

文章编号: 1000-324X(2007)03-0519-05

# Mn-Mg 共掺杂对钛酸锶钡薄膜介电性能的影响

周歧刚<sup>1,2</sup>, 翟继卫<sup>1</sup>, 姚 熹<sup>1</sup>

(1. 同济大学 功能材料研究所, 上海 200092; 2. 乐山师范学院 物理与电子信息科学系, 四川乐山 614004)

**摘 要:** 用溶胶-凝胶法在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上制备了系列 Mn-Mg 共掺杂的钛酸锶钡 (Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>TiO<sub>3</sub>) 薄膜。X 射线衍射以及场发射扫描电镜分析表明: 薄膜为钙钛矿结构且无杂相生成, 薄膜表面晶粒均匀、无裂纹。测试了不同浓度掺杂薄膜的介电性能, 掺杂浓度为 1mol% 时, 薄膜的介电常数、损耗、可调性和漏电流密度分别为 200、0.010、38%、 $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。性能改善后的薄膜材料可以用来制作微波可调器件。

**关 键 词:** BST 薄膜; Mn-Mg 共掺杂; 溶胶-凝胶方法; 介电性能

**中图分类号:** TB34, TM22 **文献标识码:** A

## Influence of Mn-Mg Co-doping on the Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate Thin Film

ZHOU Qi-Gang<sup>1,2</sup>, ZHAI Ji-Wei<sup>1</sup>, YAO Xi<sup>1</sup>

(1. Functional Materials Research Laboratory, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Dept. of Physics &amp; Electronic Information Science, Leshan Teacher's College, Sichuan Leshan 614004, China)

**Abstract:** Undoped and Mn-Mg co-doped barium strontium titanate (Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>TiO<sub>3</sub>) thin films were deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by a sol-gel technique. X-ray diffraction (XRD) analysis and FE-SEM reveal that the films exhibit a pure perovskite phase structure, uniform grain sizes and crack-free. The dielectric constant, loss, tunability and leakage current density are 200, 0.010, 38%,  $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ , respectively, at a 1mol% Mn-Mg content. The improved BST thin films can be used for tunable microwave devices.

**Key words** BST thin film; Mn-Mg co-doping; sol-gel; dielectric property

## 1 引言

钛酸锶钡(BST)铁电薄膜由于其介电常数 $\epsilon$ 在外加电场作用下能发生很大的变化而常被用于制作电可调微波器件(如频率捷变器、谐振器、移相等)<sup>[1-3]</sup>。然而纯 BST 薄膜往往具有较大的损耗和漏电流而不能满足实际器件的要求,实验表明在 BST 薄膜中掺入一些受主杂质如 K<sup>1+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等,能显著降低其损耗和漏电流<sup>[1-6]</sup>。一种元素对 BST 掺杂的报道很多<sup>[1-9]</sup>,但两种元素共掺杂的报道还

较少<sup>[10]</sup>,事实上,实验表明多种元素共掺杂在一定程度上可以弥补单一元素掺杂的不足,达到优势互补的效果。

Mn 为 V II B 族元素,通常以 Mn<sup>2+</sup> 离子的形式存在,离子半径比 Ti<sup>4+</sup> 稍大,少量掺杂 Mn<sup>2+</sup>,能改善 BST 薄膜的结晶性能,增大介电常数<sup>[5,11-13]</sup>; Mg<sup>2+</sup> 离子半径比 Ti<sup>4+</sup> 离子半径稍小,是一种典型的晶粒细化剂,少量掺杂 Mg<sup>2+</sup> 有助于生成均匀致密的晶粒,提高薄膜的耐击穿强度,并使介电常数减小<sup>[6,10,14,15]</sup>。由于它们离子半径与 Ti<sup>4+</sup> 接近,在

收稿日期: 2006-05-15, 收到修改稿日期: 2006-07-03

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2002CB613304); 上海市科委纳米中心项目 (05nm05028); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0378)

作者简介: 周歧刚 (1976-), 男, 硕士研究生。 通讯联系人: 翟继卫, 教授。 E-mail: apzhai@mail.tongji.edu.cn

晶格中都容易作为受主杂质替换  $\text{Ti}^{4+}$  从而对氧空位产生的电子起平衡补偿作用, 减少  $\text{Ti}^{4+}$  向  $\text{Ti}^{3+}$  的转化, 因为该电子与  $\text{Ti}^{4+}$  结合比较松散, 在外电场作用下容易在  $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Ti}^{3+}$  之间跳跃而增加漏电流和损耗 [1,5,16].

