

III-V 화합물 반도체 단결정 성장을 위한 수직형 LPE 장치의 제작

오종환* · 조호성** · 홍창희**

The Development of the Vertical Type LPE System for Single Crystal Growth of the III-V Compound Semiconductor

Jong Hwan Oh, Ho Sung Cho and Tchang Hee Hong

요 약

본 연구에서는 수직형 LPE 장치를 손수 설계·제작하였다. 제작된 LPE 장치에 온도변화는 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 이내였고, 최소 냉각속도는 $0.15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 확인되었으며, 이러한 특성은 LPE 방법으로 III-V족 반도체 화합물의 단결정 성장을 하기에 적합하다는 것을 알 수 있었다. 또한 이 장치로 $1.3\mu\text{m}$ GaInAsP/InP의 성장을 행하여 본 결과 λ_L 은 $1.286\mu\text{m}$ 였고 격자부정합 정도는 약 0.13% 정도로 얻어졌다.

Abstract

In this study, the vertical LPE system has been made by hand. The temperature fluctuation and minimum cooling rate of this LPE system are within $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ and $0.15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ respectively. It is considered that these properties are enough to grow III-V semiconductor compounds single crystals by liquid phase epitaxy method. Furthermore in this study, $1.3\mu\text{m}$ InGaAsP/InP single crystal growing has been successfully obtained by this system. It has been shown the λ_{PL} was $1.286\mu\text{m}$, and that the lattice mismatching was about 0.13%.

* 한국해기연수원 기관학과
** 한국해양대학 전자통신공학과

I. 서 론

LPE 장치에는 일반적으로 수평형과 수직형으로 구분 될 수 있다. 수평형은 석영반응관과 흑연 Boat를 수평으로 두고 기판 Holder를 수평으로 당겨 기판과 용액을 접촉시켜 결정 성장시킨다. 이 때문에 전기로의 수평방향 온도균일성은 매우 중요한 요소가 되며 일반적으로 20cm 이상의 길이에 걸쳐 온도 균일성이 유지되어야 한다. 이를 위해서는 전기로의 구조는 일반적으로 3개의 대역으로 설계되어 중앙과 좌우측 전기로를 각각 독립적으로 가동하여 최적의 조건을 찾아 장치를 운전해야 한다¹⁾. 그러므로 장치는 크게 되고 유지비가 비교적 많이 든다. 반면, 수직형은 석영반응관을 수직으로 두고 흑연 Boat를 원형으로 가공하여 일정각도만큼 용액 Holder를 돌려 주므로써 용액을 기판과 접촉시켜 결정이 성장되게 한다. 따라서 구조적으로 볼 때 넓은 온도 균일 영역을 유지시킬 필요가 없으므로 전기로는 단일대역으로 설계하여도 된다. 그러므로 수직형은 수평형보다 장치가 더욱 간단하고 소형이며 제작경비와 유지비가 적게 소요된다.

이러한 이유로는 본 연구에서는 수직형 LPE 장치를 설계하고 대부분 국산자재를 이용하여 제작하였다. 그 결과 III-V 화합물 반도체의 액상 성장에 필요한 온도영역($\sim 1,000^{\circ}\text{C}$)에서 양호한 동작 특성을 얻을 수 있었으며, 장시간 운전하여도 장치에 전혀 문제가 없음을 알 수 있었다. 또한 각 부분 설계의 주요점을 체득하므로써 동형의 LPE 장치 제작시에 필요한 참고자료들을 얻을 수가 있었다.

주된 동작특성은 결정 성장에 특히 중요한 조건이 되는 전기로의 온도변화(Fluctuation)가 670°C 에서 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 이내였고, 냉각속도(cooling rate)는 최대 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 최소 $0.15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었다.

