

物理学与新型(功能)材料专题系列介绍 (II)

精细复合功能材料

姚 煦 张 良 莹

(西安交通大学电子材料与器件研究所, 西安 710049)

本文介绍了精细复合功能材料的发展概况和复合材料结构参数(如复合度、联结型、对称性、周期性和标度)的基本概念, 讨论了这些结构参数对材料性能的影响; 简要地叙述了精细复合功能材料的制备技术, 指出了制备技术方面的难点和探索研究的方向; 最后扼要地介绍了精细复合功能材料在电子技术中的应用, 指出精细复合功能材料可能是一种有价值的光电子材料。

The recent state of development of functional fine composite materials is described. The basic concepts of the structural parameters, such as compositivity, connectivity, symmetry, periodicity and scale, as well as their influence on the material properties are discussed. The processing technology difficulties encountered and future possibilities are briefly discussed. The applications of fine composite materials in electronics are described with emphasis on their possible importance in optoelectronics.

3. 坎德拉的不确定度

我国于 1977 年建立了铂凝固点黑体光度基准, 其复现发光强度坎德拉的不确定度为 $\pm 0.33\%$ 。1982 年用电校准辐射计按新定义复现坎德拉总的不确定度为 $\pm 0.28\%$ 。

在光学计量中, 光度计量是最基本的部分。光度学最初被定义为是测量光源发光强弱的科学, 而光源的发光强弱是要用人的肉眼来评价的; 照明效果如何也得用人的视觉效果去衡量。因此, 当要对一个用于照明的光源进行定量评价时, 所涉及的量不是一个纯粹的物理量, 而是一个与人眼视觉生理有关, 同时与人的整个知觉系统的心灵状态有关的量, 称之为心理生理物理量。因此, 光度单位“坎德拉”成为国际单位制中七个基本单位之一, 因为它不能从其他单位直接导出。

其次, 在七个基本单位中, 坎德拉的复现准确度比其他一些基本单位要差得很多, 尽管对铂的纯度作了规定, 并推荐一些实现具体的黑

体辐射器的结构参数, 但准确度仍很难达到 0.1% 。这是因为影响准确度的因素很多, 至今仍难于进行全面控制。

最后, 在光度学基本单位的定义上也有不同的观点。国际照明委员会一贯坚持用流明作为光度学的基本单位。而国际计量局希望仍然维持坎德拉的现行地位, 认为: 坎德拉是七个基本物理单位之一, 已经使用 30 多年了, 如果目前就将它更换了, 则可能给人们造成“基本物理单位也不稳定”的印象, 这样势必影响国际单位制的推行。但不少人认为, 兼有科学性、实用性优点的流明迟早会取代坎德拉的地位, 作为光度学的基本单位。

- [1] 鲁绍曾主编, 现代计量学概论, 中国计量出版社, (1987).
- [2] 王立吉编著, 计量学基础, 中国计量出版社, (1988).
- [3] 高执中等, 计量学报, 4(1983), 81.
- [4] 国际计量局, 国际单位制 (SI), 第五版, 中国计量出版社, (1988).
- [5] W. Wright et al., *Appl. Optics*, 8(1969), 2449.
- [6] C. L. Sanders and O. C. Jones, *J. Opt. Soc. Am.*, 52(1962), 731.

在微米或亚微米线度上进行复合，以获得优良功能效应的材料，就是精细复合功能材料 (*fine composite functional materials*)。如果材料的复合线度进入到纳米量级时，就可明确地称其为纳米复合材料了 (*nano composite*)。精细复合材料是材料科学领域中探索性较强的重要前沿领域之一，近年来，精细复合功能材料的研究工作相当活跃。

