

수열법에 의한 올소인산염 결정의 육성과 성질에 관한 연구

김판채

동신대학교 무기재료공학과, 나주, 520-714

Studies on the growth and properties of orthophosphate crystals by the hydrothermal method

Pan-Chae Kim

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Dongshin Univ., Naju 520-714, Korea

요 약 올소인산염 결정의 육성을 수열법에 의해 행하였으며, 육성결정의 성질은 X선 회절, Vickers 경도계 등을 이용하여 조사하였다. AlPO_4 와 GaPO_4 의 출발원료는 Al_2O_3 또는 Ga_2O_3 와 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 혼합물을 고상반응시킨 뒤 얻어진 반응물을 수열처리하여 단상으로 제조하였다. 올소인산염 결정의 육성에 있어 큰 성장속도를 나타내는 수열조건은 다음과 같았다. 즉, AlPO_4 결정: 온도범위, $170\sim 200^\circ\text{C}$; 온도차, $15\sim 20^\circ\text{C}$; 수열용매, 4몰 HCl용액, GaPO_4 결정: 온도범위, $210\sim 240^\circ\text{C}$; 온도차, $25\sim 30^\circ\text{C}$; 수열용매, 4몰 HCl용액이었다. 육성결정의 형태는 저온에서 $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}1)$ 면이 발달하는 경향을 보였으나 육성온도가 증가함에 따라 (0001) 면이 잘 발달하였다. 한편, 올소인산염 결정($\text{AlPO}_4/\text{GaPO}_4$)의 성질은 다음과 같았다. 즉, 격자정수 (nm); $a = 0.494$, $c = 1.094$ / $a = 0.490$, $c = 1.105$, 밀도(gcm^{-3}); $2.62/3.56$, 경도(Nm^{-2}); 1.02×10^{10} / 7.06×10^9 , 굴절율; $n_o = 1.529 \pm 0.003$, $n_e = 1.519 \pm 0.003$ / $n_o = 1.611 \pm 0.006$, $n_e = 1.599 \pm 0.006$, 복굴절율; ± 0.01 / ± 0.012 , 유전율(Fm^{-1}); $6/7$ 이었다.

Abstract Orthophosphate crystals were grown by the hydrothermal method and the properties of grown crystals were investigated by means of X-ray diffraction. Vickers hardness tester, etc. The starting powders of AlPO_4 and GaPO_4 were prepared as a single phase by the solid state reaction of a stoichiometric mixture of Al_2O_3 or Ga_2O_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and the subsequently by the hydrothermal treatment. The hydrothermal conditions for high growth rates of the orthophosphate crystals are as

follows : AlPO₄ crystal; temperature ranges, between 170 and 200°C; temperature difference, 15 ~ 20°C, hydrothermal solvent, 4m HCl, GaPO₄ crystal; temperature ranges, between 210 and 240°C; temperature difference, 25 ~ 30°C, hydrothermal solvent, 4 m HCl. Morphologies of grown crystals tended to be bounded by (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) and (01 $\bar{1}$ 1) faces at low temperatures, and grew with well developed (0001) faces by increasing the growth temperature. On the other hand, the properties of orthophosphate crystals (AlPO₄/GaPO₄) were as follows : lattice parameters (nm); a = 0.494, c = 1.094 / a = 0.490, c = 1.105, density (gcm⁻³); 2.62 / 3.56, Vickers hardness (Nm⁻²); 1.02 × 10¹⁰ / 7.06 × 10⁹, refractive indices; n_e = 1.529 ± 0.003, n_o = 1.519 ± 0.003 / n_e = 1.611 ± 0.006, n_o = 1.599 ± 0.006, birefringence; ±0.01 / ±0.012, dielectric constant (Fm⁻¹); 6 / 7.

