

The growth of YMnO_3 single crystals using a floating zone method

Dahl Huwey Kwon, Seung Gu Kang*, Eung Soo Kim*, Yoo Taek Kim* and Kwang Bo Shim

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Material Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received May 8, 2000)

Abstract High quality crystals of YMnO_3 , which is interested in non-volatile memory device application, were grown by the floating zone method. Optimum condition for powder synthesis was established to be 1200°C for 10 hrs and optimum condition for sintering of YMnO_3 feed-rod was established to be 1500°C for 10hrs respectively. It was found from non-seeded growth experiment that YMnO_3 crystal was grown preferentially to the $[10\bar{1}0]$ orientation. The YMnO_3 single crystal, which was grown to the direction of perpendicular to C-axis, was typically 5mm in diameter, 50 mm in length and showed dark-blue color.

부유대용융법에 의한 YMnO_3 단결정 성장

권달희, 강승구*, 김응수*, 김유택*, 심광보

한양대학교 세라믹 공학과, 서울, 133-791

*경기대학교 신소재공학과, 수원, 442-760

(2000년 5월 8일 접수)

요 약 부유대용융법에 의해 비휘발성 기억소자용 강유전성물질인 YMnO_3 단결정을 육성하였다. 결정성장전 YMnO_3 분말의 최적합성조건은 1200°C 에서 10시간, 최적원료봉 소결조건으로 1500°C 에서 10시간이었다. 초기 Seed가 없는 상태에서의 실험에서 성장된 단결정의 우선성장방향은 X-ray Laue 분석을 통하여 $[10\bar{1}0]$ 임을 알수 있었고 이 결정을 seed로 사용하여 c-축에 수직한 방향으로 YMnO_3 단결정을 성장하였다. 성장된 단결정은 직경 5 mm, 길이 50 mm로 양질의 흑청색 결정이었다.

1. 서 론

YMnO_3 는 $\text{P6}_3\text{cm-C}^3_{6v}$ 공간군을 가지며, 격자상수는 $a = 6.130 \text{ \AA}$, $c = 11.505 \text{ \AA}$, $c/a = 1.8610$ 이며 1000°C 에서 $35 \sim 40 \text{ Pa}$ 의 압력에서 가열될 때 orthohombic perovskite 형태의 준안정상을 갖는다[1]. YMnO_3 의 강유전성은 Bertaut 등에 의해 밝혀졌으며[2], Curie 온도는 640°C 이고, Neel 온도에서 유전상수의 anomaly[3]가 알려지면서 결정의 magnetic and electric orderings의 coupling 효과를 이용한 다양한 물리적 응용이 기대되고 있다[4]. C-축 방향으로 unipolarization axis를 가지고 있고, low permittivity를 나타내므로 비휘발성 메모리의 기억 소자(non-volatile memory device)로 응용이 기대되고 있다[5-6]. 특히 MFSFET 구조를 갖는 Ferroelectric RAM의 응용에 있어서 PZT $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 나 SBT($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$)와 비교할 때 Pb나 Bi 같은 휘발성이 큰 원소 및 전극물질과 반응하여 원하지 않는 계면층을 생성하는 원소들이 없다는

장점이 있다.

YMnO_3 의 유전상수는 상온에서 약 20으로 다른 강유전체에 비해 상당히 낮은 값을 갖고 있지만 MFS(metal/ferroelectric/semiconductor)나 MFIS(metal/ferroelectric/insulator/semiconductor) 구조의 강유전체 게이트 트랜지스터를 제작할 때에는 강유전체 자체에 큰 전기장이 인가되게 하여 낮은 인가 전압에서도 강유전체의 분극을 포화시킬수 있다. 자발분극은 $2.5 \sim 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 DRAM형 FRAM에는 부적당하지만 게이트형 FRAM에는 응용가능하므로 강유전체 게이트형 구조의 FRAM 소자를 연구하는 사람들에 의해 연구되고 있다[7-9]. FRAM은 전원의 지속적인 공급이 없어도 저장된 기억이 지워지지 않는 비휘발성 특성과 함께 빠른 동작속도, 저 전압 동작 등이 큰 장점이다.

