

용제법에 의한 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 단결정 성장

임경연 · 박찬석 · 최덕용 · 정수진
서울대학교 무기재료공학과

Growth of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Single Crystals by Flux Method

K. Y. Lim, C. S. Park, D. Y. Choi and S. J. Chung

Department of Inorg. Mat'ls Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

요 약

$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN)은 대표적인 완화형 강유전체로 완만형상전이 거동을 연구하는데 중요한 재료로 이용되고 있다. 본 연구에서는 양질의 PMN 단결정을 성장시킬수 있는 조건을 결정하고 미세구조를 관찰하고자 하였다. PMN 단결정을 용제법 중 자발핵생성법과 상단종자정법을 이용하여 성장하였다. PbO 용제를 이용하여 2-5 mm의 결정을 성장시켰고, MgO를 100% 이상 용제로 첨가하였을 때 PMN 결정만이 성장됨을 관찰하였다. $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 용제를 이용하여 (001)면이 잘 발달한 결정을 얻을 수 있었다. $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 용제를 이용하여 상단종자정법에 의해 1 cm 이상의 큰 단결정을 성장하였다. 안정된 성장조건을 마련하기 위해서는 종자정의 회전속도와 냉각속도, 종자정의 방향 등의 변수를 최적화하기 위한 계속적인 실험이 필요하다. 한편으로 가공한 결정의 전자선 회절패턴을 통해 미소부위에서 Mg^{2+} 와 Nb^{5+} 가 1:1의 규칙배열을 하고 있음을 확인하였다.

Abstract

A perovskite relaxor ferroelectrics PMN is used as an important material to investigate the diffusive phase transition phenomena. In this study PMN single crystals were grown and the microstructure were observed. For the growth of PMN single crystals, the spontaneous nucleation technique and the TSSG technique were used. 2-5 mm single crystals were grown from PbO self flux and it was observed that only PMN crystals were grown when excess MgO was added over 100% as flux. Single crystals with well developed (001) faces were obtained from $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ flux. Single crystals larger than 1 cm were grown from $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ flux by TSSG technique. For higher quality crystals, optimization of the variables such as the rotation speed of seed crystal, the orientation of seed crystal, and cooling rate is needed. With grown crystals, it was confirmed by TEM diffraction pattern of thin plate crystal that the 1:1 ordering of Mg^{2+} and Nb^{5+} with small volume exists.

1. 서 론

$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN)은 대표적인 완화형강유전체(relaxor ferroelectrics)로 완만형상전이(diffusive phase transition) 거동을 연구하는데 중요한 재료로 이용되고 있다. 이들은 $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 로 표현되는 복합페로브스카이트 화합물의 하나로 Mg^{2+} 와 Nb^{5+} 가 B자리를 불규칙하게 차지하고 있다. 유전율

이 상온에서 매우 높고, 온도변화와 주파수변화에 크게 민감하지 않고, 비교적 저온에서 소결할 수 있다는 이점 때문에 다층콘덴서 재료로 이용되고 있다. 또한 큰 전왜계수를 보이며 상온에서 이력이 거의 없어 빠른 응답속도와 미소변위의 제어가 필요한 액츄에이터 재료로의 이용이 예상된다.

일반적으로 강유전체는 상유전상에서 강유전상으로의 상전이가 명확히 정의되어 있는 상전이 온도에

서 자발분극의 불연속적이고 순간적인 증가를 수반하는 강유전상전이를 한다. 그러나 PMN과 같은 완화형강유전체는 상전이온도가 명확히 정의되지 않고 비교적 넓은 온도영역에서 유전상수가 서서히 증가한 후 다시 서서히 감소하는 완만형상전이 거동을 보인다.^{1, 2, 3, 4)} 저온에서는 전형적인 강유전체가 갖는 분극의 이력현상을 보이지만, 유전율이 극대값을 갖는 온도에서 이러한 이력현상은 아주 작아지고 상온에서는 이력현상이 관찰되지 않는다.^{2, 5)}

