

# 表面化学吸附层的结构相变

赵立华

(湖南大学物理系)

伍乃娟 冯克安

(中国科学院物理研究所)

表面结构相变是研究表面结构变化的规律，特别是研究表面吸附层或沉积层的结构随着表面吸附覆盖度的变化以及随着表面温度或随着时间而发生变化的规律。由于这些相变与吸附质和衬底的性质有关，特别是与吸附原子的相互作用的范围和程度有着非常密切的关系，因此研究吸附层结构相变，对于了解吸附系统的热力学性质和表面结构有序度的运动学变化规律是非常重要的。化学吸附层相变的研究，对催化机理的基本物化研究和外延生长优质单晶薄膜与异质结等应用的研究有重要意义。

在单晶表面的化学吸附中，如果吸附原子之间的相互作用能小于吸附原子与衬底原子之间的相互作用能，则吸附原子的吸附位由衬底结构确定，形成有序的公度结构<sup>[1,2]</sup>；反之，有可能形成非公度结构<sup>[3,4]</sup>。一般说来，对于公度吸附，超结构元胞面积与衬底元胞面积之比为整数比，其低能电子衍射（LEED）衍射图样常呈现诸如 P(2×1), C(2×2), ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R30° 等简单的周期结构<sup>[5]</sup>，称为晶格气体结构。对于一定的晶格气体结构，如果吸附原子之间存在着“净”吸引力，则在温度较低的情况下，当覆盖度  $\theta$  远小于该结构所对应的饱和覆盖度  $\theta_s$  时，吸附原子在晶体表面“凝结”为一些有序的区域（俗称吸附岛）。这些岛有比较确定的大小和形状，与吸附原子密度很小的无序晶格气体（俗称海洋）处于热平衡，形成两相共存的状态。当温度增加时，这些吸附岛开始“溶解”，产生从两相共存区到单相区的相变。当覆盖度达到该结构下的饱和覆盖度  $\theta_s$  时，随着温

度的增加，将产生有序-无序相变。实验结果表明，吸附原子的超结构依赖于覆盖度  $\theta$  和温度  $T$ ，在不同  $\theta$  和  $T$  的条件下，形成不同的结构相。这种表示表面结构与  $\theta$  和  $T$  之间关系的图称为二维相图。当  $\theta$  和  $T$  达到某一数值时，便发生相变。

低能电子衍射是研究吸附层相变的主要实验手段<sup>[6]</sup>，它通过测量和分析衍射谱在不同  $\theta$  和  $T$  的情况下的峰值强度，以及束强度的角分布（在  $k$  空间的分布），去确定二维相图的相界和有序-无序相变的临界指数。李-杨晶格气体模型<sup>[7]</sup>是研究这种相变的一个有用的理论方法。下面首先介绍李-杨晶格气体模型，利用 Onsager 的二维情况下的 Ising 模型严格解，确定  $\theta-T$  二维相图的相界，然后分别介绍用 Monte-Carlo 模拟方法定性描绘出来的相图和由 LEED 测定的实验相图，最后讨论有序-无序相变的理论和实验方法。需要说明的是，本文仅讨论公度吸附的有序-无序相变。对于另一种重要的公度-非公度相变，限于篇幅，这里不涉及。

## 一、晶格气体模型和二维相图

李-杨晶格气体模型认为，晶格气体是一群原子的集合，原子的位置只能取分立的值，这些分立值形成了一个有着一定几何形状的格子。每个格点最多只能占据一个原子。晶格气体模型可用 Ising 模型予以模拟，它们之间存在着一定的对应关系。在外磁场  $H=0$  的条件下，