이러한 YMnO_3 재료에 대한 연구는 H.W. Brinks[1], N. Fujimura[5], T.Yoshimura[6], H.N. Lee[7], G. Teowee[8], W.C. Yi[9] H. Kitahata[10] 등에 의해서

주로 박막형태의 소자특성평가 등으로 주로 진행되고 있으나, $YMnO_3$ 단결정 연구에는 E.F. Bertaut[2]가 처음 시작한 이래로 최근 일본 Waseda 대학의 K. Kohn[4]에 의해 dielectric anomaly에 대한 연구를 제외하고는 그 연구가 매우 미약한 실정이다. 본 연구에서는 적외선 집중 가열 방식의 부유대용융법(floating zone, FZ)을 이용하여 고품위의 $YMnO_3$ 단결정을 성장하기 위한 최적조건을 확립하였다.

2. 실험 방법

2.1. 분말합성 및 원료봉 소결

$YMnO_3$ 의 분말합성은 4N 순도의 Y_2O_3 (일본, 고순도화학)와 MnO_2 (일본, 고순도화학) 분말을 사용하였다. MnO_2 는 상온에서 Mn^{2+} 와 Mn^{4+} 가 함께 존재하고 $700^\circ C$ 에서는 Mn이 3가로 존재하는 안정한 형태의 Mn_2O_3 로 바뀌고 $1000^\circ C$ 이상에서는 Mn_3O_4 로 바뀐다. 먼저 TG-DTA를 이용하여 Y_2O_3 와 MnO_2 의 ignition loss를 계산한 결과, Y_2O_3 는 $1000^\circ C$ 까지 0.32%의 무게 변화가 있었으며 MnO_2 의 경우에는 Mn_2O_3 로 변하는 $700^\circ C$ 에서 13.22%의 무게 변화가 있음을 확인하였다. 이러한 ignition loss를 토대로 Y_2O_3 및 MnO_2 분말을 조화용융조성($Y_2O_3 + Mn_2O_3 \rightarrow 2YMnO_3$)이 되도록 정밀히 칭량하여 유발에서 에틸알콜을 혼합용매로 3시간 가량을 저어서 균일한 혼합이 되도록 하였다. 혼합시킨 혼합물을 디스크 형태로 성형한 후, $900^\circ C \sim 1550^\circ C$ 구간에서 $100^\circ C$ 간격으로 각각 10시간 동안 고상 반응을 시켰다. 각 온도에서 고상반응시킨 시편을 미분쇄하여 X-선 회절분석기(Rigaku사 $CuK\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)를 이용하여 상분석을 행하였고 SEM 사진을 통해 입자의 크기와 모양을 분석하였다.

최적 고상반응 조건으로 합성한 $YMnO_3$ 원료분말을 사용하여 disc 형태로 만들어, 건조 일축 가압 성형($1.9 \times 10^3 \text{ Kg/cm}^2$)을 한 후, 온도와 시간에 따른 소결 특성을 검토하였다. $1400^\circ C$ 와 $1500^\circ C$ 에서 각각 2시간, 10시간, 20시간의 조건으로 소결을 행하였다.

최적의 원료분말 합성조건으로 고상반응시킨 $YMnO_3$ 원료분말을 택하여 직경 10~11 mm의 고무튜브에 유리막대를 이용하여 밀충진 하였다. 이때 가늘고 긴 모양으로 만든 후 구부러짐이 없도록 직선형이 되게 하였다. 고무튜브의 한쪽 끝을 진공 펌프에 연결하여 튜브내의 공기를 빼내고 고무튜브의 끝부분을 묶어 공기가 들어가는 것을 막았다. 밀봉물을 vacuum packer를 이용해 비닐로 감싸고 cold isostatic press(CIP)에서 30000 psi의 압력으로 성형하였다. 가압한 성형물을 고무튜브에서 꺼내고, 한쪽 끝

부분의 중심이 되는 곳에 드릴날로 구멍을 뚫고 백금선을 매단 뒤 최적 소결조건으로 소결하였다.

