6.摻鋅鈮酸鋰晶體光譜與鐵電性質研究

由前一章 X 光吸收譜實驗所得到的結果，我們已經確定了 Zn 雜質進入鈮酸鋰晶體中是取代 Li 原子的位置，但另一個尚未解決的問題是 Zn 原子取代 Li 原子的取代機制與 Zn 濃度的關係，其中是否會有規律性呢？所以接下來我們從三個方面切入研究此問題，首先測量摻鋅鈮酸鋰晶體的光譜特性隨雜質濃度的變化，接著由鈮酸鋰晶體的粉末 X 光繞射結果分析出晶體晶格常數隨雜質濃度變化的趨勢，最後測量摻鋅鈮酸鋰晶體的 P-E 電滯曲線，由晶體內場(E_i)及矯頑場(E_c)隨 Zn 濃度的變化來推論得出，在不同濃度之下，雜質 Zn 進入鈮酸鋰晶體中的取代機制[20]。

6.1 光譜研究結果與討論

6.1.1 OH^-振動吸收光譜

圖 6.1.1 為摻不同濃度鋅雜質的鈮酸鋰晶體的 OH^-吸收光譜圖，為了可以清楚的分析出包含在 3481cm^{-1} 吸收峰之內的其他形式 OH^-振動模，我們將原始的吸收光譜圖做二次微分的處理，如圖 6.1.2 所示。

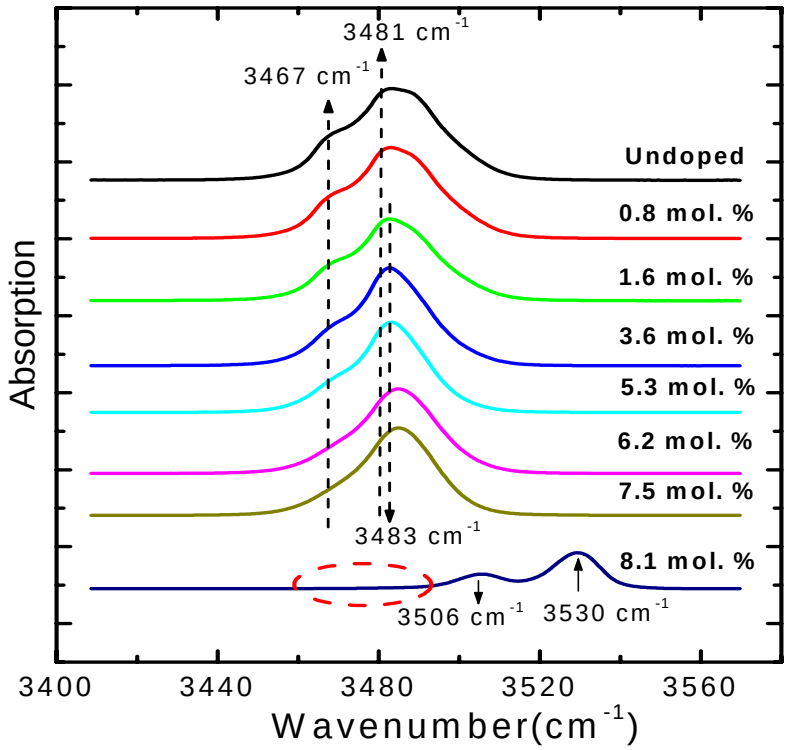

圖 6.1.1 摻鋅鈮酸鋰晶體 OH^-吸收光譜

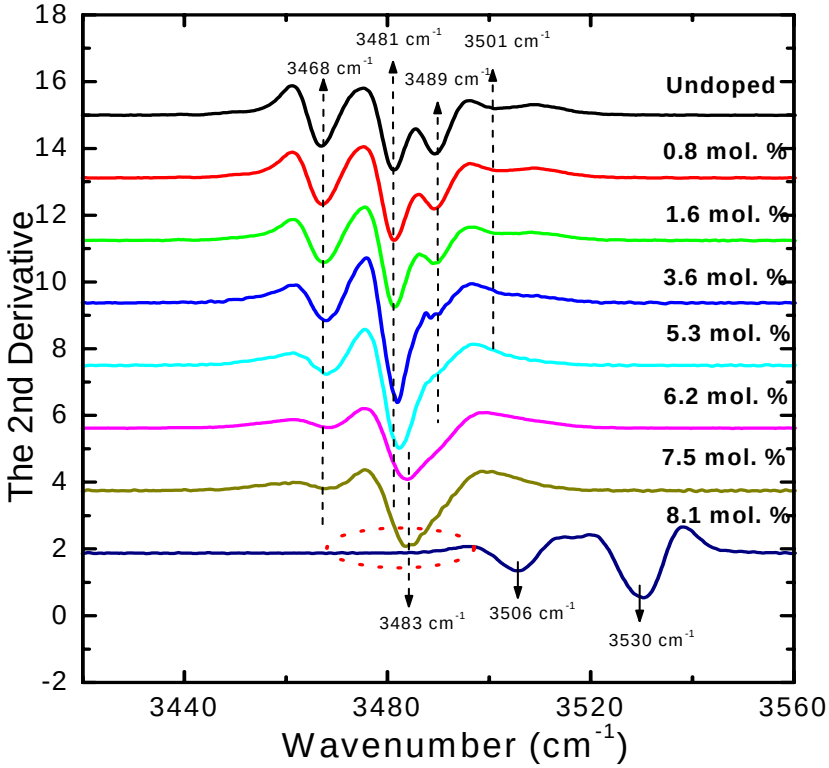

圖 6.1.2 OH^-吸收譜二次微分圖形

由摻不同濃度的 Zn 鈮酸鋰晶體的 OH^-振動吸收光譜圖中，我們可以發現光譜圖隨 Zn 濃度的增加產生了三階段的變化，吸收峰的變化暗示著 Zn 進入鈮酸鋰晶體取代機制的改變，而變化的分界點為[Zn]=5.3 mol% 以及[Zn]=7.5 mol%，當 Zn 濃度高於 5.3 mol% 時，3489cm^{-1}及 3501cm^{-1}等吸收峰幾乎不見，而在 Zn 濃度高於 7.5 mol% 之後，在 3508cm^{-1}及 3530cm^{-1}位置出現了兩個吸收峰，且原有的吸收峰消失。

