

InAs 양자점의 광학적 성질에 미치는 초격자층의 영향

정연길 · 최현광 · 박유미 · 황숙현 · 윤진주 · 이제원 · 임재영 · 전민현[†]

인제대학교 대학원 광대역정보통신학과, 나노공학과
나노기술응용연구소

Influence of GaAs/AlGaAs Superlattice Layers on Optical Properties of InAs Quantum Dots

Yonkil Jeong, Hyonkwang Choi, Yumi Park, Sukhyon Hwang, Jin-Joo Yoon,
Jewon Lee, Jae-Young Leem and Minhyon Jeon[†]

Dept. of Broadband information and communication Graduate school, School of Nano Engineering, Inje University
Institute for Nanotechnology Applications

(2003년 9월 3일 받음, 2004년 2월 5일 최종수정본 받음)

Abstract We investigated the effects of high potential barriers on the optical characteristics of InAs quantum dots (QDs) by using photoluminescence (PL) and photoreflectance (PR) spectroscopy. A sample with regular InAs quantum dots on GaAs was grown by molecular beam epitaxy (MBE) as a reference. Another InAs QDs sample was embedded in single AlGaAs barriers. On the other hand, a sample with GaAs/AlGaAs superlattice barriers was adopted for comparison with a sample with a single AlGaAs layer. In results, we found that the emission wavelength of QDs was effectively tailored by using high potential barriers. Also, it was found that the optical properties of a sample with QDs embedded in GaAs/AlGaAs superlattices were better than those of a sample with QDs embedded in a single layer of AlGaAs barriers. We believe that GaAs/AlGaAs superlattice could effectively prevent the generation of defects.

Key words MBE, InAs QD, photoluminescence, photoreflectance, superlattice barriers.

1. 서 론

Stranski-Krastanov 성장 모드를 이용한 양자점의 성장은 지난 수년간 발광 다이오드, 낮은 문턱전류를 가지는 레이저, 기억소자 그리고 단전자 트랜지스터와 같은 소자에의 응용으로 인하여 많은 관심의 대상이 되어 왔다¹⁻⁵. 또한 최근 양자점 태양전지 응용에 대해서도 기존의 에너지 변환 효율보다 두 배 이상의 초고효율을 얻을 수 있는 이론적인 모델이 제시 되고 있어 양자점은 새로운 소자에 대한 응용 가능성을 보여주고 있다^{6,7}. 특히 InAs/GaAs 자발형성 양자점 구조는 다른 양자 구조들에 비해 낮은 문턱전류밀도, 높은 이득 그리고 큰 열적 안정성을 가지고 있기 때문에 더 많은 연구가 진행되고 있다^{8,9}. 그러나 이와 같은 장점에도 불구하고 성장되는 양자점의 크기 및 분포가 규칙하지 못하여 발광특성이 나쁘고, 또한 파장 변조가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 성장조건을 변화 시키거나 극박막의 strain층을 삽입하는 등의 방법을 이용하여 발광특성을 좋게 하거나 장파장으로의 변조에 대한 연구가 진행되어 왔다. 그러나 단파장으로의 변조에 대한 연

구는 매우 미흡한 상태이다¹⁰⁻¹⁵. 단파장 변조는 장파장으로의 변조기술과 더불어 정밀한 파장변조를 위해서는 필수적으로 연구되어야 하는 분야이다. 단파장을 위한 연구는 구조적으로 Al(Ga)As 물질계가 삽입된 high potential barrier InAs 양자점 구조가 연구 되어 왔지만^{16,17} 알루미늄과 연관된 구조적 결함(structural defects)때문에 효과적인 발광파장의 변화에도 불구하고 여전히 소자응용에 취약점으로 작용하고 있다. 따라서, 알루미늄을 포함한 에피층의 성장시 결함의 영향을 줄이면서 단파장 영역에서 AlGaAs 삽입층과 wetting layer의 상관관계 그리고 이들과 관련된 양자점의 광 특성에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다. 또한 최근 L. Rebohle et al.¹⁸에 의해 보고된 AlAs/GaAs superlattice (초격자)를 사용한 stacked InAs 양자점의 광특성으로부터 에너지 레벨 조정의 새로운 관점을 제시하고 있어 AlGaAs 삽입층에 대한 연구는 필수적인 연구 방향이라 할 수 있다.

