

## CsPbCl<sub>3</sub> 결정의 강탄성 domain의 orientations

신은정, 정희태, 김형국, 정세영  
부산대학교 물리학과, 부산, 609-735

## The orientations of ferroelastic domain in single crystal, CsPbCl<sub>3</sub>

Eun-Jeong Shin, Hee-Tae Jeong, Hyung-Kook Kim and Se-Young Jeong  
*Department of Physics, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*

요 약 강탄성 CsPbCl<sub>3</sub> 결정을 Czochralski법 및 Bridgman법을 사용하여 육성하고 XRD, DTA, 유전상수 측정 등을 통하여 구조 조사 및 상전이 온도를 확인하고 편광현미경 조사를 통하여 강탄성 domain의 존재를 확인하였으며 domain의 온도 의존성 등을 관찰하였다. 또한 cubic상에서 tetragonal, orthorhombic을 거쳐 monoclinic으로 상전이하였을 때 나타나는 domain들의 orientation에 대해 결정학적 고찰을 통하여 그리고 이론적으로 조사하여 일치되는 결과를 얻었다.

Abstract Ferroelastic CsPbCl<sub>3</sub> crystals were grown by the Czochralski method and Bridgman method. From XRD, DTA and the dielectric measurements, we investigated the structure and confirmed the phase transition temperatures of it. Using the polarizing microscope, we observed the ferroelastic domains and the temperature dependence of the domains. For the orientation states, we obtained the consistent result with the theoretical investigation by the crystallographical consideration. For Aizu species m3mF2/m(p) 12 orientation states are represented crystallographically.

### 1. 서 론

강탄성에 대한 연구는 Aizu[1,2]에 의해

이론적으로 정립된 후 Sapriel[3], Toledano [4]등 많은 연구자들에 의해 발전되어 왔다. Aizu는 강탄성 물질을 그 orientation state

들의 자발변형텐서가 다른 ferroic crystal이라고 하였으며 mechanical stress에 의해 orientation state의 이동, 즉 switching이 가능하다고 하였다. 이러한 ferroelastic crystal에 있어서 고온상과 저온상의 구조를 고려한 가능한 종들(possible species)은 94가지가 존재한다. J. C Toledano와 P. Toledano[4]에 의하면 ferroic phase transition들은 결정의 point group symmetry의 변화에 의해 나타나며 점군의 변화는 결정계의 변화를 동반할 수도 하지 않을 수도 있으나 강탄성 상전이는 대부분 결정계의 변화를 포함하는 것으로 저온상과 고온상의 변형텐서는 반드시 다르다. 최근 수년동안 강탄성체에 관한 이론 및 구조적 연구가 많이 이루어져 왔고 새로운 강탄성체들에 대한 보고들도 많이 이루어지고 있다. 특히  $Pb_3(PO_4)_2$ 는 강탄성체의 대표적 물질로 rhombohedral phase에서 monoclinic ferroelastic phase로 전이하며  $Pb_3(VO_4)_2$ ,  $Ba_3(PO_4)_2$ ,  $Ba_3(VO_4)_2$ ,  $K_3H(SeO_4)_2$ ,  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ ,  $K_3Na(SeO_4)_2$ ,  $K_3Na(CrPO_4)_2$ ,  $Rb_3H(SeO_4)_2$  등이 이와 같은 상전이를 갖는 물질들이다. 그리고  $CsPbCl_3$ ,  $CsPbBr_3$ ,  $KMnCl_3$ ,  $TlMnCl_3$ ,  $KMgCl_3$  등은 cubic에서 tetragonal orthorhombic 혹은 monoclinic으로 유사한 연속적인 상전이를 보이는 물질로 알려져 있다.