PMN은 B자리를 차지하는 이온이 규칙성을 가지지 않는다고 알려져 있다. 그러나, A. D. Hilton 등⁶⁾은 최근에 Mg^{2+} 와 Nb^{5+} 이온이 1:1로 배열하는 미소영역이 존재함을 확인하였다. 이러한 영역의 존재는 국부적으로 조성의 불균일을 초래하며, 완만형상전이 거동과 깊은 관련이 있을 것으로 보고 많은 연구가 이루어져왔다.^{7, 8)}

PMN에 대한 연구는 단일상 합성이 어렵기 때문에 순수한 화합물을 얻기 위한 합성 및 소결 공정과 유전율 등 물성에 관한 연구가 주로 이루어져 왔다. 완화형강유전체의 일반적인 성질인 완만형 상전이 거동에 대한 연구는 미세구조 및 결정화학적 측면^{6, 9, 10, 11)}에서 이루어져왔는데, 이를 위해서는 pyrochlore 상이 없고 결정입계가 없는 양질의 단결정을 이용하는 것이 필요하다. 단결정 성장에 대한 보고는 그다지 많지 않아,^{5, 12, 13)} 성장조건에 대해서는 완전한 연구가 이루어지지 않은 실정이다.

본 연구에서는 PMN과 같은 완화형강유전체의 여러 가지 흥미로운 거동과 미세구조를 관찰하기 위해 결합이 없는 양질의 단결정을 성장하고자 하였다. 자발핵생성법에 의한 결정성장을 통해 용제의 종류와 원료의 조성에 따른 PMN 상의 안정성과 성장된 결정의 품질을 조사하였다. 그리고 최초로 상단중자정법을 이용하여 양질의 대형 단결정을 성장하고자 하였다. 성장된 결정을 전자현미경으로 관찰하여 1:1 배열을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

원료조성은 PMN 조성과 용제로 사용되는 PbO, 87(wt%)PbO-13(wt%)B₂O₃의 비를 변화시켰다. MgO 양에 따른 pyrochlore 상의 생성거동을 관찰하

기 위하여 MgO의 첨가량을 변화시켰다. PbO 용제를 이용한 경우 용제의 조성을 40, 50 wt%로 변화시켰고, 과량으로 첨가되는 MgO는 원래 PMN 조성의 MgO 양보다 5, 25, 100, 230% 많이 첨가하였다. PbO-B₂O₃ 용제를 이용한 경우에는 Bonner 등¹²⁾이 실험한 조성을 참고하여 실험하였다. Bonner 등은 Kyropoulos 법으로 PbO-B₂O₃ 용제를 사용하여 PMN결정을 성장시켰는데 알맞는 용액의 조성이 PbO:55-80, MgO:5-25, Nb₂O₅:4-15, B₂O₃:6-20 mol%라고 제시했고 실제 그의 실험에서는 PbO:60, MgO:20, Nb₂O₅:6, B₂O₃:14 mol% 조성의 용액을 사용하였다. 자발핵 생성법에 의해 결정을 성장시킬때는 용액의 휘발을 억제하기 위해 백금도가니를 뚜껑으로 밀봉하였다. 상단중자정법에서는 도가니를 밀폐시킬 수 없으므로 PbO 용제만을 이용한 경우에는 PbO의 휘발량이 많아 결정성장이 불가능하였다. PbO 용제에 B₂O₃가 첨가되면 휘발이 억제된다고 알려져 있어 PbO-B₂O₃ 용제를 이용하여 실험하였다.

