

## The substitution effect of Langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) - type compound, $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystals on their synthesis and crystal growth

Young Suk Kim<sup>†</sup> and Keun Ho Auh

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

(Received October 22, 2001)

**Abstract** We investigated that each site was substituted by new chemical components in Langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) -type structure with superior piezoelectric characteristics than  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ . In this study,  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  was synthesized by solid-state reaction and grown by the  $\mu$ -PD (micro-pulling-down) and Cz technique. Lattice parameter and chemical composition was investigated by XRD and EPMA, respectively.

**Key words**  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ,  $\mu$ -PD, Cz, EPMA

## Langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) - type인 $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 결정의 합성과 결정성장에서의 치환효과

김영석<sup>†</sup>, 오근호

한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

(2001년 10월 22일 접수)

**요약** 본 연구에서는 Langasite보다 더 우수한 압전 특성을 나타낼 것으로 기대되는 같은 구조를 갖는 새로운 화학조성을 각 지리의 치환을 통해 조사하였다. 이렇게 합성된 물질은  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 로서 고상합성법에 의해 합성이 되었으며 이를 바탕으로  $\mu$ -PD(micro-pulling-down)와 Cz법에 의해 결정성장을 시도하였다. 성장된 결정은 XRD와 EPMA를 통해 격자상수 및 화학조성 분포가 분석되었다.

### 1. 서론

무선통신산업의 빠른 발전은 GHz 영역의 장치들 필요로 하게 되었으며, 특히 SAW device와 같은 소자의 중요성이 한층 증대되었다. 이에 SAW device의 성능 향상을 위해 그 소자의 특성에 중요한 역할을 하는 기관재료인 압전재료에 대해서도 그 관심이 증가하였다. 현재 주파수 필터나 공진기에 주로 이용되는 기관재료는 Quartz와  $\text{LiNbO}_3$ 이지만 Quartz는 높은 주파수 온도 안정성을 가진 반면 좁은 주파수대역을 가지는 문제점을 보였고, 또한  $\text{LiNbO}_3$ 는 넓은 주파수대역을 가지고 있는 반면 낮은 주파수 온도 안정성의 제약을 받게 되었다[1-3]. 새롭게 기관재료로 고려되었던 물질로  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 과  $\text{AlPO}_4$ 가 있었지만 결정성장의 어려

움과 산이나 염기에 약한 특성으로 인하여 제한적으로 사용되었다[4-5]. 그러나 Langasite는 이러한 물질들의 단점을 보완하는 생산의 저비용, 큰 전기기계결합계수, 광대역 주파수 및 높은 온도 안정성을 갖고 있었다.

Langasite는 1980년대 초반 비선형 광학 특성을 이용하여 러시아에서 군사적인 목적인 레이저 발진소자로 응용하기 위해 처음 개발되었다[1-2, 6] 하지만 1990년대 일본에서 그 압전적 특성이 기존의 물질들에 비해 우수성이 증명되면서 압전소자로의 응용이 제시되었다[7-11]. Langasite는 삼방정계, 32 결정축이며, 또한  $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ 의 분자구조를 가진다[12]. A site에는  $\text{La}^{3+}$  이온이 차지하며, 산소 양이온 10개와 결합을 하고 있다. B site는  $\text{Ga}^{3+}$  이온이 차지하고 있으며, 8개의 산소 양이온과 결합, C site는  $\text{Ga}^{3+}$  이온이 차지하며, 4개의 산소와 결합, D site는  $\text{Ga}^{3+}$  와  $\text{Si}^{4+}$  이온이 1/2씩 나누어 차지하고 있으며, 4개의 산소 양이온과 결합을 하고 있다[13-15].

현재까지의 연구에서 격자상수 a의 값이 증가되었을 경

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: 82-31-422-9704

Fax: 82-31-420-9370

E-mail: youngsuk@taihan.com

우 측정되는 압전상수의 값도 증가하는 것으로 몇몇 연구에서 밝혀지고 있다[16]. 따라서 본 연구에서는 압전재료인 Langasite의 구조에서 물질치환을 통해 같은 구조를 형성 하면서 우수한 특성을 구현할 수 있는 새로운 조성의 Langasite family group을 합성하기 위해 원자가, 격자구조, 이온반경 및 열역학적 측면의 반응성을 고려한 치환 가능 물질을 조사하였고, 이에 따라 A와 B 자리를 각각  $Ca^{2+}$ 과  $Ta^{5+}$ 로 치환을 하여 격자상수의 증가를 시도하였고, 이를 바탕으로 결정성장 및 그 특성을 평가하였다.

