

Al₂O₃ 包覆 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 复合粉体制备及表征

王 通 高 峰* 胡国辛 刘亮亮 李 博 田长生

(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

摘要: 采用液相包覆法制备了 Al₂O₃ 包覆的 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 复合粉体。通过 SEM, TEM, TG-DSC, XRD, XPS 和 ζ 电位测试对包覆前后粉体的表面形貌、组织结构、等电点进行了测试和分析。结果表明: Al₂O₃ 以无定形结构成功的包覆在 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 粉体表面, 形成了 Ba-O-Al、Sr-O-Al 和 Ti-O-Al 键, Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 颗粒的等电点由包覆前的 pH=3.2 增大至 pH=8。

关键词: 钛酸锶钡; 氧化铝; 表面包覆; 复合粉体

中图分类号: O6143*1; O614.21; O614.23*2; O614.41*1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2010)05-0811-06

Preparation and Characterization of Al₂O₃-Coated Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ Composite Powders

WANG Tong GAO Feng* HU Guo-Xin LIU Liang-Liang LI Bo TIAN Chang-Sheng

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract: Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃-Al₂O₃ (BSTO-Al₂O₃) composite powder was prepared by liquid-phase cladding process. The surface morphology, structure and the zeta potential of uncoated and alumina-coated BSTO powder were characterized by SEM, TEM, TG-DSC, XRD, XPS and Malvern Instruments Zetasize Systems. The results indicate that the alumina nanofilms exist in amorphous hydrated alumina phase and anchor at the surfaces of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ particles via Ba-O-Al, Sr-O-Al and Ti-O-Al bonding, the Isoelectric point (IEP) of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ particle shifts from pH=3.2 to pH=8.

Key words: barium strontium titanate; aluminum oxide; surface coating; composite powders

钛酸锶钡(BSTO)是钛酸锶(SrTiO₃)固溶于钛酸钡(BaTiO₃)形成的无限固溶体,是一种典型的钙钛矿结构铁电材料,具有高的介电常数、低的介电损耗以及在直流电场作用下介电常数非线性可调等优异的介电性能,且其居里温度可随 n_{Ba}/n_{Sr} 比在很宽的范围内连续可调。因此, BSTO 陶瓷材料在多层陶瓷电容器、压控可调微波器件如移相器和滤波器等方面有着广阔的应用前景^[1]。纯 BSTO 陶瓷的介电常数较高,这就导致材料在微波元器件中的插入损耗很高,限制了其在微波领域中的应用。因此,适当地降低 BSTO 陶瓷在微波频段下的介电常数,同时又使材料具有高的可调性^[2],对该材料体系在微波领域中的

实用化具有重要的意义。

目前国外主要采用在 BSTO 系统中掺入多种金属氧化物(如 MgO、Al₂O₃、ZrO₂、B₂O₃ 等)的方法进行改性,从而降低材料的介电常数和介电损耗^[3-6]。Liang 等^[7]的研究发现 Al₂O₃ 的添加可以降低 BSTO 材料的介电常数和损耗,少量掺杂时, Al³⁺能进入 BSTO 材料的晶格,促进结晶,提高材料的可调性。近年来一些研究者开始研究 BSTO 基复相介电陶瓷,例如 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃-Nb₂O₅ 复相陶瓷^[8]和 (Ba, Sr) TiO₃-Mg₂TiO₄ 复相陶瓷^[9]。然而复相陶瓷的介电损耗依然很高,而且 (Ba, Sr) TiO₃-Mg₂TiO₄ 复相陶瓷只能在 1 350~1 430 °C 的温度范围内获得。西北工业大学电

收稿日期: 2009-11-03。收修改稿日期: 2010-01-23。

航空科学基金(No.09G53063)、西安应用材料创新基金(No.XA-AM-200808)、西北工业大学基础研究基金、西北工业大学研究生创业种子基金(No.Z200910)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gaofeng@nwpu.edu.cn

