

Crystal growth $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ compound for the piezoelectric application

Yong Ho Kang[†], Il Hyoung Jung and Keun Ho Auh*

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

*Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received May 9, 2001)

Abstract New piezoelectric $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS) single crystal was grown using the Czochralski technique. The crystal structure of CNGS was found to be isostructural with $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$. The unit cell parameters were $a = 8.087$ and $c = 4.983$ and the space group was P321. The distribution of each cation was found to be ordered in each site. Some piezoelectric properties of CNGS are showed.

압전응용을 위한 $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 화합물의 단결정 성장

강용호[†], 정일형, 오근호*

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

*한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

(2001년 5월 9일 접수)

요 약 새로운 압전체인 $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS) 단결정은 Czochralski 법을 사용하여 결정성장을 이루었다. CNGS의 결정 구조는 $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ 와 등방구조를 이루고 있음이 조사되어졌고, 단위 셀의 격자상수는 각각 $a = 8.0873$ 과 $c = 4.9798$ 이었으며, 공간군은 P321이었다. 각각의 양이온의 분포는 각 자리에 규칙배열을 이루고 있음을 보였다. CNGS 결정은 Langasite 보다 높은 품질계수, 전기기계결합계수, 압전상수를 나타내었으며, 이는 Langasite와 비교하여 낮은 탄성손실과 우수한 압전특성을 가짐을 보여주고 있다.

1. 서 론

최근 정보통신산업의 비약적인 발전에 따라 전자부품의 중요성이 부각되고 있으며, 이와 더불어 무선통신을 통한 정보의 양 증가와 GHz 영역의 장치의 필요는 기관재료인 압전재료에 대해서도 그 관심이 증가하고 있다. 그 중 압전재료를 이용한 필터나 공진자 등의 고주파 부품은 가격과 성능상의 잇점 때문에 중파 및 단파 영역의 정보통신기에 널리 응용이 되고 있다. 특히 원거리통신(TV, 전화, 위성 등) 소자로 더 높은 주파수와 빠른 정보전달 속도를 위한 넓은 대역폭, 높은 진동폭과 주파수에 대한 안정성을 갖는 필터를 실현하기 위해 새로운 압전재료를 찾는 데 많은 연구가 진행되고 있다.

지금까지 주파수 필터나 공진기에는 Quartz와 LiNbO_3

결정이 주로 이용되었다. 하지만 Quartz는 높은 주파수 온도 안정성을 가진 반면 좁은 주파수대역을 가지는 문제점을 보였다. 또한 LiNbO_3 는 넓은 주파수대역을 가지고 있지만 낮은 주파수 온도 안정성의 제약을 받게 되었다. 이외에도 고려되었던 물질로 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 과 AlPO_4 가 있었지만 결정성장의 어려움과 조해성 때문에 역시 취약점을 갖고 있었다[1-4]. 생산의 저비용, 큰 전기기계결합계수, 광대역 주파수 및 높은 온도 안정성을 갖는 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (Langasite)는 이러한 물질들의 단점을 극복할 수 있는 재료로 개발되었다.

Langasite는 최초로 1980년대 초반 비선형 광학 특성을 이용하여 러시아에서 군사적인 목적인 레이저 발진소자로 응용하기 위해 처음 개발된 이래 90년대 초반에 들어와 일본에서 Surface Acoustic Wave(SAW) 필터 및 공명기에 사용할 수 있는 우수한 압전적 성질을 발견함으로써 그 사용범위가 첨단통신 전자기술에 도입가능성을 비추었다[5-9].

본 연구에서는 기존의 Langasite의 결정화학을 통해

[†]Corresponding author

Tel: 82-2-2290-0567

Fax: 82-2-2299-2884

E-mail: yhkang@ihanyang.ac.kr

Langasite 물질보다 우수한 특성을 발현할 것으로 기대되는 화합물 $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS)[10]을 공기중에서 합성 후 XRD 분석을 통하여 합성상을 확인하였다. 이렇게 합성된 물질은 최소자승법에 의한 격자상수 측정과 Differential Thermal Analysis(DTA) 분석을 통하여 용융점이 조사되었다.

초크랄스키 방법을 이용하여 CNGS에 대해 결정성장을 시도하여 직경 21 mm, 길이 120 mm의 결정성장을 이루었다.

