

Zn_xSr_{1-x}S 박막의 제작과 특성에 관한 연구

이상태*

*한국해양대학교 운항시스템공학부

A study on the preparation and characterization of Zn_xSr_{1-x}S thin films

Sang-tae Lee*

*Div. of Ship Operating Systems Eng., Korea Maritime University

E-mail : sangtae@hanara.kmaritime.ac.kr

요 약

Zn_xSr_{1-x}S 박막을 sputtering법에 의해 제작하여 결정구조, 결합상태, 광학적 특성 등의 분석에 의해 고용체 유무를 판단하고 유전체 이론과 비교·검토하였다. 실험결과 0.86~0.93≤x≤1에서 zincblende 구조, 0≤x≤0.29범위에서 rocksalt구조의 고용체로 되었으며, 이들 영역에서는 격자정수, 결합에너지 및 흡수단은 조성에 따라 거의 직선적으로 변화했다. 상분리 영역을 포함한 miscibility gap은 0.3≤x≤0.86~0.91범위에서 존재하고 이 영역에서의 격자정수, 결합에너지 및 흡수단은 경계 조성의 값으로 일정했다. 상전이에 관한 실험결과는 Phillips의 유전이론에 기초한 이온성과 일치하였다.

ABSTRACT

Zn_xSr_{1-x}S thin films were prepared in the whole composition range by rf sputtering, using powder targets of a mixture of ZnS and SrS with the required mole fraction. The possibility of existence of Zn_xSr_{1-x}S solid solutions was systematically investigated from the results of thin film growth, in terms of structural, optical characteristics and the chemical bonding of the constituent atoms. The XRD, XPS and optical results made it clear that the solid solutions with a single-phased zincblende structure and a single-phased rocksalt structure were formed at 0.86~0.93≤x≤1 and 0≤x≤0.29, respectively. The miscibility gap, including phase separation regions was found to exist in 0.3≤x≤0.86~0.91, in which lattice constants, binding energy and absorption edges kept almost constant by the same values as those at border compositions. The experimental results on phase transition agreed well with the fraction of ionic character f_i based on the Phillips' dielectric theory.

키워드

Zn_xSr_{1-x}S박막(Zn_xSr_{1-x}S Thin Film), 고용체(Solid Solution), Miscibility Gap, 상전이(Phase Transition)

1. 서 론

Zn-chalcogenide인 ZnS, ZnSe 및 alkaline-earth chalcogenide인 MgS, SrS 등과 같은 II-VI 족계 화합물은 넓은 금지대 폭을 가지고 있기 때문에 가시광장에서 자외선 영역까지 동작하는 발광 소자를 실현할 수 있는 유력한 재료로, 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 II-VI족 화합물 중에서도 IIa-IIb-VI 3원 또는 4원 화합물은 청색 반도체 레이저의 실현을 위한 결정구조를 이루기 위한 재료 및 청색 electroluminescence (EL)의 모체재료로 강한 흥미를 일깨우고 있다. MgZnS(-Se)는 이미 반도체 레이저에 응용되고 있다. 이것은 Mg-chalcogenide가 Zn-chalcogenide와 동일한 결정구조인 zincblende(ZB)구조로 성장이

가능하기 때문이다[1]. 그러나 Sr-과 Ca-chalcogenide 화합물은, 공유결합으로 4배위인 ZB 또는 wurtzite 구조를 취하는 Zn-chalcogenide와는 달리 이온결합의 6배위를 갖는 rocksalt(RS)구조만을 취한다. 따라서 IIa-IIb-VI 화합물은 열평형 상태에서 제작할 경우 고용체의 형성이 곤란한 것으로 알려지고 있다.

지금까지 IIa-VI과 IIb-VI족간의 혼정을 응용한 연구가 간헐적으로 보고[2]되었으나 이들 화합물에 대한 고용성, 결정구조 및 광전자적 특성에 대한 기초적 물성은 거의 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 RF sputtering을 이용하여 전 조성 범위에 걸쳐서 Zn_xSr_{1-x}S 박막을 석영기판에 제작하고 결정구조, 결합상태 및 광학적 특성 등의 평가에 의해 박막의 고용성에 대하여 검토하였다.

