

## GaOOH로부터 GaN 분말 형성의 반응역학에 관하여

이재범 · 김선태<sup>†</sup>  
한밭대학교 신소재공학부

### On the Reaction Kinetics of GaN Particles Formation from GaOOH

Jaebum Lee and Seontai Kim<sup>†</sup>

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

(2005년 4월 22일 받음, 2005년 5월 18일 최종수정본 받음)

**Abstract** Gallium oxyhydroxide (GaOOH) powders were heat-treated in a flowing ammonia gas to form GaN, and the reaction kinetics of the oxide to nitride was quantitatively determined by X-ray diffraction analysis. GaOOH turned into intermediate mixed phases of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and then single phase of GaN. The reaction time for full conversion ( $t_c$ ) decreased as the temperature increased. There were two-types of rapid reaction processes with the reaction temperature in the initial stage of nitridation at below  $t_c$ , and a relatively slow processes followed over  $t_c$  does not depends on temperatures. The nitridation process was found to be limited by the rate of an interfacial reaction with the reaction order  $n$  value of 1 at 800°C and by the diffusion-limited reaction with the  $n$  of 2 at above 1000°C, respectively, at below  $t_c$ . The activation energy for the reaction was calculated to be 1.84 eV in the temperature of below 830°C, and decreased to 0.38 eV above 830°C. From the comparative analysis of data, it strongly suggest the rate-controlling step changed from chemical reaction to mass transport above 830°C.

**Key words** GaOOH, gallium hydroxide, GaN, powder, reaction mechanism.

### 1. 서 론

III-V족 질화물반도체 GaN는 상온에서 직접 천이형 에너지 갭이 3.4 eV로 넓기 때문에 가시영역에서부터 자외 파장영역까지 동작하는 고효율 발광소자를 제작하는데 유용하다.<sup>1)</sup> 이와 같은 질화물계 발광소자의 고효율화의 실현을 토대로 GaN 분말을 대면적 평판표시소자 제작을 위한 전기발광소자용 소재로 이용하고자 하는 시도가 이루어졌다.<sup>2)</sup> 아울러, GaN 분말은 질화물 반도체의 열처리 과정 중 분해를 방지하기 위한 표면 보호용 소재,<sup>3)</sup> GaN 박막 또는 벌크 결정을 성장하기 위한 선구물질 (precursor)<sup>4)</sup> 등에 응용되었다. 이와 같은 응용에 있어 GaN 분말은 불순물의 오염이 없이 순수하여야 하며 입자의 크기가 균일하고 미세하여야 한다.

일반적으로 금속 Ga와 NH<sub>3</sub> 가스를 1000°C 이상의 온도에서 직접 반응시키면 수  $\mu$ m부터 수 mm까지의 크기를 가지는 GaN 분말이 합성되는데, 통상적으로 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함께 합성되거나<sup>5)</sup> 또는 입방정 GaN가 동시에 성장되기 때문에<sup>6)</sup> 입자의 크기가 불균일하고 순수하지 못한 문제가 있다. 최근에는  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>7)</sup> Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,<sup>8)</sup> 또는 GaOOH<sup>9)</sup>

등과 같이 Ga를 포함하고 있는 산화물 분말을 NH<sub>3</sub> 가스 분위기에서 열처리하여 GaN 분말을 합성시키는 연구가 이루어졌다.

Ga산화물인  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 GaN로의 합성은  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Ga<sub>2</sub>O로 전이된 후 GaN로 변환되는 2단계 과정과<sup>7)</sup>  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 비정질상의 GaN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>를 거쳐 GaN로 변환된다<sup>8)</sup>는 서로 다른 보고가 있었다. 한편, GaOOH가 GaN로의 반응과정은  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 거쳐 이루어지는 것으로 알려졌다.<sup>9,10)</sup> 이와 같이 Ga산화물로부터 GaN가 합성되는 반응과정에 대해서는 아직까지 구체적으로 밝혀지지 않고 있는 실정이다. 그러므로 Ga의 산화물로부터 Ga의 질화물이 합성되는 반응과정에 대한 이해는 불순물의 오염이 적고, 균일한 크기를 가지는 GaN 미세분말을 제조하는데 있어 중요하다.