본 장치를 이용하여 파장 $1.3\mu\text{m}$ 의 InGaAsP/InP 단결정 성장을 행하였다. $0.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 냉각속도로 2원 화합물 InP와 4원 화합물 InGaAsP를 번갈아 성장을 해본 결과 λ_{PL} 이 $1.286\mu\text{m}$ 와 $1.3035\mu\text{m}$ 에 각각 피크 값이 나타남을 확인할 수 있었다. 그리고 격자부정합 정도($\Delta a/a$)는 0.13% 임이 확인되었다. 따라서 제작된 LPE 장치가 III-V 화합물 반도체의 단결정 성장에 큰 문제가 없음을 알 수 있다.

본 논문의 II장에서는 수직형 LPE 장치의 제작에 관한 주요 내용을 기술하였고, III장에는 장치의 동작특성을, IV장에는 본 장치를 이용하여 화합물 반도체의 결정 성장 실험과 그 결과 및 검토를 행하였다.

II. 수직형 LPE 장치의 제작

1. 수직형 LPE 장치

LPE장치는 기본적으로 전기로 및 온도 제어장치, 진공장치, 개스장치, 흑연 Boat 및 회전장

치, 석영반응관 및 질소상자 등으로 구성된다. 본 수직형 LPE 장치는 상부의 질소상자와 하부의 일반장치로 이루어져 있다. 특히 본 장치는 하부의 철재 Frame에 전기로와 기타의 장치를 설치하고 온도 제어장치와 각종 밸브는 장치의 전면에 부착하여 조작하기 편리하도록 하였다. 본체 외에 수소와 질소개스 bombe, 개스의 압력과 조절장치, 진공펌프, Stepping Motor 구동용 Computer, 온도 Monitoring 장치 등이 있는데 이것들은 본체 주위에 배치하였다. 그림 1은 본 연구에서 제작한 수직형 LPE 장치의 개념도이다.

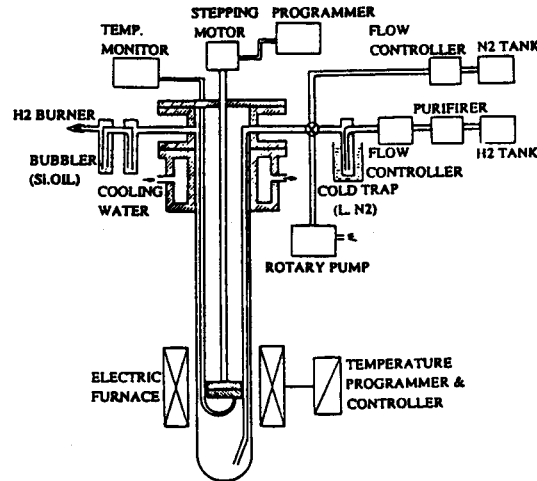


그림 1. 수직형 LPE 장치의 개념도.

2. 전기로 및 온도 제어장치

본 전기로의 Heating Element로는 8.4mm^φ의 Kantal선을 1cm 간격의 코일형태로 감고 코일 외부는 보온, 단열재로 처리하고 내벽은 석고로 마무리하였다. 그리고 전기로의 하부를 막아 대류로 인한 열유동을 차단하였다. 그리고 Lifting Gear를 이용하여 전기로 전체를 상하로 움직일 수 있게 하여 석영반응관이나 흑연 Boat를 Baking할 경우 또는 성장 전후에 급열, 급냉이 가능하게 하였다. Heating element의 최대 허용전력은 5KVA이고 통상 운전시에는 약 2~3KVA 정도가 소요된다. 온도를 측정하기 위하여 전기로의 중앙부 위에 Cromel-Alumel Thermocouple을 장치하고 이곳에서 측정된 온도으로써 전기로 전체의 온도가 제어되도록 하였다.

전기로의 구동장치는 SCR을 역 병렬로 구성하였고 SCR의 통전 ON-OFF 주기를 일정하게 제어하는 방식을 택하여 Heating Element를 구동하였다. 즉 온도 제어장치의 출력을 일정한 시간 간격(실제 20초로 Program)으로 나오도록 하고 그 출력을 이용하여 Trigger 회로를 동작시킨다. 그리고 Trigger 회로는 220V 전원의 위상과 동기시켜 Zero Volt Switching 방법으로 출력이 나오도록 설계하였다. 이것은 SCR에 순방향 전압이 급격하게 상승(dV/dt)되었을 때, 차단 접합면

에 흐르는 변위전류($I_c = C_j dV/dt$)에 의하여 SCR의 오동작과 과도한 돌입전류(Surge Current)를 억제하는데 매우 효과적인 방법이 된다. 실제로 장시간 운전해본 결과 SCR의 오동작은 전혀 없었으며 돌입전류는 정격전류의 100%~150% 이내로 억제됨을 확인할 수 있었다. SCR은 정격전압 800V, 정격전류 160A 인것을 사용하여 신뢰성에 중점을 두었다.