1. 서론

근년, 산업 및 민생용의 전자기기, 정보·통신기기의 비약적인 발전과 함께 정보 또는 통신처리용 소자에 있어서 channel 주파수 간격의 협대화, 사용주파수의 고주파와, 소형화, 경량화 등이 추진되고 있다. 이와 관련한 소자들 중에서 관심이 집중되고 있는 것중의 하나가 표면탄성파(Surface Acoustic Wave, SAW) 소자이다. SAW소자의 성능은 특히 사용되는 압전기판의 물성에 크게 의존하기 때문에 소자의 고성능화를 위해서는 기판재료의 개발이 필수적이다. 현재, SAW소자용 기판재료로서는 수정, LiNbO₃, LiTaO₃ 등의 단결정, PZT계 세라믹스, ZnO 박막 등이 있으나 VHF·UHF 대역에서의 SAW 손실이 적은 점 등으로 단결정을 주로 사용하고 있다. 특히 결정재료는 전파손실이 적고 사용가능한 주파수의 범위가 넓은 점 등의 특징 때문에 고주파용 재료는 단결정들이 독점하고 있다. 그러나, 현재 실용화되고 있는 수정 결정은 영(zero) 온도계수를 갖으나 전기기계 결합계수(k²) 값이 작기 때문에 소자 설계상의 제약이 큰 점이 결점이고, LiNbO₃ 및 LiTaO₃ 결정의 경우는 k² 값은 크나 온도특성이 좋지 않기 때문에 중심주파수의 온도변화에 대한

대책이 필요한 것 등의 결점이 있다. 일반적으로 SAW소자용 기판재료 및 진동자, 발진자용의 재료에 있어 요구되는 조건으로서는 k² 값이 클 것, 지연시간이 작을 것, 주파수의 온도계수가 작을 것 등이다[1, 2]. 따라서, 이들 소자의 고성능화를 위해서는 영 온도계수를 갖으면서 수정결정보다 큰 k² 값이 요구되나, Li₂B₄O₇, AlPO₄ 결정들이 이와 같은 조건에 만족하고 있어[3-7] 새로운 압전재료로서의 광범위한 응용이 기대된다.

울소인산염 결정 중에서 AlPO₄ 결정은 Stanley [8]에 의한 보고를 시작으로 하여 현재까지 많은 연구[9-19]가 행하여져 왔으며 이 결정은 수정결정과 같이 영 온도계수를 갖으면서 k² 값이 수정결정보다 약 2배 정도 크다고 보고[20-23]하고 있다. 한편, AlPO₄ 결정과 동일한 삼방정계의 결정구조를 갖고 있는 GaPO₄ 결정도 우수한 특성이 기대되어 결정육성에 관한 연구[24-34]가 진행되고 있으나 전기적 특성은 아직 알려져 있지 않고 있다. 이들 결정은 온도가 증가함에 따라 용해도의 값이 감소하는 negative 용해도 곡선의 특성 등으로 인하여 대형결정을 얻는데 어려움이 있어 실용화가 늦어지고 있다.

울소인산염 결정은 1000°C 이하에서의 상전이 온도를 갖으며 또한 용융점 부근의 온

도에서 분해가 일어나므로 결정육성의 방법은 수열법이 채택되어 오고 있으며 수열용매는 대부분 인산용액을 사용하여 왔다. 그러나, 올소인산염 결정의 육성에 필요한 출발원료의 합성에 대한 구체적인 data가 없으며 또한 효과적인 결정육성을 위하여 수열용매의 탐색, 육성방법의 개선 등에 대한 검토가 거의 이루어지지 않았다. 따라서, 본 연구에서는 $AlPO_4$ 및 $GaPO_4$ 에 대한 출발원료의 제조법을 확립시키고 동시에 수열용매, 육성방법 등을 검토하여 성장속도가 큰 수열조건을 찾아내었으며 그리고 얻어진 올소인산염 결정의 물리적 성질을 조사하였다.