Onsager 在 1944 年求得了二维 Ising 模型的严格解，称为 Onsager 解。通过一定的变换，这个解可直接用于晶格气体系统。

现考虑一个具有  $N$  个格点的晶格气体系统，最近邻吸附原子之间的相互作用能为  $-\epsilon$ 。用  $b_i$  表示第  $i$  个格点的占据状态 ( $b_i = 1$  代表格点被原子占据， $b_i = 0$  代表格点空缺)，同时用  $N_s$  表示占据格点总数，则覆盖度

$$\theta = \frac{N_s}{N}.$$

在相应的 Ising 模型中，用  $N$  表示自旋总数，其中  $N_+$  个自旋向上，每个自旋为  $\sigma = 1$ ； $N_-$  个自旋向下， $\sigma = -1$ 。每个自旋的平均磁化强度

$$M(H, T) = \frac{N_+ - N_-}{N} = \frac{2N_+}{N} - 1,$$

它是温度  $T$  和外磁场  $H$  的函数。最近邻自旋之间的相互作用能用  $-J$  表示。

这两个系统的对应关系如表 1 所示。

Ising 模型	晶格气体模型
$\sigma = 1$ (自旋向上)	$\leftrightarrow b = 1$ (格点占据)
$\sigma = -1$ (自旋向下)	$\leftrightarrow b = 0$ (格点空缺)
$-4J$	$\leftrightarrow -\epsilon$
$N_+$	$\leftrightarrow N_s$
$M(H, T)$	$\leftrightarrow \theta(H, T)$

于是有

$$\theta(H, T) = \frac{1}{2} [M(H, T) + 1]. \quad (1)$$

(1) 式给出了 Ising 模型的  $M-T$  相界和晶格气体系统的  $\theta-T$  相界之间的关系。

在 Ising 模型中， $M(H, T)$  在  $H=0$  处不连续，并且当  $T < T_c$  时，有

$$M(0^+, T) = -M(0^-, T) \\ = \left[ 1 - \frac{1}{\sinh^4(2\beta J)} \right]^{\frac{1}{8}}, \quad (2)$$

其中

$$M(0^+, T) = \lim_{H \rightarrow 0^+} M(H, T),$$

$$M(0^-, T) = \lim_{H \rightarrow 0^-} M(H, T),$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T},$$

$K_B$  是玻耳兹曼常数， $T_c$  代表临界温度。

$M(H, T)$  在  $H=0$  处不连续，相当于晶格气体系统中  $\theta$  从  $\theta \left( < \frac{1}{2} \right) = \theta(0^-, T)$  到  $\theta \left( > \frac{1}{2} \right) = \theta(0^+, T)$  的等温变化。在  $T = T_c$  或  $T > T_c$  情况下， $H=0$  时的自发磁化强度等于零，因此得到 Onsager 关系<sup>[3]</sup>

$$\sinh(2\beta_c J) = 1 \quad (3)$$

或

$$T_c = \frac{J}{0.44 k_B}. \quad (4)$$

由(1)式和(2)式得

$$2\theta(0^+, T) - 1 = -[2\theta(0^-, T) - 1] \\ = \left[ 1 - \frac{1}{\sinh^4(\beta\epsilon/2)} \right]^{\frac{1}{8}}. \quad (5)$$

由该方程可知，当

$$0 \leq \theta < \frac{1}{2} \text{ 和 } \frac{1}{2} < \theta \leq 1 \text{ 时，}$$

$$\sinh^2\left(\frac{\beta\epsilon}{2}\right) = \sinh^2(2\beta J) > 1,$$

从而  $\beta > \beta_c$ ， $T < T_c$  (临界温度)。在这种情况下，系统将发生从一种有序相变为另一种有序相的一级相变。而当  $\theta = \frac{1}{2}$  时， $T = T_c$ ，系统将发生有序-无序相变。由此可见，晶格气体系统可在任何  $\theta$  下发生相变，但临界点(对应于临界温度  $T_c$  的相变点)总是在  $\theta = \theta_c = \frac{1}{2}$  处，因此  $\theta-T$  二维相图对称于  $\theta = \theta_c$ ，如图 1 所示。在图 1 中，曲线代表相界，曲线下面的区域为有序的  $P(1 \times 1)$  凝聚相和汽相共存区域，两相的百分比成分由热力学中的杠杆定律确定。图 1 中的相界代表一级相变 ( $\theta = \theta_c$  这一点除外)，它所对应的温度为一定  $\theta$  下的相变温度。当温度上升到这个相变温度时，发生相变，由两相共存过渡到均匀凝聚相 ( $\theta > \theta_c$ ) 或均匀汽相 ( $\theta < \theta_c$ )。当温度  $T > T_c$  时，吸附