## 2. 실험 과정

### 2.1. 고상합성

모구조인  $La_3Ga_5Si_2O_{14}$ 의 A site와 B site에 각각 La 자리에 Ca를, Ga의 일부자리에 대해 Ta를 치환하여  $Ca_3TaGa_5Si_2O_{14}$ 의 화학식을 얻었다. 이는 각각의 site에 대한 전자가와 이온반경을 고려하여 치환된 조성이며, 이에 대해서 Table 1에서 보여지고 있다.

출발 재료는 순도 99.99%의  $CaCO_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $SiO_2$ 가 사용되었으며, 우선 출발재료들에 대한 ignition loss를 측정하여 이에 상당한 양을 더하여 주었다. 또한 이 조성에 대한 solid solution 범위를 찾기 위해  $Ca_3Ta_{1-x}Ga_3+(5/3)xSi_2O_{14}$ 의 화학식에서 x 값을 변화시키면서 solid-state reaction을 시켰다. 측량된 분말은 Ball mill에서 12시간 동안의 건식혼합과 에탄올용액과 함께 1시간 동안 습식혼합을 행하였으며, 이렇게 혼합된 분말은 Press로 4000 kgf의 압력조건하에서 pellet 형태로 압착시켜 합성을 용이하게 하고자 하였다. pellet은 5°C/min의 속도로 1200°C까지 상승시킨 후 이 온도에서 10시간 동안 유지시켜 주었으며, 이렇게 열처리를 끝낸 고상 합성된 pellet은 분쇄하여 1시간 동안 건식 혼합을 하였다.  $Ca_3TaGa_5Si_2O_{14}$ 의 조성이 다성분계이기 때문에 두번의 열처리를 통하여 완전한 합성상을 얻기 위하여 혼합을 마친 분말을 다시 press후 초기 열처리 보다 20°C가 상승한 1250°C에서 10시간 동안 2차 열처리를 행하였다.

상을 확인하기 위하여 Rigaku RINT V 모델의 XRD를 사용하여 40 KV/40 mA의 조건으로 20°에서 60° 사이에서 분석하였다. Scan 속도는 2 degree/min, 간격은 0.014로 하였다.

### 2.2. DTA 분석

$Ca_3Ta_{1-x}Ga_3+(5/3)xSi_2O_{14}$ 의  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$  조성들에 대해서 congruent melt 유무를 확인하기 위해서 TG/DTA (SINKU-RIKO, TGD 9700) 분석을 시도하였다. 초기 각각

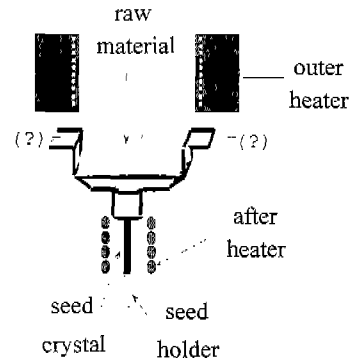


Fig. 1. Schematic diagram of m-PD system by a resistivity-heating type.

의 sample에 대해 용융점을 정확히 확인하기 위하여  $x = 0$ 의 조성에 대해 10°C/min 속도로 1350°C 온도영역까지 측정하였으며, 용융점이 확인된 후  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ 의 조성들에 대해 1350°C까지 앞의 조건과 동일하게 측정하였다.

### 2.3. 결정성장

Micro-Pulling Down 방법은 Fig. 1에서 보여지듯이 Pt 도가니의 아래부분에 직경 1mm의 노즐이 부착되어 있어 melt가 이 노즐을 통하여 섬유형태의 결정으로 pulling 되어 결정으로 성장되는 방법이다. 상부의 덩게 부분에 outer heater가 있고, 도가니의 하단부분에도 Pt-Rh의 wire가 있어 결정이 성장되는 과정에서 일정한 고온의 분위기를 만들어 주며, 또한 Pt 도가니는 고전류를 흘려주었을 때 도가니에 발생하는 저항열에 의해 원료 물질을 용융시키며,  $8 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ 의 크기의 도가니가 사용되었다. 원료물질은 3차 charging을 하게 되는데 각각의 charging에 소요되는 분말은 300 mg, 100 mg, 100 mg으로 총 500 mg이며, 시간은 각각 30초씩 소요됐다. 3차 charging을 끝낸 원료물질이 모두 용융이 된 후 [001] 방향의 LTG seed를 노즐의 끝에 접촉시킨 후 0.12 mm/min의 속도로 성장되었다.