이에 본 연구에서는 포토루미네스نس (Photoluminescence-PL)와 포토리플렉턴스 (Photoreflectance-PR)을 이용하여 InAs/GaAs 기준 양자점 (QD1), single AlGaAs barrier (QD2)가 삽입된 양자점, 얇은 GaAs(10Å)/AlGaAs(10Å) 초격자층 (QD3)이 삽입된 자발 형성 InAs 양자점을 연구 분석하였다. 그리고 이들 측정 결과로부터 high potential

[†]E-Mail : mjeon@inje.ac.kr

barrier 가 양자점의 발광파장에 미치는 영향을 연구하였고 단일층을 삽입하는 대신에 초격자층을 삽입함으로서 광학적 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실 험

본 연구에 사용된 양자점 시료는 분자선 에피택시 방법을 이용하여 반절연성 (001) GaAs 기판 위에 성장되었다. 양자점 시료는 구조를 달리하여 3종류로 성장하였다. Fig. 1은 단층InAs 양자점 구조의 개략도이다. Fig.

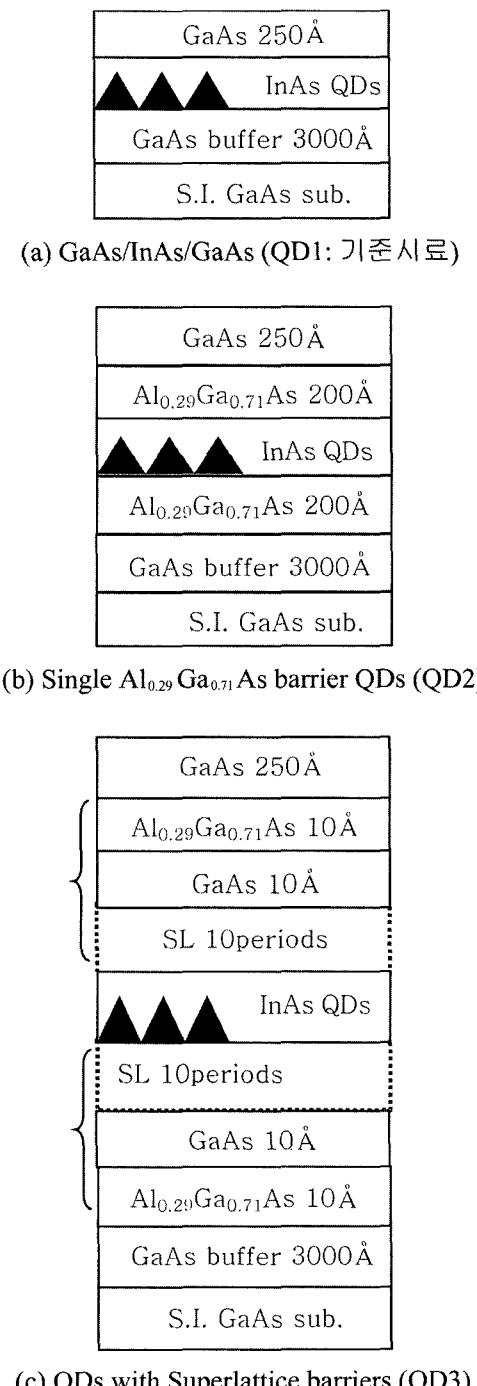


Fig. 1. A schematic sample structures.

