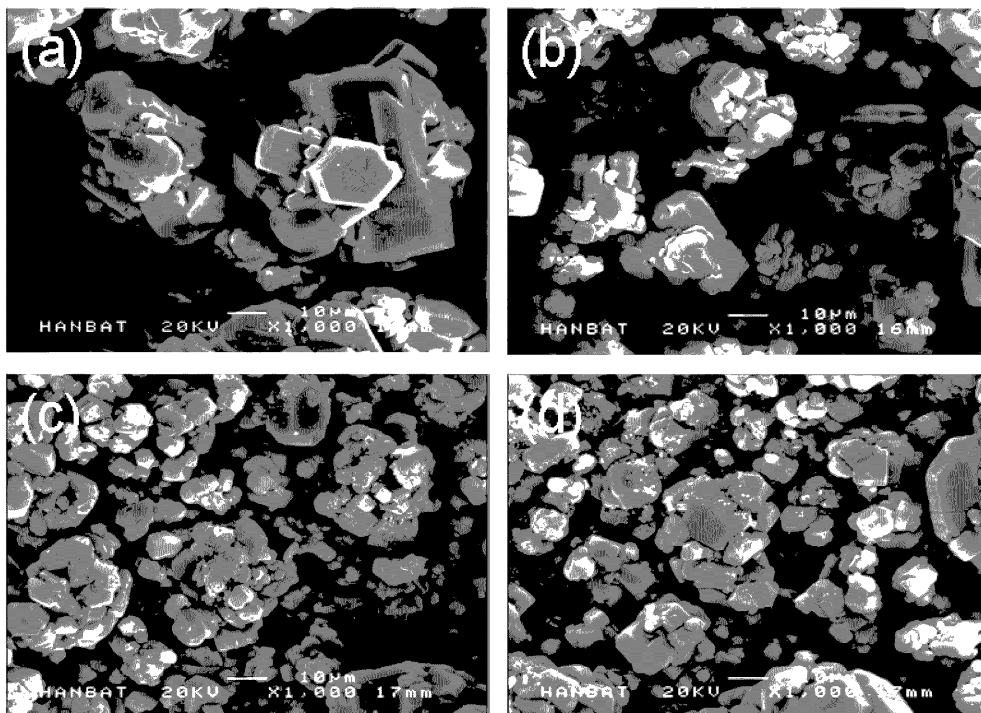


Fig. 1. SEM images of the powders produced by thermal treatment of AlOOH powders in NH₃ atmosphere at (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C and (d) 1170°C.

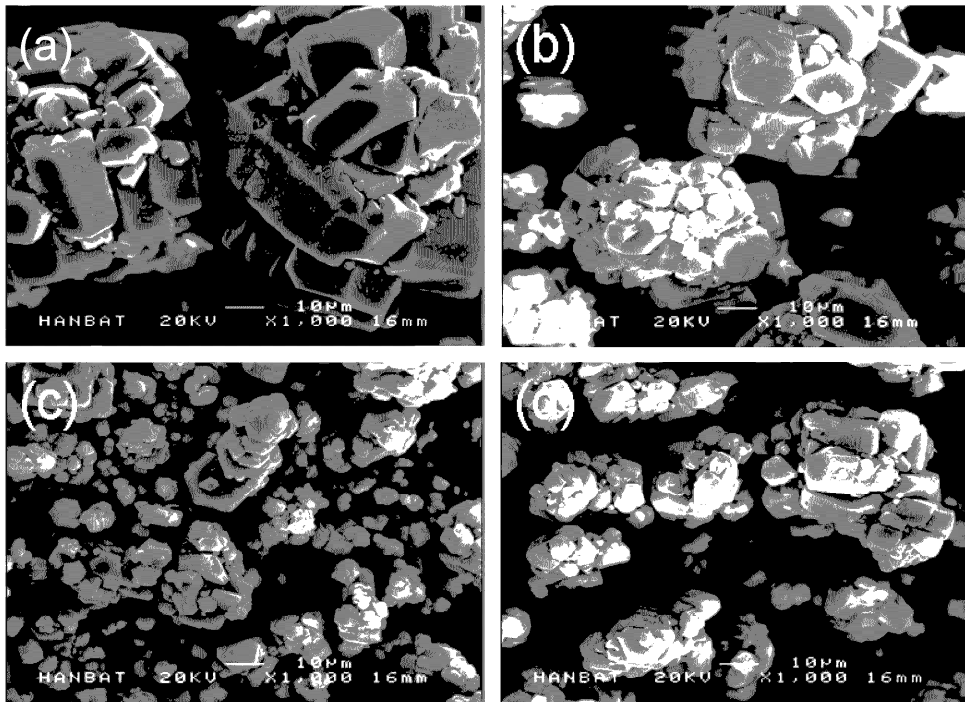


Fig. 2. SEM images of the powders produced by thermal treatment of AIOOH powders in NH₃ atmosphere for (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 4 h and (d) 16 h.