성장된 결정의 고화분율에 따른 각 부분들에 격자상수 측정을 통하여 성장초기에서 후기까지 화학양론적 조성을 유지하고 있음을 알 수 있었다. CNGS 결정의 x축, y축, z축의 세 방향에 대해 열팽창특성을 조사한 결과 각각의 축에 열팽창계수는 $\alpha_{11} = 7.50 \times 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha_{22} = 7.73 \times 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha_{33} = 6.09 \times 10^{-6}/\text{K}$ 를 나타냈다.

또한 결정에 대한 X선 회절 자료를 이용하여 Rietveld 분석을 행한 후 각각의 원자들에 위치와 원자간 거리 정보들을 얻을 수 있었다.

압전 장치로의 응용을 위해 Impedance analyzer에 의해 CNGS 결정의 유전율, 공진 반공진 주파수를 측정하여, 그 값들을 바탕으로 결정의 품질계수, 전기기계결합계수 (K_{12}), 압전상수(d_{11}) 값을 얻었다. 그 결과 CNGS 결정은 Langasite 에 비해 낮은 탄성손실과 우수한 압전특성을 나타낼 것으로 기대되어진다.

2. 실험 방법

Langasite 계열의 화합물 $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS)를 합성하기 위해 출발원료로 고순도(99.99%)의 CaCO_3 , Nb_2O_5 , Ga_2O_3 , SiO_2 를 사용하였다.

분말들을 3 : 0.5 : 1.5 : 2의 화학양론적 몰비로 측량한 후 ball mill에서 12시간 동안 혼합을 시키고, 건조오븐에서 12시간 건조시켰다. 이렇게 건조된 분말은 공기중에서 열처리를 통한 고상반응에 의해 합성이 이루어졌다. 합성된 분말의 상을 확인하기 위하여 Rigaku RINT V 모델의 XRD가 사용되어졌으며, 40 KV/40 mA의 조건으로 20°에서 60° 사이에서 분석되어졌다. Scan 속도는 2 degree/min으로 하였고, 간격은 0.014로 하였다. d 값을 JCPDS 데이터와 비교하여 상 확인과 격자상수를 측정하였다.

합성된 CNGS 화합물의 용융점을 확인하기 위해 Sinku-Riko에서 제작된 TGD 9700 모델의 Differential Thermal Analysis(DTA)를 이용하였다. 승온은 1300°C까지 10°C/min으로 이루어졌으며, 목표온도에 도달 후 1분 동안의 유지시간을 주었다. 또한 상온까지 10°C/min의 속도로 하강시켰다.

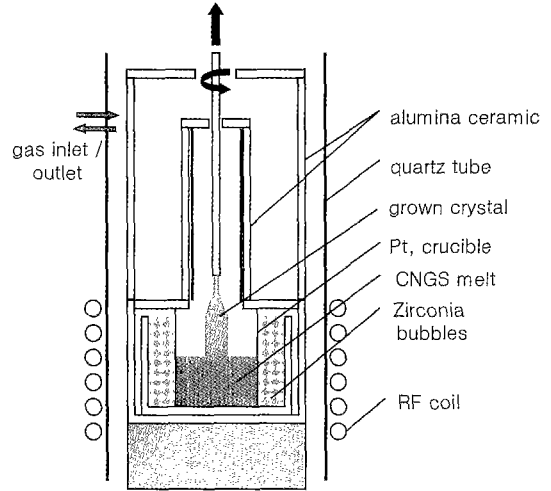


Fig. 1. Schematic diagram of the principle of crystal growth by czochralski method.