6.1.2 低溫拉曼散射光譜

圖 6.1.3(a)及圖 6.1.3(b)為摻不同濃度鋅雜質的鈮酸鋰晶體粉末的低溫拉曼散射光譜圖，其中圖 6.1.3(a)量測範圍為 50cm^{-1} 500cm^{-1}，而圖 6.1.3(b)量測範圍為 500cm^{-1} 950cm^{-1}，為了瞭解光譜隨 Zn 濃度增加的變化，我們分析了頻率分別在 275cm^{-1}及 335cm^{-1} 附近之 $A_1(TO_2)$、 $A_1(TO_3)$聲子的拉曼位移及半高寬隨雜質 Zn 濃度增加的變化，如圖 6.1.4(a)、圖 6.1.4(b)所示。

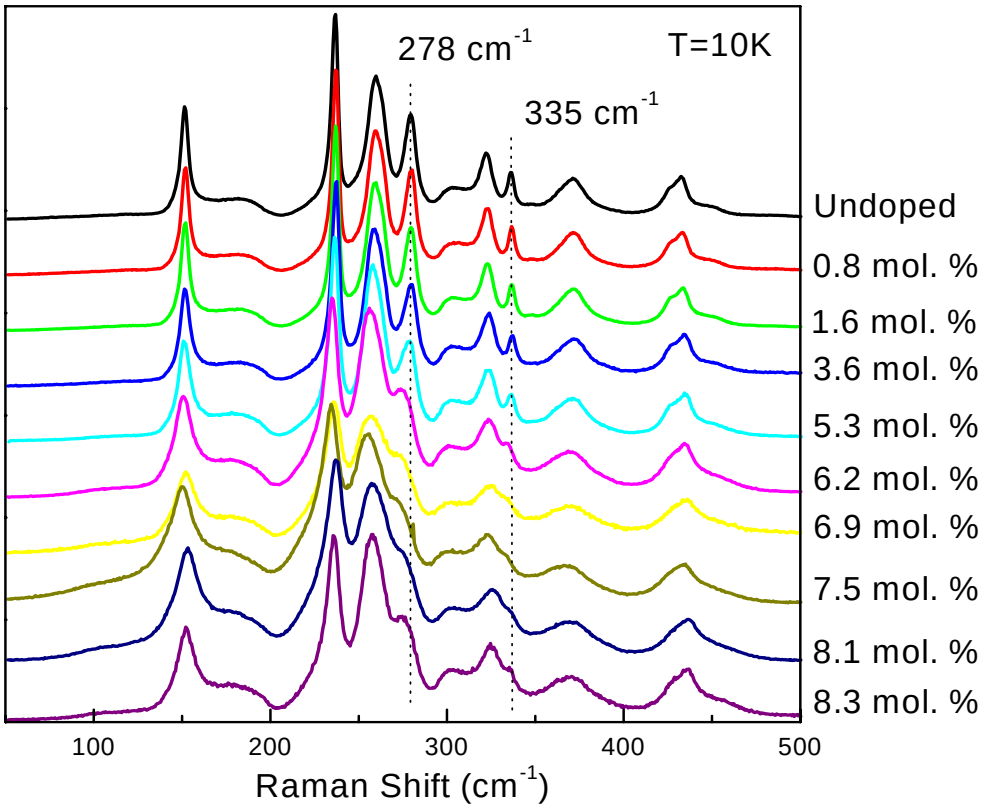

圖 6.1.3(a) 10cm^{-1}　500cm^{-1} 的低溫拉曼光譜

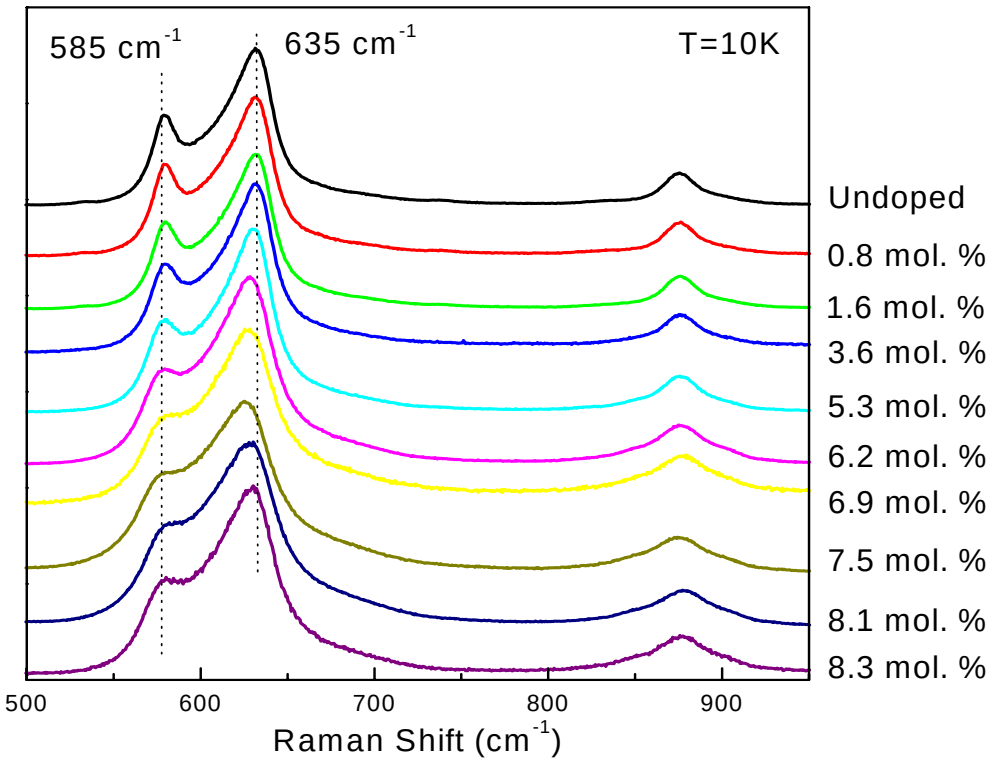

圖 6.1.3(b) 500cm^{-1}　950cm^{-1} 的低溫拉曼光譜

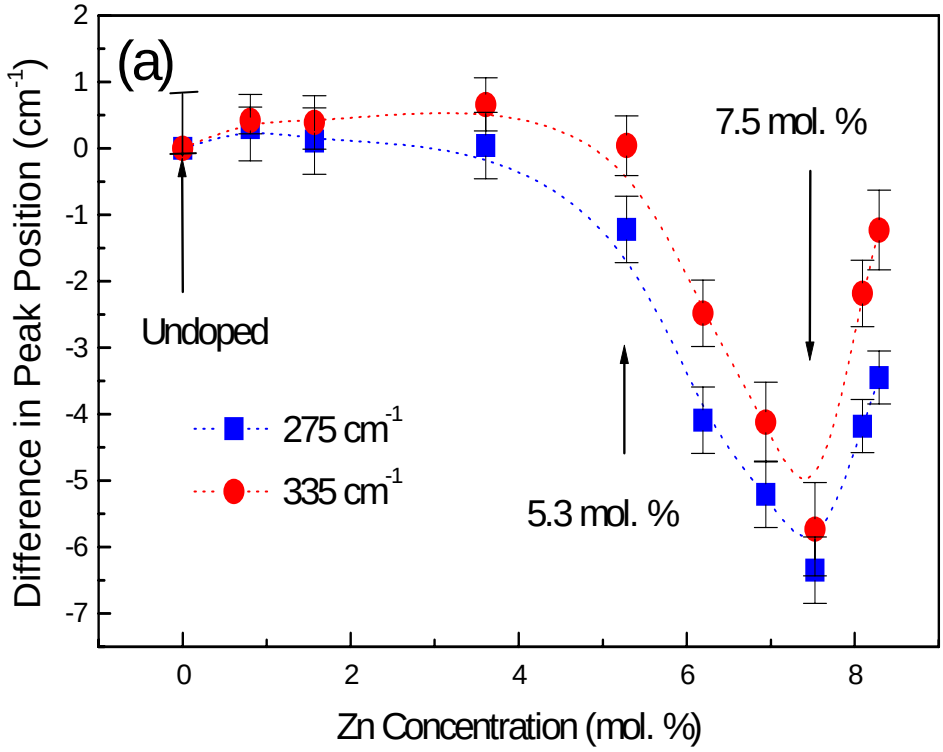

圖 6.1.4(a) $A_1(TO_2)$及 $A_1(TO_3)$聲子拉曼位移隨 Zn 濃度的變化