본 연구진에서는  $Pb_3(PO_4)_2$  결정의 domain wall에서의 미세구조, 새로운 강탄성 물질  $KMnCl_3$ 의 개발 및 domain 구조, domain wall구조 등을 연구한 바 있으며[5,6], 이러한 연구 등에서 현재까지 W' wall로 알려진 domain wall이 W wall과 같이 Miller index로 표현될 수 있는 결정학적인 면임을 밝혔고 W wall, W' wall로 분류되어온 종전의 구분을  $W_m$  wall 및  $W_b$  wall로 분류되어야 함을 기술하였다. 여기서 첨자 m과

b는 각기 mirror plane과 binary axis의 약자를 딴 것으로 강탄성 상전이시 고온상의 대칭요소들 중 저온상에서 사라지는 대칭요소들이 그대로 domain wall에서 재현됨을 의미한다. 그리고  $W_m$ 과  $W_b$  wall의 두 요소를 모두 포함하는  $W_{mb}$  wall이 존재함을 밝혔다[6]. 그러나 이러한 구조들에서는 domain들의 orientation state가 그리 많지 않으며  $KMnCl_3$ 의 경우도 cubic에서 orthorhombic구조로의 전이까지만을 포함하고 있어 가장 복잡한 domain구조를 형성하는 것 중의 하나인 cubic에서 monoclinic까지 전이할 경우의 orientation state에 대한 구조적, 결정학적 연구는 없었다.

$CsPbCl_3$ 는 상온 근처의 낮은 온도에서 3개의 연속적 상전이가 존재하는 것으로 알려져 있다. Hirotsu[7]에 의하면  $CsPbCl_3$ 는 고온에서 cubic구조( $Pm\bar{3}m$ )를 가지며 320 K에서 tetragonal구조( $P4/m\bar{b}m$ ), 315 K에서 orthorhombic구조( $Cmcm$ ), 310 K에서 monoclinic구조( $P2_1/m$ )로 전이한다. 각 온도구간에 따른 구조 및 unit cell의 크기와 방향관계는 Fig. 1에서와 같이 요약될 수 있다.

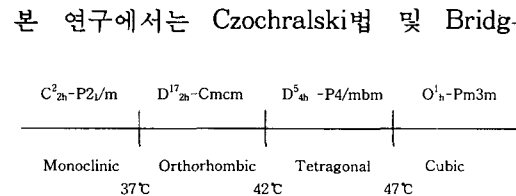


Fig. 1. Phase transition sequences and the schematic diagram of the unit cells of each phase in  $CsPbCl_3$ .

man법으로 CsPbCl<sub>3</sub>결정을 육성하여 편광현미경 등을 사용하여 조사한 domain에 관해 보고하고 연속 상전이에 관하여 열적, 전기적 조사를 통하여 확인하며 domain의 orientation들이 어떻게 이루어질 것인가를 조사하였다.

## 2. 강탄성 이론

강탄성체란 고온상에서 저온상으로 상전이를 거친 후 저온상에서 안정된 둘 이상의 orientation state(OS), 즉 domain을 갖는 물질로 정의되며 한 OS는 shear stress에 의해 다른 OS로 switching이 일어날 수 있다. 그래서 강유전체나 강자성체와 달리 역학적 해석으로 생각할 수 있는 결정이다. 이러한 강탄성 상전이는 대부분 결정계의 변화를 동반하게 되는데 이는 자발변형, 극성, 대칭성 등의 나타남과 사라짐에 기인한다. 자발변형은 외부의 변형력이 작용하지 않은 상태에서의 변형을 의미한다. 즉 같은 결정계라 하더라도 변형텐서의 성분이 다른 점군으로의 전이시는 강탄성 상전이가 발생하게 된다.

Ferroc transition시 하나 혹은 그 이상의 점대칭 조각이 사라졌다는 것은 ferroic상에서 그 결정내에 최소 둘 이상의 등가 혹은 동일하게 안정된 OS들이 존재함을 의미한다. 특정한 OS에 있는 한 결정이 외부 전기장  $E_i$ , 자기장  $H_i$  및 단축응력  $\sigma_{ij}$  등의 영향하에 있을 때, 이 OS에 대한 free energy density는 다음과 같다[8].

$$d\Phi = SdT - PdE_i - M_i dH_i - \epsilon_{ij} d\sigma_{ij} \quad (1)$$

여기서 S는 entropy, P는 polarization, M<sub>i</sub>는 magnetization 그리고  $\epsilon_{ij}$  는 strain을 나타낸

다.

전기분극 P<sub>i</sub> 및 자화 M<sub>i</sub> 등을 자발적인 부분과 외부장의 영향으로 유도된 부분으로 표현할 수 있듯이 strain  $\epsilon_{ij}$ 도 다음과 같이 자발변형과 외부장에 의해 유도된 부분으로 표현할 수 있다.

