

掺镁铌酸锂晶体阈值效应的研究*

冯锡淇 张启仁** 应继锋 刘建成 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

本文测量了一组掺镁和掺铁铌酸锂晶体的 OH^- 吸收谱、光吸收边、点阵常数、密度、色心吸收谱和 Fe^{2+} 室温 ESR 谱及它们与掺镁浓度的关系。观察到存在着掺镁浓度的阈值效应。用缺陷化学讨论了掺镁铌酸锂晶体缺陷结构,给出不同浓度下晶体中存在的缺陷格子及其消长规律。计算表明,当一致熔化组份晶体中掺镁浓度达到 5.3mol% 时,将出现含有 Nb 位 Mg^{2+} 的缺陷晶格。认为这是“阈值”的主要标记。用由此引起的 LiNbO_3 晶格中离子环境的改变较满意地解释了上述实验结果,阈值浓度的计算值与实验相符。用本文的结论解释了高浓度掺镁铌酸锂晶体抗光伤能力成百倍提高的原因,这对于其他 ABO_3 型电光晶体的改性研究同样是有意义的。

关键词: 掺镁铌酸锂晶体,阈值效应,缺陷化学

一、引 言

众多的铁电晶体中,铌酸锂 (LiNbO_3) 晶体有着多方面的应用。随着优质光学晶体生长技术的日益成熟,块状和波导两类 LiNbO_3 晶体在激光技术,如:光开关、电光调制器、声光滤光器、倍频器件等方面得到应用。近年来又有重要的新应用如:有源内 Q 开关激光器^[1]、可调谐亚皮秒 (Subpicosecond) 红外脉冲光源等^[2]。但在以 LiNbO_3 为代表的这类电光晶体中普遍存在的“光损伤”现象,即光致折射率改变效应,阻障了它们在激光技术中大量而稳定的使用。现已清楚, LiNbO_3 晶体的光折变效应归因于过渡金属如 Fe, Cu 等杂质的影响^[3,4]。同一杂质的价态转换为光折变效应提供了必要的施主和陷阱中心。据估算^[3],即使浓度低达 10^{-3} ppm 的 Fe^{2+} 离子也已足以引起可观的光损伤效应。由此可见,在过去相当长一段时间内,把提高 LiNbO_3 晶体抗光性的努力集中于改进原料纯度和晶体的后处理工艺如氧化^[5] 和电扩散^[6]等,何以收获甚微?

1980 年,仲跻国等报道^[7],当 4.6mol% 或更多 MgO 掺入熔体后, LiNbO_3 晶体的抗光伤能力百倍地增长。Bryan^[8] 和 Sweeney^[9] 证实了这个结果,并观察到掺镁浓度阈值效应,即在阈值浓度前后, LiNbO_3 晶体的若干性质出现突变,如光电导、 OH^- 吸收峰的位置及色心吸

1988 年 11 月 7 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

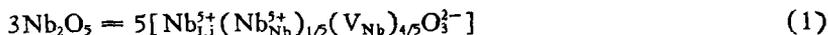
** 苏州铁道师范学院物理系。

收谱等,并发现抗光伤能力的改进并非由于光伏电流的减小,而是光电导率成百倍的增加。无疑,阈值效应的存在意味着当 MgO 加入量超过阈值浓度时, LiNbO₃ 中出现了离子环境的某种突变。Sweeney^[10] 等认为存在着两种 Li 位 Mg²⁺: 一般的 (Mg_{Li})⁺ 和 Mg⁺ 复合体; Polgar^[11] 等从光吸收边和电导的测量结果提出,超过阈值浓度的镁离子以新的形式形成某种聚集体。Robert Gerson^[12] 等的光电导实验表明,阈值浓度以上的 LiNbO₃:Mg 晶体光电导率的增加起因于 Fe³⁺ 对电子的俘获截面大大减小,并据此提出了 Fe³⁺ 取代 Nb⁵⁺ 而不是 Li⁺ 的可能性,但从晶体化学观点考虑,这种取代将是复杂的。上述研究引出了 3 个问题: 1) 掺镁浓度阈值效应的物理实质是什么? 2) 镁离子通过何种机制引起 LiNbO₃ 中离子环境的突变? 3) 这种突变何以能对 LiNbO₃ 中的杂质,特别是对过渡金属离子的行为产生重大的影响?