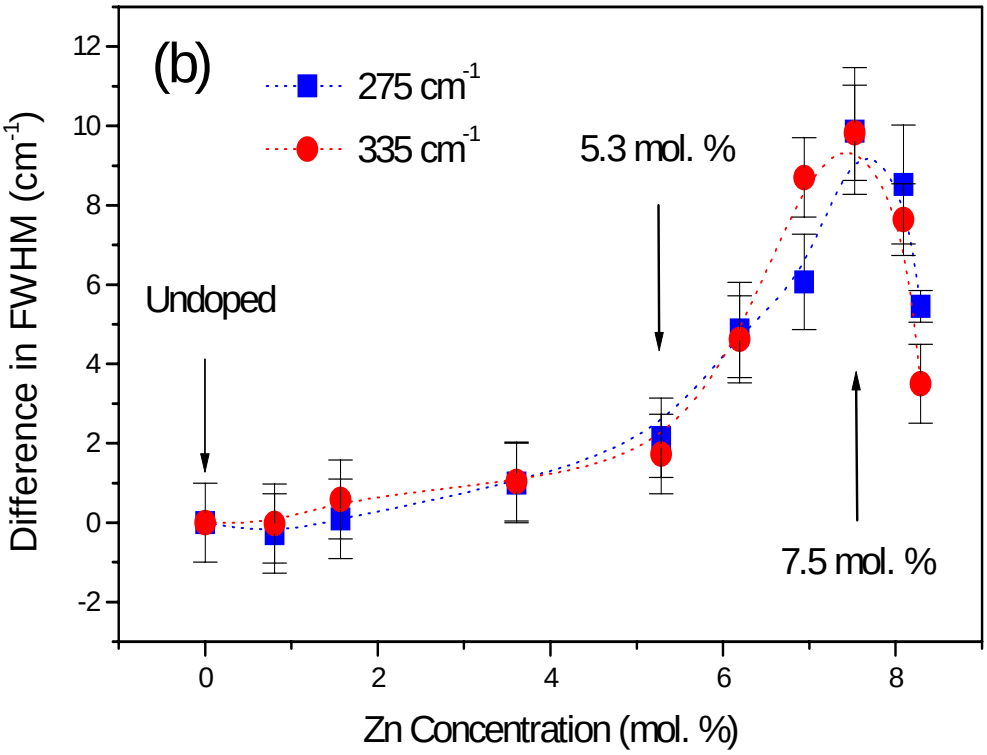

圖 6.1.4(b) $A_1(TO_2)$及 $A_1(TO_3)$聲子半高寬隨 Zn 濃度的變化

經由 $A_1(TO_2)$及 $A_1(TO_3)$聲子位移及半高寬的分析，我們可以發現聲子位移及半高寬隨著 Zn 濃度的增加亦呈現三段式的變化，而其變化趨勢改變的分界點[Zn]=5.3 mol% 以及[Zn]=7.5 mol%，此結果與 OH^-吸收光譜的結果一致。

6.1.3 光譜結果討論

2001 年 T. Volk 等人[1]利用 X-ray 繞射結果分析摻鋅鈮酸鋰晶體中雜質 Zn 的取代機制，並提出自補償機制(Self-compensation)來解釋他們的分析結果，他們認為在 0＜[Zn]＜5 mol%時, Zn 進入 Li 原子的位置, 並同時取代 Li 原子及 Nb_{Li} 原子, 在[Zn] 5 mol%時 Nb_{Li} 原子全部被 Zn 取代完，接著 Zn 仍繼續取代 Li 原子的位置，直到[Zn]＞7.6 mol%時，Zn 原子開始進入 Nb 原子的位置，並以 3：1 的比例同時取代 Li 及 Nb 原子的位置，此時晶體中已經沒有 Li 空缺的存在，此機制在之後的許多鈮酸鋰晶體的雜質取代研究中被採用[2-4]。