II. 실험방법

Zn_xSr_{1-x}S 박막은 불평형 증착장치인 sputtering 법을 이용하여 석영기판에 제작했다. Target로는 출발재료인 ZnS(5N)와 SrS(4N)분말을 mol비로 계량하여 1시간 교반하여 아르곤 가스분위기에서 700℃로 2시간 소성 후 80mm의 석영 원반위에 6g을 균일하게 도포한 후 압착하여 사용했다. 주요 실험조건은 table 1에 나타낸다.

Table 1. Typical sputtering conditions.

Deposition Apparatus	RF Diode, 13.56MHz, below 1×10^{-4} Pa
RF Power density	4.0 W/cm ²
Sputtering Medium	Argon(Ar) Gas
Gas Pressure	3 Pa
Target	ZnS/SrS Mixed Powder
Substrate	Quartz Glass
Substrate Temperature	200 °C

제작한 박막은 간섭현미경에 의해 박막의 두께를 측정하여 박막의 성장속도를 계산했으며, 조성 성분은 EDAX(Energy Dispersive Analysis by X-ray), 결정구조 및 결정성에 대하여는 분말 XRD(X-ray Diffraction), 그리고 구성원자의 결합 상태 및 박막의 깊이 방향의 분석에는 XPS(X-ray photoelectron Spectroscopy)를 이용했다. 또한 2 광속 분광광도계로 측정된 투과 스펙트럼으로부터 박막의 광학적 특성을 분석하였다.

III. 실험결과 및 검토

1. 박막의 성장특성

EDAX 및 XPS를 이용하여 박막의 조성과 표면 및 깊이 방향의 성분의 균일성을 조사했다. Fig. 1(a)는 EDAX로 측정된 표면 원자의 면분포이며, (b)는 박막의 깊이 방향의 XPS 강도를 나타낸다. 측정에 사용한 Sample은 Zn_{0.94}Sr_{0.06}S 박막으로 조성은 EDAX로 측정된 박막중의 조성이다. (a)에서 박막의 표면 원자로부터의 신호는 원자가 표면에 균일하게 분포하고 있음을 시사하고 있다. 또한 박막의 깊이 방향의 XPS 신호도 etching 5분 후부터는 일정하게 되어 조성이 균일함을 알 수 있다. etching 5분까지의 강도의 변화는 주로 표면에서의 산소의 흡착에 기인한 것으로 사료된다.

Fig. 2에 Zn_xSr_{1-x}S 박막의 성장속도 및 박막중의 조성을 target농도의 함수로써 나타낸다. (a)의 삽입도는 혼합박막과 동일한 조건에서 제작한 2 원 화합물 박막의 기판온도에 따른 성장속도를 나타낸 것으로, ZnS박막의 성장속도는 기판온도의 상승에 따라 급격한 감소를 나타내고 있는 데 반하여 SrS박막의 성장속도는 기판온도에 관계없이 일정하게 되어 있다. 이와 같은 성장속도에 대한

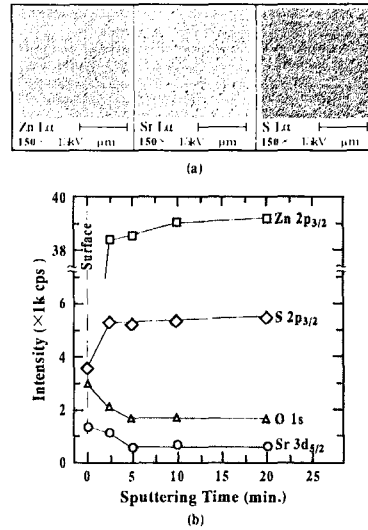


Fig. 1 (a) The two-dimensional distributions of each element by EDAX and (b) the depth profile by XPS for the Zn_{0.14}Sr_{0.86}S thin film.