따라서 본 연구에서는 GaOOH 분말을 NH<sub>3</sub> 가스 분위기에서 반응온도와 반응시간을 변화시켜 열처리하고, 합성된 분말에 대하여 X선 회절실험을 통해 GaN의 반응과정을 이해하고자 하였다. 즉, GaOOH로부터 합성된 시료로부터의 특정 X선 회절 강도가 시료에 포함된 특정 성분의 생성량에 관계한다고 가정하고,<sup>11)</sup> GaN의 합성에 관한 반응역학을 체계적으로 조사하였다.

<sup>†</sup>E-Mail : stkim@hanbat.ac.kr

## 2. 실험 방법

GaOOH 분말로부터 GaN 분말을 합성하는 방법에 대해서는 앞서 발표된 바 있다.<sup>9)</sup> 즉, GaOOH 분말 1g을 석영용기에 담아 석영반응관이 장착된 수평형 2단 전기로의 온도가 균일한 영역에 위치시키고, 석영반응관 내부를  $10^{-3}$  torr의 진공으로 배기한 후  $N_2$  가스를 주입하면서 전기로의 온도를  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시켰다. 전기로의 온도가 반응온도에 도달되면  $N_2$  가스를 차단하고  $NH_3$  가스를 주입하였다. 반응온도는  $300\sim 1170^\circ\text{C}$ 의 범위에서, 반응시간은 10분~24시간의 범위에서,  $NH_3$  가스의 유량은  $300\sim 700$  sccm의 범위에서 변화시켰다. 반응시간이 경과되면 전기로의 전원을 차단하고 전기로의 온도가  $600^\circ\text{C}$ 에 도달할 때까지  $NH_3$  가스를 주입하였으며,  $600^\circ\text{C}$ 보다 낮은 온도에서  $NH_3$  가스를 차단하고  $N_2$  가스를 주입하면서 상온까지 냉각시켰다.

이와 같이 반응이 완료된 시료를 채취하여 유리병에 담아 진공상태에서 보관하였으며, 시료의 특성을 조사하기 위하여 X선 회절분석을 하였다. X선 회절은 Cu target를 사용하는 Rigaku 2500H X선 회절분석기를 사용하였다.  $Cu\text{-}k_{\alpha 1}$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ )의 단색광을 얻기 위하여 graphite 분광기를 설치하였으며, X선관의 가속전압과 전류는 각각 50 kV와 100 mA로 일정하게 하였다. slit 폭은 0.3 mm로 고정하였고, scan 속도는 분당  $4^\circ$ 씩  $0.02^\circ$ 의 step으로  $10\sim 100^\circ$ 의 범위에서 측정하였다. 특히, GaN의 반응역학을 조사하기 위하여 X선 회절도에서 특정 성분의 회절강도가 시료 내에 포함된 특정 성분의 양에 직접 비례하므로,<sup>11)</sup>  $2\theta=37^\circ$  부근에서 관찰되는 GaN의 (101)면에 의한 회절강도를 GaOOH로부터 생성된 GaN의 양으로 고려하였으며, 이로부터 특정 성분의 생성과 관련된 반응역학을 해석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 반응온도와  $NH_3$  가스의 유량을 각각  $800^\circ\text{C}$ 와 500 sccm으로 일정하게 하고, 서로 다른 시간 동안 열처리된 시료들에 대하여 측정된 X선 회절도를 비교하여 나타낸 것이다. 반응시간이 10분인 시료에서 관찰된 Fig. 1(a)의 X선 회절도에는 rhombohedral 구조의  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 에 대한 JCPDS 06-0503를 참조하여 대응하는 회절선에 대하여 ▼표시하였고, 반응시간이 120분인 시료에서 관찰된 Fig. 1(e)의 회절 선에는 hexagonal 구조의 GaN에 대한 JCPDS 02-1078를 참조하여 ●표시하였다. 한편, 회절각  $30^\circ$  부근에서 관찰된 넓은 반치폭을 가지는 약한 강도의 회절선은 monoclinic 구조를 가지는  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 에 대한 자료 JCPDS 41-1103를 참조하여 ■표시를 하였다. Fig. 1로부터 GaOOH 분말을  $NH_3$  가스 분