本工作选择  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子对组分为  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$  的钛酸钡锶共掺杂, 主要考虑到以下三点: (1) 离子半径比  $\text{Ti}^{4+}$  大的  $\text{Mn}^{2+}$ 、小的  $\text{Mg}^{2+}$  共掺杂后对 BST 薄膜晶格常数大小的影响是否能在一定程度上得到抵消. (2) 如果将薄膜看成许多足够小的微区,  $\text{Mn}^{2+}$  占优势的微区介电常数增大,  $\text{Mg}^{2+}$  占优势的微区介电常数减小, 共掺杂后其宏观尺度上的表观介电常数与未掺杂相比是否可以不发生显著变化. (3)  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  单独掺杂在降低损耗、漏电流以及提高耐击穿强度方面具有共同特点, 这种共性在共掺杂中是否能够保持.

## 2 实验过程

按化学计量比称取一定量分析纯 乙酸钡  $[\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  (纯度  $\geq 99.0\%$ ), 乙酸锶  $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (纯度  $\geq 99\%$ ) 溶于少量分析纯冰醋酸中, 搅拌加热沸腾 5min 以除去结晶水, 冷却至室温. 再将化学纯钛酸丁酯  $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$  (纯度  $\geq 98.0\%$ ) 加入到一定量的分析纯乙二醇乙醚和乙酰丙酮  $[\text{AcAc}, \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3]$  的混合液中充分搅拌均匀后缓慢加入到 Ba、Sr 的混合液中并不断搅拌 ( $\text{Ti}:\text{AcAc}=1:2$ ), 然后将溶于冰醋酸的乙酸锰  $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (纯度  $\geq 99\%$ )、乙酸镁  $[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (纯度  $\geq 99.0\%$ ) 的溶液 (已去结晶水) 慢慢加入到钛酸锶钡的溶液中 ( $\text{Mn}:\text{Mg}=1:1$ , 摩尔比), 分别得到以下掺杂浓度的溶液: 0、1、2、3、5mol%, 用冰醋酸调节浓度到 0.2mol/L. 充分搅拌 1h, 用定量滤纸过滤, 溶液经 24h 老化后制备薄膜.

以单晶 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 为衬底, 采用旋转涂覆工艺 (spin-coating) 成膜, 其匀胶速率为 3000r/min, 匀胶 20s, 每层膜在 500°C 预处理 15min. 重复以上过程直至获得一定厚度的薄膜, 然后在 700°C 下退火 30min, 最终的膜厚约 400nm.

使用德国 Bruker 公司的 D8 Advanced 衍射仪对薄膜的相结构进行分析; 用 FESEM (FEI Quanta 200 FEG) 对薄膜的表面型貌进行观察; 用 Filmetrics 公司生产的 F20 薄膜仪测量薄膜的厚度; 用

HP4284A 低频阻抗分析仪测量薄膜的介电性能 (为测试薄膜的电性能, 采用 dc 溅射法在 BST 薄膜表面镀 Au, 其直径为 0.5mm); 用 Keithley 公司生产的 Keithley 6517A 测量薄膜的漏电流.