한편, 온도 제어기는 PKC사 제품인 REX-P100형을 사용하였다. 이 제어기는 6개의 Program Pattern을 가지고 있는 소형의 PID 제어기로 각 Pattern마다 16개의 Segment로 나누어 Program할 수 있다.

3. 흑연 Boat 및 회전장치

흑연 Boat는 상부의 용액 Holder와 하부의 기판 Holder로 구성되어 있다. 본 연구에서는 상하부 Boat구조에 요철을 주어 가공하므로써 회전시 중심 이탈을 막아 용액과 기판이 정확히 제위치에서 접촉되도록 하였다. 하부 기판 Holder에 가로 8mm, 세로 8mm, 깊이 0.4mm의 기판자리를 내고 그 전방 45° 위치에 가상 기판자리(Dummy Substrate Holder)같은 크기로 가공하였다. 그리고 기판자리의 배면에 Thermocouple용 Hole을 만들어 기판과 가급적 근접한 위치에 온도 측정이 가능하도록 하였다. 상부의 용액 Holder에는 45° 간격으로 8개의 용액 Hole을 내고 각 Hole의 뚜껑을 만들어 성장용액의 상호오염을 줄일 수 있도록 하였다. 그리고 상부용액 Holder의 기판과 접촉되는 부분에 Cover Crystal 자리를 가로, 세로 12mm로 가공하여 결정성장시 기판위에 Cover Crystal을 덮어 기판의 열손상을 줄일 수 있도록 하였다. 그림 2는 본 연구에서 제작한 흑연 Boat의 모습이다.

흑연 Boat의 용액 Holder를 일정 각도로 회전시키기 위하여 4상, 영구자석형의 Stepping Motor를 이용 하였다. Stepping Motor의 여자방식으로는 2상 여자를 채택하였다. 이 방식을 출력 토크(Torque)와 댐핑(Damping)효과가 커서 회전시 진동이 작고 회전각의 정밀도가 양호한 장점이 있다²⁾. 한편, 본 연구에서는 Stepping Motor를 정확하게 구동하고 결정성장을 효율적으로 하기 위하여 Personal Computer SPC-1000을 이용하였다.

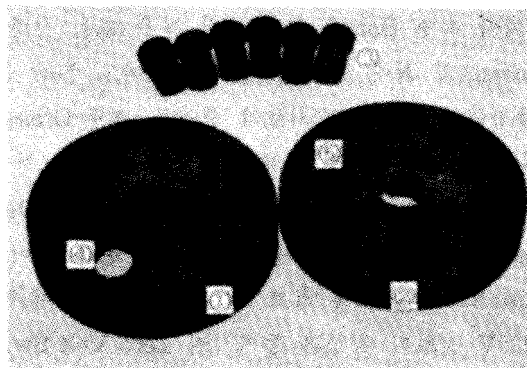
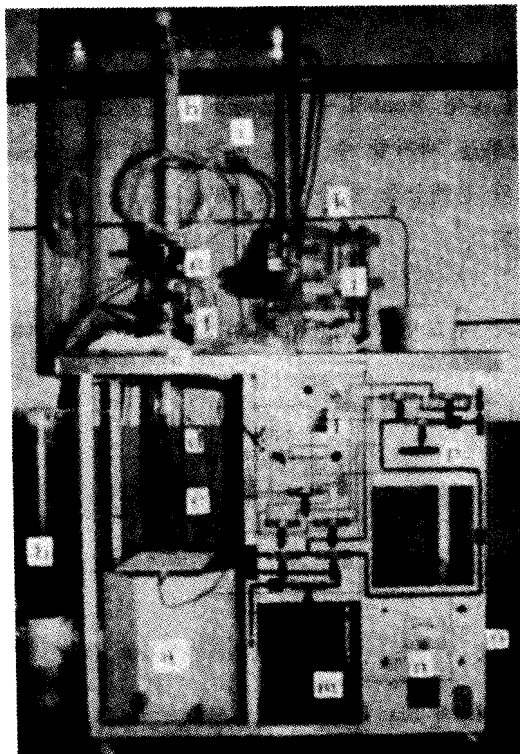