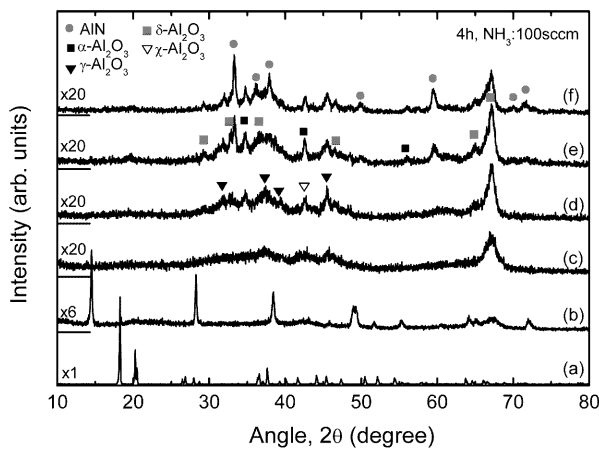


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the powders formed at (c) 500°C, (d) 1000°C, (e) 1100°C, (f) 1150°C for 4 h in flowing ammonia and X-ray patterns of Al(OH)₃ powder(a) for starting materials and AIOOH powder(b) produced by its thermal treatment at 300°C : (●) AlN, (○) α-Al₂O₃, (▼) γ-Al₂O₃, (■) δ-Al₂O₃, (▽)χ-Al₂O₃.

Fig. 3(a)에 나타내었으며, Fig. 3(b)에는 300°C에서의 가열반응을 통해 얻어진 boehmite구조 (JCPDS 21-1307)의 AIOOH 분말의 회절선을 함께 나타내었다. 또한 1150°C의 시료에서 관찰된 Fig. 3(f)의 X선 회절도에는 hexagonal 구조의 AlN에 대한 JCPDS 25-1133을 참조하여 ● 표시하였으며, 중간생성물인 α-, γ-, χ- 및 δ-Al₂O₃의 회

절선에 대하여 각각의 JCPDS를 참조하여 ○(α-Al₂O₃: 10-0173), ▼(γ-Al₂O₃: 10-0425), ▽(χ-Al₂O₃: 13-0373) 및 ■(δ-Al₂O₃: 16-0394)로 표시하였다.

Fig. 3으로부터 AIOOH 분말을 NH₃ 가스 분위기에서 4 h동안 열처리 하였을 때 반응온도에 따라 합성된 시료의 성분이 변화되는 것을 알 수 있다. 즉, Fig. 3(c)에 보인 반응온도가 500°C인 시료에서는 χ-Al₂O₃와 γ-Al₂O₃ 등 Al의 산화물 형태로 넓은 반가폭을 가지는 약한 강도의 회절선이 나타나고 있으며, 반응온도가 증가함에 따라 1000°C에서는 Fig. 3(d)에서와 같이 결정화된 α-및 δ-Al₂O₃의 회절선이 관찰되고, 1100°C 이상에서는 Fig. 3(e)에서와 같이 α-및 δ-Al₂O₃ 등 중간생성물들이 AlN와 함께 존재하고 있음을 알 수 있다. 그 이상의 온도에서는 Fig. 3(f)에서와 같이 가장 강한 회절강도를 나타내었던 67° 부근의 δ-Al₂O₃의 회절강도가 감소하기 시작하면서 AlN의 (100), (002) 및 (101)에 해당하는 회절강도가 증가하였다. 즉 출발물질인 AIOOH 분말은 온도가 증가함에 따라 비교적 안정한 corundum 구조의 α-Al₂O₃ 등 알루미늄 형태를 변환되었다가 1100°C 이상의 온도에서 알루미늄과 NH₃의 반응을 통하여 AlN가 생성된다. 그러나 Fig. 3(f)에서와 같이 1150°C에서 4 h의 열처리 조건에서는 중간생성물인 알루미늄이 완전하게 AlN로 변환되지 않고 남아있기 때문에 완전한 질화반응을 위해서는 보다 높은 온도에서의 열처리나 반응시간을 길게 할 필요가 있다.

