

铅基复合钙钛矿型弛豫铁电单晶的生长基元与生长机理 I. PMNT单晶的表面形貌、负晶结构及生长基元的组装与拆分

许桂生^{a,b*} 罗豪甦^a 仲维卓^a 殷之文^a 刘克^a

(^a中国科学院无机功能材料开放实验室 中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 201800)

(^b湘潭工学院 湘潭 411201)

摘要 铅基复合钙钛矿型弛豫铁电单晶体 PMNT 的生长基元为多种 $[BO_6]$ 配位八面体,晶体生长过程可视为多种八面体基元与 Pb^{2+} 的组装过程.这些生长基元向 $\{111\}$ 面叠合时易采取法向生长机制,向 $\{001\}$ 面叠合时易采取层状生长机制,由此决定了晶体生长速度的各向异性与晶体的形貌. Bridgman 法生长的 PMNT 晶体在生长过程中由内向生长机制形成规则的负晶结构;在晶体生长过程中,在其自然表面上可形成正形与负形两种形貌;在高温退火过程中,由于 PbO 的分解,晶体表面上可形成类似“蚀象”的构型,这些可从 $[BO_6]$ 八面体生长基元的组装或拆分方面获得解释.

关键词 弛豫铁电体, PMNT, 晶体生长, 负离子配位多面体, 生长基元

Growth Units and Growth Mechanism of Lead – Based Complex Perovskite Relaxor Ferroelectric Single Crystals

I. The Surface Morphology, Negative Crystal Structure and Assembling or Unlinking of Growth Units in PMNT Crystals

XU Gui – Sheng^{a,b*} LUO Hao – Su^a ZHONG Wei – Zhuo^a YIN Zhi – Wen^a LIU Ke^a

(^aLaboratory of Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201800)

(^bXiangtan Polytechnic University, Xiangtan, 411201)

Abstract This paper discusses the relation between the surface morphologies and negative crystal structures as well as the assembling or unlinking of growth units in PMNT crystals. The growth units in relaxor ferroelectric single crystals PMNT and PZNT, which belong to lead – based complex perovskite structures, are considered as coordination octahedra $[BO_6]$ and the growth process as the assembling of these units. These crystals are formed via a normal growth mechanism when their units grow on the $\{111\}$ faces. However, the layer – by – layer growth mechanism is in operation when the units grow on $\{001\}$ faces. This decides the anisotropy of growth rates and the crystal morphologies. The negative crystal structures of the PMNT single crystals with regular facets grown by the Bridgman technique could occur when the crystals grew from the melt surrounded by frozen crystals. The special surface morphologies, including positive and negative ones, could form during the period of crystal growth. Furthermore, a regular negative configuration on the surface of crystal plates as if being

* E – mail: gshxu@hotmail.com

收稿日期:1999 – 03 – 24,修回日期:1999 – 07 – 26,定稿日期:1999 – 10 – 04,国家自然科学基金(59995520)重大项目、中国科学院重大项目与上海市重点项目资助

(Received March 24, 1999. Revised July 26, 1999. Accepted October 4, 1999)

etched, could stem from the decomposition of PbO after annealing at high temperature. All of these phenomena could be rationalized by the mechanism of the assembling and unlinking of the $[BO_6]$ octahedral growth units.

Keywords relaxor ferroelectrics, PMNT, crystal growth, anion coordinate polyhedron, growth units

铅基复合钙钛矿型弛豫铁电单晶 $Pb(M_{G1/3} \cdot Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$ (简称 PMNT), $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \cdot PbTiO_3$ (简称 PZNT), 由于具有十分优异的压电与电致伸缩性能而将在超声换能与机电转换领域获得重大应用. 它们的压电常量 d_{33} 可达 $1500 \sim 2000 pC/N$, 机电耦合因数 k_{33} 可达 $0.92 \sim 0.94$, 电致伸缩应变最大可达 1.7% ^[1,2], 大大超过现用的 PZT 系压电陶瓷. 生长这些单晶的主要方法是高温溶液法, 所用熔剂为 PbO ^[2-4] 或 $PbO + B_2O_3$ ^[5], 单晶的尺寸已达 $20 \sim 40 mm$. 但该方法目前仍处于实验室研制阶段, 在规模化生长上存在较大问题. 最近, 我们用 Bridgman 法成功地生长出了尺寸达 $25 mm \times 25 mm \times 50 mm$ 的性能优良的 PMNT 单晶, 其 d_{33} 最大已达 $3000 pC/N$, k_{33} 达 0.93 , ϵ_{33} 达 5300 . 它们的尺寸与性能已明显超过高温溶液法生长的 PMNT 单晶, 显示了很大的优越性.