复合材料是为了改进单一材料的力学机械性质而发展起来的，并在航空、航天和汽车等高技术领域获得了很大的成功。那么，功能材料为什么也要进行复合呢？衡量一个功能材料的优劣很难用单一的物理参数来比较，需要对其多种性能进行综合评价。因此，在功能材料中广泛采用优值 (Figure of Merit) 来衡量材料的好坏。材料的优值是由多个物性参数按照它们对材料综合使用性能的影响组合起来的。一般来说，材料的物性参数是用张量表示的。为了得到尽可能高的优值，就必须按照非常特殊的要求，对材料的有关物性张量组元进行优化组合。在简单的单一材料中，获得理想优化组合的可能性是微乎其微的。此外，各种不同的用途，有不同的优值组合方式。这样，对某一种用途来说是很好的材料，对另一种新的用途来说并不一定适用，这就要设法另外再找到一种新的材料。然而，把二种或多种材料复合起来，可以通过改变复合结构的复合度、联结型和对称性等复合参数，大幅度地和定向地改变复合材料的物性张量组元的数值，从而对每一种用途，按照不同的优值组合方式实现最佳的配合，获得最高的优值。这就是说，对于相近的用途，不需要另外开发新材料，常常只需要对复合结构进行调整，便可以得到满意的结果。例如，压电水声换能器的优值 Q 为^[1,2]

$$Q = \frac{(d_{33} + d_{31})^2}{\epsilon_{33}}, \quad (1)$$

其中 d_{33} 和 d_{31} 是压电模量， ϵ_{33} 为介电常数。对于广泛使用的锆钛酸铅 (PZT) 压电陶瓷， d_{33} 与 d_{31} 的符号相反，而且 d_{33} 的绝对值大体上相当于 d_{31} 的二倍。这就使得 PZT 陶瓷的优值很

低，仅为 $200 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ 。铌酸铅 (PbNb_2O_6) 大体上是最好的水声换能器用的单一材料，其优值也不过是 $2000 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ 。然而把 PZT 陶瓷与高分子聚合物复合起来，其优值可高达 $200,000 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$ ，是 PZT 陶瓷的 1000 倍以上。这个数值是任何单一材料都难以达到的。

对功能材料进行复合的另一重要原因是可以通过二种材料不同的功能效应的交叉耦合，产生出原始材料中并不存在的新的功能效应来^[3]。这种效应往往比任何单一材料强得多，甚至还可利用交叉耦合创造出任何单一材料都不存在的新的功能效应。例如把钴铁氧体的微粉和铁电钛酸钡微粉复合起来，利用钴铁氧体在磁场中的磁致伸缩产生应力，传送到钛酸钡微粉上，通过钛酸钡的压电效应把应力转变为电势，这样就完成了磁和电之间的变换。这种复合材料的磁电效应是最好的单晶材料的 100 倍。表 1 列举了交叉耦合效应的一些例子。

表 1 复合材料的交叉耦合效应

第一相功能	第二相功能	复合材料的耦合功能
磁致伸缩	压电效应	磁电效应
霍耳效应	电 导	磁阻效应
光 电 导	电致伸缩	光致伸缩
热 膨 胀	压电效应	热释电效应
热 膨 胀	电 导	热敏开关

为什么要在微米以致纳米的线度上对功能材料进行复合呢？这首先是因为在电、磁、声、光等领域中，功能材料的使用频率变得越来越高。电磁波和弹性波在媒质中传播时的波长 λ 非常小，仅为 500—5000 nm。如果复合线度 d ，即复合组元本身及其间隔的尺寸远大于激励波长 λ ，那么复合结构就是一种不连续的媒质。如果复合线度与波长相近，那么波在材料内部传播时，将产生严重的散射或反常谐振，严重影响波的传播，在这两种情况下，复合材料的优点都难以发挥。只有当复合线度 d 远小于激励波长 λ 时，才能利用复合结构所提供的条件。这就是说对光电子应用来说，复合线度 d 应该在 5—500 nm 左右。实际上这就是微米复合或纳