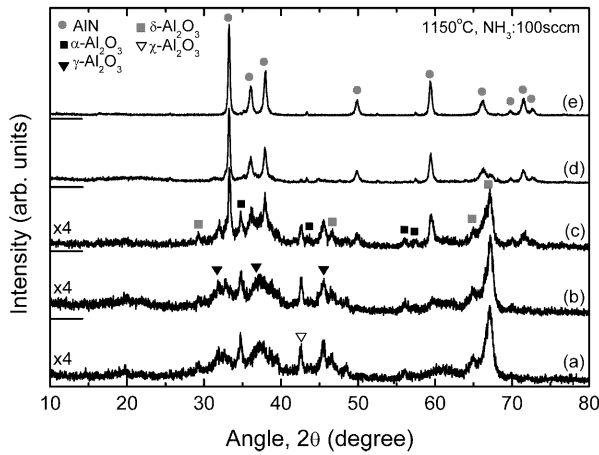


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the powders formed for (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 4 h, (d) 9 h and (e) 16 h at 1050°C in flowing ammonia: (●)AlN, (○)α-Al₂O₃, (▼)γ-Al₂O₃, (■)δ-Al₂O₃, (▽)χ-Al₂O₃.

Fig. 4는 반응온도와 NH₃의 유량을 각각 1150°C와 100 sccm으로 일정하게 유지하고 서로 다른 시간동안 열처리된 시료들에 대하여 측정된 X선 회절도를 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 4(a)에서와 같이 0.5 h의 열처리 시간에서는 α-및 δ-Al₂O₃ 등의 중간생성물이 넓은 반가폭을 가지고 존재하고 있으며, 1 h의 열처리 시간에서부터는 Fig. 4(b)에서와 같이 AlN가 생성되기 시작하였다. 한편 4 h의 열처리 시간부터는 Fig. 4(c)에서와 같이 67° 부근의 δ-Al₂O₃의 회절강도는 감소하고 AlN의 회절강도가 강해졌으며, 반응시간이 9 h에서는 Fig. 4(d)에서와 같이 AlN에 의한 회절선들만이 관찰되었다. 또한 Fig. 4(e)에서와 같이 반응시간이 16 h에서는 hexagonal 구조를 갖는 AlN에 의한 회절만이 함께 관찰되었다. 즉 출발물질인 AlOOH 분말은 반응시간에 따라 α-및 δ-Al₂O₃으로 변환되었다가 열처리 시간이 증가함에 따라 AlN로 변환되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 반응온도에 따른 AlN (002)의 X선 회절강도를 Arrhenius plot하여 나타낸 것이다. AlOOH로부터 합성된 시료로부터의 특정 X선 회절강도가 시료에 포함된 특정성분의 생성량에 관계하고¹³⁾ 성장온도가 증가함에 따라 결정의 크기가 감소하는 것이 성장된 AlN 결정의 열적인 분해에 의한 것이라 가정하여 AlN의 분해반응에 필요한 활성화에너지를 구하였다. AlN의 생성량은 반응온도 1140°C를 경계로 서로 다른 기울기를 갖고 온도에 대하여 지수함수적으로 증가하는 경향을 보인다. 즉 Al 산화물이 AlN로 변환하는데 필요한 활성화 에너지(EA)는 Fig. 5의 기울기로부터 1140°C를 경계로 낮은 온도영역에서는 0.20 eV이고, 1140°C보다 높은 온도영역에서는 2.83 eV의 활성화 에너지를 갖는다. 이와 같은 경향은 금속 Al로부터 AlN가 합성되는 경우에도 관찰되었으며,¹⁴⁾

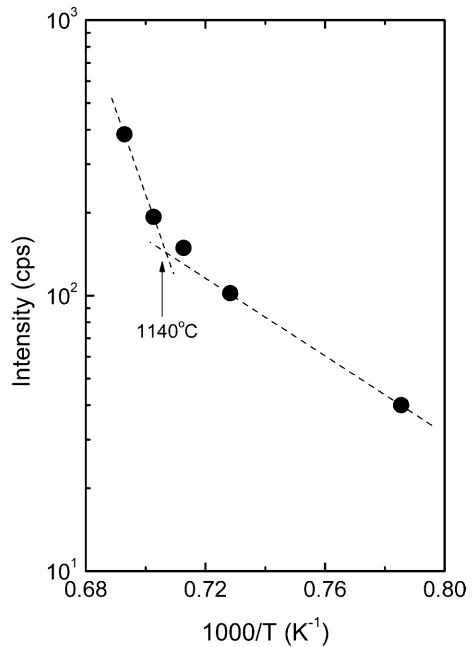


Fig. 5. Arrhenius plots of X-ray diffraction intensities versus reciprocal temperature.