기판온도 의존성은 Zn과 Sr과의 sputtering율과 증기압 차로 설명된다[3]. 한편 혼합박막의 경우 어떤 Zn 조성 이상에서 성장속도는 급격한 증가를 나타내고 그 이하에서는 거의 일정한 값으로 되어 SrS 박막의 성장속도와 거의 동일하게 되었다. 혼합 target에 있어서 각각의 sputtering율은 단일 원자의 sputtering율과 target농도에 적선적으로 비례

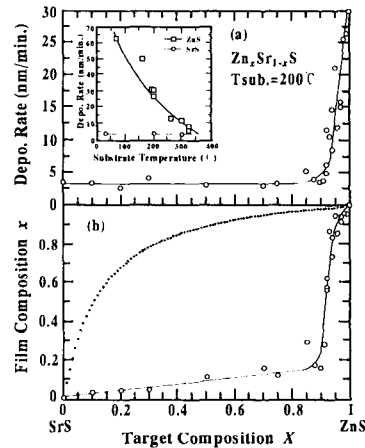


Fig. 2 Dependence of (a) the deposition rate and (b) Zn composition in film for Zn_xSr_{1-x}S thin films as a function of Zn composition in target. The inset in (a) shows the dependence of the deposition rate of ZnS and SrS films on substrate temperature. The dotted plot in (b) indicates the film composition estimated from the deposition rates of binary compounds.

한다고 보고되고 있다[4]. Fig. 2(b)의 점선은 이 가정하에서 동일 조건으로 제작한 2원 화합물의 성장속도에서 추정된 박막층의 조성을 나타낸 것이다. EDAX로 측정된 조성은 추정된 박막층의 조성이나 target농도에서 벗어나고 있다. 이 결과는 혼합박막의 경우 2원 화합물과 같이 sputtering 박막에 있어서 2개의 변수로는 설명할 수 없다는 것을 의미한다. 이러한 성장특성은 ZB 구조의 3차원 성장과 RS구조의 2차원 성장구조에 따른 것으로 사료된다[5]. 즉, Zn, Sr 및 S 원자가 동시에 기판에 도착하면 우선 migration을 하면서 형성 에너지를 감소시키려는 방향으로 선택적으로 원자쌍 또는 원자군을 형성함으로써 기판표면에 선택적 원자핵을 형성한다. 이때 이온 결합으로 2차원적인 성장을 하는 SrS가 우선적으로 성장된다고 사료된다.

SrS의 선택적 성장에도 불구하고 원료조성 $0 \leq X \leq 0.9$ 에서 박막층의 농도 $0 \leq x \leq 0.3$, $0.9 \leq X \leq 1$ 에서 $0.56 \leq x \leq 1$ 의 $Zn_xSr_{1-x}S$ 박막을 얻었다. 그러나 원료조성을 0.01로 증가시켰음에도 $0.3 < x < 0.56$ 의 조성을 갖는 박막은 얻을 수 없었다. 즉, 이 범위에서 miscibility gap의 존재를 시사하고 있다.

2. 결정구조 및 결정성

$Zn_xSr_{1-x}S$ 박막에 있어서 Zn조성에 따른 박막의 구조 및 결정성의 변화를 Cu-K α 를 이용한 X선 회절에 의해 조사했다. Fig. 3에 $Zn_xSr_{1-x}S$ 박막 및 원료인 ZnS, SrS분말의 XRD pattern을 나타낸다. (a)의 ZnS 박막의 pattern은 ZB구조의 (111)주배향을, (e)의 SrS박막은 (100)의 비극성면에 배향하고 있다. (b)의 $Zn_{0.94}Sr_{0.06}S$ 박막의 경우 ZnS박막과 동일한 pattern을 나타내어 ZB구조로 되어 있음을 알 수 있다. 그러나 (c)의 $Zn_{0.56}Sr_{0.44}S$ 박막은 ZB구조의 (111)과 RS구조의 (200), (220)로 보여지는 3개의 peak가 나타나는 데, 이 조성에서는 상분리가 일어나고 있다고 생각된다. (d)의 $Zn_{0.12}Sr_{0.88}S$ 박막은 SrS박막과 동일하게 (200)방향으로 강한 배향성을 나타냄으로써 RS구조로 되었음을 알 수 있다.

