

TSSG 법에 의한 KTP 단결정 성장의 실험적 연구

김형천 · 윤경구 · 김희영 · 문상진

한국화학연구소 화학공학연구부

An Experimental Study of KTP Crystal Growing by TSSG Method

H. C. Kim, K. K. Yoon, H. Y. Kim and S. J. Moon

Division of Chemical Engineering, Korea Research
Institute of Chemical Technology, Taejon, Korea, 305-606

요 약

$K_6P_4O_{13}$ 용제를 사용하여 TSSG법에 의해 KTP($KTiOPO_4$) 단결정을 성장시켰다. 가열로의 내부에 heat pipe와 복사방열판을 설치하여 도가니 내의 온도 안정성 및 균일도를 향상시켰다.

크고 양질의 단결정을 얻기 위한 목적으로 조업온도 구간, 초기 냉각속도, 강제교반, 용제의 재사용과 같은 몇가지 조업변수들에 따른 영향을 비교 고찰하였다. 본 용제의 조건하에서(0.6g KTP/1g flux), 초기 냉각속도가 $0.1^\circ\text{C}/\text{hr}$ 이하까지 느릴수록, 적절한 결정 회전이 수반될수록 양질의 단결정 성장에 유리하였다. 최대 $44 \times 39 \times 17\text{mm}^3$ 크기의 KTP 단결정을 얻을 수 있었으며, 단순가공 상태하에서도 21.3%의 SHG 변환효율을 나타내었다.

Abstract

KTP($KTiOPO_4$) single crystals were grown by the TSSG(top seeded solution growth) method using the $K_6P_4O_{13}$ flux. A heat-pipe based growing

furnace was used, and the temperature stability and the homogeneity of the growing solution in the platinum crucible were within the level of $\pm 0.5^\circ\text{C}$ and $\pm 0.9^\circ\text{C}$, respectively.

The effects of some operating variables such as operating temperature range, initial cooling rate, forced stirring, reuse of the flux were investigated. As the initial cooling rate was decreased to the degree of $0.1^\circ\text{C}/\text{hr}$ and some proper stirring effect by the crystal rotation was introduced to the present experimental condition, bigger and better crystals without inclusion grew. A single crystal with the maximum size of $44 \times 39 \times 17\text{mm}^3$ was obtained and showed the SHG conversion efficiency of 21.3% even without the anti-reflection coating.

서 론

비선형 광학단결정의 일종인 KTP는 그의 우수한 여러가지 물성, 즉, 높은 SHG 변조효율과 비선형계수,

damage threshold값, 비흡습성, 그리고 우수한 열적 안정성 등으로 인해 레이저분야에서의 활용도를 높여가고 있다.^{1, 2)} 또한 강유전체로서의 독특한 전기적 특성은 상기 우수한 물성들과 연계되어 새로운 용도의 광전소자 개발에도 큰 몫을 할것으로 기대되고 있다.³⁾ 그러나 이러한 수요증대, 신 용도 창출의 기대에도 불구하고 KTP 단결정의 값은 아직 매우 고가이며, 결함이 없는 양질의 단결정을 양산화하기 위한 노력들이 지속되고 있다.

고압의 장치가 요구되고 결정의 크기와 품질(잔존 OH기 등에 의한)면에서 제한을 받고 있는 기존의 수열법 대신에, 최근에는 고온용제(flux)법을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁻⁷⁾ 이분야의 연구는 새로운 용제계의 개발과 새로운 장치 및 방법의 개발로 요약될 수 있다. 이질 원소에 의한 불순물의 혼입이 없고 비교적 양질의 단결정을 얻을 수 있어 현재 가장 대표적인 용제계가 되고 있는 것이 potassium phosphate(PP: $K_xP_yO_z$) 계이다. 여기에 WO_3 (MoO_3),⁸⁾ K_2SO_4 ⁷⁾ 등의 이질원소를 첨가하여 PP계 용제의 고점도를 낮추고 물성을 개선키 위한 노력들이 시도되었다. 또한 가열로의 내부에 heat-pipe를 설치하여 도가니의 온도균일도 및 안정성을 증진시키기 위한 방안과,⁹⁾ TSSG법에서 교반시 종자결정축의 배향을 최적화하는 방안,⁹⁾ 가용면적을 최대화 하기 위한 인상법(pulling)^{7, 10)} 등이 시도되었다.