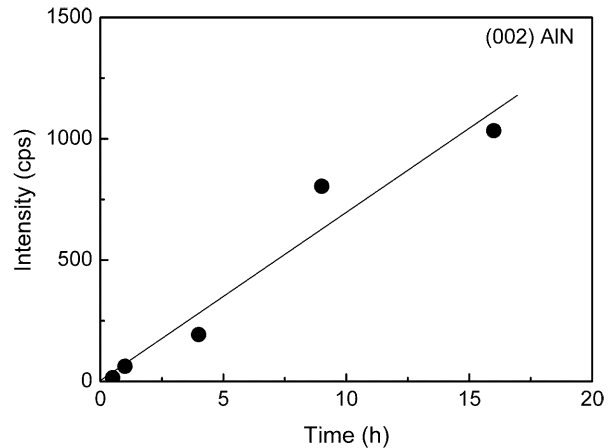


Fig. 6. Reaction time dependence of X-ray diffraction intensity from (002)AlNs.

Fan 등¹⁵⁾이 구한 활성화 에너지 4.5 eV와 Ambacher 등¹⁶⁾이 구한 4.29 eV에 비교하여 작은 값이다. 이와 같은 실험값의 차이는 선행연구자들은¹⁴⁻¹⁶⁾ 각각 진공중에서 AlN의 무게변화로부터 활성화 에너지를 구하였기 때문이라 여겨진다.

Fig. 6은 1150°C의 온도에서 열처리 시간에 따른 AlN의 특정면의 발달 여부를 확인하기 위하여 Fig. 4의 36° 부근에서 관찰되는 AlN (002)의 회절피크의 최대강도를 시간에 따라 나타낸 것이다. hexagonal 구조인 AlN의 기저면에 해당하는 (002)의 강도는 시간에 따라 선형적으로 증가하였으며, 이는 열처리시간이 증가함에 따라 AlN

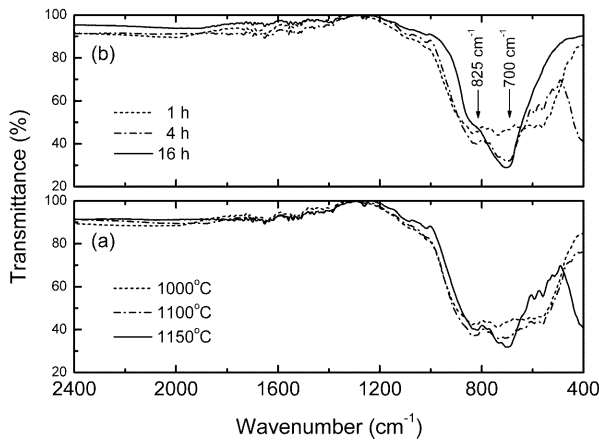


Fig. 7. FTIR transmittance spectra of the sample prepared at different time (a) and temperature and (b) respectively.