## 3 实验结果和讨论

图 1 为掺入不同 Mn-Mg 浓度的 BST 薄膜的 XRD 图谱, 由图可以看出 Mn-Mg 共掺杂对 BST 薄膜的相结构无明显影响. 不同浓度掺杂薄膜均为钙钛矿结构, 无杂相生成 (未掺杂薄膜在 33.3° 有一杂峰, 经对比来自衬底 Si). 各衍射峰无明显移动, 说明杂质的掺入对晶格常数大小无明显影响, 这主要是由于  $\text{Mg}^{2+}$  离子半径比  $\text{Ti}^{4+}$  离子略小而  $\text{Mn}^{2+}$  离子半径比  $\text{Ti}^{4+}$  略大, 它们的共掺杂对晶格大小变化的影响得到一定程度的抵消. 未掺杂和掺杂浓度为 1、2、3、5mol% 的薄膜最强衍射峰 (110) 的最大半高峰宽 (FWHM) 分别为 0.38°、0.33°、0.41°、0.46°、0.51°, 根据 Sherrer 公式  $d_c = 0.89\lambda / (B \cos \theta)$  中晶粒尺寸  $d_c$  与半峰宽  $B$  之间的反比关系可知薄膜晶粒大小随掺杂量先增加 (1mol% 时) 然后则一直减小 [17] (公式中  $\lambda$  为 XRD 所用 X 射线波长,  $\theta$  为衍射峰的角度).

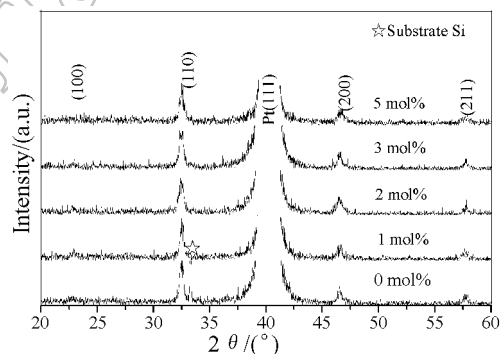


图 1 不同浓度 Mn-Mg 掺杂的 BST 薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of BST thin films with various contents of Mn-Mg dopants

图 2 为不同浓度掺杂薄膜的场发射扫描电镜照片, 可以看出薄膜表面晶粒均匀、无裂纹. 其中掺杂 1mol% 的薄膜的晶粒比没掺杂的略大, 这与很多文献报道的少量 Mn 掺杂能改善 BST 的烧结性能 [11-13], 对晶粒的长大有促进作用是一致的. 随着掺杂浓度的进一步增加, 晶粒却不断减小, 这与前面 XRD 的分析结果是一致的, 其原因是 MgO 烧结中对晶粒生长的阻碍作用, 生成的晶粒均匀细小致密, 这与文献 [6,10,14,15] 单独掺杂 Mg 报道的结果相类似.

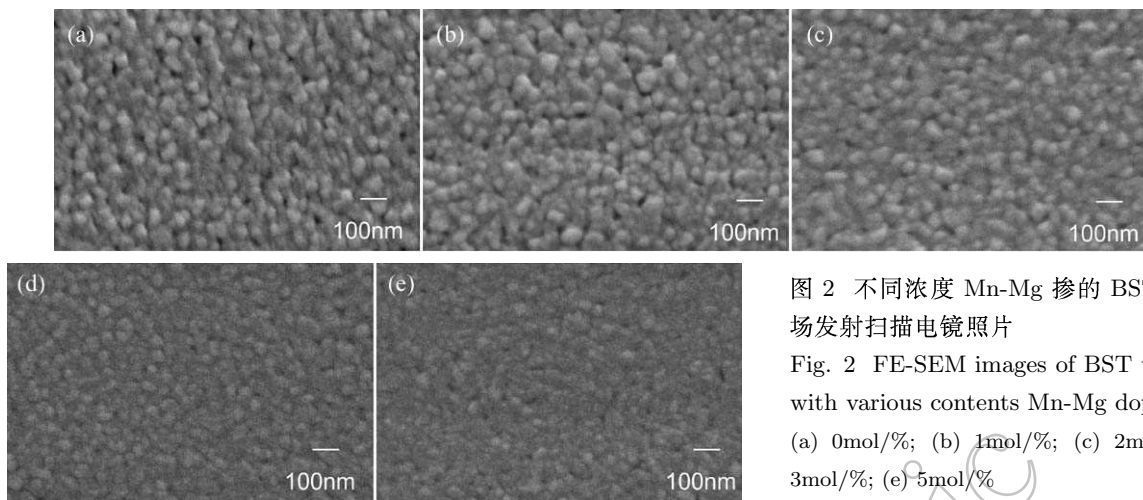


图 2 不同浓度 Mn-Mg 掺的 BST 薄膜的场发射扫描电镜照片

Fig. 2 FE-SEM images of BST thin films with various contents Mn-Mg dopants

(a) 0mol/%; (b) 1mol/%; (c) 2mol/%; (d) 3mol/%; (e) 5mol/%

从以上 XRD、FE-SEM 结果分析来看, Mn-Mg 共掺杂的薄膜在结构上表现出了它们单独掺杂的特点和共掺杂特点.

