

УДК 621.315.592

Исследование дефектов структуры в кристаллах CdZnTe методами инфракрасной и оптической микроскопии

М. Б. Гришечкин, И. А. Денисов, А. А. Силина, Н. А. Смирнова,
Н. И. Шматов, А. Г. Яковенко

Методом инфракрасной и оптической микроскопии исследованы включения второй фазы и преципитаты микронных размеров в кристаллах CdZnTe. Предложено классифицировать данные типы дефектов по виду границы раздела дефект-матрица, видимую в оптическом микроскопе после селективного травления образцов. Для более точного исследования границы раздела использовался метод растровой электронной микроскопии. Методом энергодисперсионного анализа определен состав исследуемых дефектов.

PACS: 61.72.Qq, 61.72.Nh, 68.37.Nk

Ключевые слова: CdZnTe, включение второй фазы, преципитат, инфракрасная микроскопия, энергодисперсионный анализ.

Введение

Твердые растворы $Cd_{1-x}Zn_xTe$ широко используются в качестве подложечного материала для эпитаксиального наращивания $Cd_xHg_{1-x}Te$, служащих основой для изготовления современных фотоприемников инфракрасного (ИК) диапазона спектра. Основными требованиями, предъявляемыми к подложкам для эпитаксии CdHgTe, помимо качества обработки поверхности, являются высокое структурное совершенство пластин CdZnTe и их прозрачность в ИК-диапазоне. По мнению авторов работ [1—7], одним из факторов, влияющих на коэффициент поглощения CdZnTe, является рассеяние падающего излучения на включениях второй фазы и преципитатах, которые, в свою очередь, оказывают негативное влияние не только на оптические свойства материала, но и на качество выращиваемых гетероструктур CdZnTe/HgCdTe [8, 9] и изготавливаемых на их основе фотоприемников [10, 11].

Исследования образцов методом ИК-микроскопии позволяют изучать их внутреннюю структуру благодаря различиям в поглощении ИК-излучения дефектными областями материала и окружающей их матрицей. Получающийся в результате контраст в виде темных пятен различной формы и размеров связан с присутствием в материале структурных дефектов.

Целью данной работы являлось исследование включения второй фазы и преципитаты избыточного компонента твердого раствора в CdZnTe.

Постановка задачи

Анализ литературных данных показал, что не существует единого мнения по вопросу о четком разделении вышеуказанных дефектов между собой, а также условиях и механизмах их образования. Авторы работ [12—14] предложили следующее определение для данных дефектов, основываясь на причинах их образования и размерах: включение второй фазы — это дефект, образующийся во время роста кристалла путем захвата капле расплава из-за нестабильности фронта кристаллизации и имеющий размеры более 1 мкм; а преципитат — это дефект, формирующийся на этапе постростового охлаждения вследствие ретроградного характера растворимости компонентов твердого раствора в области гомогенности, с характерными размерами 10—100 нм. Хотя часть исследователей [16—21] согласна с данным определением, существует достаточное количество работ [2, 5—8, 15, 22—25], авторы которых все подобные дефекты либо не разделяют вообще, либо не формулируют четких принципов их разделения. Данное разногласие обусловлено тем, что доволь-

Гришечкин Михаил Борисович, научный сотрудник.
Денисов Игорь Андреевич, заведующий лабораторией.
Смирнова Наталья Анатольевна, ведущий научный сотрудник.
Шматов Николай Иванович, ведущий научный сотрудник.
ОАО «ГИРЕДМЕТ».
Россия, 119017, Москва, Б. Толмачевский пер., 5, стр. 1.
Тел. (499) 981-30-10 (271). E-mail: lab27@giredmet.ru
Силина Александра Андреевна, аспирант.
Яковенко Анатолий Георгиевич, заведующий кафедрой.
Московский государственный университет тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова. (МИТХТ).
Россия, 119571, Москва, просп. Вернадского, 86.

Статья поступила в редакцию 8 сентября 2014 г.

© Гришечкин М. Б., Денисов И. А., Силина А. А., Смирнова Н. А., Шматов Н. И., Яковенко А. Г., 2014

но сложно определить природу темных пятен, наблюдаемых в ИК-микроскопе, по их форме, а разделение дефектов на включения и преципитаты в соответствии с их размерами является недостаточно корректным. При этом тяжело судить о принадлежности дефекта промежуточного размера к тому или иному типу. Также существует вероятность агломерации или, наоборот, обратного растворения подобных дефектов в процессах посткристаллизационного охлаждения или дополнительного отжига за счет диффузии атомов к дефекту или от него.

