

• 研究论文 •

水热重结晶法制备四方相纳米 $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$ 晶体的研究

张维维 沈志刚 闫涛 陈建峰*

(北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室 教育部超重力工程研究中心 北京 100029)

摘要 采用水热重结晶法对低温液相法制备的 $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3(B_{0.9}C_{0.1}T)$ 浆料进行 220 °C, 3 h 的水热处理, 成功制备了四方相 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 纳米粉体. 并对水热重结晶和未水热处理的两种粉体进行了 TEM, XRD, Raman, FT-IR, TG 和介电性能表征. 研究表明, 经水热重结晶后的 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 粉体体系发生从顺电立方相向铁电四方相的转变, 羟基缺陷以及 CO_3^{2-} 杂质显著减少, 粉体形貌由外边缘毛躁的球形转变为四边形. 并发现羟基缺陷的减少是影响体系相转变的关键因素.

关键词 $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$; 水热重结晶; 羟基缺陷

Study on Hydrothermal Recrystallization Method for Synthesis of Tetragonally Structured $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$ Nanocrystals

ZHANG, Wei-Wei SHEN, Zhi-Gang YAN, Tao CHEN, Jian-Feng*

(Key Laboratory for Nanomaterials, Research Center of the Ministry of Education of China for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract A novel hydrothermal recrystallization route has been developed to produce tetragonal $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$ nanocrystals. The obtained powders were analyzed by TEM, XRD, Raman spectra, FTIR, TG and dielectric property measurements, and showed much less hydroxyl lattice defects, higher purity and better crystallinity than those prepared by low-temperature aqueous synthesis (LTAS) method. The hydroxyl lattice defect was key factor to influence the phase transition from paraelectric cubic to ferroelectric tetragonal structure.

Keywords $Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$; hydrothermal recrystallization method; hydroxyl lattice defect

钛酸钡基粉体材料是钙钛矿类化合物的典型代表, 是电子陶瓷元器件的基础母体原料, 可用于制造高介电陶瓷电容器、多层陶瓷电容器、半导体、传感器、存储器、谐振器以及各种敏感元件^[1]. 对于钛酸钡基粉体, 四方相比立方相具有更好的烧结性能和介电特性^[2,3]. 通过控制陶瓷体的微观结构可以获得高有效介电常数和小型化的陶瓷电容器件, 而实现陶瓷体良好微观结构的前提之一是制备粒径小、组成均匀、纯度高、配比严格可控的四方相钛酸钡基粉体^[3].

在钛酸钡基陶瓷中掺杂钙元素被广泛用于改善其结构及性能^[4-9]. 目前用于制备钛酸钡钙(BCT)超细粉

体的方法主要是固相法^[6,9-13]. 采用固相法制备的 BCT 粉体 Ca^{2+} 的极限固溶率较低, 当煅烧温度高于 1500 °C 时, Ca^{2+} 的极限固溶率仅为 20% 左右, 且需经过长时间或反复煅烧才能得到, 因此造成了 BCT 粉体颗粒粒径大、组分分布不均匀等不足, 另外球磨过程易引入杂质, 很难适应功能陶瓷粉体高纯化、超细化的发展趋势. 近来也有文献^[14]报道采用溶胶-凝胶法制备 BCT 粉体, 采用溶胶-凝胶法制得的 BCT 粉体粒径小、纯度高、粒径分布窄、 Ca^{2+} 的极限固溶率较高; 但该法原料价格昂贵、有机溶剂具有毒性、高温热处理使粉体快速团聚、反应周期长、工艺条件不易控制, 很难适应环保和工业化的

* E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn; Tel.: 64446466.

Received August 9, 2005; revised October 28, 2005; accepted November 11, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 20236020, 20325621)、北京市科技新星基金(No. 9558103500)、霍英东教育基金(No. 81063)资助项目.

要求. 近年来, 低温液相沉淀法(low-temperature aqueous synthesis, LTAS)制备 $BaTiO_3$ 基粉体材料受到了广泛的关注^[15-18], 它具有常压、反应温度低、反应条件易于控制、反应时间短、原料成本低等优点. 但采用该法往往需要长时间沉置^[18], 且材料粒子结晶度不高, 室温下粉体呈顺电立方相, 需经过高于 900 °C 预烧才能使粉体转变为铁电四方相. 而采用水热法^[19-21]制备的 $BaTiO_3$ 基粉体具有晶形完整、粒度小、分布均匀、团聚少等优点, 粉体无需高温煅烧处理即呈四方相, 避免了晶粒长大、缺陷的形成和杂质的引入, 具有较高的烧结活性; 但此法制备钛酸钡基粉体往往需要较高的温度和较长的时间.