그림 2. 제작된 흑연 Boat.

4. 개스장치, 진공장치 및 기타 부속물

개스 Line은 수소(H₂ Gas) Line, 질소(N₂ Gas) Line, 공기배출 Line으로 구성되어 있다. 개스 Line의 재료로는 6.5mm^φ 국산 Copper Tube를 사용하였다. 그리고 각부의 연결용 특수 Nipple은 손수 제작하였고 정지밸브, 감압밸브, 유량제와 제어밸브 등은 시중 국산제품을 이용하였다. 개스 Line중 특히 수소화 질소개스 Line은 Copper Tube내의 Cu 성분의 누출로 인한 석영 반응관의 오염을 줄이기 위해 SUS 재질로 구성하도록 설계하였으나 장치에 알맞는 제품을 구하기가 어려워 Copper 재질로 바꿨는데 시운전 결과 결정성장에는 큰 문제가 없었다. 그러나, 차후 정밀한 소자의 제작이나 결정성장 등 고순도의 제작공정이 요구되며 교환하여야 할 것으로 기대된다. 진공장치는 Mechanical Rotary 펌프를 이용하여 10⁻²Torr 정도의 진공도를 얻고 있다. 그리고 진공도 확인을 위하여 Gaissler Tube를 장착하였다.

본 연구에서는 석영반응관의 크기는 직경 80mm^φ, 길이 60mm, 두께 3mm인 것을 사용하였다. 석영반응관 내부에는 흑연 Boat Tray, Thermocouple관, 흑연 Boat 회전봉, 수소개스 공급관 등이 있으며 이들과 장치와의 기밀은 O-ring으로 처리하였다. 특히 석영반응관과 플랜지와의 연결부에는 결정성장시 온도가 상당히 높게 전달될 것을 고려하여 300℃까지 견딜 수 있는 특수 재질의 O-ring을 주문제작하여 사용하였다. 또한 과도한 온도상승을 막기 위하여 냉각수를 공급할 수



- a. Electric Furnace
- b. Lifting Gear for Furnace
- c. Graphite Boat
- d. Quartz Reaction Tube
- e. Cooling Water
- f. Flange
- g. Stepping Motor
- h. Lifting Gear for G.B.
- i. N₂ Gas Box
- j. Pass Box
- k. N₂, H₂ Gas Feed Line
- l. Temp. Controller
- m. Bubbler
- n. SCR Driving Unit
- o. Liquid N₂ Cold Trap
- p. Gaissler Tube

그림 3. 제작된 수직형 LPE 장치.

있도록 플랜지를 설계하였다. 그러나 실제 운전해 본 결과 과도한 온도상승은 거의 없었고 다만 고온(750°C~850°C)으로 장시간 Baking을 할 경우에는 소량의 냉각수를 흘려주어 냉각하였다.

한편, 제작된 장치의 전체 크기는 길이 1.1m, 폭 0.5m, 높이 2.05m로 기존의 수평형에 비하여 아주 작게 만들 수 있었다. 그림 3은 본 연구에서 제작한 LPE 장치를 나타내고 있다.

III. 동작특성

1. 온도측정

전기로의 온도측정은 Cromel-Alumel Thermocouple을 이용하였다. 온도측정 위치는 전기로의 중앙부의와 석영반응관 내부의 흑연 Boat에서 측정하였다. 특히 흑연 Boat의 온도측정은 기판위치 바로 밑을 가공하여 가급적 기판과 가까운 곳에서 결정성장 온도를 측정하도록 하였다. 두 곳에 공히 같은 규격의 Thermocouple을 사용하여 특성차에 의한 오차를 줄였다. 그리고 전기로에서 측정된 온도를 온도 제어기에 연결하여 전기로를 운전하였다.