第一作者: 王 通, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机功能材料。

子陶瓷研究室前期将 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 与 ZnNb_2O_6 陶瓷复合制备出 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3\text{-ZnNb}_2\text{O}_6$ 复相陶瓷,降低了 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 的介电常数,但是有新相 $\text{BaNb}_{3.6}\text{O}_{10}$ 生成,并导致微波介电损耗较大。如果能够以化学的方法把 Al_2O_3 包覆在 BSTO 颗粒的表面,烧结时一方面可以阻止 BSTO 颗粒的长大,使得烧结体中的 BSTO 晶粒粒度控制在较小的范围,从而优化烧结体的介电性能。另外一方面可防止 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 与 ZnNb_2O_6 反应生成 $\text{BaNb}_{3.6}\text{O}_{10}$ 相,提高 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3\text{-ZnNb}_2\text{O}_6$ (BSTZ)复相陶瓷的微波介电性能。

目前已有许多关于在石墨、 TiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等正极材料表面包覆 Al_2O_3 ^[10-12]以及在 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 表面包覆 MgO ^[13-14]的报道,但是关于在 BSTO 表面包覆 Al_2O_3 尚未见报道。因此,本文采用聚甲基丙烯酸铵(PMAA- NH_4)为分散剂,研究用液相包覆法制备 Al_2O_3 包覆 BSTO 复相粉体的制备工艺及粉体的特性分析。

1 实验部分

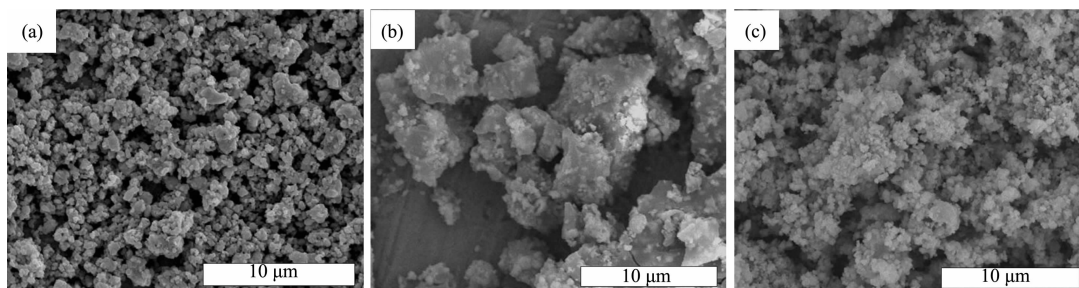
以分析纯的 BaCO_3 、 SrCO_3 、 TiO_2 、 AlCl_3 和氨水为原料,以聚甲基丙烯酸铵(PMAA- NH_4 , 平均分子量为 5000)为分散剂。首先,采用传统的固相反应法烧结制备 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 陶瓷粉体。其次,采用 PMAA- NH_4 作分散剂制备出分散性良好的 BSTO 稳定悬浮液。BSTO 悬浮液的配制先用超声震荡 20 min, 再在 60 °C 恒温水浴中磁力搅拌 20 min。悬浮液中的固相体积分数为 1%,悬浮液中 PMAA- NH_4 的初始质量含量为 0.8%,系统 pH 值为 8~9。在此基础上,将制备好的 BSTO 悬浮液用分液漏斗逐滴滴入 AlCl_3 溶液中。此过程中用磁力搅拌分散,待 BSTO 悬浮液全部滴入 AlCl_3 溶液中,继续搅拌 30 min,待 BSTO 粉体在溶液中聚沉后,进行固液分离,得到 Al_2O_3 -BSTO 复合粉体的前驱体。将前驱体干燥后进行煅烧,最后得到

Al_2O_3 包覆的 BSTO 复合粉体。以合成好的 Al_2O_3 包覆的 BSTO 复合粉体和分析纯的 ZnNb_2O_6 (99.0%)为原料,制备 $0.8\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3\text{-}0.2\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ (简称 BSTZ)复相陶瓷材料,在空气中于 1 150~1 300 °C 烧结 2 h,并测试微波介电性能。