위기 중에서  $800^\circ\text{C}$ 의 온도로 열처리하였을 때 반응시간에 따라 합성된 시료의 성분이 변화되는 것을 알 수 있다. 즉, Fig. 1(a)에 보인 반응시간이 10분인 시료에서는  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 와  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  및 GaN가 함께 존재하였으며, 반응시간이 증가함에 따라 반응시간이 60분 이상에서 Fig. 1(d)에서와 같이  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  성분이 사라지고, 반응시간이 120분 이상에서는 Fig. 1(e)에서와 같이  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  성분이 소멸됨으로써 상이 다른 물질이나 불순물이 없는 순수한 GaN로 변환되었다.

Fig. 2는 반응시간과  $NH_3$ 의 유량을 각각 4시간과 500 sccm으로 일정하게 유지하고, 서로 다른 온도에서 열처리된 시료들에 대하여 측정된 X선 회절도를 비교하여 나타낸 것이다. 비교를 위하여 출발물질로 사용된 orthor-

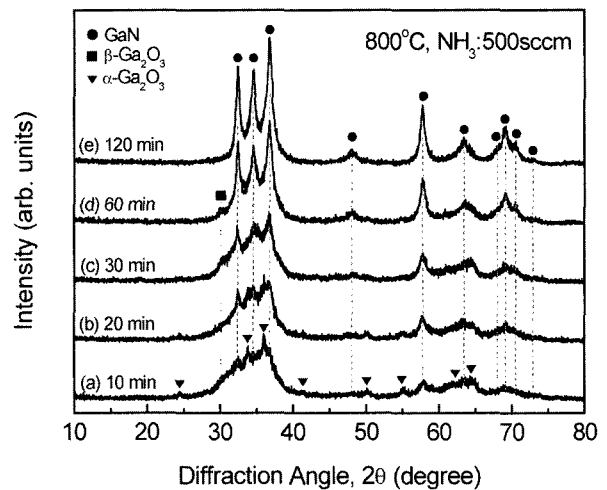


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the as-formed samples with different reaction time at  $800^\circ\text{C}$  in flowing ammonia: (●) GaN, (▼)  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , (■)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

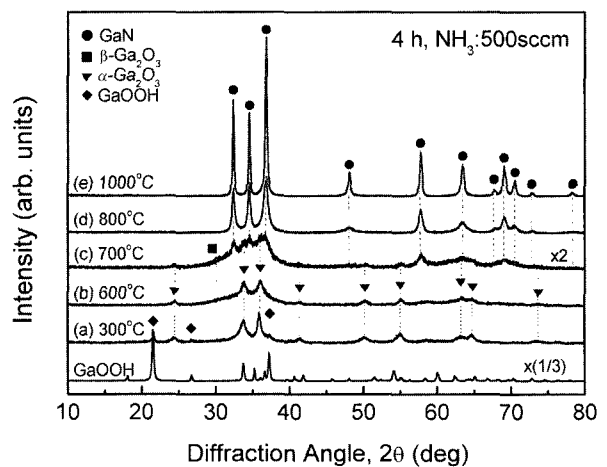


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the powders formed at different temperatures for 4 h in flowing ammonia: (●) GaN, (▼)  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , (■)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , (◆) GaOOH.

hombic 구조 (JCPDS: 06-0180)를 갖는 GaOOH 분말에 대한 X선 회절도를 함께 나타내었다. Fig. 2(a)와 같이 열처리온도 300°C에서는 GaOOH와  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함께 존재하였으며, 600°C의 온도에서는 Fig. 2(b)에서와 같이  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함께 존재하였으며, 700°C의 온도에서는 Fig. 2(c)에서와 같이  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 GaN가 함께 존재하였다. Fig. 2(d)에 보인 것과 같이 800°C의 온도에서는 hexagonal 구조를 갖는 GaN에 의한 회절만이 나타났고, 반응온도가 증가함에 따라 Fig. 2(e)에서와 같이 회절 강도가 증가하고 피크의 반치폭이 감소함으로써 결정성이 개선되는 경향을 보였다. GaOOH는 가열에 의해 500°C의 온도에서 저온 안정상인  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 변환되고, 600°C 이상의 온도에서는 고온 안정상인  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 상전이 되는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 이와 같은 관점에서 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>들이 관찰되는 것은 GaOOH 분말로부터 변환된 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>들이 NH<sub>3</sub> 가스 분위기에서의 가열에 의해 완전하게 GaN로 변환되지 않고 남아 있기 때문이다. 이와 같은 사실로부터 Ga의 산화물인 GaOOH는 NH<sub>3</sub> 가스 분위기에서의 열처리에 의해  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함께 존재하는 중간상태를 거쳐 GaN로 상전이를 일으키는 반응과정으로 합성되는 것을 확인하였다.