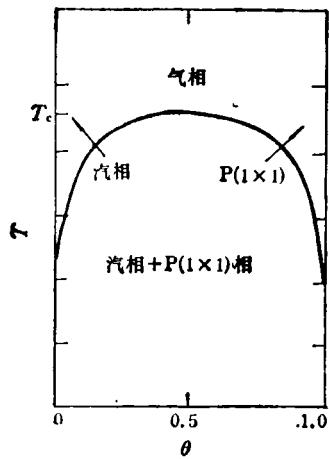


图 1 最近邻原子之间存在吸引力时的二维相图

原子的热运动能超过了它们之间的相互作用能，吸附层变成了无序的气相。

上面讨论的晶格气体模型定性地说明了二维表面吸附系统的相变情况。它所描述的二维相图是一种最简单的情形，即对应于饱和覆盖度  $\theta_s = 1$  和吸附原子之间只存在最近邻吸引力的情形。如果最近邻吸附原子之间的作用力不是吸引力而是排斥力，那么相应的超结构为  $C(2 \times 2)$ 。在这种情况下，二维相图的相界则通过晶格气体系统（最近邻相互作用为  $+\epsilon$ ）和反铁磁系统（最近邻相互作用为  $+J$ ）的对应关系予以确定。对于反铁磁系统，在  $H = 0$  的条件下，当  $T < T_c = \frac{J}{0.44K_B}$  时，系统有序；

当  $T > T_c$  时，反铁磁体变成无序的顺磁体。但不论在有序或无序状态，反铁磁体的磁化强度总是为零。由（1）式可知，这时的覆盖度  $\theta$  总是等于  $\frac{1}{2}$ （它可以定义为这种情况下的

饱和覆盖度）。因此， $\theta = \frac{1}{2}$  时的相变是有

序-无序相变，即为连续相变（二级相变）。正方晶格气体的  $\theta-T$  相图如图 2 所示。图 2 中的虚线代表  $\theta = \frac{1}{2}$  时的等温相变，实线代表

$\theta \neq \frac{1}{2}$  时的二级相界，它对应于反铁磁体的外

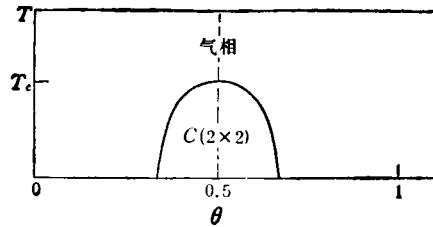


图 2 最近邻原子之间存在排斥力的二维相图

磁场不等于零的情形，由于只有当  $\theta = \frac{1}{2}$  时

才有精确解存在，所以这种相界只能利用 Monte-Carlo 模拟去定性地予以确定。

如果吸附原子之间的相互作用不仅表现在最近邻原子之间，也表现在次近邻原子之间，所得到的二维相图要复杂得多。现在讨论这样一种情形，即假设最近邻原子之间存在着排斥作用，用  $\epsilon_{nn}$  表示；次近邻原子之间存在着吸引作用，用  $-\epsilon_{n nn}$  表示。这时，超结构为  $C(2 \times 2)$ 。Binder 和 Landau<sup>[9]</sup> 采用 Monte-Carlo 模拟描绘了它的  $\theta-T$  相图（图 3）。图 3 中的

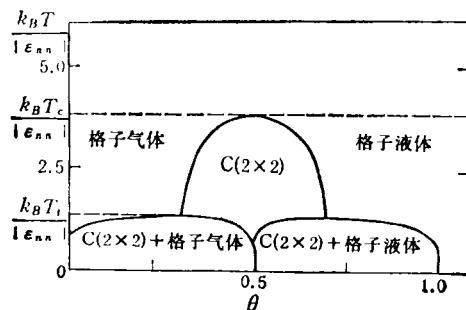


图 3  $\frac{\epsilon_{n nn}}{\epsilon_{nn}} = -0.5$  时的二维相图

所谓格子气体和格子液体均代表无序相，二者的唯一差别在于吸附原子的密度不同。当  $\theta$  较小时，包围两相共存区的相界与图 1 所示的相界相类似，但是在该相图中，存在着一个三重临界点（温度为  $T_c$ ），它连接两相共存区的相界和二级相界。如果令  $\epsilon_{n nn} = 0$ ，则两相共存区收缩到零，于是图 3 还原为图 2。