CNGS 단결정 성장을 위해 일본 Tohoku 대학의 Institute of Material Reseach(IMR) 내 Dr. Fukuda 연구실 Czochralski 장치가 이용되었으며, 이 장치에 대한 모식도가 Fig. 1에 나타내었다. 분말 100 g씩 3번의 charging을 통하여 백금도가니에 분말을 충전하고 온도를 CNGS의 용점까지 서서히 올려 용액을 형성시킨 후 종자결정을 [001] 방향으로 dipping하였다. 종자결정으로는 $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LTG) seed가 사용되었으며, 급격한 온도변화에 의한 종자결정의 열충격을 최소화하기 위해 용액에 근접한 위치에서 유지시키면서 서서히 dipping을 하였다. 또한 dipping 후 용액내부와 고액계면을 안정화시키기 위해 약 1시간 가량 유지하였다. 그 후 종자결정을 회전시키면서 고액계면이 안정화되는 최적의 성장회전속도를 결정하고, 서서히 끌어올리면서 결정성장을 시도하였다. 이때 종자결정 내부의 결함이 성장되는 결정대로 전파되는 것을 방지하기 위해 necking을 시도하였고, necking과정이 끝난 후에는 결정의 직경을 서서히 늘려갔다. 결정의 직경이 원하는 크기가 되었을 때 온도를 일정하게 유지시키면서 body growing을 시작하였고, 성장이 끝난 후 tailing 과정을 거쳐 냉각을 하였는데, 이때 열충격에 의한 결정에 균열이 발생하는 것을 방지하기 위해 0.5°C/min로 서냉하였다.

성장된 단결정의 상 확인을 위하여 결정의 성장축을 따라 결정을 자른 후 shoulder와 body, tail의 각 부분들에 대해 X-선 회절 분석을 하였다.

결정의 열팽창특성을 조사하기 위해 각각 직경 5 mm, 길이 10 mm의 크기를 가지는 x, y, z 축 결정방향의 시편들을 준비했다. 그리고 상온에서 1000°C까지 열팽창특성을 측정하였으며, 측정시편과 기준시편을 동시에 넣어 두

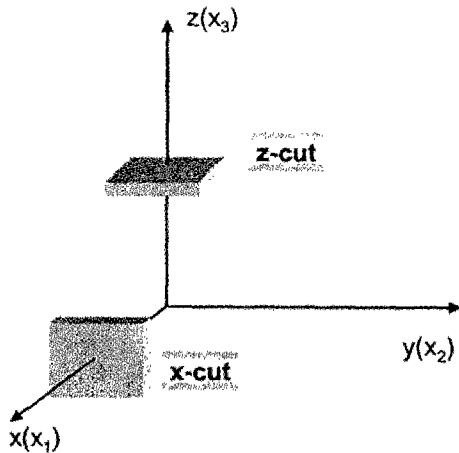


Fig. 2. Shape and orientation of CNGS crystal in dielectric measurements.

시편 사이의 길이차이, 즉 상대변위차를 구하는 시차 열팽창 측정기(Differential Dilatometer, Mac Science사 제품)를 사용하였다.

CNGS 결정의 원자들에 위치를 통한 치환원자의 분포위치, 또한 원자간 거리를 조사하기 위해 Rietveld 분석을 시도하였다. 성장된 결정으로부터 직경 0.1 mm의 구형체로 절단 후 polishing을 행하였다. polishing이 된 결정은 단결정 X-ray 회절기에 의해 16 sec/step의 속도와 10°에서 110° 영역, 0.02°의 간격으로 회절되었다. 이렇게 얻어진 자료들은 WinRietveld 프로그램을 이용하여 정밀화되었으며, 또한 동일한 구조를 가지는 Langasite의 구조자료와 비교되었다.

성장된 CNGS 결정의 ϵ_{11} 과 ϵ_{33} 값을 측정하기 위해 결정을 Fig. 2과 같이 절단한 후 양면을 연마하였다. 그 후 은전극으로 양면을 도포하여 정전용량을 측정하였다. 유전율은 Hewlett Packard사의 LF Impedance analyzer 4192A model을 이용하였다.

$XYt(\theta)\text{-bar}$ ($\theta = 0^\circ$)를 얻기 위하여 결정을 정사각형의 x-cut plate로 절단한 후 Y면으로부터 Z면으로 0° 방향으로 절단하였다. 절단된 시편을 polishing을 거친 후 은전극을 양면에 도포하였으며, 또한 전극 양단에는 silver paste를 이용하여 Pt lead wire와 연결을 하였다. 준비된 시편의 공진 주파수 및 반공진 주파수의 측정을 5 Hz 부터 13 MHz까지 측정할 수 있는 Hewlett Packard사의 LF Impedance analyzer 4192A model을 사용하여 측정을 하였다. 측정 주파수를 변화시켜 주면서 그에 따른 임피던스와 phase의 변화를 측정하여 공진 주파수와 반공진 주파수를 구하였다. 측정시 연속된 주파수의 변화에 따른 임피던스와 phase의 변화를 관찰하기 위하여 Hewlett

