論　文

수직 Bridgman 법에 의한 CdTe 단결정 성장에 관한 연구

이종기, 김욱, 백홍구

A Study on the CdTe Single Crystal Growth by Vertical Bridgman Method

Jong-Ki Lee, Wook Kim, Hong-Koo Baik

Abstract

The single crystal of CdTe was grown by modified 6 zone Bridgman method under the conditions of excess Te and excess Cd. To prevent the constitutional supercooling, the crystal growth was done under the temperature gradient of 17 ℃/cm in front of the solid/liquid interface and the growth rate was 3mm/hr. The grain morphologies and the growth mechanism were investigated in excess Te and excess Cd conditions.

The grain size of excess Te crystal was increased with an increase of the distance from the tip but, in the case of excess Cd crystal, single crystal was not obtained because of the cavities due to the excess Cd vapors so that the grain size was not increased with an increase of the distance from the tip. In addition, the growth of single crystal of CdTe was done with repeated necking ampoule. It was found that the necking had no effects on the grain selection because the cavities trapped in the necking portion acted as heterogeneous nucleation sites.

1. 서 론

최근 반도체 산업이 발달함에 따라 각종 반도체 단결정의 제조 및 응용에 대한 중요성이 더욱 가중되어 왔다. 단결정의 제조과정은 열의 흐름(heat flow)과 용탕(melt)내에 존재하는 유동 및 핵생성 이론을 포함하는 응고현상[1]을 이해하고 이를 적절히 조절하므로써 제어가 가능하다. 또한 현재 개발되어 있는 각종 단결정 성장방법은 모두 위에서 열거한 문제를 포함하고 있으며 소재의 특성 및 결정의 기하학적 형태에 따라 적합한 결정성장 방법을 도입해야 한다.

이러한 방법중 Bridgman법은 Czochralski법과 함께 가장 일반적으로 사용되는 결정성장방법이며 특히, bulk 성장법으로서 거의 모든 소재의 단결정을 얻을 수 있는 방법이다. 그러나 용탕의 증기압이 매우 큰 소재의 경우에는 결정내부의 조성의 불균일 및 밀봉된 성장관(ampoule)의 폭발의 위험성을 포함하고 있으므로 개량 Bridgman법(Modified Bridgman method)[1] 이나 각 소재의 저장기(reservoir)를 이용하는 방법(2) 등을 사용해야 한다.

결정성장시 중요한 변수중의 하나는 결정성장속도와 응고계면에서의 온도구배이다. 결정성장속도와 온도구배는 결정성장시 응고계면의 형태, 안전성 및 상변화 과정시 발생하는 불순물 원소의 편석등의 조성의 불균일에 매우 큰 영향을 미친다. 특히 CdTe와 같은 화합물 반도체의 경우 Cd의 증기압이 현저히 크므로 결정내의 조성의 불균일이 유발되며 온도의 급상승이나 급강하시 폭발의 위험 및 열충격에 의한 결정내부의 결함이 야기될 가능성이 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여

연세대학교 금속공학과 (Dept. of Metallurgical Engr., Yon sei Univesity)

일반적으로 과잉 Cd조건하에서 결정을 성장시키므로써 결정내부의 조성의 불균일을 최소화하며 다단로를 이용하여 각 zone의 온도를 독립적으로 조절하므로써 원하는 온도구배 및 온도상승속도, 하강속도를 제어하 여 결함이 적은 결정을 제조하고 있다. 한편, 과잉 Te 조건하에서 결정을 성장시키는 경우에는 상대적인 Cd 증기압 강하의 효과를 얻을 수 있으므로 폭발의 위험성을 줄일 수 있다.

본 연구에서는 적외선 검출소자인 MCT(Mercury Cadmium Telluride) 의 LPE(Liquid Phase Epitaxy)성장시 기판소재(substrate)로 쓰이는 CdTe(Cadmium Telluride)단결정을 자체 제작한 개량 Bridgman법에 의해 성장시킨후, 과잉 Cd 및 과잉 Te조건이 결정립형상의 변화에 미치는 영향 및 결정성장기구를 규명하였다. 또한, necking이 결정립수의 변화에 미치는 영향 등을 조사하고 이를 제어할 수 있는 방안을 제시하였다.

2. 실험방법

2.1 시료준비

본연구에서는 2회 zone refining을 행한 6N 순도의 Cd과 Te을 사용하였다. Cd의 세척은 15vol% HNO_3-Methanol 용액에[3] 약 20분간 담그어 표면에 존재하는 산화막을 제거하였으며 Te은 20vol% HCl-탈이온수(Deionized water, D. I. water)용액에 담그어 세척하였다. Cd과 Te의 조성비율은 평형 상태도상 Cd : Te=1:1의 몰비에서 stoichiometric compound를 형성하나 본 연구에서는 Cd의 증기압을 낮출 수 있는 조건인 과잉의 Te 즉, Cd : Te=1 : 1. 001의 몰비와 Cd의 증발에 의한 stoichiometry의 변화를 보완할 수 있는 과잉의 Cd 즉, Cd : Te=1.001 ; 1의 몰비의 각각의 조건하에서 실험을 행하였다.

사용한 석영성장관(quartz ampoule)은 내경 9mm, 두께 1mm의 관을 사용하였으며 성장관의 끝부분을 날카롭게하여 결정성장시 종자결정(seed crystal)을 사용하지 않고 끝(tip)부분이 종자역할을 할 수 있도록 하였다. 또한, 짧은 거리에서 단결정을 얻기 위하여 2회의 necking을 주었으며, necking부분이 얇아져서 결정성장시 Cd 증기압에 의한 폭발을 방지하기 위하여 초기 석영관의 두께와 동일한 두께를 유지하도록 가공하였다.

성장관 내벽의 세척은 다음단계인 carbon coating에 중요한 영향을 미치므로 유기물 제거를 위해 일반세제를 사용하여 수회 세척하고 왕수, acetone, methanol 세척 및 HF : HNO_3=10 : 90 vol% 용액에 약 20분간 담그어 내부표면을 부드럽게 한후 탈이온수로 수회 세척하였으며 최종적으로 Ar gas를 불어넣으면서 건조하였다.

