

탐만법에 의한 CaF₂ 단결정 육성

장영남 · 채수천 · 문희수*

한국자원연구소
연세대학교*

The Growth of CaF₂ Single Crystal by Tammann Method

Y. N. Jang, S. C. Chae and H. S. Moon*

Korean Institute of Geology, Mining and Materials
Yonsei University*

요 약

CaF₂ 단결정을 흑연도가니를 사용하여 He 분위기 하에서 탐만법으로 성장시켰다. 수화방지를 위해 PbF₂를 출발물질에 도포하였다. 열구배에 따른 계면의 움직임인 성장속도는 배플판에 의해 성공적으로 조절되었다. 결정성장의 최적조건은 온도구배가 37°C/cm, 냉각속도가 10°C/hr 및 2.5 wt% PbF₂를 사용한 경우로, 성장속도는 약 3.2 mm/hr이었으며, 위로 볼록한 고액계면을 갖는 단결정이 성장되었다. IR분석 결과, 1500~4000 cm⁻¹(6.7~2.5 μm) 영역에서 약 96%의 투과도를 보였다. 결함밀도를 측정하기 위해, 성장축에 수직 및 수평으로 절단한 면을 농축 H₂SO₄에서 약 30 분간 에칭하여 간섭현미경으로 관찰한 결과, 각각 3.4×10⁴/cm²과 1.7×10⁴/cm²였다. 이러한 결과는 수화에 따른 성장된 단결정의 투명도의 경향과 일치하였다. 결정에 대한 XRD분석 결과 우선성장 방향은 <311>이었다.

Abstract

The CaF₂ single crystal was grown under He atmosphere by the Tammann method. To prevent the pyro-hydrolysis, PbF₂ as a scavenger was covered on starting material in graphite crucible. The growth rate, the upward movement of the interface driven by thermal gradient was successfully controlled by the proper construction of baffle plate. The optimal conditions for the crystal growth were as follows: thermal gradient 37°C/cm, cooling rate 10°C/hr, and 2.5 wt% PbF₂. In this case, growth rate was about 3.2 mm/hr, and single crystals were grown with upward convex interface. The optical transmittance of the grown crystal was about 96% in the range of 1500~4000 cm⁻¹(6.7~2.5 μm). The defect densities of the vertical and horizontal slabs were 3.4×10⁴/cm² and 1.7×10⁴/cm², respectively. The preferential growth direction of grown crystal was confirmed to be <311> by X-ray diffraction method.

1. 서 언

형석(CaF₂)은 넓은 파장범위(0.125~9 μm)에서 우수한 투과도를 보이며, 물에 대한 낮은 용해도 때문에 분광 프리즘(자외선 영역), 색소 레이저(가시광선 영역), 분광기 필터(원자외선 영역) 등 광학재료로서 광범위하게 사용되고 있다.^{1,2)}

CaF₂는 1920년 증엽부터 육성되기 시작하였고,^{3,4)} 1949년에 브리지만법을 개량한 소위 Bridgman-Stockbarger법에 의해 처음으로 육성에 성공하였다.^{1,5)} 또한 CaF₂의 탁월한 기능성 때문에, 1960년 이후부터, 이와 유사한 구조 및 특성을 가진 여러 가지 할로겐 화합물이 다양한 종류의 육성법, 즉 브리지만법^{6,7,8)}, 인상법^{8,9,10,11,12,13)} 및 수열법¹⁴⁾에 의해 육성되었다.

본 연구에서는 기존의 결정육성법에서 야기된 문제점. 예를 들어 브리지만법 또는 인상법에서의 도가니 이동 또는 회전인상 등에 의한 용액의 불안정으로 야기되는 결정결함의 증가 등을 해소하기 위하여, 방향성 응고(Directional freezing)법의 일종인 탐만법으로 형식 단결정을 육성하였다.

탐만법은 종자결정과 도가니가 정지된 상태에서 결정이 성장되기 때문에 자연계에서의 결정성장과 가장 가까운 방법이다. 탐만법에서는 용액 상부의 온도가 높고 하부는 낮도록 도가니 주변의 온도분포를 조절하고, 냉각시 온도구배에 따라 고액계면이 상부로 이동되도록 조절함으로써 결정을 성장시키는 방법이다. 따라서 도가니의 이동 및 회전이 불필요하며, 온도분포에 기인된 열적 대류현상이 극소화된 안정된 조건으로 결정을 육성할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

