

열플라즈마를 이용한 탄화규소 분말의 합성

박혁상* · 이시우

포항공과대학 화학공학과 재료공정연구실
산업과학기술연구소 무기재료 연구분야
(1990년 2월 17일 접수, 1990년 6월 14일 채택)

Thermal Plasma Synthesis of Silicon Carbide Powders

Hyuk-Sang Park and Shi-Woo Rhee

Laboratory for Advanced Materials Processing, Department of Chemical Engineering,
Pohang Institute of Science and Technology, Pohang 790-600, Korea
(Received 17 February 1990; accepted 14 June 1990)

요 약

열플라즈마를 발생시켜 얻은 초고온 아르곤기체에 삼염화메틸사일린 [$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$]과 수소기체를 주입시켜 고온 화학반응에 의해 탄화규소 미세분말을 합성하였다. 이 때 최적 수소 농도는 3-4 몰%로 나타났다. 이보다 적은 경우는 미반응 탄소분이 섞인 무정형의 탄화규소가 생성되는 것을 알았으며 큰 경우는 미반응 규소가 생성됨을 알았다. 이 공정에서 얻은 분말은 20-60 nm의 크기를 가진 β -탄화규소로 나타났다.

Abstract—Ultrafine silicon carbide powders were chemically synthesized by introducing trichloromethyl silane and hydrogen into the high temperature thermal plasma argon gas. The optimum concentration of hydrogen was found to be about 3-4 mole%. Free carbon was included when the hydrogen concentration was lower than optimum and free silicon was formed when it was higher than optimum. It was also found out that powders synthesized were β -SiC with size distributions between 20 to 60 nm.

1. 서 론

탄화규소는 질화규소와 함께 고온 구조재료로서 가장 큰 관심을 끌고 있는 무기재료이다. 탄화규소는 공업적으로 에치슨 공정에 의해 제조되고 있으며 산화규소와 탄소를 혼합하며 고온으로 가열하므로써 환원 및 탄화반응을 거쳐 합성이 된다. 근래에 와서는 기체 상태의 규소화합물과 탄소화합물을 원료로하여 혼합가열함으로써 기상화학반응에 의해 탄화규소를 합성하는 연구가 광범위하게 수행되고 있다. 고체 원료를 사용

하는 경우 장시간 반응을 시켜야 하며 이후 분쇄, 세척 및 건조를 통해 원하는 분말을 얻게 된다. 이에 따라 미반응물 및 기타 불순물에 의해 순도가 떨어지며 분말의 모양이 불균일하게 되는 단점이 있다. 반면 기상법에서는 고순도의 원료를 얻기가 쉽고 화학반응에 의해 기상에서 핵이 생성되어 직접 분말이 합성되므로 고순도의 미세분말을 합성하기가 용이하다[1]. 원료분말의 순도, 모양, 크기, 입도분포 등은 이후 성형 및 소결을 통해 만들어지는 최종 제품의 물성에 지대한 영향을 미치게 되므로 바람직한 원료분말을 합성할 수 있는 공정의 개발이 중요하다. 무기재료를 합성하는 기상반응은 대부분 높은 온도에서 일어나게 되며 이에

*현재:(주)SKC 중앙연구소

따라 고온을 얻을 수 있는 화학반응장치가 필요하게 된다[1]. 고온 화학반응 공정으로서 전기로나 연소열을 이용하는 방법, 열플라즈마에 의해 초고온을 발생시켜 이를 활용하는 방법 등이 있다. 열플라즈마는 기체에 전기에너지를 가해 얻이지며[2], 보통의 방법으로는 얻을 수 없는 10,000°C 이상의 초고온 기체를 불순물이 섞이지 않는 상태로 얻을 수 있다. 열플라즈마를 이용해 탄화규소를 합성하는 연구가 여러 곳에서 수행되어 왔으며 원료로는 산화규소와 메탄[3], 사일린과 메탄[4], 사염화규소와 메탄[5], 규소와 탄소[6], 삼염화메틸사일린[7] 등이 활용되었다. 본 연구에서는 규소와 탄소 성분을 동시에 갖고 있는 삼염화메틸사일린(trichloromethyl silane : $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$)과 수소를 반응기체로 하고 고주파 열플라즈마 반응장치를 활용하여 탄화규소를 합성하는 실험을 수행하였다. 실험을 통하여 합성조건이 생성된 분말의 특성에 미치는 영향을 규명하였다.