또한, CdTe의 융점인 1092℃ 근방의 고온에서 석영관과의 반응을 방지하기 위하여 carbon coating을 행하였다. carbon coating은 acetone을 이용하여 약 900℃에서 열분해시켜 얻는 방법과 hexane을 이용하여 1060℃에서 열분해시켜 얻는 방법등 여러가지가 있으나 본 실험에서는 4N 이상의 고순도 hexane을 사용하여 석영 성장관 내부로 hexane을 통과한 Ar gas를 흘려주므로써 열분해시켜 양질의 피복층을 얻었다. carbon coating이 완료되면 세척된 시료를 장입한 후 진공봉합 장치를 이용하여 성장관 내부의 압력을 약 10^{-6} torr로 진공배기후 성장관의 윗부분을 봉합하였다.

2.2 결정성장

Fig.1은 본 연구에 사용된 Bridgman 장치의 개

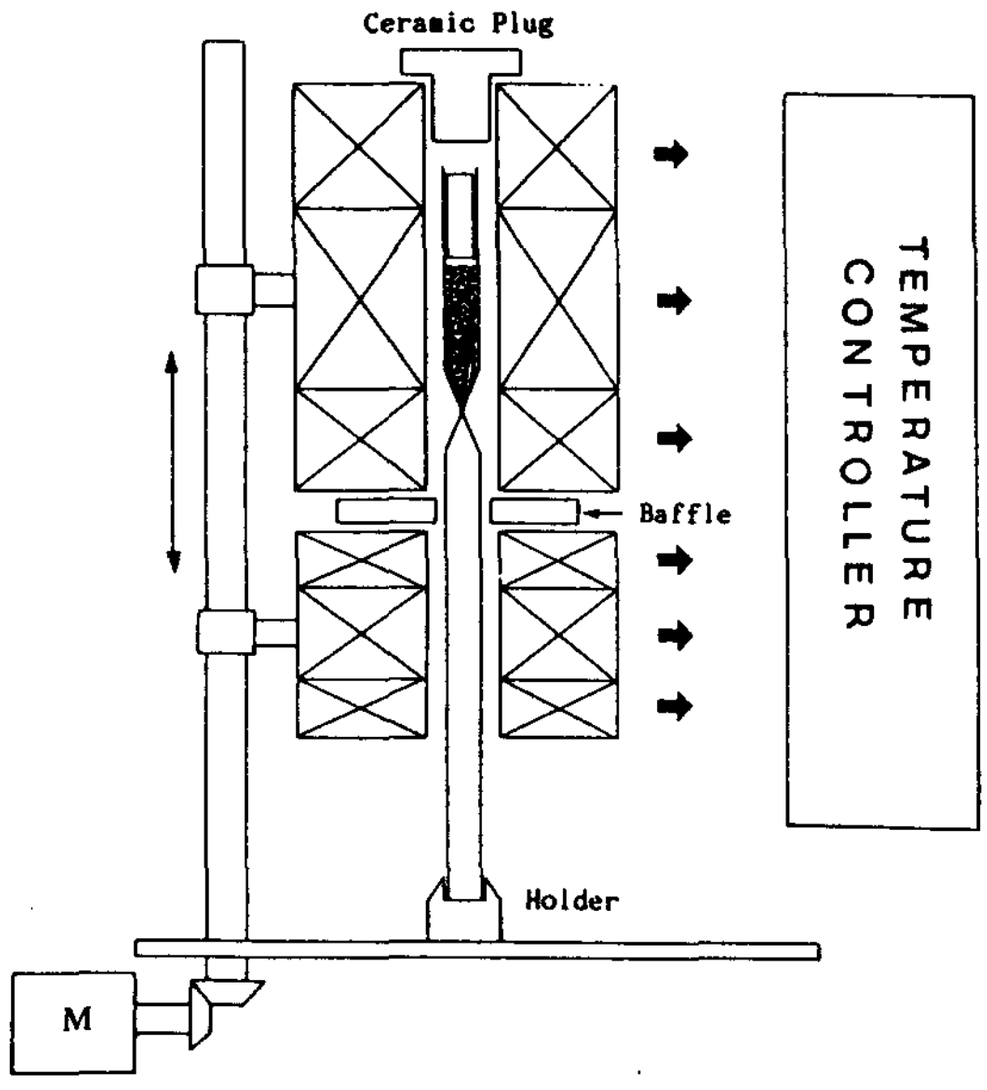

Fig. 1. Schematic diagram of modified 6 zone Bridgman apparatus with temperature controller and moving system.

략도이다. 본 실험에서는 총 6 zone의 개량 Bridgman로를 자체제작하여 실험을 행하였으며 각 zone은 준 Programmable 온도조절기를 독립적으로 연결하여 원하는 온도를 용이하게 조절할 수 있게 하므로써 결정성장시 요구되는 응고계면에서의 급격한 온도구배 및 성장에 적합한 온도분포를 얻을 수 있도록 하였다. 본 연구에서 행한 Bridgman로 내의 온도분포 및 응고계면에서의 온도구배를 Fig.2에 나타내었다. 본 연구에서는 17℃/cm의 온도구배와 3mm/hr의 결정성장속도로 실험을 행하였다.

구동장치는 성장관 내부로의 진동의 전달을 최소화하기 위하여 로자체를 움직이도록 하였고 성장관 고정기(ampoule holder)가 있는 밑판과는 독립적으로 외부에서 동력을 전달하도록 하므로써 진동을 최대한 감소시켰다. 구동장치는 제어용 직류전동기(controllable D.C. motor)를 사용하였으며 계단파신호발생기(pulse encoder) 및 저주파 카운터를 부착하여 전동기로 부터 계단파 입력신호를 받아 이를 성장속도로 환산하여 LED digital display를 하도록 하므로써 정확하고 일정한 결정성장 속도를 유지할 수 있도록 하였다.

온도조절은 준 programmable 온도조절기를 사용하여 각 zone의 승온속도 및 냉각속도를 임의로 조절할 수 있게 하였고 상부로와 하부로 사이의 열전달을 방지하는 단열벽(baffle)도 그 높이를 임의로 조절할 수 있게하여 응고계면에서의 온도구배의 조절이 용이하도록 하였다.

가열속도의 조절은 빠른 승온에의한 Cd 증기압이 급격히 증가하는 현상을 방지할 수 있으며, 냉각속도의 조절은 결정의 성장이 끝난 후 결정내부의 급격한 열충격에 의한 전위밀도, 결함 등의 증가를 방지할 수 있으므로 결정성장에서는 매우 중요한 변수이다. 본 연구에서는 위에서 언급한 바와같이 Cd 증기압의 급증가 현상 및 결정의 냉각시 열충격을 최소화하기 위하여 Fig.3에 나타낸 바와 같이 가열 및 냉각속도를 동일하게 2℃/min으로 하여 실험을 행하였다.