2. 실험방법

출발원료로서의 $AlPO_4$ 및 $GaPO_4$ 분말은 Al_2O_3 또는 Ga_2O_3 와 $NH_4H_2PO_4$ 를 화학양론적 조성비에 의해 혼합하여 고상반응 시킨 뒤 이를 소정의 수열조건 하에서 합성하였다. 본 실험에서는 시차열분석(TG-DTA)에 의해 고상반응의 온도를 결정하였으며 수열적으로 합성한 분말은 X선 회절(XRD)의 분석으로 identification 하였다. 수열용매의 탐색 실험은 올소인산염 결정의 각종 용매에 대한 용해도 및 안정성을 비교 검토한 뒤 결정을 성장시키는데 있어 가장 효과적인 수열용매를 찾아내었다. 올소인산염 결정의 육성실험은 선택한 수열용매종의 용해도 곡선의 특성을 토대로 하여 수평 및 수직온도 구배법에 의해 행하였다. 수열육성 장치는 전기로, 압력제어계, 온도제어계로 구성되어지며 본 연구에서는 이를 기본으로 하여 자체 제작하였다. 반응용기 (autoclave)는 test-tube 형의 alloy steel 내부를 Pt-tube로 내장한 뒤 면접축과 내지식을 겸용시킨 밀폐방식을 채택하

여 가혹한 수열반응 조건에서도 적합하도록 설계, 제작하였다. 수열육성한 올소인산염 결정의 성장속도, morphology는 광학현미경으로 관찰하였으며 격자정수는 표준시료(Si 분말)를 사용하여 XRD에 의해 조사하였고 밀도는 비중병을 이용하여 측정하였다. 경도는 Vickers 경도계에 의해 정량적으로 산출하였으며 굴절율의 측정은 액침법을 이용하여 행한 뒤 이들 값으로부터 복굴절율을 계산하였다. 한편, 육성결정의 c축을 편광현미경으로 조사한 뒤 c축의 수직방향에 Au 전극 및 Pt 리드선을 만든 뒤 10kHz~1MHz의 범위에서 유전율의 주파수 의존성을 실온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 올소인산염 분말의 제조

올소인산염 결정의 육성에 대비하여 출발원료로서의 $AlPO_4$ 및 $GaPO_4$ 분말에 대한 제조법을 확립하였다. 본 연구에서는 $AlPO_4$ 분말의 합성을 Al_2O_3 와 $NH_4H_2PO_4$ 를 화학양론적 조성비로 혼합하여 고상반응시킨 뒤 얻어진 반응물을 인산 또는 염산용액 중에서 수열처리하는 방법과 $Al(OH)_3$ 분말을 인산용액 중에서 수열합성하는 방법을 검토하였다.

Fig. 1은 $Al_2O_3-NH_4H_2PO_4$ 혼합물에 대한 열분석의 결과이며 이를 토대로 하여 $800^\circ C$ 를 고상반응의 온도로 결정하였다. 이 조건에서 1일간 고상반응시켜 얻어진 반응물은 Fig. 2(a)에서와 같이 $AlPO_4$ 와 $Al(PO_3)_3$ 상이 공존하였으나 주생성물이 $AlPO_4$ 이기 때문에 이를 분쇄하여 $180^\circ C$ 의 4몰 인산 또는 염산 용액 중에서 48시간 동안 수열처리한 결과 Fig. 2(b)에서와 같이 결정성 $AlPO_4$ 분말을

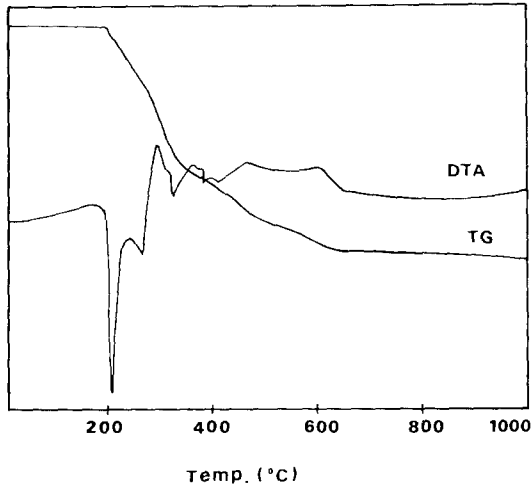


Fig. 1. Thermogravimetric and differential thermal analysis of the reaction product between Al_2O_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