그러나 도가니와 고액계면이 접촉하고 있기 때문에 多核생성(spurious nucleation)을 야기할 수 있으며, 결정성장을 관찰할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 多核의 문제는 원추형 혹은 구근 모양의 도가니를 사용함으로써 극복할 수 있고, 또한 도가니의 밑부분에 초음파 발생기와 수신기를 장착하여 초음파의 lifetime을 측정하면 계면의 위치를 직접 알 수 있으므로 성장속도 조절 및 측정에 이용할 수 있다.¹⁵⁾

2. 결정 성장장치 및 실험조건

본 연구를 위하여 사용된 결정 성장장치는 성장로와 조절계로 구분된다. 성장로의 chamber는 수냉을

위해 2중벽으로 제작되었으며, 내부에는 열을 공급하는 Mo 히터가 들어있다. 성장로는 히터 및 제반 부품(내열판 등)의 교체 및 장착을 손쉽게 수행하기 위해 3개의 부분으로 분리가 가능하도록 제작되었으며, 최하부는 진공장치(vacuum unit), 열전대, 압력계 등을 장착할 수 있도록 설계되었다. 한편 조절계는 전력공급장치와 ±0.1°C 오차범위에서 온도를 제어할 수 있는 컴퓨터로 이루어져 있다(Fig. 1).

Mo 히터는 자체 설계, 제작되었다. 우선 원통형(직경 70 mm, 높이 100 mm) 알루미늄 세라믹의 중심을 경계로, 상부와 하부의 온도구배가 생기도록 상부의 Mo 열선을 하부보다 2배로 감은 후 단열재를 적절히 배열하여 전기로를 만들었다.

도가니의 상하부의 온도차이의 증가 및 로내의 보온을 위해 Mo, W 및 치밀질 알루미늄 판으로 차단하였다. 특히 도가니의 하부는 온도구배를 정밀제어하기 위하여, 치밀질 알루미늄 및 다공질 알루미늄을 이용하여 개공률을 조절할 수 있는 배플 튜브(baffle tube)를 배치하였다. 용융작업시 수분과 CaF₂ 또는 PbF₂와의 반응결과 생성된 HF 가스에 대한 내구성을 고려하여 발열체 조절용 W-5%Re/W-26%Re(W-type) 열전대를 가능한 히터 가까이 설치하였다.

탐만법에서 육성된 단결정의 성장은 전적으로 온도구배 및 냉각속도에 의존하며, 이러한 요소들은 결정의 품질 및 결정화에 영향을 미친다. 따라서 온도구배에 대한 정확한 정보가 필수적이지만 초크랄스키법과는 달리 인상장치가 없기 때문에, 위치에 따른 도가니 내의 온도구배 측정이 불가능하였다. 따라서 본 연구에서는 도가니 하부에 제2의 열전대를 추가

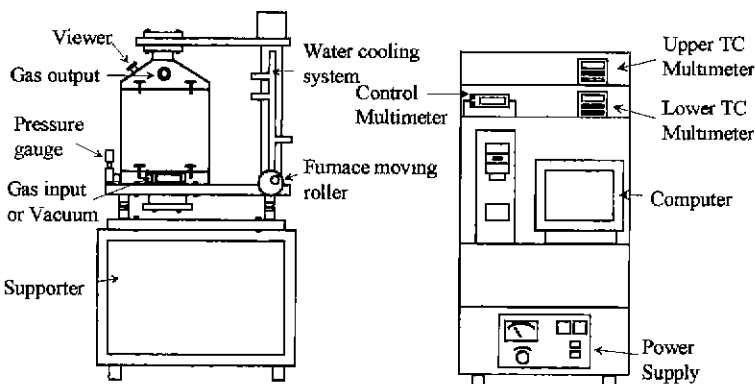


Fig. 1. The schematic diagram of crystal growth system.

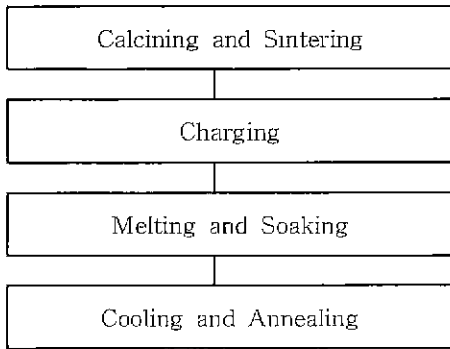
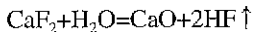


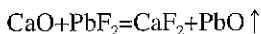
Fig. 2. Flow chart of CaF_2 single crystal growth by Tammann method.

로 장착하여 온도구배 및 용액의 온도변화를 측정하였다.