1(a)는 기준시료로서 완충층을 3000Å 성장한 후 InAs 양자점을 성장하고, 다시 그 위에 GaAs 표피층을 250Å 성장한 구조이고 (b)는 완충층을 3000Å 성장한 위에 Al_xGa_{1-x}As 박막층을 200Å 성장한 후 InAs 양자점을 성장하고, 다시 그 위에 Al_xGa_{1-x}As 박막층을 200Å을 성장하고 마지막으로 GaAs 표피층을 250Å 성장한 구조이다. 그리고 (c)는 완충층을 3000Å 성장한 위에 {GaAs(20Å)/Al_xGa_{1-x}As(20Å)} 초격자층을 10주기 성장한 후 InAs양자점을 성장하고 다시 대칭적으로 {GaAs(20Å)/Al_xGa_{1-x}As(20Å)} 초격자층을 10주기를 성장하고 마지막으로 GaAs 표피층을 250Å 성장한 구조이다. 이때 Al_xGa_{1-x}As 박막층과 {GaAs(20Å)/Al_xGa_{1-x}As(20Å)} 초격자층에서 Al mole fraction은 x=0.29로 하여 성장하였다. GaAs와 AlGaAs의 성장을 reflection high-energy electron diffraction (RHEED) oscillations에 의해 각각 803.1 nm/h와 1123.3 nm/h⁰]였다. InAs 양자점을 성장하기 전에 기판온도를 580°C로 하여 GaAs 완충층과 AlGaAs/GaAs 초격자층을 성장하였다. 그리고 나서 InAs 양자점 성장을 위해 기판의 온도를 460°C로 낮추었다. InAs 양자점이 성장 되기 전의 RHEED에 의한 표면 구조는 (2×4) As-rich 구조를 가지고 있었다. 그 표면 위에 InAs 를 성장하기 시작하면 (2×4)의 표면 구조는 회미해지기 시작하여 [110] 방향으로는 arrow-head like pattern이 보이기 시작했고 [110] 방향에서는 spotty pattern이 나타나기 시작했다. 3 ML를 가지는 InAs 양자점은 0.07 ML/s로 성장되었고 InAs 양자점 형성은 1.7 ML 후에 *in situ* RHEED 패턴에 의해 2D-3D 천이가 확실히 관찰되었다. Fig. 2는 3 ML의 InAs 양자점을 성장한 후 [110]와 [110] 방향에서 관측한 RHEED 사진이다. [110] 방향에서 나타나고 있는 arrow-head like pattern은 전자선이 피라미드 형태의 각을 가진 모서리에서 각각의 면에 대해 회절될 때 나타나는 것이다. 따라서 InAs양자점은 피라미드 형태를 가지고 있으며, 이를 RHEED 패턴을 분석하면 성장 된 양자점의 구조를 알 수 있다. 도핑이 되지 않은 GaAs capping 층은 InAs 양자점 성장 후 As-rich 분위기하에 30초 동안 interruption 시간을 주고 난 뒤 성장 되었다.

성장된 양자점의 광 특성을 조사하기 위하여 PL 측정이 수행되었다. PL 측정에서 514.5 nm 파장을 가지는 Ar 이온 레이저는 전자-정공 쌍 (electron-hole pairs)을 생성시키는 여기 광원으로 사용되었다. 발광파장의 신호는 1 m single monochromator를 통해서 액체 질소로 냉각된 Ge detector를 사용하여 10 K에서 기록되었다. PR 측정은 초격자층과 high potential barrier의 영향을 분석하기 위해 측정 되었다. 한편 PR 스펙트럼은 변조 광으로써 632.8 nm 파장을 가지는 He-Ne 레이저를 사용해서 저온 16 K와 상온 300 K에서 각각 측정되었다. 250 W의 tungsten halogen 램프는 모델 750 M Spex 0.75 m monochromator가 사용되었다.