단상으로 얻을 수 있었으며, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말의 경우는 200°C, 4몰 인산용액, 30시간의 수열처리 조건하에서 동일한 결과가 얻어졌다. 본 연구에서는 보다 저렴하게 그리고 수열면에서도 좋은 후자의 방법을 채택하였다. GaPO_4 분말의 합성은 ref. 28에서와 같이 Ga_2O_3 와 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 혼합물을 1000°C, 1일간의 조건하에서 2회 고상반응시킨 뒤 이를 분쇄하여 180°C의 4몰 인산용액 중에서 48시간 또는 3몰 염산용액 중에서 30시간 동안 수열처리하여 단상의 GaPO_4 분말을 합성하였다.

3.2. 수열용매의 선택

일반적으로 수열용매로서는 용해도가 클 것, 중간화합물의 생성 혹은 분해를 일으키지 않을 것 등의 조건을 만족하는 용액이어야 하며 그리고 수열용매 중에서 얻어지는 결정의 성장속도, 완전성 등의 평가를 행한 뒤 이들 결과를 토대로 하여 용매를 선택하

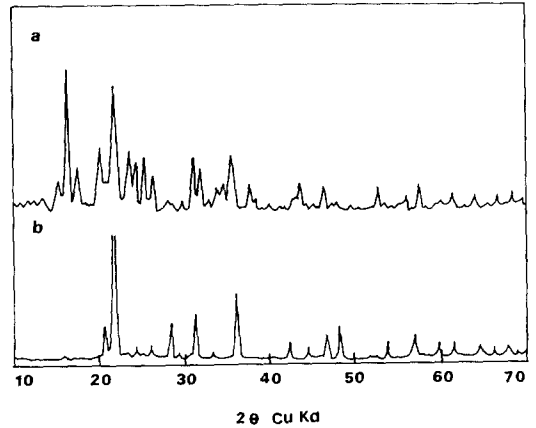


Fig. 2. X-ray diffraction profiles of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mixture (a) reacted at 800°C for 24 hrs and (b) hydrothermally treated at 180°C for 48 hrs in 4 m H_3PO_4 solution.

여야 한다. 올소인산염 결정의 합성에 있어서 대부분의 연구는 인산용액 중에서 행하였으나 일부의 연구가 염산 및 황산용액을 사용하였다. 이들 결과에 의하면 염산 및 황산용액이 인산용액보다 용해도가 큰 것으로 보고하고 있다[11,29,34,35]. 본 연구에서는 수열용매의 탐색을 Table 1에서와 같이 알칼리성, 중성, 산성 용액에 대하여 행하였다. 그 결과, 알칼리성 용액중에서는 $\text{Na}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 와 같은 염이 염기성의 조건하에서 생성하여 올소인산염의 분해가 일어나지만 중성 및 산성 용액 중에서는 안정성을 나타내었다. 이들 용액중에 올소인산염의 용해도에 대한 예비 실험을 행한 결과 중성용액 중에서 보다 산성용액 중에서의 용해도 값이 큰 것으로 나타났다. 따라서 염산, 인산, 황산과 같은 강산성 용액이 올소인산염 결정의 합성에 있어 적합한 수열용매이었다.