采用日立 JSM-5800 型扫描电子显微镜(加速电压 20 kV)观察粉体包覆前后微观组织形貌;采用荷兰 FEI 公司的 Tecnai F30 型高分辨透射电子显微镜(加速电压 300 kV)观察包覆粉体微观组织形貌;采用英国 VG 公司的 ESCA LAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪(激发光源为 $\text{Mg K}\alpha$, 300 W, 15 kV, $h\nu=1253.6\text{ eV}$),探测包覆前后粉体表面的元素组成和电子结合能变化;采用荷兰 XPert MPB PRO 型 X 射线衍射仪($\text{Co K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.178\ 897\text{ nm}$, 工作电压 40 kV, 电流 35 mA, 扫描范围 20°~90°, 步长 0.03°, Xcelerator Detector)分析样品的相结构;采用德国 NETZSCH 公司的 STA449C 综合热分析仪(氮气,升温速率为 20 °C·min⁻¹)测试样品的 TG-DSC 曲线;采用英国 Malvern Zetasize 3000HSA 自动电位粒度仪表征样品的等电点和 ζ 电位随 pH 值变化的趋势及粉体粒度测试。采用 TH2816 型宽频 LCR 数字电桥测试样品在低频下的介电常数、介电损耗;采用 E8363B 型(50 MHz~20 GHz)网络分析仪测量材料在微波频段(9.4 GHz)下的介电常数、介电损耗。

2 结果与讨论

图 1 为经 PMAA- NH_4 分散剂分散后未包覆的 BSTO 粉体(简称 BSTO 未包覆粉体)、经包覆聚沉后的 BSTO 复合粉体(简称 BSTO 包覆聚沉粉体)和将聚沉粉体煅烧得到的 Al_2O_3 包覆 BSTO 复合粉体(简称 BSTO 包覆煅烧粉体)的 SEM 照片。由图 1(a)可看出, BSTO 粉体边缘清晰,颗粒结晶良好,同时,由于 PMAA- NH_4 的表面吸附,在个别颗粒表面形成了吸



(a) Uncoated BSTO powders; (b) Alumina-coated BSTO powders; (c) Coated and sintered composite powders

图 1 包覆前后 BSTO 粉体 SEM 表面形貌

Fig.1 SEM images of BSTO powders

附层,使粉体的分散效果非常理想。由图 1(b)可看出,颗粒边缘模糊,这是由于聚沉颗粒表面包裹了一层含 Al 的高分子聚合物,且这种高分子聚合物的包覆层包裹非常完整,在后续工艺中将这种粉体煅烧将得到 Al_2O_3 包覆非常完整的 BSTO 粉体。由图 1(c)可以看出,煅烧后在 BSTO 表面形成一层致密的 Al_2O_3 包覆层。

为了进一步验证 Al_2O_3 包覆在 BSTO 粉体表面,以无水酒精为分散剂,将 BSTO 包覆煅烧粉体经超声波分散后用铜网捞起,待酒精挥发后置于透射电镜真空室中观察,其形貌如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在颜色较深的 BSTO 粉体表面,形成一层连续致密的絮状 Al_2O_3 包覆层。TEM 照片进一步说明 Al_2O_3 完整包覆在 BSTO 粉体的表面。图 3 为 BSTO