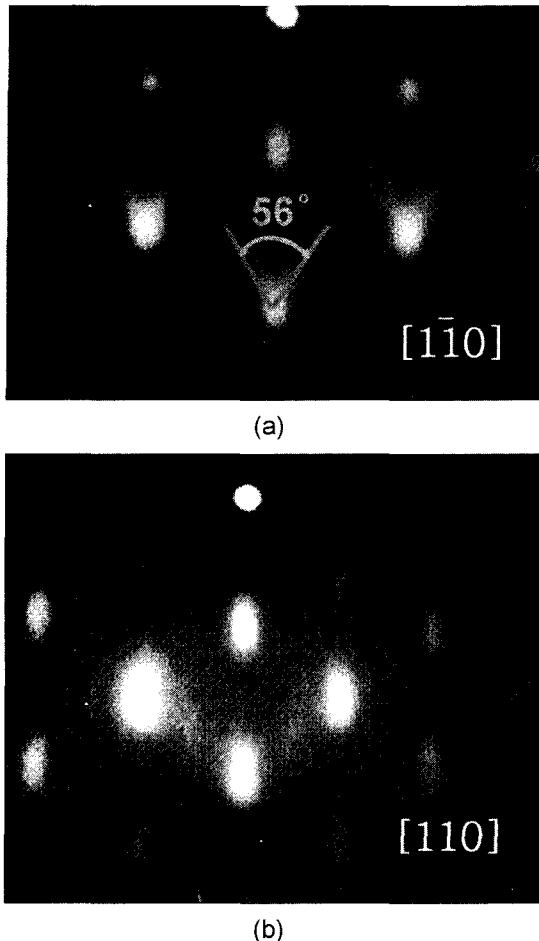


Fig. 2. RHEED patterns taken along (a) $[1\bar{1}0]$ in which off-normal streaks directed at an angle of 28° from the $[001]$ direction are observed and (b) $[110]$ azimuths.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 기준시료 (QD1)에 대하여 여기광의 세기가 따른 PL 스펙트럼을 측정한 것이다. 여기광의 세기가 커짐에 따라 피크의 수가 증가함과 동시에 각 피크의 세기가 달리 나타나고 있다. 여기광의 세기가 300 mW/cm^2 일 때 1.067 eV , 1.147 eV , 1.225 eV 에서 세개의 피크가 선명히 나타나고 있다. 단일 양자점에서 두 개 이상의 피크가 관측되는 경우는 두 가지가 있다. 첫째는 성장된 양자점의 균일도가 나빠서 크기가 다른 종류의 양자점이 함께 존재할 경우이고, 둘째는 결정성이 좋은 양자점이 coherent하게 성장되어 여기 준위가 형성되는 경우이다. Fig. 3의 스펙트럼을 보면 여기광의 세기가 커짐에 따라 첫 번째 피크에 대한 두 번째 혹은 세 번째 피크의 세기비가 증가하고 있다¹⁹⁾. 또한 Stier et al. 의 계산 결과에서 기준시료의 양자점 크기를 15.2 nm 로 가정했을 때 기저 상태 천이 에너지 ($E_{e-h,000}$)의 값은 1.053 eV 그리고 $E_{e-h,010}$ 와 $E_{e-h,020}$ 의 값은 각각 1.15 eV , 1.232 eV 였다²⁰⁾. 이러한 이론 결과값들은 기준시료로부터 형성된 세 개의 여기 준위들과 유사한 결과값으로서 같은 양자수 (quantum number) 들끼리의 천이로부터 selection rule이 보존되고 있음을 보여주었다. 이러한 현상은 양자점이 coherent하게 성장되어 여기 준위가 형성되었기 때문에 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 첫 번째 피크와 두 번째 피크와의 간격은 76 meV , 두 번째 피크와 세 번째 피크와의 간격은 66 meV 였다. 또한 기준시료 QD1의 반치폭 (full width at half maximum-FWHM)은 52 meV 로 두 번째 피크의 60 meV 나 세 번째 피크 72 meV 보다 상대적으로 좁은 피크 폭은 양질의 결정성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

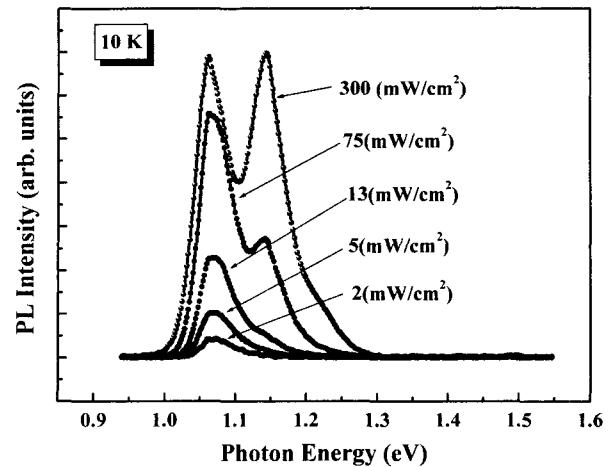


Fig. 3. Photoluminescence Spectra for the reference sample QD1 of InAs QDs with different excitation density given in mW/cm^2 at 10 K .

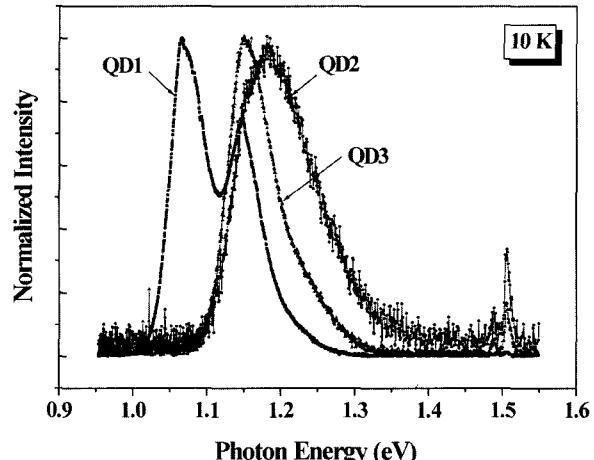


Fig. 4. PL spectra for InAs QDs samples with single AlGaAs barrier and AlGaAs superlattice barrier measured at 10 K .