由摻雜質鈮酸鋰晶體的 OH-振動吸收光譜及低溫拉曼散射光譜，我們觀察到隨著 Zn 雜質濃度的增加，光譜呈現三段式的變化，此三階段的變化暗示著 Zn 進入鈮酸鋰晶體的取代機制隨著濃度的增加也有三階段的變化，而我們得到的光譜變化趨勢的分界點[Zn]=5.3 mol% 以及[Zn]=7.5 mol%，與 T. Volk 等人的實驗結果相符合，故由光譜的變化我們可以推論出 Zn 進入鈮酸鋰晶體中的取代三階段變化為：

(1) 0＜[Zn]≦5.3 mol%時，Zn 原子進入 Li 原子的位置，並部分取代 Nb_{Li}^{4+}原子，此時數量隨著 Zn 濃度的增加而逐漸減少。
(2) 5.3 mol%＜[Zn]≦7.5mol%時，Zn 原子只取代 Li 原子的位置，此時 Nb_{Li}^{4+}原子已完全消失，不存在晶體中。
(3) [Zn]＞7.5 mol%時，Zn 開始進入 Nb 原子的位置？

X 光吸收光譜的研究結果顯示，Z 原子的取代位置並不因為濃度過高而改變，Zn 原子進入鈮酸鋰晶體中一直都是取代在 Li 原子的位置上，此結果與 T. Volk 等人所提出的自補償機制明顯相抵觸, 故 Zn 濃度在 7.5mol%以上時的光譜變化並不是因為 Zn 原子取代 Nb 原子所造成，而在此濃度範圍的 Zn 取代機制尚有待討論。

6.2 粉末 X 光繞射結果與討論

根據樣品成長者胡明理博士所提供的摻鋅鈮酸鋰晶體的粉末 X 光繞射實驗結果分析，我們得出在不同雜質濃度之下的鈮酸鋰晶體晶格常數的變化，如下圖 6.2.1 所示，

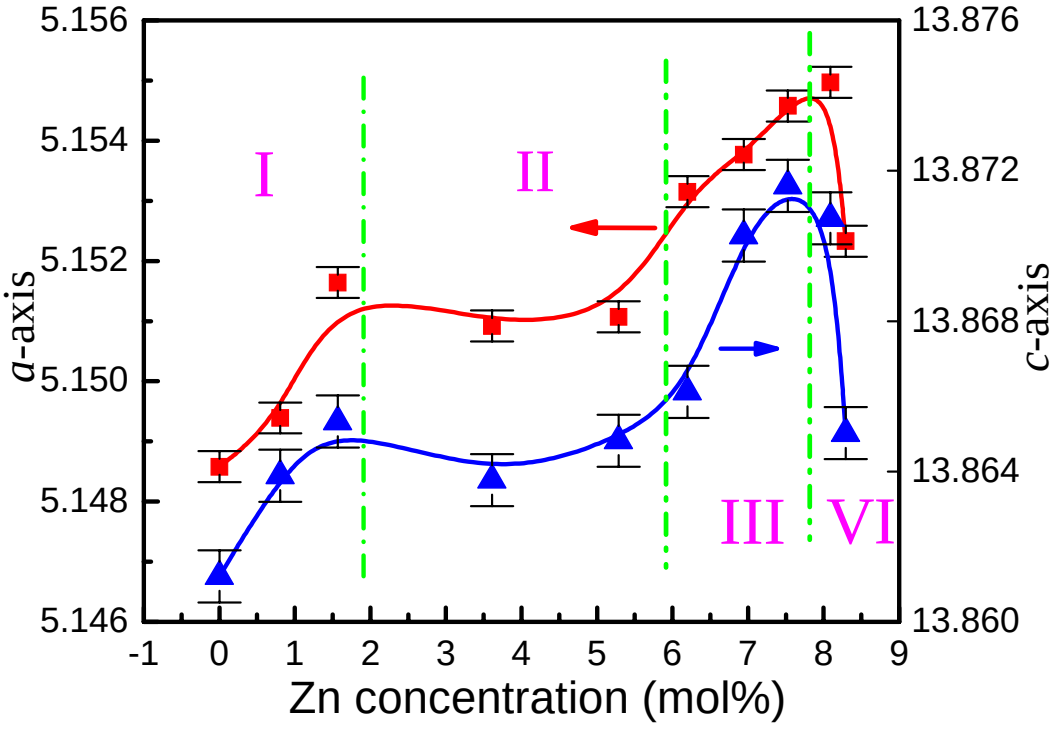

圖 6.2.1 摻鋅鈮酸鋰晶體晶格常數隨 Zn 濃度的變化

由實驗分析的結果，我們發現摻雜質鈮酸鋰晶體的晶格常數隨著 Zn 濃度的增加呈現 4 個階段的變化，其分界點[Zn]=5.3 mol% 及[Zn]=7.5 mol% 不僅與 1999 年 Abdi[5] 等人的研究結果相符，同時也與我們所做的光譜實驗結果一致，但是我們比 Abdi 多了雜質濃度在 1.6 mol%以下及 7.5 mol%以上的實驗數據，可觀察到更大範圍的變化，另一方面在光譜的實驗結果中，0＜[Zn]≦5.3 mol%的範圍中看不出取代機制的改變，而在粉末 X 光繞射實驗分析中，我們發現了在[Zn]=1.6 mol%時，晶格常數的變化趨勢多了一次的轉折，這說明了在雜質濃度低時，粉末 X 光繞射對於鈮酸鋰晶體中雜質增加所造成的影響有更高的靈敏度，故我們認為 Zn 進入鈮酸鋰晶體中的取代機制有 4 個不同的階段性變化，意即 Zn 進入鈮酸鋰晶體中時，隨著 Zn 濃度的增加應該有 4 個階段的取代機制轉變。

6.3 鈮酸鋰晶體鐵電性質介紹

鈮酸鋰晶體的自發性極化為其鐵電性質的本質特徵，當鈮酸鋰晶體溫度由居里溫度(T_c)以上下降至居里溫度以下時，其晶體結構便由順電相轉換為鐵電相，此時晶體中 Li^+及 Nb^{5+}原子會相對與氧原子層產生位移，使得其正、負電荷的重心沿著 z 軸的方向偏移，故在 z 軸方向出現自發性極化，同時利用 Li^+及 Nb^{5+}原子的移動，即可定出鈮酸鋰晶體的正、負 c 軸方向，若在一塊晶體中同時存在不同指向的 c 軸，則晶體中不同極性的區域便各自成為一個鐵電疇(ferroelectric domain)，而在電場的作用之下鐵電體的電疇取向是可以被改變的[6]。