이 방법의 특징으로는 간편한 기기조작, fiber 형태의 결정성장 등의 특징을 가지며, 특히 다른 결정성장방법과 다른 두드러진 차이는 빠른시간내에 charging과 결정성장을 할 수 있다는 것이다. 위의 방법을 통해 합성된 분말의 용액성장의 가능성을 판단하여 그 데이터를 기초로 벌크 결정 성장법인 Cz법으로 대형의 결정을 성장시켰다. 이때 RF-Cz 방법에 의해 결정성장을 시도하였는데, 1320°C의 용융점을 고려하여 Pt 도가니를 사용하였으며, 용융온도 영역에서  $Ga_2O_3$ 의 휘발을 방지하기 위하여 Ar과 2 vol%  $O_2$ 를 흘려주었다. 원료물질은 각각 150 g씩 2차 charging을 한 후 [001] 방향의 LTG seed를 사용하여 1.0 mm/

h의 성장속도와 10 rpm의 회전속도로 결정성장을 행하였다. 이렇게 성장된 결정에 대해서 결정성장방향에 따른 조성변동을 확인하기 위하여 EPMA(electron probe micro analysis)를 통하여 정량분석을 하였고, 고화분율에 따라 격자상수를 측정하였다.

### 3. 결과 및 논의

#### 3.1. 고상합성(solid-state reaction)

$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 는 Langasite 구조의 4가지 양이온의 자리에서 3e 자리 즉 decahedral site를 차지하고 있는  $\text{La}^{3+}$  대신  $\text{Ca}^{2+}$ 로 치환하고, 마찬가지로 1a 자리에  $\text{Ga}^{3+}$  일부자리를 대신  $\text{Ta}^{5+}$ 를 치환시켜 합성된 물질이다.  $\text{Ga}^{3+}$ 의 경우 coordination number 가 6일 때, 즉 LGS 구조에서 octahedral site에 위치할 경우 이온반경은 약 0.62 Å이고, 치환되는 물질인  $\text{Ta}^{5+}$ 는 Ga의 자리인 octahedral site에 위치할 경우 0.64 Å이므로 이온반경이 다소 큰 편이다.  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 의 화학식에서 각각 x 값을 변화시키면서 얻어진 물질들에 대해 열처리후 상 확인을 위한 XRD 분석을 행하였다. 이 물질에 대한 XRD 결과를 Fig. 2에 나타냈다. x 값이 0과 0.05에 대해서만 단일상으로 합성이 되었고, 0.1과 0.2에 대해서는 많은 양의 이차상을 포함하고 있었다. 따라서 고상합성 반응의 결과로부터  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 의 solid solution 범위는  $0 \leq x \leq 0.05$ 로 상당히 좁은 영역에서 그 범위를 가지고 있었다.

#### 3.2. DTA 분석

고상 합성의 결과로부터 합성된 두가지 조성에 대해 congruent melt를 조사하기 위하여 DTA를 측정하였다.

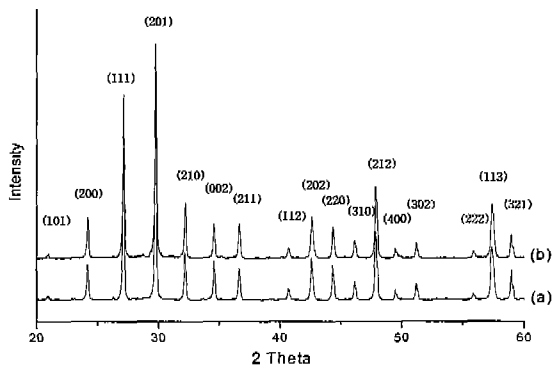


Fig. 2. The XRD pattern of  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  ( $x = 0, 0.05$ ) compounds.

조성  $x = 0$ 일 때 1320°C 부근에서 용융점이 나타났으며,  $x = 0.05$ 인 조성은 1312°C 부근에서 용융점을 보였다. 이와 같은 용점의 변화는 x 값의 변화에 따른 Ta의 양과 관련이 있는 것으로 사료된다. 또한 용융이 일어나는 경향이  $x = 0$ 에서 보다  $x = 0.05$ 인 조성에서 좀더 명확하게 대칭적인 그래프 형태를 보이며 균일하게 용융이 이루어짐을 알 수 있었다. 이 결과를 통하여  $x = 0.05$ 의 조성으로 결정성장을 행할 때 조성변동 없이 균일한 조성을 가지는 결정으로 성장이 될 것으로 기대되어 진다.