tum number) 들끼리의 천이로부터 selection rule이 보존되고 있음을 보여주었다. 이러한 현상은 양자점이 coherent하게 성장되어 여기 준위가 형성되었기 때문에 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 첫 번째 피크와 두 번째 피크와의 간격은 76 meV , 두 번째 피크와 세 번째 피크와의 간격은 66 meV 였다. 또한 기준시료 QD1의 반치폭 (full width at half maximum-FWHM)은 52 meV 로 두 번째 피크의 60 meV 나 세 번째 피크 72 meV 보다 상대적으로 좁은 피크 폭은 양질의 결정성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 QD1, QD2, QD3에 대하여 여기 에너지 150 mW/cm^2 로 측정한 PL 스펙트럼을 보여주고 있다. QD2 시료의 피크는 72.24 meV 의 반치폭을 가지며 1.167 eV 에서 나타났고 QD1 시료의 피크 위치로부터 100 meV 만큼 청색천이를 하고 있었다. 그러나 피크의 발광세기는 QD1 시료에 비해 현저하게 감소 되어 있었다. 이러한 발광세기의 저하와 피크의 broadening은 InAs와 AlGaAs 층

의 계면에서 발생하는 alloy disorder나 거친 계면 특성에 의한 것으로 생각된다²¹⁾. 반면에 QD3 시료의 경우에는 56 meV의 반차폭을 가지며 QD1 시료에 대하여 80 meV만큼 청색천이를 하고 있었지만 single AlGaAs barrier를 대신해 초격자층 구조를 적용함으로써 single AlGaAs barrier가 삽입된 QD2 시료보다 InAs 양자점의 광학적인 특성을 향상시키면서 청색천이를 효과적으로 할 수 있다는 특징을 보여 주고 있다. 이러한 특성은 high potential barrier에 의한 에너지 레벨의 변화 때문인 것으로 사료된다²²⁾.

Fig. 5는 시료들의 발광 광장을 바탕으로해서 그려진 에너지밴드구조의 도식도를 보여주고 있다. QD3 시료에서 초격자내의 mini-band에 대한 에너지는 Kronig-Penney 모델을 적용해서 계산된 값에서 대략 1.61 eV의 에너지를 가지는 것을 알 수가 있다²³⁾. 그리고 single AlGaAs barrier에 의한 고에너지 영역으로의 기저상태의 천이는 초격자층의 터널링에 의한 mini-band의 영향보다 높게 추측이 된다. 즉 초격자층이 가지는 high potential barrier의 영향은 single AlGaAs barrier보다 낮은 것으로 사료된다. 실제로 Fig. 4의 spectrum으로부터 QD3시료가 QD2 보다 20 meV만큼 낮은 에너지의 발광을 보이고 있다.

Fig. 6은 상온에서 측정된 QD1, QD2 그리고 QD3 시료의 PR 스펙트럼을 나타내고 있다. Fig. 6(a)에서 나타나듯이, QD1 시료의 wetting layer 관련 피크에너지는 1.333 eV와 1.369 eV에서 나타났고 이러한 피크에너지의 근원은 강한 양자 구속에 의한 heavy hole (HH)과 light hole (LH)의 에너지 천이에 의한 것으로 보고 되고 있다²⁴⁻²⁷⁾. 또한 Fig. 6(b)로부터 QD2 시료와 QD3 시료에 대해서 wetting layer 관련 피크에너지는 각각 1.379 eV 와 1.393 eV에서 나타났다. 또한 QD2 시료의 경우 AlGaAs layer 관련 피크에너지는 1.764 eV에서 보였고 QD3 시료의 경우에는 초격자층 관련 피크에너지원으로 보이