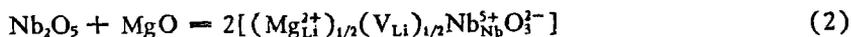
本文用缺陷化学讨论了不同掺 Mg 浓度下,一致熔化组份晶体中含 Mg²⁺ 缺陷格子的形成形式,提出掺镁阈值浓度应是 5.3%;超过阈值浓度的 Mg²⁺ 将替位 Nb⁵⁺。系统测量了一组一致熔化组份 LiNbO₃:Mg(MgO:1.0—9.0 mol%) 的光吸收边, OH⁻ 吸收谱、点阵常数、密度、色心吸收谱和 Fe³⁺ 的 ESR 谱,观察到它们的掺镁浓度阈值效应,并用缺陷结构模型合理地解释了得到的实验结果。

二、掺镁 LiNbO₃ 晶体的缺陷化学

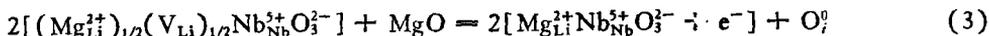
铌酸锂是一种典型的非化学计量化合物,熔体提拉法生长的一致熔化组份晶体为 (Li₂O)_{50-x}(Nb₂O₅)_{50+x}, 式中 x 为富余的 Nb₂O₅(mol), $x = 1.4$ 。富余的 Nb 占 Li 位成 Nb_{Li}, 并留下 Nb 空位 V_{Nb}^[13], 其结晶化学式为



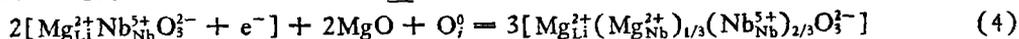
式中 $[\text{Nb}_{\text{Li}}^{2+}(\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+})_{1/5}(\text{V}_{\text{Nb}})_{4/5}\text{O}_3^-]$ 为一电荷平衡的缺陷格子,称为格子 $[\bar{1}]$ 。MgO 掺入晶体后与富余的 Nb₂O₅ 构成缺陷格子



称为格子 $[\bar{2}]$ 。当掺镁量增加到 $2x$ 时,格子 $[\bar{1}]$ 消失,晶体只含格子 $[\bar{2}]$ 和完整晶格 $[\text{Li}_{\text{Li}}^{+}\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}\text{O}_3^-]$, 此时 MgO 的浓度为 2.7mol%。当 MgO 掺入量大于 $2x$ 时,



以格子 $[\bar{3}]$ 表示 $[\text{Mg}_{\text{Li}}^{2+}\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}\text{O}_3^- + e^-]$, 其中 Li 位镁 Mg_{Li}²⁺ 呈 +1 价,它束缚 O²⁻ 中的一个价电子成局域电子,使氧成填隙原子 O_i⁰。当 MgO 掺入量达 $4x$, 格子 $[\bar{2}]$ 消失,此时 MgO 的浓度为 5.3mol%, 这时晶体中已无富余 Nb 和 V_{Li}。继续增大 MgO 掺入量, Mg²⁺ 将进入 Nb 位成 Mg_{Nb}²⁺, 形成新的缺陷格子 $[\bar{4}]$



晶体中每 3 个格子 $[\bar{4}]$ 组成一个电中性的缺陷格子团,如图 1 所示,它含 3 个 Mg_{Li}²⁺, 一个 Mg_{Nb}²⁺ 和两个 Nb_{Nb}⁵⁺。当 MgO 含量达 $8x$, 浓度为 10.1mol% 时,格子 $[\bar{3}]$ 消失,晶体中仅含完整晶格和格子 $[\bar{4}]$ 。