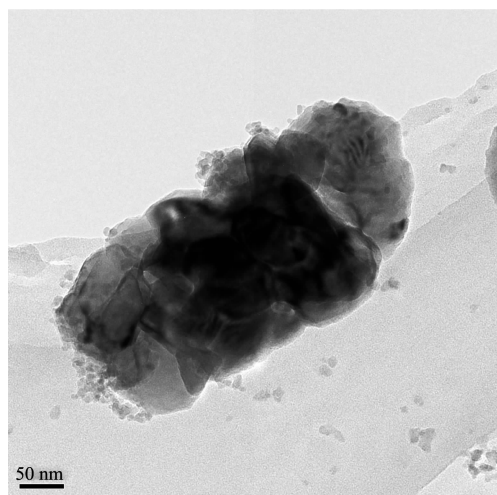
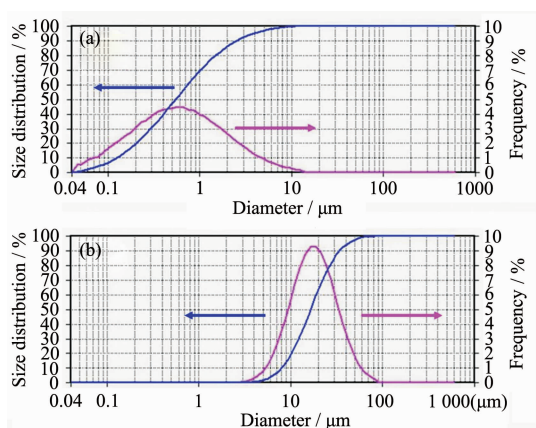


图 2 BSTO 包覆煅烧粉体 TEM 表面形貌
Fig.2 TEM image of Alumina-coated and sintered BSTO composite powders



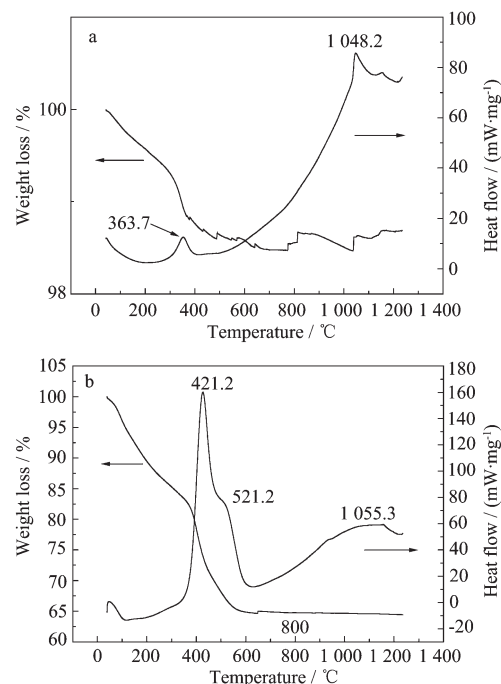
(a) uncoated BSTO powder; (b) coated and sintered composite powder

图 3 BSTO 粉体的粒度分布曲线

Fig.3 Particle size distributions of BSTO powders

未包覆粉体和 BSTO 包覆煅烧粉体的粒径测试结果,粉体粒度分布均呈现出正态分布特征,包覆前的平均粒径为 $1.052 \mu\text{m}$,包覆后煅烧粉体的平均粒径为 $19.267 \mu\text{m}$ 。

图 4 为 BSTO 未包覆粉体和 BSTO 包覆聚沉粉体的 TG-DSC 曲线,温度范围为室温到 1250°C ,升温速率为 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。由 4(a)图可以看出,BSTO 未包覆粉体在 300°C 以下主要为结晶水的挥发,在 DSC 曲线上并无明显的吸热或放热峰;DSC 曲线在 363°C 附近有明显的放热峰,300 到 413°C 温度范围内质量减少非常迅速,主要是 BSTO 粉体表面的 PMAA- NH_4 的分解燃烧。由 4(b)图可以看出,BSTO 包覆聚沉粉体的 PMAA- NH_4 分解燃烧的吸热峰向高温区移动了,其对应温度为 421°C ,主要是由于 PMAA-支链末端吸附溶液中 Al^{3+} ,最终在粉体表面形成的 Al_2O_3 包覆层一定程度阻碍 PMAA- NH_4 的分解燃烧,所以使温度提高;DSC 曲线上 521°C 附近的放热峰对应粉体表面含 Al 高聚物燃烧生成为 Al_2O_3 ; 650°C 后 TG 曲线上没有质量减少,表明 Al_2O_3 的生成基本完成。包覆改性后的样品的质量损失率均较未包覆前明显增大,说明经包覆改性后 BSTO 粉体表面羟基含量有所提高,也就是说 BSTO 粉体表面 PMAA- NH_4 的吸附量提高。