米复合，二者可以统称为精细复合。

精细复合材料的出现是与低维材料的发展密切相关的。80年代后期，低维材料——微粉、纤维及薄膜的应用引起材料科学家的极大重视。这是因为低维材料中相当多的原子处在表面和界面上，这就使得低维材料的物理和化学性质与块状材料很不相同。当材料的线度进入到亚微米尺度时，块状材料的热力学统计平均规律开始失效，热力学尺寸效应显露出来了。当材料的线度进一步下降到纳米尺度时，量子尺寸效应变得突出起来。热力学尺寸效应和量子尺寸效应都使材料的性能发生剧烈的变化。采用精细复合技术是利用低维材料特殊性能的一种有效途径。而另一方面，低维材料在精细复合结构中的界面效应和耦合效应，究竟会出现些什么新的现象可资利用，则更是材料科学家非常关心的问题。

一、精细复合材料的结构-性能关系

精细复合材料的研究并不是盲目的试探，而是有着相当明确的微观结构设计的指导原则。一个复合结构有着单一材料所不具备的可变结构参数，改变这些结构参数可以大幅度地改变材料的物性张量^[1]。这些结构参数主要有：

1. 复合度 (Compositivity)

复合度是复合材料中各组元所占的体积或重量百分数 x_i 。

$$x_i = v_i / \sum v_i, \quad (2)$$

其中 v_i 为第 i 组元所占的体积。显然 $\sum x_i = 1$ 。复合度对复合材料的性能有很大的影响。改变复合度是调整复合材料性能的有效手段。图 1 是复合材料的介电常数 ϵ 在串联和并联二极端情况下随复合度的变化。对于像介电常数这类基本物性参数，复合材料的性质介于二个组元之间，并随复合度的改变单调变化，遵循加和法则。当然实际的加和规律则与复合结构的配置方式有关。

但是，对于由二种或多种基本物性参数构成的联合特性，情况就比较复杂了。这时，复合

材料的性质仍然遵循某种加和规律，但其数值有可能大于或小于原始组元。复合材料的性质有可能在某一复合度下取极大值或极小值。图 2 是由金属纤维增强的聚合物材料的波速 v 与复合度的关系。波速 v 是一种联合特性，取决于材料的杨氏模量 E 和密度 ρ ， $v = (E/\rho)^{1/2}$ 。由图 2 可见，在垂直于纤维取向的方向上，复合材料的波速比钢和环氧树脂都小。这是由于联合特性中，二种基本物性参数的加和规律不同造成的。

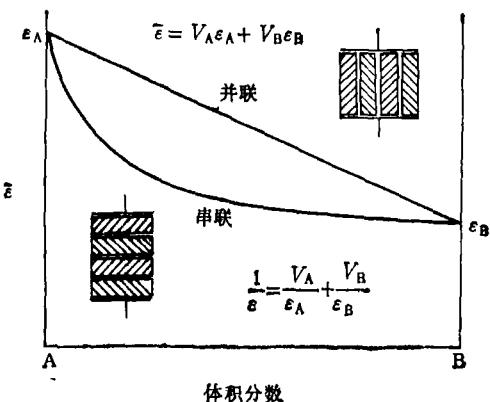


图 1 复合材料介电常数与复合度的关系

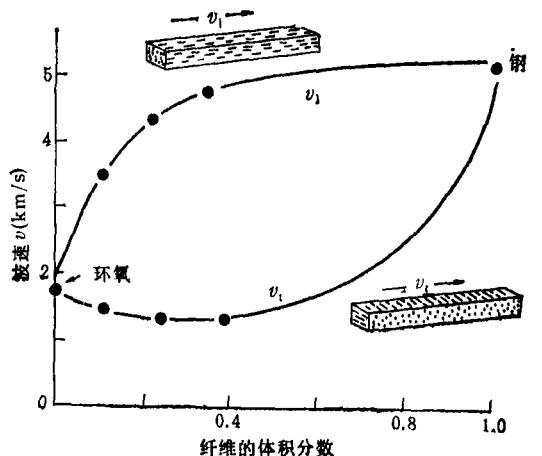


图 2 金属纤维增强的环氧树脂的波速与复合度的关系

2. 联结型 (connectivity)