그림 4는 온도 측정회로와 Bias Eliminator를 나타내고 있다. 그림에서와 같이 정확한 온도측정을 위하여 얼음상자를 두고 기준온도를 항상 0°C로 유지하였다. 그리고 통상 사용온도(600°C~750°C) 영역에서 미세한 온도변화분을 정확히 측정하기 위해 Bias Eliminator를 그림의 회로와 같이 구성하였다. 이 회로를 이용하여 열전대 출력의 직류성분 일부를 제거한 다음 열기전력의 변화분을 μV -meter와 Recorder로 측정하여 흑연 Boat의 온도변화를 확인하였다. 2개의 15 Ω 가변저항을 조절하여 약 40mV 정도의 직류성분을 제거할 수 있고 이것은 CA Thermocouple의 온도-기전력 특성상 670°C에서 $\pm 0.05^\circ C$ 정도의 분해능을 얻을 수가 있다.

2. 온도특성

LPE에 있어서 특히 중요한 온도특성으로는 온도변화(Fluctuation), 온도안정도(Stability), 냉

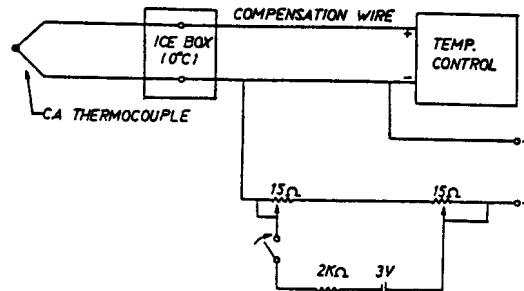


그림 4. 온도측정회로와 Bias Eliminator.

각속도(Cooling Rate) 등이다. 일반적으로 온도변화는 1°C 이내로 유지되어야 결정성장에 지장이 없는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 전기로의 온도를 670°C로 유지시키면서 온도변화를 측정하였다. 그림 4와 같은 Bias Eliminator를 이용하여 흑연 Boat의 온도변화를 측정한 결과 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 이내로 유지되는 것을 알 수 있다. 그림 5는 온도변화를 Recorder로 측정한 예이다.

그림 6은 결정성장시 실제로 사용한 온도 Program으로 얻은 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 Soaking시와 Cooling시의 온도안정도가 대단히 양호함을 알 수 있다. 본 장치에 있어서 전기로의 온도와 흑연 Boat의 온도차는 약 12°C 정도였다.

LPE 성장에서 특히 중요한 것이 냉각속도이다. 냉각속도를 확실하게 조절할 수 있어야 결정성장층의 두께제어가 가능하게 되며 그 재현성도 보장될 수 있다. 본 장치에서는 온도 제어장치의 PID Parameter를 특히 이 Cooling Step에서 $P=1\%$, $I=160\text{sec}$, $D=120\text{sec}$ 로 조정한 결과 그림 5에서와 같이 아주 양호한 특성을 얻을 수 있다.

결과적으로 최소 냉각속도는 $0.15^\circ\text{C}/\text{min}$, 최대 냉각속도는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 측정되었으며 온도변화는 670°C 에서 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 이내로 유지되어 기존의 LPE 장치의 특성과 차이가 거의 없었다.

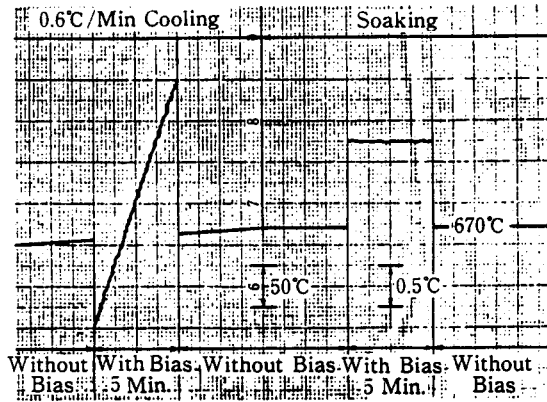


그림 5. 온도변화(Fluctuation) 특성.