2. 실험

Fig. 1에는 열플라즈마를 발생시키는 토치와 이와 연결된 반응기가 도시되어 있다. 코일이 감겨져 있는 부분은 이중벽의 석영관으로 되어 있고 그 사이에는 냉각수가 흐르게 된다. 코일은 세바퀴 감겨져 있으며 4 MHz, 25 kW의 고주파 발전기에 연결이 되어 있다. 플라즈마 기체로는 아르곤을 사용하였으며 석영관 내벽을 보호하고 플라즈마 불꽃을 안정하게 유지하게끔 유체의 흐름을 조절한다. 윗부분으로부터 주입되는 아르곤은 일부 외부 내벽을 따라 회전하면서 흐르게 되어 있고 일부는 토치 중심에서 주입이 된다. 전체 아르곤의 유량은 50 liter/min으로 유지시켰다. 필요한 전압과 전력으로 코일에 고주파의 전류를 흘려 보내면서 토치내부에 순간적으로 고전압 방전을 시켜주면 열플라즈마가 발생이 되고 초고온의 불꽃이 코일 부근에 유지가 된다. 삼염화메틸사일린은 상온에서 액체이므로 저장용기를 항온조에서 가열하여 아르곤 기체를 통과 시킴으로써 토치상단의 중심부로 주입시켰다. 이 때 삼염화메틸사일린의 주입량은 분당 1g으로 유지하였다. 수소기체는 필요에 따라 분당 0에서 2.85 liter 사이로 유지시켜 토치 상단으로부터 주입시켰으며 이에 따라 반응기체들은 플라즈마 불꽃을 통과하게 되고 초고온 기체와 함께 혼합이 되면서 반응기로 흘러 들어오게 된다. 토치와 연결된 반응기는 내부 직경이 15 cm이고 전체길이는 1 m이며 벽은 이중으로 되어 있어 냉각수에

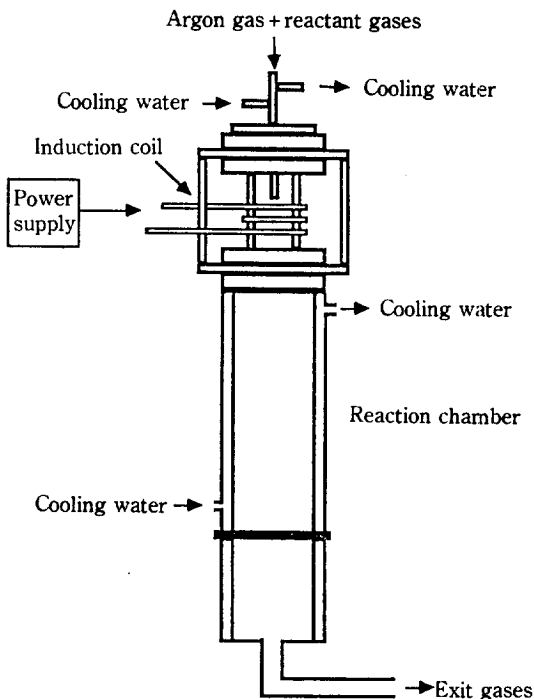


Fig. 1. Thermal plasma chemical reactor.

의해 냉각이 된다. 이렇게 초고온 기체와 혼합이 된 반응기체는 초고온 화학반응을 일으키게 되고 기상에서 핵이 생성되면서 자라게 되어 미세분말이 합성된다. 플라즈마 불꽃을 지나 반응기에 유입이 되면서 반응 생성물들은 급격히 냉각이 된다. 플라즈마 불꽃을 안정하게 유지하기 위해 필요한 전력은 수소기체 주입량이 많아질수록 커지게 되며 수소의 함량에 따라 6-17 kW의 전력을 공급하였다. 아르곤기체에 수소기체가 주입이 되면 플라즈마의 온도가 떨어지게 된다. 이는 수소기체가 이원자 분자로서 초고온 상태에서는 원자 상태로 분해가 되며 이에 따라 잠열을 흡수하기 때문이다. 수소기체를 주입하면서 전력을 높여주지 않으면 불꽃이 작아지면서 불안정해지고 경우에 따라서는 불꽃이 꺼지게 된다. 본 실험에서는 수소의 주입량에 따라 전력을 증가시켜 일정한 크기의 불꽃이 유지되도록 하였다. 플라즈마의 온도는 주로 초고온 상태에서 방출되는 광을 분석하여 측정하게 되나 플라즈마 기체의 종류에 따라 방출되는 스펙트럼이 복잡하여 아직도 연구의 대상이 되고 있다. 본 실험에서 플라즈마 불꽃의 온도는 측정하지 못하였으며 전력을 조절하여 불꽃의 크기를 일정하게 조절함으로써 플라즈마의 온도가 좁은 범위내에서 일정하게 유지된다고 생각하였다. 반응은

1시간 유지시켰으며 반응기에서 배출되는 기체는 유리솥을 통과시켜 밖으로 방출되었다. 반응이 끝난 후 대부분의 입자들은 반응기 내벽에 달라붙어 회수가 되었으며 유리솥에 포집된 양은 극히 적었다.