当掺镁浓度达 5.3mol% 时,晶体中开始出现含 Mg_{Nb}²⁺ 的格子 $[\bar{4}]$, 下文的讨论将表明这是 LiNbO₃ 中离子环境突变的原因,应是“阈值效应”的主要标志。当然阈值浓度是对于给定晶体的 [Li]/[Nb] 比而言的。表 1 概括出不同掺镁浓度时 LiNbO₃ 中出现的缺陷格子类

型。

表 1 不同掺镁浓度时 $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}$ 中的缺陷格子类型

[Li]/[Nb] 比	掺镁浓度 (mol%)	晶体中的缺陷格子*
0.945(48.6/51.4)	0	格子 $\overline{1}$
0.945	$0 < \text{MgO} < 2.7$	格子 $\overline{1}$ 和 $\overline{2}$ 并存
0.945	$2.7 < \text{MgO} < 5.3$	格子 $\overline{2}$ 和 $\overline{3}$ 并存
0.945	$5.3 < \text{MgO} < 10.1$	格子 $\overline{3}$ 和 $\overline{4}$ 并存
0.945	$10.1 < \text{MgO}$	格子 $\overline{4}$

* 表中未列入正常晶格 $[\text{Li}_i, \text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+} \text{O}_6^{2-}]$ 。

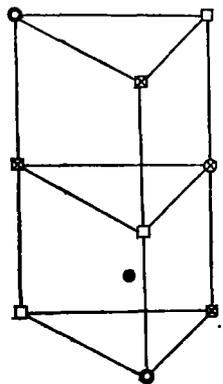


图 1 由 3 个格子团组成的格子团

(□ — Li^+ , □ — $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{2+}$,
 ⊙ — Nb^{5+} , ⊗ — $\text{Mg}_{\text{Nb}}^{2+}$,
 ● — O^{2+})

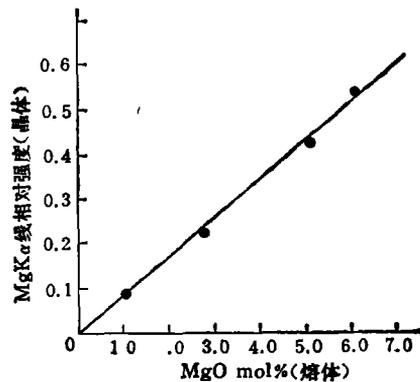


图 2 $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ 晶体的 $\text{MgK}\alpha$ 线相对荧光强度与掺镁量的关系

Mg^{2+} 与 Nb^{5+} 的电荷数、电负性和离子半径分别为 +5, 1.17, 0.69 Å 和 +2, 1.2, 0.66 Å, 相差甚远。 Mg^{2+} 能否占 Nb 位? Smyth^[14] 的研究表明: LiNbO_3 晶体本身存在着高度无序, 它对因缺 Li 而形成的阳离子堆垛次序的变化有着极大的耐受力。进入 Nb 位的 Mg^{2+} 能与进入 Li 位一样, 通过晶格弛豫调整到另一个稳定状态。事实上, 超过阈值浓度的 $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ 晶体, 生长时并不特别困难且质量也较好。这间接表明 Mg^{2+} 占 Nb 位并非不可能。

三、实验方法

采用高纯 Nb_2O_5 和 Li_2CO_3 原料, 用熔体提拉法沿 c 轴生长 LiNbO_3 晶体。各组晶体均为一致熔化组份, $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0.945$ 。MgO 的掺入量分别为 0, 2.7, 5.0, 6.0 和 9.0 mol%。以 Fe_2O_3 混入配料中的方法掺铁, 浓度较低。经退火、单畴化处理后晶体质量良好, 杂质分布均匀。表 2 列出了本文采用的晶体样品。其中 No.2—No.5 晶体的含 Mg 量经 Philip PW