图 3 为室温下不同浓度掺杂薄膜的漏电流密度与外加电场的关系 (外加电场方式为  $0 \rightarrow E_{\max} \rightarrow -E_{\max} \rightarrow 0$ ). 在外加电场强度为  $300 \text{ kV/cm}$  时掺杂浓度为 0、1、2、3、5 mol% 的薄膜漏电流密度分别为  $6.7 \times 10^{-4}$ 、 $1 \times 10^{-5}$ 、 $5.1 \times 10^{-6}$ 、 $5.9 \times 10^{-6}$ 、 $1.4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ . 与纯钛酸锶钡薄膜相比  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子共掺杂浓度为 2 mol% 时, 漏电流密度降低了两个数量级, 漏电流改善的原因主要是二价的  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  作为受主杂质容易替换占据钙钛矿结构中 B 位的  $\text{Ti}^{4+}$  从而补偿了氧空位的电子, 该电子能使部分  $\text{Ti}^{4+}$  转化为  $\text{Ti}^{3+}$  从而引起漏电流的增大 [1,5,14,16]. 而掺杂浓度从 2 mol% 增至 5 mol% 的过程中漏电流密度变化幅度降低, 这说明掺杂浓度超过 2 mol% 后对氧空位的补偿已趋于饱和.

图 4(a) 和 4(b) 分别为室温下不同浓度掺杂薄膜介电常数 ( $\epsilon$ ) 和损耗 ( $\tan \delta$ ) 与外加电场的关系图

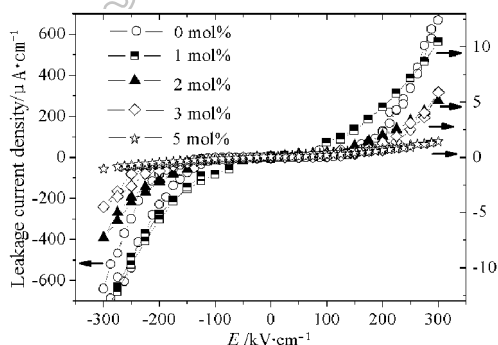


图 3 不同浓度掺杂薄膜的漏电流密度与外加电场关系图

Fig. 3 Leakage current density as a function of applied electric field and Mn-Mg dopant contents

(其测量频率均为  $100 \text{ kHz}$ , 外加电场方式为  $E_{\max} \rightarrow -E_{\max} \rightarrow E_{\max}$ ). 钛酸锶钡是一种典型的铁电体,  $\text{Ba/Sr}=0.25:0.75$  的 BST 膜在室温下处于顺电态, 其介电常数在外加电场作用下具有可调性, 而且这种可调性是非线性的, 近似满足 Johnson 公式  $\epsilon/\epsilon_0 = 1/(1 + \alpha \epsilon_0^3 E^2)^{1/3}$  [1,8,18], 公式中  $\epsilon$ 、 $\epsilon_0$  分别为 0 偏压和一定电场强度  $E$  偏压下的介电常数,  $\alpha$  常被称作非谐系数 (anharmonic coefficient), 由公式可以清楚地看出  $\epsilon$  随外加电场的增加而不断减小, 而且其  $\epsilon$ - $E$  曲线呈单峰结构, 即在外加电场从