Fig.4에 XRD peak강도와 격자정수의 조성의 존재를 나타낸다. (a)의 peak강도는 ZB 또는 RS구조에 있어서 각각 (111)과 (200) peak강도를 나타낸 것이다. ZB구조만이 관측되는 0.93이상에서는 (111)로부터의 peak강도는 x의 감소에 따라 감소한다. 또 RS구조만이 관측되는 0.29이하에서는 (200)로부터의 peak 강도는 x=0.1에서 최고점을 가지고 있음을 알 수 있다. x=0.1부근까지의 SrS의 결정에 Zn가 들어오면 결정성이 개선되는 것은 다음과 같이 생각된다. Sr은 열역학적으로 높은 부착계수와 낮은 증기압을 가지고 있기 때문에 이것이 박막 성장중 자연히 결합의 원인으로 된다. 한편 Zn의 경우 증기압이 높기 때문에 본 실험의 기판온도에서도 기판에 도달한 후 그대로 부착하지 않고 표면확산을 통하여 최저의 안정화 위치에 부착한다. 즉, 박막으로 성장되는 과정에서 움직이기 쉬운 Zn가 Sr의 결합에 부착하여 SrS의

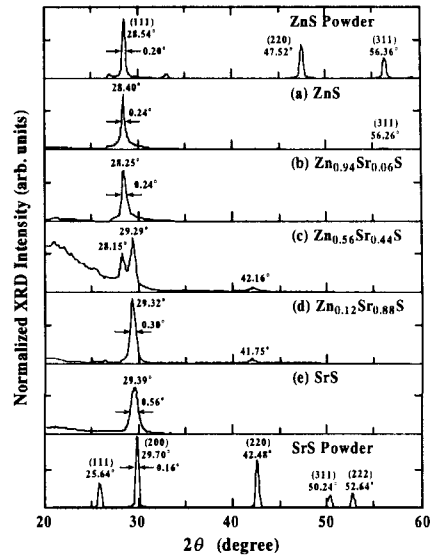


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the $Zn_xSr_{1-x}S$ thin films with x values of 1, 0.94, 0.56, 0.12 and 0. For reference, those of ZnS and SrS powder used as starting materials are also shown.

진성결함밀도를 감소시킴으로써 보다 완전한 화학양론을 지닌 박막이 되었다고 사료된다. $0.3 \leq x \leq 0.91$ 영역에 있어서는 양 결정구조로부터의 회절 peak가 관측되고 있지만 이들의 강도는 ZnS 또는 SrS와는 상당히 작은 값이다.

Fig. 4(b)에 나타내는 격자정수는 ZB구조에 있어서는 (111)과 (311)회절각도, RS구조에 있어서는 (200)와 (220)회절각도에서 계산한 것이다. ZnS의 격자정수는 분말의 값과 거의 일치한다. 그러나, SrS의 경우 분말 또는 이론 값보다 1%이상 크다. 이것은 박막성장과정에서 Ar의 혼입에 따른 것으로

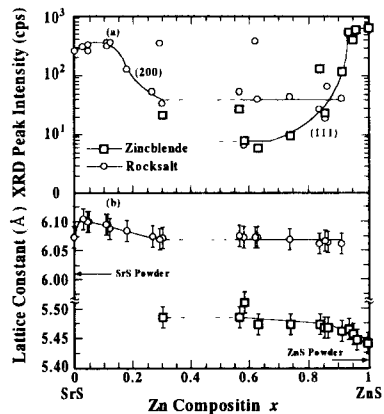


Fig. 4 The variation of XRD peak intensities and the lattice constants for the $Zn_xSr_{1-x}S$ thin films as a function of Zn composition in film.

로 사료된다[6]. Zn_xSr_{1-x}S 박막에 있어서 Zn조성에 따른 격자상수는 $x=0.93$ 이상에서는 ZB구조의 격자상수가 Sr의 증가에 따라 커진다. Zn(1.34 Å)과 Sr(1.77 Å)의 공유반경을 고려하면 이 결과는 ZnS 결정층의 Zn의 일부가 Sr로 치환되어 있다는 것을 의미한다. 그러나 $0.3 \leq x \leq 0.84$ 에서는 격자상수는 거의 일정하여 Zn_{0.84}Sr_{0.16}S 박막의 값과 거의 동일하다. 또 RS구조로부터의 격자상수는 조성 0.29이하에서는 Sr의 증가에 따라 증가한다. Zn과 Sr의 이온반경이 각각 0.74, 1.13 Å이므로 이 결과는 SrS결정층의 Sr의 일부가 Zn으로 치환되어 있다는 것을 의미한다. RS구조에서도 $0.3 \leq x \leq 0.91$ 에서는 격자상수는 변화하지 않는다. 이 영역에서의 ZB구조로부터의 격자상수까지 고려하면 이 영역에서의 결정은 고용체 가능 조성인 ZB구조의 Zn_{0.84}Sr_{0.16}S와 RS구조의 Zn_{0.29}Sr_{0.71}S가 상분리하여 존재하고 있다고 사료된다.