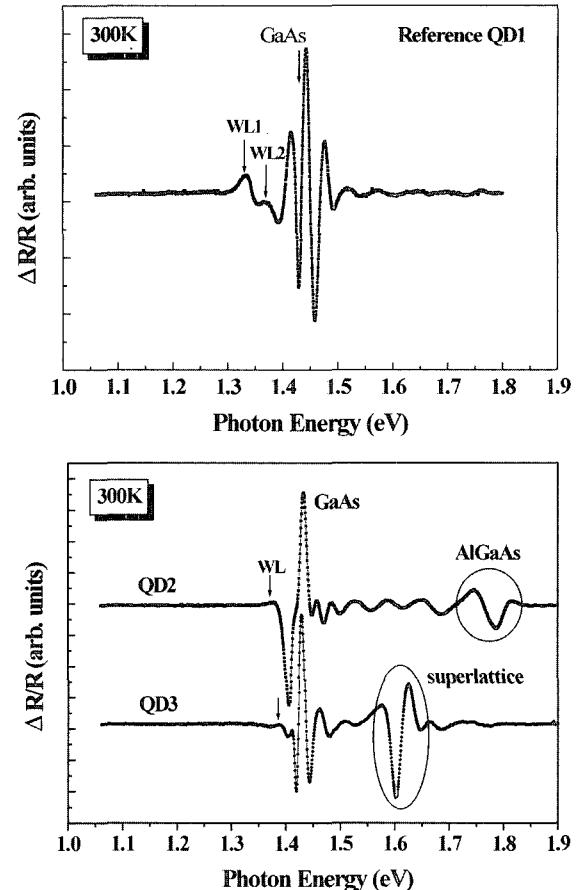


Fig. 6. (a) PR spectra for reference InAs QDs sample measured at room temperature. (b) PR spectra for InAs QDs samples with single AlGaAs barrier and AlGaAs superlattice barrier measured at room temperature.

는 PR 스펙트럼이 kronig-Penney 모델을 적용해서 계산된 값과 일치하는 1.611 eV에서 각각 나타났다. QD2 시료에서 AlGaAs layer 관련 피크 앞에 나타나는 Frantz

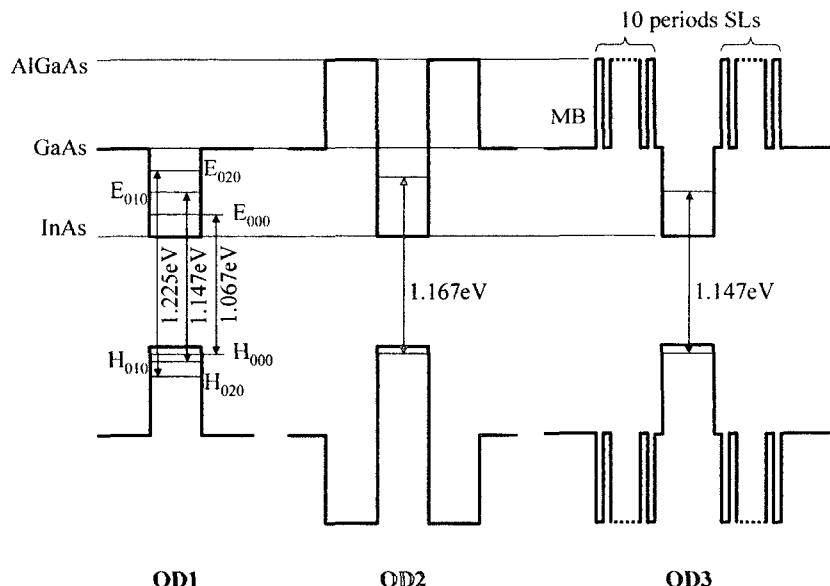


Fig. 5. A schematic energy band diagram.