원료가 들어있는 도가니를 액상선보다 70°C 정도 높은 온도에서 5시간정도 균질화(soaking)하였다. 균질화 온도가 높아지면 PbO가 휘발되는 양이 많아지고 백금도가니를 침식시키는 것으로 알려져 있다. 원료조성에 따른 액상선과 준안정 영역의 온도가 모두 다르므로 조성에 따라서 결정성장이 시작되는 온도가 모두 다르다. 그리고 도가니에 분말을 채우는 과정과 성장되기 전, 균질화 과정중에 PbO의 휘발에 따른 조성변화가 이루어질 것으로 예상할 수 있다. 따라서 이를 감안하여 출발원료 조성의 액상선으로 여겨지는 온도보다 약 30°C 높은 온도에서부터 결정성장을 시작하였다. 결정의 수를 줄여 큰 결정을 성장시키기 위해 1°C/h로 10°C 구간에서 냉각하고 5°C 승온하는 구간반복과정(cycling technique)을 3-4회 반복하였다. 이 과정을 거친 후 1°C/h로 150-300°C 구간에서 냉각하여 결정을 성장하였다. 성장이 끝난후 상온까지 100°C/h로 냉각하였다.

상단중자정법에서는 용액의 상태를 관찰할 수 없으므로 원료가 완전히 녹은 온도에서 50-70°C 높은 온도에서 백금선으로 만든 교반기를 이용하여 2시간 정도 교반하여 용액을 균질화하였다. 종자정의 크기가 작을 경우 정확한 담금온도를 찾을 수 없어서 담금온도보다 낮은 온도에서 종자정을 담겼다.

PbO의 휘발이 용액의 조성을 변화시키므로 용액의 이력에 따라 종자정 담금 온도가 달라질 수 있다. 따라서 승온, 균질화의 과정을 일정하게 하여 매 실험시 비슷한 이력을 갖은 상태에서 비슷한 종자정 담금온도를 유지하고자 하였다. 온도를 변화시키면서 종자정을 담귀보아 녹지도 성장하지도 않는 담금온도를 찾기 위해 종자정을 담근 채로 12시간 이상 유지하며 그 변화를 관찰하였다. 온도를 변화시키면서 종자정담금을 시행하고 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 로 냉각시키면서 결정을 성장시켰다. 또 종자정의 방향을 변화시키면서 그 영향을 관찰하였다. 이때 종자정의 회전속도는 50 rpm으로 고정하였다.

성장된 결정의 상을 확인하기 위하여 X-선 분말회절분석을 하였다. 성장된 결정을 분말로 만들어 $\text{Cu-K}\alpha$ 선을 사용하여 $2\theta=10\text{-}100^{\circ}$ 에서 측정하고 $\text{K}\alpha_2$ 에 의한 피크를 제거한 후, 상분리 여부를 관찰하였다.

성장된 결정의 결합과 분역구조를 관찰하기 위해 투과편광현미경으로 관찰하였다. 현미경 관찰을 위해 성장된 결정을 diamond saw로 적당한 크기로 자른 후 SiC 사포와 다이아몬드 paste로 표면을 연마하였다.

성장된 결정을 (111)박편으로 가공하여 전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 단결정 성장

자발핵생성법으로 PbO 용제를 이용한 경우에 용제의 조성비를 40, 50으로 변화시킨 경우 모두 3-5 mm의 특정한 면이 없는 결정을 얻을 수 있었다. 용액의 조성에 따라서는 결정의 크기나 모양이 그다지 변화하지 않았다. 결정은 연노랑색이었고 내부는 투명하였다. 성장된 결정의 사진은 Fig. 1과 같다.

용제의 조성이 50 wt%일 때 과량으로 첨가하는 MgO의 양이 25%가 될 때까지 PMN 결정과 함께 pyrochlore 상도 관찰되었다. 그러나 100% 이상 첨가한 경우에는 순수한 PMN 상만이 관찰되었다. 따라서 이후 실험에서는 pyrochlore 상을 억제하기 위해서 MgO를 100% 이상 과량으로 첨가 하였다.