本文采用水热重结晶法, 即对 LTAS 法制备的 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 粉体浆料进行较短时间的水热处理, 制备 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 粉体, 并对上述粉体与 LTAS 法制得的粉体进行了性能上的比较. 发现采用水热法重结晶法制备的 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 粉体结晶完全, 为铁电四方相晶体, 产物中所含杂质质量较少, 该法克服了 LTAS 法和水热法的不足, 为制备各种高纯、高性能的钛酸钡基粉体提供了可能.

1 实验部分

1.1 样品合成

1.1.1 低温液相沉淀法

将 $TiCl_4$ (AR)在冰水浴中水解, 得到澄清透明的水解液. 不断搅拌下, 将一定比例(按摩尔比计算, $([Ba^{2+}] + [Ca^{2+}]) : [Ti^{4+}] = 1.07$, $[Ca^{2+}] : ([Ba^{2+}] + [Ca^{2+}]) = 0.10$)的 $BaCl_2$ (AR)与 $CaCl_2$ (AR)混合溶液加入到上述水解液中. 然后将此混合溶液与 6 mol/L NaOH 溶液分别预热至 60 和 90 °C, 迅速加入 1000 mL 四口烧瓶中进行反应, 恒温水浴控制反应温度为 90 °C, 反应 5 min. 反应结束后粉体浆料经 2 h 沉置, 洗涤, 抽滤, 80 °C 干燥 12 h, 得产物 $B_{0.9}C_{0.1}T$.

1.1.2 水热重结晶法

将上述 LTAS 法制得的粉体浆料不经沉置、洗涤等工序, 直接置于内衬聚四氟乙烯的高压不锈钢反应管内密闭, 在 220 °C 油浴中重结晶 3 h 后, 经洗涤、抽滤、干燥得最终产物, 记为 $B_{0.9}C_{0.1}T-R$.

1.2 样品表征

形貌及粒径表征采用日本 HITACHI 800 型透射电子显微镜(TEM)分析; 采用日本岛津 XRD 6000 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu $K\alpha$ 辐射, 功率 40 kV·30 mA, 扫描波长 0.154056 nm), 和德国 BRUKER RFS100 傅立叶变换拉曼光谱仪(FT-Raman, 激发光源为波长 1064 nm 的 421-N-II-OEM, 输出功率 100 mW, 扫描步长 4 cm^{-1})

对粉体的物相进行表征; 美国麦克 ASAP 2010M 型比表面与微孔分布物理吸附仪对样品的比表面进行测试; 采用德国 BRUKER VECTOR 22 傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)分析粉体的表面基团结合情况(采用 KBr 晶体压片, 扫描次数 32 次, 分辨率 2 cm^{-1}); 采用德国耐驰公司的 STA-429 型热分析仪对样品中的表面吸附水和化学结合水进行分析(程序升温速率 20 °C/min, 温度范围 35~1000 °C); 阿基米德排水法测定经 1250 °C 煅烧的样品陶瓷片密度; 用德国斯派克公司的 CIROS VISION ICP 确定样品的 $[Ba^{2+}]$, $[Ca^{2+}]$ 和 $[Ti^{4+}]$ 的摩尔比; 粉体经造粒、2 MPa 压力下压片、1250 °C 烧结、在陶瓷片两面涂银电极等工艺过程后, 用美国 HP 4192A 型阻抗谱仪测量陶瓷片的介电常数和介电损耗(测量电压 1 V, 频率 1 kHz, 温度范围为 -20~160 °C).