탐만법에 의한 형석 단결정 육성공정은 Fig. 2에서 보여주는 바와 같이 매우 간단하다. CaF_2 는 고온상태에서 흡수성이 강하므로 600°C 에서 10시간(He 분위기)의 하소반응과 1300°C 에서 3시간 소결에 의해 초기물질 내의 휘발성분을 제거는 물론 가능한 많은 출발물질을 도가니에 충전시키기 위해 치밀화시켰다. 출발물질은 상용 CaF_2 시약(99.95%:Strem Chemicals Co.)을 사용하였다. 형석 단결정의 품질의 척도인 광산란은 CaO 의 석출이 주요 원인이며, 그 밖에 희토류 원소를 도핑한 단결정에서 관찰되는 Cl 또는 S 등도 이에 포함된다.¹⁶⁾ CaO 의 석출은 수분에 의한 것으로, 아래의 반응에 의해 생성되며, 결정을 불투명하게 하는 소위 '고온성 수화작용(pyrohydrolysis)'을 야기한다.¹⁾



일반적으로 투명도를 증진시키기 위해 HF 분위기에서 열처리를 하거나 또는 수화방지제(scavenger)로써 PbF_2 를 첨가함으로써 광산란체를 제거한다.⁷⁾



본 연구에서는 도가니의 크기에 따라 140~200 g의 CaF_2 를 충전시키고 수화방지제로써 2~3 wt%의 PbF_2 (Aldrich Chem. Co. 99.99%)를 도포하였다.

CaF_2 는 용융온도가 1418°C 이고, 진공 또는 환원분위기를 요하므로, $\sim 10^{-4}$ torr 정도로 3번 진공 시킨 후, 가스정화장치를 통과시켜 수분을 제거한 He 분위기

에서 육성하였다.

3. 형석 단결정 육성실험

3-1. 단결정의 폭, 높이에 대한 고찰

단결정 성장 실험을 위하여 Fig. 3과 같은 로의 열구조(thermal configuration)를 기본구조로 설정하고 알루미나 세라믹을 이용하여 분위기 가스의 순환 및 단열정도를 변화시킴으로써 몇 가지 열구조에 대해 용융 및 온도분포 측정을 포함한 성장실험을 실시하였다. 단결정의 폭과 높이의 증가 양상과 온도구배와의 관계를 관찰하기 위해 다양한 가열방법을 사용하였다. 기본 열구조에서의 실험은 배플튜브의 개공률을 5%로 하였으며, 이때 사용된 도가니의 재원(직경 65 mm)을 Fig. 3에서 보여주고 있다. 가열방법은 목적온도인 1320°C 까지 약 300°C/hr 로 가열시켰고, 시스템의 열적 평형을 고려하여 이 온도에서 1시간 유지시킨 후, 1270°C 까지는 50°C/hr , 그리고 상온까지 120°C/hr 로 비교적 급속히 냉각하였다. 이 때의 온도구배는 평균 20°C/cm , 성장속도는 약 13 mm/hr 이상인 것으로 추정되었다.

성장실험 결과, ingot의 하부에서는 14 mmHx35 mmD의 비교적 투명한 결정이 성장되었으나, ingot 상부는 수분의 농집에 기인된 수화로 인해, 우유 빛의 다결정 상태로 불투명하였고 (Fig. 4a), 총 용액의 약 8%만이 단결정으로 성장되었다. 성장된 결정은 상부로 불투명한 계면을 이루고 있으며, 다결정으로 성장된 ingot의 상부표면에는 과열에 따른 용액의 비등(boiling)에 의해 공동이 발달되며, 그 속에 수지상 결정이 관찰되었다. 현미경 관찰시, 하부의 투명한 부분에서는 흑연이 거의 관찰되지 않는데 반해, 상부의 불투명한 부분으로 접근할수록, 흑연의 함량이 증가됨이 관찰되었다. 이는 형석 단결정이 성장되는 동안, 결정화에 따라 흑연이 결정 외곽으로 이동되었거나, 또는 형석에 비해 낮은 비중을 갖는 흑연이 비중 차에 의해 상부로 이동된 결과임을 보여준다. 또한 냉각시, 흑연은 핵형성을 야기함으로써, 상부가 다결정을 이루는데 기여한 것으로 판단된다. 결론적으로 기본 열구조의 열구배는 형석 결정성장에 충분하지 못했다.