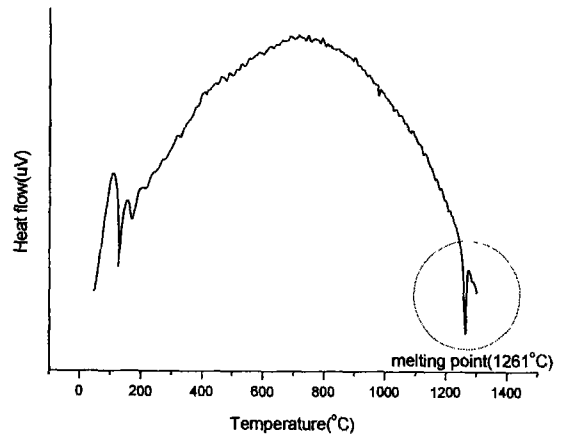


Fig. 3. DTA result of the phase $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Packard사의 VEE 언어를 사용하여 작성된 program을 이용하여 공진 주파수와 반공진 주파수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고상합성 및 결정성장

$\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS)에 대하여 1150°C에서 12시간 동안 고상 합성하였으며, 승온속도는 5°C/min의 조건으로 이루어졌다. 또한 상 확인을 위한 XRD 분석을 행하였으며, 그 결과 CNGS의 2 θ 범위(20°~60°)에서 나타난 모든 피크가 Langasite 계열 구조를 형성하는 피크임이 확인되었고, 이차상의 피크는 전혀 발견할 수 없었다. XRD 결과를 통하여 격자상수가 최소자승법에 의해 계산되었으며, 계산 결과 CNGS 화합물은 $a = 8.087 \text{ \AA}$, $c = 4.983 \text{ \AA}$ 를 나타냈으며, 격자이방성은 1.623이었다.

합성된 CNGS의 용융점을 확인하기 위해 Differential Thermal Analysis(DTA) 분석을 하였다. Fig. 3에서 보여지듯이 CNGS 화합물의 경우 1261°C에서 용융점이 나타났다. 이 화합물의 용융점은 1470°C의 용융점을 가지는 Langasite 보다도 210°C 정도 낮은 결과를 보였으며, 이는 Langasite 보다 낮은 온도 영역에서의 결정성장 가능성을 제시하였다.

CNGS에 대해 초크랄스키 방법을 이용하여 결정성장을 이루었으며, 그 결과 직경 21 mm, 길이 120 mm 그리고 [001] 방향을 갖는 결정을 얻었다. Fig. 4에서는 성장 방향인 [001] 방향에 수직으로 절단된 CNGS 결정을 보여주고 있으며, 결정은 투명한 빛을 나타냈다. 또한 결정은 직경 50 mm, 높이 50 mm의 백금도가니에서 성장되었고, 그때의 성장속도는 1.0 mm/hr, 회전속도는 10 rpm이었다.

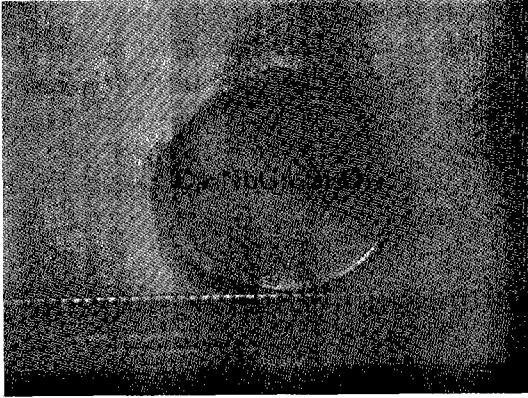
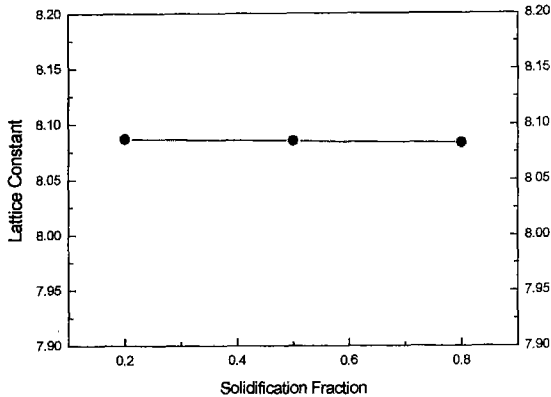


Fig. 4. CNGS crystal cut vertical to the growth axis.