(a) Uncoated BSTO powders; (b) Alumina-coated BSTO powders

图 4 BSTO 粉体的 TG-DSC 曲线

Fig.4 TG-DSC curves of BSTO powders

将 BSTO 包覆聚沉粉体在 500 和 800 °C 煅烧保温 4 h 得到 Al_2O_3 包覆 BSTO 复合粉体。图 5 为 BSTO 粉体包覆 Al_2O_3 前后的 XRD 图, 包覆前后粉体 XRD 图几乎完全相同, 只有 BSTO 的衍射峰, 无任何杂峰, 属于典型立方钙钛矿结构。从 SEM 和 TEM 照片的分析结果可以得出 Al_2O_3 已经包覆在 BSTO 粉体表面。一般 Al_2O_3 在 500 °C 已经生成, 但包覆后 800 °C 煅烧仍未出现 Al_2O_3 的衍射峰, 说明 Al_2O_3 以无定形包覆在 BSTO 表面, 和以前在 TiO_2 或电池正极等材料表面包覆 Al_2O_3 的文献报道一致^[11-12]。

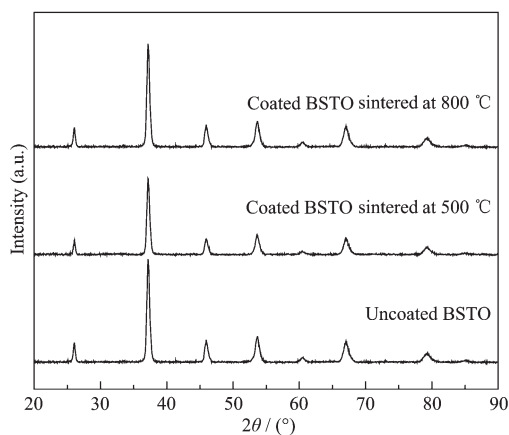


图 5 包覆前后 BSTO 粉体的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of uncoated BSTO powder and coated and sintered composite powder

为了更准确的说明 Al_2O_3 在 BSTO 表面的结合状态, 对样品进行了 XPS 分析。图 6 为 BSTO 未包覆粉体和 BSTO 包覆煅烧粉体的 XPS 总能谱图, 表 1 为包覆前后表面原子成分分析结果。由图 6 可以

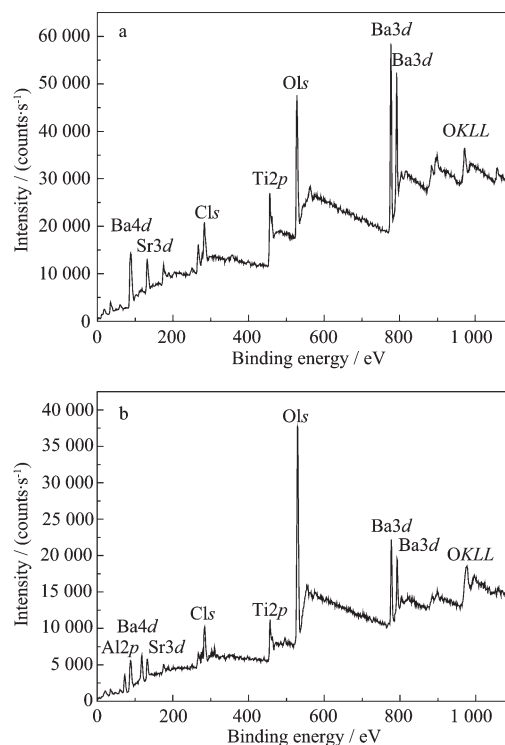
表 1 包覆前后 BSTO 粉体表面成分相对含量

Table 1 Element content(%) on the surface of uncoated, coated and sintered composite powder