鐵電晶體的另外一個特徵為電滯曲線(electric hysteresis loop)，鐵電體的極化強度 P 與外加電場 E 之間不呈線性的關係，且自發極化 P_s 可隨外加電場的方向轉變而反向。由鈮酸鋰晶體的 P-E 電滯曲線，我們可得知極化反轉兩次所需要的能量以及矯頑場(E_c)的大小，而若晶體 P-E 圖為左右不對稱的電滯曲線，則顯示出晶體內場(E_i)的存在，其原因被歸論為鐵電體內因缺陷偶極(defect dioples)所產生的內偏壓場(internal bias field)，很多晶體都有內場的存在，如 $LiNbO_3$ 及 $LiTaO_3$ 等….[7]。一般而言，鈮酸鋰晶體在室溫時，其矯頑場(coercive field)強度約為 22 kV/mm，難以極化反轉，我們已知在鈮酸鋰晶體中摻雜 Mg 或 Zn 會降低矯頑場的強度，並可以製作週期性電疇結構[8-10]，故我們將測量在不同鋅雜質濃度下的鈮酸鋰晶體的電滯曲線，並由晶體內場及矯頑場大小隨雜質濃度的變化趨勢來推論鈮酸鋰晶體的缺陷結構及雜質取代的機制。

6.4 實驗設置及方法

6.4.1 樣品介紹

P-E 電滯曲線實驗使用的樣品為摻不同濃度 Zn 的鈮酸鋰晶體，先垂直 z 軸方向切割，再經過研磨及拋光等步驟，最後切割出表面平整、極化良好，厚度約為 100 150 μm，面積約為 15×15mm^2 之方形晶片。鈮酸鋰晶體中 Zn 濃度為 0 mol%、1.6 mol%、3.6 mol%、5.3 mol%、6.2 mol%、7.5 mol% 、8.1 mol% 及 8.3 mol%。

6.4.2 實驗設置

P-E 電滯曲線的量測是使用 Radiant Technology 的 RT6000HVS Hight Voltage Test System，裝置如下圖 6.4.1，在晶片的兩端以室溫下之飽和之 LiCl 溶液為液態電極，實驗是由中山科學研究院胡榮章博士協助完成，此設備可提供±4kV 之電壓及±20mA 之電流，電壓增減的單位時間為 0.5、4.0 及 7.5ms。由於 RT6000HVS 可以輸出正反向電壓，所以在一次完整的 P-E 迴線試驗之後，晶體的 Ps 將回到原始的狀態，如下圖 6.4.2 所示。

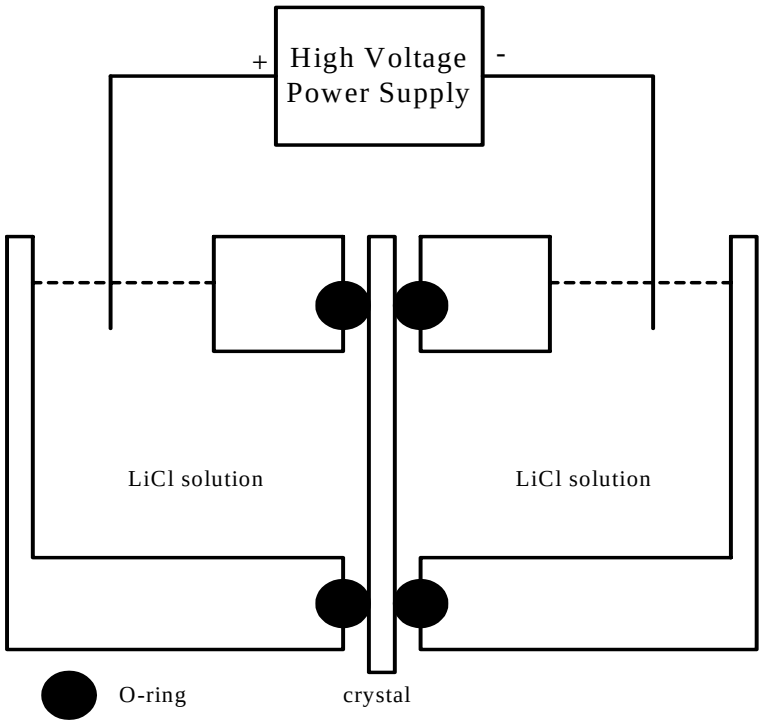

圖 6.4.1 P-E 迴線測量裝置圖

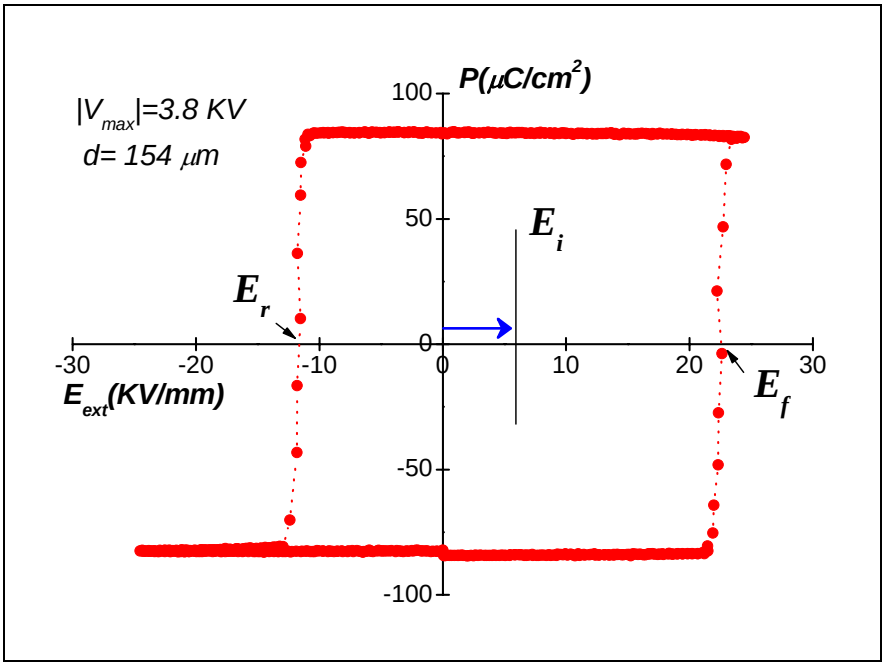

圖 6.4.2 厚度為 154 μ m 的純鈮酸鋰晶體 P-E 迴線圖

在上圖 6.4.2 中，我們定義 E_f(forward poling field)為第一次極化反轉的電場大小，E_r(reversed poling field)為第二次極化反轉的電場，而 E_f 與 E_r 值的不同顯示出晶體中有內場的存在，定義內場 E_i 為：$E_i \equiv \frac{(E_f - E_r)}{2}$