#### 3.3. 결정성장 및 분석

위의 고상 합성 반응과 조성의 congruency에 대한 조사를 바탕으로 우선 Micro Pulling Down방법의 결정 성장법에 따라  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 의  $x = 0.05$  조성에 대한 결정 성장을 행하였다. 이는 앞서 언급했듯이 대형의 Cz결정을 성장하기 전에 조사된 조성이 용액으로부터 성장이 가능한지의 여부를 판단할 수 있는 손쉬운 방법이기때 우선 시행되었다. 이 방법은 Ar과  $\text{O}_2$  가스를 넣어  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 의 휘발을 억제시키기 위한 분위기 조건이 불가능하므로 공기중에서 결정성장을 시도하였으며, 결정 성장을 위해 매우 짧은 시간 동안 행하여지므로 결정 성장시 발생할 수 있는  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 의 휘발에 의한 조성변동은 나타나지 않을 것으로 사료되었다. 물질을 용융시킨 후 보조 heater에 의한 분위기 온도는 약 900°C를 유지하여 주위 결정성장시 주위 분위기의 급격한 온도변화를 방지하여 결정에 크랙발생을 방지하고자 하였다. 결정성장 과정은 망원경을 통하여 관찰되어졌으며, [001] 방향의 LTG seed가 노즐과 접촉되면서부터 성장이 시작되어 직경 0.8 mm, 길이 60 mm의 약간의 노란색을 띠는 투명하고, 거친표면을 갖는 결정이 얻어졌다.

이를 바탕으로 하여 대형의 결정을 성장할 수 있는 Cz

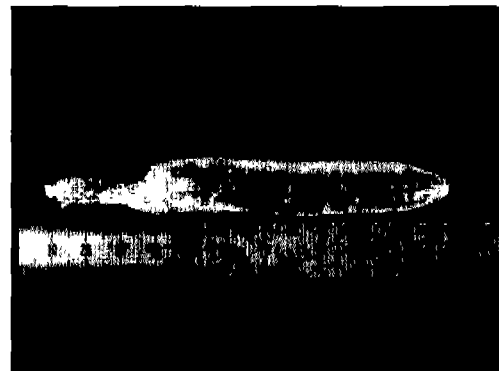


Fig. 3. As-grown  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  ( $x = 0.05$ ) crystal by the Cz method.

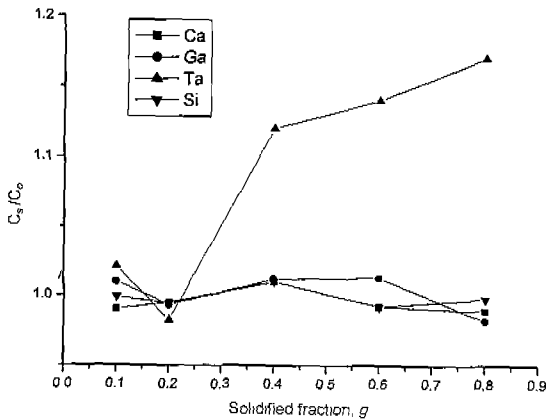


Fig. 4. The EPMA results of grown  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  ( $x = 0.05$ ) crystal, as a function of solidified fraction, g.

법을 통하여  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 의  $x = 0.05$ 의 조성에 대해 결정성장을 시도하였다. Cz방법에 의해 성장된 결정은 Fig. 3에서 보여지듯이 길이 110 mm, 직경 약 20 mm의  $\mu$ -PD의 결과와 동일하게 연한 노란색을 띠는 투명한 결정이 성장되었으며, 이때 초기 charging의 60%에 대한 양이 결정성장에 사용되었다.

이렇게 성장된 결정의 조성변동을 확인하기 위하여 EPMA 분석을 실시하였으며 이렇게 분석된 결과는 Fig. 4에서 보여지고 있다.  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  ( $x = 0.05$ )의 출발조성이 결정성장 방향에 따라 Ca, Ga, 그리고 Si의 경우 일정한 조성분포를 보이고 있었으나 Ta의 경우는 고화분율이 커질수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Ta의 결정내에서의 segregation coefficient 값과 연관되어 나타나는 현상으로 사료된다.