결정성장이 완료되면 성장된 결정을 로내에서 상온까지 충분히 냉각시킨후 성장관을 절단하여 50% HF 용액에 약 12시간 이상 담그어 결정을 성장관으로부터 분리시키고 이를 sawing machine을 이용하여 축방향을 따라 절단하였다.

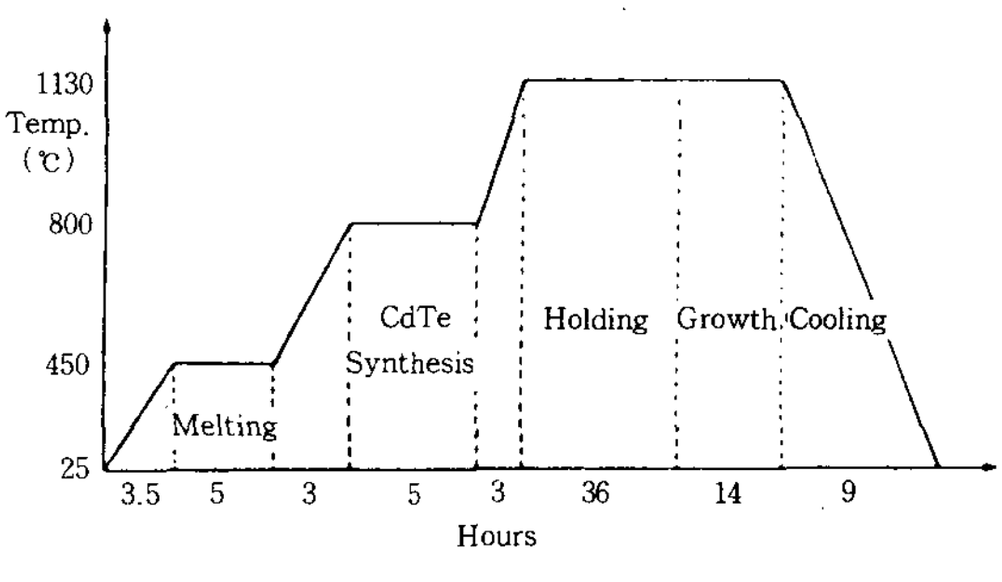

Fig. 3. Heating cycle used in the crystal growth. Both heating and cooling rate were about 2℃/min.

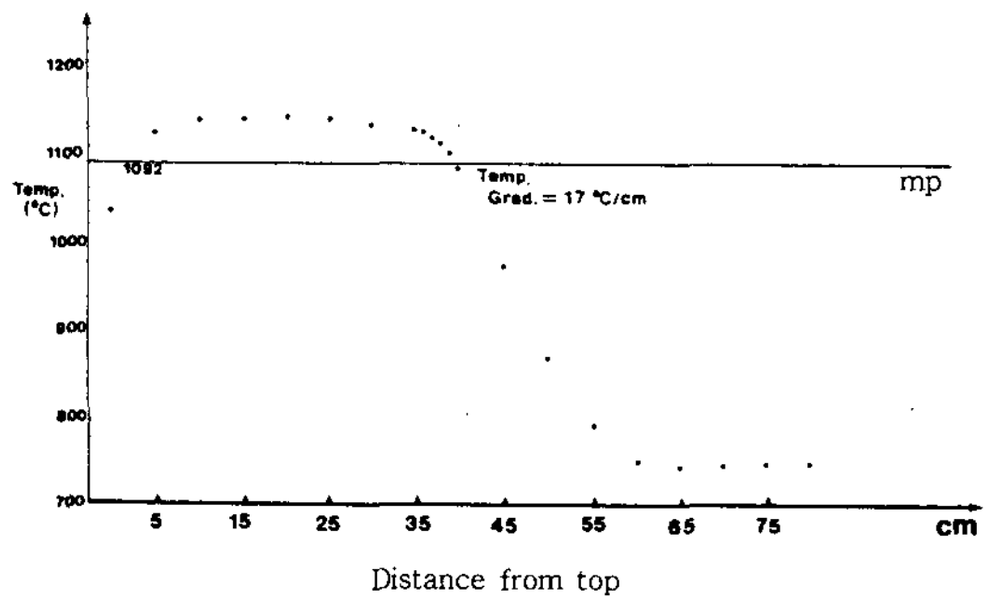

Fig. 2. Temperature distribution in the upper and lower furnace and temperature gradient at the solid/liquid interface

3. 실험 결과 및 고찰.

3.1 과잉조성에 따른 CdTe의 결정성장 및 경정립의 변화.

3. 1. 1 과잉 Cd조건.

Cd : Te=1.001 : 1 몰비의 과잉 Cd 조건하에서 온도구배 17℃/cm및 성장속도 3mm/hr로 성장시킨 결정의 축방향에 따른 횡단면 사진을 Fig.4에 나타내었다. Fig.4에 의하면 축방향을 따라 결정의 내부에 다수의 기포와 결정립이 존재하였으며, 결정의 끝(tip)으로부터 거리가 증가함에따라 기포의 수 및 결정립수가 감소하지 않았다. 이것은 결정성장시, CdTe 융점에서의 CdTe의 평형증기압이 약 1.8×10^{-1} atm[4]이나 과잉의 Cd이 첨가되었을 경우에는 CdTe 합성에 필요한 Cd 이외의 잉여 Cd에 의한 증기압 때문에 성장관 내의 전체 압력이 증가하게 되고 특히, Cd의 증기압은 다른 금속에 비하여 매우 높으므로 이러한 증기압의 증가가 결정내부에 기포를 형성시키기 때문인 것