포집된 입자들은 주사 전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM), 열중량 분석기(TGA), X-선 회절 분석기(XRD), 적외선 분광기(FT-IR) 등을 이용해 입자의 모양, 입도분포, 결정구조, 화학적 조성 등을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열중량 분석

생성된 분말의 화학적 조성, 결정성, 크기 및 모양 등과 같은 특성은 합성조건에 따라 변화하게 된다. Fig. 2에는 열중량 분석법(thermogravimetric analysis: TGA)에 의한 결과가 나타나 있다. 이 분석에서는 온도를 100°C에서 시작하여 분당 10°C씩 1200°C까지 변화시키면서 산소기체 분위기 속에서 질량의 변화를 살펴보았다. 이 경우 분말에 포함되어 있는 미반응 탄소, 규소, 탄화규소가 산화하면서 질량의 변화가 일어나게 된다. 또한 탄화규소보다는 미반응 탄소, 이산화규소 등이 먼저 산화되므로 상대적인 비교가 가능하였다. 분말의 특성에 영향을 주는 변수 중에 가장 중요한 것은 반응기체 중의 수소농도로 나타났으며 Fig. 2에서 (a)-(f)는 아르곤과 삼염화메틸사일린, 수소를 포함한 전체 반응기체 중 수소의 몰 농도가 0-5%까지 변화할 때의 경우이다. 350°C 정도의 온도에서 질량감소가 일어나기 시작하는 것은 분말에 포함된 미반응 탄소가 산화되면서 이산화탄소로 날라가기 때문이다. 반응기체 중 수소의 함량이 2 mole% 이하일 때는 생성된 분말에 중량으로 약 10% 정도의 미반응 탄소가 함유되어 있는 것으로 나타났다. 반면에 수소의 함량이 3% 이상일 때는 이 온도 범위에서 질량의 변화가 없어 미반응 탄소의 양이 거의 없는 것을 알 수 있다. 결국 수소기체가 미반응 탄소가 석출되는 반응을 억제하는 것을 알 수 있다. 800°C 부근에서 질량이 증가하기 시작하는 것은 탄화규소 분말표면의 산화에 의해 혹은 미반응 규소가 산화되면서 이산화규소가 생성되는 것으로 생각된다. (c)나 (d)에 비해 (f)의 질량증가 속도가 빠른 것은 (f)의 경우 상당량의 미반응 규소가 포함되어 있는 것으로 생각된다. 즉 반응기체 중의 수소농도가 높아 5 mole% 이상이 되는 경우는 미반응 규소가 생성되는 반응이 촉진되는 경향을 알 수 있다.

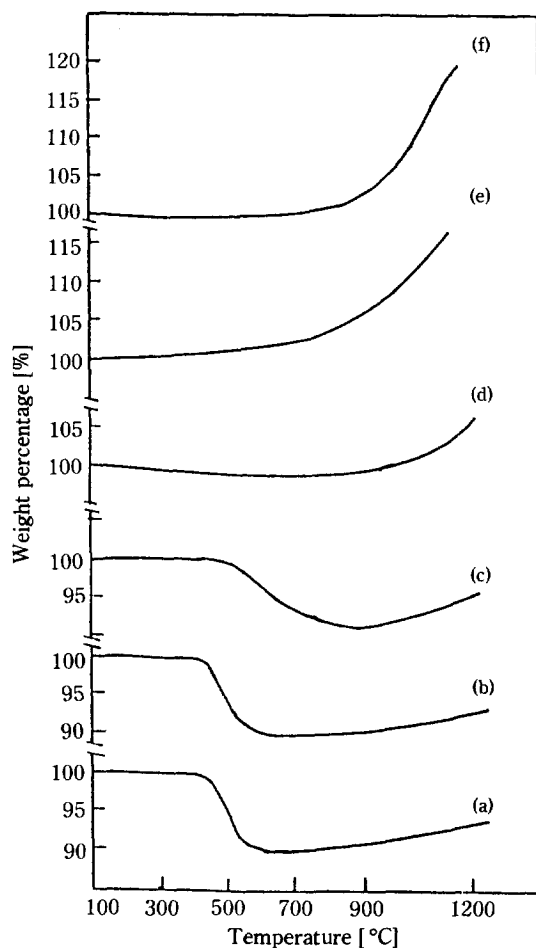


Fig. 2. Thermogravimetric analysis of silicon carbide powders.