Keldysh Oscillation(FKO)로부터 강한 전계의 형성을 알 수 있다. 상대적으로 QD3 시료의 경우는 FKO의 위치에 초격자층 관련 피크가 나타나고 있는데 이것은 초격자 내의 mini-band의 영향으로 보이고 초격자층의 특성상 얇은 barrier 물질내의 ionized 불순물과 well 내의 전자들과의 상호작용에 의해서 defect의 영향이 줄어들고 약한 전계로 인해서 FKO는 나타나지 않은 것으로 보고 있다. Wetting layer의 두께가 증가할수록 wetting layer 관련 피크에너지에는 적색천이를 하는 경향을 보인다는 연구 보고가 있다²⁸⁾. 이러한 것은 양자 구속 효과의 감소에 의한 것이다. Wetting layer에 의한 특징은 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 위에서 언급한 내용과 잘 일치하고 있다. QD2의 wetting layer 관련 피크에너지에는 상대적으로 QD3보다 낮은 에너지 쪽에 위치하고 있고 QD1 또한 상대적으로 QD2보다 낮은 에너지 쪽에 위치를 하고 있다. N. J. Ekins-Daukes et al.²⁹⁾의 계산식으로부터 초격자층의 평균격자상수는 5.6543Å으로서 single AlGaAs layer의 5.6552Å보다 작은 값을 가진다. 초격자층의 평균격자상수와 AlGaAs layer의 격자상수를 고려하면 초격자층이 wetting layer에 주는 변형률은 single AlGaAs layer가 wetting layer에 주는 변형률보다 크게 된다³⁰⁾. 그러므로 QD3는 QD2보다 더 빠른 strain relaxation이 일어나면서 얇은 wetting layer 두께를 가지게 되고 wetting layer 관련 피크에너지도 고에너지로 이동할 것으로 사료된다. 또한 QD2와 QD3 시료에 동시에 interruption time을 주었기 때문에 QD3는 QD2보다 상대적으로 더 큰 양자점이 형성되었을 것으로 추측할 수 있다. 그러나 QD3의 광학적 특성이 더 우수하게 나타나고 있으므로 초격자층의 coherent strain 영향은 wetting layer 에너지 변화와 더불어 균일한 양자점 형성을 증명하고 있다.

Fig. 7은 저온 16K에서 측정된 QD2 그리고 QD3 시료의 PR 스펙트럼을 나타내고 있다. QD2와 QD3 시료에서 약하지만 기저 state와 첫번째 state들이 관찰이 되었고 이를 여기 state들간의 에너지 간격을 보았을 때

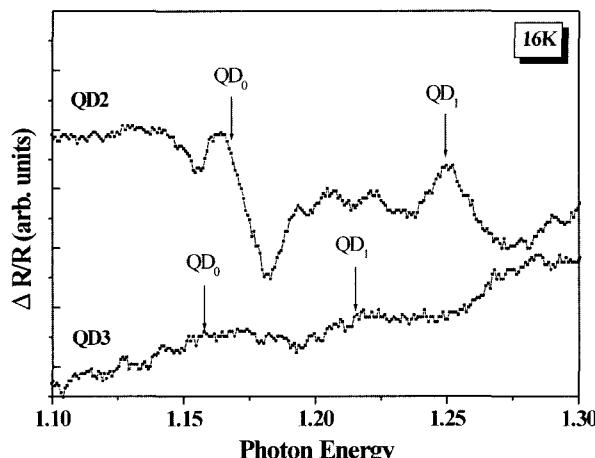


Fig. 7. PR spectra for InAs QDs samples with single AlGaAs barrier and AlGaAs superlattice barrier measured at 16K.