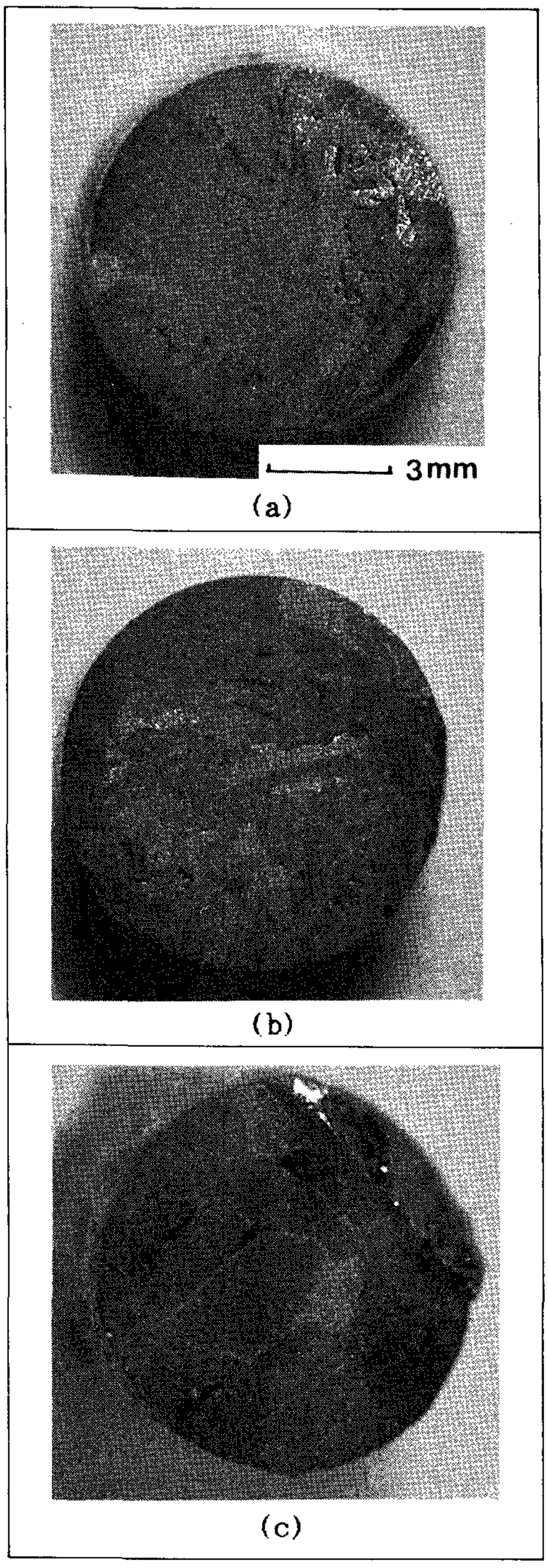

Fig. 4. Grain morphologies of excess Cd crystal according to the distance from tip to top of crystal. (a) ; 8mm from tip, (b) ; 11.5mm from tip, (c) ; 32mm from tip

으로 생각된다. 또한, 성장관 표면의 비교적 큰 기포들은 미소한 기계적인 충격에 의해서도 용탕의 표면부로 쉽게 부상하여 제거될 수 있으나 용탕내부에 존재하는 작은 기포들은 용탕의 표면부로 부상할 수 있는 구동력이 표면의 큰 기포에 비하여 작으므로 결정성장시 결정의 내부에 존재하게되어 불균일핵생성처로 작용하게되므로 결정의 끝으로부터 거리가 증가함에따라 결정립의 수는 감소하지 않았다.

일반적으로 증기압이 낮은 결정의 성장시 경쟁성장기구(competitive growth mechanism)에 의해 결정의 끝으로부터 거리가 증가함에따라 결정립의 수는 감소하나 본 연구에서와 같이 증기압이 큰 결정의 성장시에는 증기압 증가를 억제하지 않을경우 경쟁성장에 의한 결정립수의 감소가 저지되어 CdTe의 단결정을 얻을 수 없었다. 이상의 고찰을 통하여 과잉 Cd조건하에서의 결정성장은 결정내부의 조성의 불균일은 방지할 수 있으나 CdTe의 단결정 성장방법으로서는 적합한 방법이 아닌 것으로 판단된다.

3.1.2 과잉 Te 조건

Cd : Te=1 : 1. 001 몰비의 과잉 Te 조건하에서 온도구배 17℃ /cm 및 성장속도 3mm /hr로 성장시킨 결정의 축방향에 따른 단면의 사진을 Fig.5에 나타내었다. Fig.5에서 나타난 바와 같이 앞절의 과잉 Cd 조건하에서 성장시킨 결정과는 달리 과잉 Te 조건하에서 성장시킨 결정의 내부에서는 기포를 관찰할 수 없었다. 또한 결정의 끝으로부터 10mm의 거리에서는 5개의 결정립이 존재하였으나 거리가 증가함에 따라 결정립의 수는 감소하여 17.7mm부터는 주결정립이 전체면적의 대부분을 구성하고 있음을 확인할 수 있었다. 이와 같이 과잉 Te 조건이 과잉 Cd 조건과 다른 결과를 나타낸 원인은 과잉 Te 조건의 경우에는 CdTe 융점에서의 CdTe의 평형증기압과 과잉 Te의 평형증기압과의 합이 성장관내의 전체압력이 되며 Te의 증기압이 Cd의 증기압에 비하여 약 1/50 정도로 작으므로[4] 과잉 Cd 조건의 경우에 비하여 성장관 내의 전체압력은 상당히 감소될 것이다. 따라서 이와 같은 전체압력의 감소로 인하여 기포에 의한 다결정현상이 발생하지 않았기 때문에 앞절에서 관찰된 과잉 Cd조건에서의 결정성장과는 달리 결정의 끝으로부터 거리가 증가함에따라 결정립의 수가 현저히 감소하였다. 이러한 결정립수의