본 연구에서는 이러한 일련의 노력들의 일환으로, 기존 $K_6P_4O_{13}$ (이하 K_6 라 약칭)용제계를 이용한 TSSG법에서 몇가지 조업변수들에 대한 영향을 비교 고찰하였다. 조업 온도구간, 초기 냉각속도, 강제교반 효과, 용제의 재사용 효과 등을 살펴보았으며, 이는 양질의 대형 단결정을 얻기 위한 본 연구의 목적에서 나아가, 추후 다종자정의 사용이나 연속 단결정성장법과 같은 생산성 증대 방안의 기초자료로도 활용될 수 있을 것으로 기대되었다.

실 험

실험장치

본 연구에 사용된 KTP 단결정 성장장치는 크게 가열부와 결정회전부로 구성되어 있는데, 본 장치의 핵심인 heat-pipe(sodium type)를 포함한 가열부의 개략도를 Fig.1에 나타내었다. 사용된 백금도가니(순도 99.9

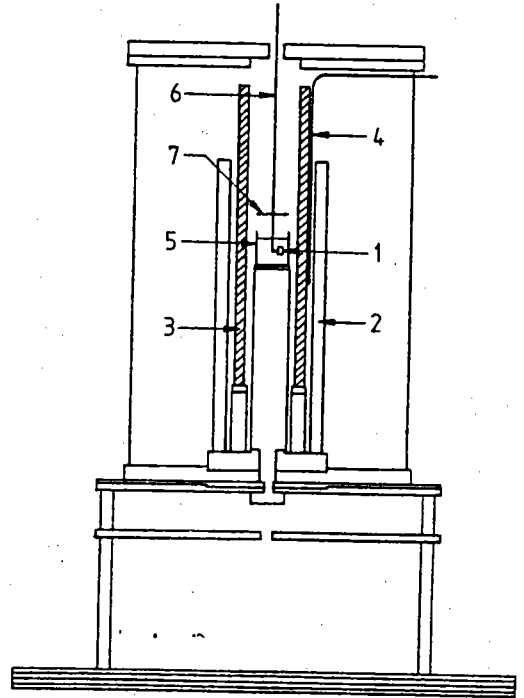


Fig. 1 Schematic sketch of TSSG furnace

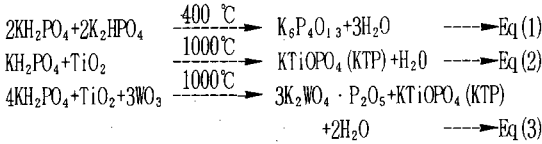
- 1. Seed 2. Heater
- 3. Sodium-filled heat pipe
- 4. Thermocouple 5. Pt Crucible
- 6. Rotation shaft 7. Radiation shield plate

%)는 내경 80mm, 높이 70mm의 크기였으며, 통상 45mm정도의 액주 높이를 유지하였다. 매물식 저항가열히터(Kanthal A1)의 용량은 5KW였으며, $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 온도조절이 가능한 PID 온도조절기(Eurotherm 818 P)를 사용하였다. Heat-pipe 시스템과 본 연구의 특허 고안품인 복사방열판을 사용하여 교반하지 않은 상태에서 도가니 내부의 온도균일도 $\pm 0.9^\circ\text{C}$, 온도안정도(24시간 기준) $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 이하의 온도조절이 가능하였다. 일반적인 3-zone 히터에 비해 반경방향의 온도 구배와 시간에 따른 온도안정성이 특히 우수하였다. 결정회전부는 2개의 timer 스위치와 가변 정속 모터를 사용하여 정역회전 및 회전속도 조절이 용이토록 하였다.