1404 X 光萤光光谱仪核对, 表明与熔体中 MgO 的加入量成正比, 如图 2 所示。

表 2 掺杂 LiNbO₃ 晶体样品表

编号	1	2	3	4	5	6	7	8
[Li]/[Nb] 比(熔体)	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945
MgO (熔体, mol%)	0	1.0	2.7	5.0	6.0	9.0	6.0	0
含铁量*(晶体, ppm)							530	650

* 含铁量用原子吸收光谱法测量, No.1—No.6 未测含铁量。

OH⁻ 红外吸收谱用 Nicolet NIC-7199c Fourier 红外分光光度计测量, 非偏振光, 波数分辨率优于 4cm⁻¹。光吸收边和真空退火样品的色心吸收谱用 Beckman 5270UV-VIS-IR 分光光度计测量, 非偏振光。No.1—No.6 样品的点阵常数 a 和 c , 用西门子-500 X 射线衍射仪粉末衍射谱测量, CuK α 辐射, 并用美国 SRM-640 纯硅粉为标准校正 2θ 角的精确值, 用最小二乘法 ($2\theta = 90-150^\circ$) 获得。密度用比重法测量, 高精度电光天平称重, 精确到小数点后第 3 位。室温 ESR 谱用 JES-FelexESR 谱仪测量, 磁场平行于晶体的 c 轴, 微波频率 9.12GHz, 调制频率 100kHz。

四、实验结果和讨论

前面已导出, 对于本文采用的一致熔化组份 LiNbO₃ 晶体 ($x = 1.4$), 当掺镁量达 5.3% 时, 将有 Mg²⁺ 形成, 同时伴有晶格弛豫。这将引起离子环境的变化, 并使晶体的物理性质产生突变, 即掺镁浓度阈值效应, 已得到下列实验的证实。

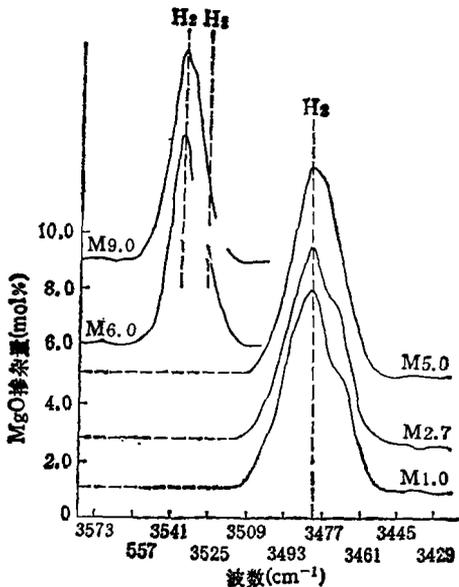


图 3 LiNbO₃:Mg²⁺ 的 OH⁻ 红外吸收谱

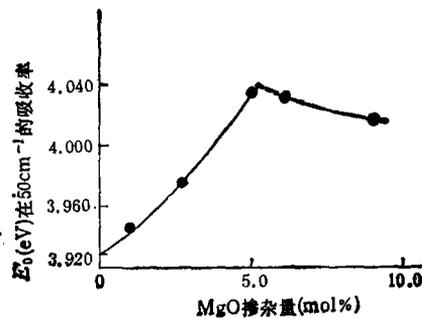


图 4 50cm⁻¹ 处的光吸收边

1. OH⁻ 红外吸收谱

图 3 为 No. 2—No.5 样品的 OH⁻ 吸收谱。当 MgO 掺量 ≤ 5mol% 时, OH⁻ 谱的位置和形状无明显的规律性变化,呈三峰结构,随 MgO 掺量的增加,长波侧小峰略有增高。当 MgO 掺量达到 6mol% 时, OH⁻ 谱向高能侧移动, $\Delta\nu = 54\text{cm}^{-1}$, 谱呈双峰结构(H₁' 和 H₂'), 带型变窄。这意味着 OH⁻ 的离子环境发生了变化。