3.3. 올소인산염 결정의 육성

Table 1

Results of hydrothermal treatment of ortho-phosphate crystals in several solvents

HT solvent	Temp. (°C)	Duration (day)	Effect of solvent
0.1 m NaOH	300	5	No
0.1 m KOH	300	5	No
0.1 m Na ₂ CO ₃	300	5	No
4 m NaCl	180	5	Slight
4 m KCl	180	5	Slight
4 m NH ₄ H ₂ PO ₄	180	5	Slight
4 m NH ₄ Cl	180	5	Slight
4 m H ₃ PO ₄	180	5	Good
4 m HCl	180	5	Good
4 m H ₂ SO ₄	180	5	Good

올소인산염 결정의 육성실험은 150~300°C의 온도범위에서 negative인 용해도곡선의 특성[8,11,28]을 토대로 하여 수평 및 수직 온도 구배법을 채택하였으며 결정육성은 일정온도에서 반응용기 내의 저온부와 고온부의 온도차에 의한 대류를 이용하는 방법 또는 소정의 온도범위에서 일정한 승온속도를 갖고 천천히 승온시키는 방법으로 실험하였다. 이상과 같은 방법을 이용하여 올소인산염 결정의 육성에 적합한 온도영역을 조사한 결과 GaPO₄ 결정은 AlPO₄ 결정의 육성온도보다 높은 온도영역이 요구되었으며 실용적인 수열용매는 3-4몰의 염산, 인산, 황산용액이었다. Fig. 3에는 170~200°C 온도영역의 4몰 HCl용액 중에서 종자결정을 수열적으로 육성시킨 AlPO₄ 결정의 사진을 나타내었다. 양질의 AlPO₄ 결정을 얻을 수 있는 최적의 온도차는 15~20°C이었다. GaPO₄ 결정은 210~240°C 온도영역의 4몰 HCl용액 그리고 25~30°C 온도차의 수열조건 하에서 큰

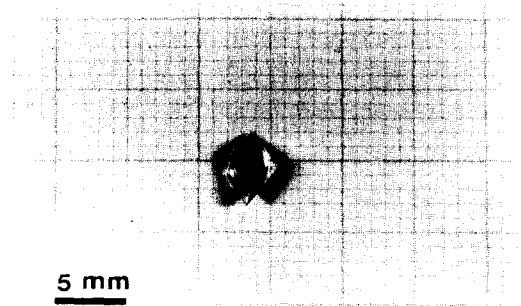


Fig. 3. Photograph of AlPO₄ single crystal grown hydrothermally by the horizontal temperature gradient method at 190°C for 14 days in 4 m HCl solution.

성장속도를 나타내었으며 이에 대한 결과는 ref. 34에서 이미 보고하였다. 이상의 육성실험에서 약 5mm 크기의 AlPO₄ 및 GaPO₄ 결정을 얻을 수 있었으며 이들 결정의 성장특성은 육성방법에 관계없이 수열용매의 종류 및 육성온도에 의존하는 것을 알았다. 이와 같은 것은 수열용매의 점성, 과포화도 등이 결정성장에 직접적인 영향을 준다고 생각되어 진다. 그리고 이들 결정의 육성거동은 c축 방향의 성장속도가 큰 것이 특징이지만 황산용액 중에서는 c축 방향의 성장이 억제되는 경향이 있고 염산용액의 경우는 c축 방향의 성장속도가 현저하게 큰 것을 알았다. 이와같은 결과는 수열용매의 점성, 이온수송의 정도 등이 관련된다고 생각된다.

한편, 육성결정의 (0111)면에 대한 전위밀도를 조사한 결과 염산과 황산용액 중에서 보다 인산용액 중에서 얻어진 결정의 전위밀도가 낮았다(Table 2). 이와 같은 것은 염산용액 중에서는 성장속도가 크기 때문에 성장중에 결함이 생기기 쉽고 황산용액의 경우는 점성이 높고 이온의 표면확산이 충분하지 않기 때문에 양질의 결정을 얻는 것이 곤란하

였다고 생각된다. 그리고 이들 수열용매 중에서 얻어지는 올소인산염 결정의 형태는 육성온도에 크게 의존하였다. 즉, 저온영역에서는 (10 $\bar{1}1$)면이 잘 발달하였으나 육성온도의 상승과 함께 (1010), (10 $\bar{1}1$) 및 (01 $\bar{1}1$)면이 발달하는 경향이 보이면서 고온영역에서는 (0001)면이 잘 발달하였다.