실험방법

종자정(seed)의 제조를 위해 K_6 용제와 potassium tungsten phosphate($3K_2WO_4 \cdot P_2O_5$; 이하에 W로 표기) 용제를 각각 사용하였다. KTP가 포함된 K_6 용

액의 제조는 다음 Eq(1)과 (2)에 의해, 그리고 W용액의 제조는 Eq(3)에 의해 제조하였다.



Eq(1)은 K₆ 용제만의 제조식이며, Eq(2)는 KTP powder 만의 제조식으로서 각 화합물을 화학당량비로 섞은 다음 Eq(1)과 (2)를 동시 혹은 별개로 진행시켜 K₆ 용액을 제조하였다. WO₃ (Fluka Chemie사, 99.9%)를 제외한 각 화합물은 Aldrich사의 고순도(99.9%) 제품을 사용하였으며, 세라믹 ball mill을 이용하여 완전히 섞은 후 반응시켰다. 각 반응온도는 상기 식에 표시된 바와 같으며 Eq(1)과 (2)의 동시 반응은 1000°C에서 진행되었다. 상기 탈수반응들은 열중량분석(TGA)과 시차열분석(DTA), 그리고 X선회절분석(XRD)들에 의해 상기 조건하에서 완전히 진행된 것을 확인할 수 있었다.

K₆ 용제에 의한 종자정의 제조는 Eq(1)과 (2)의 동시반응에 의한 용액을 사용하였다. 초기에 용액의 온도를 1050°C까지 승온한 다음 16시간 이상 백금교반기로 교반하여 균일한 용액을 제조하였다. 이후 교반하지 않은 상태에서 1000°C로부터 940°C까지 0.2°C/hr의 속도로 서냉하며 종자정을 성장시켰다. W용제에 의한 종자정의 제조는 1050°C까지 승온 교반 후, 1000°C에서 800°C까지 1°C/hr의 속도로 서냉하였다. 이후 상온까지 급냉하여 용액을 물에 용해시킨 후 성장된 종자정을 회수하였다.

TSSG법에 의한 KTP단결정의 성장실험은 Eq(1)과 (2)의 별개 반응에 의해 제조된 용제와 KTP 분말을 혼합한 0.6g · KTP/1g · K₆ 조성의 용액을 사용하였고 포화온도는 약 968°C였다.⁵⁾ Seeding은 포화온도보다 약 5°C 높은 상태에서 수행되었으며 종자정의 크기는 대략 9x9x3mm³ 정도였다. 성장 온도구간은 968~900°C, 성장기간은 1주일~3주일, 냉각속도는 0.1~0.2°C/hr 범위였다. 또한 종자축의 교반속도는 50rpm으로 18초 주기로 정역회전을 수반하였다.

물성측정

성장된 결정들의 광·결정학적 물성측정을 위해

XRD, TGA/DTA, 전자주사현미경(SEM), 편광현미경, X-ray topography, FTIR 등을 이용하였다. 또한 Nd:YAG laser를 이용하여 2차변조(SHG) 효율을 측정하였다.