PMN 세라믹을 소결할 때에는 MgO를 5% 정도 과량으로 첨가함으로써 pyrochlore 상을 억제할 수

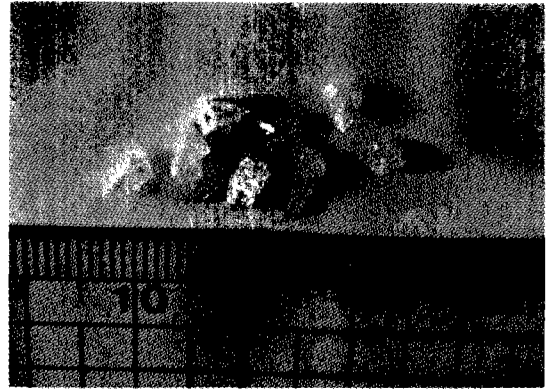


Fig. 1. The transparent and greenish yellow PMN crystals grown from 50 wt% PbO flux.

있는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ pyrochlore 상은 $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$ 계 화합물로 Pb^{2+} 와 Nb^{5+} 는 서로 반응을 잘 한다. 그러나 Mg^{2+} 는 다른 이온과 반응성이 적어서 PMN 소결시에 Mg^{2+} 가 부족한 pyrochlore 상과 MgO 상으로 남게 된다고 설명되고 있다. 결정성장의 경우, 용제로 존재하는 많은 양의 PbO는 MgO와 Nb_2O_5 중 반응성이 좋은 Nb_2O_5 와 반응하여 pyrochlore 상으로 되려는 경향을 갖는다. 따라서 소결할 때보다 더 많은 양의 MgO를 첨가함으로써 PbO가 Nb_2O_5 , MgO와 동시에 반응할 확률을 더 크게 하여 pyrochlore 상의 핵생성을 억제할 수 있었다고 생각된다.

$\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 용제를 사용한 실험에서는 4-5 mm 크기의 (001)면이 잘 발달한 결정을 얻었다. 성장된 결정은 크게 두가지 형태로 분류할 수 있었다. 첫 번째로는 진한 노란색을 띠는 깨끗한 결정을 들 수 있다. 이들은 대체로 $4\times 4\times 2\text{ mm}^3$ 의 크기로 한 면은 정사각형이지만 다른 한 방향의 길이가 짧은 직육면체 모양을 하고 있었다. 또한 넓은 면에는 면의 가운데 부분에 오목하게 결정이 성장되지 않은 부분이 관찰되었다. 두 번째는 (001)면이 잘 발달하고 검은색을 띠는 부분과 반대편에 연노랑색을 띠는 부분으로 된 정육면체 모양의 결정이다. Fig. 2에 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 용제로부터 성장된 결정의 사진을 나타내었다.

깨끗한 결정은 용액의 표면에서 핵생성되어 성장한 것으로 여겨진다. 결정이 용액보다 비중이 작으므로 성장중에 계속 떠 있게되어 용액 윗부분면으로서는 성장을 할 수 없어 정육면체 모양을 띠지 못했을

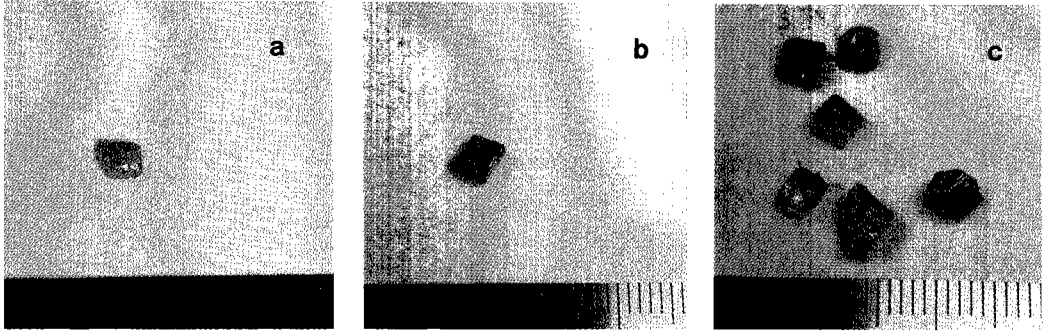


Fig. 2. The PMN crystals grown from $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ flux at a 1°C/h cooling rate. a) dark surface crystals; b), c) greenish yellow crystals.