Synthesized with a) 0, b) 1, c) 2, d) 3, e) 4, f) 5 mole% hydrogen.

실제로 규소성분과 탄소성분을 포함한 원료기체를 독립적으로 사용하는 경우 각각의 농도와 수소의 농도가 생성분말의 화학적 조성에 영향을 미치게 된다. 그러나 본 실험에서는 삼염화메틸사일린을 사용함으로써 탄소 성분 및 규소성분의 비가 1:1로 고정되어 있는 상태이다. 이 경우 수소농도의 최적치는 3-4 mole%로 이보다 적을 때는 미반응 탄소가, 이보다 클 때에는 미반응 규소가 분말에 포함되는 것을 알 수 있다.

3-2. X-선 회절 분석

Fig. 3에는 생성된 분말의 X-선 회절 분석 결과가 나타나 있다. (a)-(f)는 TGA 분석에서와 마찬가지로 반응기체 중 수소농도의 변화에 대한 차이점을 나타

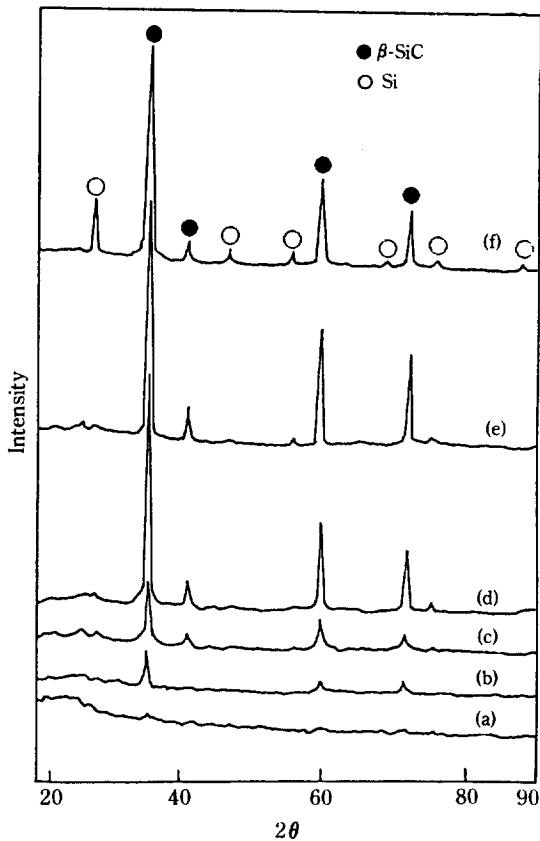


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of silicon carbide powders.

Synthesized with a) 0, b) 1, c) 2, d) 3, e) 4, f) 5 mole % hydrogen.

낸다. 반응기체 중에 수소기체를 주입하지 않은 경우와 1 mole% 주입한 경우는 무정형 상태의 분말이 생성된 것을 알 수 있다. 앞서 TGA 분석에서 본 바와 같이 이 경우는 상당량의 무정형의 미반응 탄소가 포함되어 있는 것을 알 수 있으며 이러한 탄소성분이 탄화규소 결정의 성장을 억제해 탄화규소 자체도 무정형인 것으로 보인다. 수소기체 농도가 3 mole% 이상으로 증가하면서 탄화규소의 결정성이 뚜렷하게 나타나기 시작하며 대부분이 β 형의 탄화규소인 것을 알 수 있다. 탄화규소의 결정상태에는 여러 가지 형태가 있으나 이 중에서도 입방정의 β 형과 육방정의 α 상태가 가장 많이 얻어지고 있다. 열플라즈마를 이용한 제법에서는 β 형의 탄화규소가 많이 생성되는 것으로 알려져 있다 [4]. 수소기체가 5 mole%인 (f)의 경우 미반응 규소가 결정형태로 나타나기 시작한다. 이것은 앞서 Fig. 2의 TGA 분석에서도 본 바와 같이 규소성분의 산화에 의해