결과 및 고찰

(1) 종자정의 제조

다음 Table 1은 K₆용제와 W용제의 개략적인 물성과 각 용제에 따른 실험 결과를 정리한 것이다. 또한 Fig.2는 이들로 부터 얻어진 KTP 종자정의 XRD 결과인데 두 경우 모두 격자상수 값이 a=12.81Å, b=10.58Å, c=6.40Å 정도로서 전형적인KTP 결정들이 생성되었음을 알 수 있었다. W용제에서는 K₆ 용제에서와 달리 종자정으로도 사용 가능한 4mesh(투과경:4.7mm, Fig.3 참조) 이상의 결정들을 여러개 얻을 수 있었는데 이는 Table 1의 물성치 자료들을 비교해 볼때 K₆ 용제의 상대적인 고점도와 용해도 곡선의 큰 기울기에 기인한 것으로 생각되었다. K₆ 용제는 온도에 따른 용해도의 차이가 커, 서냉에 따른 자발적 핵생성의 가능성이 W용제에 비해 훨씬 클 것으로 예상되며, 또한 고점도로 인해 용질의 물질전달이 용이치 못하여 생성된 핵의 지속적인 성장이 저해를 받은 것으로 생각되었다. 용액상에서 용질의 확산계수(따라서 물질전달속도)가 용액의 점도에 반비례함은 일반적으로 잘 확립된 사실이다.¹³⁾

Table 1. The properties of fluxes used^{11, 12)} and the experimental result

분자식	K ₆ P ₄ O ₁₃	3K ₂ WO ₄ ·P ₂ O ₅
성장 조건	· 반응온도: 1000-1050°C · 냉각속도: 0.2°C/hr · 성장온도 범위: 980-940°C	· 반응온도: 1000°C · 냉각속도: 1°C/hr · 성장온도 범위: 1000°C-800°C
용해도	3.15x10 ⁻³ g · KTP/1g · K ₆ (900-1000°C)	1.18x10 ⁻³ g · KTP/1g 3K ₂ WO ₄ · P ₂ O ₅ (800-1000°C)
점도	55-160cP	10-15cP
밀도	2.5g/cm ³	3.4g/cm ³
휘발도	1wt. %	0.7-1wt. %

본연구에서 종자정 제조 실험결과	대부분 1mm 이하	4 mesh 이상	14.7 wt %
		4-8 mesh	43.7 wt %
		8 mesh 이하	41.6 wt %

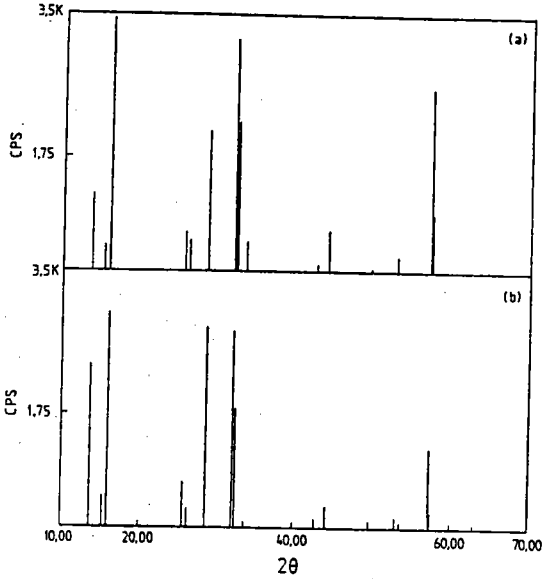


Fig. 2. X-Ray Diffraction (XRD) spectrums for a)KTP seed grown by using potassium phosphate flux (lattice parameter: a=12.8070 Å, b=10.5840 Å, c=6.4005 Å) b)KTP seed grown by using tungstate flux (lattice parameter : a=12.8969 Å, b=10.5811 Å, c=6.4034 Å)