것으로 생각된다. 또 한 쪽 면에서 오목한 부분이 관찰되었는데 이면은 용액 표면에서 윗부분을 향한 면으로 생각된다. 용액의 부력에 의해 용액표면 위로 올라와 있는 부분의 가장자리만 용액과 접하므로 그 부분에서는 성장이 일어나지만 가운데 부분은 성장하지 못하여 오목하게 남았을 것으로 생각된다.

한쪽 표면이 검은 결정은 주로 도가니 벽이나 바닥에서 얻어졌는데, 단면을 관찰하여 보면 표면으로부터 약 0.1-0.5 mm 부분까지 검은 색을 띠었고 나머지 부분은 다른 결정과 같은 연두색을 띠었다. WDS로 조성을 측정해본 결과 검은 색을 띠는 부분에서는 Pb의 함량이 상대적으로 적었다. Table 1에 자발핵생성법에 의한 결정성장실험에 대한 결과를 정리하였다.

상단종자정법으로 단결정을 육성할 경우 PbO의 휘발 때문에 매 실험마다 종자정 담금온도가 달라질 것으로 예상된다. 따라서 먼저 종자정 담금 이전의 이력을 고정시키고 종자정 담금 온도를 조사

하였다. 주어진 조건에서 조사된 종자정 담금온도는 약 1143°C 였다. 상단종자정법으로 성장시킨 단결정의 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 성장된 결정은 (001)면이 발달하였다. $\langle 001 \rangle$ 종자정을 사용하여 성장된 결정의 (001)면은 용액과 평행하게 놓이게 되는데, 종자정의 회전에 의한 강제대류가 용액에 가해지므로 (001)면은 아랫부분에서 올라오는 높은 온도의 용액을 만나 성장이 이루어지지 못하여 결정이 용액의 내부로 조금 밖에 성장하지 못하였다. $\langle 011 \rangle$ 방향의 종자정을 쓴 경우에는 용액의 아랫부분으로 (001)면이 향하지 않으므로 용액내부로의 성장속도가 수평방향의 성장속도와 비슷하였다.

3-2. 성장외형 및 미세구조 관찰

성장된 결정은 다음과 같이 크게 세가지 형태를 띠고 있다.

1. PbO 자체용제를 이용해 얻은 불규칙한 모양의

Table 1. The summary of PMN single crystals growth by spontaneous nucleation method

flux	PbO			PbO-B ₂ O ₃	
flux composition (wt%)	50 5	50 25	50 230	40 100	PbO 56, B ₂ O ₃ 5.3
cooling rate (°C/h)	1			0.8	1 0.1~0.3
growing temp. (°C)	1250~1100		1250~920	1180~860	1150~860
flux evaporation	9/60		13/140	30/200	3/50
Phases of grown	PMN & pyrochlore		PMN		PMN
crystal shape	no face, dendrite, plate, greenish yellow				(001) face, greenish yellow, dark surface
crystal size	5×3×2 mm ³			4×4×2 mm ³ 12×12×6 mm ³	

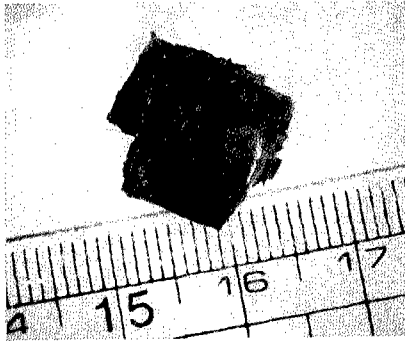


Fig. 3. The PMN crystals from $PbO-B_2O_3$ flux by top seeded solution technique.