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^s + s_{ikl} \sigma_{kl} + d_{kij} E_k + Q_{kij} H_k + \dots \quad (2)$$

여기서  $\epsilon_{ij}^s$ 는 spontaneous strain이고,  $s_{ikl}$ 는 elastic compliance tensor의 성분이며,  $d_{kij}$ 와  $Q_{kij}$ 는 각각 electrostrictive tensor 및 magnetostrictive tensor의 성분으로서 각각 order parameter이거나 order parameter와 결합될 수 있는 양들이다. Order parameter와 excess order parameter사이의 결합에 의한 효과가 order parameter에 선형이면 'proper', 비선형이면 'improper'라고 정의한다. 또 강탄성 상전이가 그 자체로 생기느냐 아니면 다른 상전이에 의해 부수적으로 생기느냐에 따라 pure와 impure 강탄성으로 나눌 수 있다. 즉 pure강탄성은 단지 하나의 order parameter만이 관여한다. 즉 pure 강탄성의 order parameter는 자발변형이 된다. q개의 OS가 있는 강탄성상에서 한 주어진 OS의 자발변형은

$$\epsilon_{ij}^s(S_n) = \epsilon_{ij}(S_n) - \frac{1}{q} \sum_{k=1}^q \epsilon_{ij}(S_k) \quad n=1,2,3,4,\dots,q \quad (3)$$

로 주어지며, 이 식은 한 OS의 자발변형이 전체 OS들에 대한 변형의 평균치로부터 한 OS의 변형의 차임을 의미한다.

CsPbCl<sub>3</sub>의 prototype은 cubic m3m이며 상온의 강탄성상은 monoclinic 2/m에 속한다. 이러한 상변화를 stereogram으로 살펴보면 Fig. 2와 같이 나타낼 수 있다.

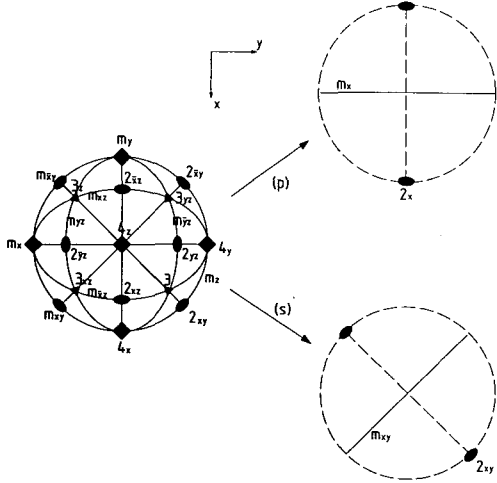


Fig. 2. The two types of the  $m3mF2/m$  species. (p): The dyad axis of the ferroelastic point group is along one of the tetrad axes of the prototypic point group, and (s): The dyad axis of the ferroelastic point group is along one of the dyad axes (except the tetrad axes) of the prototypic point group.

CsPbCl<sub>3</sub>에서는 monoclinic의  $b$  축이 강탄 성상의 유일한 축이 되고 이 축이 cubic의  $z$  축과 나란하기 때문에  $p$ 로 분류되며 Aizu species는  $m3mF2/m(p)$ 로 표현된다[1]. Monoclinic  $2/m$ 의 변형텐서는

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & 0 \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (4)$$

와 같이 주어지는데 Fig. 2를 참고로 살펴볼 때 cubic에서의  $x, y$ 축은 monoclinic의  $x, y$ 축에 대해  $z$ 축을 기준으로  $45^\circ$  회전되어 있다.  $45^\circ$  변환된 변형텐서는

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + 2\epsilon_{12}) & \frac{1}{2}(\epsilon_{22} - \epsilon_{11}) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22} - 2\epsilon_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & D & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix} \quad (5)$$

로 주어진다.  $m3m$ 이 갖는 대칭요소들은 48개가 되며 이 48개의 대칭요소와 그 각각의 조작에 대응되는 변형텐서는 Table 1에 주어진다. 나타난 자발변형의 독립된 matrix들은 12개로 주어짐을 알 수 있다. 이 독립된 12개의 matrix들의 값들을 식 (3)에 대입하면 CsPbCl<sub>3</sub>에서의 자발변형의 각 성분을 구할 수 있다.