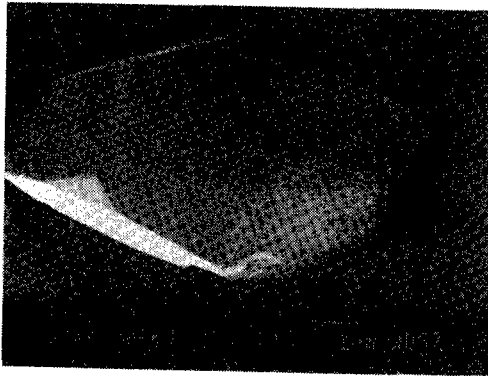


Fig. 3 Scanning Electron Micrograph of KTP seed

로 혼입되는 것을 막기위해 본 연구의 결정성장에서는 모두 K₂O 용제만을 사용하였다. 또한 본 연구에서는 기존의 결과들을 참조로⁹⁾ 특별한 언급이 없는 한 성장속도가 가장 느린 것으로 알려진 a축이 액면과 평행토록, 성장속도가 가장 빠른 b축이 액면과 수직토록 종자를 부착하여 결정성장을 시도하였다. 이때 a축은 액면과 평행인 채로 b축만을 기울여 가며 시도한 몇번의 실험에서 이 영향은 두드러진 변화를 수반하지 아니하였다.

조업 온도구간에 따른 영향

냉각속도를 일정하게 하고, 조업 온도구간(따라서 조업온도시간)을 더 낮은 온도까지 낮춰가며 실험한 결과를 다음 Table 2의 Run A & B에 나타내었다. 본 K₂O

Table 2. KTP crystals grown under various experimental conditions

	Run A	Run B	Run C	Run D
성장온도구간(°C)	968~940.1	968~909.5	968~904.7	968~914.5
성장기간 (day)	5.5	12	6.2	15
냉각속도(-°C/hr)	0.2	0.2	0.4	0.1, 0.2*
성장된 결정의 크기(mm)	36×26×15	40×38×17	33×34×15	44×39×17
성장된 결정의 무게(g)	17.30	36.12	24.36	45.20

* Cooling rate in Run D from 968°C to 951.0°C : 0.1°C/hr
from 951°C to 914.5°C : 0.2°C/hr

용제의 경우, 초기온도 968°C (점도 약 98cP)에서 온도가 감소함에 따라 용액의 점도가 지수적으로 증가하는데, Run A의 최종온도 940.1°C에서 약 115cP, Run B의 최종온도 909.5°C에서 약 140cP로 예상되었다.⁵⁾ 용액의 점도가 증가하면 용액내 농도의 불균일성이 증대되어 결정내 포유물 (inclusion)의 혼입과 결정결함의 증대가 예상되었으나, Run A와 B의 결과 결정크기를 제외하고 결정의 품질면에서는 두드러진 차이를 나타내지 않았다. 성장 전후의 KTP 결정을 하나의 교반 blade로 가정하고 교반용기에서의 Reynolds #를 계산해 볼때,

$$Re \# = \frac{\rho d^2 \omega}{\mu} \quad \text{-----Eq (4)}$$

여기서, ρ는 용액의 밀도, d는 회전축으로 부터 blade (결정)끝까지의 거리, ω는 회전속도, μ는 용액의 점도이다.

Run B의 경우, 성장 시작시(968°C, 종자 부착시) 이값은 약 7, 성장완료후(909.5°C, 성장된 결정 부착시) 약

(2) TSSG법에 의한 단결정 성장

초기 실험에서는 앞절의 W용제를 사용하여 제조한 종자정을 이용하였으며, 이후에는 본 TSSG법에 의해 성장한 결정을 적절한 결정면의 배향과 크기로 절단하여 사용하였다. 제 3 성분 (즉 WO₃)이 결정내에 불순물

9로 큰 차이를 나타내지 않았다. 일반적인 교반기의 경우 Re #값이 10이하일 때 blade 표면에서의 flow는 거의 laminar flow 형태를 취하게 되며, blade 표면에서 안정적인 boundary layer가 존재하게 된다.¹⁴⁾ 이와같은 해석은 매우 개략적인 접근 방법이지만, 본 연구의 온도구간 하에서 온도감소에 따른 점도증가의 부효과가 결정크기의 증가로 상쇄되어 거의 일정한 성장계면의 flow 특성(따라서 전달특성)을 유지한 것으로 생각되었다. 결국 Run B의 낮은 온도구간 까지도 다른 실험변수가 도입되지 않는 한 안정적인 결정성장이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