3. 구성원자의 결합상태

구성원자의 결합상태를 XPS에 의해 조사했다. 측정은 5분간 etching 후 화학조성이 일정하게 된 후 행했다. Fig. 5(a)에 Zn_xSr_{1-x}S 박막의 S2p 준위로부터의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 화살표는 원소 S 및 ZnS에서의 결합 에너지[7]를 나타낸다. ZnS 박막에서의 S2p_{3/2}의 결합에너지는 약 162.2eV로 보고된 값과 일치한다. SrS 박막에서의 S2p_{1/2}과 S2p_{3/2}의 결합에너지는 각각 약 161.4eV와 160.1eV이다. Zn_xSr_{1-x}S 박막에 있어서 S2p_{3/2}의 결합에너지는 Zn의 감소와 더불어 저 에너지측으로 이동한다. 특히 Zn_{0.74}Sr_{0.26}S 및 Zn_{0.58}Sr_{0.42}S 박막의 S2p_{3/2}로부터의 XPS 신호는 2개의 peak를 나타내어 2개의 화학상태를 갖고 있음을 시사하고 있다. 이와 같은 광전자선의 분리는 $0.3 < x < 0.84$ 에서의 Zn_xSr_{1-x}S 박막에서 관측된다. Fig. 5(b)와 (c)는 Zn_xSr_{1-x}S 박막의 S2p_{3/2} 준위로부터의 결합에너지와 peak강도의 조성 의존성을 나타내고 있다. Zn_xSr_{1-x}S 박막에서의 S2p_{3/2} 결합에너지는 $x=0.3$ 이하에서 160.1eV에서 160.6eV까지, 0.84이상

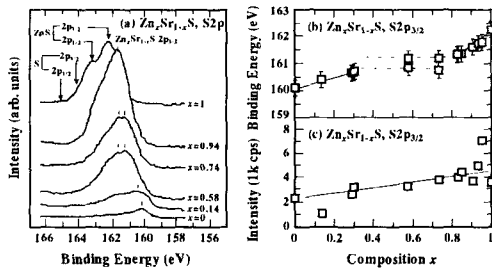


Fig. 5 (a) The typical XPS spectra from S 2p_{1/2} and 2p_{3/2} core levels for Zn_xSr_{1-x}S thin films. The arrows indicate the binding energies of core levels for elemental S and ZnS compound. (b) The composition dependence of binding energy and (c) that of peak intensity of S 2p_{3/2} core level.

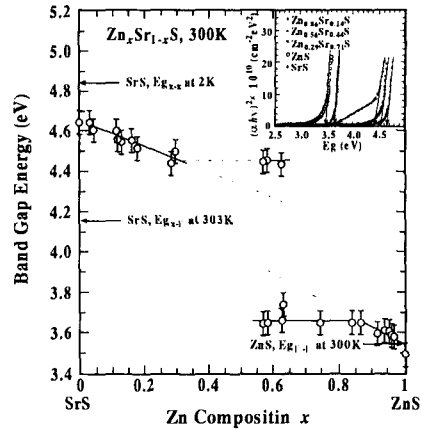


Fig. 6 Composition dependence of optical band gap energies for Zn_xSr_{1-x}S thin films. The inset shows the plots of $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ curves for Zn_xSr_{1-x}S thin films with x values of 1, 0.86, 0.56, 0.29 and 0. Arrows indicate the reported optical band gaps of ZnS and SrS, respectively.

에서 161.6eV에서 162.2eV까지 조성의 증가와 함께 거의 직선적으로 증가한다. 그러나 $0.3 \leq x \leq 0.84$ 에서는 2개의 결합에너지를 가지면서 양쪽 모두 peak의 이동은 관측되지 않는다. 한편 XPS강도는 조성의 증가에 따라 단순한 증가를 나타내고 있다.