### 3. 실험 방법

CsPbCl<sub>3</sub>는 결정의 육성이 매우 어려운 물질로 알려져 있다. 보고[9]에 따르면' CsPbCl<sub>3</sub>는 Czochralski법으로는 육성이 불가능하다고 하였다. 본 연구에서도 Czochralski법을 사용하여 결정 육성을 시도하였으나 양질의 큰 결정은 얻을 수가 없었으나 domain의 관찰에 적합한 정도의 결정을 얻을 수 있었다. Czochralski법을 사용한 경우의 문제점은 과다한 시료의 증발로 인해 육성과정의 관측이 불가능하고 장시간의 육성시 용액의 표면이 줄어들게 되며 조성이 변할 우려가 있다는 것이다. Bridgman법을 사용하여서는  $4\text{mm} \times 4\text{mm} \times 4\text{mm}$ 이상의 양질의 결정을 얻을 수 있었으며 domain관측 전기적 측정, 열적 특성조사 등에 사용되었다. 육성된 결정은 노란색을 띄며 약한 벽개성을 가지고 있었다.

Table 1  
The strain tensors obtained by operating the F-operations

Symmetry elements	Strain tensor	Symmetry elements	Strain tensor	Symmetry elements	Strain tensor
$2_{\bar{y}z}, m_{\bar{y}z}$ $4_x, \bar{4}_x$	$\begin{pmatrix} A & 0 & D \\ & C & 0 \\ & & B \end{pmatrix}$	$2_{xy}, m_{xy}$ $2_{\bar{x}y}, m_{\bar{x}y}$	$\begin{pmatrix} B & D & 0 \\ & A & 0 \\ & & C \end{pmatrix}$	$2_{\bar{x}z}, m_{\bar{x}z}$ $4_y^3, \bar{4}_y^3$	$\begin{pmatrix} C & 0 & 0 \\ & B & D \\ & & A \end{pmatrix}$
$2_y, m_y$ $2_x, m_x$	$\begin{pmatrix} A & \bar{D} & 0 \\ & B & 0 \\ & & C \end{pmatrix}$	$3_{[111]}, \bar{3}_{[111]}$ $3^2_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}, \bar{3}^2_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}$	$\begin{pmatrix} C & 0 & 0 \\ & A & D \\ & & B \end{pmatrix}$	$4_z, \bar{4}_z$ $4_z^3, \bar{4}_z^3$	$\begin{pmatrix} B & \bar{D} & 0 \\ & A & 0 \\ & & C \end{pmatrix}$
$2_{yz}, m_{yz}$ $4_x^3, \bar{4}_x^3$	$\begin{pmatrix} A & 0 & \bar{D} \\ & C & 0 \\ & & B \end{pmatrix}$	$3^2_{[111]}, \bar{3}^2_{[111]}$ $3_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}, \bar{3}_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}$	$\begin{pmatrix} B & 0 & D \\ & C & 0 \\ & & A \end{pmatrix}$	$3_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}, \bar{3}_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}$ $3_{[111]}, \bar{3}_{[111]}$	$\begin{pmatrix} B & 0 & \bar{D} \\ & C & 0 \\ & & A \end{pmatrix}$
$2_{xz}, m_{xz}$ $4_y, \bar{4}_y$	$\begin{pmatrix} C & 0 & 0 \\ & B & \bar{D} \\ & & A \end{pmatrix}$	$3^2_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}, \bar{3}^2_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}$ $3^2_{[111]}, \bar{3}^2_{[111]}$	$\begin{pmatrix} C & 0 & 0 \\ & A & \bar{D} \\ & & B \end{pmatrix}$	E, I $4_z^2, m_z$	$\begin{pmatrix} A & D & 0 \\ & B & 0 \\ & & C \end{pmatrix}$