연노랑색 결정

2. $PbO-B_2O_3$ 용제를 이용하여 얻은 (001)면이 발달한 연노랑색의 결정

3. $PbO-B_2O_3$ 용제를 이용하여 얻은 표면이 검은색을 띠는 결정

PbO 자체용제를 이용한 경우에는 특별한 결정학적인 면이 발달하지 않음을 확인하였는데 이는 문헌에서의 보고¹³⁾와 일치한다. 특히 I. E. Myl'nikova 등⁵⁾은 PbO 용제를 이용한 경우에 결정성장 초기에 (001)면이 발달한 cube 형태이다가 어느 순간에 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 비정상적으로 성장하면서 안정된 성장단계가 깨져 불규칙한 모양을 갖게 된다고 보고하였는데, 이에 따르면 PMN 결정은 항상 $\langle 111 \rangle$ 방향의 성장속도가 빠르고 B_2O_3 가 용제로 첨가되었을 때, 용액내에서 PMN 결정이 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 성장하는 것을 억제하여 (001)면이 나타나게 됨을 알 수 있다.

3. 항처럼 검은색을 띠는 부분은 주로 도가니 벽이나 용액내부에서 성장한 결정에서 관찰되었다. WDS로 표면의 조성을 분석한 결과 검은 부분은 상대적으로 MgO 와 Nb_2O_5 의 양이 많았고 PbO 의 양은 적었다.

3-3. PMN의 분해

PMN 결정을 PbO 분위기 하에서 $1120^\circ C$ 에서 48시간 이상 유지하였을 때 pyrochlore 상으로 분해됨을 관찰하였다. PZN($PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$)의 경우 고온에서 장시간 유지하면 pyrochlore 상으로 분해된다고 보고되어¹⁵⁾ 있으나, 지금까지 상대적으로 안

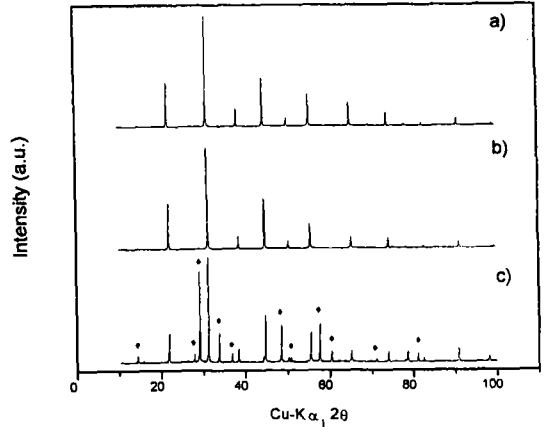


Fig. 4. X-ray powder diffraction pattern of PMN (a) grown crystal by top seeded solution technique; (b) grown crystals having dark surface; (c) annealed crystal (Filled diamonds represent the pyrochlore peaks).

정한 상으로 알려진 PMN이 pyrochlore 상으로 분해됨을 관찰한 보고는 없었다.

성장된 결정과 열분해된 후의 X-선 회절패턴을 Fig. 4에 나타내었다.

3-4. TEM 회절패턴

성장된 결정을 (111)면으로 얇게 가공하여 TEM 회절패턴과 이미지를 관찰하였다. [112] 회절패턴에서 $\frac{1}{2}(111)$ 회절점을 관찰하였다. 이는 B자리 이온

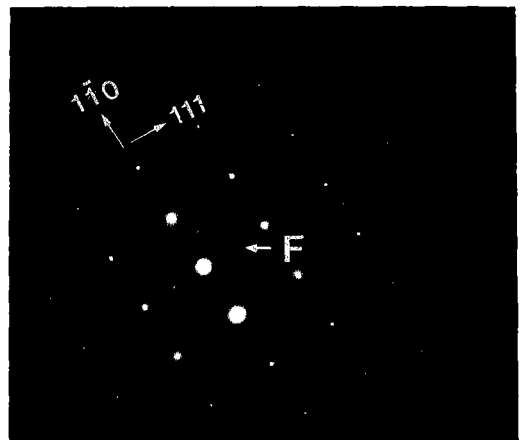


Fig. 5. Electron diffraction pattern of PMN single crystal taken with the $\langle 112 \rangle$ beam direction. F-spot is indicated with arrow.