3.4. 육성결정의 성질

올소인산염 결정의 상전이를 조사한 결과 AlPO₄ 결정은 588°C에서 고온 석영형의 상

Table 2

Dislocation densities on the (01 $\bar{1}1$) face of orthophosphate crystals grown hydrothermally in several solvents

Solvent	Dislocation density (cm ⁻²)
4 m H ₃ PO ₄	10 ⁴ - 7 × 10 ⁵
4 m HCl	10 ⁴ - 8 × 10 ⁵
4 m H ₂ SO ₄	10 ⁴ - 10 × 10 ⁵

Table 3

The physical properties of AlPO₄ single crystals

Lattice parameter (nm) :	
a	0.494
c	1.094
Density (g/cm ³)	2.62
Hardness (N/m ²)	1.02 × 10 ¹⁰
Refractive index :	
n _x	1.529 ± 0.003
n _y	1.519 ± 0.003
Birefringence	± 0.01
Dielectric constant	6

으로 전이하였으나 GaPO₄ 결정은 고온 석영형상이 존재하지 않고 976°C에서 고온 cristobalite형으로 전이하는 특징이 있었다. Table 3과 4에는 올소인산염 결정의 성질을 나타내었다. AlPO₄ 및 GaPO₄ 결정은 동일한 결정구조를 갖기 때문에 격자정수의 값이 유사함을 알 수 있으며 이에 따라 물리적 성질이 상호 유사성을 나타내고 있다고 판단된다. 밀도는 화학조성 및 결정구조 등에 밀접한 관계가 있으나 GaPO₄ 결정의 밀도 값이 AlPO₄ 결정 보다 약간 큰 것은 단위격자에 있어 GaPO₄의 질량이 AlPO₄의 질량 보다 크기 때문이라고 생각된다. 이온간 결합력의 크기에 밀접한 관계가 있는 정도는 AlPO₄ 결정이 GaPO₄ 결정 보다 약간 큰 값을 나타내었다. 그리고 굴절율의 거동에서는 GaPO₄ 결정이 AlPO₄ 결정의 굴절율 보다 약간 큰 값을 나타내고 있으나 이것은 화학결합의 형식, 결합거리 등에 기인한다고 보아진다. 한편, 육성결정에 대하여 c축의 수직방향에 있어 유전율의 주파수 의존성을 실온에서 측정하였다(Fig. 4). 그 결과, AlPO₄ 결정은 약 6 Fm⁻¹이었으며 GaPO₄ 결정은 약 7 Fm⁻¹이었

Table 4

The physical properties of GaPO₄ single crystals

Lattice parameter(nm) :	
a	0.490
c	1.105
Density (g/cm ³)	3.56
Hardness (N/m ²)	7.06 × 10 ⁹
Refractive index :	
n _x	1.611 ± 0.006
n _y	1.599 ± 0.006
Birefringence	± 0.012
Dielectric constant	7

다. 이들의 값은 10 kHz ~ 1 MHz의 측정범위에서 주파수의 의존성은 거의 보이지 않았다. 그러나, 이와같은 거동은 강화형 분산의 초기단계에 상당한다고 생각되어지며 보다 높은 주파수의 어느 영역에서 유전율의 값은 변화할 것으로 예측된다. 이들 올소인산염 결정은 동일한 결정구조를 갖고 있으면서도 유전율의 값이 다른 것은 화학결합의 형식, 결합거리 등이 다르기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

올소인산염 결정(AlPO_4 , GaPO_4)의 수열육성에 있어 출발원료는 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 혼합물, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말 그리고 $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 혼합물을 사용하여 수열적으로 합성하였다. 올소인산염 화합물은 중성 및 산성 용액 중에서 안정성을 나타내었으며 결정성장에는 염산, 인산, 황산 용액이 유효한 수열 용매이었다. 결정육성에 사용한 수열장치 및