온도구배를 증가시키기 위해 Fig. 5와 같이 구조를

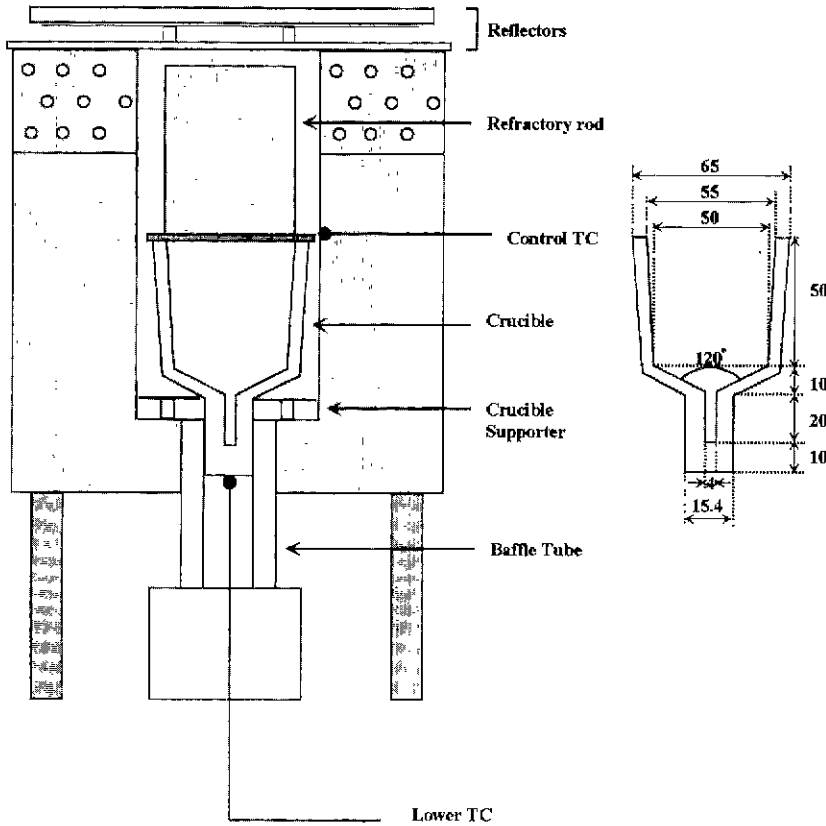


Fig. 3. Basic configuration of furnace (included crucible).

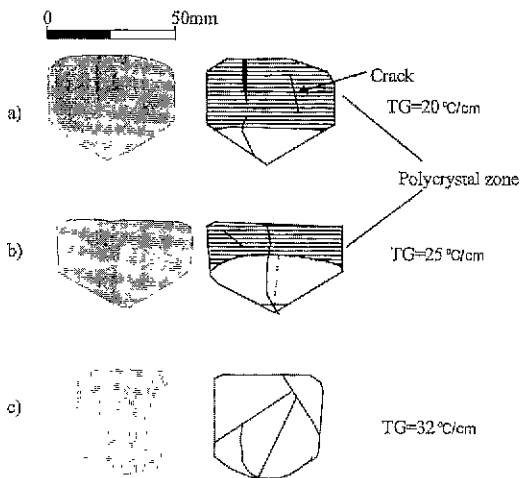


Fig. 4. Photograph of crystals grown by various configuration and time schedules; TG: temperature gradient.

시키고, 도가니 지지대(흑연)의 개공률을 20%로 증가시켜, 도가니 하부에서의 많은 열방출을 유도 하였다. 가열방법은 목적온도인 1280°C까지 300°C/hr로 가열한 후 이 온도에서 열적평형을 고려하여 1 hr 동안 유지시켰고, 1200°C까지는 27°C/hr. 그리고 상 온까지는 400°C/hr로 급속히 냉각하였다.

이러한 열 구조 변경 결과 온도구배는 기본 열구조에 비해 다소 증가된 평균 25°C/cm였으며, 결과적으로 육성된 투명한 결정은 20 mmH×50 mmD로 증가되어 총 용액중 약 38%가 단결정으로 성장되었다. Ingot의 상부 10 mm는 여전히 다결정화된 상태를 보이고 있었으며, 산재된 흑연이 관찰되었다. 투명한 결정의 높이가 증가(약 6 mm)된 양상과 다결정화된 부분의 감소는 개공률의 증가에 따라 열구배가 증가하였기 때문이다. 이때의 성장속도는 약 6.7 mm/hr였으며, 빠른 냉각속도에 기인된 결정의 열응력 때문에 결정에 균열이 발생하였다. 전체의 1/3이 여전히 다결정 상태로 존재하므로, 형식 단결정 성장을 위한