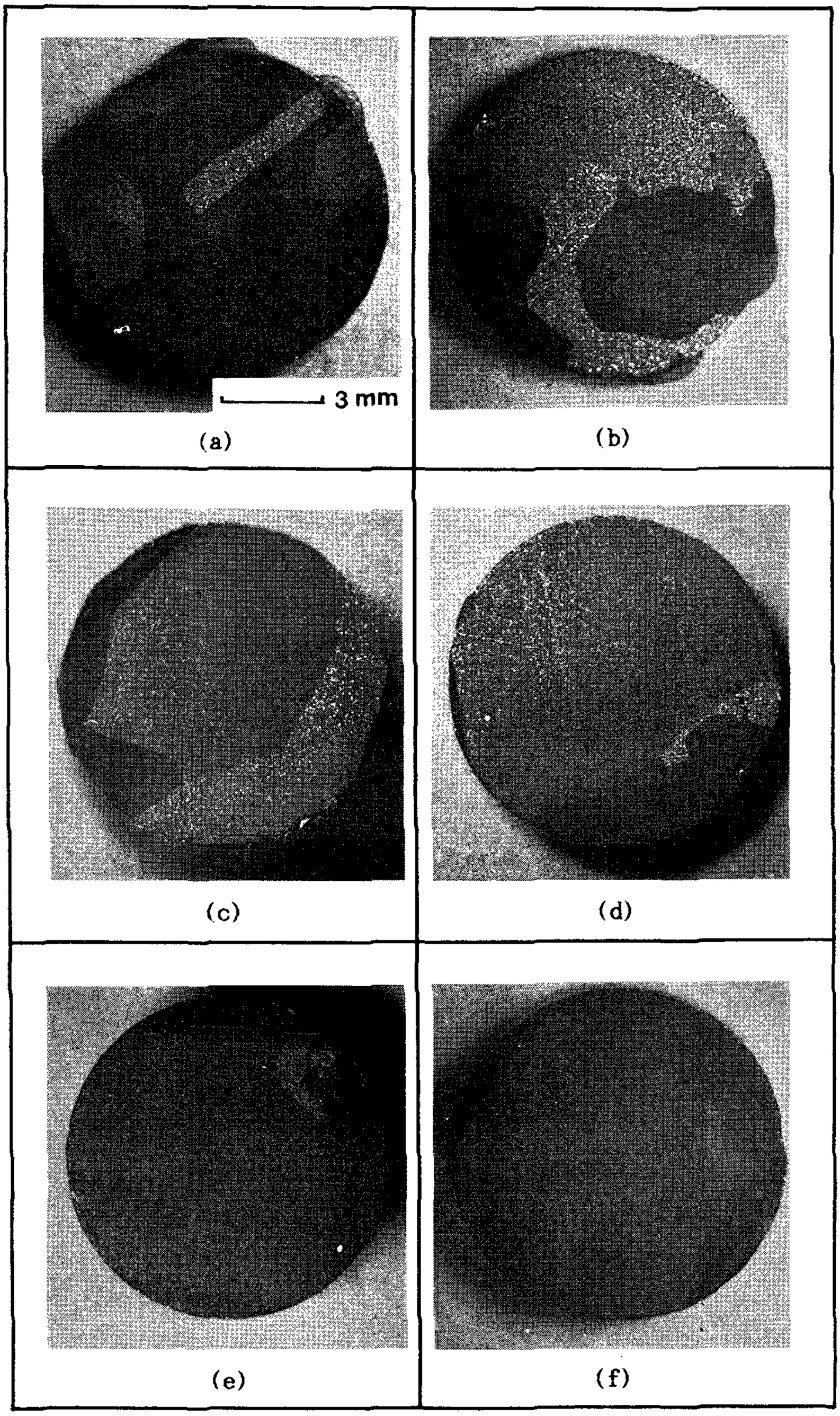

Fig. 5. Grain morphologies of excess Te crystal ac cording to the distance from tip to top of crystal.
(a) ; 10mm from top, (b) ; 11.5mm from tip, (c) ; 17.7mm from tip,
(d) ; 27.2mm from tip, (e) ; 28.2mm from tip, (f) ; 29.7mm from tip

감소효과는경쟁성장기구를 이용하여 설명된다.

결정의 일방향응고시 응고초기에 생성된 여러방위의 미세한 결정들은 응고가 진행됨에따라 서로 평행한 방향으로 성장하며, 결정학적 방위 및 열흐름 방향의 영향으로 각 결정립들의 국부적인 계면이동속도는 서로 다르게 된다. 따라서, 일방향응고가 계속해서 진행됨에따라 열흐름 방향에 평행하고 우선성장 방위와 일치되는 결정들은 상대적으로 성장이 빠르게 진행되어 결국 overgrowth mechanism에 의해 성장속도가 느린 결정들을 모두 잠식하게된다(5). 이러한 경쟁성장과정을 B. Chalmers는 각 결정들의 결정학적 성장방위에 의존하는 accomodation coefficient차에의한 결정간 경계의 lateral deviation에 기인한다고 보고한 바 있다. 일방향 응고시에 이러한 경쟁성장이 정상적으로 진행되려면 고액계면의 형태는 용탕을 향하여 볼록해야 한다. Fig.6은 stray crystal의 거동에 미치는 고액계면의 영향을 나타낸 것이다. 만약, 축방향외에 반경방향으로의 열흐름이 존재하여 고액계면이 용탕을 향하여 오목하다면 stray crystal들은 Fig.6(a)의 화살표 방향으로 나타낸 바와 같이 열류방향을 따라 성장해올 것이며, 이러한 stray crystal의 성장양상은 응고가 진행되는 동안 계속될 것이므로 단결정 성장은 불가능하게 될것이다. 그러나, 실험조건을 제어하여 Fig. 6(b)에서와 같이 용탕을 향하여 볼록한 응고계면이 유지된다면 경쟁성장기구가 정상적으로 진행되어 stray crystal 들은 성장과 더불어 점차 소멸되므로 단결정 성장이 가능하게된다[6]

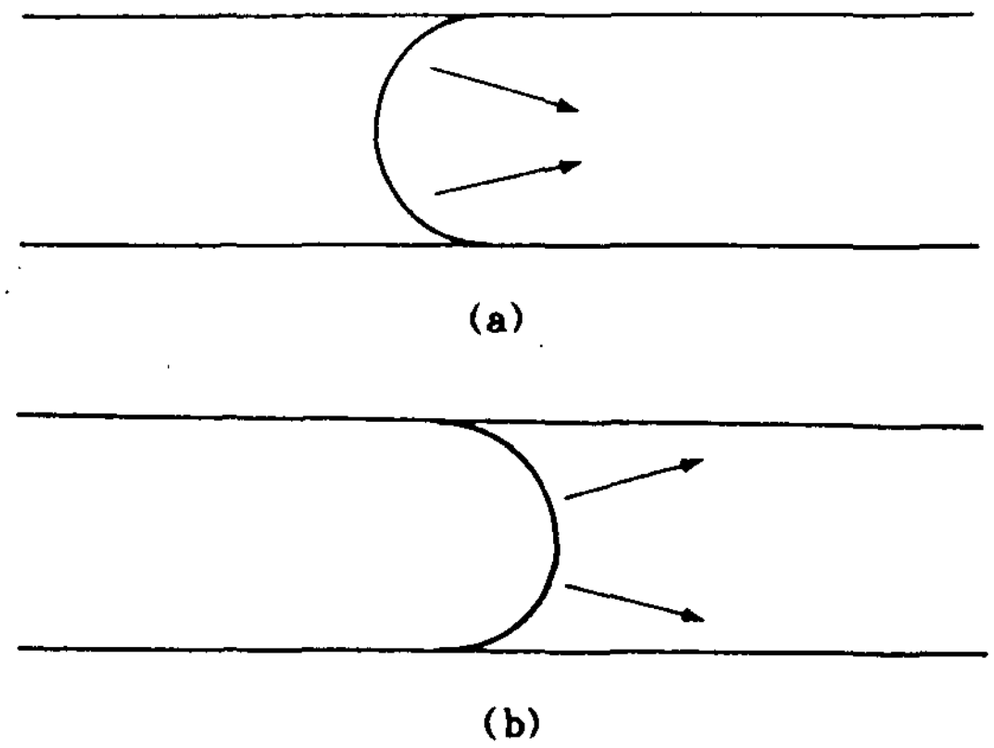

Fig. 6. Effect of interface shape on the single cjrystal growth, (a) ; concave interface to the melt, (b) ; comvex interface to the melt.