上面介绍的三种相图是利用晶格气体模型或 Monte-Carlo 模拟方法得到的。但是，这是，这不是唯一的方法，重整化群方法也是计算

理论相图的一种重要途径。文献 [10] 的作者利用位置空间的重整化群方法，利用周期性集团的递推关系，进行了将格点组成单胞，再将单胞组成周期性集团的  $4 \times 4$  变换，求出了重整化群耦合参数和格点间相互作用参数之间的关系，确定了固定点和临界温度，得到了与实验结果相符合的 W(112)P(2×1)-O 相图。

## 二、相图的实验测定

LEED 是测定二维相图的主要实验手段。LEED 的超晶格电子衍射束强度依赖于吸附原子排列的有序化程度。当温度增加时，有序化程度降低，引起衍射束强度变化。电子束强度突然减小则反映了吸附层长程有序的消失，这时的温度即为相变温度。测量在固定覆盖度下不同温度时的 LEED 超晶格衍射束的峰值强度，在校正了 Deby-Waller 因子和背景强度的影响以后，峰值强度-温度曲线的拐点即为该覆盖度情况下的相变温度。将不同覆盖度的拐点连接起来，即得  $\theta-T$  相界。

下面描述一种典型的实验相图——氧吸附在 W(110) 表面上的结构相图<sup>[11]</sup>。在这个系统中，当  $\theta < 0.5$  时，超结构为 P(2×1)。为了解释这种超结构，吸附原子之间的作用形式应为  $-\epsilon_a$ ,  $+\epsilon_b$  和  $-\epsilon_{ab}$ ，即在晶格基矢  $a$  方向，最近邻作用为吸引力，在晶格基矢  $b$  方向，最近邻作用为排斥力，次近邻作用为吸引力。图 4 为实验测得的二维相图。图 4 中饱和覆盖度  $\theta_s = 0.5$ ，临界覆盖度  $\theta_c = 0.25$ ，临界温度  $T_c = 460\text{K}$ ，符号 “○”，“×” 和 “●” 分别代表电子能量为 52eV, 80eV 和 115 eV 时的实验结果。实线代表由 Ising 模型确定的理论相界（相互作用能为  $-\epsilon_a = -\epsilon_{ab} = -0.07\text{eV}$ ），虚线代表有序-无序相界。

在低覆盖度情况下，相变的发生是指吸附岛的“溶解”，吸附原子形成均匀的汽相。在高覆盖度情况下，吸附原子密度较大，岛屿很难“溶解”。当温度增加时，吸附原子有可能克服排斥力  $\epsilon_b$  而吸附在排斥格点上，从而产生真正

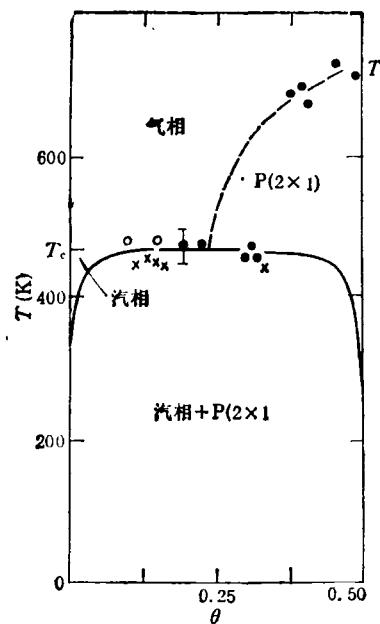


图 4 W(110) 表面氧吸附系统的二维相图

的有序-无序相变（如图 4 中的虚线所示）。当覆盖度达到饱和覆盖度 ( $\theta_s = 0.5$ ) 时，系统在  $T_t = 720\text{K}$  发生连续的有序-无序相变。