변경하였다. 즉 로 하부의 다공질 세라믹을 적절히 재가공하여, 배플튜브의 개공률을 약 27%로 증가

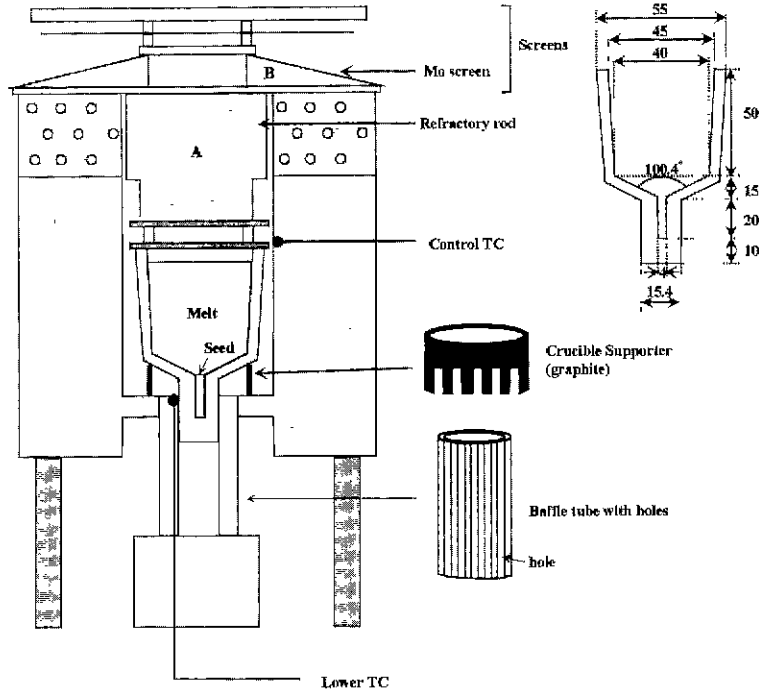


Fig. 5. Configuration of furnace modified.

충분한 온도구배에 이르지 못했음을 확인하였다 (Fig. 4b).

낮은 온도구배에 의한 제한된 단결정의 성장력을 증가시킬 목적에서, 로 상부의 내화봉의 직경을 증가시키고(Fig. 5의 A), 로의 상단부에 Mo 반사판(Moreflector)을 첨가하여(Fig. 5의 B), 보온효과를 증대시킨 반면, 로의 하부는 도가니 지지대의 개공률과 하부의 배플튜브의 개공률을 각각 28% 및 42%로 증가시켜, 열방출량을 증가시킴으로써 온도구배를 증가시켰다. 또한 분위기 가스의 순환을 증대시키기 위해 기존의 65 mmD인 도가니를 55 mmD인 작은 도가니로 교체하였으며 이것은 증발된 수분 및 CaF₂가 원활하게 배출될 수 있는 부수적인 효과도 기대하였다.

가열방법은 1200°C까지는 300°C/hr, 1200°C에서 목적온도 1335°C까지는 150°C/hr로 가열하였고, 목적온도에서 1시간 유지시킨 후, 1200°C까지는 14°C/hr로 서냉하고 이후 상온까지 300°C/hr 냉각하였다. 이러한 조건하에서 결정육성을 시도한 결과, 28 mmH×40 mmD인 비교적 투명한 결정이 성장되어, 용액이 모두 단결정으로 성장되었으며, 이때의 온도구

배는 32°C/cm 그리고 성장속도는 4 mm/hr 이상이였다. 이러한 결과를 토대로 탐판법에 의해 형식의 경우 단결정으로 성장되기 위한 최소의 온도구배는 32°C/cm인 것으로 확인 할 수 있었다(Fig. 4c). 성장된 단결정은 비교적 투명한 결정이 성장되었으나, 1200°C 이후의 빠른 냉각에 따라, 4방향의 뚜렷한 벽개면을 따르는 균열이 존재하였다.

3-2. Annealing에 대한 고찰

급속한 냉각속도(1200~1270°C까지 14~50°C/hr 그리고 상온까지 124~391°C/hr)에 의해 Fig. 4에서 보여주는 바와 같이 성장된 단결정은 많은 균열을

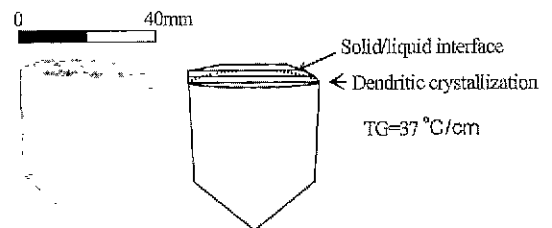


Fig. 6. Photograph of crystals grown under optimum condition.