초기 냉각속도에 따른 영향

문헌에 의하면,^{3, 5)} 본 연구의 조업온도 구간(970-900°C)에서 K_6 용제의 용해도 곡선은 거의 직선을 나타낸다. 따라서 일정한 속도로 냉각할 경우, 결정성장 초기에는 종자정의 표면적이 작으므로 석출되는 KTP 분자에 대한 포집능이 그만큼 제약을 받게되고 성장용액의 과포화도가 불균일해질 확률이 매우 커지게 된다. Table 2의 Run B와 D는 이에 대한 영향을 살펴보기 위한 것으로 초기 냉각속도 즉, 석출속도 변화에 따른 결과를 보여준다. 초기(968°C에서 951°C까지) 냉각속도를 0.1°C/hr로 기존 냉각속도의 1/2로 감소시킨 Run D의 경우, 조업 온도구간이 짧음에도 불구하고 Run B에 비해 20% 정도 크게 성장하였는데, 이는 냉각속도가 감소함에 따라 백금도가니의 벽면 등에서 발생할 수 있는 자발적 핵생성이 억제되어 석출되는 KTP 분자 대부분이 성장 중인 결정에 흡착되었기 때문이라 생각된다. 그리고 종자정의 주변(결정성장 초기)에서 포유물의 혼입도 거의 발견되지 않았는데 이와 같은 결과로 미루어, 결정성장이 진행됨에 따라 초기에는 느리고 후기로 갈수록 냉각속도를 증가시키는 가변적인 scheme이 양질의 결정성장에 유리할 것으로 판단되었다.

한편 냉각속도를 0.4°C/hr로 전구간에 걸쳐 2배 증가시킨 Run C의 결과는 Run B,D와 비교할 때 크기도 작을 뿐더러 상당한 용액혼입이 관찰되어 0.2°C/hr 이상의 과도한 냉각속도는 본 결정계에 바람직하지 않은 것으로 나타났다.

강제 교반에 따른 영향

K_6 용제의 고점도에 따른 부효과를 감소시킬 목적으로 회전축의 맨 끝, 부착된 종자 하부 위치에 프로펠러

형태(총길이 3cm, blade폭 0.8cm)의 백금교반기를 부착하였다. 결정자체에 의한 교반 효과가 반경방향으로 유선 흐름을 만드는데 반해, 프로펠러형 교반기는 축방향으로 유선흐름을 촉진시켜 전체 용액내의 농도 균일도를 향상시킬 것으로 기대되었다. 그러나 실험 결과 프로펠러의 한 site를 핵으로 제 2의 결정이 다결정 형태로 성장하였으며 기존 종자정의 결정성장도 다결정 형태로 많은 포유물을 함유한 채 진행되었다. 강제교반에 의해 용액의 균일도는 확실히 증가하였을 것으로 예상되나 과도한 교반이 오히려 성장 계면의 안정성을 저하시켜 포유물의 함유와 다결정 생성의 site를 제공한 것으로 생각되었다.