4. 광학적 특성

energy gap(Eg)은 분광광도계로 300K에서 측정된 투과 스펙트럼으로부터 구한 흡수계수에 의해 추정했다[8]. Fig. 6은 Zn_xSr_{1-x}S 박막의 Eg의 조성 의존성을 나타낸 것이다. 삽입도는 $(\alpha h\nu)^2 - A(Eg - h\nu)$ 을 fitting한 것이며 화살표는 ZnS와 SrS의 Eg를 나타낸다. 투과 스펙트럼에서 측정된 흡수단은 SrS박막에서도 직접천이로 관측되었기 때문에 모든 Zn_xSr_{1-x}S 박막은 직접천이로 가정하여 구했다. $x=0.29$ 이하인 Sr 고농도에서는 Eg_{x-x}는 SrS의 4.65eV에서 Zn_{0.29}Sr_{0.71}S 박막의 4.45eV까지 조성의 증가와 더불어 거의 직선적으로 감소한다. $x=0.84$ 이상의 Zn 고농도에서는 $\Gamma-\Gamma$ 의 직접천이를 나타내고 Zn_{0.84}Sr_{0.16}S의 3.65eV에서 ZnS박막의 3.48eV까지 조성의 증가와 더불어 거의 직선적으로 감소한다. 그러나 $0.3 \leq x \leq 0.84$ 범위에서는 흡수단의 변화는 관측되지 않는다. 특히 $0.56 \leq x \leq 0.62$ 의 박막에 있어서는 2개의 흡수단이 관측되고 양측의 값은 각각 Zn_{0.29}Sr_{0.71}S와 Zn_{0.84}Sr_{0.16}S 박막의 값과 일치한다.

IV. 고용성의 검토

화합물에 있어서 결정구조는 이온성에 강하게 의존한다. 이온성을 추정하기 위하여 결정에 있어서 공유성과 이온성 기여분으로써 체계적으로 취

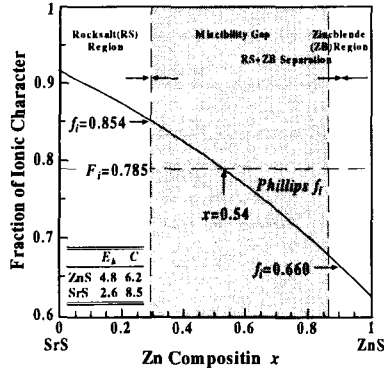


Fig. 7 Compositional dependence of fraction of ionic characters calculated for $Zn_xSr_{1-x}S$ thin films. The inset shows the symmetric covalent energy gap(E_h) and the anti-symmetric ionic energy gap(C) for ZnS and SrS binary compounds.

급하고 있는 Phillips의 분광적 정의를 적용했다 [9]. 사면체 및 육면체 2원 화합물에 있어서 이온성은 $f_i = C^2 / (E_h^2 + C^2) = C^2 / E_g^2$ 로 정의된다. 여기서 E_g 는 결합과 반결합의 에너지 차를 나타내는 평균 energy gap, E_h , C는 각각 대칭공유성 및 반대칭이온성 energy gap을 나타낸다. 또한 사면체에서 육면체 결정으로의 상전이의 임계 이온성(F_i)은 0.785 ± 0.008 이다. $Zn_xSr_{1-x}S$ 3원 혼정의 경우 출발재료인 2원 화합물의 E_h 및 C가 조성에 따라 직선적으로 비례한다고 가정하고 이온성을 계산하여 Fig. 7에 나타내었다. 삽입도의 데이터는 ZnS와 SrS의 E_h 및 C의 값이다. 계산에 따르면 $Zn_xSr_{1-x}S$ 3원 화합물의 경우 RS에서 ZB로의 상전이는 Zn조성 0.54에서 생기는 것을 알 수 있다.