Table 1. Summary of results from various thermal configurations

Thermal configuration	Thermal gradien	Dimension of the grown single crystal	Growth velocity	The ratio of single crystal/total melt	PbF ₂ wt%
1st Experiment	20°C/cm	H14 mm×D35 mm	13.0 mm/hr	~0.08	2.0
2nd Experiment	25°C/cm	H20 mm×D50 mm	6.7 mm/hr	~0.38	3.0
3rd Experiment	32°C/cm	H28 mm×D40 mm	4.0 mm/hr	~1.00	3.0
4th Experiment	37°C/cm	H32 mm×D40 mm	3.2 mm/hr	~1.00	2.5

가지고 있으며, 이러한 냉각속도는 내부응력의 소멸을 위하여 적절치 못한 조건임을 확인하였다. 균열을 억제하기 위한 annealing과 냉각작업을 위해 1350°C에서 1250°C까지는 10°C/hr, 1250~700°C까지는 110°C/hr 그리고 상온까지 140°C/hr로 냉각하였다.

결과적으로 용액 모두가 비교적 투명한 균열이 없는 단결정(폭40 mm, 높이 32 mm)으로 성장되었으나 상부표면은 수화를 받았다(Fig. 6). 이때의 온도구배는 약37°C/cm 그리고 성장속도는 3.2 mm/hr였다. Table 1은 상술한 다양한 열구조에 따른 주요 결과를 보여주고 있다.

5. 실험결과 고찰

5-1. IR 측정

성장된 단결정의 투과도를 측정코자 Fig. 6에 제시된 결정을 10×10×10 mm³의 입방체로 절단한 후, 0.3 μm까지 정면 연마하였고, Brucker사의 IFS55 기종을 사용하여 400-4000 cm⁻¹(2.5-25 μm)의 파수(wavenumber)영역에서 수행하였다. 본 실험에서 측

정된 결과는 1500-4000 cm⁻¹(6.7-2.5 μm) 영역에서 약 96%의 투과도를 보였다(Fig. 7). 형식의 경우 투과도를 좌우하는 요인은 단결정의 결정결함, 특히 OH⁻ 함량과 비례하는 것이므로, 낮은 투과도를 보인다면, 이것은 기열시 유리된 수분이 성장로 내에서 부유하다가, CaF₂와 반응함으로써 광산탄체를 형성한 결과에 기인되는 것으로 생각할 수 있다.

5-2. 전위밀도에 대한 고찰

Fig. 8은 단결정을 성장축에 수평 및 수직방향으로 절단한 면에 대한 투명도를 보여주고 있다. 수직 절단면의 경우, Slab I 보다는 Slab II가 더 투명한 양상을 띠는데, Slab I은 수화의 정도가 심한 다결정화된 부분과 단결정의 경계부분에 근접한 곳을 절단한 데 반해, Slab II는 완전히 단결정으로 성장된 부분이기 때문이다. 수평절단면인 Slab III의 경우는, 상부에서 약간 노란색을 띠며, 하부로 갈수록 투명도가 증가되는 양상을 나타냄으로써, 앞서 기술한 Slab I과 II의 투명도 차이를 입증하고 있다.

전위밀도 측정을 위해, 상기한 3개의 Slab I, II 및

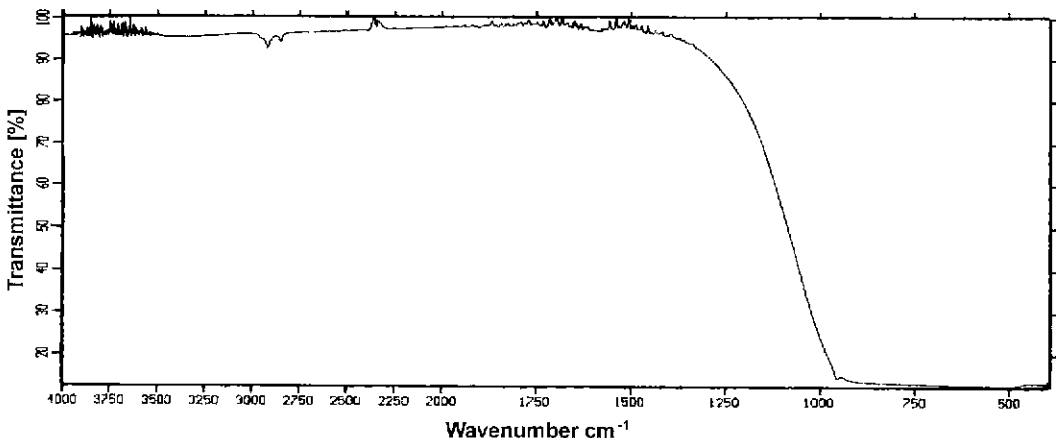


Fig. 7. IR pattern of the grown single crystal.