PMNT, PZNT 单晶虽然已生长出来, 但这类单晶的生长机理尚欠研究, 而在晶体生长中遇到的一系列问题只有在对它们的生长机理有了充分的了解后才能作出较合理的判断并进一步提高晶体的完整性. PMNT, PZNT 单晶在以 PbO 或 $PbO + B_2O_3$ 作助熔剂的高温溶液法中常呈现立方体形貌^[4-6], 我们以 Bridgman 法生长的 PMNT 单晶以 $\{111\}$ 面生长较快, $\{001\}$ 面生长较慢, 也间接表现出同样的形貌特征. 利用负离子配位多面体生长基元理论模型, 可以对其形貌作出较满意的解释. 钙钛矿结构中的 $[BO_6]$ 配位多面体全部共顶角相联, 其生长习性有别于多种配位多面体联结方式共存同一晶体的情况, 因此对它们的生长机理的研究在晶体生长理论上也具有普遍意义. 铅基复合钙钛矿型弛豫铁电单晶的组分较复杂, 表现为它同时含有 2, 3 种 $[BO_6]$ 配位多面体, 因此多种 $[BO_6]$ 八面体的组装将成为这类晶体生长的一大特色.

铅基复合钙钛矿型弛豫铁电单晶含有挥发性组分 PbO , 在晶体生长的高温下, 随着 PbO 的挥发, 晶体的其它组分也会分离、逸散, 从而影响基元的组装, 这可能在晶体形貌上留下印记. 本工作发现了这种印记: PMNT 单晶表面上的特征负形形貌. 作为基

元组装逆过程的基元拆分在这些高温易分解的晶体中通过高温退火处理就可表现出来. 本文拟以 PMNT 为主要研究对象, 从负离子配位多面体生长基元的组装与拆分角度来探讨该类晶体的生长机制.

1 实验

以改进的 Bridgman 法进行单晶生长, 晶体的成分为 $0.76PMN - 0.24PT$ 至 $0.65PMN - 0.35PT$. 采用高频炉熔化原料再接急冷的方法, 以获得对高温熔体结构的近似了解. 在晶体接近全部结晶时, 坩埚停降并停止供电, 在生长炉内自然冷却残余熔体, 以在纵向温度梯度基本消失的条件下更好地得到晶体表面形貌的信息. 用 XRD 分析急冷熔体的结构; 用 X 射线单晶定向仪结合 XRD 对晶体定向. 利用扫描电镜 (SEM) 与光学显微镜观察晶体的表面形貌与晶体内部的负晶结构. 用 HF, HCl 的混合溶液腐蚀单晶以得到负晶空穴. 用退火炉在 PbO 气氛下对 PMNT 单晶进行退火处理. 热处理温度为 $1000^\circ C$, 热处理时间为 $6 \sim 7$ 天.

2 晶体结构与晶体生长基元

PMNT, PZNT 晶体为 ABO_3 型钙钛矿结构的固溶体, 由相图^[7]可知它有同质异构体: 高温相为立方结构 ($m\bar{3}m$ 点群), 低温相为三方 ($3m$ 点群) 与四方 ($4mm$ 点群) 结构, 前者为顺电相, 后两者为铁电相. 该体系的居里温度低于 $490^\circ C$, 从晶体生长角度来看, 应注意其高温相. ABO_3 型钙钛矿结构如图 1 所示, 半径较小的 B 位离子与 O^{2-} 组成 $[BO_6]$ 配位八面体, 它们共顶角相联; 半径较大的 A 位离子 Pb^{2+} 配位数为 12, 每个 Pb^{2+} 联结八个 $[BO_6]$ 八面体. 从结晶化学角度来看, 钙钛矿结构的基本结构单元为 $[BO_6]$ 八面体. 受 B 位离子的类型、半径与电价的影响, $[MgO_6]^{10-}$, $[NbO_6]^{7-}$ 与 $[TiO_6]^{8-}$ 的大小与电价均不相等. 各类 B 位离子在晶体中的分布存在短程有序^[8-11], 有序度随晶体掺杂与晶体生长 (包括热