LiNbO₃ 中的 H⁺ 离子同时受 O²⁻ 离子极化作用和晶格阳离子两种影响,其行为相当于一个受 O²⁻ 弱束缚的杂质离子,因此 OH⁻ 吸收谱对离子环境十分敏感。当 MgO 含量超过阈值浓度时, Mg²⁺ 将进入 Nb 位并构成一强负电中心 (MgNb₅)³⁻, H⁺ 倾向于聚集在它附近。而 Mg²⁺ 与 Nb⁵⁺ 的电负性分别为 1.2 和 1.7, Mg²⁺ 替位 Nb⁵⁺ 将使其旁 O²⁻ 的金属—氧离子键性减弱,而使 OH⁻ 键性增强,从而引起 OH⁻ 吸收带紫移。这与斜角闪石矿 (climoamphiboles) 中, 当以 Mg²⁺ 替位 Fe²⁺ 时出现的 OH⁻ 吸收谱的频移效应^[15]十分类似。

2. 光吸收边

LiNbO₃ 晶体光吸收边的形状符合 Urbach 方程: $A = A_0 \exp[\gamma(h\nu - E_0)]$ A 为光吸收系数, $h\nu$ 为光子能量。E₀ 为吸收曲线直线部分与光子能量坐标轴的交点, γ 为与温度有关的常数。严格确定 LiNbO₃ 吸收边的位置是困难的。好在我们关心的是吸收边的相对移动。为简化起见,将 A-h ν 曲线与光子能量坐标轴 (A = 50cm⁻¹) 的交点 E₀ 作为禁带宽度的相对值 E_g。从图 4 可见,随 MgO 掺量的增加,吸收边持续地向短波区移动。这与 LiNbO₃ 的吸收边随 [Li]/[Nb] 比由一致熔化组份向化学计量组份增加而持续地向短波区移动的事实相对应。MgO 对吸收边的调节作用相当于 [Li]/[Nb] 比的改变, Mg²⁺ 的掺入等效于增加 [Li]/[Nb] 比, 当掺 Mg 浓度达阈值浓度时, E_g 应达到最大值, 正如图 4 所示, E_g 最大

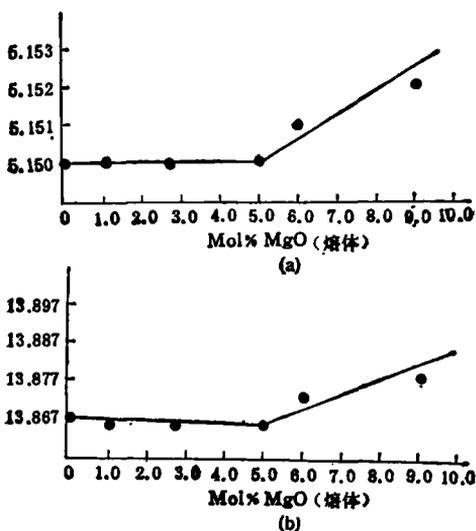


图 5 LiNbO₃:Mg 晶体点阵常数与掺镁浓度的关系
((a) 点阵常数 a(Å), (b) 点阵常数 c(Å))

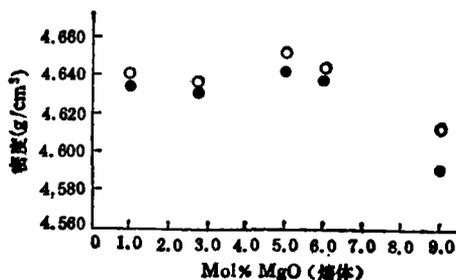


图 6 LiNbO₃:Mg 晶体的实测密度和计算所得 X 射线密度的比较
(○——X 射线密度, ●——实测密度)