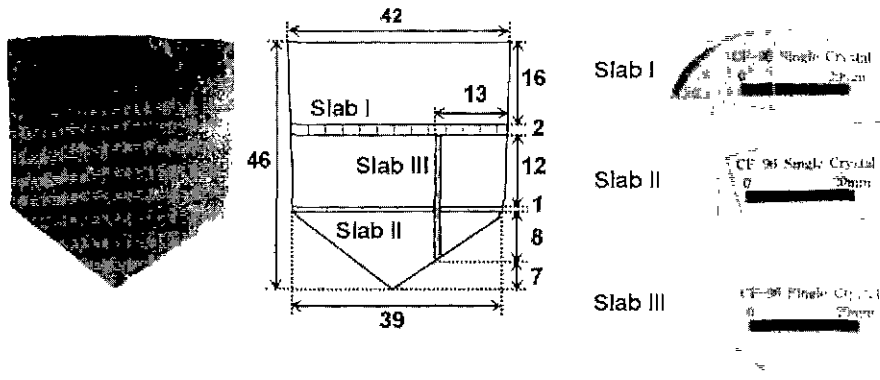


Fig. 8. Photograph and positions for polished slabs I, II and III prepared from grown crystal.

III에 대해, 농축 H_2SO_4 로 상온에서 30분 동안 에칭하였다. 에칭 피트(etch pits)의 모양은 예상하였던 입방정계를 지시하는 형태가 아닌 침상(Fig. 9)만이 관찰되었다. 이러한 에칭피트는 성장에 따른 결함이라기 보다는 용액내에 포함되어 있는 산소에 기인된 stacking fault로써 사료된다. 이러한 stacking fault의 생성 원인은 빈공간의 존재 그리고 완전한 전위(perfect dislocation)로부터 부분전위(partial dislocation)로 분리(dissociation)될 때 생성된다.¹⁷⁾ Slab I, II 및 III의 평균 결함밀도는 각각 $3.4 \times 10^4/cm^2$, $2.4 \times 10^4/cm^2$, $1.7 \times 10^4/cm^2$ 였다. 그리고 이들의 위치별 결함밀도는 성장축에 수직하게 절단한 Slab I인 경우, 단결정의 중앙부가 $2.8 \times 10^4/cm^2$ 이고, 외곽부는 $3.8 \times 10^4/cm^2$ 을 나타내어 중앙부가 보다 결함이 적은 것으로 나타났으며, Slab II인 경우, 단결정의 중앙부가 $2.2 \times 10^4/cm^2$ 이고, 외곽부는 $3.0 \times 10^4/cm^2$ 을 나

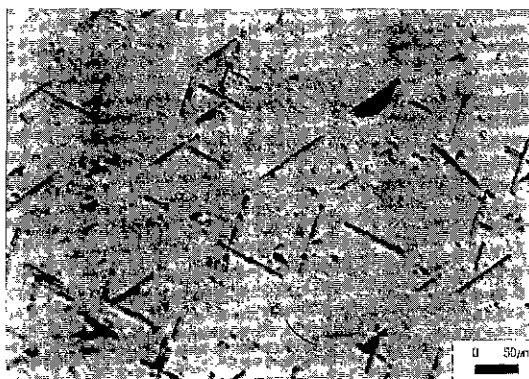


Fig. 9. Photograph of the etch pits of the slab II.

타내어, Slab I과 일치된 결과를 얻었다. 성장축에 수평하게 절단한 Slab III의 경우는, 하부와 중앙부가 $1.7 \times 10^4/cm^2$ 이고, 상부는 $2.6 \times 10^4/cm^2$ 였다. 상부가 더 높은 결함밀도를 보이는 것은 상부가 단결정으로 성장된 부분과 다결정화된 부분과의 경계부이며 수화를 현저히 받은 부분에 근접하기 때문으로 판단된다.