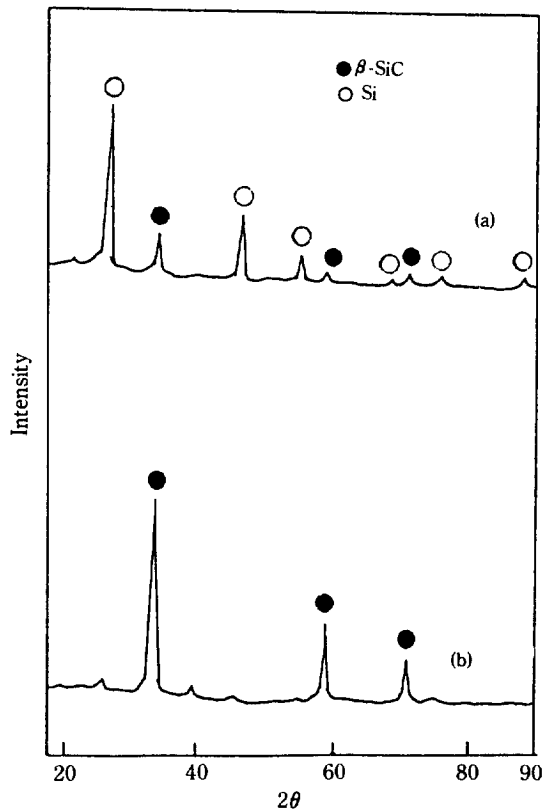


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of silicon carbide powders.

Formed a) in the torch and b) in the reactor (4 mole% hydrogen).

질량이 늘어나는 경향이 (f)에서 두드러지게 나타난 것과 일치한다.

Fig. 4에는 토치와 반응기 내부벽에 붙어 회수된 분말 중 위치에 따라 X-선 회절 분석을 통해 그 특성을 조사해 본 것이다. 이 때의 반응조건은 수소기체의 농도가 4%인 상태이다. 토치의 석영관 내부에 붙어 회수된 분말은 전체 포집된 양의 5% 이하로 적은 양이었으며 대부분의 분말은 반응기 내벽에서 회수되었다. 반응기 상단 및 하단에서 회수된 분말은 거의 같은 특성의 분말로 β 형의 탄화규소로 나타나 반응기 내에서 위치에 따라 특성변화가 거의 없는 균일한 상태의 생성물이 형성되는 것을 알 수 있었다. 토치내벽에 붙어 있는 분말은 플라즈마 불꽃을 지나면서 가장 온도가 높은 부근에서 생성된 입자가 석영관 벽에 냉각 응축이 된 것들로 볼 수 있다. 이러한 조건하에서는 탄화규소보다는 다량의 규소분말이 형성되는 것을 알 수 있다. 이것은 초고온 상태에서 분해되어 원소상태의 규소로

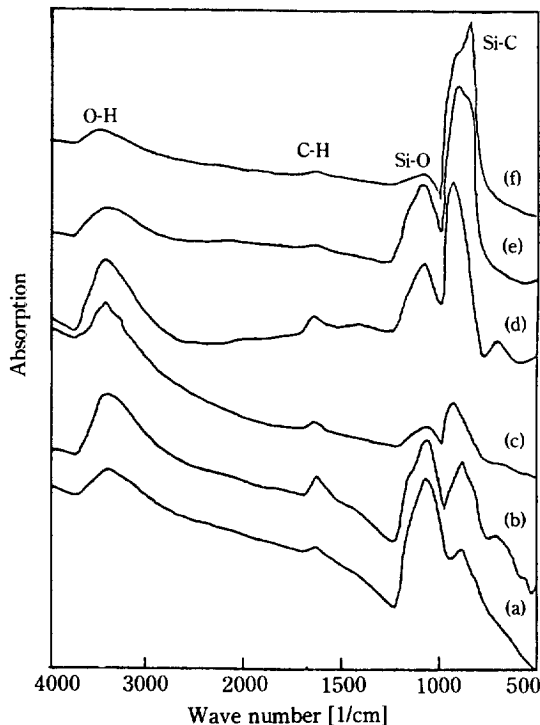


Fig. 5. Infrared spectra of silicon carbide powders.

Synthesized with a) 0, b) 1, c) 2, d) 3, e) 4, f) 5 mole% hydrogen.

존재하는 기체 생성물이 탄화반응을 충분히 일으키기 전에 내벽에 응축되기 때문으로 생각되며 상당부분의 탄화반응은 플라즈마 불꽃 부분을 벗어나 반응기로 유입되면서 초고온으로부터 온도가 떨어진 상태에서 진행되는 것으로 보인다.