2.2. $YMnO_3$ 단결정 성장 실험

소결된 원료봉을 FZ 단결정 성장 장치내 시편걸이에 백금선으로 상부측에 매달고 초기에는 종자결정이 없으므로 하부측에도 동일한 원료봉을 부착하였다. 열원으로는 2개의 3.5 KW 용량의 halogen lamp를 사용하였고 halogen lamp에서 방출된 적외선이 double ellipsoidal 모양의 gold-coated mirror furnace에서 반사된 후 다른 초점에 집중되도록 하여 hot zone을 형성하고 결정성장이 이루어지도록 하였다. Halogen lamp에서 방출된 적외선이 반사되어 집중이 되는 초점 위치에 상부 원료봉의 하단부위가 위치하도록 하여 이 부분이 용융될 수 있도록 하였다.

산소 분위기에서 결정성장을 시도하였을 때는 Power의 65%에서 용융이 시작이 되었고 70%에서 완전용융이 되어 용액이 방울처럼 맺히게 되었다. 초기 용융 후 그 power를 계속 유지할 경우에는 용액의 점성이 감소하여 용액이 seed 쪽으로 일시에 흘러내리는 현상이 일어났다. 초기 용융 후에는 power를 67~68%로 감소를 시켜 용액이 흘러내리지 않게 하고 seed를 약간 상승시켜 접합을 하고 뒷쪽 원료봉을 약간 들어주어 용융대의 직경이 seed의 두께와 비슷하게 하고 용융대가 안정되도록 1~2분 정도 유지하였다. 용융대가 안정된 후에는 power를 서서히 높여가며 용액을 증가시켜 용융대의 직경을 증가시켰으며, feed rod의 직경보다 약간 얇은 직경으로 용융대를 유지하면서 body growing을 하였다. 원료봉과 Seed가 각각 부착된 상, 하부측은 서로 역방향으로 회전시켜 원심력을 이용하여 중력으로 인한 흘러내림을 막고 불순물 정제가 일어나는 과정이 되도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 최적 원료 분말 합성 조건

Fig. 1은 온도에 따른 고상반응된 원료분말의 X-선 회절 분석 결과를 보여준다. 분석조건은 40 kV, 30 mA, scan speed는 $5^\circ/\text{min}$ 이었다. 그림에서 보면 $1200^\circ C$ 이하 온도에서 10시간 동안 고상 반응시킨 분말에서는 미반응된 Y_2O_3 와 Mn_2O_3 의 peak가 존재하고, $1200^\circ C$ 이상에서 고상반응시킨 분말에서는 미반응 물질의 peak가 없이 완전한 $YMnO_3$ 분말로 합성됨을 알 수 있었다.

한편 합성된 원료분말의 결정립의 크기와 형상의 변화를 반응온도에 따라 SEM으로 관찰을 하였다. Fig. 2에 보면

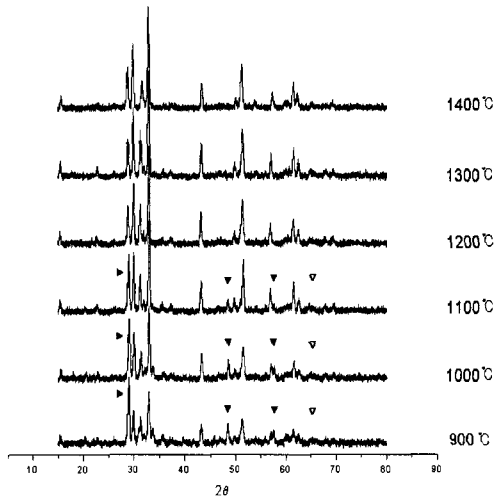


Fig. 1. XRD patterns of YMnO_3 powder synthesized at different temperatures (▼: the peak of Y_2O_3 , ▽: the peak of Mn_2O_3).

1100°C와 1200°C에서 10시간 동안 합성된 원료분말은 입자 크기가 작고 원형에 가까운 형상을 보였다.

하지만 1300°C에서 합성된 원료 분말의 경우 과도한 입자 성장이 일어나 있음이 확인되었고, 이는 후속 소결공정에서 소결밀도에 나쁜 영향을 미칠 수 있다고 판단되었

다. 1400°C 이상에서 합성된 원료 분말의 경우 1시간 동안의 고상 반응으로도 입자성장이 과도하였고, 1500°C에서 합성된 원료 분말의 경우에는 침상으로 형성이 됨을 알 수 있었다. 즉 반응온도가 높아질수록 입자의 크기는 계속적으로 증가하였으며 1550°C에서는 부분적으로 용융이 시작되었다. 따라서 최적 원료분말 합성조건은 1200°C, 10시간임을 알 수 있었다.