그러나 이러한 결정을 편광현미경을 통하여 관찰하면 매우 복잡한 domain들을 보여주며 큰 단구역을 찾기가 어려웠다. 이것은 결정의 질이 크게 좋지 못한 점과 domain의 종류가 많아 여러 domain wall들이 교차된 것으로 생각된다. 더 좋은 관찰을 위해 결정의 표면을 연마하면 한 방향으로 domain들의 방향이 정렬되어 단구역 형태를 보였는데 이는 가열 후 다시 냉각하여도 다시 domain들이 나타나지 않아 비가역적인 것으로 생각된다. domain들의 온도에 따른 변화를 관측하기 위하여 image analysis system이 부착된 편광현미경(Carl Zeiss Jenalab-pol-4)을 사용하였다. 이 장치에 부착된 가열장치는 0.1 °C의 정확도로 온도조절이 가능하였다. 육성된 물질의 상온에서의 구조를 확인하기 위하여 XRD를 조사하였으며 상전이의 존재를 확인하기 위하여 DTA를 사용하여 열적변화를 측정하였고 LF Impedance Analyzer

(HP4194A)를 사용하여 유전율을 측정하였다.

#### 4. 실험결과 및 domain orientation 고찰결과

CsPbCl<sub>3</sub>의 상온에서의 XRD의 결과(Fig. 3)로부터 육성된 물질이 CsPbCl<sub>3</sub>임을 확인하였다.

육성된 CsPbCl<sub>3</sub>결정의 domain을 편광현미경을 사용하여 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 상온에서의 domain들을 찍은 사진이며 Fig. 4(b)는 320 K이상의 온도에서 domain이 없는 cubic상태를 나타내는 사진이다. CsPbCl<sub>3</sub>의 domain들은 편광현미경 관찰시 294 K에서 319 K까지의 heating에 대하여는 전혀 변화가 없는 것처럼 보였으며 319 K에서 320 K로 온도가 증가하는 순간 모든 domain들이 사라지고 iso-

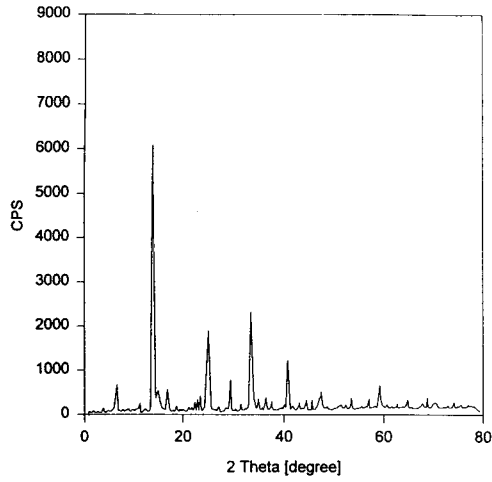


Fig. 3. XRD pattern of the  $\text{CsPbCl}_3$ .

tropic한 cubic 구조로 변함을 확인할 수 있었다. 310 K와 315 K의 각 상전이에서는 아무런 변화가 관측되지 않았는데 그 이유는 orthorhombic에서 monoclinic의 상전이시 monoclinic의  $\beta$  각도가  $89.47^\circ$ 로 상전이시 각도의 변화가  $0.53^\circ$  정도여서, 형성되는 domain wall의 type에 따라서는 이 정도의 각도 변화에 대해 편광현미경 하에서의 extinction이나 brightening이 뚜렷하지 않은 결과라 생각된다.

Cohen등[9]은 EPR, DTA 그리고 유전상수 측정등으로  $\text{CsPbCl}_3$  결정의 상전이를 조사하였으며 각각 310 K, 315 K 그리고 320 K로 나타났다. 본 실험에서는 DTA, 유전상수 측정을 하였는데 DTA 측정결과 315 K와 320 K 사이에서 약한 anomaly를 볼 수 있었다(Fig. 5). 그러나 유전상수 측정으로는 Hirotsu 등이 관측하지 못한 315 K의 상전이점을 확인할 수 있었고 thermal hysteresis가 관찰되지 않았으며, 이 상전이는 2nd order phase transition으로 알려져있다[7-10]. 유전상수 측정용 시편은 domain들이 매우 복잡하게 섞여 있었기 때문에 측방향을