Element	Ba	Sr	Ti	O	C	Al
Uncoated	3.24	3.51	7.45	32.68	53.12	0
coated	2.20	1.51	3.99	53.45	19.31	19.54

图 7 为 BSTO 未包覆粉体和 BSTO 包覆煅烧粉体表面的 $\text{Ba}3d$ 、 $\text{Sr}3d$ 、 $\text{Ti}2p$ 和 $\text{O}1s$ 峰的 XPS 分谱。从图 7(a)可以看出, 包覆前 $\text{Ba}3d$ 在 778.263 eV 的 $\text{Ba}3d_{5/2}$ 峰和 793.652 eV 处的 $\text{Ba}3d_{3/2}$ 峰的 Ba 对应于配位数为 12 的 $\text{Ba}_{(1)}$, 而 779.784 eV 的 $\text{Ba}3d_{5/2}$ 峰和 795.11 eV 的 $\text{Ba}3d_{3/2}$ 对应配位数不为 12 的 $\text{Ba}_{(2)}$, 或其他由氧空位或者反应残留缺陷造成^[15-17], 所有 $\text{Ba}3d$ 峰均属于 Ba-O。在图 7(b)中, 包覆前 $\text{Sr}3d$ 有 2 个峰, 132.347 eV 处的 $\text{Sr}3d_{5/2}$ 峰和 134.035 eV 处的

看出, 包覆之前只有 $\text{Ba}3d$ 、 $\text{Sr}3d$ 、 $\text{Ti}2p$ 、 $\text{O}1s$ 和 $\text{C}1s$ 峰, 包覆之后出现了 $\text{Al}2p$ 峰, 并且 $\text{Ba}3d$ 、 $\text{Sr}3d$ 、 $\text{Ti}2p$ 和 $\text{C}1s$ 峰强度降低。另外, 从表面原子成分分析结果中也可以看出, 表面增加了 Al 元素, Ba、Sr、和 C 元素含量的降低, 说明 BSTO 粉体表面包覆了一层含 Al 的氧化物。



(a) uncoated BSTO powder; (b) coated and sintered composite powder

图 6 包覆前后 BSTO 粉体的 XPS 图谱

Fig.6 XPS spectra of BSTO powders

$\text{Sr}3d_{3/2}$ 峰均对应 Sr-O 键。图 7(c) 中的 $\text{Ti}2p$ 的 457.763 eV 的 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 峰和 463.37 eV 的 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 均属于 Ti-O^[17-18]。包覆后 $\text{Ba}3d_{5/2}$ 、 $\text{Ba}3d_{3/2}$ 、 $\text{Sr}3d_{5/2}$ 、 $\text{Sr}3d_{3/2}$ 、 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 峰分别向高结合能方向移动 0.618、0.31、0.325、0.265、0.23、0.399 eV, 发生了化学位移, 主要原因是因为原子周围化学环境的改变。原子中内层电子结合能是由原子核库仑引力和核外其他电子的斥力作用所决定的, 而电子的斥力可以理解是对原子核引力的屏蔽效应。任何核外电荷分布的变