5-3. XRD 분석

XRD 분석은 Phillip사의 X-ray powder diffractometer로 Cu-K α , Ni-filter에서 3~85도의 범위로 측정하였다. 육성된 단결정 분말과 기준에 보고된 형식의 격자상수와 비교를 위해, Si를 표준시료로 X선 회절분석 후, normalizing하고, 이 결과를 토대로 최소자승법으로 정산한 결과 얻은 격자상수는 $a=5.455 \text{ \AA}$ 으로, 기준에 보고된 값(JCPDS)인 $a=5.4626 \text{ \AA}$ 보다 약간 낮은 값을 보였다(Fig. 10a). 또한 우선 성장

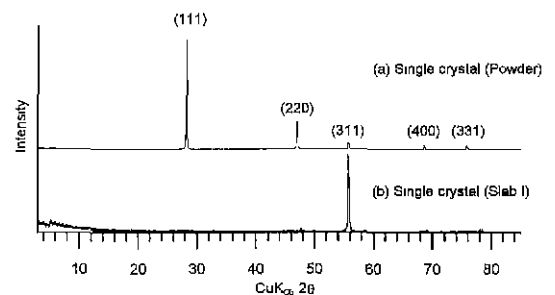


Fig. 10. XRD patterns of powder and crystal of single crystal.

방향을 측정하기 위해 성장축에 수직하게 절단된 Slab I에 대한 X-선 분석결과, (311)면 단이 관찰되었다(Fig. 10b). 이러한 결과로 성장된 결정이 우선 성장 방향이 <311>임을 확인하였다.

6. 결 론

He 가스 분위기 하에서 탐만법에 의해 흑연도구나 내에서 형식 단결정을 육성하였다.

탐만법에 의한 형식 단결정 육성 최적조건은 진공 작업 후 He 분위기를 조성하고, 온도구배 37°C/cm, 냉각속도 10°C/hr 및 수화방지제인 2.5 wt%의 PbF₂를 도포하여 육성한 경우로, 이때의 성장속도는 3.2 mm/hr였으며, 성장된 단결정의 고액체면은 상부로 볼록하였다.

IR 분석결과 성장된 단결정은 1500~4000 cm⁻¹ (6.7-2.5 μm) 영역에서 약 96%의 투과도를 나타내었다. 육성된 단결정을 성장축에 수직 및 수평으로 절단하여 conc. H₂SO₄로 약 30분 동안 에칭하였을 때 에치피트는 침상을 보이며, 이는 산소에 기인한 stacking fault로 추정된다. 또한 결함밀도를 측정된 결과, 평균 결함밀도는 ~10⁴/cm²였으며, 결정의 중심에서 외곽으로 갈수록, 그리고 하부로부터 상부로 갈수록 결함밀도가 증가하는 양상을 보였다.

단결정에 대한 2θ=3~85°까지 측정된 XRD분석 결과, 격자상수가 5.455 Å였으며, 우선 성장방향성이 <311>이었다.

참고문헌

1. Stockbarger, D. C., *J. Opt. Soc. Am.* **39**, 9, 731-740 (1949).
2. Horowitz, A., Biderman, S., Ben Amar, G., Laor, U., Weiss, M. and Stern, A., *J. Cr. Gr.*, **85**, 215-222 (1987).
3. Stockbarger, D. C., *J. Opt. Soc. Am.*, **14**, 488 (1927).
4. Stockbarger, D. C., *Am. Min.*, **12**, 26 (1927).
5. Stockbarger, D. C., *Trans. Faraday Soc.*, **5**, 294-299 (1949).
6. Guggenheim, H., *J. Appl. Phys.*, **34**, 8, 2482-2485 (1963).
7. Weller, P. F. and Scardefield, J. E., *J. Electrochem Soc.*, **111**, 8, 1009-1011 (1964).
8. Leckebusch, R. and Recker, K., *J. Cr. Gr.*, **13**, 14, 276-281 (1972).
9. Guggenheim, H., *J. Appl. Phys.*, **32**, 7, 1337-1338 (1961).
10. Nassau, K., *J. Appl. Phys.*, **32**, 10, 1820-1821 (1961).
11. Weller, P. F., Axe, J. D. and Pettit, G. D., *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1, 74-77 (1965).
12. Wilcox, W. R. and Fullmer, L. D., *J. Appl. Phys.*, **36**, 7, 2201-2206 (1965).
13. Abrahams, M. S. and Herkart, P. G., *J. Appl. Phys.*, **36**, 1, 274-284 (1965).
14. 結晶工學 핸드ブック 編集委員會, 結晶工學 핸드ブック, 共立出版株式會社, 922 (1971).
15. Wike, K. Th. and Bohm, J., *Kristall Z chtung*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1088 (1988).
16. Bardsley, W. and Green, G. W., *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 911-912 (1965).
17. Zulehner, W. and Huber, D., *Crystals* **8**, 1-143 (1982).

1. Stockbarger, D. C., *J. Opt. Soc. Am.* **39**, 9, 731-