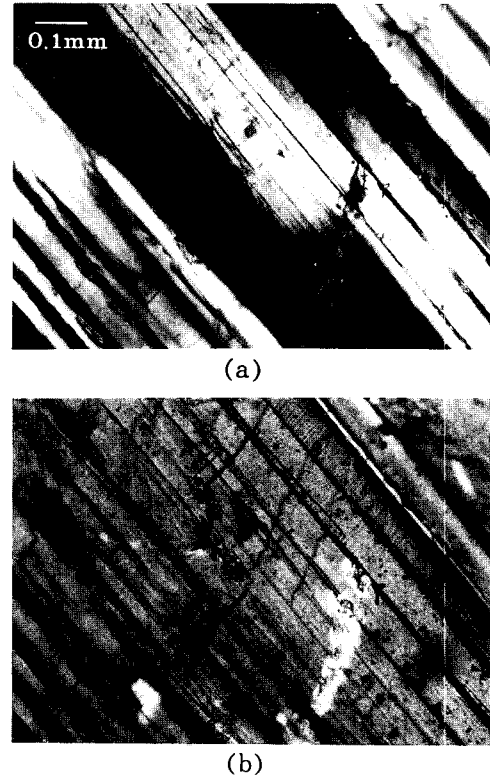


Fig. 4. The polarizing microscope photographs of the domains of  $\text{CsPbCl}_3$ . (a) at R.T. and (b) at  $50^\circ\text{C}$ .

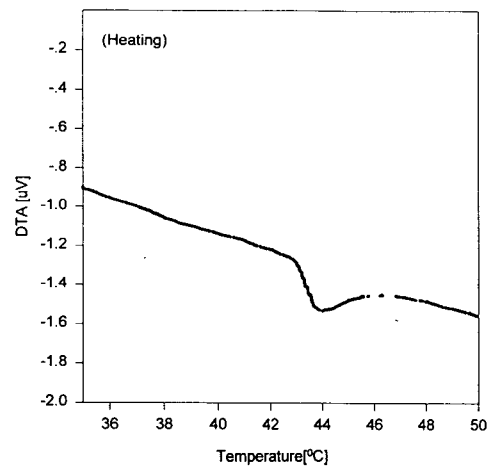


Fig. 5. DTA trace of the  $\text{CsPbCl}_3$

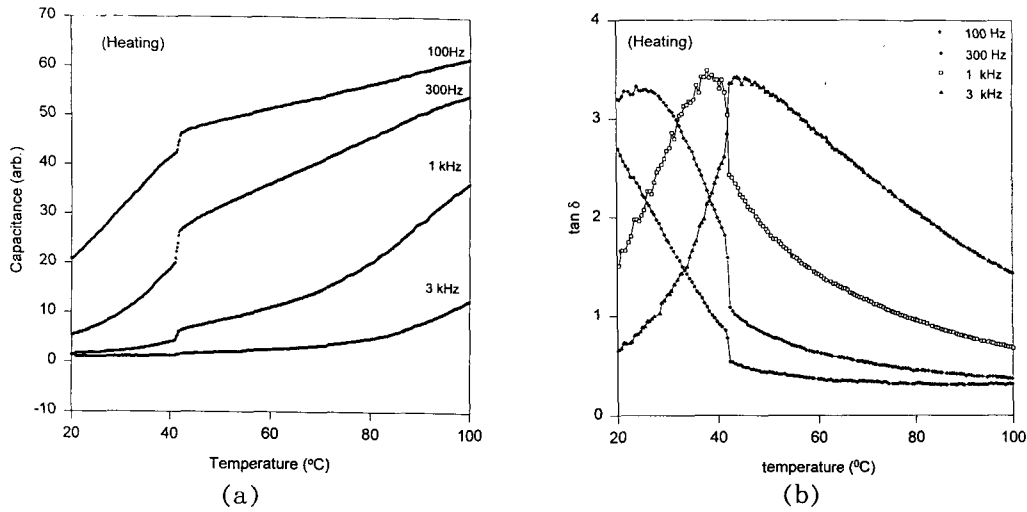


Fig. 6. (a) Temperature dependence of the dielectric constant and (b) the dielectric loss along an arbitrary direction of CsPbCl<sub>3</sub>

정확히 알 수 없어 여러 domain들이 섞여있는 임의의 축방향으로 측정하였다.