处理)条件而变化。

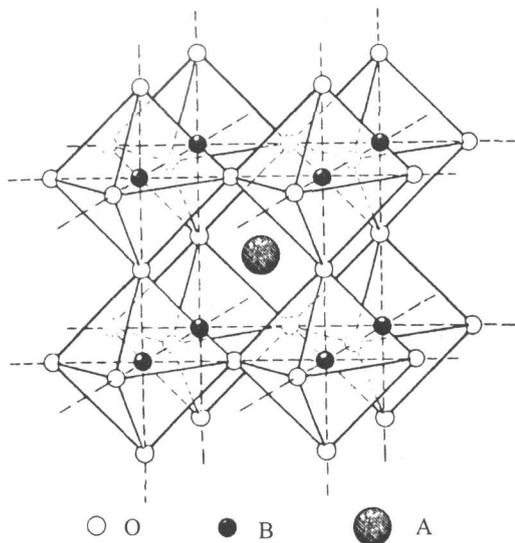


图1 由 $[BO_6]$ 八面体与 Pb^{2+} 组装的 ABO_3 钙钛矿型结构

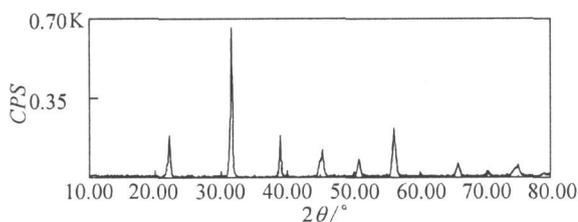


图2 0.76PMN-0.24PT熔体淬火形成物的粉末XRD谱

PMNT与PZNT晶体为离子型晶体,与硅酸盐、硫酸盐、硼酸盐等晶体不同,其结构中并不含有配位阴离子,它的A—O,B—O结合皆为离子键。我们对高温PMNT熔体进行淬火处理,发现其形成物粉末的XRD曲线(图2)与相应晶体完全一致。这说明PMNT的熔体结构与晶体结构有一定的相似性,即PMNT熔体中可能含有以 $[MgO_6]^{10-}$, $[NbO_6]^{7-}$, $[TiO_6]^{8-}$ 八面体为基本单元的负离子配位多面体生长基元。由对钙钛矿结构的 $BaTiO_3$ 晶体的生长基元稳定能的计算^[12]可知,单个 $[TiO_6]^{8-}$ 八面体要比由它本身以顶角相连构成的聚合体更稳定。与 $BaTiO_3$ 晶体相似,PMNT,PZNT熔体中的有利生长基元应是 $[NbO_6]^{7-}$, $[TiO_6]^{8-}$, $[MgO_6]^{10-}$ 或 $[ZnO_6]^{10-}$ 配位八面体。

负离子配位多面体晶体生长基元理论模型^[13]对晶体的生长形貌进行了规律性的总结,该模型认为:负离子配位多面体之间以面族联结对应的面族生长速度最慢,这种面族通常易显露;负离子配位多面体以顶角相联对应的面族则生长最快,通常不显

露;负离子配位多面体以棱棱相联对应的晶面生长速度居于两者之间,有时显露,但显露面积一般较小。这种观点与关于离子化合物结构的第三 Pauling 规则完全吻合。但对于钙钛矿结构,所有 $[BO_6]$ 生长基元既不共面,也不共棱,而全部共顶点相联,因此其情况有特色。利用该模型的分析方法,仍可得出规律性的认识。下面主要以PMNT晶体为例进行晶体生长机制的讨论。