3.2. YMnO_3 원료봉의 최적 소결조건 확립

Fig. 3는 각 온도에서 소결한 시편의 밀도를 보여주고, Fig. 4는 소결온도에 따른 시편 표면의 주사전자현미경 사진이다. 1400°C에서 소결한 시편은 소결이 많이 진행되지 않아서 치밀하지 못하며 내부에 많은 기공이 존재하고 있고 결정립의 크기도 원료분말과 거의 변화가 없으므로 보아 입자성장은 일어나지 않았다. 1500°C에서 소결한 시편은 상당히 치밀한 미세구조를 가지며 소결밀도가 증가하였고 결정립들의 크기도 이전의 온도에서 소결한 시편에 비해서 상당히 증가하였다. 또한, 1500°C에서 10시간 소결한 시편은 같은 온도에서 2시간 동안 소결한 시편에 비해서 밀도가 높았으며, 결정립들의 크기도 약간 커져 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 같은 소결온도 일때도 소결시간이 늘어남에 따라 입자성장이 일어나고 밀도도 증가하였지

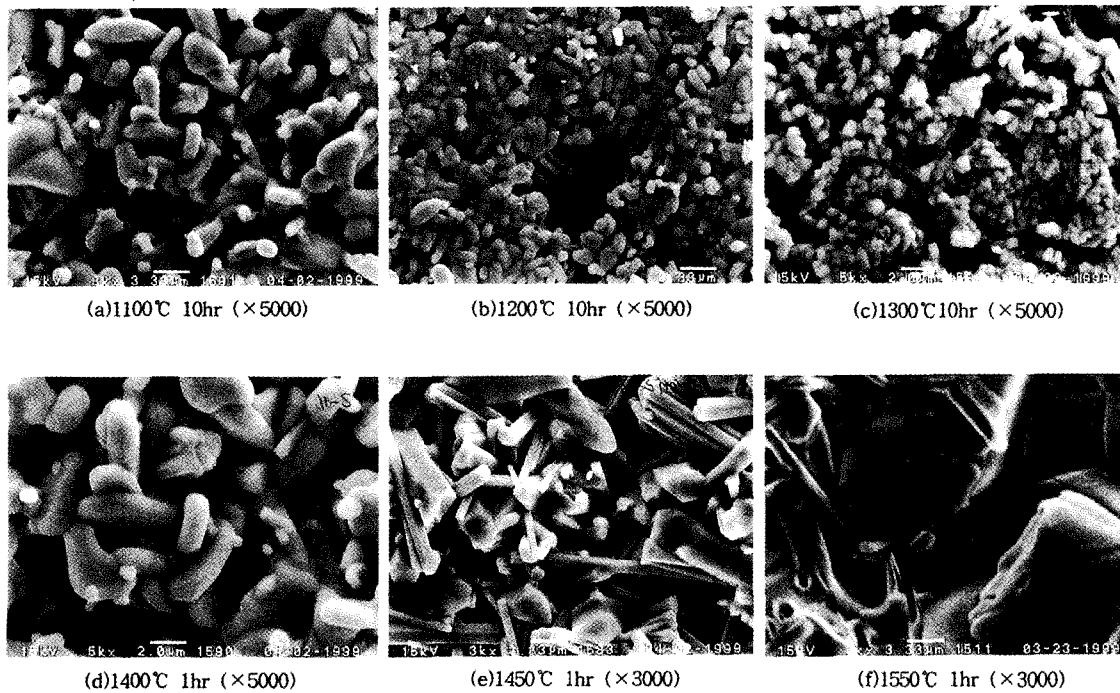


Fig. 2. SEM micrographs of YMnO_3 powders synthesized at different temperatures.