Fig. 3은 800, 1000, 1050°C의 온도에서 NH<sub>3</sub> 유량을 500 sccm으로 일정하게 하고 서로 다른 시간동안 반응시킨 시료의 X선 회절도에서 GaN (101)면의 회절피크 강도를 반응시간에 대하여 나타낸 것이다. Fig. 3에 함께 나타낸 실선은 온도 800, 1000, 1050°C에서의 실험값에 대하여  $\zeta = \zeta_0[1 - \exp(-kt^n)]$ 로 주어지는 Avrami의 식<sup>13)</sup>을 curve fitting한 것이다. Fig. 3에서와 같이 실험값에 대해 Avrami의 식을 curve fitting한 결과는 잘 일치하였다. 여기서  $\zeta_0$ 는 시간  $t$ 가 무한대일 때의 생성량이고,  $k$ 는 반응속도와 관계하는 상수이다. 지수  $n$ 은 반응의 종

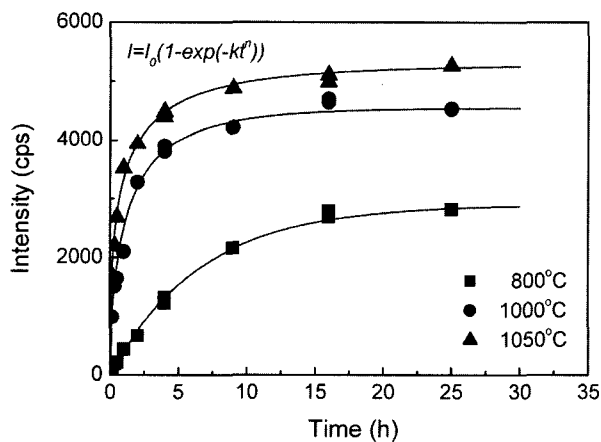


Fig. 3. Effect of reaction temperature on x-ray diffraction intensities of GaN (101) peak as a function of time for several temperature. The solid lines were calculated using Avrami equation<sup>13)</sup> with fitting parameters as shown in Table 1.

류에 관계하는 것으로서, 반응이 확산에 의해 지배되는 경우 3/2, 계면에서의 반응에 의해 제한되는 경우 3, 핵생성이 일정한 비로 이루어지는 경우에는 4의 값을 갖는다. 실험값에 Avrami의 식을 curve fitting하기 위하여 적용된  $\zeta_0$ ,  $k$  및  $n$  값을 정리하여 Table 1에 나타내었다. Chang등<sup>14)</sup>은 Al 분말로부터 AlN 생성반응에 대하여 Avrami의 식을 적용한 결과 지수  $n$ 은 1050°C에서 10.33, 1300°C에서는 4.65로 온도에 따라 감소하는 것으로 보고하고, 이와 같이  $n$ 이 4보다 큰 값을 갖는 것은 온도가 증가함에 따라 시간의존성이 큰 핵 생성속도가 반응을 지배하게 되기 때문이라고 설명하였다. 또한, Murali등<sup>15)</sup>은 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 InN의 생성반응에 대하여 Avrami의 식을 적용하고 지수  $n$ 은 580°C부터 650°C까지의 온도 범위에서 1.57~2.80의 값을 가지며, 이와 같이 작은 값을 가지는 이유는 핵생성 과정이 다양하기 때문이라 설명하였다. 한편, 본 연구에서는 지수  $n$ 이 반응온도에 대해 1.00에서 0.42로 Chang 등<sup>14)</sup>의 결과와 같이 온도에 따라 감소하는 경향을 보였으나, 그 값이 1/10정도 작았으며, 특히 Burke<sup>13)</sup>가 제시한 반응의 종류와는 관계를 맺을 수 없었다.