6.5 鐵電性質研究結果與討論

下圖 6.5.1 即為在室溫下摻不同濃度雜質鈮酸鋰晶體之 *P-E* 迴線測量結果，其中 E_f 及 E_r 即為鈮酸鋰晶體的矯頑場(E_c)，而 E_i 曲線代表著摻雜質鈮酸鋰晶體的內場大小隨雜質濃度的變化。

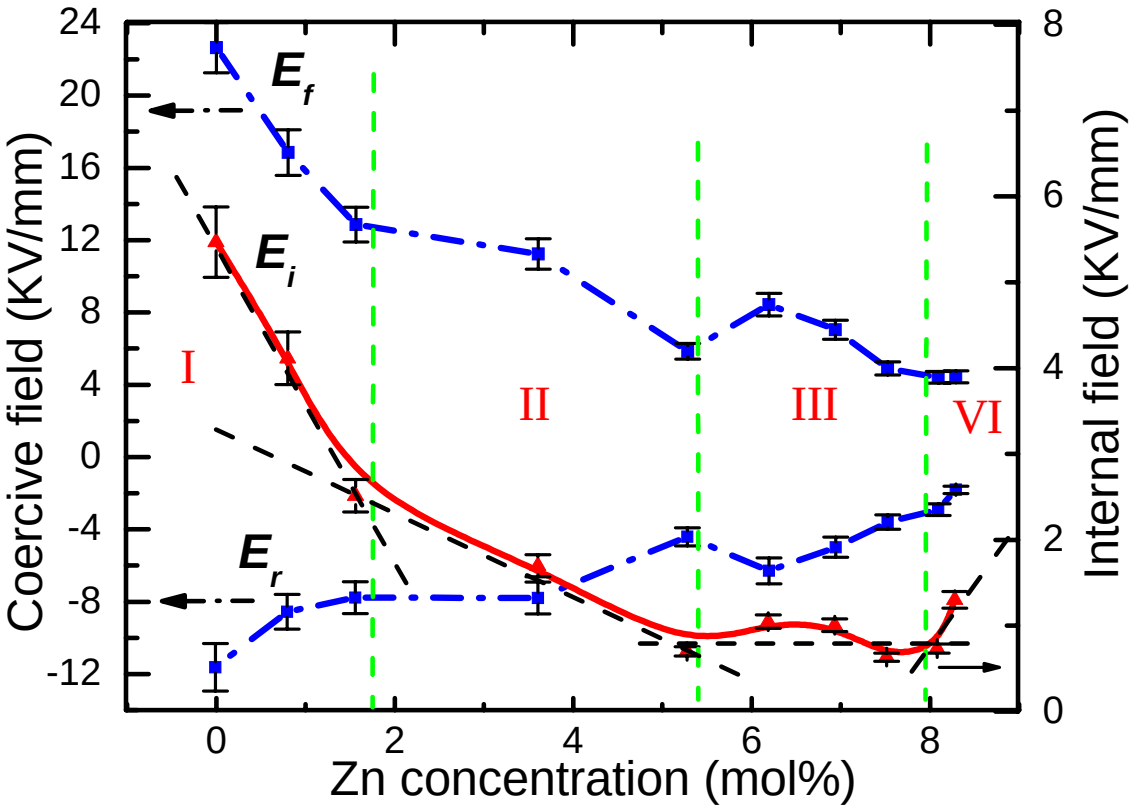

圖 6.5.1 摻雜質鈮酸鋰晶體矯頑場與內場與雜質濃度的關係

在[Zn]=5.3mol%之前，摻鋅鈮酸鋰晶體的 E_f 及 E_r 隨著 Zn 濃度的增加而減少，而在 5.3 mol%＜[Zn]≦7.5mol%的範圍之內，變化趨於平緩，當[Zn]＞7.5 mol%時，鈮酸鋰晶體內場的大小輕微增加，此現象與 2001 年 L. H. Peng[11] 等人所發表的實驗結果一致。

由上圖中的變化，我們可以發現摻雜質鈮酸鋰晶體的矯頑場 E_f 及 E_r 皆隨著雜質濃度的增加而降低，而晶體的內場大小則隨雜質濃度的增加呈現四個階段的變化，其分界點分別為[Zn]=1.6 mol%、[Zn]=5.3 mol% 及[Zn]=7.5 mol%，此結果與粉末 X 光繞射實驗所分析出來晶格常數隨濃度增加的變化一致，而變化趨勢的轉變則與鈮酸鋰晶體中 Zn 雜質取代的機制強烈相關。

最近幾年，一些關於鈮酸鋰晶體極化反轉的研究結果不斷的被發表 [12-14]，2001 年 Y. L. Chen[15] 等人的研究結果顯示，化學計量鈮酸鋰晶體極化反轉所需要的電場大小約為一致熔融鈮酸鋰晶體的 1/3，同時有許多研究認為鈮酸鋰晶體的矯頑場大小與鈮酸鋰晶體的缺陷結構相關 [16-17]，而影響一致熔融鈮酸鋰晶體結構缺陷的因素包含了晶體的本質缺陷、氫原子以及外來的摻雜原子，1998 年 V. Gopalan[12] 等人的研究