上面讨论的这种相图是一种非常简单的情形，吸附原子在衬底表面上只形成一种超结构。许多表面系统可形成多种超结构，如铯在石墨 (0001) 表面上吸附<sup>[12]</sup>，就形成了

$$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.11^\circ, (2 \times 2)^*,$$

$$P(2 \times 2), (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$$

等多种超结构，而得到比 O/W(110) 系统复杂的结构相图。

## 三、有序-无序相变

实验结果表明，对于气体吸附，在覆盖度  $\theta$  等于饱和覆盖度的条件下，当温度  $T$  增加到相变温度时，将产生有序-无序相变。在低温有序相，吸附原子在衬底表面形成有序的、周期性的超结构；在高温无序相，吸附原子任意分布在衬底的格点上，这时各格点处的吸附原子密度  $\rho_0(r)$  是相同的，它具有对称性  $G_0$ ，即在空间群  $G_0$  的对称操作下， $\rho_0(r)$  保持不变。但在

有序相中，各格点处的密度  $\rho(\mathbf{r})$  不再相等， $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$ ，它具有较低的对称性  $\mathbf{G} \subset G_0$ 。同时，伴随着相变总发生对称性的破缺。

这种有序-无序相变常常是连续的，根据衬底和吸附原子的对称性，可以归属不同的普适类<sup>[13]</sup>。具体区分办法是确定系统的 Laudau-Ginzburg-Wilson (LGW) 哈密顿量，凡具有相同的 LGW 哈密顿量的系统，属于同一普适类，有着相同的临界指数。对于气体吸附系统，常见的普适类有：二维 Ising 模型，三态和四态 Potts 模型，Heisenberg 模型，以及 X-Y 模型。

临界指数描述了系统各种热力学量和关联函数在临界点附近的特征行为，是相变实验和理论研究的主要对象。到目前为止，物理吸附系统的临界指数已由 X 射线散射和中子散射等实验手段测定出来<sup>[14]</sup>，但对于化学吸附系统还仅用 LEED 研究了几个表面的临界行为<sup>[15]</sup>。这种对物理吸附和化学吸附的实验研究，极大地丰富了人们对二维相变和临界现象的认识。

有序相的对称群  $\mathbf{G}$  可以由 LEED 测定。吸附原子所产生的 LEED 强度可表示为

$$I(\mathbf{S}_\parallel, T) = \frac{1}{4} \sum_{\langle \sigma_i \sigma_j \rangle} [\langle \sigma_i \sigma_j \rangle + \langle \sigma_i \rangle + \langle \sigma_j \rangle + 1] e^{i \mathbf{S}_\parallel \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}, \quad (6)$$

式中  $\mathbf{S}_\parallel$  代表电子动量传递  $\mathbf{S}$  的平行于表面的分量， $\mathbf{r}_i$  代表第  $i$  个格点的位置矢量， $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  代表相应的 Ising 模型的自旋相关函数， $\langle \sigma_i \rangle$  代表第  $i$  个格点上的平均自旋。经过一定的数学推导，具有波矢  $\mathbf{G}_p$  的超晶格衍射束强度为

$$I_p(\mathbf{S}_\parallel, T) = \langle \phi_p \rangle^2 \delta(\mathbf{S}_\parallel - \mathbf{G}_p) + \sum_{\langle \phi_i(p) \phi_i^*(p) \rangle} [\langle \phi_i(p) \phi_i^*(p) \rangle - \langle \phi_i(p') \rangle \langle \phi_i^*(p) \rangle] e^{i(\mathbf{S}_\parallel - \mathbf{G}_p) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}, \quad (7)$$

其中

$$\phi_p = \frac{1}{2} \sum_i \sigma_i e^{i \mathbf{G}_p \cdot \mathbf{r}_i} \equiv \sum_i \phi_i(p)$$