2 结果与讨论

2.1 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 及 $B_{0.9}C_{0.1}T-R$ 的形貌、粒径及其它物性分析

对所合成的 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 及 $B_{0.9}C_{0.1}T-R$ 粉体做 TEM 形貌分析, 结果如图 1 所示. 从图 1 可以看出, $B_{0.9}C_{0.1}T$ 颗粒的形貌为外边缘毛躁的球形, 平均粒径为 70 nm, 另外从 TEM 照片上还可以看到一些无定形物质, 该无定形

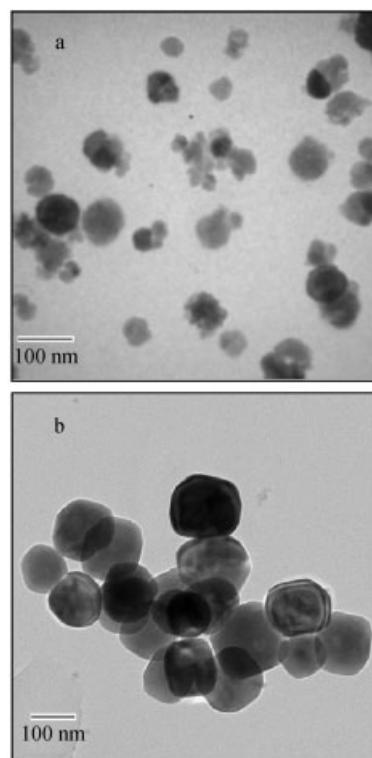


图 1 样品的透射电镜照片

Figure 1 TEM micrographs of the samples

(a) $B_{0.9}C_{0.1}T$, (b) $B_{0.9}C_{0.1}T-R$

物质应为富钛凝胶. 而经过水热重结晶的 $B_{0.9}C_{0.1}T$ -R 粉体粒子已不含无定形物质, 结晶度高, 形貌规整, 粒子的形状则接近于四边形, 平均粒径 120 nm.

两种样品的其他物性分析如表 1 所示. 从表 1 可以看出, $B_{0.9}C_{0.1}T$ -R 粉体的性能优于 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 粉体性能: 样品中的 $[Ba^{2+}] : [Ca^{2+}] : [Ti^{4+}]$ 更加接近于化学计量比; 经 1250 °C 煅烧的样品陶瓷片的密度更加接近于理论密度; 而经过水热重结晶后样品的比表面减小可能是由以下两方面原因造成的: (1) 粒径增大; (2) 经 LTAS 法得到的外边缘毛躁的粒子以及无定形物质经水热重结晶后转变为外边缘光滑、规整的晶体.

表 1 样品的物性数据

Table 1 Characterization data of samples

Sample	Particle size/nm	$[Ba^{2+}] : [Ca^{2+}] : [Ti^{4+}]$ (molar ratio)	Actual density : Theoretical density/%	BET/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
$B_{0.9}C_{0.1}T$	70	0.8724 : 0.07959 : 1	91.48	41.56
$B_{0.9}C_{0.1}T$ -R	120	0.9005 : 0.09965 : 1	98.25	9.18

2.2 物相分析

图 2 为 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 和 $B_{0.9}C_{0.1}T$ -R 粉体样品的 XRD 谱图, 其中的插图为衍射角 $2\theta = 43^\circ \sim 47^\circ$ 范围内(200)晶面衍射峰的精细扫描图. 与 JCPDS 中 $BaTiO_3$ 和 $CaTiO_3$ 标准谱图对照发现, $B_{0.9}C_{0.1}T$ 和 $B_{0.9}C_{0.1}T$ -R 粉体均为单一相 BCT 粉体, 室温时的晶胞结构均属于立方相钙钛矿结构. 室温下铁电四方相 $BaTiO_3$ 在 $44^\circ \sim 46^\circ$ 之间可观测到两个衍射峰: 44.9° 处峰值对应(002)面, 45.4° 处峰位对应(200)面, 掺杂钙的 $BaTiO_3$ 粉体较纯 $BaTiO_3$ 的(200)晶面衍射峰向高角度方向偏移^[22]. 在插图中均只能观察到两样品在 45° 附近对应于(200)面的一个对称衍射峰, 而水热重结晶的粉体(200)面的衍射峰已有一定的分裂并向高角度方向移动, 衍射峰的峰宽减小. 但这并不能明确表明体系中发生了由立方相向四方相的转变.