3-3. 적외선 분광기에 의한 분석

분말 중 탄소와 규소의 결합은 FT-IR(적외선 분광기)에 의해 확인해 볼 수 있으며 그 결과는 Fig. 5에서 보는 바와 같다. 생성된 분말의 분광 스펙트럼에 의하면 800 cm^{-1} 에서 Si-C 결합이, 1200 cm^{-1} 에서 Si-O 결합이, 1700 cm^{-1} 에서 C-H 결합이, 3400 cm^{-1} 에서 O-H 결합이 나타났다. 앞서의 분석결과와 마찬가지로 반응 기체 중 수소의 농도가 최적치보다 적은 0.2 mole%인 경우는 Si-C 결합이 존재하나 뚜렷하지 않은 것을 알 수 있으며 수소농도가 3 mole% 이상에서는 Si-C 결합이 뚜렷하게 나타난다는 것을 알 수 있다. 결합되지 않은 미반응 탄소나 규소성분은 FT-IR 분석으로는 나타나지 않으며 Si-O 결합은 분말표면의 일부가 산화

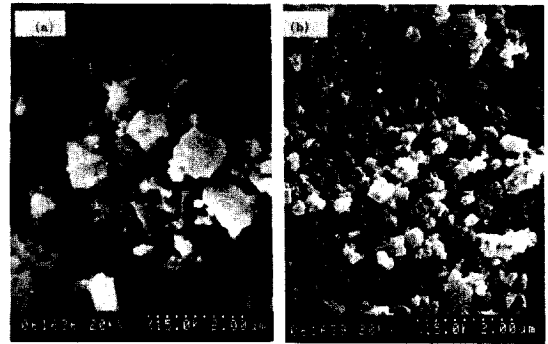


Fig. 6. Scanning electron micrograph of silicon carbide powders.

a) carbothermal reduction synthesis by H.C. Stark company, b) thermal plasma synthesis (4 mole% hydrogen)

되어 생성된 것으로 생각된다. 미반응 탄소의 일부는 C-H 결합 상태로 존재하는 것으로 생각되며, O-H 결합은 아마도 분말의 표면에 흡착된 수분으로 생각된다.

3-4. 주사 전자현미경에 의한 분석

Fig. 6에는 생성된 분말의 주사 전자현미경 사진이며 플라즈마를 이용해 제조된 분말을 다른 공정으로 제조된 분말과 비교하기 위해 H.C. Stark사의 탄화규소 분말 사진을 함께 보여 주고 있다. Stark사 분말은 산화규소 분말을 탄소분말과 섞어 전기로에서 장시간 가열 반응시킴으로써 환원반응 및 탄화반응을 거쳐 제조된 것이다. 사진에서 보듯이 플라즈마를 이용한 기상반응에 의해 합성된 분말이 입자의 크기가 고르고 더 미세한 분말인 것을 알 수 있다. 또한 순도도 훨씬 높은 것으로 밝혀져 있다[4].

3-5. 투과 전자현미경에 의한 분석

Fig. 7은 반응기체 중의 수소의 농도를 변화시켜 가며 합성된 분말들을 투과 전자현미경(TEM : transmission electron microscope)을 이용해 관찰해 본 것이다. 수소의 농도가 최적치보다 적을 때에는 무정형의 탄소 성분과 탄화규소 성분이 섞여 존재하는 것으로 입자의 모양이 뚜렷하지 않은 것을 알 수 있다. 수소의 농도가 최적치이거나 이보다 클 때에는 입자의 모양이 뚜렷한 결정이 형성된 것을 볼 수 있다. 입자의 모양이나 크기는 입자가 생성될 때의 실험조건과 밀접한 관계가 있을 것으로 생각되나 플라즈마 반응시스템에서는 초고온 상태에서 급격히 반응이 진행되기 때문에 이러한 메커니즘을 설명하기가 어려운 상황이다. 기상에서 생