의 기저면이 발달하면서 Fig. 2(d)의 SEM image에서처럼 육각의 판상 및 기둥을 기본으로 한 결정형태로 AlN의 합성이 이루어진다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 각각 서로 다른 온도(Fig. 7(a))와 시간(Fig. 7(b))에서 합성된 분말에 대하여 상온에서 측정된 FTIR 분광스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 7(a)에서와 같이 온도에 따른 흡수스펙트럼은 500~1000 cm⁻¹의 파수범위에서 broad한 흡수스펙트럼을 나타내다가 1150°C의 시료에서 700 cm⁻¹를 중심으로 약간 날카로운 흡수스펙트럼이 관찰되었다. 또한 시간에 따른 흡수스펙트럼에서는 Fig. 7(b)에서와 같이 700 cm⁻¹와 825 cm⁻¹의 파수를 중심으로 sharp한 흡수스펙트럼이 관찰되었다. 많은 연구에서 AlN의 흡수밴드를 667 cm⁻¹,¹⁷⁾ 665 cm⁻¹,¹⁸⁾ 및 650 cm⁻¹¹⁹⁾ 등에서 보고하고 있으며, broad한 피크의 원인에 대하여 Oh 등²⁰⁾은 비정질상태의 Al-N의 결합에 기인하며 열처리를 통하여 결정질상태의 Al-N의 결합에 의한 흡수와 기타 부산물 등의 분해로 흡수스펙트럼은 날카로운 피크를 보인다고 보고하였다. 반면 Beamson 등²¹⁾은 Al-N의 진동으로 인한 흡수가 710 cm⁻¹에서 관찰된다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 나타난 FTIR 스펙트럼의 흡수밴드는 Beamson 등의 결과와 유사하지만 Oh 등¹⁸⁾과는 다소 차이가 있었다. 이는 Fig. 3, 4에서의 X선 회절도를 통해 언급한 바와 같이 반응 후에도 남아 있는 중간생성물과 비정질상의 Al-N의 결합으로 인해 나타난 결과로 판단된다. 또한 Fig. 4(c)의 X선 회절도에서와 같이 중간생성물이 완전히 사라지고 AlN에 의한 회절강도를 보인 시료에 대한 흡수스펙트럼이 동일한 파수범위에서 날카로운 스펙트럼을 나타낸 것으로부터 합성된 시료가 Al-N의 결합으로 이루어진 AlN임을 확인하였다.

Fig. 8은 반응온도와 반응시간이 각각 1150°C와 16 h에서 열처리한 시료를 532 nm의 여기파장을 갖는 Nd-YAG 레이저를 이용한 라만분광기를 사용하여 상온에서 측정된

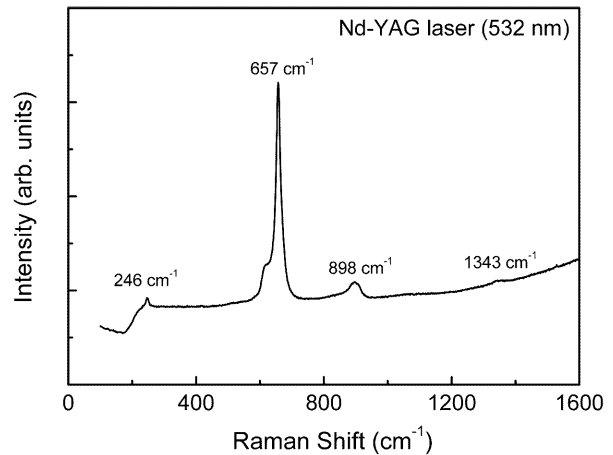


Fig. 8. Raman spectra using Nd-YAG laser with 532 nm excitation wavelength of the sample prepared at 1150°C for 16 h.

스펙트럼을 나타낸 것이다. Filippidis 등²⁰⁾은 249 cm⁻¹와 657 cm⁻¹에서 관찰되는 피크를 각각 E₂(low)와 E₂(high) 모드에 해당한다고 보고하였다. 이는 각 모드에 대해서 Haboeck 등²¹⁾이 보고한 각각 249 cm⁻¹와 656 cm⁻¹과도 거의 일치하며, AlN의 raman shift에 대해 이론적으로 알려져 있는 237 cm⁻¹과 667 cm⁻¹과도 10 cm⁻¹ 이내의 차이로 비교적 정확하게 일치한다.^{22,23)} 또한 E₁ 대칭으로 나타나는 두 번째 스펙트럼으로 Filippidis 등이 보고한 670 cm⁻¹와 913 cm⁻¹에서의 E₁(TO) 및 E₁(LO)모드는 관찰되지 않았으나, 620 cm⁻¹ 부근에서 관찰되는 E₂ (high) 모드의 어깨에 해당하는 피크와 900 cm⁻¹부근에서 관찰되는 피크는 다른 연구²⁴⁻²⁶⁾에서 각각 A₁(TO)와 A₁(LO) 모드로 보고한 파수와 잘 일치한다. 따라서 1150°C에서 16 h 열처리한 시료가 AlN의 결합이 양호하게 이루어진 비교적 고순도의 AlN임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 AIOOH 분말을 출발물질로 사용하여 NH₃ 가스분위기에서 열처리하여 AlN 분말을 합성하고, 열처리 조건에 따른 합성과정을 조사하고 합성된 분말의 특성을 분석하였다. AIOOH로부터 AlN의 합성은 AIOOH가 α-Al₂O₃와 γ-Al₂O₃ 등 알루미늄 형태의 중간생성물로 상전이를 일으키는 과정과 NH₃와의 반응을 통하여 AlN로 변환되는 과정으로 이루어진다. 반응온도와 반응시간에 따라 물질의 조성 및 생성되는 AlN의 양이 달라졌으며, AlN을 합성하기 위한 조건으로 1150°C에서 16 h에서 단일상의 hexagonal 구조를 가진 AlN이 합성되었으며, 합성된 시료가 비교적 고순도의 AlN 분말임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 중소기업청 지원 산학연구실 사업과 2005학년도 한밭대학교 교내 학술연구비의 지원을 받았음을 밝힙니다.