3 晶体形貌与负晶结构

3.1 晶体生长速度的各向异性

我们用 Bridgman 法生长的 PMNT 晶体的形貌由于受到坩埚壁的限制而不能直接观察到,但仍可依据其它标志对其形貌进行间接地判断。当将 PMNT 原料先熔融再进行定向结晶时,晶体将在坩埚限制的体积内作强迫生长。沿晶体生长方向作系列垂直该方向的切片进行单晶定向,我们发现,晶体生长初期的切片中的晶粒较细,方向杂乱,但晶体生长后期的切片中的晶粒较粗,其优势方向为 $[111]$ 。若以含有 $[001]$ 向晶粒与其它方向晶粒的多种晶体为晶种作定向生长,则 $[001]$ 方向非常缺乏竞争力,常被 $[110]$,特别是 $[111]$ 方向生长的晶体所取代。晶体在强迫体制下生长时采取的是几何淘汰生长方式。沿生长速度慢的方向生长的晶体在生长过程中将逐渐被沿生长速度较快的方向生长的晶体所淘汰。这些现象说明,PMNT晶体以 $[111]$ 为较快生长方向, $[001]$ 为较慢生长方向, $[110]$ 向的生长速度居中。

3.2 负晶结构与晶体表面形貌

PMNT晶体中有时出现较大的包裹体,其尺寸为 $0.4 \sim 1.0\text{mm}$ 左右,肉眼可见。它们呈红色,成分主要为 $\alpha\text{-PbO}$ (即低温相的 PbO),在 $\{111\}$ 面上呈边

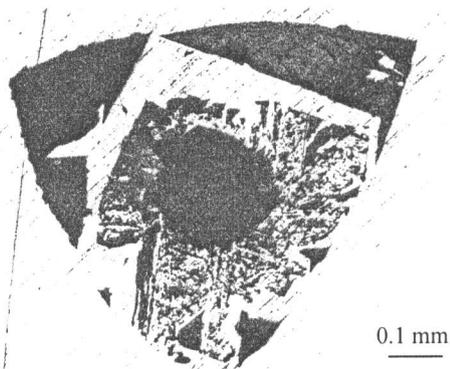


图3 PMNT单晶中的负晶结构
缘略凸的正三角形,有的内部空心(图3),从形态特征可知其为负晶结构。在用HF与HCl混合液腐蚀

时,这类负晶结构逐渐消失,而成为边缘向外平行推移,中心向内凹陷,显露三个 $\{001\}$ 面的负晶空穴.负晶结构是晶体生长过程中发生温度波动促使溶液迅速过冷时,来不及析晶的溶液被包围在晶体中,在降温过程中以内向生长的形式逐渐向周围结晶而形成的.

如果在熔体中只有很少一部分尚未结晶完毕时,停止坩埚下降,并同时停止供热,则这一少部分熔体在炉内的残余温度下将较快地结晶,在晶体的顶部形成一个快速结晶层.该层由高为3mm左右,宽为0.5~1.0mm的柱状小晶体聚合而成.由于柱

状晶是在单晶衬底上定向生长而成,故它们的结晶方位完全一致.此时,由于纵向温度梯度的大为减小,晶体生长的自由度加大,故此结晶层的顶部可显露晶面形态.当晶体生长方向为 $[111]$ 时,从SEM图象来看(图4a),各柱状晶的顶部呈现中心向外凸起的正形三角锥或中心向内凹陷的负形三角锥形态.正形三角锥由三个倾斜的 $\{001\}$ 面组成,即它们实为立方体的一个顶角.负形三角锥位于部分正形三角锥的上部,即位于整个晶体的最顶部,它们由三个 $\{110\}$ 面组成,实际上也是一种特殊的负晶结构.各柱状晶顶表面的三角锥的方位完全一致(图4b).