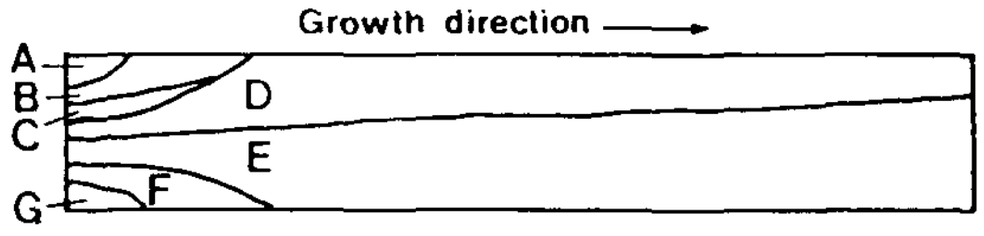

Fig. 7. Model of competitive growth occurs in the unidirectional solidification of multi crystal.

다결정의 일방향응고시에 발생하는 이러한 현상을 Fig.7에 도식적으로 나타내었다. 응고 초기에 존재하던 A, B, C, D, E, F, G 7개의 결정들중 D, E결정은 인접한 결정들을 침식하며 성장하기에 유리한 성장방위를 가지고 있음을 알 수 있으며, 이러한 방위는 열흐름방향에 평행하고 우선성장 방위와 거의 일치된다[7]. 따라서 A, B, C, F, G 결정들은 응고가 진행되는 동안 경쟁성장에 의해 성장을 멈추고 응고완료시에는 D, E 결정만이 존재하게 된다. 본 연구에서도 위와 같이 볼록한 응고계면형상을 만들기 위하여 열전도를 고려한 결정성장을 실시하였으나 본 연구에서의 소입(quenching)실험의 어려움때문에 응고계면을 확인하기 위한 소입실험을 행하지 못하였다. 그러나 위의 설명 및 본 연구결과로부터 과잉 Te 조건에서의 응고계면은 용탕에 대해서 볼록한 것으로 판단된다.

본 연구으로부터 CdTe의 결정성장에는 Cd의 증기압을 낮출 수 있는 과잉 Te 조건이 과잉 Cd 조건에 비하여 CdTe 의 단결정을 얻기위한 적합한 방법임을 알 수 있었다. 한편, 본 연구의 과잉 Te 조건에서는 과잉의 Te 과높은 Cd 증기압에 의한 결정내의 조성의 불균일이 발생된다. 이러한 전체 결정내의 조성의 불균일은 결정의 물리적, 전기적성질을 저하시키므로 Cd 저장기를 이용하여 소둔처리를 하므로써 결정내부에 Cd의 확산을 발생시켜 결정내의 조성의 불균일을 최소화하는 방법이 도입되어야 하리라 판단된다.

3.1.3 Necking 조건

결정의 짧은 거리에서 보다 효과적인 CdTe의 단결정성장을 하기위하여 본 연구에서는 석영성장관에 2회의 반복 necking을 실시하였다. Necking은 다결정의 종자결정으로부터 짧은 거리에서 단결정을 얻기위해 Czochralski법, Bridgman법 또는 최근에 개발된 O. C. C. (Ohno's continuous casting)법 에서 도입한 방법으로써 Fig.8에 necking시의 결정선택(grain select)효과를 도식

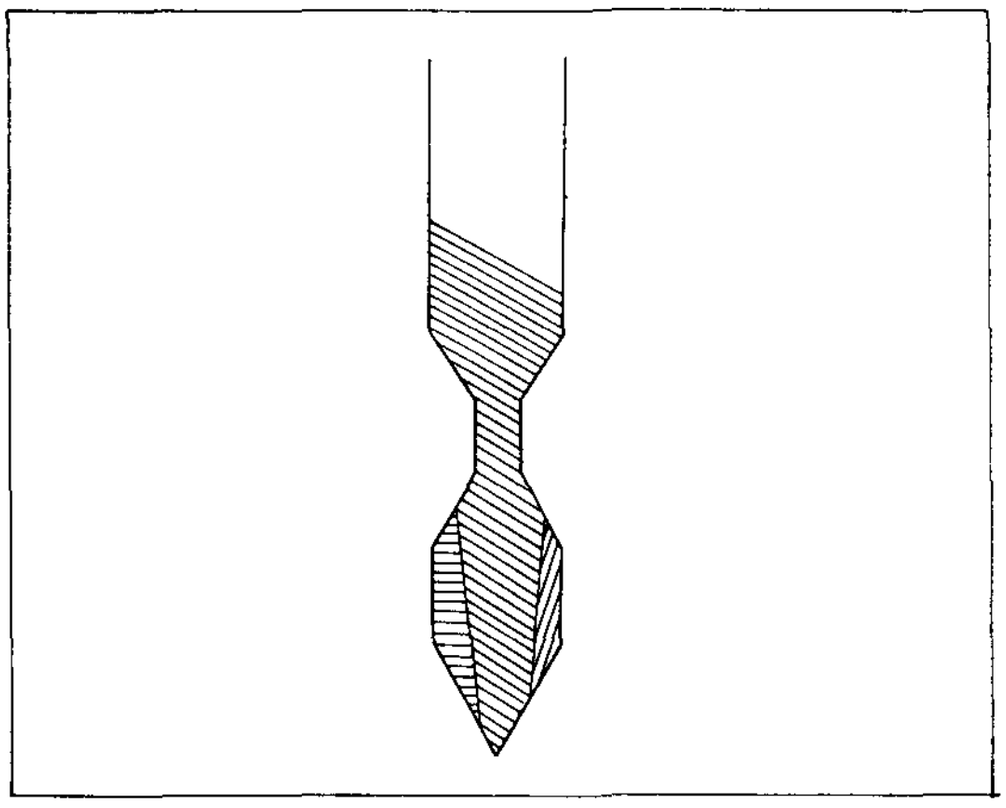

Fig. 8. Effect of necking on the grain selection in the case of single crystal growth without seed crystal.