联结型是在复合结构中，各组元在三维空间自身相互联结的方式。在功能复合材料的研究中，广泛采用 R. E. Newnham 提出的命名

方法。Newnham 采用“0”表示微粉，“1”表示纤维，“2”表示薄膜，在三维空间相互联结形成的空间网络则用“3”表示。例如分散在连续媒质中的活性微粉可用 0-3 型表示，分散在连续媒质中的纤维则可用 1-3 型表示，多层薄膜则为 2-2 型。习惯上把对功能效应起主要作用的组元放在前面，称为活性组元。因此 0-3 型和 3-0 型尽管有相同的联结型却是不同的两种复合材料。

可能形成的联结型数目是与复合材料的组元个数 n 有关的，可按 $(n+3)!/(n! \cdot 3!)$ 进行计算。对于双组元材料 ($n=2$)，有 10 种联结型，对三组元材料 ($n=3$)，有 20 种联结型，四组元材料 ($n=4$) 则有多达 35 种联结型。图 3 是双组元材料 10 种联结型的示意图。

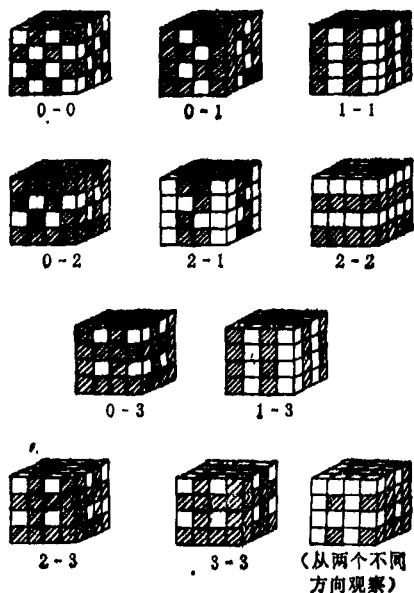


图 3 双组元材料的 10 种联结型

改变复合材料的联结型，实际上就改变了复合材料中各组元的相互耦合方式。因此，对复合材料的耦合特性有很大的影响。耦合特性不遵循加和法则，实际上遵循的是相乘法则。如果组元 A 的功能效应把物理量 x 和 y 联结起来，组元 B 的功能效应把物理量 y 和 z 联结起来，那么耦合效应便得到一种新的功能效应 w 把 x 和 z 联结起来，即

$$w = f_A\left(\frac{y}{x}\right) \cdot F \cdot f_B\left(\frac{z}{y}\right) = f_C\left(\frac{z}{x}\right), \quad (3)$$

其中 F 便是复合材料中二组元之间的耦合函数， F 取决于复合材料联结型等一系列结构参数。

对于场特性 (Field Property)，联结型实际上影响复合材料中的场分布方式，使电磁场或应力场集中在能够产生最强烈功能效应的部位。对于输运特性 (transport property)，联结型对于渗流途径 (percolation) 有非常大的影响。

3. 对称性 (symmetry)

复合材料的对称性是材料各组元内部结构及其在空间几何配置上的对称特征。复合材料可以用多种类型的对称群来描述，例如结晶学点群 (crystallographic point group)，居里群 (curie group)，黑、白群 (black and white group) 等。根据居里的对称素叠加原理，复合材料的对称素只能包括各组元本身和各组元的几何配置所同时具有的对称素。

在许多情况下，复合材料的对称性仍可用结晶学中的 32 类点群来描述，其基本对称素为对称中心，对称面，1, 2, 3, 4, 6 次旋转对称轴和像转对称轴。有时，复合材料的对称性不能用结晶学点群来描述，需要引入无限转轴。这时可用居里群表示。居里群只有 $\infty\infty m$, $\frac{\infty}{m} m$,

$\infty\infty$, ∞m , $\frac{\infty}{m}$, $\infty 2$ 和 ∞ 等七种。如果复合材料涉及到磁性，那么在考察其对称性时就必须引用更复杂的黑-白居里群。