Fig. 5. Lattice constant along the growth direction as a function of solidified fraction, $g = W_{\text{crystal}}/W_{\text{initial}}$.

성장하는 동안 Ga_2O_3 가 Ga_2O 와 O_2 로 해리되면서 Ga_2O 의 휘발이 문제가 될 수 있었지만, Ar과 O_2 를 2 : 1의 비율로 혼합해 사용함으로써 휘발을 억제할 수 있었다.

상 확인을 위하여 결정의 고화분율에 따라 결정을 자른 후 분말 XRD에 의해 결정상을 확인하였다. 성장된 단결정의 XRD pattern을 확인한 결과 Langasite 단일상을 나타내었고, 2차상은 보이지 않았다. Fig. 5에서는 성장축을 따라 측정된 격자상수값들을 보여주고 있으며, 결정의 shoulder 부분에서 tail 부분까지 격자상수가 유사한 값을 나타내었다. 이를 통하여 성장된 결정은 결정전반에 걸쳐 화학양론적 조성을 갖는 것으로 고려되어졌으며, 이 화학양론적 조성은 조화용융과 연관이 있는 것으로 사료되어진다.

CNGS 결정의 열팽창률을 측정 한 결과는 Fig. 6에서 보여지고 있다. 각각 x축, y축의 열팽창은 일정한 크기로 증가하고 있으며, 또한 증가하는 변화폭이 유사하게 나타난다. 그러나 z축 방향의 열팽창은 600°C 영역까지 x축, y축과 유사한 증가를 보인 후 600°C 영역 이상에서는 x축, y축에

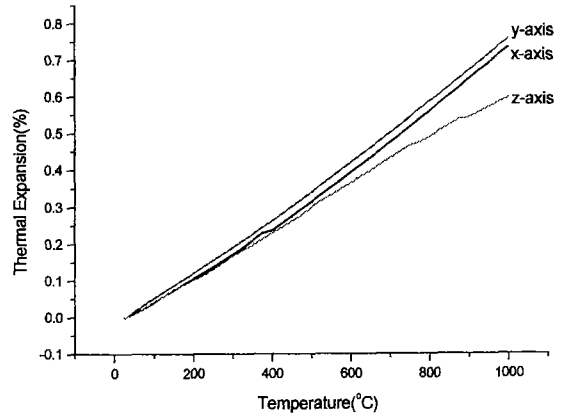


Fig. 6. The linear thermal expansion along x, y and z axis until 1000°C.

비해 더욱 더 작은 열팽창을 나타내고 있다. 이렇게 25°C에서 1000°C까지 측정된 열팽창계수는 $\alpha_{11} = 7.50 \times 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha_{22} = 7.73 \times 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha_{33} = 6.09 \times 10^{-6}/\text{K}$ 를 나타내었다.

3.2. 결정 구조 분석

CNGS 결정의 구조를 조사하기 위해 Rietveld 분석이 이루어졌으며, 이 결과 $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ 의 정방정계 결정구조를 가지고 있음이 조사되어졌다. 단위셀의 격자상수는 각각 $a = 8.0873$ 와 $c = 4.9798$ 이었으며, 공간군은 P 321이었다. 결정의 구조변수들과 원자간 거리는 Table 1와 Table 2에서 나타냈다.

Langasite에서 3e 자리를 차지하고 있는 La^{3+} 대해 Ca^{2+} 에 의해 치환되어져 있으며, Ga^{3+} 에 의해 채워져 있는 1a 자리는 주로 Nb^{5+} 에 의해 채워져 있으면서 Ga^{3+} 도 부분적으로 자리를 차지하고 있다. 원자의 공간차치율은 3e 자리에 $\text{Ca} = 1$, 1a 자리에 $\text{Nb} : \text{Ga} = 0.94 : 0.06$, 2d 자리에 $\text{Si} = 1$, 3f 자리에 $\text{Ga} = 1$ 을 나타냈다. 이 결과를 통하여 4 site 구조를 가지는 Langasite 각각의 자리에 새