반응용기는 자체 제작하였으며 고온, 고압의 가혹한 수열반응 조건하에서도 실험이 가능하였을 뿐만 아니라 올소인산염 결정성장에도 요구되는 육성조건에도 만족하였다. AlPO_4 결정은 온도영역; 170~200°C, 온도차; 15~20°C, 4몰 HCl용액 그리고 GaPO_4 결정은 온도영역; 210~240°C, 온도차; 25~30°C, 4몰 HCl용액의 수열조건 하에서 큰 성장속도를 나타내었으며 이들 결정의 성장특성은 육성 방법에 관계없이 수열용매의 종류 및 육성온도에 의존하였다. 육성결정의 형태는 육성온도에 크게 의존하였으며 저온영역에서는 (10 $\bar{1}$ 1)면이 잘 발달하였으나 육성온도의 상승과 함께 (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) 및 (01 $\bar{1}$ 1)면이 발달하는 경향이 보이면서 고온영역에서는 (0001)면이 잘 발달하였다. AlPO_4 및 GaPO_4 결정은 동일한 결정구조를 갖기 때문에 물리적 성질이 상호 유사함을 알 수 있으며 그 결과는 다음과 같다. 즉, AlPO_4 결정: 격자정수 $a=0.494$, $c=1.094$ nm, 밀도 2.62 gcm^{-3} , 경도 1.02×10^{10} Nm^{-2} , 굴절율 $n_o=1.529 \pm 0.003$, $n_e=1.519 \pm 0.003$, 복굴절율 ± 0.01 , 유전율 6 Fm^{-1} , GaPO_4 결정: 격자정수 $a=0.490$, $c=1.105$ nm, 밀도 3.56 gcm^{-3} , 경도 7.06×10^9 Nm^{-2} , 굴절율 $n_o=1.611 \pm 0.006$, $n_e=1.599 \pm 0.006$, 복굴절율 ± 0.012 , 유전율 7 Fm^{-1} 이다.

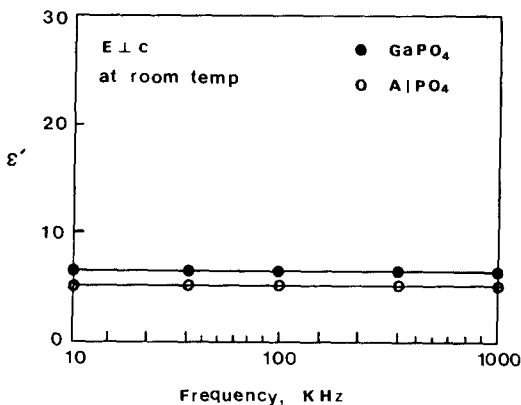


Fig. 4. Dielectric constant as a function of frequency for orthophosphate crystals along E.c at room temperature.