격자상수의 정확한 측정법은 그림에서 의심하는 방법에 따라 부분적으로 달라지므로 그 정밀도는 random error에 의해서 산란되어있는 측정치인 각점을 지나도록 갖는 직선의 정확성에 따라 틀려진다. 같은 물리량에 대해 여러번 측정하였고, 또한 만일 이 측정에서는 random error만 있다고 볼 때 측정치의 가장 정확한값은 오차의 자승의 합이 최소로 되는 값에서 결정이 된다. 그런 측정점에 가장 적당한 선을 그을 수 있도록 하는 해석법이 최소자승법이다[16]. 이러한 최소자승법에 근거해 성장된 결정의 격자상수를 분말 XRD를 통해 분석하였다. 분석된 격자상수  $a$ 와  $c$ 값으로부터 격자이방성을 계산하였고, 이 결과를 바탕으로 Langasite와 비교된 구조적 대칭성을 고찰하였다. XRD 결과를 바탕으로 한 계산 결과를 Fig. 5에 나타내었고,  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  ( $x = 0.05$ )는  $a = 8.107 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.968 \text{ \AA}$ 이었으며 격자이방성은 1.632였다. 이때 고화분율에 따라  $a$  값은 증가하고, 반면에  $c$  값은 감소하는 경향

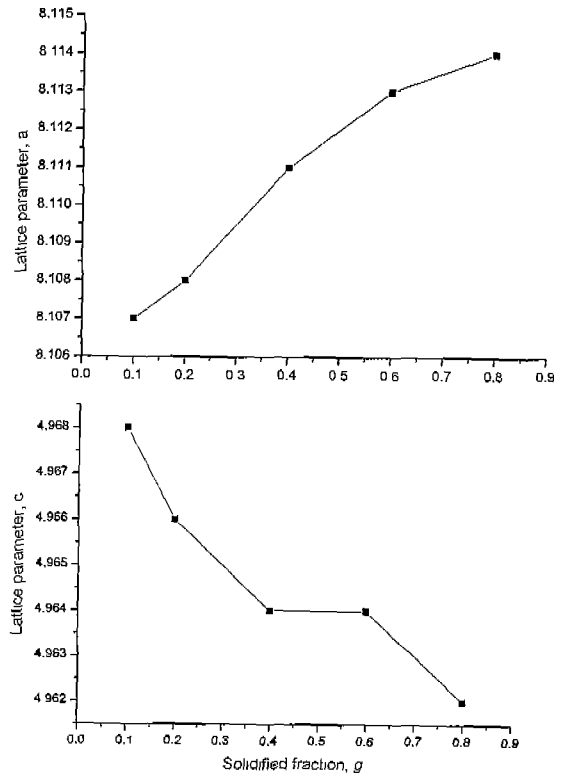


Fig. 5. The lattice constants  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  ( $x = 0.05$ ) crystal, as a function of solidified fraction, g.

을 나타내었다. 이는 EPMA의 결과로부터 고화분율에 따라 증가된 Ta의 양과 관련이 있는 것으로 사료된다. 보고되어진 결과[17]에 따르면 격자이방성이 클수록 압전성이 향상됨이 증명되었는데, 이에 따른  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  ( $x = 0.05$ ) 결정은 XRD 분석결과인 격자이방성을 통하여 보았을 때  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ 에 비해 다소 큰 압전성을 가질 것으로 고려되어진다. 이에 대한 구체적인 압전 특성평가는 현재 진행중에 있고, 측정결과는 곧 publish 될 것이다.

#### 4. 결 론

새로운 화합물인  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ )의 조성들에 대해 solid solution 범위와 congruency에 대해서 조사하였다. 조사결과  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 의 solid solution 범위는  $0 \leq x \leq 0.05$ 로 상당히 좁은 영역에서 그 범위를 가지고 있었고, 이중에서  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  ( $x = 0.05$ )의 조성은  $x = 0$ 에 비해 좀더 congruent melting 현상을 보이는 것으로 확인되었다. 이를 바탕으로 용액성장이 가능한지의 여부를 판단하기 위해

$\mu$ -PD 법이 도입되었고,  $\text{Ca}_3\text{Ta}_{1-x}\text{Ga}_{3+(5/3)x}\text{Si}_2\text{O}_{14}$  ( $x = 0.05$ )의 결정성장이 행해졌다. 옅은 노란색의 투명한 결정을 얻는데 성공하여, 대형의 결정을 성장시킬 수 있는 Cz 법을 통해 결정성장을 시도하였고, 그 결과 Cz방법에 의해 성장된 결정은 직경 20 mm, 길이 110 mm의 옅은 노란색을 띠는 투명한 결정을 얻었다. 이렇게 성장된 결정에 대해 EPMA 분석결과 결정성장 방향에 따라 Ca, Ga, 그리고 Si의 경우 일정한 조성분포를 보이고 있었으나 Ta의 경우는 고화분율이 커질수록 증가하는 경향을 나타내었다. 격자상수 측정에서는  $a = 8.107 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.968 \text{ \AA}$ 이었으며, 격자이방성은 1.632로 LGS와 비교해 더 나은 압전 특성을 가질 것으로 기대되어 진다.