結果指出鈮酸鋰晶體中所含的氫離子(H^+)對晶體內場及矯頑場的大小沒有任何貢獻，他們提出鈮酸鋰晶體矯頑場大小主要決定於晶體中 Li 原子所佔的比例多寡的看法，Li 原子所佔的比例以$\left(\frac{[Li]}{[Li]+[Nb]}\right)$表示，此種推論被 $LiTaO_3$[14] 以及摻 Mg 的鈮酸鋰晶體[18]的研究結果所證實，另外根據鋰空缺模型，佔據在 Li 原子位置的 Nb 原子(Nb_{Li}^{4+})與鋰空缺(V_{Li}^-)，應該也會對晶體的內場及矯頑場產生影響，然而最近的研究結果指出 V_{Li}^-對於晶體內場並沒有太大的貢獻，主要影響的因素為 Nb_{Li}^{4+}原子[13,18]，Yunlin Chen[13]等人認為鈮酸鋰晶體的電疇要做 180°反轉的過程中，Li 離子必須要穿過空缺所在的氧八面體的上層氧平面，相同的 Nb_{Li}^{4+}原子也是如此，但是 Nb_{Li}^{4+}原子要穿越過氧平面顯然是比 Li 原子來的困難，此種解釋同時可說明了鈮酸鋰晶體矯頑場隨著晶體中 Li 原子比例增加而減少的實驗現象，而我們的實驗結果也支持此種假設，如圖 6.5.1。

我們採用鋰空缺模型並考慮我們所做 X 光吸收譜的實驗結果來定性地解釋摻鋅鈮酸鋰晶體矯頑場及內場隨 Zn 濃度的變化，其變化主要分為兩大部分：

(1) [Zn]≦5.3mol%：Zn 原子同時取代 Li 原子及 Nb_{Li}^{4+}原子的位置，當一個 Zn 原子取代原子 Nb_{Li}^{4+}產生 Zn_{Li}^+時，晶體中會減少三個鋰空缺，以達成電荷補償，此時晶體中 V_{Li}^-及 Nb_{Li}^{4+}數量同時減少，是造成鈮酸鋰晶體的矯頑場及內場快速降低的原因，當[Zn]=5.3 mol%時，鈮酸鋰晶體中的 Nb_{Li}^{4+}已經被取代完畢，同時 V_{Li}^-數量也減少到最低，故此時晶體的矯頑場也達到一個極小值。

(2) 5.3 mol%＜[Zn]：此時晶體中已經不存在 Nb_{Li}^{4+}，而 Zn 原子繼續取代 Li 原子，此時鈮酸鋰晶體矯頑場的變化主要為 Zn_{Li}^++V_{Li}^-的貢獻，當 Zn 原子取代 Li 原子時，會使得晶體中的 V_{Li}^-空缺數量增加，而影響晶體內場大小的主要因素為晶體內的缺陷數量，故此時晶體的內場有稍微增加的趨勢，同時我們可以觀察到，在此區域中鈮酸鋰晶體矯頑場及內場的變化相對於 5.3 mol%之前的變化明顯地平緩許多，此現象說明了 Zn_{Li}^++V_{Li}^-對晶體矯頑場的貢獻遠小於 Nb_{Li}^{4+}+4 V_{Li}^-的影響，換句話說，鈮酸鋰晶體矯頑場及內場的變化主要是來自於晶體中 Nb_{Li}^{4+}的貢獻，此結果證實了 Yunlin Chen[13]等人所提出的推論。

我們測得一致熔融鈮酸鋰晶體的居里溫度 T_c＝1145℃，而之前的研究提出鈮酸鋰晶體的居里溫度與晶體組成比例幾乎成線性關係[19]：

$$T_c = 9095.2 - 369.05C + 4.228C^2$$
$$\Rightarrow C = 17.37 + 0.02725T_c$$

其中 T_c(℃)為晶體的居里溫度(Curie Temperature)，C(%)代表鈮酸鋰晶體的組成比例

$\left(\frac{[Li]}{[Li]+[Nb]}\right)$，故我們可計算出實驗中使用的一致熔融鈮酸鋰晶體組成比例 $\frac{[Li]}{[Li]+[Nb]}=48.58\%$，若採用鋰空缺模型$[Li_{1-5x}Nb_xV_{4x}][Nb]O_3$，我們可將尚未摻入雜質的鈮酸鋰晶體化學式表示成$[Li_{0.955}Nb_{0.009}V_{0.036}][Nb]O_3$，依據實驗結果，並考慮在[Zn]=5.3 mol%，Nb_{Li}^{4+}將被取代完畢，我們可將 Zn 雜質進入鈮酸鋰晶體的機制劃分成四個部分, 定量地討論各濃度範圍時, Zn 原子的取代機制變化以及晶體中的缺陷：

(1) 0 mol%＜[Zn]＜1.6 mol%：我們已知在[Zn]=5.3 mol%之前，晶體內場及矯頑場的變化主要來自於 $Nb_{Li}^{4+}+4V_{Li}^{-}$的貢獻，由圖 6.5.1 可知，在[Zn]=1.6 mol%前後 E_c 及 E_i 的斜率比約為 4：1，表示 Nb_{Li}^{4+}被取代的比例不同，如果 Nb_{Li}^{4+}在[Zn]=5.3 mol%時會被取代完畢，依照鋰空缺模型，晶體中共有 0.9 mol%的 Nb_{Li}^{4+}，則在此區間應該有 0.72 mol%的 Nb_{Li}^{4+}被取代，其餘 Zn 則取代 Li 原子，故 Zn 取代 Nb_{Li} 及 Li 的比例約為 9：11，所以此濃度範圍內的鈮酸鋰晶體化學式可寫成：

$$[Li_{0.955-0.55x}Zn_xNb_{0.009-0.45x}V_{0.036-0.8x}][Nb]O_3$$

(2) 1.6 mol%＜[Zn]＜5.3 mol%：晶體中剩下 0.18 mol%將在此濃度範圍被 Zn 取代，此時 Zn 取代 Nb_{Li} 及 Li 的比例約為 2：39，所以在此濃度範圍內 Zn 主要是取代 Li 原子，故矯頑場及內場的下降趨勢變緩，鈮酸鋰晶體化學式可寫成：

$$[Li_{0.946-0.951y}Zn_xNb_{0.002-0.049y}V_{0.023+0.804y}][Nb]O_3$$

其中 $y=x-0.016$。

(3) 5.3 mol%＜[Zn]＜7.5 mol% 與 7.5 mol%＜[Zn]＜8.3 mol%：晶體中已經沒有 Nb_{Li} 存在，Zn 完全取代 Li 原子，鈮酸鋰晶體化學式可表示成：

$$[Li_{1-2x}Zn_xV_x][Nb]O_3$$

在此區段間的矯頑場及內場的亦有些許的變化, 主要的貢獻來自於 Zn_{Li}^{+}及 V_{Li}^{-}，但是其貢獻遠小於 Nb_{Li}^{4+}, 故變化的幅度很小, 但是在 7.5 mol%＜[Zn]＜8.3 mol%時，卻有微量的增加，與[Zn]=7.5 mol%之前的變化趨勢有些不同，這是否代表著此兩個區段間的 Zn 取代機制有些變化呢?尚有待討論。