В данной работе предлагается определять принадлежность дефекта к тому или иному виду не по механизму его образования или размерам, а по типу границы раздела дефекта с окружающей матрицей. Здесь уместно рассмотреть понятие когерентности такой границы. Согласно работе [26], когерентная поверхность раздела имеет общее расположение атомов для двух областей с почти одинаковыми межатомными расстояниями, а некогерентная граница возникает между фазами с несопряженными кристаллографическими решетками. Другими словами, включением второй фазы предлагается называть локальную область кристалла, имеющую некогерентную границу с окружающей кристаллической матрицей и отличающаяся от нее по составу, а преципитатом — структурное нарушение кристаллической решетки, представляющее собой, в основном, скопление одного типа атомов с когерентной границей раздела и небольшими флуктуациями состава. При этом необходимо отметить, что если образующийся когерентный преципитат достигает некоторого критического размера или концентрации избыточного компонента, то наблюдается возникновение некогерентной границы раздела, связанное с выделением второй фазы, т. е. с образованием включения.

Механизм формирования включений второй фазы может быть различным, а именно формирование данного типа дефектов обусловлено либо захватом капли расплава фронтом кристаллизации при росте слитка, либо ростом преципитата в течение постростового охлаждения и/или ассоциацией большого числа преципитатов, приводящих к образованию области с некогерентной границей раздела дефект-матрица. В то время как преципитат возникает во время постростового охлаждения кристалла за счет локального скопления избыточного компонента твердого раствора, под определение преципитата также попадает когерентный дефект, образованный обратным растворением включения в течение посткристаллизационного охлаждения или дополнительного отжига.

Поскольку для исследования когерентности границы раздела необходимо изучать структуру кристалла на атомарном уровне, а использование

просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) ограничено сложностью подготовки образцов к измерениям и возможностью изучения только наноразмерных дефектов, то предлагается исследовать границу раздела дефекта с окружающей его матрицей наиболее простым и общедоступным методом, а именно оптической микроскопией в совокупности с селективным травлением. Для более тщательного рассмотрения границы раздела в работе используется растровая электронная микроскопия (РЭМ). В силу ограничений по разрешающей способности методов ИК- и оптической микроскопии в данном исследовании изучались дефекты микронных размеров. Исследование наноразмерных преципитатов методом ПЭМ выполнено в работах [27—29].

В данной работе изучалась морфология включений второй фазы и преципитатов микронных размеров различных форм в CdZnTe методом ИК-микроскопии в сравнении с изображениями тех же участков образцов, полученных в оптическом микроскопе с использованием контраста по Номарскому после селективного травления. Методом энергодисперсионного анализа определялся состав исследуемых дефектов.

Образцы и методы исследования

Исследования проводились на ориентированных в направлении (111) и (211) пластинах $Cd_{1-y}Zn_yTe$ ($y = 0,04$), вырезанных из объемного кристалла, выращенного вертикальной направленной кристаллизацией методом Бриджмена по технологии, описанной в работе [30], причем как с добавлением избыточного кадмия на свободный объем, так и без добавления. Для придания необходимых геометрических параметров (плоскостности и параллельности сторон образца) после резки диском с внутренней режущей кромкой АВРК 60/80 пластины подвергались двухсторонней механической шлифовке абразивным порошком Al_2O_3 марки М10, а затем для удаления нарушенного слоя — химико-механическому полированию (ХМП) бромсодержащим травильным раствором.