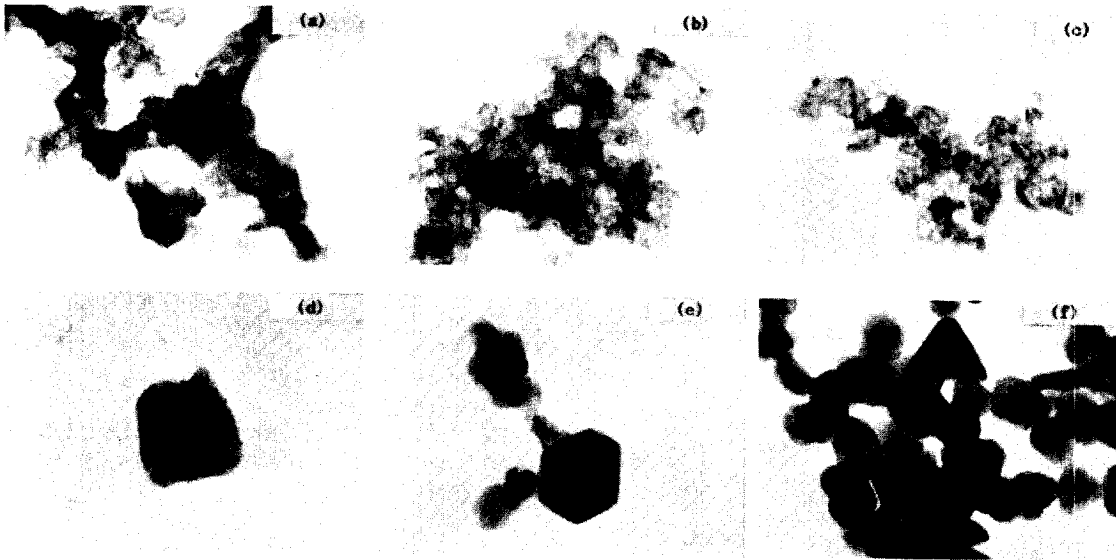


Fig. 7. Transmission electron micrograph of silicon carbide powders.
Synthesized by thermal plasma a) 0, b) 1, c) 2, d) 3, e) 4, f) 5 mol% hydrogen.

성되는 핵들은 뭉쳐 용융되고 소성이 되면서 크기가 큰 구형의 다결정 구조가 생기는 경우도 있다[8]. 실제로 투과 전자현미경으로 관찰한 입자의 모양을 보면 단결정 형태의 입자들이 대부분인 것으로 생각되고 다결정 구조의 뭉쳐진 입자들은 별로 관측이 되지 않았다. 입자의 모양은 모양이 고른 육방형, 모양이 고르지 않은 육방형, 삼각형, 사면체 등의 여러 형태가 혼합된 것으로 생각된다. 이러한 입자들은 기상에서 생성된 핵에 반응기체가 증착이 되면서 자라 생성된 것으로 볼 수 있다.

3-6. 입자크기 분포

TEM에서 얻어진 입자의 사진으로 화상분석기를 이용해 입자의 크기 분포를 구하였으며 그 결과가 Fig. 8에 나타나 있다. 입자의 평균 크기는 40 nm 정도이고 입도 분포가 비교적 고른 분말이 얻어졌음을 알 수 있었다. 이 분포는 반응기체 중 수소의 농도가 4 mole%일 때 얻어진 것이며 기존의 방법에서 얻어진 분말이 1 μ m 내외의 크기를 갖는 것으로 볼 때 플라즈마를 이용한 기상 반응법으로 훨씬 미세한 분말을 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.

3-7. 반응 메커니즘의 고찰

초고온 상태에서 화학반응 메커니즘을 밝혀내고 공정 해석을 통해 생성되는 분말의 성분 및 기타 특성을

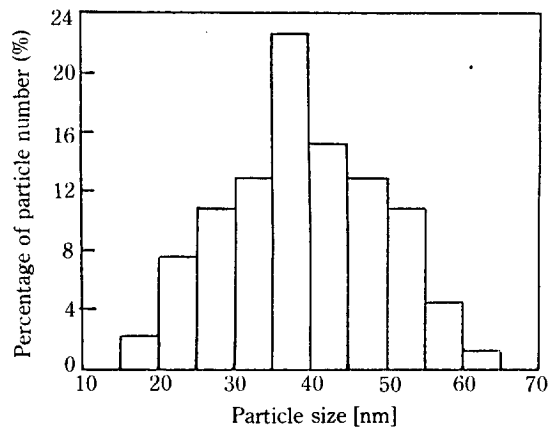


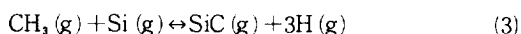
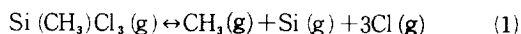
Fig. 8. Size distribution of thermal plasma synthesized silicon carbide powders (4 mole% hydrogen).

예측하는 것은 극히 어려운 상황이다. 초고온 상태에서 일어날 수 있는 여러 화학반응 경로를 설정하고 열역학적 평형상태를 가정해서 각 반응 생성물의 농도, 생성되는 분말의 화학적 조성 등을 계산하는 연구가 시도되었으나[9], 그 결과를 실제 실험결과와 해석에 적용하기가 어려운 상황이다.

초고온 상태에서는 대부분의 화학결합이 깨져 원자 상태로 존재하는 경우가 많을 것으로 생각되며 이에 따라 반응경로가 복잡할 것으로 추측된다. 플라즈마

토치 및 반응기 내에서의 온도가 위치에 따라 급격히 변하게 되고 각 성분의 체류시간이 극히 짧아 반응기 내에서 일어나는 상황을 파악하기가 쉽지 않다.