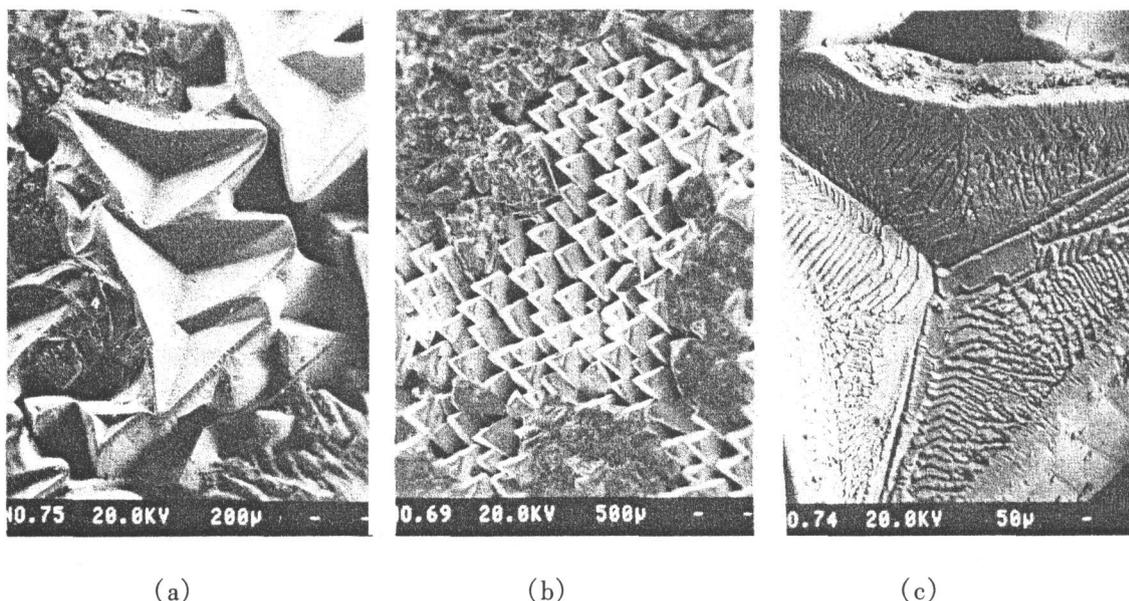


图4 PMNT单晶顶部在SEM下的表面形貌(照片面平行晶体的 $\{111\}$ 面)

(a)晶体显露正形与负形三角锥,前者锥面为 $\{001\}$,后者锥面为 $\{110\}$; (b)三角锥的规则排列; (c)在 $\{110\}$ 锥面上显露生长台阶.

综上所述,PMNT晶体以 $[111]$ 方向生长较快, $[001]$ 方向生长速度较慢,晶体表面形貌与负晶结构均表明晶体显露面族为 $\{001\}$,由此可以推断,Bridgman法生长的PMNT单晶的结晶习性是以 $\{001\}$ 面族顽强显露, $\{110\}$ 面族有时显露,而 $\{111\}$ 面族难以显露.这种形貌与以PbO及 B_2O_3 作熔剂的高温溶液法生长的PMN或PMNT单晶相一致.以PbO作助熔剂生长的 $PbTiO_3$ 单晶^[14]以及水热法生长的钙钛矿相的 $BaTiO_3$ 晶体^[12,15]也呈立方体形态.也有报道PZN单晶呈立方体形态的^[6].

4 晶体生长机制

4.1 生长界面结构与生长基元的组装

PMNT单晶呈现立方体形貌,可以用负离子配

位多面体晶体生长基元理论模型进行解释.考虑 $[BO_6]$ 八面体生长基元向 $\{001\}$, $\{110\}$ 及 $\{111\}$ 三个生长界面的叠合与组装情况.虽然 $[BO_6]$ 八面体都以顶点向这三个界面联结,即它们间没有配位多面体顶点、棱、面相联的差异,但由于这三个生长界面的界面结构不同,生长基元与生长界面叠合的稳定性也就不同,这决定了晶体生长速度的各向异性与晶体的形貌.

借鉴晶体生长的PBC理论对界面结构的划分方法,如果把一个 $[BO_6]$ 八面体看作一个质点,则钙钛矿结构晶体的 $\{001\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ 面分别为平坦面F(或光滑面),台阶面S与扭折面K(或粗糙面).应该指出,传统的光滑、粗糙、扩散界面的划分是以原子尺度为标准的,而晶体的生长基元并不只是单个原子,而含有配位多面体,因此这些划分偏离晶体生长实际较大.我们可以在负离子配位多面体的尺

度上重新赋予传统的界面结构以新的意义. 在负离子配位多面体的层次上没有凹凸不平现象, 固、流体两相间发生突变的界面称为光滑面; 在负离子配位多面体的层次上表现为凹凸不平, 固、流体两相间仍为突变的界面称为粗糙面.