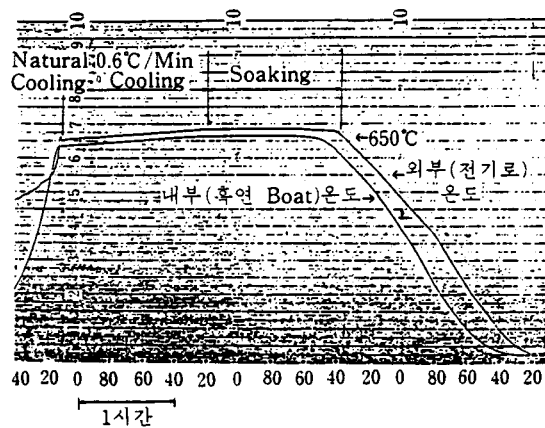


그림 6. 전기로의 온도특성.

IV. InGaAsP/InP 단결정 성장

1. $\text{In}_{0.73}\text{Ga}_{0.27}\text{As}_{0.59}\text{P}_{0.41}/\text{InP}$ 단결정 성장

본 연구에서는 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ DH(Double Heterostructure) 웨이퍼의 성장에 필요한 각 용질의 Mole Fraction과 에피층의 고체성분과의 관계를 상평형도(Phase Diagram)를 이용하여 이론적인 계산을³⁾ 행하였다. 계산결과로부터 발진파장 $1.3\mu\text{m}$ 에 해당하는 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ 의 x 와 y 이 값을 이용하여 각 용질의 무게를 구할 수 있었다. 이 값을 기준으로 하여 화합물 반도체의 단결정 성장 실험을 행하였다.

본 실험에서는 p^+ -InP와 p-InGaAsP의 두 가지 용액을 Two Phase Solution 방법으로 각각 2층씩 반복성장을 행하였다. 성장을 위한 온도 프로그램을 그림 7에 나타내었다.

그림 7에 나타낸 바와 같이 650°C에서 40분 동안 Soaking을 하고 0.4°C/min의 냉각속도로 냉각을 한다. 그리고 성장을 시작하기 전에 In 용액으로 15초 동안 Melt back를 행한다. 이는 650°C 이상에서는 Cover Crystal을 하더라도 InP 기판은 심한 열손상을 입기 때문에⁵⁾ 열손상된 표면을 제거하기 위한 것이다.

InGaAsP 층은 630°C에서 성장을 시작하였는데 포화온도(635°C)와는 5°C 정도의 차이를 가지게 하였다. 이렇게 하면 일정한 속도로 온도가 낮아짐에 따라 과포화된 용질이 기판표면에 석출되어 성장이 이루어지게 된다.

2. 성장결과 및 검토

그림 8은 성장된 단결정 Wafer를 Cleaving하고 단면을 Etching하여 이 단면을 SEM으로 촬영한 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 InP와 InGaAsP층과의 경계가 매끈하지는 않지만 성장이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있다. 그리고 성장시간에 비해 두께가 비교적 얇은 것을 알 수 있는데 이는 In용매에 넣은 InP, InAs, GaAs들이 충분히 과포화가 되지 않은 상태에서 성장된 것으로 생각되어진다. 그리고 본 LPE 장치는 전기로의 냉각속도를 더 낮게(0.15°C/min까지) 제어할 수 있고 또한 각 성장용액의 성장시간 조절을 매초 단위로 할 수 있으며 용액 Holder의 회전속도가 45° 회전당 0.5초 미만이므로 소자제작시 필요한 0.1 μ m 미만의 박막 성장층 두께 제어에는 별 어려움이 없을 것으로 생각된다. 따라서 향후 실제적인 소자의 제작에는 큰 지장이 없을 것으로 기대된다.