QD2의 시료가 QD3의 시료보다 더 넓은 것을 알 수 있으므로 결과적으로 QD2의 시료는 더 강한 양자 구속 효과를 가진다. 이러한 결과로써 QD2의 양자점 크기가 더 작은 것으로 볼 수 있고 앞에서 언급한 wetting layer와 관련된 설명을 뒷받침 하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 MBE를 이용해 InAs 양자점을 성장한 후 PL과 PR 측정을 통해 InAs 양자점의 광학적 성질에 대해 여러 가지 high potential barrier 영향에 대해 분석, 조사하였다. 측정 결과들로부터 GaAs/AlGaAs 초격자층 시료 (QD3)는 single AlGaAs barrier 시료 (QD2)보다는 좁은 반치폭을 가지며 효과적으로 발광파장을 청색천이 시킬 수 있었다. 이러한 광학적 특성의 향상과 발광파장의 변이는 coherent strain을 받는 초격자층이 wetting layer의 에너지를 변화 시킴으로써 균일한 양자점이 형성된 것으로 설명이 가능하다. 결론적으로 본 실험을 통하여 알루미늄이 포함된 초격자층이 양자점에 미치는 영향은 양자점의 광학적 손실을 줄이고 또한 정밀한 파장 변조를 가능하게 한다는 점이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. K. Nishi, H. Saito, S. Sugou and J.S. Lee, Appl. Phys. Lett., **74**, 1111 (1999).
2. D. Bimberg, M. Grundmann and N. N. Ledentsov, Quantum Dot Heterostructures, Wiley, New York, 1 (1998).
3. J.J. Finley, M. Skalitz, M. Arzberger, A. Zrenner, G. Bohm and G. Abstreiter, Appl. Phys. Lett., **73**, 2618 (1998).
4. M. Arzberger, U. Ksberger, G. Bhm and G. Abstreiter, Appl. Phys. Lett., **75**, 3968 (1999).
5. C. H. Roh, Y. J. Park, K. M. Kim, Y. M. Park, E. K. Kim, K. B. Shim, J. Crystal. Growth, **226**, 1-7 (2001).
6. V. Aroutiounian, S. Petrosyan and A. Khachatryan, J. Appl. Phys., **89**, 2268 (2001).
7. A. J. Nozik, Physica E, **14**, 115-120 (2002).
8. J. Tatebayashi, M. Nishioka, Y. Arakawa, J. Crystal. Growth, **237-239**, 1296-1300 (2002).
9. S. J. Xu, X. C. Wang and S. J. Chua, Appl. Phys. Lett., **72**, 3335 (1998).
10. K. Yamaguchi, T. Kaizu, K. Yujobo and Y. Saito, J. Crystal. Growth, **237-239**, 1301-1306 (2002).
11. M. J. da Silva, A. A. Quivy, S. Martini, T. E. Lamas, E. C. F. da Silva and J. R. Leite, J. Crystal. Growth, **251**, 181-185 (2003).
12. X. Q. Meng, B. Xu, P. Jin, X. L. Ye, Z. Y. Zhang, C. M. Li and Z. G. Wang, J. Crystal. Growth, **243**, 432-438

- (2002).
13. F. Ferdos, M. Sadeghi, Q. X. Zhao, S. M. Wang and A. Larsson, *J. Crystal. Growth*, **227-228**, 1140-1145 (2001).
 14. Y. Nakata, K. Mukai, M. Sugawara, K. Ohtsubo, H. Ishikawa, N. Yokoyama, *J. Crystal. Growth*, **208**, 93-99 (2000).
 15. H. Saito, K. Nishi and S. Sugou, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2742 (1998).
 16. Y. S. Kim, U. H. Lee and D. Lee, *J. Appl. Phys.*, **87**, 241 (2000).
 17. J. S. Kim, P. W. Yu, J. Y. Leem, J. I. Lee, S. K. Noh, J. S. Kim, S. M. Kim, J. S. Son, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3247 (2001).
 18. L. Rebohle, F. F. Schrey and S. Hofer, *Physica E*, **17**, 42-45 (2003).
 19. M. Grundmann, N. N. Ledentsov, O. Stier, J. Bohrer, D. Bimberg, V.M. Ustinov, P.S. Kop'ev, Zh.I Alferov, *Phys. Rev. B*, **53**, R10509 (1995).
 20. D. Bimberg, M. Grundmann and N.N. Ledentsov, "Quantum Dot Heterostructures", Wiley, New york, 125 1998.
 21. A. Patan, A. Polimeni, M. Capizzi and F. Martelli, *Phys. Rev. B*, **52**, 2784 (1995).
 22. U.H. Lee, D.Lee, H.G. Lee, S.K. Noh, J.Y. Leem and H.J. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1597 (1999).
 23. Peter Y. Yu, Manuel Cardona, "Fundamentals of Semiconductors", Springer, Germany, 473 1996.
 24. D. Y. Lee, J. S. Kim, D. L. Kim and K. H. Kim, *J. Crystal. Growth*, **243**, 66-70 (2002).
 25. M. Geddo, M. Capizzi and A. Patane, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3374 (1998).
 26. G. Sek, J. Misiewicz and K. Ryczko, *Sol. State Communications*, **110**, 657-660 (1999).
 27. L. Aigouy, T. Holden and F. H. Pollak, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3329 (1997).
 28. J. S. Kim, P. W. Yu, J. Y. Leem and M. H. Jeon, *J. Appl. Phys.*, **91**, 5055 (2002).
 29. N. J. Ekins-Daukes, J. M. Barnes, K. W. J. Barnham, *Solar energy materials & Solar cells*, **68**, 71-81 (2001).
 30. J. Y. Leem, M. H. Jeon, J. W. Lee, G. S. Cho, *J. Crystal. Growth*, **252**, 493-498 (2003).