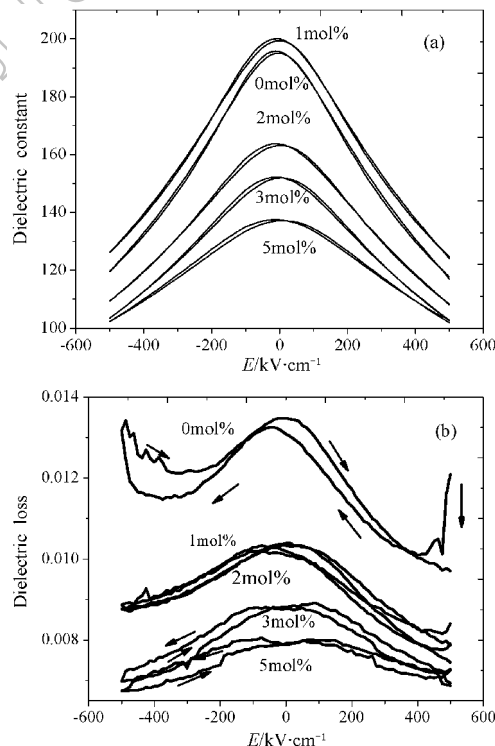


图 4 不同偏压下的介电常数和损耗, 测试频率为  $100 \text{ kHz}$

Fig. 4 Dielectric constant, loss as a function of electric field and Mn-Mg content at  $100 \text{ kHz}$

$E_{\max} \rightarrow -E_{\max}$  变化过程中测得的  $\varepsilon$ - $E$  曲线和其相反变化过程中即:  $-E_{\max} \rightarrow E_{\max}$  测得的  $\varepsilon$ - $E$  曲线的峰值重合, 如图 4(a).

从图 4(b) 可以看到不同浓度掺杂薄膜的  $\tan\delta$ - $E$  曲线与外加电场的循环方向有关, 产生这种现象的原因与薄膜和电极之间的界面态以及薄膜中的缺陷和应力的影响有关<sup>[2,5,7,14]</sup>, 但掺杂浓度为 1、2 mol% 的样品的  $\tan\delta$ - $E$  曲线却重合得较好, 这表明适量的 Mn-Mg 共掺杂有助于改善前面这几个因素对薄膜介电性能的影响. 另外, 与各掺杂薄膜相比, 纯钛酸锶钡薄膜的偏压损耗在外加电场  $>200$  kV/cm 后从原来的减小趋势变为增加, 这与前面测得的纯钛酸锶钡薄膜的漏电流在外加电场强度  $>200$  kV/cm 后快速增加的趋势相同, 事实上, 薄膜的偏压损耗中的一部分就是由漏电流产生的, 这说明适量 Mn-Mg 共掺杂在补偿薄膜中氧空位的电子从而减小漏电流、提高耐击穿强度的同时, 薄膜的偏压损耗也得到了改善, 这是 Mn-Mg 共掺杂中它们共性的体现.

图 5 是从图 4 中归纳出的表征材料介电性能的参数即: 介电常数 ( $\varepsilon$ )、介电损耗 ( $\tan\delta$ )、(电压) 可调性和优值 (FOM) 与掺杂浓度的关系, 其中可调性定义为  $(\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min})/\varepsilon_{\max}$ ,  $\varepsilon_{\max}$  和  $\varepsilon_{\min}$  分别

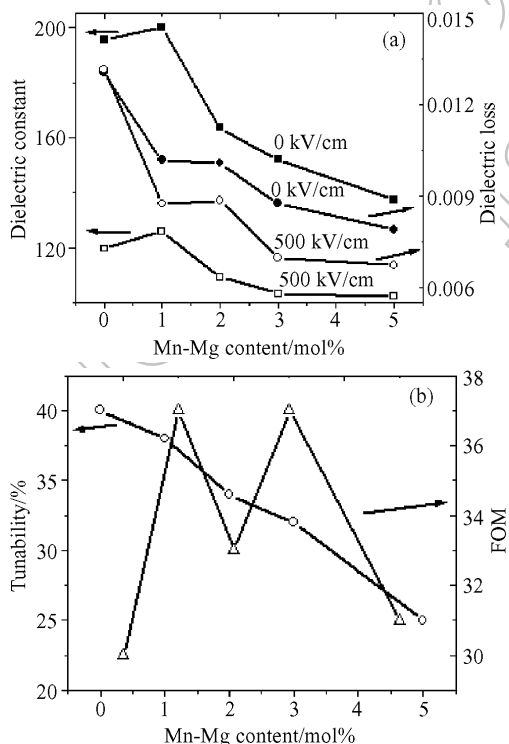


图 5 不同浓度掺杂的 BST 薄膜的介电常数、损耗、可调性和优值, 测试频率为 100kHz

Fig. 5 Dielectric constant, loss, tunability and FOM as a function of Mn-Mg contents at 100kHz