代表序参数的第  $p$  个分量。

(7) 式右边第一项是一个  $\delta$  函数，描述长

程有序时超结构的 Bragg 衍射。第二项近似于一个 Lorentz 函数，描述临界温度  $T_c$  附近的短程涨落（或叫短程相关）。当  $T < T_c$  时，对 LEED 强度的主要贡献来自长程有序的 Bragg 衍射。这时，测定不同温度下的超晶格电子束强度，在进行了 Deby-Waller 因子和仪器响应函数校正后，再根据公式

$$I(\mathbf{S}_\parallel, T) = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta}, \quad (8)$$

可求出临界指数  $\beta$ 。 $\beta$  描述序参数在  $T_c$  附近的变化，对于不同的普适类有不同的  $\beta$  值。

当  $T > T_c$  时，长程有序消失，但由于短程涨落，使衬底表面出现了反相的吸附畴<sup>[16]</sup>，产生一个漫散射强度，并使强度的角分布曲线变宽。临界指数  $\gamma$ （描述类似于铁磁相变系统磁化率的临界散射的发射），由其峰值强度 ( $\mathbf{S}_\parallel = \mathbf{G}_p$ ) 对温度的依赖关系确定；临界指数  $\nu$ （描述相关长度），由  $\mathbf{S}_\parallel \neq \mathbf{G}_p$  时超晶格衍射束强度的角分布曲线的形状（即角宽度）确定。

Park<sup>[17]</sup> 等用 LEED 测定了 Ni(111) 表面氧吸附所形成的 P(2 × 2) 结构在  $\theta = 0.25$  时的临界指数，得到  $\beta = 0.14 \pm 0.02$ ， $\gamma = 1.9 \pm 0.2$ ， $\nu = 0.94 \pm 0.10$ ， $T_c = 426.8 \pm 0.1$  K。该  $\beta$  值接近于 Ising 模型的值  $(\beta = \frac{1}{8})$ ，

但大于四态 Potts 模型的值  $(\beta = \frac{1}{12})$ 。实验值不符合理论值的主要原因是，由于表面台阶的存在降低了吸附原子位的对称性。表面重构相变也可用类似方法研究，如 Bennett<sup>[18]</sup> 等人用 LEED 详细研究了 Si(111) 在  $T = 1140$  K 时从  $7 \times 7$  到  $1 \times 1$  的相变情况，得到  $\beta = 0.11 \pm 0.015$ ，这个值接近于二维 Ising 模型和 Potts 模型的  $\beta$  值。

由于对晶体表面的热力学性质特别是对吸附原子之间的相互作用力形式的了解，在很大程度上决定于对吸附层相变的认识，因此表面相变已成为一个非常活跃的研究领域。实验上，一些主要结果是通过对低能电子衍射的分

析得到的。同时，其它表面分析方法也开始取得成果，如同步辐射X光散射研究<sup>[19]</sup>等。近年来，理论方法的进步（包括重整化群方法的应用），使人们有可能计算临界指数的精确数值，直接与实验结果相比较，这进一步促进了表面相变研究的发展。目前，人们对于化学吸附层相变的了解远远不如对物理吸附层相变的了解，但是可以预言，在今后数年内，随着实验手段的不断完善和对各种化学吸附系统的临界指数的测定，人们对化学吸附层相变的认识必将有一个相当大的进展。

- [1] G. A. Somorjai and M. A. Van Hove, in "Structure and Bonding", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1979), 338.
- [2] T. -M. Lu, L. H. Zhao, M. G. Lagally, G. -C Wang and J. E. Houston, *Surf. Sci.*, 122(1982), 519.
- [3] R. A. Barker and J. Estrup, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981), 1442.
- [4] Feng Kean, Wu Naijuan and Zhao Lihua, *Chinese Phys. Lett.*, 3(1986), 553.
- [5] 伍乃娟, 物理, 13(1984), 596。
- [6] M. B. Webb and M. G. Lagally, *Solid State Physics*,

(上接第276页)

体的光学、电学性质均会发生明显变化。外磁场引起的Mn原子的位置变化，有可能会引起晶体能带结构的变化。最近，美国有人为辨别真伪红外目标，在高级防御研究计划局的基金资助下，正在着手研究可由磁场进行调谐的多色HgMnTe红外探测器件<sup>[18]</sup>。