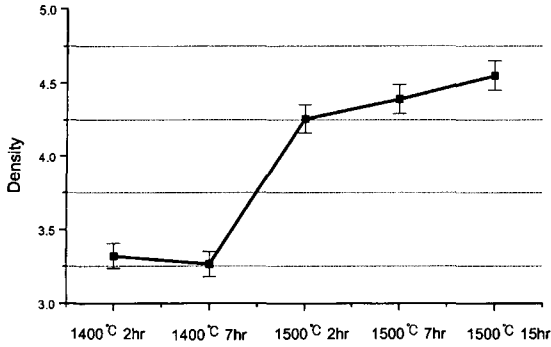


Fig. 3. The Relative Density of YMnO₃ Sintered at Different Temperatures.

만, 소결온도가 더 지배적인 인자임을 확인하였다.

1500°C에서 10시간 소결한 원료봉이 치밀화도 잘되고 입자성장이 비교적 일어나지 않은 미세구조를 가지므로 FZ 법에 의한 YMnO₃ 단결정 성장에 가장 적합한 원료봉 소결조건이라고 결론지었다.

3.3. 성장된 YMnO₃ 단결정

3.3.1. Non-seeded 법에 의한 성장

YMnO₃의 결정성장 실험시 최초의 seed가 존재하지 않았기 때문에 seed를 얻기 위한 여러차례의 실험이 필요하였다. 결정성장의 power는 67%에서 행해졌고 2.5 l/min의 산소분위기에서 상부축의 회전속도는 35 rpm 하부축의 회전속도는 20 rpm, 성장속도는 분당 3.0 mm/h의 속도로 행해졌다. 초기에는 두께가 3 mm feed rod를 사용하여 necking을 하기 쉽도록 하였다. Necking을 하는 과정은 상부 축에 매달린 feed rod를 조금씩 상승시켜 용융대의 폭을 가늘게 만들었다. 용융대의 폭이 좁아서 necking을 할 시에는 용액이 끊어지지 않도록 주의 깊은 관찰이 요구되었으며 그 power에서 이 물질의 용액이 끊어지지 않고 견딜수 있는 최소의 두께를 알아내는 것이 필요



Fig. 5. The image of stable molten zone.

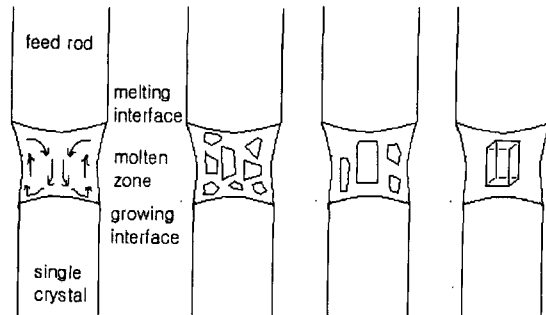
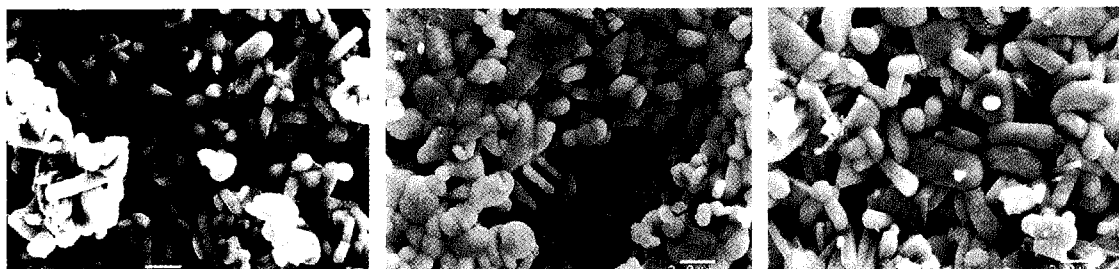


Fig. 6. The sequence of occurrence of strong facet.

했다.

Fig. 5는 window를 통해 들여다본 용융대의 모습을 보여준다. Fig. 6처럼 결정성장시에는 초기에는 여러 면의 facet이 생겨나고 이들이 서로 경쟁을 하다가 약 2시간이 지난 후부터는 가장 강한 facet이 나타나 작은 facet들은 사라지게 되었다. 즉, 방향성이 강한 facet이 생성되면 결정의 성장방향이 그 facet을 따라서 성장을 하게 되었다.