在 PMNT 中, 当 $[BO_6]$ 八面体向平坦面 $\{001\}$ 叠合时, 它以一个自由端(八面体的顶点)与 $\{001\}$ 的一

个端点联结, 八面体就位稳定性较差(图 5a). 只有在形成二维临界晶核, 出现生长台阶后, 联结八面体的自由端数才会增加, 晶体生长速度才会通过台阶的横向生长得以加快. 其晶体生长机制为层状生长, 因此 $\{001\}$ 向的晶体生长速度很慢, $\{001\}$ 面族得以顽强显露.

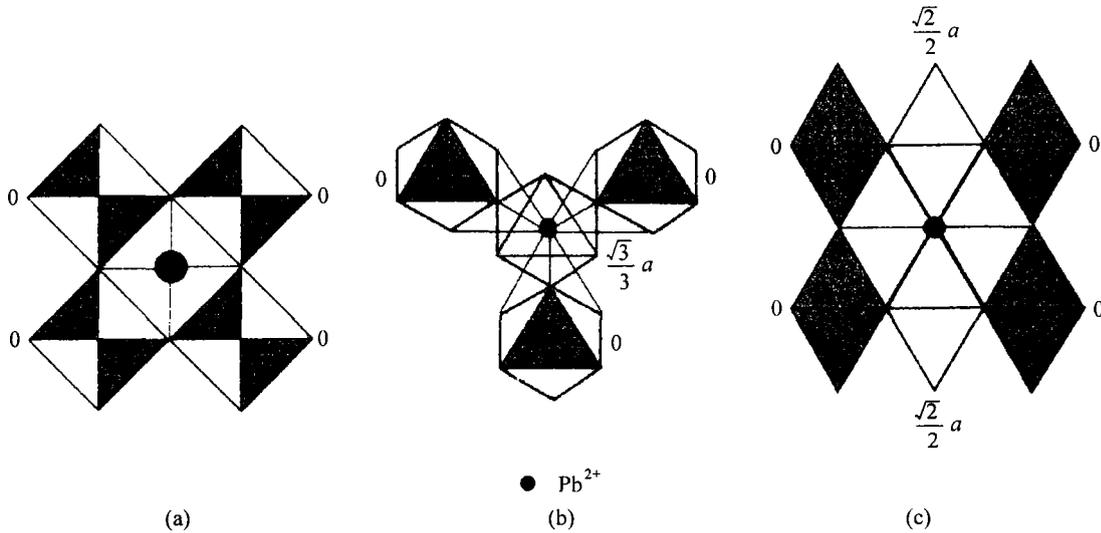


图 5 钙钛矿型结构晶体中, $[BO_6]$ 八面体生长基元与 Pb^{2+} 在下列几种主要方向的组装方式
(a) $\{001\}$ 方向; (b) $\{111\}$ 方向; (c) $\{110\}$ 方向. 数字表示八面体中心的 B 位离子在相应投影面的高度, 其中, a 为立方体晶胞的边长.

当 $[BO_6]$ 八面体向扭折面 $\{111\}$ 叠合时, 它以三个自由端与 $\{111\}$ 面的三个端点联结(图 5b). 当八面体以这种方式叠合时, 由于成键数目多、释放能量大, 故在能量上最为有利, 八面体的就位稳定性高. 在这种法线生长机制下, $\{111\}$ 面上所有位置均为生长位置, 不需要形成任何形式的晶核, 其生长机制不是依赖于台阶的横向生长, 而是生长基元随机地直接向生长界面叠合, 故 $\{111\}$ 向的晶体生长速度较快, $\{111\}$ 面难以显露. $[BO_6]$ 八面体向台阶面 $\{110\}$ 叠合时, 它以两个自由端与 $\{110\}$ 的两个端点联结(图 5c), 其就位稳定性介于 $\{001\}$ 与 $\{111\}$ 面之间, 晶体采取邻位面生长机制, $\{110\}$ 面族的显露情况居于 $\{001\}$ 与 $\{111\}$ 两个面族之间. 图 4c 显示了 PMNT 晶体在负形三角锥的 $\{110\}$ 锥面上的生长台阶.