复合材料的对称性对其性能有很大的影响。在复合材料的情况下，晶体物理学中的诺埃曼原理 (Neumann principle) 可以加以推广，即复合材料物理性质的对称性一定高于复合材料结构上的对称性。这样，从复合材料结构上对称性出发，根据广义诺埃曼原理，便可以推断复合材料物性张量的非零组元数。对于 32 种结晶学点群，各阶物性张量的独立非零组元数是晶体物理中所熟知的。表 2 给出了七种

居里群的各阶物性张量的独立非零组元数。

表 2 七种居里群的独立非零系数

居里群	p	θ	d	s^*
$\infty\infty m$	0	1	0	2
$\infty\infty$	0	1	0	2
$\frac{\infty}{m} m$	0	2	0	5
$\frac{\infty}{m}$	0	2	0	5
∞m	1	2	3	5
$\infty 2$	0	2	1	5
∞	1	2	4	5

* 一至四阶张量采用热释电系数 p 、介电常数 θ 、压电常数 d 和弹性柔顺常数 s 来代表。

由上所述可见，复合材料的物理性质（物性张量中的组元）可以通过改变其对称性加以调整。0-3型复合材料的折射率可以作为一个例子。如果把球型微粉分散到折射率与微粉不一样的各向同性均匀媒质中，则复合材料也是各向同性的，其居里群为 $\infty\infty m$ ，光率体为一圆球。但是如果采用定向排列的针形微粉，则其居里群为 $\frac{\infty}{m} m$ ，这时复合材料的折射率为各向异性，具有双折射，光率体为一旋转椭球，其长轴平行于针形微粉的轴，属于正光性。反之，如果定向微粉是片状的，其居里群仍为 $\frac{\infty}{m} m$ ，材料仍然是光学各向异性的，光率体也是一个旋转椭球，但其短轴平行于定向片状微粉的法线，材料是负光性的。复合度还将改变材料的折射率和双折射的大小。可见，利用复合技术，可以用二种相同的材料，制备出光学性质完全不同的一系列材料。

4. 标度 (scale)

复合材料中的标度主要是指活性组分的线度大小。前面已经指出过，精细复合材料中应该同时注意热力学效应和量子效应二种标度效应。

功能复合材料经常采用铁磁、铁电及铁弹等铁性体 (ferroic) 作为活性组元。铁性体通常由于热力学的原因是分裂成畴的。当其线度下降到微米和亚微米量级时，多畴状态在热力

学上变得不稳定了，这时只能以单畴状态存在；尺寸进一步下降，系统变得越来越小，热涨落增强，以至能够破坏铁性体中的有序化状态。这时铁性状态转变成超顺状态；尺寸继续下降，超顺状态的协同作用也难于维持，超顺状态也丢失了；当尺度进入纳米量级时，量子尺寸效应开始起主导作用。在这一系列变化中，材料的性能发生很大的有时甚至是根本性的变化。活性组元的性质变化当然将影响复合材料的性能。精细复合材料正是希望利用这一系列变化来获得特殊的功能效应。

5. 周期性 (periodicity)

周期性是指复合材料中组元几何分布的周期特征。对于一个随机分布的复合系统，不存在严格的周期性，只存在一个统计平均的分布周期。当需要利用复合材料中的谐振和干涉所产生的效应时，就必须在结构上严格控制复合材料在结构上的周期特征。这时激励波长将与结构上的周期相当。这时复合材料当然不能看成是均匀物体。

把极化过的压电陶瓷纤维周期性地排列在环氧树脂中制成的复合换能器，是一个有趣的例子。当这种换能器以厚度谐振方式驱动时，在空间周期性有序分布的压电陶瓷纤维，使得比陶瓷柔顺得多的聚合物基体，以比陶瓷大得多的振幅发生振动。这时复合材料实际上起着机械放大的作用。

二、精细复合材料的制备

要在微米以至纳米的线度上把二种或多种材料按照一定的联结型、对称性和周期性均匀地复合起来，从技术上来看是十分复杂的。

事实上，精细复合功能材料的出现受到了有关弛豫型铁电体 (Relaxor Ferroelectrics) 的启示。这种材料从复合材料的观点来看可以称为自组合极性纳米复合材料 (self assembling polar nano composite)。弛豫型铁电体是一类化学组成复杂的物体，通常在晶格的同一晶位上同时存在着二种或二种以上的离子。这种材