(a) 1400°C 2hr (×5000) (b) 1500°C 2hr (×5000) (c) 1500°C 10hr (×5000)

Fig. 4. SEM micrographs of YMnO₃ sintered at different temperatures

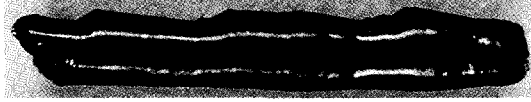


Fig. 7. Growth Steps made on YMnO_3 single crystal of 15 mm in length.

최초 necking 시에는 안정하게 용융대가 형성되는 power 보다 약간 낮은 power에서 성장을 행하였다. 이때 상부의 feed rod를 들어주지 않을 경우에는 상부의 feed rod와 하부의 결정이 서로 충돌하여 나선형 회전을 일으켰다. 나선형 회전이 일어날 경우에는 상부의 feed rod를 미량 끌어올려 부딪힘을 막아야 했고 이때 용액이 위쪽으로 당겨져서 용융대의 폭이 순간적으로 줄어들므로 인한 열충격으로 고화후에 계단형의 모양이 형성됨을 볼수 있었다. 이러한 계단모양은 결정의 성장 방향이 YMnO_3 의 preferred orientation과 약간 경사를 이루며 성장될 경우에는 Fig. 7에서 보여주는 바와 같이 외형이 step의 모양을 띠게 되었다. 그러나 후속실험에서 확인되었듯이, YMnO_3 의 preferred orientation으로 성장할 경우에는 이러한 외형이 step을 이루지않고 완만한 곡선을 유지하였다.

최초 facet이 상하부 축과 기울어진 각도로 성장을 할 경우에는 결정이 똑바로 자라지 못하기 때문에 계속적으로 step이 형성되었으며 결정의 두께와 크기를 증가시켰을 경우에는 step 부분이 defect의 source로 작용을 하여 상하 방향보다는 좌우 쪽의 방향으로 성장이 더 빠른 속도로 일어나게 되어 결정이 좌우로 길어지게 되고 길어진 부분에서 흑이 빠져 나오게 되었다[11].

결정의 양옆에서 조그만 흑이 생성이 되면 초기에는 작아 보이지만 시간이 흐르면 점점 커져서 갈고리 모양이 되고 결정의 모양이 등근형태가 아닌 타원형이 되게 되었다. 따라서 용융대 내부에서 용액의 흐름이 복잡해지며 모양이 길죽해 진 부분에서는 중앙부분보다도 온도가 더 낮기 때문에 쉽게 고화가 일어나고 분자들이 달라붙는 속도도 커

지기 때문에 모양의 왜곡이 더욱 심해져서 좌우로 긴 모양이 되었다[12-13]. 조그만 흑이 생긴 후 약 2시간 이내에 더욱 흑은 크게 되어 더 이상의 결정성장은 불가능하였다.

Seed를 사용하지 않은 채 두께가 얇은 feed rod를 이용해 수 차례 결정성장 실험을 통하여 facet의 생성방향과 결정이 성장하는 preferred orientation이 존재함을 확인할 수 있었다. X-ray Laue 법으로 확인한 결과에서 YMnO_3 의 preferred orientation은 $[10\bar{1}0]$ 방향임을 확인하였다.

3.3.2. Seeded 법에 의한 성장

육방정계 YMnO_3 는 용제법으로 결정성장 할 경우에는 (0001) 방향으로 성장하는 것으로 알려져 있다. 두께가 얇은 feed rod를 사용해 얻은 단결정들을 seed로써 사용하여 단결정 성장을 행하였고, YMnO_3 는 고온에서 산소 결핍을 나타내기 때문에 산소 분위기하(2.5 l/min)에서 실험을 행하였다. 결정성장의 power는 67~69 %에서 행해졌고 2.5 l/min의 산소분위기에서 상부축의 회전속도는 30 rpm 하부축의 회전속도는 20 rpm, 성장속도는 분당 3.0 mm/h의 속도로 행해졌다.