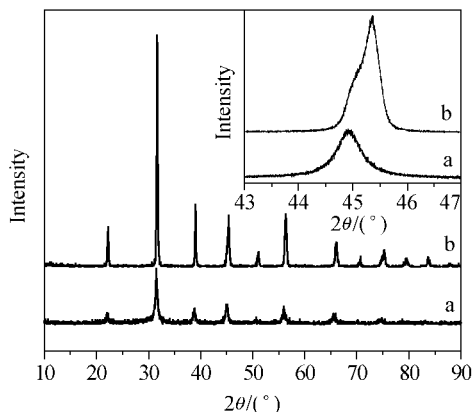


图 2 样品的 XRD 谱图
Figure 2 XRD patterns of samples
(a) $B_{0.9}C_{0.1}T$, (b) $B_{0.9}C_{0.1}T$ -R

这是由于(002)和(200)这两个晶面的衍射峰所对应的角度 2θ 的变化值很小, 随着 $BaTiO_3$ 基粉体由立方相到四方相的转化, 各晶面对应的衍射峰的半峰宽随之减小, 当晶粒尺寸减小到纳米级时, 衍射峰的峰宽变化已不再明显. 因此, XRD 不能非常灵敏地揭示出晶胞变形^[23], 也就不能灵敏地检测出样品粉体中是否存在四方相粉体. 这与文献[16]报道的结果一致.

这些晶体结构的不确定因素可以采用其它分析手段如 Raman 光谱进行补充, Raman 光谱可以灵敏地检测出钛酸钡体系中是否发生了从立方相到四方相的转变^[23]. 由于 Ba^{2+} 具有惰性气体 Xe 结构, Ca^{2+} 具有惰性气体 Ar 的电子组态, 产生的非中心效应较弱, 因此 Ca^{2+} 对 Ba^{2+} 的替换不会引起 Raman 光谱明显的变化^[24]. 典型的四方相钛酸钡拉曼光谱声子模频率由高到低排列分别为: $A_1(LO_1)$ (185 cm^{-1} 附近), $A_1(TO_1)$ (250 cm^{-1} 附近), $E(TO+LO)$ (306 cm^{-1} 附近), $A_1(TO_2)$ (515 cm^{-1} 附近)和 $A_1(LO_2)$ (714 cm^{-1} 附近), 其中 $E(TO+LO)$ 和 $A_1(LO_2)$ 光学声子模的拉曼峰是铁电四方相钛酸钡的特征峰. 立方相钛酸钡粉体并不表现出拉曼活性. 图 3 是 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 和 $B_{0.9}C_{0.1}T$ -R 粉体的 Raman 光谱图. 从图中可以看出, 经 220°C 及 3 h 水热重结晶的 $B_{0.9}C_{0.1}T$ -R 粉体表现出拉曼活性, 为铁电四方相粉体; 而未经水热处理的原粉为顺电立方相结构.

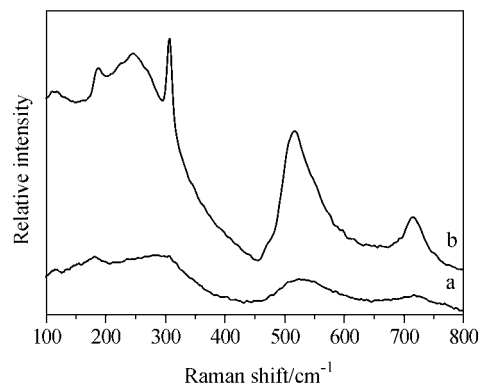


图 3 样品的拉曼谱图
Figure 3 Raman spectra of samples
(a) $B_{0.9}C_{0.1}T$, (b) $B_{0.9}C_{0.1}T$ -R

2.3 杂质分析

2.3.1 FTIR 和 TG 分析

样品中的杂质, 如 OH^- , CO_3^{2-} , 可以结合 FT-IR 光谱和 TG 曲线来共同表征. 图 4 是 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 和 $B_{0.9}C_{0.1}T$ -R 样品的 FT-IR 吸收光谱, 其中有意义的区域分别是位于波长 $3200 \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 O—H 伸缩振动, 2452 cm^{-1} 处 CO_3^{2-} 基团的弯曲振动, 1637 cm^{-1} 处 H—O—H 的弯曲振动, 位于 $1520 \sim 1430\text{ cm}^{-1}$ 对应于 CO_3^{2-} 基团不对称的伸缩振动, 以及 $600 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 附近钙钛

矿结构的宽谱特征吸收峰. O—H 吸收峰的存在表明溶液中 OH^- 吸附到粉体颗粒上, 而 CO_3^{2-} 的存在也是由于溶液中存在大量的 OH^- 吸收了空气中的 CO_2 形成了 $BaCO_3$ 沉淀而混入粉体所致. 从图中可以看到, 经水热处理后的粉体波数在 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰强度有很大程度的减弱, 宽度变窄, 说明 O—H 浓度大大减少; 同时 CO_3^{2-} 的特征峰基本上完全消失, 说明通过水热重结晶可以降低 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 的 O—H 缺陷以及减少 CO_3^{2-} 杂质.