料在纳米线度上是不均匀的，存在着组成和结构的波动。铁电体中的组成和结构波动导致了极性和非极性两种状态在纳米线度上复合在一起。研究工作发现，采用温度、电场和掺杂等可以有效地改变这类材料的纳米结构，从而大幅度地改变其各种性能。弛豫型铁电体已经在高技术的许多重要领域中获得了应用，成为一种非常重要的功能陶瓷材料。弛豫型铁电体可以说是一种自然形成的纳米复合材料，研究工作所能进行的，只是尽可能地控制和调整其纳米结构，以定向地优化其性能。

对弛豫型铁电体纳米非均匀性的研究成果表明，如果能够人为地制备出在微米或纳米线度上按照一定的结构要求复合起来的材料，那么效果有可能会更好。于是，人们开始了向这一方向的探索和研究。对于双组元复合材料，从现有的技术来看，比较容易实现的复合结构为0-3, 1-3, 3-3 和 2-2 型复合结构^[3,4]。其中0-3型和1-3型是把活性微粉或纤维分散到连续的基体中；3-3型是二相各自呈珊瑚状的连续互穿空间网格，相互交织在一起的复合结构；2-2型则为薄层交替复合结构。

用来制备精细复合材料的活性组元材料是多种多样的，取决于对材料功能效应的要求。目前研究得较多的活性组元材料有金属、半导体以及极性和磁性氧化物等。活性组元经常是以低维状态用在复合结构中。因此，制备这些低维活性组元的方法就是在超微粉体、晶须和纤维以及薄膜的制备中常用的方法，如溶液-溶胶-凝胶（SSG）等湿法化学方法，各种物理与化学气相沉积方法（PVD,CVD），各种蒸发与溅射，等离子体淀积（PD）及气相与液相渗透（GIF & LIF）等。

各种复合材料是把低维活性组元均匀分布在基体媒质中。经常采用的基体材料有聚合物、凝胶和玻璃。有时，为了制备方便起见，也可采用液体媒质。当然，究竟采用什么基体材料需要从复合材料的具体性能要求和制备技术两方面来综合考虑。

精细复合功能材料在制备方面的主要困难

是在低维活性组元的分散、定向和定位技术方面。在这一方面，现有技术并不是很有效的。常用的分散方法不外乎机械分散和超声分散等方法。近年来开始研究的水锤分散方法对液态媒质来说有着良好的发展前景。至于低维组元的定向和定位技术还没有什么有效的方法，尚在探索之中。玻璃在高温度梯度下的定向析晶及毛细管内的定向渗滤是有一定效果的方法。总的看来，精细复合材料的复合技术是整个研究工作中的难点。这方面的技术还在探索和发展中。

三、精细复合功能材料的应用

在电子技术中，精细复合功能材料的主要应用是制作各种敏感和传感器件^[5]。以钛酸钡（BaTiO₃）为代表的正温度系数热敏电阻（PT-CR）和边界层电容（BLC）材料，以铌镁酸铅[Pb(Nb_{2/3} Mg_{1/3})O₃]为代表的弛豫型铁电体材料和以ZnO为代表的电压敏感器件材料都是在现代陶瓷工艺基础上，利用晶界工程、显微结构控制发展起来的重要电子材料。它们可以看成是采用先进陶瓷工艺获得的原始精细复合材料。由PZT压电陶瓷微粉、纤维和聚合物复合而成的压电复合传感器材料则是真正的0-3型和1-3型精细复合材料。用这种材料制成的传感器可使水声探测器以及医学用超声阵列探测器的灵敏度提高好几个数量级，从而可以探测到更加微弱的信号和获得更加清晰的图像。此项研究被认为是70—80年代中100项重大科技成果之一。利用陶瓷、金属和半导体结合起来的2-2型多层复合结构是厚膜电路和混合集成电路的发展基础，已经开发成功品种繁多的各种电子器件。这种复合结构也是发展机敏材料（smart materials）的重要途径。由周期性多层复合结构发展起来的声学超晶格有可能成为在微波频段的超高频换能器和滤波器。采用金属、铁氧体等超微粉与聚合物形成的0-3型复合材料和采用多层结构的2-2型复合材料，在吸收和衰减电磁波和声波，减少反射