앞서 설명한 YMnO_3 의 preferred orientation을 확인하기 위해서 처음에 얻은 단결정들을 X-ray Laue 법으로 그 방향성을 분석하였다. Fig. 9에 성장된 YMnO_3 단결정의 방향에 따른 X-ray Laue 사진을 보여준다. 여러 방향으로 성장한 seed들을 이용해 결정성장 실험을 해본 결과 다른 방향으로 성장한 seed를 사용한 경우 장시간의 결정성장이 불가능하였다. 즉, 거의 모두가 결정성장을 시작한 후 5시간 이내에 크랙이나 흑이 생겨나며 이상성장이 일어나 결정성장이 불가능하였다. 하지만 $[10\bar{1}0]$ 방향으로 성장한 결정을 이용해 단결정 성장을 한 경우에는 Fig. 9처럼 장시간 결정성장이 가능하였다.

YMnO_3 의 결정 성장 속도는 feed rod의 두께와 실험기기의 특성에 따라 결정이 되었다. Feed rod의 두께가

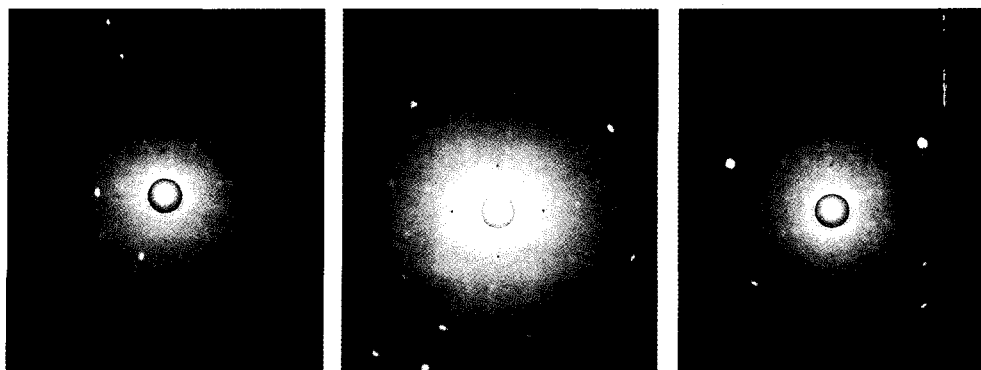


Fig. 8. 결정의 Laue 사진 a) c-axis 방향 b, c) c-axis에 수직인 방향.



Fig. 9. $YMnO_3$ single crystal grown 50 mm in length.

얇을 때는 다소 결정성장 속도를 빠르게 하더라도 문제가 없었지만 feed rod의 두께가 두꺼울 때는 용액의 양도 많아지고 성장되는 결정의 두께 역시 증가하기 때문에 중심부와 바깥부분의 온도차이로 인한 crack이 발생됨을 관찰할 수 있었다. 이와같이 crack이 발생할 경우에는 crack부분에 몇 시간 내에 흑이 발생하여 더 이상 결정성장이 불가능하였다. Crack이 발생했을 때, 7 mm 이상의 feed rod를 사용했을 때는 거의 제거가 불가능했고 4 mm 두께의 feed rod를 사용했을 때도 necking을 거듭하여 crack을 제거하는데 5시간 가량이 소요되었다.

직경 4 mm의 얇은 feed rod를 사용해 결정성장시에는 시간당 3 mm 정도의 속도로 pulling down을 행하였으며 feed rod의 두께가 커질수록 pulling down 속도를 감소시켰다. 직경 7 mm의 feed rod를 사용해 결정성장을 할 경우에는 pulling down 속도를 2.5 mm/h 로 감소시켜야만 했다.

Feed rod의 두께가 두꺼울수록 feed rod를 녹이기 위해 강한 power가 필요했으며 열충격을 줄이기 위해 pulling down speed는 감소시켜야만 했다. 또한 용액이 많아지기 때문에 많은 용액을 제어하는 것이 더욱 어려워졌다. 용액이 많기 때문에 중심부와 외부와의 온도차가 커지고 seed 쪽의 중심부는 고화되고 외부는 용액으로 존재했다. 이로 인해 seed 쪽의 고체 부분과 feed rod쪽의 고체 부분이 충돌하는 것이 더욱 자주 발생했다. 이런 충돌 때문에 나선형의 회전이 발생되고 성장결정의 표면에 step이 형성되어 defect의 source가 되었다. Seed 쪽과 feed rod쪽의 충돌을 막기 위해서 power를 증가시켰으며 power의 증가로 인해 결정성장시에는 또한 결정에 crack이 생기는 요인이 되기도 했다.