적으로 나타내었다[8]. Fig.8에서 보듯이 necking 시에는 결정의 급격한 단면감소에 따른 경쟁성장의 가속화가 진행되며 특히 necking에 의해 성장이 가로막히는 결정은 성장을 멈추고 necking 부위를 통과한 결정만이 용탕을 향하여 성장할 것이다.

또한, necking은 결정선택효과 외에도 결정결함을 제거하는 효과도 가진다. W. C. Dash[9]는 necking을 이용하여 전위가 없는 Si 결정을 얻은 바있고 Ge[10], GaAs[11], InP[12], GaP[13], Al[14], Cu[15] 등의 무전위 결정도 보고된 바 있다.

본 연구에서는 과잉 Te 조건의 결정성장시 necking을 실시하지 않은 경우에 Fig.5에 보는 바와 같이 결정의 끝으로부터 29.7mm거리의 결정에 두개의 작은 결정립이 관찰되었으므로 이러한 부결정립(minor grain)을 짧은 거리에서 보다 더 효과적으로 제거하여 CdTe의 단결정을 얻기 위하여 석영성장관에 성장관 끝으로부터 25mm와 50mm의 위치에 내경 3mm의 necking을 2회실시하여 앞절에서의 과잉 Te 결정성장조건과 동일한 17℃/cm의 온도구매및 3mm/hr의 성장속도로 결정성장을 행하였다.

본 연구로부터 얻은 necking을 실시한 CdTe 결정의 necking 이후의 표면사진을 Fig.9에 나타내었으며 Fig.10에는 necking부위만을 확대한 단면 사진을 나타내었다. Fig.9 및 Fig.10으로부터 알 수 있듯이 과잉 Te 조건임에도 불구하고 necking이 없는 경우의 과잉 Te 조건과는 달리 necking 부위에서 기포가 발생되었음을 확인할 수 있었다. 이것은 시료의 장입후 결정성장 온도까지 가열하는 동안 Cd이 먼저 용해되므로 용융 Cd이 성장관의 밑 부분에 먼저 용해되어 가라앉아 necking 부위에 과잉 Cd조건이 형성되었기 때문이다. 즉, 결정성장 온도까지 온도가 상승되면 necking이 있는 경우에는 조성의 균질화를 유발하는 자연대류(natural convection)가 결정의 bulk 영역에서는 용이하게 발생할 것이나 bulk 영역의 대류가 necking 부위에는 영향을 주지 못하여 necking 부위에 먼저 용해된 Cd에 의한 과잉 Cd 조건이 형성되어 과잉 Cd 결정과 같이 기포가 생성되기 때문이다. 이러한 기포로 인하여 과잉 Te의 조건하에서 necking의 효과는 전혀 얻을 수 없었으며 오히려 necking을 형성시키지 않은 경우에 비하여 CdTe의 단경정을 얻가가 어려웠다.

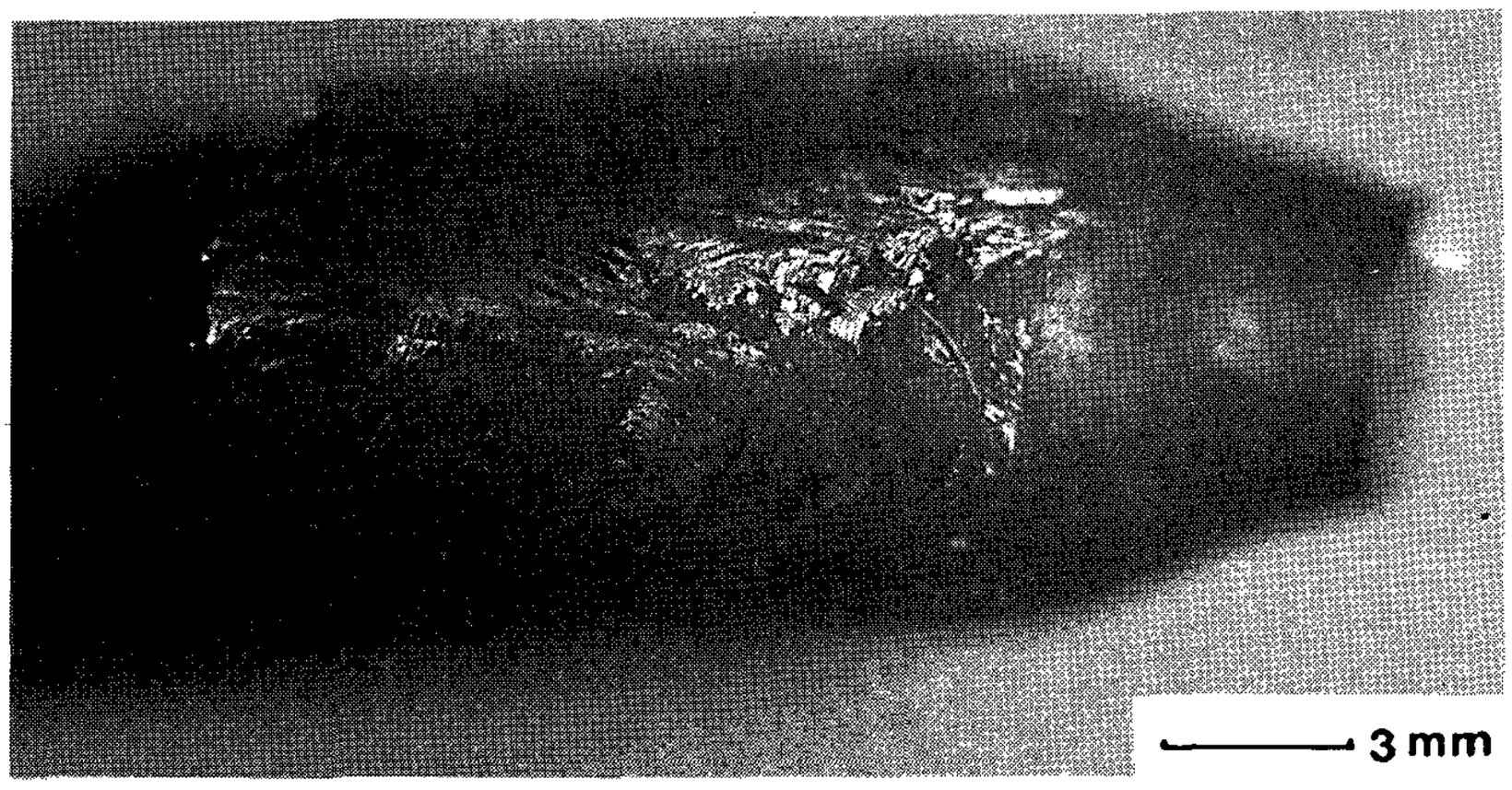

Fig. 9. Photo of crystal surface after the second necking portion.