Domain의 orientation에 관한 고찰은 KMnCl<sub>3</sub>에 대한 결과[6]의 연장으로 이루어질 수 있다. Cubic에서 tetragonal구조로 구조 상전이(transition)가 이루어질 때 tetragonal의 c축이 택할 수 있는 방향은 cubic의 3 주축을 따르는 3방향(orientation)이 가능하다. 주어진 한 tetragonal 방향에 대하여 다시 4가지의 OS가 가능하다(Fig. 7). 이러한 방법을 통하여 우리는 monoclinic상에서 12개의 OS가 가능함을 쉽게 알 수 있다. 식(3)에 독립된 12개의 matrix들의 값들을 대입하여 얻은 자발변형 텐서의 각 성분은 Table 2에 주어진다. Table 2와 Fig. 7(b)의 관계를 비교하여보면 쉽게 자발변형과 orientation 관계를 연결시킬 수 있다. Domain wall에 있어서의 미시구조와 wall equation 등에 관한 문제는 다음 연구과제로 남겨둔다.

## 5. 결 론

CsPbCl<sub>3</sub>는 상온 근처의 온도에서 3개의 연속상전이를 갖는 강탄성 물질로써 Czochralski법과 Bridgman법에 의하여 육성되었으며 그 상온에서의 구조, 온도에 따른 열적, 전기적 변화 등이 조사되었다. 본 연구에서는 유전상수 측정을 통하여 다른 연구자들에 의해 관측되지 않은 42°C의 anomaly를 관측하였으며, 편광현미경 관찰을 통하여 domain을 관측하였고 이 domain의 온도의존성을 관측하였다. 또한 이론적으로 구한 12개의 domain의 orientation state와 결정학적 고찰을 통해 얻은 12개의 domain의 orientation이 일치함으로써 Chabin등[11]이 확인하지 못한 domain의 orientation의 결과를 본 연구결과에서 확인하였다.