Power의 증가가 결정에 crack을 생성시키는 이유로는 중심부와 바깥 부위의 온도 기울기로 인해 열충격이 발생하지 않았는가 사료된다. 그래서 crack이 발생하지 않는 결정을 키우기 위해서는 결정이 성장하는 seed 쪽과 feed rod 쪽의 고체부분이 서로 충돌하지 않을 정도의 power보다는 크고 과도한 power로 인해 크랙이 발생하는 점보다는 낮은 point에서의 control이 필요하였다. 용융대의 모양은 안으로 조금 오목한 상태에서의 용융대 형성이 가장 바람직하였다[14].

$YMnO_3$ 단결정의 결정성은 DCXRD법에 의해 평가되었다. FWHM 값은 약 170.1 arcsec로써 양질의 결정임이

확인되었다.

4. 결 론

FZ 법으로 $YMnO_3$ 단결정을 제조하였다. 최적 성장조건은 두께 7 mm의 feed rod를 사용했을 때 성장속도 2.5 mm/h, 상부축의 회전속도는 30 rpm 하부축의 회전속도는 25 rpm 이었다. $YMnO_3$ 는 고온에서 산소 결핍을 나타내기 때문에 육성중의 분위기는 산소를 흘려주었다. 최적 원료분소결 조건은 1200°C에서 10시간 합성한 분말을 1500°C에서 10시간 소결을 행하는 조건임을 확인하였다. 결정성장시 우선적 성장방향 (preferred orientation)이 존재함을 확인할 수 있었는데, 이는 최초 facet이 나타나고 여러 면의 facet이 생겨나 경쟁을 하다가 가장 방향성이 강한 facet을 따라 성장함을 육안으로 확인할 수 있었다. 성장된 결정의 방위는 c축에 수직인 $[10\bar{1}0]$ 방향이었으며 그 외의 방향에서는 crack의 발생으로 인해 성장이 불가능하였다. 성장된 $YMnO_3$ 단결정은 직경 5 mm 길이는 50 mm 가량이 되는 흑청색의 양질의 결정이었다.

참 고 문 헌

- [1] T. Mitsui and S. Nomura, Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group 3 Vol. 16/a, Ferroelectrics and Related Substances, Oxides, ed. K.-H. Hellwege (Springer, Berlin, 1981).
- [2] E.F. Bertaut, F. Forrat and P.H. Fang C. R. Acad. Sci. (Paris) 256 (1963) 1958.
- [3] Z.J. Huang, Y. Cao, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue and C.W. Chu, Phys. Rev. B 56 (1997) 2623.
- [4] Nobuyuki Iwata and Kay Kohn, J. Phys. Soc of Japan, 67, 9 (1998) 3318.
- [5] N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura and T. Ito, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1011.
- [6] N. Fuhimura, S. Azuma, N. Aoki, T. Yoshimura and T. Ito, J. Appl. Phys. 80 (1996) 7084.
- [7] H.N. Lee, Y.T. Kim and Y.K. Park., Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3887.
- [8] G. Teowee, K.C. McCarthy, F.S. McCarthy, B.H. Dietz, D.G. Davis, Jr. and D.R. Uhlmann, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 495 (1998) 327.
- [9] W.C. Yi, C.S. Seo, S.I. Kwon and J.G. Yoon, Abstract of 1999 Material Research Society Spring Meeting (San Francisco, USA, 1999) p. 424.
- [10] H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura and T. Ito, J. Am. Ceram. Soc. 81, 5 (1998) 1357.

- [11] A.W. Vere, *Crystal Growth Principles and Progress*, Plenum Press (1987) 775.
- [12] W. Keller and A. Muhlbauer, *Floating Zone Silicon*, Marcel Dekker Inc (1981) 108.
- [13] R.A. Brown, *Advanced Crystal Growth (ISCG6)* 6-11 Prentice Hall Press (1986) 41.
- [14] S. Kimura, I. Shindo, K. Kitamura and Y. Mori, *J. Crystal Growth* 44 (1978) 621.