따라서 Ga의 산화물로부터 GaN의 생성은 근본적으로 질소의 이동에 의하여 이루어진다고 가정하고 물질의 이동에 관한 방정식, 즉 포물선 방정식(parabolic rate equation)  $\zeta = k \cdot t^{1/2}$ 을 적용하여 해석하여 보았다. 여기서,  $\zeta$ 는 물질의 생성량이고, 반응상수  $k$ 는 반응에 필요한 활성화 에너지  $E_A$ 와 절대온도  $T$ 에 관계하며  $k = k_0 \exp(-E_A/k_B T)$ 로 표현된다. 관계식  $\zeta = k \cdot t^{1/2}$ 의 양변에 자연대수를 취하면,  $\ln(\zeta) = \ln(k) + (1/2)\ln(t)$ 가 되어  $\ln(\zeta)$ 와  $\ln(t)$ 의 기울기는 (1/2)에 해당한다. 이와 같은 포물선 방정식은 GaN의 산화반응<sup>16)</sup>과 Si의 질화반응<sup>17)</sup>을 해석하는데 적용되었다. Fig. 4는 Fig. 3에 보인 실험자료, 즉 800°C, 1000°C, 1050°C에서 서로 다른 시간동안 반응시킨 시료로부터의 X선 회절강도의 자연대수 값을 반응시간의 자연대수 값에 대해 나타낸 것이다. 각각의 반응온도에서 GaN의 생성은 ↓표시한 경계시간 ( $t_c$ ) 이하의 시간영역에서는 빠른 속도로 반응이 이루어지고,  $t_c$  이상에서는 느린 속도로 반응이 이루어지는 것을 알 수 있었다. 반응온도 800°C, 1000°C, 1050°C에 대하여  $t_c$ 는 각각 9.7 h, 3.1 h, 1.1 h로 온도가 증가함에 따라 감소하였

Table 1. Fitting parameters for Avrami equation<sup>13)</sup> for the experimental data in Figure 3.

parameters	$\zeta_0$	$k$	$n$
temperature			
800°C	2900	0.15	1.00
1000°C	4550	0.80	0.60
1050°C	5350	1.12	0.42

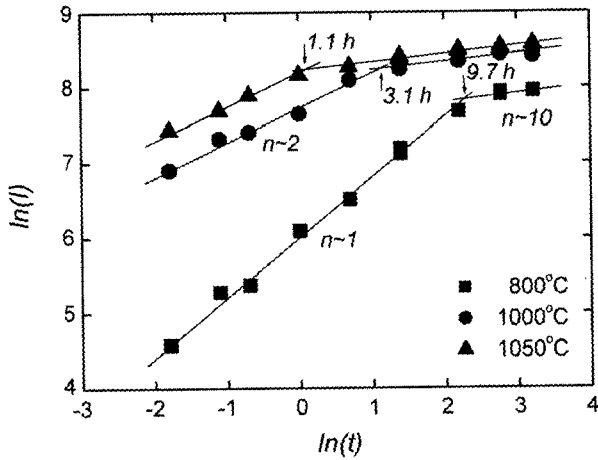


Fig. 4. Log-log plots between intensity and time as shown in Fig. 3. The solid lines were plotted using parabolic rate equation. A linear relationship exists for all temperatures.