为不加偏压和加上最大偏压后测得的介电常数 (本文中测试频率均为 100kHz, 最大偏压电场强度为 500kV/cm); 优值 FOM 定义为可调性与偏压中最大损耗值的比, 即:  $FOM = \text{tunability} / \tan\delta$ , 优值 FOM 综合了调制和损耗, 反映了这样一个事实: 即使材料的可调性很高, 但损耗较大时 FOM 的值也可能较小, 这时可调微波电路不能充分利用材料的可调性, 所以 FOM 值要高. 另外, 微波电路中为了电路的阻抗匹配, 要求薄膜具有适当大小的  $\varepsilon$ <sup>[2,13]</sup>, 所以在对薄膜性能优化中, 能够保持合适大小的  $\varepsilon$  和一定可调性的情况下, 要尽可能降低薄膜的损耗和漏电流.

从图 5(a) 可以看出: 随着掺杂浓度的增加, BST 薄膜的介电常数  $\varepsilon$  先略为增加 (1mol% 时) 后一直减小, 直至从未掺杂的 195 降到掺杂量为 5mol% 时的 137; 0 偏压和 500kV/cm 偏压下的损耗则一直减小, 外加电场为 0 时从未掺杂的 0.013 一直降到掺杂 5mol% 时的 0.0079. 而从图 5(b) 中可以看出: 可调性 (最大外加电场为 500kV/cm 算得) 随掺杂浓度的增加而不断减小 (40%  $\rightarrow$  38%  $\rightarrow$  34%  $\rightarrow$  32%  $\rightarrow$  25%); 优值在掺杂量为 1、3mol% 时都达到了 37, 掺杂量为 0、2、5mol% 时则为 30、33 和 31. 从以上数据可以清楚地看出 Mn-Mg 共掺杂对 BST 薄膜介电性能的影响非常显著. 我们知道薄膜的介电常数及可调性很大程度上决定于它的组成、结构、晶粒大小等, 例如, 一般情况下晶粒越大往往电极化强度也越大, 则介电常数和调制就越大<sup>[5]</sup>, 图 5(a) 中介电常数  $\varepsilon$  与图 2 中晶粒大小的变化趋势相同印证了这一规律; 介电损耗的改善则是多个因素的综合: (1) 掺杂浓度  $>1$ mol% 后, 薄膜晶粒越来越小, 表面越来越光滑, 表面粗糙度的减小有利于降低薄膜的损耗<sup>[10,14]</sup>. (2) 虽然 X 射线衍射表明 Mn-Mg 共掺杂对 BST 薄膜晶格无明显影响, 但离子半径比  $Ti^{4+}$  大的  $Mn^{2+}$ 、小的  $Mg^{2+}$  对钙钛矿结构中 B 位  $Ti^{4+}$  的替换, 微观上局部晶格可发生“适当”的改变来缓减薄膜与衬底之间由于晶格不匹配带来的应力 (应力的存在表明薄膜系统处在较高的能量状态, 由热力学基本理论, 系统在平衡时总是力争处于最低能量状态, 晶格“适当的改变”这一过程是薄膜在退火过程中通过热动平衡自发调整的), 从而减小损耗<sup>[7]</sup>. (3) 适量 Mn-Mg 共掺杂可以补偿薄膜中氧空位的电子从而减小漏电流带来的损耗. 另外, 也有试验表明 Mn、Mg 等杂质的掺入可以改变 BST 薄膜的能带结构, 提高晶界势垒, 从而减少隧道电流的发生, 提高薄膜

抗击穿能力的同时减小了损耗<sup>[6]</sup>.