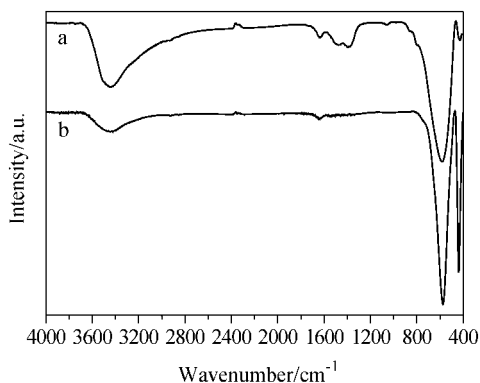


图4 样品的红外谱图

Figure 4 FTIR patterns of samples

(a) $B_{0.9}C_{0.1}T$, (b) $B_{0.9}C_{0.1}T-R$

同时热重分析表明: 两样品的重量损失主要出现在 $35\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间内, 温度升至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以后重量损失已经很小. 在 $35\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的失重过程可认为吸附在粉体表面的水分子损失, 而在 $200\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间内的重量损失可归因于粉体的 O—H 缺陷^[26,27], $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的重量损失则归于 $BaCO_3$ 的分解成 CO_2 . 由此计算出两种粉体的 O—H 质量分数的对应值分别是 $w=3.29\%$ 和 $w=0.097\%$, 而 $BaCO_3$ 分解成 CO_2 造成的重量损失分别为低于 $w=0.03\%$ 和 $w=0.01\%$. 这与 FT-IR 光谱的分析结果一致.

2.3.2 O—H 缺陷对相变的影响

室温下 $CaTiO_3$ 属斜方相晶格结构, $BaTiO_3$ 呈四方相晶格结构, Ca^{2+} 在 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 含量相对较少, 只是作为杂质进入 $BaTiO_3$ 晶格, 因此, $B_{0.9}C_{0.1}T$ 粉体的晶格结构主要决定于 $BaTiO_3$ 的晶格结构. 从结晶学角度看, $BaTiO_3$ 晶体的相变属于位移相变, 由于晶体中 Ba^{2+} 的位移, 造成 $[TiO_6]$ 八面体的形变并沿 c 轴方向伸长^[21]. 根据扩散-沉淀(dissolution-precipitation)模型^[28], 在低温液相反应过程中, $TiCl_4$ 首先在强碱性溶液中水解生成水合钛离子 $[Ti(OH)_x]^{x-2}$, 由于低温($90\text{ }^\circ\text{C}$)反应提供的能量有限, 故 $Ti(OH)_x^{x-2}$ 和 Ba^{2+} , Ca^{2+} 离子优先形成活化能较低的立方相 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 晶核^[29], 并在晶核表面不断反应形成立方相 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 晶体, 该晶体中含有大量的 O—H 缺陷,

这又阻止了 Ba^{2+} 的位移和 $[TiO_6]$ 八面体的形变, 因此造成了晶粒在常温下以立方相结构稳定存在; 另有一部分没有完全反应的 $Ti(OH)_x^{x-2}$ 即成为 TEM 照片中的无定形物质. 在后续水热重结晶过程中, 由此亚稳态的晶核结构单元出发, 进一步形成四方相 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 时, 因 Ca^{2+} 的半径较小, TiO_6 八面体必需发生形变, 才能为 Ba^{2+} , Ca^{2+} 提供一个适宜的空间环境, 由此导致反应的活化能增大. 温度达到成核阈值时(本文条件下在 $220\text{ }^\circ\text{C}$), 高温环境提供的能量可以越过形成稳定四方相晶核的能垒^[29], $Ti(OH)_x^{x-2}$ 和 Ba^{2+} , Ca^{2+} 离子不断在晶核表面重结晶, 重新构筑晶格并伴随着 O—H 缺陷的消除, 最终形成稳态四方相 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 晶体. 这与 FT-IR 和 TGA 的分析结果相吻合.