다. 이것은 반응온도가 높아짐에 따라 Ga 산화물이 GaN로 변환되는데 소요되는 시간이 짧아지는 것을 의미한다. Fig. 4의 기울기로부터  $t_c$  이하에서 이루어지는 빠른 반응의 경우 지수  $n$ 은 800°C의 경우 1이었고, 1000°C와 1050°C의 경우에는 2로 같은 값을 가졌다. 이와 같이 반응온도에 따라 지수  $n$ 이 다른 값을 보이는 것은 이 영역에서 GaN의 생성과 관련된 반응이 온도에 따라서 다르다는 것을 의미한다. 일반적으로 물질이동에 의한 반응의 유형을 나타내는 지수  $n$ 은 경계면에서의 반응이 지배적인 경우에는 1, 확산에 의한 반응이 지배적인 경우에는 2의 값을 가지는 것으로 알려져 있다.<sup>16,17)</sup> 따라서 800°C의 온도에서는 Ga의 산화물인  $Ga_2O_3$ 의 표면에서 산소원자와 질소원자의 교환에 의해 GaN가 생성되며, 1000°C보다 높은 온도에서는 질소 원자의 확산에 의한 반응이 지배적으로 이루어지는 것으로 여겨진다. 한편,  $t_c$  이상에서는 지수  $n$ 은 10으로 반응온도에 관계없이 일정한 특징을 나타내었는데, 이것은 이미 형성된 GaN 층이 질소원자의 확산을 억제하거나,  $Ga_2O_3$ 가 모두 GaN로 상전이를 마침으로써 더 이상 반응이 이루어지지 않기 때문이라 여겨진다.

Fig. 5는 반응온도에 따른 X선 회절강도와 Scherrer의 식<sup>18)</sup>으로부터 계산된 GaN 입자 크기를 함께 나타낸 것이다. GaN 입자크기는 20 nm부터 50 nm까지의 범위에서 온도에 따라 지수함수적으로 증가하였다. 이와 같이 입자크기가 수십 nm 정도로 제한되는 것은 출발물질인 GaOOH가 GaN로 상변환되는 반응속도가 제한되고 입자들의 합체반응에 의한 입자성장이 진행되지 않기 때문이라 여겨진다. 한편, X선의 회절강도, 즉 GaN의 생성량은 반응온도 830°C를 경계로 서로 다른 기울기를 갖고 온도에 대하여 지수 함수적으로 증가하였다. Ga 산화물이 GaN로 변환되는데 필요한 활성화에너지 ( $E_A$ )는 Fig.

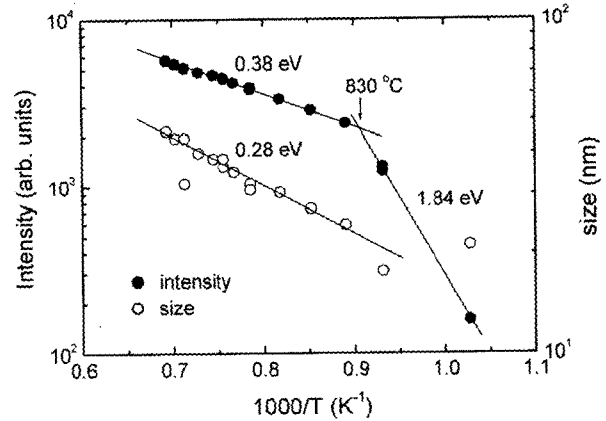


Fig. 5. Arrhenius plots of particle size and X-ray diffraction intensities versus reciprocal temperature.

5의 기울기로부터 830°C보다 낮은 온도영역에서는 1.84 eV이었고, 830°C보다 높은 온도영역에서는 0.38 eV이었다. 이와 같은 경향은 금속 Al로부터 AlN가 합성되는 경우에도 관찰되었다.<sup>14)</sup> 한편, Robey등<sup>19)</sup>은  $H_2$  가스 분위기에서 GaN의 분해반응에 대하여 조사하고, 분해와 관련된  $E_A$ 가 경계온도 ( $T_c$ )인 830°C보다 낮은 온도에서는 1.87 eV,  $T_c$ 보다 높은 온도에서는 0.38 eV의 값을 가지게 되는 것으로 보고하였다. 이와 같이  $E_A$ 가  $T_c$ 를 기준으로 다른 값을 나타내는 이유는  $T_c$  이하의 온도에서는 GaN 표면에서의 분해반응이 주로 일어나고,  $T_c$  이상의 온도에서는 경계면에서의 확산에 의한 분해반응이 주로 일어나기 때문이다.<sup>19)</sup> 본 연구에서의 GaN 합성과 관련된  $T_c$ 와  $E_A$ 가 GaN의 분해와 관련된 값<sup>19)</sup>들과 일치하는 사실로부터, GaN의 합성은 근본적으로 질소원자의 거동과 밀접한 관계를 가지며, 시간에 따른 GaN의 생성반응과정을 해석하는데 있어 포물선방정식을 적용한 것은 타당함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 GaOOH 분말을  $NH_3$  가스분위기에서 열처리하여 GaN 분말을 합성하고, 열처리조건에 따른 X선 회절실험을 통하여 GaN의 생성과 관련된 반응과정을 조사하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