综合分析图 5 可以看出: 浓度为 1mol% 的 Mn-Mg 共掺杂的薄膜与未掺杂薄膜相比较, 在介电常数只增加 2.5%(195→200), 可调性减少 5%(40%→38%) 的情况下, 损耗却被降低了 38.4%(0.013→0.0087, 电场强度为 500kV/cm 偏压下), 优值增加了 23.3%(30→37), 结合漏电流分析结果 (从  $6.7 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$  降低到  $1 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ ), 这些数据表明适量 Mn-Mg 共掺杂在一定程度上能够弥补单一元素掺杂的不足, 达到了优势互补的效果: Mn 使 BST 薄膜介电常数增大<sup>[5,11-13]</sup> 而 Mg 则刚好相反<sup>[6,10,14,15]</sup>, 总的效果是在基本保持介电常数和可调性不变的情况下显著地降低了损耗和漏电流 (它们都具有降低损耗和漏电流的特性).

## 4 结论

用溶胶-凝胶法在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上制备了系列 Mn-Mg 共掺杂的钛酸锶钡 (Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>TiO<sub>3</sub>) 薄膜. XRD 分析表明, 此离子半径比 Ti<sup>4+</sup> 大的 Mn<sup>2+</sup> 和小的 Mg<sup>2+</sup> 在共掺杂中对薄膜相结构以及晶格常数无明显影响; Mn-Mg 共掺杂的薄膜与未掺杂薄膜的介电性能分析表明: 对 BST 薄膜的晶粒和介电常数影响相反而对损耗和漏电流影响相同的 Mn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 离子在共掺杂中, 一定程度上可以弥补它们单一掺杂时的不足, 达到优势互补的效果; 性能优化后的薄膜更适合于微波可调器件对材料的要求: 表面晶粒均匀、致密、无裂纹、损耗低、漏电流密度小同时又具有合适的介电常数和可调性.

## 参考文献

- [1] Wang Dan-Yang, Zhu Bai-Lin, Liu Tao, et al. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99** (084103): 1-6.
- [2] Radhapiyari L, James A R, Thakur O P, et al. *Materials Science and Engineering B*, 2005, **117**: 5-9.
- [3] Kim J K, Kim S S, Kim W J, et al. *Materials Letters*, 2006, **60** (19): 2322-2325.
- [4] Kim Kyoung-Tae, Kim Chang-Il. *Surface & Coating Technology*, 2006, **200** (16-17): 4708-4712.
- [5] Zhu X H, Zheng D N, Peng W, et al. *Materials Letters*, 2006, **60**: 1224-1228.
- [6] Zheng Y B, Wang S J, Huan A C H, et al. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99** (014106): 1-4.
- [7] Navi N, Horwitz J S, Auyeung R C Y, et al. *Thin Solid Films*, 2006, **510**: 115-118.
- [8] Cao L Z, Heng B L C, Wang S Y, et al. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98** (034106): 1-4.
- [9] Kim Kyoung-Tae, Kim Chang-Il. *Thin Solid Films*, 2005, **472**: 26-30.
- [10] Sun Xiao-Hua, Guo Shi-Shang, Wu Geng-Zhu, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **290**: 121-126.
- [11] 鲍军波, 任天令, 刘建设, 等. 压电与声光, 2002, **24** (5): 389-391.
- [12] Jain M, Majumder S B, Katiyar R S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82** (12): 1911-1913.
- [13] Jain M, Majumder S B, Matinez A, et al. *Integrated Ferroelectrics*, 2002, **42**: 343-355.
- [14] Cole M W, Hubbard C, Ngo E, et al. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92** (1): 475-483.
- [15] Joshi P C, Cole M W. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 289-291.
- [16] 吴顺华, 陈力颖, 陈晓娟, 等. 硅酸盐学报 (Journal of The Chinese Ceramic Society), 2001, **29** (1): 80-83.
- [17] Cullity B D. *Elements of X-ray Diffraction*, second ed., Addisonwesley, Reading, MA, 1978.102.
- [18] Johnson K M. *J. Appl. Phys.*, 1962, **33** (9): 2826-2831.