## 감사의 글

이 연구는 96년도 한국과학재단 연구비지원(과제번호 : 961-0207-039-2) 및 96년도 부산대학교 학술연구조성비를 지원받아 수행되

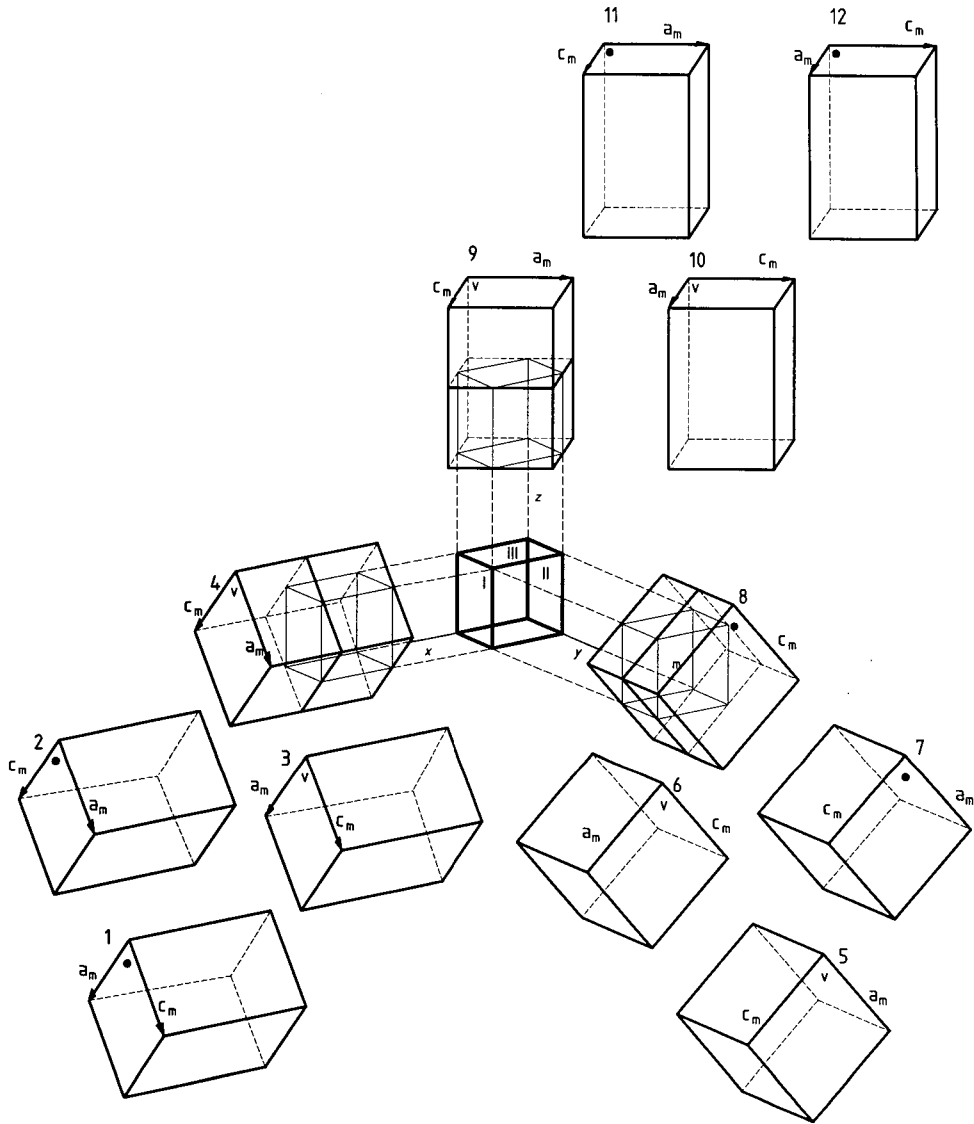


Fig. 7. The possible orientation states of tetragonal and monoclinic phases obtained by the crystallographical consideration in  $\text{CsPbCl}_3$ .

었습니다.

참 고 문 헌

[ 1 ] K. Aizu, J. Phys. Soc. Jpn. 27 (1969) 387.

[ 2 ] K. Aizu, Phys. Rev. B2 (1970) 754.

[ 3 ] J. Sapriel, Phys. Rev. B12 (1975) 5128.

[ 4 ] J.C. Toledano and P. Toledano, Phys. Rev. B21 (1980) 1139.

[ 5 ] S.Y. Jeong, M.S. Jang and A.R. Lim, Phys. Rev. B48 (1993) 13340.



Table 2  
The set of state parameters and the spontaneous strain

OS	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	X <sub>23</sub>	X <sub>31</sub>	X <sub>12</sub>
OS1	c	a	b	d		
OS2	c	a	b	-d		
OS3	c	b	a	d		
OS4	c	b	a	-d		
OS5	b	c	a		d	
OS6	b	c	a		-d	
OS7	a	c	b		d	
OS8	a	c	b		-d	
OS9	a	b	c			d
OS10	a	b	c			-d
OS11	b	a	c			d
OS12	b	a	c			-d

$$\text{where } a = \frac{1}{3}(2A - B - C) = \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{2}(e_{11} + e_{22}) + 3e_{12} - e_{33} \right],$$

$$b = \frac{1}{3}(2B - C - A) = \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{2}(e_{11} + e_{22}) + 3e_{12} - e_{33} \right],$$

$$c = \frac{1}{3}(2C - A - B) = \frac{1}{3}(2e_{33} - (e_{11} + e_{23})) = \frac{1}{2}(e_{22} - e_{11}),$$

$$d = D = \frac{1}{2}(e_{22} - e_{11}),$$

$$\left[ A = \frac{1}{2}(e_{11} + e_{22}) + e_{12}, B = \frac{1}{2}(e_{11} + e_{22}) - e_{12}, C = e_{33}, D = \frac{1}{2}(e_{22} - e_{11}) \right],$$

$$W_i = e_i - \frac{1}{3}(e_{11} + e_{22} + e_{33})$$

$e_{ij}$ : the component of strain tensor of monoclinic.

[ 6 ] H.T. Jeong, S.Y. Jeong, S.H. Kim, and M.S. Jang, Phys. Rev. B52 (1995) 4001.

[ 7 ] S. Hirotsu, J. Phys. Soc. Jpn. 31 (1971) 552.

[ 8 ] R.E. Newham, Amer. Mineralogist 59 (1974) 906.

[ 9 ] S. Hisotsu and S. Sawada, Phys. Letters 28A (1969) 762.

[10] M.I. Cohen, K.F. Young, T.T. Chang and W.S. Brower, J. Appl. Phys. 42 (1971) 526.

[11] M. Chabin and F. Gilletta, J. Appl. Cryst. 13 (1980) 533.