GaOOH로부터 GaN의 합성은 GaOOH가  $\alpha$ - $Ga_2O_3$ 와  $\beta$ - $Ga_2O_3$ 로 상전이를 일으키는 과정과 이들로부터 GaN로 변환되는 과정을 통하여 이루어진다. 반응시간에 따른 생성물의 변화를 포물선방정식을 적용하여 해석한 결과, 반응이 완료되는 경계시간 ( $t_c$ ) 이하에서 반응온도가 낮은 경우에는 경계면에서의 반응이 지배적이고, 반응온도가 높으면 확산에 의해 반응이 지배되는 두 종류의 반응과정으로 GaN가 생성되며,  $t_c$  이상에서는 반응의 제한에 의해 GaN의 생성률이 포화되는 것으로 밝혀졌다. 반응온

도에 따른 생성물의 변화로부터 GaN의 합성에 필요한 활성화 에너지는 경계온도 ( $T_c$ )인  $830^\circ\text{C}$  이하에서는 1.84 eV이었고,  $T_c$  이상에서는 0.38 eV이었다. 이로부터  $T_c$  이하에서는  $\text{NH}_3$ 의 분해에 의해 만들어진  $\text{NH}_2$  또는  $\text{NH}$ 가  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 의 계면에 흡착하여 환원반응과 동시에 질소와의 반응에 의해 GaN가 합성되며,  $T_c$  이상에서는 N과 H가 동시에 GaN 층을 확산에 의해 통과한 후  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 와 GaN의 경계면에서 환원반응과 질화반응이 동시에 이루어져 GaN가 합성되는 것으로 파악되었다.

### 감사의 글

본 연구는 2003년도 한밭대학교 학술연구비에 의하여 수행되었음을 밝히며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. B. Monemar, *J. Mater. Sci.* **10**, 227 (1999).
2. O. Contreras, S. Srinivasan, F. A. Ponce, G. A. Hirata, F. Ramos and J. McKittrick, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1993 (2002).
3. J. Hong, J. W. Lee, J. D. MacKenzie, S. M. Donovan, C. R. Abernathy, S. J. Pearton and J. C. Zolper, *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 1310 (1997).
4. H. Shin, D. B. Thomson, R. Schlessler, R. F. Davis and Z. Sitar, *J. Crystal Growth*, **241**, 404 (2002).
5. M. S. Kumar, P. Ramasamy and J. Kumar, *J. Crystal Growth*, **211**, 184 (2000).
6. K. Hara, Y. Matsuno and Y. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L242 (2001).
7. C. M. Balkas and R. F. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2309 (1996).
8. W. S. Jung, *Mat. Lett.*, **57**, 110 (2002).
9. S. Cho, J. Lee, I. Y. Park and S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 5533 (2002).
10. W. S. Jung and B. K. Min, *Mater. Lett.*, **58**, 3058 (2004).
11. H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, (John Wiley and Sons, New York, 1974) p. 531.
12. R. Roy, V. G. Hill and E. F. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 719 (1952).
13. J. Burke, *The Kinetics of Phase Transformation in Metals*, (Pergamon, Oxford, 1965) p. 192.
14. A. Chang, S. W. Rhee and S. Baik, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 33 (1995).
15. A. K. Murali, A. D. Barve and S. H. Risbud, *Mater. Sci. Eng., B* **96**, 111 (2002).
16. S. D. Wolter, S. E. Mohny, H. Venugopalan, A. E. Wickenden and D. D. Koleske, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 629 (1998).
17. A. J. Moulson, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1017 (1979).
18. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA, 102 (1978).
19. A. Robey, T. Boufaden and B. E. Jani, *J. Crystal Growth*, **203**, 12 (1999).