그림 8에 나타나 있는 웨이퍼의 InGaAsP와 InP의 격자부정합도는 Bede Co.의 Double-Crystal

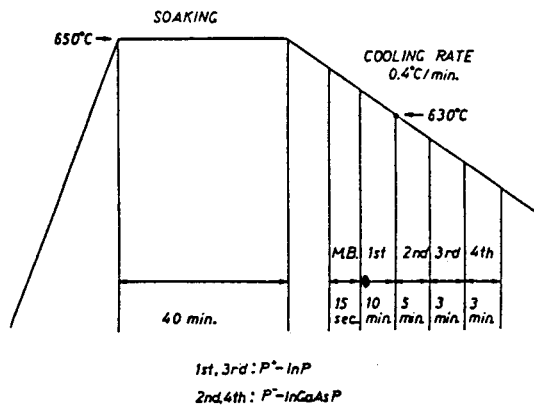


그림 7. InGaAsP/InP 성장을 위한 온도프로그램.

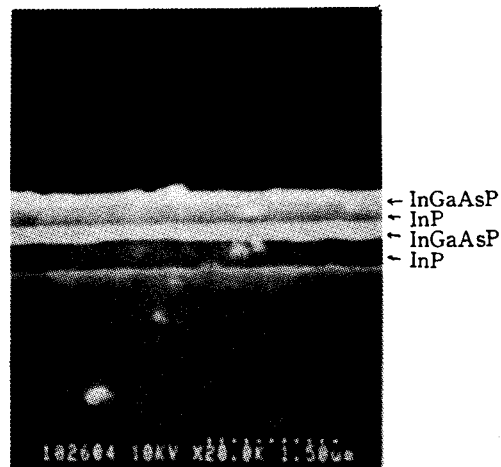


그림 8. 성장된 InGaAsP/InP의 SEM 사진.

X-ray Diffractometer(분해능 : 0.016%)를 사용하여 측정하였다. (400)면을 Diffraction면으로 하여 ($\Delta a/a$)의 크기를 InP기판의 격자상수를 기준으로 측정한 결과가 그림 9에서 알 수 있듯이 격자부정합도는 약 0.13%로 다소 크다는 것을 확인할 수 있다. 이는 조성비의 조정을 해 나간다면 허용범위내로 줄일 수 있을 것으로 생각된다.

그림 10에는 상온 광여기발광특성이 나타나 있다. 여기광으로 Nd:YAG(100mW)LASER를 이용하였고 분광기는 1A 미만의 분해능을 가진 SPEX1269를 사용 하였다.

그림에서 보여주듯이 파장의 피크값이 $1.286\mu\text{m}$, $1.3035\mu\text{m}$ 로 나타나고 있는데 이는 같은 조성을 가진 InGaAsP가 각각 다른 온도에서 성장되었기 때문으로 생각된다. 성장온도가 감소함에 따라 λ_{PL} 과 격자상수는 증가하며 이는 As의 분포계수 증가와 그에 따른 고체조성 y의 증가로 인해 일어나는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 본 실험에서는 두 InGaAsP층 사이의 성장온도 차이는 1.2°C 정도이므로 성장온도 변화에 따른 λ_{PL} 의 변화율은 $-1.46 \times 10^{-2} \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 로 B. de Cremoux의 이론값⁷⁾인 $-1.3 \times 10^{-2} \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 와 거의 일치함을 알 수 있다. 이상의 실험결과로부터 향후 조성비에 대한 세밀한 조사가 이루어진다면 격자부정합도의 개선 및 정확한 파장 선택이 이루어지리라 생각된다.

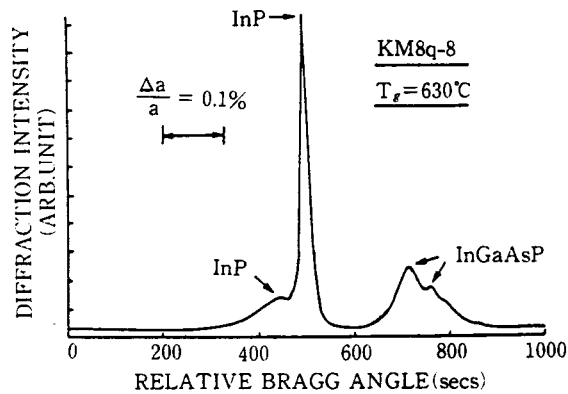


그림 9. InGaAsP/InP의 격자부정합 정도.