值出现在掺镁浓度 5mol% 和 6mol% 之间。在阈值浓度以上, Mg^{2+} 将进入 Nb 位, 晶格弛豫使之形成异于正常晶格的畸变区。我们曾提出, 非化学计量晶体中高浓度点缺陷有序分布对禁带宽度有调制作用, 晶格畸变区势场的相互作用, 造成禁带收缩, 使吸收边红移^[6]。因此, 对图 4 的一种可能的解释是: 上述晶格畸变区只有在有序分布时才处于能量最低的稳定状态。它对禁带宽度的调制作用与阈值以下由于 Nb 占 Li 位造成的晶格畸变区相似, 都造成禁带收缩, 使光吸收边红移。畸变程度不同, 红移程度亦不同。

3. 点阵常数和密度测量

本文采用的全部晶体样品经 X 射线衍射测量表明, 均属同一结构的单晶体, 未发生相分离或相变。

图 5 为点阵常数 a 和 c 的测量结果, 图 6 为计算所得的 X 射线密度和同一组样品的实测密度。由图 5 可见, 当 MgO 掺量 $\leq 5\text{mol}\%$ 时, 晶体点阵常数 a 和 c 基本保持不变, 当超过 6mol% 时, 晶格常数增大。由图 6 可见, 计算密度和实测密度两者随 MgO 掺量的变化趋势是一致的, 当 MgO 掺量大于阈值浓度时, 密度明显减小。

Mg^{2+} 与 Nb^{5+} 的电荷数及电负性分别为 +2, +5 及 1.2, 1.7, 因此 Mg—O 键比 Nb—O 键弱, 当 Mg^{2+} 替位 Nb^{5+} 时, 其邻近的 O^{2-} 将向外弛豫, 使 Mg^{2+} 的氧八面体比 Nb^{5+} 的氧八面体体积大, 使晶体的晶格常数增大, 密度减小。

4. 色心吸收谱

图 7 为 No.1—No.5 样品经真空退火后的光吸收谱线, 当 MgO 掺量 $\leq 5\text{mol}\%$, 晶体的吸收谱与未掺晶体基本一致, 为一从 300—800nm 的宽吸收带 (曲线 1), 主峰位于 2.6eV (500nm) 处; 当 MgO 掺量达 6mol% 时, 色心吸收带移到近红外区, 主峰位于 0.85eV (1460 nm), 另有峰值位于 1.6eV (788nm) 的小峰。该峰被认为是 F^+ 心的吸收带^[7]。色心吸收带对应于 F 心的 $1s \rightarrow 2p$ 跃迁, 其峰值位置及线形与配位体的性质和对称性有关。未掺 LiNbO₃ 中 F 心有 6 个最近邻格位分别为两个 Nb^{5+} , 两个 Li^+ 及两个空位占据, 构成三角棱柱配位体, 由于 Nb—O 键有较强的共价键性, 形成 $[F^+, Nb^{5+}]$ 缔合色心^[7]; 在低 Mg 浓度的 LiNbO₃:Mg 晶体中, 将形成受 $(Mg_{Li})^{+1}-(V_{Li})^{-1}$ 偶极子扰动的 $[F^+, Nb^{5+}]$ 缔合色心。两者有着类似的吸收谱。在阈值浓度以上时, 在 Mg_{Nb}^{2+} 旁的 F 心有 4 个最近邻离子分别为两个

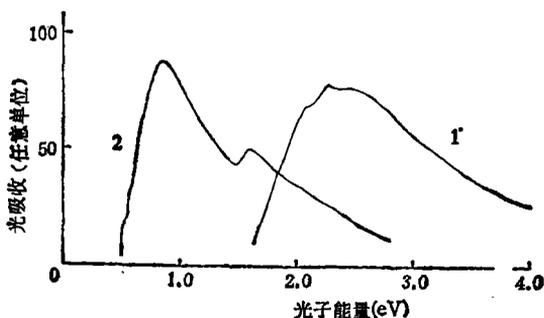


图 7 真空退火 LiNbO₃:Mg 晶体的色心吸收谱 (1—未掺及 MgO $\leq 5\text{mol}\%$ 晶体, 2—MgO = 6mol% 晶体)