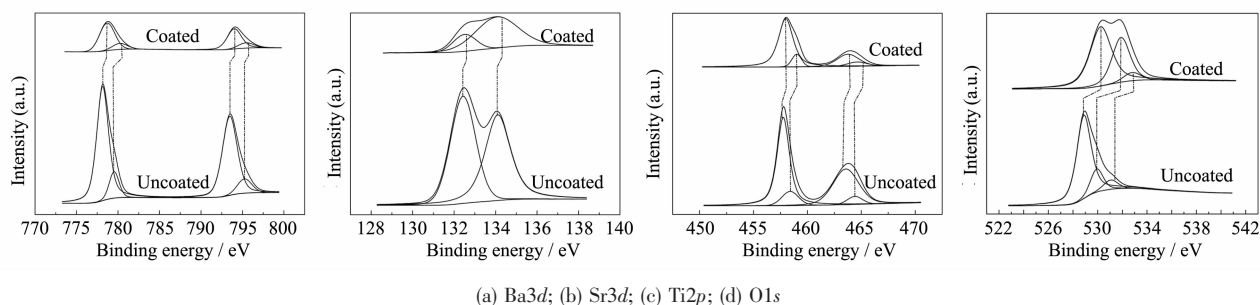


图7 包覆前后BSTO粉体的Ba3d, Sr3d, Ti2p和O1s的XPS分谱

Fig.7 Fitted XPS narrow-scan spectra of Ba3d, Sr3d, Ti2p and O1s for uncoated BSTO powder and coated and sintered composite powder

化都使内层电子感受的屏蔽作用发生变化,当外层电子密度减少时,屏蔽作用减弱,内层电子结合能增加;反之,结合能减少^[19]。从实验结果得到,Al是以化学键形式结合于BSTO表面,形成了Ba-O-Al、Sr-O-Al和Ti-O-Al。比较元素电负性大小,Ba为0.89、Sr为0.95、Ti为1.54、Al为1.61,由于Al的电负性最大,Al可使Ba、Sr和Ti周围的电子密度减小,屏蔽作用减弱,电子结合能有所增大。从图7(d)可以看出,包覆前有3个O1s峰,528.989 eV对应Ba-O、531.951 eV对应Sr-O和530.372 eV对应Ti-O。包覆后3个粉体表面的O1s峰分别向高结合能方向移动0.477、0.608和0.716 eV。可能是由于Al-O结合能为532.3 eV,使O1s峰向高结合能方向移动。

图8为包覆前后BSTO粉体表面 ζ 电位随pH值的变化曲线。从图中可以看出,BSTO未包覆粉体颗粒的等电点(IEP)约在pH=3.2左右,在很宽的pH值范围内BSTO表面带负电荷;而经 Al_2O_3 包覆煅烧的BSTO复合粉体颗粒的等电点(IEP)在pH=8左右,接近 Al_2O_3 的等电点^[20],最高电位+50 mV也与 Al_2O_3 粒子接近。这表明包覆粉体颗粒表面电性质与 Al_2O_3 基本一致, Al_2O_3 已将BSTO粉体表面基本包覆。

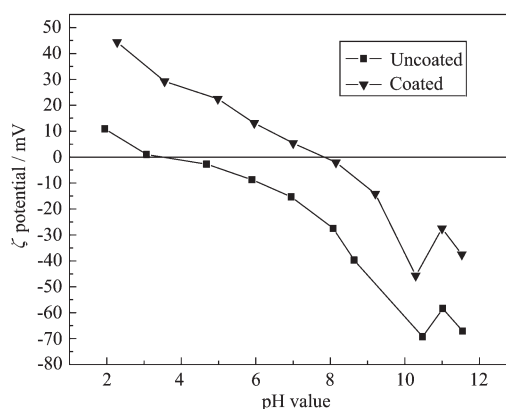
图8 包覆前后BSTO粉体悬浮液的 ζ 电位和pH值的关系Fig.8 ζ potential versus pH value for uncoated and coated & sintered composite powders

表2为室温低频和微波频段(9.4 GHz)下,直接以BSTO和 ZnNb_2O_6 为原料以传统固相反应法(简称CM),和以液相包覆法(简称CCM)制备的BSTZ复相陶瓷的介电性能。由表2可见,液相包覆法明显降低了BSTZ复相陶瓷的介电常数和介电损耗,改善了BSTO基陶瓷在微波频段(9.4 GHz)下的介电性能,这应该是由于非铁电材料 Al_2O_3 包覆在铁电材料BSTO表面所致,使其非常有希望应用于微波移相器。

表2 不同制备工艺的BSTZ复相陶瓷的介电性能

Table 2 Dielectric properties of BSTZ ceramics prepared by two methods

Samples	ϵ_r				$\tan\delta$			
	1 kHz	10 kHz	100 kHz	9.4 GHz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	9.4 GHz
CM	524.4	404.1	368.9	120.1	0.2581	0.1095	0.0376	0.202
CCM	146.5	134.7	133.6	74.2	0.0661	0.0199	0.0078	0.07