食品辐射保藏原理及运用

孙 凡

(西南农业大学基础部, 重庆 630716)

应用辐射技术延长食品的保藏期, 为食品保藏工作开辟了一条新的途径。用射线处理食品可以起到杀虫、灭菌、消毒、防霉和防腐以及抑制蔬菜、瓜果发芽变质的作用, 达到降低农产品产后消耗、延长食品保藏时间、提高食品质量、增进食品卫生和改进某些食品的加工适应性的目的。本文论述了食品辐照装置、食品辐射保藏原理、食品辐射保藏效果以及辐射食品的安全卫生性等问题。

食品辐射保藏是指用射线辐射食品, 借以延长食品保藏期的技术。食品辐射后既可提高食品卫生, 又可降低农产品产后消耗, 延长食品货架寿命, 并能提高食品的质量和加工适应性。食品辐射保藏技术为食品保藏工作开辟了一条新的途径, 是原子能在农业上的又一项重要应用, 现已愈益受到人们的重视。

一、食品辐射保藏简史及特点

辐射的杀菌作用, 早在X射线发现的第二年(1896年), 人们就已经提出。1930年美国专利中已收集有辐射杀菌保存食品的报告。第二次世界大战以后, 由于大型辐射源的应用, 使大批量食品处理成为可能, 同时在广泛对辐射

和散射, 从而达到电磁隐身和声隐身方面取得了很好的结果, 已经进入到实际应用阶段。

光电子技术是精细复合材料特别是纳米复合材料的重要应用领域。国内外的研究工作表明, 分散在液体、聚合物和玻璃中的金属、半导体和极性氧化物具有明显的光学非线性效应。微粉悬浮系统的光学位相共轭, 二波混频以及微粉复合体的相干和频、差频效应, 光学双稳效应都已取得了有希望的实验结果。材料科学界对纳米复合材料在光电子学中的应用抱着很大的期望, 有关研究工作正在活跃地进行之中。

应该指出, 精细复合功能材料是材料科学正在发展中的前沿领域, 理论和技术都不成熟。

食品的安全卫生性的研究基础上, 各国食品管理部门纷纷制订了辐射食品的管理规程草案。1970年, 在国际原子能机构(IAEA)、联合国粮食与农业组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)的倡议下, 在巴黎成立了“食品辐射国际计划”(IFIP)组织, 先后共有24个国家参加该计划, 分工协作进行研究^[1]。1976年FAO, IAEA, WHO联合召开的专家委员会批准了五种无条件接受的辐射食品: 鸡肉、马铃薯、小麦、蕃木瓜和草莓^[2]。1980年10月底FAO, IAEA, WHO组成的辐照食品安全卫生专家委员会总结了大量实验结果后公布^[3]: 凡是由 10^6 rad剂量辐照过的食品, 不会引起毒理上的危害, 不需再作毒性试验。至今约有95%采用辐照处理食品项目的剂量远远低于 10^6 rad。因此, 这

目前的研究重点主要还是侧重在制备技术方面, 有关应用研究则还是主要侧重在原理性和可行性的论证方面。要使这种材料真正进入实际应用还有很长的路要走。然而许多材料科学家都认为, 这是材料科学中很有生命力的前沿领域。

- [1] R. E. Newnham, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 16(1986), 47.
- [2] R. E. Newnham et al., *J. Wave-Material Interaction*, 4(1989), 3.
- [3] K. Rittenmyer et al., *Ferroelectrics*, 41(1982), 189.
- [4] G. R. Ruschau et al., *Sens. Actuators*, 20(1989), 269.
- [5] R. E. Newnham et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(1990), 463.