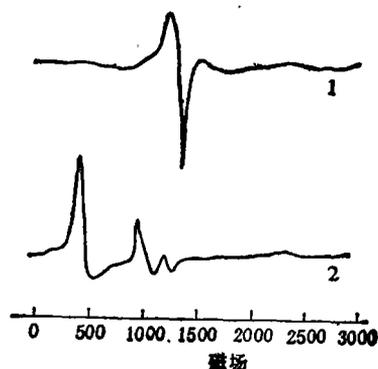


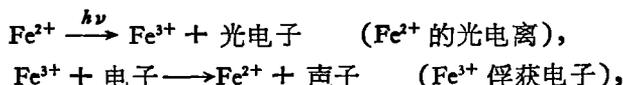
图 8 LiNbO₃ 晶体中的 Fe^{2+} 室温 ESR 谱, $H//C$ 轴 (1—LiNbO₃:Mg, Fe, 2—LiNbO₃:Fe)

Mg_{Li}^{2+} , 一个 Mg_{Nb}^{2+} 及一个 Nb_{Nb}^{5+} , 形成 $\left[\begin{array}{c} Mg \\ Nb \end{array} \right] > F < \begin{array}{c} Mg \\ Nb \end{array} \right]$ 缔合色心, 由于 $(Mg_{Nb})^{3-}$ 负电中心的强影响, F 心电子云的弥散半径增大, 其 $1s$ 态能量升高, 使 $1s \rightarrow 2p$ 跃迁能量降低, 因此色心吸收谱有较大的红移。关于 $LiNbO_3: Mg^{2+}$ 的缺陷结构和色心吸收谱研究我们将另文详述。

5. Fe^{3+} 的 ESR 谱

图 8 为 $LiNbO_3: Mg, Fe$ (No.7 样品) 和 $LiNbO_3: Fe$ (No. 8 样品) 的 Fe^{3+} 室温 ESR 谱 (文献[9]实验在 77K 完成)。图 8 可见两个样品中 Fe^{3+} 的 ESR 谱线明显不同, 两种样品的 OH^- 吸收谱也呈明显区别^[16], 指示两种样品中 Fe^{3+} 占据的格位不同。在一致熔化组份 $LiNbO_3: Fe$ 晶体中, Fe^{3+} 占据 Li 位^[17], 而在 MgO 掺量超过阈值浓度时, Fe^{3+} 有两种进入晶格的可能形式: 1) 从电荷数和电负性看, Fe^{3+} 比 Mg^{2+} 更易占 Nb^{5+} 位; 2) Fe^{3+} 成对进入 Nb 位和 Li 位, 保持电荷补偿平衡。从图 8 看, $LiNbO_3: Fe$ 中呈现的 Fe^{3+} ESR 谱线在 $LiNbO_3: Mg, Fe$ 晶体中消失, 表明该晶体中 Fe^{3+} 仅占一种格位, 即 $(Fe_{Nb})^{2-}$, 并伴有晶格弛豫。

光折变效应主要取决于晶体中的过渡金属离子, 以 Fe 为例, 光折变效应的主要电子过程为



其中最重要的过程参数是 Fe^{3+} 对电子的俘获截面 S 。Li 位 Fe^{3+} 呈局部 +2 价, 而 Nb^{5+} 位 Fe^{3+} 即使考虑了晶格弛豫也仍呈负电性, 它对电子的俘获截面比前者小得多。这正是重掺镁晶体的光电导率成百倍增加的主要原因。可以预料 Fe^{3+} 占位的变化, 也将对光电子的激发过程产生影响, 进而影响光折变效应的响应速度。