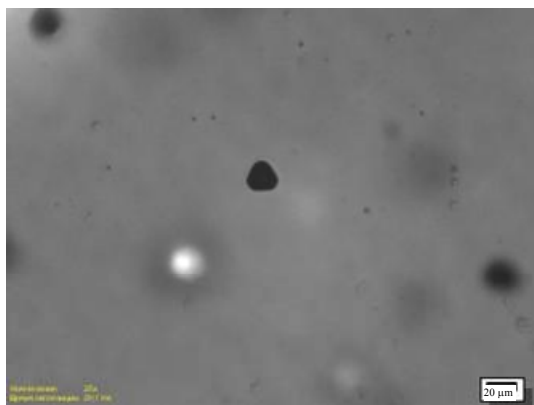
Для изучения структурных дефектов в приповерхностных слоях CdZnTe использовался ИК-микроскоп Olympus BX 51 в режиме работы в проходящем свете с рабочим диапазоном длин волн от 0,75 до 1,2 мкм. Выявление дефектов в CdZnTe на поверхности (111)А осуществляли с помощью селективного травителя на основе водного раствора CrO_3 и HF [31]. Форма и распределение полученных фигур травления изучались в оптическом микроскопе ЛОМО VIDI-CAM MET и растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6700F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) JED-2300F, с помощью которой определяли состав исследуемых дефектов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

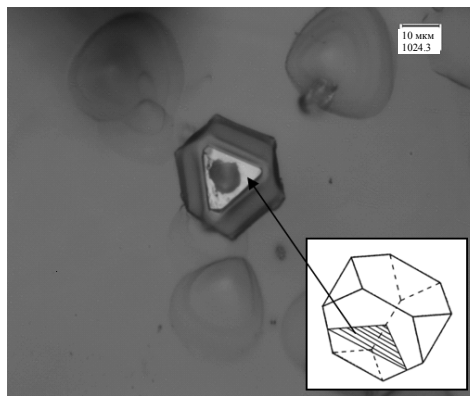
При выращивании кристаллов CdZnTe без добавления избыточного кадмия на свободный объем обычно наблюдаются дефекты гексагональной и/или треугольной формы. На рис. 1, *а* представлено ИК-изображение дефекта, наблюдаемого в пластине CdZnTe, которое сравнивается с оптическим изображением (рис. 1, *б*) того же участка пластины после селективного травления. Как видно из рис. 1, *б*, данный дефект имеет гексагональную форму с хорошо различимой границей раздела с окружающей матрицей, обрамлен дислокационными ямками травления, и, исходя из описанного выше определения, представляет собой включение второй фазы. В процессе ХМП и последующего селективного травления часть включения вытравливается, а оставшаяся часть имеет треугольную форму. На рис. 1, *б* в правом нижнем углу показана объемная форма данного включения с сечением в месте, соответствующем треугольной светлой области оптического изображения. На рис. 1, *в* представлено РЭМ-изображение гексагонального дефекта. Энергодисперсионный анализ таких дефектов выявил избыточное содержание теллура (96,6 ат. % Te и 3,4 ат. % Cd) по сравнению с окружающей матрицей (рис. 1, *г*).

При выращивании кристаллов CdZnTe с дополнительной сверхстехиометрической загрузкой кадмия на свободный объем наблюдаются дефекты, представленные на рис. 2 и 3. Контраст данных дефектов в ИК-свете представляет собой 6-лучевые звезды с ядром в центре (рис. 2, *а*) и вытянутые конгломераты мелких контрастных пятен (рис. 3, *а*). Также в некоторых образцах иногда наблюдались звезды с тремя лучами (рис. 2, *а* — левый верхний угол).

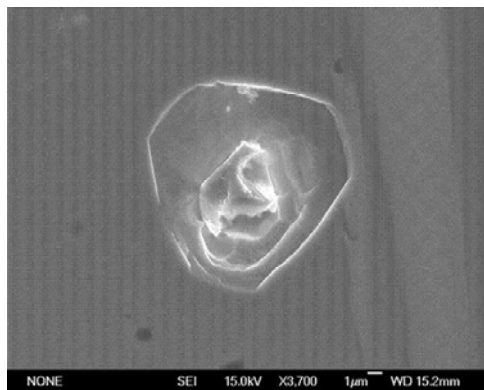
После селективного травления звездоподобного дефекта (рис. 2, *б*) образуется скопление дислокационных ямок травления вокруг гексагональной ямки в центре. На (рис. 2, *в*) хорошо видна граница раздела дефект-матрица по четко ограниченной ямке с остатками выделения второй фазы. Энергодисперсионный анализ таких дефектов выявил избыточное содержание кадмия (75,5 ат. % Cd и 24,5 ат. % Te) по сравнению с окружающей матрицей (рис. 2, *г*). Однако из-за малого размера таких образований их центральная часть иногда представляет собой «пустую» ограниченную ямку, что может быть связано с вытравливанием избыточного компонента во время ХМП или селективного травления. Но в силу четкой огранки ядра звездоподобного дефекта можно сделать вывод о принадлежности таких образований к включениям второй фазы.



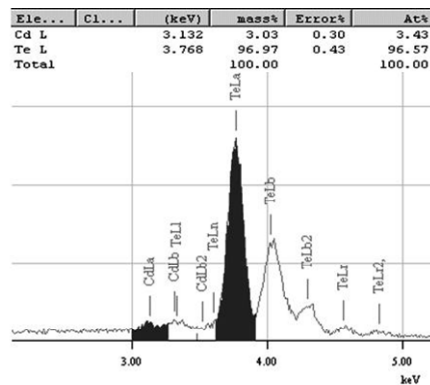
а



б



в



г

Рис. 1. Те-включение второй фазы гексагональной формы: *а* — ИК-изображение; *б* — оптическое изображение после селективного травления; *в* — РЭМ-изображение; *г* — результаты энергодисперсионного анализа

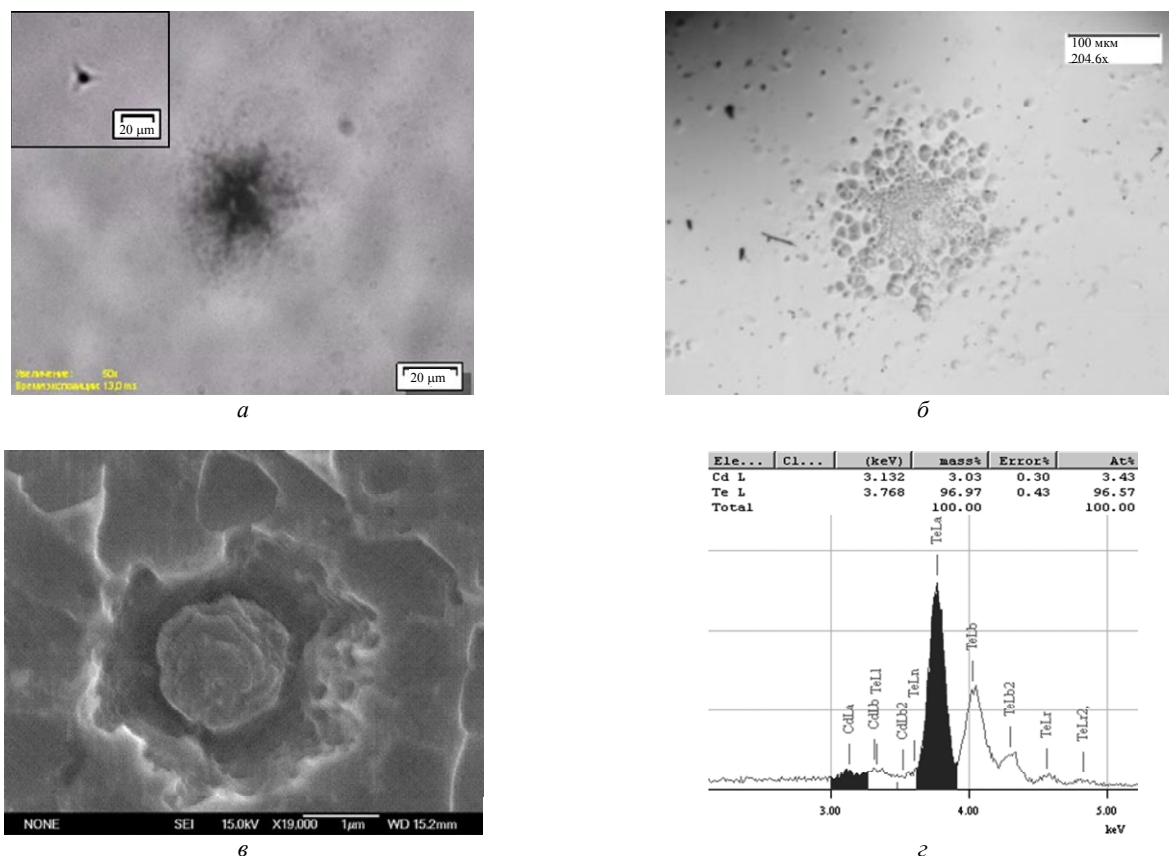


Рис. 2. Звездоподобное Cd включение второй фазы: а — ИК-изображение; б — оптическое изображение; в — РЭМ изображение; г — результаты энергодисперсионного анализа

На (рис. 3, а) показан дефект вытянутой формы, представляющий собой скопление мелких контрастных пятен, после селективного травления которого наблюдается выстраивание дислокационных ямок в форме линии (рис. 3, б), расширяющейся к одному концу. Поскольку при исследовании данного типа дефектов даже с использованием РЭМ (рис. 3, в) не наблюдается ни явного выделения второй фазы с четкой границей раздела, ни отличных от дислокационных ямок ограненных фигур травления, данное образование следует отнести к скоплению преципитатов. Хотя нельзя четко соотнести дефекты, составляющие эти скопления, с преципитатами вследствие ограниченности используемых методов исследования по разрешающей способности. Данные энергодисперсионного анализа, приведенного на рис. 3, г показали, что в местах скопления преципитатов не выявлено избытка компонента в ту или иную сторону (51,3 ат. % Te; 46,2 ат. % Cd и 2,5 ат. % Zn). Это может быть связано с ограниченностью ЭДС по чувствительности и вытравливанием избыточного компонента во время селективного травления.

Таким образом, на основе предложенной классификации показано, что дефекты гексагональной/треугольной формы и ядра звездоподобных образований представляют собой включения второй фазы, в то время как вытянутые скопления мелких контрастных ИК-пятен являются скоплениями преципитатов. Причем ряд авторов [8, 10, 19—21, 24, 25, 32] полагает, что гексагональные/треугольные дефекты всегда содержат избыток Te, а ядра звездоподобных образований — избыток Cd. Хотя в данном исследовании наблюдается похожая тенденция, необходимо отметить, что наличие или отсутствие деформационной области вокруг включения, формирующей звездоподобный контраст в ИК-микроскопе, зависит не только от его химического состава, но и от степени отклонения состава кристалла от стехиометрии и, возможно, от размеров самого включения. Например, авторы работ [12—14] обнаружили Te-включение в центре звездоподобного образования, что также согласуется с работами [17, 33].

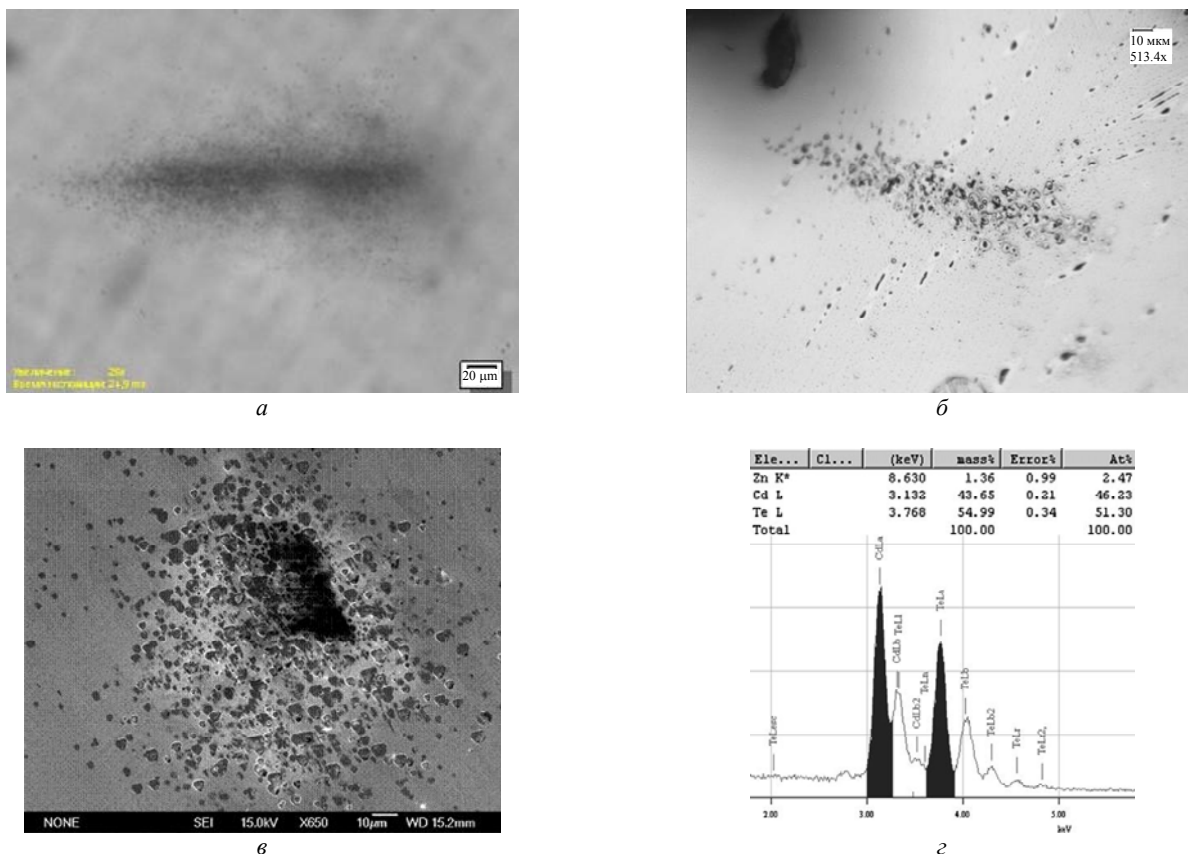


Рис. 3. Вытянутое скопление преципитатов: а — ИК-изображение; б — оптическое изображение; в — РЭМ изображение; г — результаты энергодисперсионного анализа

Заключение

Поскольку не существует единого мнения по вопросу о четком разделении дефектов, наблюдаемых в ИК-микроскопе, на включения и преципитаты, была предложена классификация, в соответствии с которой к включению второй фазы относится дефект, имеющий некогерентную границу раздела с окружающей матрицей и отличающийся от него по составу, а преципитат — структурное нарушение кристаллической решетки, представляющее собой, в основном, скопление одного типа атомов с когерентной границей раздела дефект-матрица и небольшими флуктуациями состава.

Было проведено сравнение темных контрастных пятен, наблюдаемых в ИК-микроскопе в приповерхностной области пластин, с оптическими изображениями тех же участков образцов после селективного травления. На основе предложенной классификации показано, что дефекты гексагональной/треугольной формы и звездчатообразные образования представляют собой включения второй фазы, в то время как вытянутые конгломераты мелких контрастных ИК-пятен являются скоплениями преципитатов.

Методом энергодисперсионного анализа был исследован состав дефектов, который показал, что включения второй фазы содержат избыток ли-

бо Те, либо Cd, а преципитаты имеют состав, практически не отличающийся от окружающей матрицы. Это может быть связано с ограниченностью ЭДС по чувствительности и вытравливанием избыточного компонента во время селективного травления.

Литература

- Magee T. J., Peng J., Bean J. // *Physica Status Solidi* (a). 1975. V. 27. No. 2. P. 557.
- Jiqian Zhu, Xiaoping Zhang, Biao, Junhao Chu // *Infr. Phys. Tech.* 1999. V. 40. P. 411.
- Jayatirtha H. N., Henderson D. O., Burger A. // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62. P. 573.
- Shin S. H., Bajaj J., Moudy L. A., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1983. V. 43. P. 68.
- Anand K. J. // *Int. J. Engineer. Manag. Sci.* 2013. V. 4. No. 1. P. 4.
- Kulkarni G. A., Koteswara Rao K. S. R., Raman R., et al. // *Physics of Semiconductor Devices. 2007. IWPSD 2007. International Workshop on.* P. 453.
- Biao Li, Jiqian Zhu, Xiaoping Zhang, et al. // *J. Cryst. Growth.* 1997. V. 181. P. 204.
- Sheng F. F., Zhou C., Sun S. W., et al. // *J. Electron. Mater.* 2014. V. 43. No. 5. P. 1397.
- Vydyanath H. R., Ellsworth J., Kennedy J. J., et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1992. V. 10. No. 4. P. 1476.
- Sen S., Liang C. S., Rhiger D. R., et al. // *J. Electron. Mater.* 1996. V. 25. No. 8. P. 1188.
- Vydyanath H. R., Ellsworth J. A., Parkinson J. B., et al. // *J. Electron. Mater.* 1993. V. 22. No. 8. P. 1073.

12. Rudolph P., Neubert M., Muhlberg M. // J. Cryst. Growth. 1993. V. 128. P. 582.
13. Rudolph P., Engel A., Schentke I., et al. // J. Cryst. Growth. 1995. V. 147. P. 297.
14. Rudolph P. // Cryst. Res. Technol. 2003. V. 38. No. 7—8. P. 542.
15. Hossain A., Bolotnikov A. E., Camarda G. S., et al. // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. P. 1795.
16. Rodriguez M. E., Zelaya-Angel O., Perez Bueno J. J., et al. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 213. P. 259.
17. Yadong Xu, Wanqi Jie, Tao Wanga, et al. // J. Alloys Comp. 2011. V. 509. No. 5. P. 2338.
18. Bhaladhare Sachin, Gitau Munge W., Santosh Swain, et al. // Proc. SPIE. 2011. V. 8142. P. 814210-1.
19. Belas E., Bugar M., Grill R., et al. // J. Electron. Mater. 2007. V. 36. No. 8. P. 1025.
20. Belas E., Bugar M., Grill R., et al. // J. Electron. Mater. 2008. V. 37. No. 9. P. 1212.
21. Sun S. W., Zhou C. H., Yu H. X., et al. // Proc. SPIE. 2013. V. 8907. P. 890704-1.
22. Xu L., Jie W., Bolotnikov A. E., et al. // J. Cryst. Growth. 2012. V. 355. No. 1. P. 84.
23. Mackenzie J., Kumar F. J., Chen H. // J. Electron. Mater. 2013. V. 42. No. 11. P. 3129.
24. Sheng F. F., Cui X. P., Sun S. W., et al. // J. Cryst. Growth. 2012. V. 354. P. 76.
25. Pengfei Yu, Wanqi Jie // Cryst. Eng. Comm. 2013. V. 15. P. 5045.
26. Фистуль В. И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. — М.: Металлургия, 1977.
27. Денисов И. А., Смирнова Н. А., Андрусов Ю. Б. и др. // Прикладная физика. 2011. № 5. С. 35.
28. Tao Wang, Wanqi Jie, Dongmei Zeng. // Mat. Sci. Engineer. A. 2008. V. 472. No. 5. P. 227.
29. Durose K., Russel G. J., Woods J. // J. Cryst. Growth. 1985. V. 72. P. 85.
30. Шматов Н. И., Смирнова Н. А., Белов А. Г. и др. // Материалы электронной техники. 2006. № 3. С. 28.
31. Инденбаум Г. В., Бароненкова Р. П., Бойных Н. М. // Физика и химия обработки материалов. 1971. № 2. С. 91.
32. Brion H. G., Mewes C., Hahn I., et al. // J. Cryst. Growth. 1993. V. 134. P. 281.
33. Kim W. J., Park M. J., Kim S. U., et al. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 104. P. 677.

Investigation of structural defects in CdZnTe crystals by the infrared and optical microscopy

*M. B. Grisheckin¹, I. A. Denisov¹, A. A. Silina², N. A. Smirnova¹,
N. I. Shmatov¹, and A. G. Yakovenko²*

¹State Scientific Research and Design Institute of Rare Metal Industry «GIREDMET»
5/1 Bolshoy Tolmatchevsky al., Moscow, 119017, Russia
E-mail: lab27@giredmet.ru

²M. V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies
86 Vernadskogo av., Moscow, 119571, Russia

Received September 8, 2014

Micro-scale secondary phase inclusions and precipitates have been investigated in CdZnTe crystals by infrared and optical microscopy. It has been purposed to classify these defects according with a type of defect-matrix boundary observed by optical microscopy after selective etching of samples. Scanning electron microscopy has been used for more thorough examination of this boundary. Defect composition has been determined by energy-dispersive analysis.

PACS: 61.72.Qq, 61.72.Hh, 68.37.Hk

Keywords: CdZnTe, secondary phase inclusion, precipitate, infrared microscopy, energy-dispersive analysis.

References

1. T. J. Magee, J. Peng, and J. Bean, Physica Status Solidi (a) **27**, 557 (1975).
2. Zhu Jiqian, Zhang Xiaoping, Biao, et al., Infr. Phys. Tech. **40**, 411 (1999).
3. H. N. Jayathirtha, D. O. Henderson, and A. Burger, Appl. Phys. Lett. **62**, 573 (1993).
4. S. H. Shin, J. Bajaj, L. A., Moudy, et al., Appl. Phys. Lett. **43**, 68 (1983).
5. K. J. Anand, Int. J. Engineer. Manag. Sci. **4**, 4 (2013).
6. G. A. Kulkarni, Rao K. S. R. Koteswara, R. Raman, et al., in *Proc. on Physics of Semiconductor Devices* (IWPSD 2007. International Workshop), p. 453.

7. Biao Li, Jiqian Zhu, Xiaoping Zhang, et al., *J. Cryst. Growth*. **181**, 204 (2007).
8. F. F. Sheng, C. Zhou, S. W. Sun, et al., *J. Electron. Mater.* **43**, 1397 (2014).
9. H. R. Vydyanath, J. Ellsworth, J. J. Kennedy, et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*. **10**, 1476 (1992).
10. S. Sen, C. S. Liang, D. R. Rhiger, et al., *J. Electron. Mater.* **25**, 1188 (1996).
11. H. R. Vydyanath, J. A. Ellsworth, J. B. Parkinson, et al., *J. Electron. Mater.* **22**, 1073 (1993).
12. P. Rudolph, M. Neubert, and M. Muhlberg, *J. Cryst. Growth*. **128**, 582 (1993).
13. P. Rudolph, A. Engel, I. Schentke, et al., *J. Cryst. Growth*. **147**, 297 (1995).
14. P. Rudolph, *Cryst. Res. Technol.* **38**, 542 (2003).
15. A. Hossain, A. E. Bolotnikov, G. S. Camarda, et al., *J. Cryst. Growth*. **312**, 1795 (2010).
16. M. E. Rodriguez, O. Zelaya-Angel, J. J. Perez Bueno, et al., *J. Cryst. Growth*. **213**, 259 (2000).
17. Yadong Xu, Wanqi Jie, Tao Wang, et al., *J. Alloys Comp.* **509**, 2338 (2011).
18. Sachin Bhaladhare, Munge W. Gitau, Swain Santosh, et al., *Proc. SPIE* **8142**, 814210-1 (2011).
19. E. Belas, M. Bugar, R. Grill, et al., *J. Electron. Mater.* **36**, 1025 (2007).
20. E. Belas, M. Bugar, R. Grill, et al., *J. Electron. Mater.* **37**, 1212 (2008).
21. S. W. Sun, C. H. Zhou, H. X. Yu, et al., *Proc. SPIE* **8907**, 890704-1 (2013).
22. L. Xu, W. Jie, A. E. Bolotnikov, et al., *J. Cryst. Growth*. **355**, 84 (2012).
23. J. Mackenzie, F. J. Kumar, and H. Chen, *J. Electron. Mater.* **42**, 3129 (2013).
24. F. F. Sheng, X. P. Cui, S. W. Sun, et al., *J. Cryst. Growth*. **354**, 76 (2012).
25. Yu Pengfei and Jie Wanqi, *Cryst. Eng. Comm.* **15**, 5045 (2013).
26. V. I. Fistul, *Disintegration of the Supersaturated Semiconductor Solid Solutions* (Metallurgia, Moscow, 1977) [in Russian].
27. I. A. Denisov, N. A. Smirnova, Yu. B. Andrusov, et al., *Prikladnaya Fizika*, No. 5, 35 (2011).
28. Tao Wang, Wanqi Jie, and Dongmei Zeng, *Mat. Sci. Engineer. A*. **472**, 227 (2008).
29. K. Durose, G. J. Russel, and J. Woods, *J. Cryst. Growth*. **72**, 85 (1985).
30. N. I. Shmatov, N. A. Smirnova, A. G. Belov, et al., *Materialy Elektronnoi Tekhniki*, No. 3, 28 (2006).
31. G. V. Indenbaum, R. P. Baronenkova, and N. M. Boinykh, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, No. 2, 91 (1971).
32. H. G. Brion, C. Mewes, I. Hahn, et al., *J. Cryst. Growth*. **134**, 281 (1993).
33. W. J. Kim, M. J. Park, S. U. Kim, et al., *J. Cryst. Growth*. **104**, 677.