2.4 介电性能测量

$B_{0.9}C_{0.1}T$, $B_{0.9}C_{0.1}T-R$, 以及经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧(实现立方相向四方相的转变)的 $B_{0.9}C_{0.1}T$ (记为 $B_{0.9}C_{0.1}T-900\text{ }^\circ\text{C}$) 三种样品的介电性能如图 5, 6 所示. 对比三种样品的介电性能不难发现, 不同制备工艺得到的粉体对最终陶瓷器件的性能有较大影响, 初始原料为四方相粉体的陶瓷片介电性能显著优于立方相粉体陶瓷片的介电性能, 具有更高的介电常数和更低的介电损耗. 从图 5 可以看出在 $-20\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, $B_{0.9}C_{0.1}T-R$ 和 $B_{0.9}C_{0.1}T-900\text{ }^\circ\text{C}$ 两样品的介电常数变化很小. 在居里温度点附近, $B_{0.9}C_{0.1}T-R$ 的介电常数远大于其他两样品的介电常数, 并不表现出介电弥散的现象; 采用水热重结晶法制备的 $B_{0.9}C_{0.1}T-R$ 的居里温度为 $125\text{ }^\circ\text{C}$, 而采用 LTAS 法制备的 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 和 $B_{0.9}C_{0.1}T-900\text{ }^\circ\text{C}$ 的居里温度为 $145\text{ }^\circ\text{C}$, 两种方法得到的陶瓷的居里温度并不相同, 这与文献中关于不同方法制备的钛酸钡钙陶瓷的居里温度不同的报道是一致的^[2,4,11,13,14,30]. 从图 6 可以看出, 采用水热重结晶法制备的陶瓷的介电损耗远小于 LTAS 法得到的陶瓷

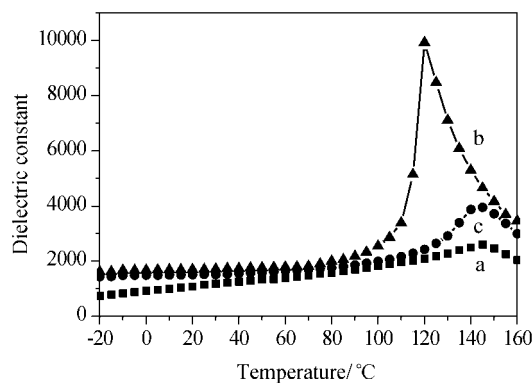


图5 样品的介电常数随温度变化曲线

Figure 5 Temperature dependence of dielectric constant of samples

(a) $B_{0.9}C_{0.1}T$, (b) $B_{0.9}C_{0.1}T-R$, (c) $B_{0.9}C_{0.1}T-900\text{ }^\circ\text{C}$

的介电损耗,且比文献中报道的 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 陶瓷的介电损耗有大幅降低^[13,14].

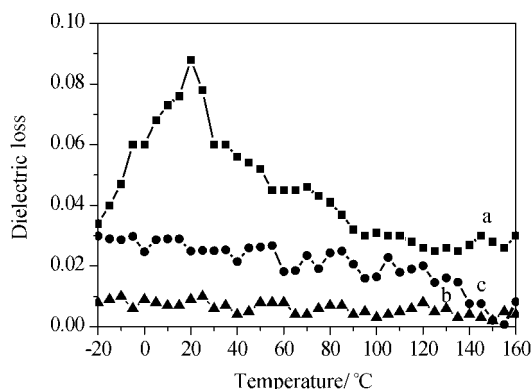


图6 样品的介电损耗随温度的变化曲线

Figure 6 Temperature dependence of dielectric loss of samples

(a) $B_{0.9}C_{0.1}T$, (b) $B_{0.9}C_{0.1}T-R$, (c) $B_{0.9}C_{0.1}T-900$ °C

3 结论

采用水热重结晶法成功制备了 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 纳米粉体. 研究表明, 经过 220 °C, 3 h 水热重结晶处理的 $B_{0.9}C_{0.1}T$ 粉体形貌更加规整, 结晶度更高, 羟基缺陷以及 CO_3^{2-} 杂质显著减少, 体系发生了从顺电立方相向铁电四方相的转变, 所得陶瓷体的介电性能更加优异. 根据红外光谱以及 TG 分析, 我们认为 O—H 缺陷的减少是造成粉体发生相转变关键因素. 水热重结晶法克服了 LTAS 法和水热法的诸多不足, 为合成各种高纯、高性能钛酸钡基粉体提供了可能.