### 감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터의 연구비에 의해 지원되었습니다. 이에 깊은 감사를 드립니다.

### 참고 문헌

- [1] A.A. Kaminskii, B.V. Mill, G.G. Khodhabagyan, A.F. Konstantinova, A.I. Okorochkov and I.M. Silvestrova, Investigation of Trigonal  $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  Crystals - I. Growth and Optical Properties, Phys. Stat. Sol. (a) 8 (1983) 387.
- [2] A.A. Kaminskii, E.L. Belokoneva, B.V. Mill, Yu. V. Pisarevskii, S.E. Sarkisov, I.M. Silvestrova, A.V. Butashin and G.G. Khodhabagyan, Pure and  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  and  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ , Phys. Stat. Sol. (a) 86 (1984) 345.
- [3] H.J. Eichler, D. Ashkenasi, H. Jian and A.A. Kaminski, Acentric Disordered  $\text{Nd}^{3+}:\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  Crystal. A Broadband Luminescence Material with High Thermal Conductivity to Generate Picosecond Laser Pulses, Phys. Stat. Sol. 146 (1994) 833.
- [4] I.H. Jung, K.H. Auh, Growth and Characteristics of Langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) Single Crystal for the Piezoelectric Applications, J. Korean Ceram. Soc. 36(6) (1999) 640.
- [5] B. Capelle, A. Zarka, J. Detaint, J. Schwartzel, A. Ibanez, E. Philippot, J.P. Denis, Study of Gallium Phosphate and Langasite Crystals and Resonators by x ray Topography, IEEE Inter. Freq. Cont. Symp. (1994) 48.
- [6] I.M. Silvestrova, P.A. Senushenkov, V. Bezelkin, Yu. V. Pisarevsky, Present Stage of  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  Research, Proc. 1993 IEEE Inter. Freq. Cont. Symp. (1993) 348.
- [7] T. Fukuda, K. Shimamura, T. Kohno, H. Takeda and M. Sato, New Piezoelectric Crystal Langasite, J. Jpn. Assoc. Cryst. Growth 22(5) (1995) 324.
- [8] K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohno and T. Fukuda, Growth and Characterization of Lanthanum Gallium Silicate  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  Single Crystals for Piezoelectric Applications, J. of Crystal Growth 163 (1996) 388.
- [9] H. Takeda, K. Shimamura, T. Kohno and T. Fukuda, Growth and Characterization of  $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  Single Crystals, J. of Crystal Growth 5284 (1996) 75.
- [10] K. Inoue and K. Sato, Propagation Characteristics of Surface Acoustic Waves on Langasite, Jpn. J. of Appl. Phys. 37 (1998) 2909.
- [11] V.H. Takeda, K. Shimamura, V.I. Chani and T. Fukuda, Effect of Starting Melt Composition on Crystal Growth of  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , J. of Crystal Growth 197 (1999) 204.
- [12] I.H. Jung and K.H. Auh, Crystal Growth and Piezoelectric Properties of Langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) Crystals, Mat. Lett. 41 (1999) 241.
- [13] I.H. Jung, K. Joo, K.B. Shim and K.H. Auh, Crystal Chemistry and Growth of  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  for the Applications of Filter and Resonator, J. Korean Association of Crystal Growth 9(1) (1999) 74.
- [14] A.A. Kaminskii, R. Kurbanov and A.A. Markosyan, *et al.*, The  $\text{SrO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  System, Russian J. of Inorg. Chem. 32 (1987).
- [15] D. Ukeuso, *et al.*,  $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$  形複合酸化物の陽イオン置換合成と結晶構造と壓電特性に関する研究 (1998) p 1.
- [16] B.D. Cullity, Addison Wesley, 2nd edition 360 (1978).
- [17] H. Takeda, J. Sato, T. Kato, K. Kawasaki, H. Morikoshi, K. Shimamura and T. Fukuda, Synthesis and Characterization of  $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  Single Crystals, Mater. Res. Bulletin 35 (2000) 245.