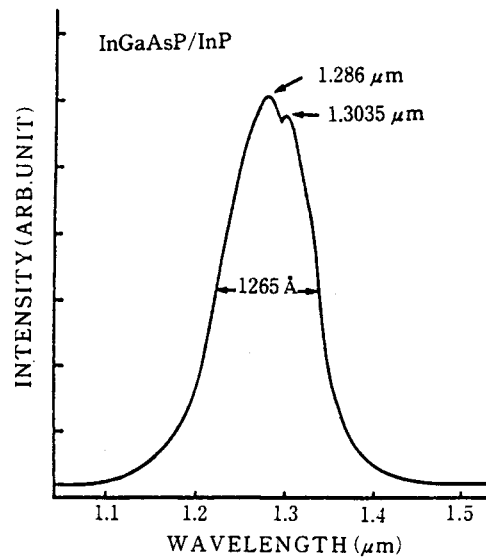


그림 10. InGaAsP/InP의 상온 광여기발광특성.

V. 결 론

본 연구에서는 III-V 화합물 반도체의 단결정 성장을 위하여 수직형 LPE 장치를 설계하고 손수 제작하였다. 그 결과 기존의 LPE 장치의 특성과 비교하여 손색이 없었으며, 특히 현재 널리 사용되고 있는 수평형 LPE 장치보다 작고 저렴하게 제작할 수가 있었다. 본 장치의 주된 동작특성

으로서, 전기로의 온도변화(Fluctuation)는 670°C에서 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 이내이고 최소냉각속도(Minimum Cooling Rate)는 0.15°C/min로 III-V 화합물반도체의 액상성장의 요건에 적합하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 Micro Processor를 이용하여 흑연 Boat를 정확하게 제어(회전각도, 성장시간, 2 가지 용액의 반복성장 등)하므로써 다층박막구조의 결정성장을 가능하게 하였다.

본 장치를 이용하여 파장 1.3 μm 의 InGaAsP/InP 단결정을 성장시킨 결과 다층박막의 결정성장이 가능함을 알 수 있었다. 630°C에서 성장된 1.3 μm 에 해당하는 $\text{In}_{0.73}\text{Ga}_{0.27}\text{As}_{0.59}\text{P}_{0.41}$ 의 λ_{PL} 의 1.286 μm 로 예상치보다는 약간 작게 나타났고 격자부정합 정도는 약 0.13%로 비교적 큰 값으로 확인되었는데, 이는 조성비의 변화를 통해 지속적인 실험을 행하여 간다면 개선되어질 것으로 생각된다. 그리고 성장층 두께에 대한 정확한 제어를 행하므로써 반도체레이저는 물론 Quantum Well 레이저의 제작에 관한 연구도 가능하리라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단으로부터 연구비 지원을 받았으며, 한국전자통신연구소 광전자실, 한국해양대학 기계공작실, 동일내화주식회사, 한국 QEM사, 석영정밀주식회사, 부산기계 등의 기술 협조를 얻었기에 지면을 통하여 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

- 1) ○ : H.C. Casey, Jr. M.B. Panish, *Heterostructure Laser*(Academic Press Inc. New York, 1978).
○末松安晴, 半導體 레이저와 光集積回路(오ム社, 東京, 1984).
- 2) 工藤, 山田, 制御理論とシステムの應用(學獻社).
- 3) M. Illegem and M.B. Panish, *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 409(1974).
- 4) K. Sakai, S. Akiba and Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.*, 33(1978).
- 5) 조호성, 오종환, 홍장희, *응용물리* 2, 3(1989).
- 6) P.J.A. Thijs et al., *Journal of Crystal Growth*, 74, 625(1986).
- 7) B. de. Cremoux, *Inst. Phys. Ser.*, 45, 52(1979).