References

- Qu, Y. F. *Functional Ceramics and Their Applications*, Chemical Industry Press, Beijing, **2003**, pp. 1~7 (in Chinese). (曲远方, 功能陶瓷材料, 化学工业出版社, 北京, **2003**, pp. 1~7.)
- Venigalla, S. *J. Am. Ceram. Bull.* **1999**, *6*, 45.
- Clark, I. J.; Takeuchi, T.; Ohtori, N.; Sinclair, D. C. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 83.
- Zhuang, Z. Q.; Harmer, M. P.; Smyth, D. M.; Newnham, R. E. *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 1329.
- Krishna, P. S. R.; Pandey, D.; Tiwari, V. S.; Chakravarthy, R.; Dasannacharya, B. A. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *62*, 231.
- Tiwari, V. S.; Singh, N.; Pandey, D. *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, *77*, 1813.
- Berlincourt, D. A.; Kulcsar, F. *J. Acoust. Soc. Am.* **1952**, *24*, 709.
- Jaffe, B.; Jaffe, H.; Cook, W. R. *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, **1971**, pp. 91~95.
- Xie, X.; Huang, Z. H.; Kong, Y. F.; Zhang, L.; Liu, S. G.; Chen, S. L.; Li, X. C.; Zhao, D.; Xiao, L. S.; Xu, J. J. *Synth. Cryst.* **2005**, *34*, 242 (in Chinese). (谢翔, 黄自恒, 孔勇发, 张玲, 刘士国, 陈绍林, 李晓春, 赵迪, 肖罗生, 许京军, 人工晶体学报, **2005**, *34*, 242.)
- Devries, R. C.; Roy, R. *J. Am. Ceram. Soc.* **1955**, *38*, 142.
- Mitsui, T.; Westphal, W. B. *Phys. Rev.* **1961**, *124*, 1354.
- Zhang, X. W.; Han, Y. H.; Lal, M.; Smyth, D. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, *70*, 100.
- Tiwari, V. S.; Pandey, D.; Groves, P. J. *Phys. D* **1989**, *22*, 837.
- Jayanthi, S.; Kutty, T. R. N. *Mater. Sci. Eng., B* **2004**, *110*, 202.
- Wada, S.; Chikamori, H.; Noma, T.; Suzuki, T. *J. Mater. Sci. Lett.* **2000**, *35*, 4857.
- Wada, S.; Tsurumi, T.; Chikamori, H.; Noma, T.; Suzuki, T. *J. Cryst. Growth* **2001**, *229*, 433.
- Xu, H. R.; Gao, L.; Zhou, H. Y.; Guo, J. K. *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 1999.
- Viviani, M.; Lemaitre, J.; Buscaglia, M. T.; Nanni, P. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 315.
- Wu, M.-M.; Li, L.; Xu, R.-R. *Acta Chim. Sinica* **1996**, *54*, 1181 (in Chinese). (吴明姆, 李理, 徐如人, 化学学报, **1996**, *54*, 1181.)
- Shi, E. W.; Xia, C. T.; Zhong, W. Z.; Hua, S. K.; Feng, C. D.; Feng, X. Q.; Zhang, S. *J. Inorg. Mater.* **1995**, *10*, 385 (in Chinese). (施尔畏, 夏长泰, 仲维卓, 华素坤, 冯楚德, 冯锡淇, 张申, 无机材料学报, **1995**, *10*, 385.)
- Jung, Y. J.; Lim, D. Y.; Nho, J. S.; Cho, S. B.; Riman, R. E.; Lee, B. W. *J. Cryst. Growth* **2005**, *274*, 638.
- Ding, S. W.; Zhai, Y. Q.; Li, X. M.; Wang, J.; Qin, J. L. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 1139 (in Chinese). (丁士文, 翟永青, 李希茂, 王静, 秦江雷, 化学学报, **2000**, *58*, 1139.)
- Frey, M. H.; Payne, D. A. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 3158.
- