

RAST MONOKRISTALA CaWO_4 CaWO_4 SINGLE CRYSTAL GROWTH

ALEKSANDAR GOLUBOVIĆ¹, SLOBODANKA NIKOLIĆ¹,
STEVAN ĐURIĆ², ANDREJA VALČIĆ³

¹Institut za fiziku, Pregrevica 118, Zemun

²Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, Beograd

³Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd

Primljeno: 25. 02. 2003.

IZVOD

Monokristali CaWO_4 su dobijani na vazduhu metodom rasta kristala po Čohralskom. Korišćenjem jednačina dinamike fluida za prirodnu i prinudnu konvekciju izračunati su kritični prečnik kristala $d_c = 1,0$ cm i vrednost kritične brzine rotacije $\omega_c = 28$ o/min. Brzina izvlačenja kristala od 6,7 mm/h je određena eksperimentalno. Dobijeni kristali su sečeni, polirani i nagrizani da bi se odredilo prisustvo dislokacija i monokristalna struktura. Difraktogram je dobijen rendgenskom difrakcionom analizom sprašenog uzorka, a parametri jedinične ćelije $a = 0,52406(6)$ nm, $c = 1,1364(5)$ nm i $V_0 = 0,3121(2)$ nm³ su određeni metodom najmanjih kvadrata.

Ključne reči: metoda po Čohralskom, monokristal, CaWO_4 , rast kristala, karakterizacija.

ABSTRACT

CaWO_4 single crystals were grown from the melt by Czochralski method in air. The critical diameter $d_c = 1.0$ cm and the critical rate of rotation $\omega_c = 30$ rpm were calculated from dynamic fluids equations for natural and forced convection. The rate of crystal growth was experimentally obtained to be 6.7 mm/h. Obtained crystals were cut, polished and etched to determine both the presence of dislocations and single crystal structure. X-ray measurements were performed on the powdered samples to obtain the lattice parameters $a = 0,52406(6)$ nm, $c = 1,1364(5)$ nm i $V_0 = 0,3121(2)$ nm³ using the least squares method.

Key words: Czochralski method, single crystal, CaWO_4 , crystal growth, characterization.

UVOD

Jedinjenja tipa AWO_4 gde A predstavlja zemnoalkalni element odnosno element sa nepopunjenom 3d orbitalom, su vrlo važna klasa jedinjenja zato što imaju značajnu primenu kao scintilacioni detektori, fotoanode, dopirani elementima lantanovog reda koriste se kao čvrsti laseri, a našli su primenu i kod optičkih vlakana [1-3]. Oni kristališu u šelitnom ili volframitnom tipu strukture. Šelitna struktura [4] može da se posmatra kao kubno područje sa gusto pakovanim jedinicama A^{2+} i $[WO_4]^{2-}$, sa koordinacionim brojevima 8 i 4 kiseonikovih atoma za katjone A i W respektivno, dok volframitna struktura [5] može da bude opisana kao da je načinjena od heksagonalno gusto pakovanih anjona kiseonika ispunjenih na uobičajen način katjonima A i W u oktaedarskom položaju. Tip strukture volframa suštinski zavisi od jonskog radijusa katjona A^{2+} [6]. Za male katjone A^{2+} , kao što su Mg^{2+} i 3d joni, volframitna struktura ima prednost, dok u slučaju Ca^{2+} , Ba^{2+} i Sr^{2+} šelitna struktura postaje dominantna. Uz to, prelaz iz šelitne (s) u volframitnu (w) strukturu može da bude stimulisan pomoću visokog pritiska - oko 1,2 GPa za $CaWO_4$ [7] i 5 GPa za $BaWO_4$ [8].

Monokristali $CaWO_4$ su našli široku primenu zbog svojih elektro-optičkih osobina [7, 9-12] i predmet su i dalje pažnje mnogih istraživača. Razvijene su različite tehnike za dobijanje monokristala $CaWO_4$ kao što su metoda po Čohralskom (Czochralski) [9], rast iz fluksa [11, 13], reakcije u čvrstom stanju [14], a učinjeni su i pokušaji da se pripreme i monokristalni filmovi [15-17], ali ti eksperimenti nisu dali potpuno zadovoljavajuće rezultate zato što WO_3 ima jako visoki napon pare, pa dobijeni filmovi nisu ujednačenog sastava. Cilj ovoga rada je bio da se metodom po Čohralskom dobiju, uz pomoć jednačina iz dinamike fluida pri određivanju parametara rasta, kvalitetni monokristali $CaWO_4$.

EKSPERIMENT

Opšte prihvaćena metoda za dobijanje monokristala $CaWO_4$ je metoda po Čohralskom. Po ovoj metodi kristali se izvlače u atmosferu iz rastopa na temperaturi rastopa 1570-1650°C. Polazni materijali od kojih se izvlače kristali su spraseni $CaCO_3$ i WO_3 , velike čistoće. Tigel za topljenje ovog praha može da bude načinjen od rodijuma, legure rodijuma i platine ili iridijuma. Najbolji i najviše korišćeni su tiglovi od rodijuma zbog njihove visoke tačke topljenja, otpornosti prema oksidaciji i niskog napona pare. U ovim eksperimentima je korišćen tigel od rodijuma prečnika $\varnothing 41,2$ mm, visine 36 cm i debljine zida 2 mm koji je takođe, preko spirale uređaja za rast kristala, susceptora za primanje snage od generatora, čija je instalisana snaga 12 kW. Bakarna spirala se hladi vodom. Spirala se postavlja tako da bude na visini od 9,5 mm ispod ivice tigla da bi se sprečilo topljenje tigla usled koncentracione struje na ivicama. Tigel je u

direktnom kontaktu samo sa Al_2O_3 prahom visoke čistoće, a oko tigla se postavljaju mulitne opeke da bi se umanjili gubici toplote koji nastaju usled zračenja. U toku procesa rasta kristala vršena je automatska kontrola prečnika. Izrasli kristali su odgrevani u struji kiseonika 10 h na temperaturi od 1250-1300°C i zatim hlađeni do sobne temperature pri brzini hlađenja od 50°/h.

Oko tigla se postavljaju šuplje cilindrične cevi od alunduma (Ø70 mm i Ø50 mm). Al_2O_3 prah čistoće 4N (Koch&Light) je postavljen između tigla i spirale (kao i ispod tigla) kao izolator od zračenja. Ovaj prah takođe sprečava i hlađenje tigla koje bi nastupilo usled hlađenja spirale. Prečnik spirale je Ø55 mm, a ispod postolja i oko tigla su postavljene vatrostalne opeke (mulitne) koje služe da bi se smanjili gubici toplote izazvani zračenjem

Početne količine šarže CaWO_4 (WO_3 , Koch&Light, Colnbrook, Buckinghamshire, England, čistoće 3N i CaCO_3 Koch&Light, Colnbrook, Buckinghamshire, England, čistoće 2N) su se kretale između 50 i 80 g. U početnim eksperimentima korišćena je, umesto klice, platinska žica koja je uranjana u rastop pri brzinama rotacije od 22-40 o/min. Kristali su rasli različitim brzinama rasta (0,54-12 mm/h) pri čemu su dobijani kristali prečnika od 3-20 mm. Ispitivanjem ovih kristala je konstatovano da veće brzine rasta, kao i veći prečnici kristala, negativno utiču na kvalitet kristala. Kristali koji su rasli malom brzinom su bili bezbojni i providni, dok kristali koji su rasli velikom brzinom su bili neprovidni i žučkastomrko obojeni.

Za nagrizanje su korišćeni razblažen vodeni rastvor HCl (Merck, Darmstadt, Germany) na 50°C i smeša 2 dela zasićene hromne kiseline (vodeni rastvor CrO_3) i 1 dela koncentrovane HF (Merck, Darmstadt, Germany) na sobnoj temperaturi. Hemijsko poliranje se vrši u smeši 1 dela zasićene hromne kiseline (vodeni rastvor CrO_3) i 3 dela koncentrovane (85%) fosforne kiseline (Merck, Darmstadt, Germany) na temperaturi nešto ispod 220°C (tačka ključanja smese kiselina) ili u rastvoru razblažene H_3PO_4 na temperaturi nešto iznad 300°C (320-330°C).

Rendgenski difraktogrami sprašenog uzorka CaWO_4 su dobijani na uređaju marke Philips tip PW 1710 uz originalnu softversku obradu APD. Osim tabele sa intenzitetima refleksija, međuravanskim rastojanjima i uglovima, za uzorke je urađen i difraktogram zavisnosti intenziteta refleksija od ugla 2θ . Indeksovane su refleksije koje pripadaju kristalu CaWO_4 i metodom najmanjih kvadrata su izračunati parametri jedinične ćelije.

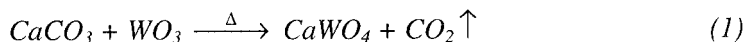
Kao izvor zračenja korišćena je rendgenska cev tipa LLF sa bakarnom antikatodom. Talasna dužina bakarne antikatode je bila $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1}=0,154060$ nm i $\lambda_{\text{CuK}\alpha_2}=0,154438$ nm. Preparati su pravljeni u standardnim aluminijumskim ramovima i snimano je u području 2θ od 10° do 80°, a osetljivost je bila podešena da cela skala na pisaču iznosi 500 c/s. Anodno opterećenje je bilo $U_a=40$ kV; $I_a=30$ mA. Korak beleženja je bio 0,02°, a vreme beleženja svakog koraka 0,50 s.

REZULTATI I DISKUSIJA

Pojam „optički kvalitet” uključuje takve defekte kao što su mesta rasipanja, naprezanja i promene indeksa prelamanja. Mesta rasipanja prouzrokuju praznine ili uključci tamo gde prečnik tih defekata prelazi 0,1 μ . Rasipanje svetlosti velikog ugla je prouzrokovano defektima prečnika oko 0,5 μ . Oni su formirani od neuhvaćenih gasnih mehurova koji su generisani od nekompletne reakcije polaznih komponenata ili od reakcije rastopa sa materijalom tigla. Uz to, visoka koncentracija nečistoća može da prouzrokuje formiranje kompleksnih oksida koji mogu da se talože kao čvrste čestice pri rastu kristala što dovodi do rasipanja svetla na tim mestima i pojave velikih naprezanja.

Naprezanje može da se eliminiše odgrevanjem, odnosno rastom korišćenjem after-hitera. Međutim, nije lako da se smanje naprezanja koja nastaju od velikih neslaganja za vreme jonske substitucije ili vrlo visoke koncentracije dopanta. Na kraju, malougaono rasipanje, distorzija talasnog fronta i divergencija zraka mogu da budu prouzrokovani nehomogenošću indeksa prelamanja. Činioci koji doprinose porastu indeksa prelamanja su kristalografska dezorijentacija, nejednaka raspodela nečistoća i naprezanja indukovana rastom [18].

Standardni metod pripremanja jedinjenja je mešanje stehiometrijskih količina komponenata reaktiva, a zatim kalcinacija pri različitim temperaturama dok se ne formira jedna faza jedinjenja. Tipičan primer takve metode je pripremanje CaWO_4 :



Za vreme procesa rasta mora strogo da se vodi računa da se visoko isparljiva komponenta (tj. WO_3) ne izgubi. Uz to, mogu da nastanu problemi vezani za formiranje intermedijalnih stabilnih jedinjenja koja sprečavaju formiranje primarne faze.

Na proces rasta kristala po metodi Čohralskog bitno utiče oblik granične površine čvrsto/tečno i temperaturni gradijenti sa obe strane granične površine rastopa. Da bi se proizveo kristal oblika pravog cilindra, mora da se primeni, što je dobro poznato, neka vrsta regulacije spoljnih uslova kao što su, na primer, snaga napajanja ili brzina izvlačenja [19]. U principu, taj zahtev može da prouzrokuje da sam proces postane nestabilan kako se prilikom rasta kristala povećava količina očvrslog materijala te se menjaju temperaturni uslovi u sistemu (pre svega usled prenošenja i prelaženja toplote).

Fundamentalno pitanje stabilnosti sistema prvi je obradio Surek [20] u analizi gde je uzeo u razmatranje samo kapilarni efekat i to je bio klasičan dokaz da je nestabilan onaj proces čija je napetost kontrolisana samo na spoljnoj površini. Kasnije su različiti istraživači [21, 22] ispitivali dinamiku poluprečnika kristala u odnosu na promene temperature u osnovi meniška. Na

osnovu eksperimenata je zaključeno da je pri izvlačenju kristala po Čohralskom proces uglavnom linearno stabilan, osim u slučaju malih prečnika kristala. Kako su u našim eksperimentima prečnici kristala bili oko 1 cm, mi smo u teoretskim razmatranjima zanemarili termo-kapilarne pojave.

Brzina kretanja fluida koja je uslovljena kondukcijom i konvekcijom u rastopu može da bude određena preko Navje-Stoksovih (Navier-Stokes) jednačina ako se razmatra kao da se radi u sistemu sa nestišljivim fluidima (Newtonian) [23]. Pretpostavlja se da je tigl stacionaran i da rotacija kristala ima konstantnu brzinu. Tangencijalna naprezanja generisana gradijentom površinskog napona su primenjena na izračunavanje Marangoni (Marangoni) broja pri čemu ne postoji tok normalan na menisk rastopa. Marangoni broj je dat jednačinom (2):

$$Ma = - (\partial \gamma / \partial T) \cdot \Delta T (R - r) (\rho \cdot v \cdot \alpha)^{-1} \quad (2)$$

gde je: $(\partial \gamma / \partial T)$ - temperaturni koeficijent površinskog napona; ΔT - temperaturna razlika ($T_{\text{tigel}} - T_{\text{tačka topljenja}}$); R - poluprečnik tigla; r - poluprečnik kristala; ρ - gustina rastopa; v - kinematski viskozitet i α - temperaturna difuzivnost rastopa.

Prilikom procesa izvlačenja kristala i izrasli kristal i vratilo utiču na kondukciju i konvekciju. Da bi pojednostavili analizu, izabrali smo da je zanemarljiv efekat unutrašnjeg provođenja kroz kristal.

Dinamika fluida rastopa je uslovljena prirodnom konvekcijom (usled razlika u temperaturi površine i dna rastopa), prinudnom konvekcijom (usled prinudnog kretanja tečnosti) i termo-kapilarnom konvekcijom na površini. Tri bezdimenziona broja mogu da opišu te tokove pri čemu Grashofov (Grashof) broj (Gr) zavisi od dubine rastopa, brzina rotacije kristala se modifikuje Rejnoldsovim (Reynolds) brojem (Re), a temperaturni gradijenti iznad granične površine rastopa čini Marangoni broj (Ma). Rejnoldsov i Grashofov broj mogu da se napišu kao

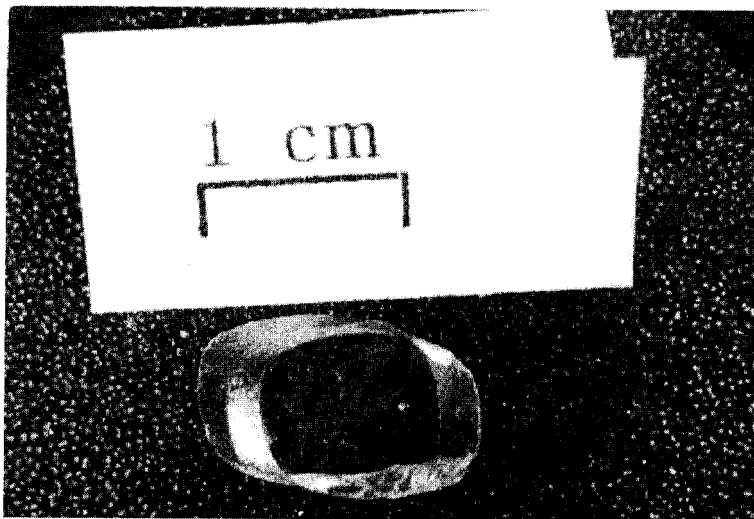
$$Re = \omega r^2 v^{-1}, \quad (3)$$

$$Gr = g \beta \Delta T R^3 v^{-2}, \quad (4)$$

gde je ω - brzina rotacije; r - poluprečnik kristala; v - kinematski viskozitet; g - ubrzanje Zemljine teže; β - koeficijent zapreminskog širenja rastopa; ΔT - temperaturna razlika ($T_{\text{tigel}} - T_{\text{tačka topljenja}}$) i R - poluprečnik tigla.

Pretpostavljeno je, kao što je uradio u svojim razmatranjima i Karuters (Carruthers) [24], da nema promene u kinematskom viskozitetu na graničnoj površini kristal/rastop za vreme procesa rasta kristala, tako da važi jednakost $Gr = Re^2$. U tom trenutku granična površina kristal/rastop postaje ravna sa vrednostima parametara rasta ω_c za kritičnu brzinu rotacije i d_c za kritičan prečnik. Uzimajući odgovarajuće vrednosti fizičkih parametara iz literature [5, 7, 9], izračunate su vrednosti $\omega_c \approx 28$ o/min i $d_c \approx 1$ cm. U eksperimentima rasta

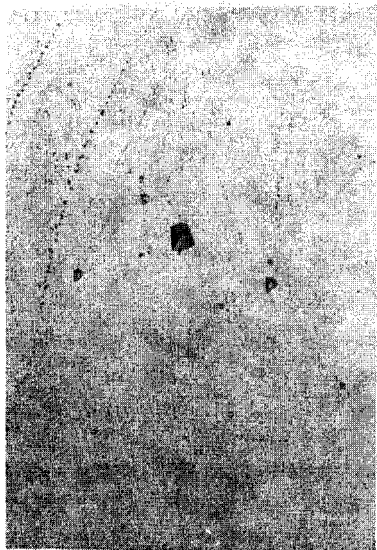
kristala su korišćene vrednosti $\omega_c=30$ o/min i $d_c=1$ cm pošto su prilikom njihovog izračunavanja korišćene neke aproksimacije. Brzina rasta kristala je određena eksperimentalno i kretala se u opsegu od 6-14 mm/h, dok su najbolji rezultati dobijeni brzinom 6,7 mm/h. Na slici 1 je prikazana slika isečene pločice monokristala CaWO_4 .



Slika 1 - Izgled monokristalne pločice CaWO_4 .

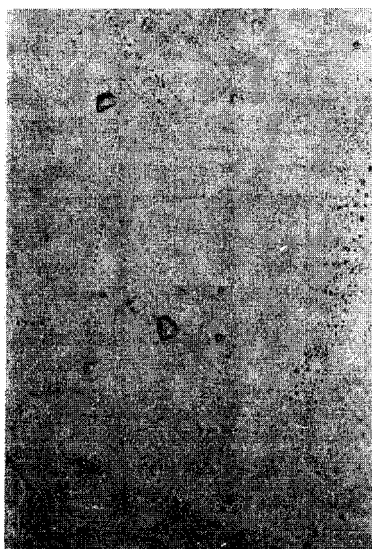
Figure 1 - A view of an obtained CaWO_4 single crystals plate.

Opšte je poznato da se hemijskim poliranjem dobija potpuno ogledalasta površina. Na poliranim površinama pogodnim hemijskim supstancijama se vrši nagrizanje pri čemu se na osnovu oblika i broja nagriženih jamica dobijaju podaci o hemijskoj strukturi i o gustini dislokacija. Najbolji rezultati za hemijsko poliranje pločica monokristala CaWO_4 orijentacije (001), koja je paralelna ravni cepanja [25], su 1 deo hromne kiseline i 3 dela 85% fosforne kiseline na temperaturi od 160°C (tačka ključanja smeše je 220°C) u trajanju od 1,5-2 sata. Za hemijsko nagrizanje je nađeno da se najbolji rezultati dobijaju korišćenjem smeše 2 dela hromne kiseline i 1 deo HF na sobnoj temperaturi, dok je vreme nagrizanja od 10-35 minuta. Gustine dislokacija su se kretale u opsegu od 10^2 cm^{-2} do 10^5 cm^{-2} . Eksperimentalno je nađeno da je za date uslove optimalna brzina od 6,7 mm/h pri kojoj se dobijaju monokristali gustine dislokacija reda veličina 10^2 cm^{-2} . Pri većim brzinama izvlačenja dobijani su monokristali nejednakog kvaliteta, često su imali mehurove u sebi i imali su veći broj dislokacija. Pri manjim brzinama rasta od 6,7 cm^{-2} takođe nisu dobijani kristali uniformnog kvaliteta iako im je gustina dislokacija bila reda veličina 10^2 cm^{-2} . Izgled nagriženih pločica monokristala CaWO_4 orijentacije (001) su dati na slikama 2 i 3.



*Slika 2 - Izgled nagrižene pločice monokristala CaWO_4 orijentacije (001).
Gustina dislokacija 585 cm^{-2} , uveličanje 270x.*

*Figure 2 - A view of an etched plate of CaWO_4 single crystal in the (001) plane.
Dislocation density 585 cm^{-2} , magnification 270x.*



*Slika 3. Izgled nagrižene pločice monokristala CaWO_4 orijentacije (001).
Gustina dislokacija 585 cm^{-2} , uveličanje 270x.*

*Figure 3: A view of an etched plate of CaWO_4 single crystal in the (001) plane.
Dislocation density 585 cm^{-2} , magnification 270x*

Rendgenskom difrakcionom analizom praha potvrđena je tetragonalna jedinična ćelija. Indeksovano je svih 36 refleksija za područje 2θ od 10° do 80° i metodom najmanjih kvadrata izračunati su parametri jedinične ćelije $a = 0,5206(6)$ nm, $c = 1,1363(5)$ nm, $V_0 = 0,3121(2)$ nm³, što je u saglasnosti sa vrednostima nađenim u literaturi od $a = 0,524294(6)$ nm, $c = 1,1373(7)$ nm i $V_0 = 0,31263$ nm³ [4, 9]. U Tabeli I su dati intenziteti refleksija nekih kristalnih ravni zajedno sa njihovim Millerovim indeksima i rastojanjima između refleksionih ravni. Intenziteti refleksija su dati zajedno sa njihovim literaturnim vrednostima iz JCPDS [26].

Tabela I - Eksperimentalno određeni intenziteti refleksija i vrednosti iz JCPDS kartice za međupljosna rastojanja CaWO_4 .

Table I - The spacing of lattice planes, Miller indices and intensities for CaWO_4 given in comparison with literature data.

$d_{\text{lit.}}$ [nm]	$d_{\text{eks.}}$ [nm]	$I_{\text{lit.}}$ [%]	$I_{\text{eks.}}$ [%]	(hkl)	$d_{\text{lit.}}$ [nm]	$d_{\text{eks.}}$ [nm]	$I_{\text{lit.}}$ [%]	$I_{\text{eks.}}$ [%]	(hkl)
0,47645	0,47437	84	61,79	101	0,15921	0,15926	23	83,96	312
0,31049	0,31024	100	100	112		0,15883		41,80	
0,30714	0,30660	30	22,51	103	0,15528	0,15529	13	17,14	224
0,28425	0,28404	39	11,21	004		0,15489		10,00	
0,26213	0,26187	19	19,94	200	0,14426	0,14433	5	5,19	321
0,23803	0,24041	1	2,22	202	0,14218	0,14217	4	2,80	008
0,22962	0,22958	18	21,63	211	0,13860	0,13867	3	2,36	305
0,22562	0,22539	3	2,22	114	0,13577	0,13583	4	3,46	323
0,20865	0,20858	6	16,00	105	0,13356	0,13359	4	19,94	217
0,19943	0,19945	10	8,59	213		0,13324		9,14	
0,19276	0,19273	36	34,35	204	0,31109	0,13115	2	21,20	400
	0,19208		14,55		0,12637	0,12642	2	7,03	411
0,18536	0,18541	15	7,79	220	0,12497	0,12494	7	16,00	208
0,17271	0,17274	3	2,22	301	0,12285	0,12293	2	2,50	109
0,16877	0,16882	17	19,52	116	0,12251	0,12257	1	3,82	325
	0,16836		10,30		0,12076	0,12084	4	6,78	332
0,16326	0,16329	8	9,14	215	0,12055	0,12059	2	10,60	413
	0,16287		5,63		0,12030	4,78			

Iz Tabele I može da se vidi da sve refleksije odgovaraju kristalu CaWO_4 sa parametrima jedinične ćelije $a = 0,52406(6)$ nm, $c = 1,1364(5)$ nm i $V_0 = 0,3121(2)$ nm³. Neka manja odstupanja u intenzitetima mogu da se objasne usmerenom orijentacijom čestica [27]. Naše izračunate vrednosti su u dobrom slaganju sa literaturnim vrednostima [4, 9], kao i sa vrednostima iz JCPDS tablica $a = 0,524294(6)$ nm, $c = 1,1373(7)$ nm i $V_0 = 0,31263$ nm³ [26], iako su one dobijene za talasnu dužinu $\lambda\text{CuK}\alpha_1 = 1,540598$ nm koja se nešto razlikuje od talasne dužine korišćene u našim eksperimentima ($\lambda\text{CuK}\alpha_1 = 1,54178$ nm i $\lambda\text{CuK}\alpha_2 = 1,54438$ nm). Može takođe da se kaže da nađeni dubleti za (hkl): 204, 116, 215, 312, 224, 217 i 413 odgovaraju rendgenskim refleksijama od $\text{K}\alpha_1$ i $\text{K}\alpha_2$ čiji se intenziteti nalaze u odnosu 2:1. Poznato je da samo skoro savršeni monokristali mogu da razdvajaju na manjim uglovima rendgenske refleksije od $\text{K}\alpha_1$ i $\text{K}\alpha_2$ zračenja. To je bio razlog zašto nismo koristili monohromatsko zračenje $\text{CuK}\alpha$ prilikom rendgenske difrakcione analize, a nađeni dubleti su bili još jedna potvrda o dobrom kvalitetu dobijenih kristala.

ZAKLJUČAK

Pomoću teorijske analize određeni su kritični prečnik kristala $d_c = 1,0$ cm i vrednost kritične brzine rotacije $\omega_c = 30$ o/min, a brzina rasta kristala od 6,7 mm/h je određena eksperimentalno. Dobijeni su kvalitetni monokristali CaWO_4 što je potvrđeno rendgenskom analizom praha. Potvrđena je činjenica da je ravan front kristalizacije odlučujući činilac pri dobijanju kvalitetnih kristala.

LITERATURA

- [1] A. A. Kaminskii, "Laser Crystals", Springer, Berlin, 1980
- [2] H. Wang, F. D. Medina, Y. D. Zhou, Q. N. Zhang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 10356
- [3] A. Kuzmin, J. Purans, *Radiation Measurements* 33 (2001) 583
- [4] E. Gürmen, E. Daniels, J. S. King, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1093
- [5] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structure", Vol. 3, Willey, New York, 1963
- [6] A. W. Sleight, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 2899
- [7] M Nicol, J. F. Durana, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 1436
- [8] I. Kawasa, K. Kato, T. Fujita, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 2069
- [9] P. S. Porto, J. F. Scott, *Phys. Rev.* 157 (1967) 716
- [10] A. G. Page, S. V. Godbole, M. D. Sastry, *J. Phys. Chem. Solids* 50 (1989) 571

- [11] S. Oishi, M. Hirao, *J. Mater. Sci. Lett.* 8 (1989) 1397
- [12] B. N. Ganguly, M. Nicol, *Phys. Status. Solidi B* 79 (1977) 617
- [13] S. Oishi, M. Hirao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 984
- [14] G. Blasse, L. H. Brixner, *Chem. Phys. Lett.* 173 (1990) 409
- [15] C. Feldman, *J. Soc. Motion Pict. Eng.* 67 (1958) 455
- [16] W.-S. Cho, M. Yashima, M. Kakihana, A. Kudo, T. Sakata, M. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1027
- [17] N. Saito, A. Kudo, T. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 69 (1996) 1241
- [18] G. M. Loiacono, "Tunable Solid State Lasers I", editors: P. Hammerling, A. B. Budgor, A. Pinto, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985, pp. 98-104
- [19] M. A. Gevelber, G. Stephanopoulos, M. J. Wargo, *J. Crystal Growth* 91 (1988) 199
- [20] T. Surek, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4384
- [21] D. T. J. Hurle, G. C. Joyce, G. C. Wilson, M. Ghassempoory, A. B. Crowley, E. J. Stern, *J. Crystal Growth* 100 (1990) 11
- [22] T. H. Johanssen, *J. Crystal Growth* 114 (1991) 27
- [23] J. C. Rojo, C. Martin, J. J. Derby, E. Dieguez, *J. Crystal Growth* 183 (1998) 604
- [24] J. R. Carruthers, *J. Crystal Growth* 36 (1976) 212
- [25] A. Valčić, R. Roknić, S. Nikolić, *Proc. 23. Chem. of SR Serbia Symp.*, Belgrade, Yugoslavia, 1981, p. 627
- [26] JCPDS tablica broj 41-1431
- [27] S. Đurić, *Nauka Tehnika Bezbednost* 1 (1995) 45