Table 1

Atomic parameters of CNGS with estimated standard deviations in parentheses

Atom	Site	x	y	z	B
Ca	3e	0.4299(8)	0	0	1.5730(8)
Nb	1a	0	0	0	0.7473(8)
Ga	0	0	0	0	0.7473(8)
Si	2d	1/3	2/3	0.4450(9)	0.6130(9)
Ga	3f	0.7440(3)	0	1/2	1.1876(7)
O1	2d	1/3	2/3	0.4450(9)	2.7813(3)
O2	6g	0.4944(1)	0.3220(9)	0.6954(1)	1.8896(2)
O3	6g	0.2387(1)	0.0749(4)	0.2250(1)	0.3317(4)

Table 2
Selected interatomic Distances for CNGS single crystal

La polyhedron		Nb octahedron	
Ca - O1	×2 2.614(5)	Nb - O3	×6 2.044(5)
O2	×2 2.338(6)		
O2'	×2 2.828(5)		
O3	×2 2.225(5)		
(Ca-O) _{av}	2.501		
Si tetrahedron		Ga tetrahedron	
Si - O1	×1 1.731(6)	Ga - O2	×2 1.979(9)
O2	×3 1.520(6)	O3	×2 1.958(1)
(Si-O) _{av}	1.626	(Ga-O) _{av}	1.969

로운 물질들로 치환된 $(Ca_3)3e(Nb)1a(Ga^3)3f(Si_2)2dO_{14}$ 의 화학식을 얻을 수 있었다.

Ca 원자들은 8개의 산소 원자들에 의해 둘러싸여져 있으며, 그 원자간 거리는 2.225(5)-2.828(5) Å로 차이를 보였다. 이는 변형된 8배위 형태를 가짐을 설명하고 있으며, 평균 B-O 거리 (2.044 Å)는 예측된 Nb-O 거리 (2.002 Å)와 LNG의 Nb-O(2.007 Å) 거리보다 더욱 더 긴 형태를 나타내고 있다[11]. 또한 같은 4배위 자리에 위치한 Ga, Si의 경우, 평균 Ga-O(1.969 Å)의 거리가 평균 Si-O(1.626 Å)의 거리에 비해 분명히 길게 나타났으며, 이는 Ga가 위치한 3f 자리가 더욱 더 변형된 형태를 가질 것으로 고려되어진다.

3.3. 결정의 유전 및 압전 특성

x-cut plate와 z-cut plate의 측정된 정전용량으로부터 Langasite 단결정의 2개의 유전상수 ϵ_{11} 과 ϵ_{33} 을 구하였으며 그 결과 $\epsilon_{11} = 18$, $\epsilon_{33} = 43$ 로 나타났다.

상온에서 $XYt(\theta)$ -bar 각각에 대하여 측정된 공진 주파수 및 반공진 주파수를 압전 계수와 탄성계수에 관하여 연립 방정식을 구성하고 이에 대한 품질계수, 전기기계결합계수와 압전상수를 구하였다. Table 3은 이상의 계산 결과로부터 나타난 품질계수, 전기기계결합계수와 압전상수의 상온 값을 정리한 것으로서 기존의 Langasite 결정의 보고된

Table 3
Piezoelectric properties of grown CNGS crysta[12, 13, 14]

	Langasite	CNGS
Quality factor	30000	56000
Piezoelectric strain constant (d_{11} , $10^{-12}C/N$)	-6.16	-7.28
Electromechanical coupling factor (K_{12} , %)	16	18

자료와 비교되어졌다.

x 방향으로 절단 후 다시 +Y축으로부터 Z축 방향으로의 회전각 $\theta = 0$ 으로 절단된 막대형 공진 소자(resonator)의 품질계수, 전기기계결합계수와 압전상수는 모구조인 Langasite에 비해 높은 값을 보였으며 이를 통하여 CNGS 결정은 Langasite 결정과 비교하여 낮은 탄성손실과 개선된 압전성질을 가질 것으로 기대되어진다.

5. 결 론

본 연구에서는 압전 기관재료로 새롭게 주목을 받고 있는 Langasite의 결정학적 자리에 원소 치환을 통하여 화합물 $Ca_3NbGa_3Si_2O_{14}$ (CNGS)를 고상반응법에 의해 합성하였다. 새롭게 합성된 물질에 대한 DTA 분석을 시도한 결과 1261°C에서 용융점이 나타났다. 이 온도 영역은 용융점이 1470°C인 Langasite에 비해 210°C 정도 낮은 온도로서 낮은 온도영역에서 결정성장의 가능성을 제시하였다.