감사의 글

본 연구는 1992년 한국과학재단 핵심전문 연구(923-0600-004-2)의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] K. Shibayama, *Ferroelectrics* 42 (1982) 153.
- [2] J. Henaff, M. Feldmann and M.A. Kirov, *Ferroelectrics* 42 (1982) 161.
- [3] R.W. Whatmore, F.W. Ainger and I.M. Young, *Electronics Letters* 17 (1981) 11.
- [4] R.M.O'connell and P.H. Carr, *Sonics and Ultrasonics*, SU- 24 (1977) 376.
- [5] A. Jhunjhunwala, J.F. Vetelino and J.C. Field, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 887.
- [6] D.G. Morency, W. Soluch, J.F. Vetelino, S.D. Mittleman, D. Harmon, S. Surek and J.C. Field, *Appl. Phys. Lett* 33 (1978) 117.
- [7] I.M. Silvestrova, O.A.A. Ozhevskii, Y.V. Pisarevskii, A.A. Shternberg and G.S. Mironova, *Soviet Phys. Solid State* 29 (1987) 1979.
- [8] J.M. Stanley, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1689.
- [9] T. Rey, *Z. Krist.* 124 (1966) 161.
- [10] E.D. Kolb and R.A. Laudise, *J. Crystal Growth* 43 (1978) 313.
- [11] E.D. Kolb, J.C. Grenier and R.A. Laudise, *J. Crystal Growth* 51 (1981) 178.
- [12] E.D. Kolb and R.A. Laudise, *J. Crystal Growth* 56 (1982) 83.
- [13] V.I. Popolitov and I.M. Yaroslavskii, *Soviet Phys. Crystallogr.* 29 (1984) 490.
- [14] A.A. Shternberg, G.S. Mironova and O. V.Zvereva, *Soviet Phys. Crystallogr.* 31 (1986) 712.
- [15] K. Byrapp, J.S. Prasad and S. Sri-kantaswamy, *J. Crystal Growth* 79 (1986) 232.
- [16] A.B. IlyaeV, V.I. Popolitov, B.S. Umarov, I.M. Yaroslavskii and M.I. Yaroslavskii, *Soviet Phys. Crystallogr.* 31 (1986) 120.
- [17] B. Boulogne, P. Francois, P. Cordier, J.C. Doukhan, E. Philippot and J.C. Jumas, *Phil. Mag.* 57 (1988) 411.
- [18] L. Coury, F. Babonneau, M. Henry and J. Livage, *C. R. Acad. Sci. Paris. Seric 2*, 309 (1989) 799.
- [19] K. Byrappa and U.D. Prahallad, *J. Mater. Sci. Lett.* 8 (1989) 1016.
- [20] Z.P. Chang and G.R. Barsch, *Sonics Ultrasonics* SU-23 (1976) 127.
- [21] J. Henaff, M. Feldmann and M.A. Kirov, *Ferroelectrics* 42 (1982) 161.
- [22] H. Wang, B. Xu, X. Liu, J. Han, S. Shan and H. Li, *J. Crystal Growth* 79 (1986) 227.
- [23] J.C. Jumas, A. Goiffon, B. Capelle, A. Zarka, J.C. Doukhan, J. Schwartzel, J. Detaint and E. Philippot, *J. Crystal Growth* 80 (1987) 133.
- [24] S. Hirano, K. Miwa and S. Naka, *J. Crystal Growth* 79 (1986) 215.
- [25] B.N. Litvin, V.I. Popolitov, M.A. Simonov, O.V. Yakubovich and I.M. Yaroslavskii, *Soviet Phys. Crystallogr.*, 32 (1987) 284.
- [26] A.Y. Klimova, A.A. Shternberg, G.S. Mironova, O.V. Zvereva and B.N. Grechushnikov, *Soviet Phys. Crystallogr.* 32 (1987) 463.
- [27] A. Requardt and G. Lehmann, *Phys. stat. Sol.(b)* 127 (1985) 695.
- [28] S. Hirano and P.C. Kim, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62 (1989) 275.
- [29] S. Hirano and P.C. Kim, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 2805.
- [30] S. Hirano and P.C. Kim, *J. Mater. Sci.* 25

- (1989) 4772.
- [31] G. Engel, H. Klapper, P. Krempf and H. Mang, *J. Crystal Growth* 94 (1989) 597.
- [32] S. Hirano, P.C. Kim, H. Orihara, H. Umeda and Y. Ishibashi, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 2800.
- [33] M. Nakamura, H. Orihara, Y. Ishibashi, P.C. Kim and S. Hirano, *J. Phys. Soc. Jpn.* 59 (1990) 1831.
- [34] P.C. Kim and S. Hirano, *J. Kor. Ass. Crystal Growth* 1 (1991) 60.
- [35] O. Cambon, A. Goiffon and E. Philippot, *J. Solid State Chem.* 78 (1989) 187.