4.2 晶体表面特征形貌的形成机理及生长基元的拆分

PMNT 单晶的速冷表面既有由 $\{001\}$ 面组成的正形三角锥, 又有由 $\{110\}$ 面组成的负形三角锥. 我们认为负形三角锥与 O^{2-} 离子, 尤其是与基元外正离子 Pb^{2+} 的作用有关.

由 PMNT 的晶体结构可知, 生长基元 $[BO_6]$ 八面体实际上除了以顶点互联外, 还由 Pb^{2+} 联结着, 每一个 Pb^{2+} 联结着八个 $[BO_6]$ 基元. 即使是在坩埚密封的 Bridgman 法生长中, PbO 的高温挥发仍然存在(在我们的实验中, PbO 的重量挥发量为 0.5% 左右), 在晶体生长后期, PbO 的挥发量将随着时间的延长而达到最大. 如原料中不补充 PbO , 则 PbO 的挥发将引起晶体生长过程中 Pb^{2+} 及 O^{2-} 的空位, $[BO_6]$ 八面体将难于形成与联结, 从而在晶体的最顶部形成特征的晶面向内凹陷的负形晶.

沿 $\{111\}$ 方向, 每一个 Pb^{2+} 离子联结着上下四层共八个 $[BO_6]$ 八面体(图 1), 如果拆去该图位于顶角的一个 $[BO_6]$ 八面体(设其为随 PbO 一道挥发掉的组分), 则剩下的三层共七个八面体的中心点与中心 Pb^{2+} 将构成一个形态残缺的几何体. 其形态特点是: 外表面为 $\{001\}$ 立方体面族, 内部为一个负形三角锥, 锥面为 $\{110\}$. 这些 $\{110\}$ 面的显露可以理解为生长基元拆分未达到平衡态的结果(显露较高能量的 $\{110\}$ 面).

从晶体在高温退火过程中的变化, 可以进一步

看出 PbO 的挥发与 Pb^{2+} , O^{2-} 空位的存在对晶体表面形貌的影响. 当 PMNT 晶体的退火温度较高时 (1000℃), 晶体中将出现新的缺陷结构. 在 {001} 面上, 可以出现由于晶体高温分解析出 PbO 所形成的内部填充红色 PbO 的四边形 (在高倍显微镜下发现其中部空心, PbO 位于四边形的边部) 的类“蚀象”构型, 各四边形的取向非常规矩 (图 6). 在 {001} 面上, Pb^{2+} 联结着上下两层共八个 $[BO_6]$ 八面体, 它们的中心组成立方体形态, 当 $[BO_6]$ 生长基元因 Pb^{2+} , O^{2-} 的空位而拆分时, {001} 面上可以形成立方型负晶, 实际上这也证明在缓慢的退火过程中, 生长基元的拆分达到近平衡态, 使低能量的 {001} 面得以显露. 它们在退火过程中随着 PbO 的挥发以及 $[BO_6]$ 八面体生长基元沿其它方向的快速拆分而保留下来得以显露.

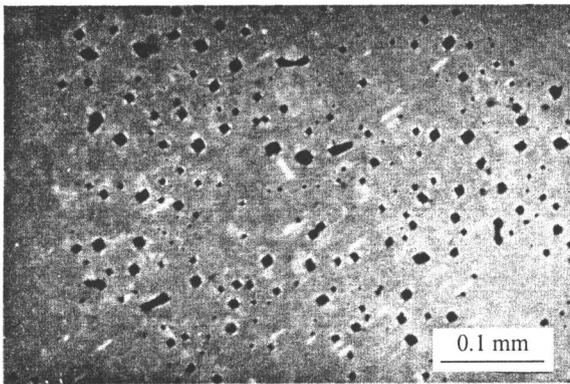


图 6 PMNT 单晶在高温退火后, 于 {001} 面上出现的分解产物及负形形貌 (偏光显微镜下观察)