이제까지의 실험결과를 종합하여 아래와 같이 반응 메카니즘을 제시하여 보았다.



위의 반응식에서 반응 (1)-(6)은 고온 영역에서 일어나는 가역 반응이라 볼 수 있고 반응 (7)-(9)는 저온 영역에서 일어나는 비가역 반응으로 반응생성물을 만드는 반응으로 볼 수 있다. 반응기체 중 수소의 농도가 높은 경우는 반응 (3)식에 의해 규소성분의 농도가 높아질 것으로 예상되며 반면에 반응 (4)에 의해 탄소성분의 농도가 줄어들 것으로 생각된다. 이에 따라서 반응기체 중 수소의 농도가 낮으면 반응 (4)와 (8)에 의해 미반응 탄소의 석출이 많아질 것이며 이러한 미반응 탄소는 주로 무정형으로서 탄화규소 결정의 성장에 영향을 주게 된다. 반면에 수소의 농도가 높은 경우는 반응 (3)에 의해 반응기체 중 규소성분의 농도가 커질 것으로 생각되며 반응 (9)에 의해 미반응 규소로 석출되는 양이 커지게 된다. 이 경우 X-선 회절 분석에서 보듯 석출된 규소도 결정성을 갖게 되어 탄화규소 성장에 큰 장애가 되지 않는 것으로 예측된다. 이러한 반응 메카니즘은 앞서 실험에서 관찰되었던 사실을 정성적으로 설명할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 열플라즈마 기체를 발생시키고 여기에 삼염화메틸사일린과 수소를 원료 기체로 혼합시켜 초고온 화학반응을 일으킴으로써 기상법에 의해 고순도의 탄화규소 미세분말을 합성할 수 있었다. 이러한 방법은 여러 종류의 탄화물, 질화물, 산화물 등의 정밀 요업 재료 합성에 응용할 수 있다. 실험에서 밝혀진 결론은 아래와 같다.

1. 합성반응시 최적 수소기체 농도는 3-4 mole% 임을 알았으며 이보다 낮을 경우는 무정형의 미반응 탄소가 석출되어 탄화규소 결정의 성장이 억제됨을 알았다. 수소기체 농도가 최적치보다 큰 경우는 결정성이 뚜렷한 탄화규소가 얻어지나 미반응 규소가 동시에 석출됨을 알았다. 이러한 관찰을 반응 메카니즘을 통해 설명할 수 있었다.

2. X-선 회절 분석 결과 열플라즈마를 이용한 기상 화학반응을 통해 얻어지는 탄화규소 분말은 β -SiC였으며 적외선 분광기를 이용해 Si-C 결합을 확인할 수 있었다.

3. 투과 전자현미경 사진에 의하면 탄화규소 분말은 주로 단결정 형태로 육방형, 사면형, 삼각형 모양이 혼합된 분말이었으며 입자의 모양 및 크기가 다른 합성법에 의한 것보다 고르게 나타나는 것을 알 수 있었다.

4. 최적 수소농도에서 합성된 탄화규소 분말은 평균 크기가 40 nm 정도인 미세분말이었으며 입도분포는 좁게 나타났다.

감 사

본 연구는 학술진흥 재단의 연구비 지원으로 수행되었음을 감사드립니다.

REFERENCES

1. 이시우, 박혁상: 요업재료의 과학과 기술, **3**(4), 309 (1988).
2. Choi, H.K.: 화학공업과 기술, **6**(2), 52 (1988).
3. Kong, P., Huang, T.T. and Pfender, E.: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **14**(4), 357 (1986).
4. Hollabaugh, C.M., Hull, D.E., Newkirk, L.R. and Petrovic, J.J.: *J. Mat. Sci.*, **1**(8), 3190 (1983).
5. Mitsui, A. and Kato, A.: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(5), 517 (1986).
6. Ando, Y. and Ohkohchi, M.: *J. Crystal Growth*, **60**, 147 (1982).
7. Kato, A., Ozeki, T. and Hojo, J.: *J. Less-Common Metals*, **92**, L5 (1983).
8. Kondo, J. and Saiki, G.: *Ceramic Powder Science II*, Messing, G.L., Fuller, E.R., Jr. and Hausner, H. eds., *Am. Cer. Soc.*, 285 (1988).
9. Young, R.M. and Pfender, E.: *Plasma Chem. Plasma Process.*, **5**(1), 1 (1985).