의 질서배열에 의한 것으로 문헌에서의 보고^{16, 17, 18)}와 일치한다. 그러나 문헌에서는 분말을 SADP로 관찰하였으나 본 실험에서는 단결정 시편을 이용하여 시편의 전체영역에서 $\frac{1}{2}(111)$ 회절점을 관찰하였다.

시편전체에 걸쳐서 특별한 결함이 관찰되지 않았고 전체적으로 균일하였다. 회절패턴을 Fig. 5에 나타내었다.

4. 결 론

PMN 단결정을 성장하기 위하여 용제법 중 자발 핵생성법과 상단종자정법을 이용하여 실험하였다. 자발핵생성법에서 PbO 자체용제를 이용할 경우 비교적 깨끗한 결정을 성장할 수 있었지만 결정학적인 면은 생기지 않았다. 또한 pyrochlore 상을 억제하기 위해서는 MgO를 100% 이상 과량 첨가해야 함을 알았다. PbO-B₂O₃계 용제를 이용한 경우 (001)면이 잘 발달한 결정을 얻을 수 있었다. 성장된 결정은 표면에서 핵형성 후 성장한 연노랑색의 깨끗한 결정과 도가니 벽에서 성장된 표면에 검은색을 띠는 결정 등 두가지 형태로 나타났다.

상단종자정법을 이용하여 1 cm 이상의 결정을 성장할 수 있었다. 고온에서 PbO의 휘발을 고려하여 종자정 담금 이전의 이력을 고정시키고 종자정 담금온도를 조사하였다. 안정된 성장조건을 마련하기 위해서는 종자정의 회전속도와 냉각속도, 종자정의 방향 등의 변수를 최적화하기 위한 지속적인 실험이 필요하다고 생각된다.

박편으로 가공한 결정의 TEM 회절패턴을 통해 Mg²⁺, Nb⁵⁺가 1:1 질서배열을 하는 미소영역이 존재함을 확인하였다. 성장된 결정을 고온의 PbO 분위기에서 장시간 유지하여 pyrochlore 상으로 분해됨을 관찰하였다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 학술연구

조성비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, 3 (1958) 1380.
- 2) V. A. Bokov and I. E. Mylnikova, *Sov. Phys. Solid. State.*, 3 (1961) 613.
- 3) W. A. Bonner, E. F. Dearborn, J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uiert, *Appl. Phys. Lett.*, 10 [5] (1967) 163.
- 4) N. Setter and L. E. Cross, *J. of Crystal Growth*, 50 (1980) 555.
- 5) A. V. Shubnikov et. al., "Growth of crystals", (Consultants Bureau, NewYork, 1962), vol 3, pp. 309.
- 6) A. D. Hilton, D. J. Barber, C. A. Randall, and T. R. Shourt, *J. of Mat. Sci.*, 25 (1990) 3461.
- 7) G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, and A. I. Agranovskaya, *Soviet Phys. - Solid State*, 1 (1959) 150.
- 8) N. de Mathan, E. Husson, and A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, 27 (1992) 867.
- 9) N. Setter and L. E. Cross, *Ferroelectrics*, 37 (1981) 551.
- 10) L. A. Shebanov, P. P. Kapostins, and J. A. Zvirgzds, *Ferroelectrics*, 56 (1984) 53.
- 11) H. Arndt, F. Sauerbier, and G. Schmidt, *Ferroelectrics*, 79 (1988) 145.
- 12) W. A. Bonner and L. G. Van Uiert, *Mat. Res. Bull.*, 2 (1967) 131.
- 13) Z. G. Ye, P. Tissot and H. Schmid, *Mat. Res. Bull.*, 25 (1990) 739.
- 14) Swartz and T. R. ShROUT, *Mat. Res. Bull.*, 17 (1982) 1245.
- 15) Hyun M. Jang, S. Hoon Oh, and Jong H. Moon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [1] (1992) 82.
- 16) E. Hussen, M. Chubb and A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, 23 (1988) 357.
- 17) J. Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[4] (1989) 593.
- 18) H. B. Krause and D. L. Gibbon, *Zeitschrift fur Kristallographie*, Bd.134 (1971) S. 44.