与HgCdTe晶体相似，布里奇曼法、固态再结晶、Te溶剂，液相外延等均是制备HgZnTe与HgMnTe等晶体的主要工艺。目前，人们已用LPE工艺在CdMnTe与CdZnTe衬底上分别生长了高质量的HgMnTe与HgZnTe薄膜晶体，其性能可与最佳的HgCdTe外延晶膜相媲美，并由此晶膜制备了性能优良的红外探测器件。

最后值得一提的是，除HgZnTe与HgMnTe二种晶体外，HgFeSe, HgCdMnTe等晶体也正以一种潜在的红外探测器材受到人们的关注。

- [1] R. K. Willardson, *Semiconductors and semimetals*,

- 28 (1973), 301.
- [7] C. N. Yang and T. D. Lee, *Phys. Rev.*, 87(1952), 404; T. D. Lee and C. N. Yang, *Phys. Rev.*, 87 (1952), 410.
- [8] L. Onsager, *Phys. Rev.*, 65(1944), 117.
- [9] K. Binder and D. P. Landau, *Surf. Sci.*, 61(1976), 577.
- [10] 赵立华、冯克安、伍乃娟, 物理学报, 35(1986), 104.
- [11] G. -C. Wang, T. -M. Lu and M. G. Lagally, *J. Chem. Phys.*, 69(1978), 479.
- [12] Z. P. Hu, N. J. Wu and A. Ignatiev, *Phys. Rev. B*, 33 (1986), 7783.
- [13] E. Domany, M. Schick J. S. Walker and R. B. Griffiths, *Phys. Rev. B*, 18(1978), 2209; E. Domany and M. Schick, *Phys. Rev. B*, 20(1979), 3828.
- [14] J. G. Dash and J. Ruvalds (eds.), *Phase Transition in Surface Films*, Plenum Press, (1980).
- [15] L. D. Roelofs, A. R. Kortan, T. L. Einstein and R. L. Park, *Phys. Rev. Lett.*, 46(1981), 1465.
- [16] T. M. Lu, L. H. Zhao and M. G. Lagally, *J. Vac. Sci. Technol.*, 18(1981), 504.
- [17] A. R. Kortan and R. L. Park, *Phys. Rev. B*, 23 (1981), 6340.
- [18] P. A. Bennett and M. B. Webb, *Surf. Sci.*, 104(1981), 74.
- [19] R. J. Birgeneau, P. M. Horn and D. E. Moncton, in "The Structure of Surfaces", ed. M. A. Van Hove and S. Y. Tong, Springer-Verlag, New York, (1985), 404.

Academic Press, Inc., Vol. 18, (1981).

- [2] W. O. Lawson, S. Nielson et al., *J. Phys. Chem. Solid*, 9(1959), 325.
- [3] P. W. Kruse et al., *Infrared Phys.*, 2(1962), 53.
- [4] P. W. Kruse, *Appl. Opt.*, 4(1965), 687.
- [5] B. E. Bartlett et al., *J. Crystal Growth*, 46(1979), 623.
- [6] J. Steininger, *J. Crystal Growth*, 37(1977), 107.
- [7] 植田隆一, 应用物理, 4-6(1974), 562。
- [8] C. C. Wang et al., *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980), 175.
- [9] J. P. Faurie et al., *J. Crystal Growth*, 54 (1981), 582.
- [10] J. B. Mullin et al., *J. Crystal Growth*, 55(1981), 107.
- [11] B. Orsal et al., *J. Crystal Growth*, 72(1986), 496.
- [12] D. J. Nguyen, *J. Crystal Growth*, 72(1986), 490.
- [13] J. N. Schulman et al., *Appl. Phys. Lett.*, 34(1979), 663.
- [14] Y. Guldner, *Phys. Rev. Lett.*, 51(1983), 907.
- [15] W. A. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1(1983), 1672.
- [16] A. Sher et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3-1 (1985), 105.
- [17] J. K. Furdyna, *Soc. Photo-Opt. Instr. Engin.*, 409 (1983), 43.
- [18] E. Lerner, *Aerospace America*, 4(1986), 4.