五、结 束 语

对上述掺镁浓度分别为 0, 1.0, 2.7, 5.0, 6.0 和 9.0 mol% 的一致熔化组份 $LiNbO_3$ 晶体的实验结果表明, 存在着掺镁浓度阈值效应。当掺镁浓度超过阈值时, 晶体的一系列性质发生突变: OH^- 吸收带峰位的紫移和变窄, 光吸收边位置经过一极值后向长波区折返, 点阵常数 a, c 和实测密度明显改变, 色心吸收带移向近红外区以及 Fe^{3+} 室温 ESR 谱移向更高的磁场强度等。实验结果指示的掺镁的阈值浓度介于 5.0 到 6.0 mol% 之间。

对 $LiNbO_3: Mg$ 晶体缺陷结构的讨论得出: 1) 在不同掺镁浓度的晶体中含有不同的含 Mg 缺陷晶格; 2) 对一致熔化组份晶体, 阈值浓度为 5.3 mol%, 与实验结果相符; 3) 掺镁浓度超过阈值时, 将出现 Nb 位 Mg^{2+} , 这是 $LiNbO_3$ 晶体中离子环境突变的主要原因。用这些结论可合理地解释本文的实验结果。

Mg^{2+} 的电荷数、电负性和离子半径与 Nb^{5+} 有较大的差异, 使它难以进入 Nb 位。但由于 $LiNbO_3$ 晶体本身的结构特征使这种情况可能出现。需要进一步考虑的是由此而产生的晶格弛豫将在 Mg_{Nb} 附近形成何种稳定的局部结构。

迄今为止, 本文的实验结果只能提供 Mg^{2+} 进入 Nb 位的间接证据, 为此我们正在进行高分辨率 NMR 谱研究, 期待得到较直接的证据。

由掺镁浓度阈值效应而引起的过渡金属离子(如 Fe)在 LiNbO_3 中从替位 Li 转为替位 Nb, 是重掺镁 LiNbO_3 晶体的抗光伤能力成百倍增加的原因。这一结论原则上也应适用于其他 ABO_3 型光电晶体, 如 LiTaO_3 , KNbO_3 等的改性研究。

本工作所用全部晶体由王锦昌、马一先、朱泉宝、吴耀安同志提供, 谨此感谢。

参 考 文 献

- [1] Moore, D. S. & Schmidt, S. C., *IEEE. J. Quan. Electron.* 23(1987), 262.
- [2] Amado Cordova-Plaza, et al., *Opt. Lett.*, 12(1987), 480.
- [3] Glass, A. M., *Opt. Eng.*, 17(1978), 470.
- [4] Peterson, G. E. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 19(1974), 130.
- [5] Jørgensen, P. J. & Bartlett, R. W., *J. Phys. Chem. Solids*, 30(1969), 2639.
- [6] Smith, R. G. et al., *J. Appl. Phys.*, 39(1968), 4600.
- [7] Gi-Guo Zhong, Jin Jian & Zhong-Kang Wu, 11th *Inter. Quan. Electro. Con., IEEE Con. No. 80 CH 15610-0*, June, 1980, 631.
- [8] Bryan, D. A. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 44(1984), 847.
- [9] Sweeney, K. L. et al.: *Appl. Phys. Lett.*, 45(1984), 805.
- [10] Sweeney, K. L. et al., *J. Appl. Phys.*, 57(1985), 1036.
- [11] Polgar, K. et al., *Sol. Commun.*, 59(1986), 375.
- [12] Robert Gerson, et al., *J. Appl. Phys.*, 60(1986), 3553.
- [13] Abrahams, S. C. & Marsh, P., *Acta Cryst. B*, 42(1986), 61.
- [14] Smyth, D. M., *Ferroelectrics*, 50(1983), 50.
- [15] Burns, R. G., *Science*, 153(1966), 890.
- [16] Feng Xiqi, Liu Jiancheng & Wang Zhicheng, in *Proc. of 6th Inter. Symp. on Appl. of Ferroelectrics*, Lehigh University, USA, June, 1986. 29.
- [17] 冯锡洪等, 中国科学 A 辑, 1987, 6: 614.
- [18] 冯锡洪等, 科学通报, 33(1988), 13: 1001.