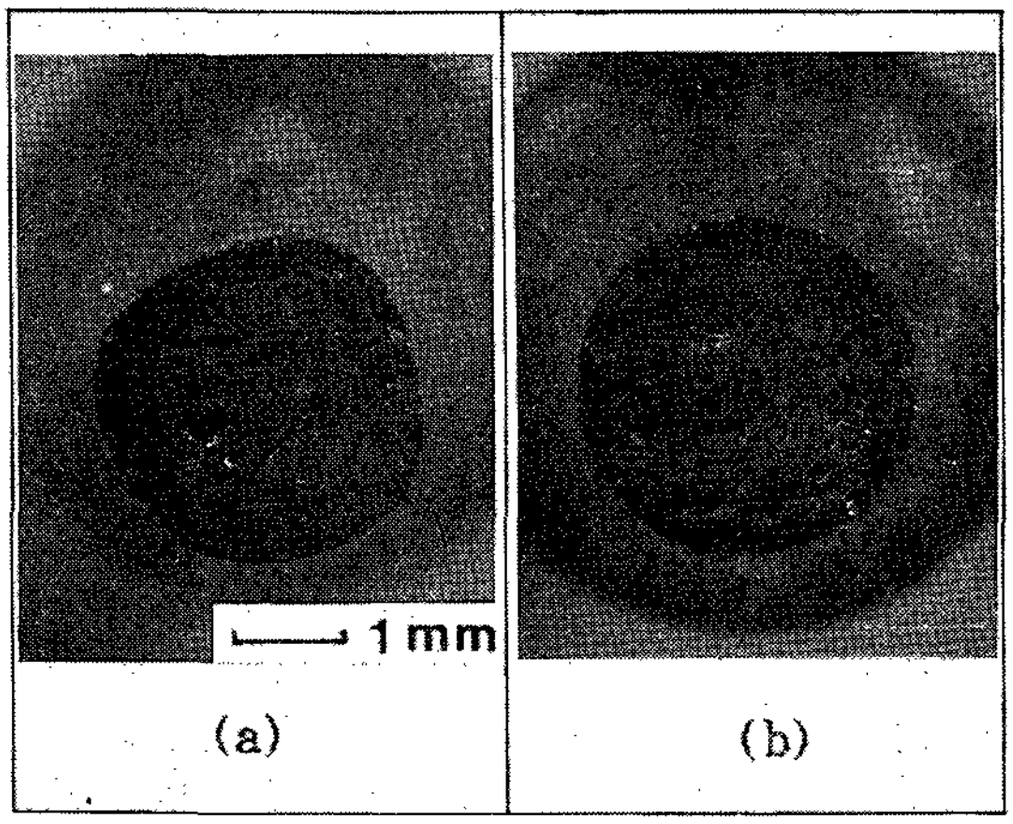

Fig. 10. Grain morphologies of magnified necking portions, (a) ; First necking(25mm from tip), (b) ; Second necking(50mm from tip.

따라서 이러한 조건하에서 결정성장이 진행되면 necking 부분에서 발생되는 기포가 불균일 핵생성처로 작용하여 Czochralski법이나 O. C. C. 법에서 나타나는 necking의 효과는 전혀 기대될 수 없게된다. 따라서, CdTe와 같이 증기압이 매우 큰 소재의 necking에 의한 효과적인 단결정을 얻기위해서는 necking 부위를 포함하여 용탕전체가 완전히 대류에의해 혼합될 수 있도록 neck를 설계하여야 하며 용탕의 균질화를 위한 교반 또는 진동을 이용한 혼합방법 등을 도입해야 함을 알 수 있었다.

4. 결론

이상의 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 직경 9mm의 CdTe 결정성장시 17℃/cm의 응고계면에서의 온도구배 및 3mm/hr의 결정성장속도가 최적조건임을 본 실험을 통하여 확인하였다.
2. 과잉 Cd 조건의 경우 잉여 Cd에 의한 증기압의 증가로 인하여 결정내부에 기포가 형성되어 다결정이 얻어졌으며 이로부터 과잉 Cd 조건은 단결정성장에는 적합하지 않음을 알 수 있었다.
3. 과잉 Te 조건의 경우 Cd 증기압의 강하로 인하여 기포발생이 억제됨에 따라 결쟁성장이 발달하여 결정의 끝으로부터 17.7mm 이상에서는 단결정이 얻어졌으며 이로부터 응고계면의 형상은 용탕을 향하여 볼록함을 알 수 있었다.
4. Necking의 경우에는 necking 부위의 조성의 불완전한 균질화로 인한 Cd 기포의 발생으로 인하여 다결정이 얻어졌으며, 이로부터 necking의 결정립선택효과는 발생하지 않았다.

후기

본 연구는 1989년도 문교부 신소재분야 연구지원에 의하여 수행된 연구의 결과로, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Sen, W. H. Konkel et al. : J. Crystal Growth, 86(1988) 111-117
2. S. L. Bell, S. Sen : J. Vac. Sci. Technol., A391), Jan/Feb, (1985) 112-115
3. A. Muranevich, M. Roitberg, E. Finkman : J. Crystal Growth, 64(1983) 285-290
4. K. Zanio : Semiconductors and Semimetals -Cadmium Telluride Vol 13, Academic Press, New York, (1978)9
5. B. Chalmers : J. Metals, (1954) 519-532
6. J. W. Rutter : Liquid Metals and Soidification, American Society for Metals, Cleveland, (1958) 257-260
7. M. McLean : Directionally Solidified Materials for High Temperature Service, The Metal Society, (1983) 107-146
8. C. D. Brandle : Crystal Growth, 2nd ed., B. Pamplin(Ed), (1980)275-295
9. W. C. Dash : J. Applied Physics, 30(1959) 459-460
10. B. Okkerse : Phillips Tech. Rev., 21(1959) 340-341
11. A. Steinemann, V. Zimmerli : J. Phy. Chem. Solids, 28(1967) 81-83
12. Y. Seki, I. Matsui : J. Applied Physics, 47(1976) 3374-3375
13. P. J. Roksnoer : J. Crstal Grọwth, 40(1977) 6-8
14. S. Howe, C. Elbaum : Phil. Mag., 6(1961) 1227-1229
15. H. Fehmer, W. Welhoff : J. Crystal Growth, 13(1972) 257-260