由上可知, PbO 的挥发及由此产生的 Pb^{2+} , O^{2-} 空位既可引起 $[BO_6]$ 基元无法向生长界面叠合又能使晶体表面的 $[BO_6]$ 生长基元拆分, 从而在 PMNT 晶面上形成特征的负形形貌. 然而具体的负形形貌的类型取决于生长基元组装与拆分的各向异性. 在 PZNT 中, 如不添加 PbO 即无 PbO 作助熔剂, 根本生长不出钙钛矿型的 PZNT 单晶. 因此在 PZNT 中, 高浓度 Pb^{2+} , O^{2-} 空位不只是晶体产生负晶空穴, 而是晶体产生了结构转化, 即从钙钛矿结构向焦绿石相转化. PbO 熔剂在提供丰富 Pb^{2+} , O^{2-} 环境的同时, 又使晶体的生长温度降低 200℃ 左右, 故它可显著地抑制 Pb^{2+} 与 O^{2-} 空位的形成, 从而有利于钙钛矿型 PZNT 单晶的生长.

5 结果与讨论

依据负离子配位多面体生长基元理论模型, 探

讨了铅基复合钙钛矿型弛豫铁电单晶体 PMNT, PZNT 的生长基元与生长机理, 得出以下结论:

(1) PMNT, PZNT 晶体的生长基元为多种 $[BO_6]$ 配位八面体, 这些八面体在 Pb^{2+} 的作用下, 以共顶角的方式进行组装, 由此圈定了晶体的生长机制.

(2) $[BO_6]$ 生长基元向扭折面 {111} 叠合时为法向生长机制, 而向平坦面 {001} 叠合时采取层状生长机制, 因此晶体沿 [111] 生长较快, 沿 [001] 生长较慢, 易于显露 {001} 面.

(3) 提出依据负离子配位多面体的尺寸重新定义界面结构的划分标准.

(4) Bridgman 生长的 PMNT 晶体内部的负晶结构以及在速冷与退火过程中出现的晶体表面的负形形貌或类“蚀象”构型, 可从八面体基元的组装或拆分方式获得解释.

(5) Pb^{2+} , O^{2-} 对基元的形成与联结有突出贡献, 在晶体生长中助熔剂 PbO 能起到稳定钙钛矿型结构的作用.

References

- 1 R. E. Service, *Science*, **1997**, 275, 1878.
- 2 S. E. Park, T. R. Shrout, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **1997**, 44(5), 1140.
- 3 T. Kobayashi, S. Shimanuki, S. Saitoh, Y. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, 36, 272.
- 4 W. A. Bonner, L. G. V. Uiter, *Mat. Res. Bull.*, **1967**, 2, 131.
- 5 Z. G. Ye, P. Tissot, H. Schmid, *Mat. Res. Bull.*, **1990**, 25, 739.
- 6 H. M. Jang, S. H. Oh, J. H. Moon, *Am. Ceram. Soc.*, **1992**, 75(1), 82.
- 7 S. W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang, A. S. Bhalla, *Mat. Lett.*, **1989**, 8(6,7), 253.
- 8 E. Husson, M. Chubb, A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, **1988**, 23, 357.
- 9 A. D. Hilton, C. A. Randall, D. J. Barber, T. R. Shrout, *Ferroelectrics*, **1989**, 93, 379.
- 10 A. D. Hilton, D. J. Barber, C. A. Randall, T. R. Shrout, *J. Mat. Sci.*, **1990**, 25, 3461.
- 11 C. Boulesteix, F. Varnier, A. Lebaria, E. Husson, *J. Solid State Chem.*, **1994**, 108, 141.
- 12 SHI Er - Wei, YUAN Ru - Lin, XIA Chang - Tai, WANG Bu - Guo, ZHONG Wei - Zhuo, *Acta Physica Sinica*, **1997**, 46(1), 1 (in Chinese).
- 13 ZHONG Wei - Zhuo, LIU Guang - Zhao, SHI Er - Wei, XIA Chang - Tai, *Science in China (B)*, **1994**, 37(11), 1288.
- 14 S. G. Moorthy, F. J. Kumar, "Abstract Book of the 9th International Meeting on Ferroelectricity", Seoul, Korea, **1997**, p. 232.
- 15 XIA Chang - Tai, SHI Er - Wei, ZHONG Wei - Zhuo, GUO Jing - Kun, *J. Inorg. Mater.*, **1995**, 10(3), 293 (in Chinese).

(Ed. CHENG Biao)

(ZHENG Guo - Cheng)