한편, XRD, XPS 및 광학적 실험결과로부터 ZnS-SrS계의 고용성에 대하여는 다음과 같이 생각할 수 있다. 우선 $0.3 < x < 0.56$ 범위의 조성을 가진 박막의 제작이 불가능했던 것은 이 범위에서 miscibility gap이 존재하고 있음을 시사한다. 또 $x = 0.93$ 이상에서 ZB구조, $x = 0.29$ 이하에서는 RS구조만의 회절 pattern을 나타내며, 이들 영역에서 격자정수, 결합에너지 및 흡수단이 조성에 따라 거의 직선적으로 비례하고 있다는 것은 이 범위에서 고용체로 형성되어 있음을 명백히 하고 있다. 상분리 영역을 포함한 miscibility gap은 $0.3 \leq x \leq 0.91$ 범위에서 존재하고 이 영역에서의 격자정수, 결합에너지 및 흡수단은 경계 조성의 값으로 일정했다. 이 결과를 검증하기 위하여 Phillips의 유전이론에 기초한 이온성과 비교했다. ZnS-SrS계에 있어서 유전이론에 따른 상전이는 $x = 0.54$ 에서 일어나고, 이 조성은 실험결과의 miscibility gap에 포함되어 있다. 또한 고용체 형성 가능 경계조성인 $x = 0.86$ 및 0.29 에서의 f_i 는 각각 0.678 및 0.854이다. 이들의 값은 ZB 및 RS 구조에 있어서 확장한 Phillips의 기준내에 속하므로 유전이론으로서 취급할 수 있다고 생각된다.

V. 결론

서로 다른 화학·결정학적 특성을 갖고 있는 ZnS와 SrS와의 혼정인 $Zn_xSr_{1-x}S$ 박막을 sputtering 법에 의해 제작하여 결정구조, 결합특성 및 광학적 특성 등의 평가에 의해 박막의 고용성에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 결정, 결합형태 등의 차이에도 불구하고 ZnS/SrS의 혼정박막의 제작이 가능함을 제시했다.
2. 조성에 따른 결정구조, 결합형태 및 광학적 특성의 분석은 $0.86 \sim 0.93 \leq x \leq 1$ 범위에서 ZB구조, $0 \leq x \leq 0.29$ 의 범위에서는 RS구조임을 분명히 하고, 또한 이들 영역에서는 격자정수, 결합에너지 및 흡수단은 조성에 따라 직선적으로 변화함으로써 고용체로 형성되었음을 나타내었다. 상분리 영역을 포함한 miscibility gap은 $0.3 \leq x \leq 0.86 \sim 0.91$ 범위에서 존재하고 이 영역에서의 격자정수, 결합에너지 및 흡수단은 경계 조성의 값으로 일정했다.
3. 상전이에 관한 실험결과는 Phillips의 유전이론에 기초한 이온성과 일치하였다.

참고문헌

- [1] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima, K. Akimoto, "Epitaxial growth of $ZnMgSSe$ on GaAs substrate by molecular beam epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys., 30, pp.L1620-L1623, 1991.
- [2] I.V.F. Viney, B.W. Arterton, B. Ray, J.W. Brightwell, "Electrical and optical stimulation of luminescence in $Ca_{1-x}Cd_xS$ ", J. Crystal Growth, 138, pp.1055-1060, 1994.
- [3] K. Ohmi, Y. Yamano, S. Lee, T. Ueda, S. Tanaka, H. Kobayashi, "Growth and characterization of SrS/ZnS multilayered electroluminescent thin films grown by hot wall technique", J. Crystal Growth, 138, pp.1061-1065, 1994.
- [4] P.K. Haff, Z.E. Switkowski, "On the sputtering of binary compounds", Appl. Phys. Lett., 29, pp.549-551, 1976.
- [5] Donald M. Smith, "Thin-Film Deposition", McGraw-Hill, Inc., pp.3-7, 1995.
- [6] W.W.Y. Lee, D. Oblas, "Argon entrapment in metal films by dc triode sputtering", J. Appl. Phys., 46, pp.1728-1732, 1975.
- [7] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, 1979.
- [8] J.I. Pankove, "Optical process in semiconductors", Dover Pub., Inc., pp.34-60, 1971.
- [9] J.C. Phillips, "Ionicity of the chemical bond in crystals", Rev. Mod. Phys., 42, pp.317-356, 1970.