Czochralski 방법을 이용하여 결정성장을 시도하여 직경 21 mm, 길이 120 mm의 결정성장을 이루었다. Czochralski 방법에 의해 성장된 결정은 성장속도 1 mm/hr, 회전속도 10 rpm의 조건으로 성장되었으며, 또한 Ga_2O_3 의 휘발을 방지하기 위해 Ar과 2 vol% O_2 의 혼합가스를 흘려주었다.

성장된 결정의 고화분율에 따른 격자상수의 측정을 통하여 결정이 성장축을 따라 화학양론적 조성을 유지하며 성장되었음을 알 수 있었다. 또한 CNGS 결정의 x축, y축, z축의 3축에 대한 열팽창계수를 측정하여 $\alpha_{11} = 7.50 \times 10^{-6}/K$, $\alpha_{22} = 7.73 \times 10^{-6}/K$, $\alpha_{33} = 6.09 \times 10^{-6}/K$ 결과를 얻었다. CNGS 결정의 구조분석을 실시한 결과 3e 자리에 Ca^{2+} , 1a 자리에 Nb^{5+} , 3f 자리에 Ga^{3+} , 2d 자리에 Si^{4+} 가 위치한 $(Ca_3)3e(Nb)1a(Ga_3)3f(Si_2)2dO_{14}$ 화학 구조를 나타냈다. CNGS 결정을 x방향으로 절단 후 다시 +Y축으로부터 Z축 방향으로의 회전각 $\theta = 0$ 으로 절단된 막대형 공진 소자(resonator)에 대해 공진-반공진 주파수를 측정하였다. 이 값들을 압전방정식에 대입하여 품질계수, 전기기계결합계수, 압전상수를 구하였으며, 또한 Langasite 결정의 특성 값과 비교하였다. CNGS 결정은 Langasite 보다 높은 품질계수, 전기기계결합계수, 압전상수를 나타냈으며, 이는 Langasite와 비교하여 낮은 탄성손실과 우수한 압전특성을 가짐을 보여주고 있다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 한양대학교 교내연구비에 의해 지원되었습니다. 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] H. Takeda, K. Shimamura, V.I. Chani and T. Fukuda, *Journal of Crystal Growth* 197 (1999) 204.
- [2] T. Fukuda, K. Shimamura, T. Kohno, H. Takeda and M. Sato, *Jpn. Assoc. Cryst. Growth* 22(5) (1995) 358.
- [3] H. Jung and K.H. Auh, *Journal of the Korean Ceramic Society* 36(6) (1999) 640.
- [4] H. Jung and K.H. Auh, *Materials Letters* 41 (1999. 11) 241.
- [5] H. Jung, J.H. An, K.H. Auh and T. Fukuda, *Journal of the Korean Ceramic Society* 36(12) (1999) 1364.
- [6] H. Jung, K.B. Shim, K.H. Auh and T. Fukuda, *Materials Letters* 46(6) (2000. 11) 354.
- [7] H. Jung, J.M. Ko, K.B. Shim T. Fukuda and K.H. Auh, *Journal of Crystal Growth* 220 (2000. 12) 275.
- [8] W.K. Yoon, J.C. Kim and K.H. Auh, *J. of the Korean Association of Crystal Growth* 9 (1999) 547.
- [9] J.H. An, K. Joo, Y.S. Jung and K.H. Auh, *J. of the Korean Association of Crystal Growth* 10 (2000) 394.
- [10] B.V. Mill, G.G. Khodzhabayyan and T. Fukuda, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 43(8) (1998) 1270.
- [11] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- [12] I.M. Silvestrova, V.V. Bezdelkin, P.A. Senyushenkov and Yu. V. Pisarevsky, *IEEE International Frequency Control Symposium* (1993) 348.
- [13] M. Silvestrova, Yu. V. Pisarevsky, V.V. Bezdelkin and P.A. Senyushenkov, *IEEE International Frequency Control Symposium* (1993) 351.
- [14] M.F. Dubovik, I.A. Andreyev and Yu. S. Shmaly, *IEEE International Frequency Control Symposium* (1994) 43.