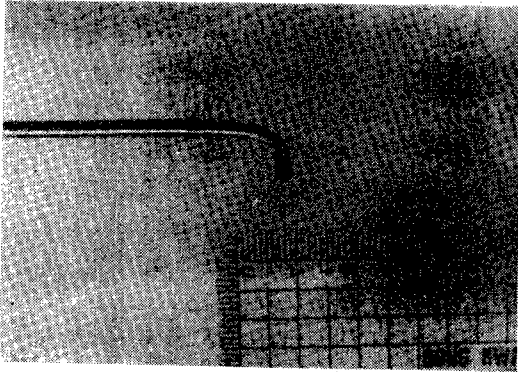
용제의 재사용에 따른 영향

결정성장이 1차 종료된 다음, 사용된 성장 용액을 폐기하지 않고 소모된 용제의 양과 KTP양을 정량적으로 보충한 후 재성장 실험을 수행하였다. 이는 조업시간 단축에 따른 생산성 증대 목적 외에도, 차후 연속 단결정 성장법의 가능성을 위한 목적에서 시도되었다. 용액의 휘발도를 위한 예비실험 결과 약 15일간의 결정성장 실험에서 약 0.3wt%의 성장 용액의 증발하였다. 동일한 방법에 의해 수행된 재성장 실험 결과 결정의 외형 및 크기, 품질은 첫회의 결과와 거의 유사한 정도를 보였으나, 반복 사용후 결정의 색깔이 노란색을 조금 띄는 것으로 나타났다. KTP 결정이 노란색을 띄는 경우는 W용제와 같이 이질원소가 사용되는 경우에 많이 보고되어 있으나⁷⁾, 본 경우 K_6 용제의 열적 degradation에 의한 것인지, 장시간 사용에 따른 불순물 혼입의 결과인지는 현재 명확치 않다.

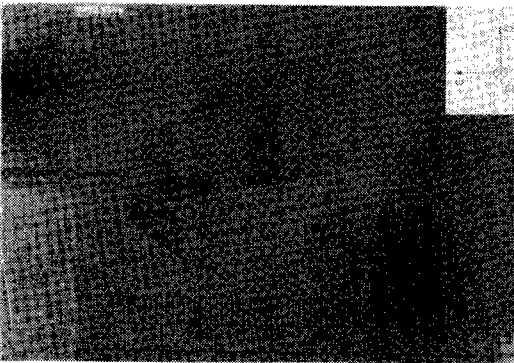
상기와 같은 일련의 시도들을 통하여 Table 2 Run D의 조건하에서 외형상의 결함이 없는 최대 44x39x17 mm³(각 c, b, a축 방향) 크기의 KTP 단결정을 얻을 수 있었다(Fig.4(b)).

(3) 결정분석 및 전환효율 측정

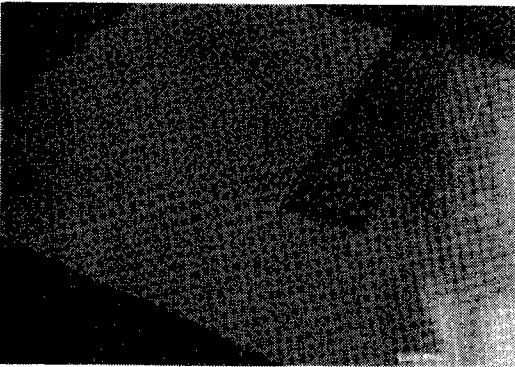
성장된 단결정들은 외관상의 형태가 문헌상의 그것들과 거의 유사하였으나,^{6, 15)} 편광현미경 및 x-ray 분석을 통해 $a=12.83\text{\AA}$, $b=10.58\text{\AA}$, $c=6.40\text{\AA}$ 값을 갖는 orthorhombic 구조임을 다시 확인할 수 있었다. 이 값들 역시 문헌치와 잘 일치하였다. Fig.4(b)에서 보는 것처럼 {100}, {210}면이 가장 크게 발달하였으며, {011}, {101}면들을 관찰할 수 있었다. 한편 자발적 핵



(a)



(b)



(c)

Fig. 4 KTP crystals

- a) KTP seed attached to shaft
- b) Grown KTP crystal in RUN D
- c) Fabricated KTP crystal (7x5x4 mm)

생성에 의해 성장된 종자들의 외형과도 큰 차이를 나타내지 않아 본 KTP의 성장습성(growth habit)에 용제의 변화, 강제적 물질전달 효과(즉, 교반효과)들이 결

정적인 작용을 하지 못했음을 보여주었다. DTA 분석 결과, 1170-1180°C 사이에서 KTP의 용융점을 나타내었는데 이는 문헌치¹⁶⁾의 값 1172°C와 거의 일치된 수치를 나타내었다.