참고 문헌

1. A. F. Belyanin, L. L. Bouilov, V. V. Zhirnov, A. I. Kameney, K. A. Kovalskij and B. V. Spitsyn, *Dia. and Rel. Mater.*, **8**, 369 (1999).
2. K. Kaya, H. Takahashi, Y. Shibata, Y. Kanno and T. Hirai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2837 (1997).
3. J. A. Ruffner, P. G. Clem, B. A. Tuttle, D. Dimes and D. M. Gonzales, *Thin Solid Films*, **354**, 256 (2000).
4. Z. R. Song, Y. H. Yu, S. C. Zou, Z. H. Zheng, D. S. Shen, E. Z. Luo, Z. Xie, and B. Sundaravel, *Thin Solid Films*, **459**, 41 (2004).
5. L. M. Sheppard, *Ceram. Bull.*, **69**, 1801 (1990).
6. Y. Baik and R. A. L. Drew, *Key Eng. Mater.*, **122**, 553 (1996).
7. Y. Kameshima, M. Irie, A. Yasumori and K. Okada, *Sol. Stat. Ionics*, **172**, 185 (2004).
8. J. C. Kuang, C. R. Zhang, X. G. Zhou, and S. Q. Wang, *J. Cryst. Growth*, **263**, 12 (2004).
9. T. Sakai and M. Jwata, *Jpn. J. Ceram. Soc.*, **82**, 181 (1974).
10. S. Hirai, T. Miwa, T. iwata, M. Ozawa and H. G. Katayama, *J. Jpn. Inst. Metals*, **53**, 1035 (1989).
11. V. Rosenband and A. Gany, *J. Mater. Process. Technol.*, **147**, 197 (2004).
12. C. N. Lin and S. L. Chung, *J. Mater. Res.*, **16**, 2200 (2001).
13. H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, New York, p.531 (1974).
14. A. Chang, S. W. Rhee and S. Baik, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 33 (1995).
15. Z. Y. Fan and N. Newman, *Mater. Sci. and Eng., B* **87**, 244 (2001).
16. O. Ambacher, M. S. Brandt, R. Dimitrov, T. Metzger, M. Stutzmann, R. A. Fischer, A. Mielke, A. Bergmaier and G. Dollinger, *J. Vac. Sci. Technol., B* **14**, 3532 (1996).
17. A. T. Collins, E. C. Lightowers and P. J. Dean, *Phys. Rev.*, **158**, 833 (1967).
18. W. Zhang, Y. Someno, M. Sasaki and T. Hirai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L116 (1993).
19. F. Hasegawa, T. Takahashi, K. Kubo and Y. Nannichi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1555 (1987).
20. S. M. Oh and D. W. Park, *Thin Solid Films*, **316**, 189 (1998).
21. G. Beamson and D. Briggs, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, vol. 4, p.110, Academic Press Inc., London, 1997.
22. J. M. Hayes, M. Kuball, Y. Shi, and J. H. Edgar, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L710 (2000).
23. V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky and R. A. Evarestov, *Phys. Rev., B* **58**, 12899 (1998).
24. L. Filippidis, H. Siegle, A. Hoffmann, C. Thomsen, K. Karch and F. Bechstedt, *Phys. Stat. Sol., B* **198**, 621 (1996).
25. U. Habocek, H. Siegle, A. Hoffmann and C. Thomsen, *Phys. Stat. Sol., C* **6**, 1710 (2003).
26. C. Carlone, K. M. Lakin and H. R. Shanks, *J. Appl. Phys.*, **55**, 4010 (1984).