3 结 论

(1) 通过液相包覆法成功制备了 Al_2O_3 包覆的

BSTO复合粉体, Al_2O_3 以无定形态均匀致密的包覆在BSTO粉体颗粒表面;

(2) XPS分析结果表明,Al可使Ba、Sr和Ti周

围的电子密度减小,电子结合能增大,Al是以化学键形式结合于BSTO表面,形成了Ba-O-Al、Sr-O-Al和Ti-O-Al键;

(3) 包覆后的BSTO粉体界面电性能发生变化,等电点从pH=3.2移至pH=8,接近 Al_2O_3 的等电点,表明包覆粉体颗粒表面电性质与 Al_2O_3 基本一致;

(4) 液相包覆法明显降低了BSTZ复相陶瓷的介电常数和介电损耗,改善了BSTO基陶瓷的微波介电性能。

参考文献:

- [1] Tagantsev A K, Sherman V O, Astafiev K F, et al. *J. Electroceram.*, **2003**,**11**(1/2):5-66
- [2] Louise C, Sengupta S. *Mat. Res. Innovat.*, **1999**,**2**(5):278-282
- [3] GAO Feng(高峰), LIU Xiang-Chun(刘向春), ZHAO Ming(赵鸣), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2007**,**25**(1):59-63
- [4] WANG Tong(王通), GAO Feng(高峰), HU Guo-Xin(胡国辛), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2009**,**40**(8):1309-1312
- [5] LI Zhen(李真), HU Guo-Xin(胡国辛), WU Chang-Ying(吴昌英), et al. *Piezoelectric & Acoustooptics (Yadian Yu Shengguang)*, **2009**,**31**(6):888-891
- [6] ZHOU Zong-Hui(周宗辉), CHENG Xin(程新), DU Pi-Yi(杜丕一). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(6):873-878
- [7] Liang X F, Wu W B, Meng Z Y. *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**,**99**(1/3):366-369
- [8] Zhou Z H, Du P Y, Wen W J, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**,**87**(2/3):430-434
- [9] Liu P, Ma J L, Meng L, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**,**114**(2/3):624-628
- [10] WEI Ming-Kun(魏明坤), XIAO Hui(肖辉), LIU Li(刘利). *J. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2004**,**32**(8):916-919
- [11] Zhang Y S, Liu Y M, Ge C, et al. *Powder Technol.*, **2009**,**192**(2):171-177
- [12] LI Xin-Lu(李新禄), KANG Fei-Yu(康飞宇), BAI Xin-De(白新德), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2007**,**22**(6):1037-1040
- [13] YANG Jue-Ming(杨觉明), FAN Ling(范铃), LIU Xiu-Lan(刘秀兰). *J. Xi'an Technol. Univ. (Xi'an Gongye Daxue Xuebao)*, **2007**,**24**(5):451-455
- [14] DONG Xian-Lin(董显林), LIANG Hong-Rui(梁瑞虹). *Cn Patent*, 1927765A.2007-03-14.
- [15] Lu H, Chen X F, Pan J S, et al. *Thin Solid Films*, **2008**,**516**(21):7735-7740
- [16] Hudson L T, Kurtz R L, Robey S W. *Phys. Rev. B*, **1993**,**47**(16):10832-10838
- [17] Quan Z C, Zhang B S, Zhang T J, et al. *Microelectron. Eng.*, **2007**,**84**(4):631-637
- [18] Shi P, Yao X, Zhang L Y. *Ceram. Int.*, **2004**,**30**(7):1513-1516
- [19] ZHANG You-Gang(张有纲). *Conspectus of Electronic Materials: Part 2*(电子材料现代分析概论:第二部分), Beijing: National Defense Industry Press, **1993**.301-302
- [20] Shih W H, Kisailus D, Shih W H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**,**79**(5):1155-1162