6.6 結論

根據摻鋅鈮酸鋰晶體的拉曼光譜 $A_1(TO_2)$及 $A_1(TO_3)$聲子的變化以及 OH^-吸收光譜的分析，我們可以大致上將 Zn 進入鈮酸鋰晶體所造成的影響分成三個階段，分別為 0＜[Zn]≦5.3 mol% 、5.3 mol%＜[Zn]≦7.5mol% 以及[Zn]＞7.5 mol%，此結果與一些研究團隊所提出的的許多研究結果相符合 [1-4]，也證實了[Zn]=5 mol%時，晶體中的 Nb_{Li}^{4+}會被完全取代的說法，但是在晶體粉末 X 光繞射分析及晶體鐵電性質的實驗結果中，我們發現晶體晶格常數的變化與晶體矯頑場、內場的大小，在[Zn]=1.6 mol%前後具有不同的變化趨勢，但是在[Zn]=5.3 mol%時晶體的矯頑場趨近極小值，而晶體矯頑場的大小主要由 Nb_{Li}^{4+}數量決定，同時晶體內場的降低說明了晶體中缺陷數量的減少，此結果與光譜的研究結果不相衝突，我們推論在 Zn 原子濃度達到 5.3 mol%之前，Zn 同時取代 Li 位置的 Li 及 Nb_{Li} 原子，但是以 1.6 mol%為分界點呈現出兩種不同的取代比例，而當 Zn 原子濃度超過 5.3 mol%之後，Zn 只取代 Li 位置，晶體中的 Nb_{Li}^{4+}已經被取代完畢，此時晶體矯頑場及內場的變化主要來自 Zn_{Li}^{+}及 V_{Li}^{-}的效應，但是其貢獻遠小於 Nb_{Li}^{4+}，故此範圍的變化趨勢明顯減緩許多。

由於鈮酸鋰晶體的矯頑場及內場的變化主要來受晶體的缺陷所影響，而矯頑場的變化又與晶體中 Nb_{Li}^{4+}的數量幾乎成線性相關，故我們可以利用晶體矯頑場的變化趨勢轉變，來推論出不同濃度 Zn 原子進入鈮酸鋰晶體中的取代機制與晶體中缺陷的變化，其中我們採用了鋰空缺模型，並由光譜的分析結果推論 Nb_{Li} 原子約在[Zn]=5.3 mol%被完全取代，故計算出摻雜質鈮酸鋰晶體組成與 Zn 濃度的關係為：

(1) 0 mol%＜[Zn]＜1.6 mol%： Zn 取代 Nb_{Li} 及 Li 的比例約為 9：11

$$[Li_{0.955\text{-}0.55x}Zn_xNb_{0.009\text{-}0.45x}V_{0.036-0.8x}][Nb]O_3$$

(2) 1.6 mol%＜[Zn]＜5.3 mol%：Zn 取代 Nb_{Li} 及 Li 的比例約為 2：39

$$[Li_{0.946\text{-}0.951y}Zn_xNb_{0.002\text{-}0.049y}V_{0.023+0.804y}][Nb]O_3\text{，}\quad y = x - 0.016$$

(3) 5.3 mol%＜[Zn]：Zn 完全取代 Li 原子

$$[Li_{1-2x}Zn_xV_x][Nb]O_3$$

6.7 參考資料

[1] T. Volk, B. Maximov, T. Cdernaya, and N. Rubinina, Appl. Phys. B 72 647 (2001)

[2] S. Sulyanov, B. Maximov, T. Volk, and H. Boysen, Appl. Phys. A 74 s1031 (2002)

[3] T. Volk, B. Maximov, S. Sulyanov, and N. Rubinina, Optical Materials 23 229 (2003)

[4] Y. Zhang, Y. H. Xu, M. H. Li, and Y. Q. Zhao, J. Crystal Growth 233 537 (2001)

[5] F. Abdi, M. Aillerie, M. Fontana, P. Bourson, T. Volk, B. Maximov, S. Sulyanov, N. Rubinina, M. Wöhlecke, Appl. Phys. B 68 (1999) 795.

[6] 鍾維烈，鐵電體物理學，第五章，科學出版社 (1996)

[7] V. Gopalan and M. C. Gupta, Internal fields in lithium tantalate crystals, Proceeding SPIE 2700 (1996) 28.

[8] L. H. Peng, Y. C. Fang, and Y. C. Lin, Appl. Phys. Lett. 78 4 (2001)

[9] J. J. Zayhowski, Opt. Mater. 11 255 (1999)

[10] Yunlin Chen, Cibo Lou, and Jingjun Xu, J. Appl. Phys. 94 5 (2003)

[11] L. H. Peng, Y. C. Zhang, and Y. C. Lin, Appl. Phys. Lett. 78, 4 (2001)

[12] V. Gopalan, T. E. Mitchell, Y. Furukawa and K. Kitamura, Appl. Phys. Lett. 72 1981 (1998)

[13] Y. Chen, J. Xu, Y. Kong, S. Chen, G. Zhang and J. Wen, Appl. Phys. Lett. 81 700 (2002).

[14] K. Kitamura, Y. Furukawa, K. Niwa, V. Gopalan and T. E. Mitchell, Appl. Phys. Lett. 73 3073 (1998).

[15] Y. L. Chen, J. J. Xu, X. J. Chen, and Y. F. Kong, Opt. Commun 188 359 (2001)

[16] S. Kim, V. Gopalan, and A. Gruverman, Appl. Phys. Lett. 80, 2740 (2002).

[17] V. Gopalan and M. C. Gupta, J. Appl. Phys. 80, 6096 (1996)

[18] Y. Chen, C. Lou, J. Xu, S. Chen, Y. Kong, G. Zhang and J. Wen, J. Appl. Phys. 94, 3350 (2003)

[19] H.M. O'Bryan and P.K. Gallagher et al., Am. Ceram. Soc. 68 493(1985)

[20] C. T. Chia, C. C. Lee, and M. L. Hu, submitted to Appl. Phys. Lett.