Nd:YAG laser를 이용한 phase matching angle 측정 결과, a-b plane 상에서 a축과는 $\Delta\phi=24^\circ$, c축과는 $\Delta\theta=90^\circ$ 에서 최대 matching이 일어남을 확인하였다. 이때 수광각(acceptance angle)의 범위는 $\Delta\phi=7^\circ, \Delta\theta=5^\circ$ 정도를 나타내었다. 본 연구에서 최대로 성장시킨 Fig. 4(b)의 결정을 상기최대 수광각에 따라 5x5x5mm의 크기로 가공 연마한 다음 AR(anti-reflection) coating 없이 측정한 SHG 전환효율은 21.3%를 나타내었다. 이 값은 동일한 조건하에서 측정된 상업용 결정(중국 Cas tec사, AR coating 처리 완료)의 24%에 비해 손색이 없음을 나타내었다.

결 론

본 연구를 통하여 얻어진 몇가지 결론과 제안은 다음과 같았다.

- 1) 자발적 핵생성을 통한 종자정의 제조는 K_6 용제에 비해 점도가 낮은 W용제에서 보다 용이하게 진행되었다.
- 2) K_6 용제에서 TSSG법에 의한 결정성장시, 초기 냉각속도가 낮을수록, 적절한 결정회전이 수반될수록 결정 성장에 유리하였다.
- 3) 본 실험조건 하에서 최대 17x39x44mm 크기의 양질의 KTP 단결정을 얻을 수 있었으며, 단순가공 하에서도 21.3%의 SHG 변환효율을 나타내었다.

감사의 글

KTP 단결정 가공 및 변환효율 측정을 위해 큰 도움을 주신 부산대학교 김정남 교수, 최병춘 박사께 깊은 감사를 드립니다. 또한 (주)명진 크리스탈의 이한성 사장께도 그 동안의 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) H.C.Kim, K.K.Yoon, H.Y.Kim, S.J.Moon, "High Temperature Solution Growth of KTP Single Crystal" KRICT Report I, II 1991, 1992

- 2) F.C.Zumsteg, J.D.Bierein and T.E.Gier, J. Applied Physics, 47(1976), 4980-4984
- 3) P.F.Bordui and J.C.Jacco., J.Crystal Growth, 84(1987), 403-408
- 4) G.M.Loiacono, T.F.Mcgee and G.Kostecky, J.Crystal Growth, 104(1990), 389-391
- 5) P.F.Bordui, Ph.D.Thesis, Dept. of Material Science and Engineering, MIT, (1987)
- 6) C.Defan and Y.Zhengtang, J.Crystal Growth, 79(1986), 974-977
- 7) R.J.Bolt, M.H.van der Mooren and H.De Hass, J.Crystal Growth, 114(1991), 141-152
- 8) L.K.Cheng, J.D.Bierlein and A.A.Ballman, J.Crystal Growth, 110(1991), 697-703
- 9) P.F.Bordui and S.Motakef, J.Crystal Growth, 96(1989), 405-412
- 10) J.H.Kim, J.K.Kang, S.T.Jung, and S.J.Chung, Korean J.Crystallography, 3(1992), 37-43
- 11) K.Iliev, P.Peshev, V.Nikolov and I.Koseva, J.Crystal Growth, 100(1990), 225-232
- 12) K.Iliev, P.Peshev, V.Nikolov and I.Koseva, J.Crystal Growth, 100(1990), 219-224
- 13) R.C.Reid, J.M.Prausnitz and T.K.Sherwood, "The Properties of gases and Liquids" (3'rd Ed.) Mcgraw-Hill, New York, 1977
- 14) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot "Transport Phenomena", John Wiley & Sons Inc., New York, 1960
- 15) A.A.Ballman, H.Brown, D.H.Olson and C.E. Rice, J.Crystal Growth, 75(1986), 390-394
- 16) J.C.Jacco, G.M.Loiacono, M.Jaso, G.Mizell and B.Greonberg. J.Crystal Growth, 70(1984), 484-488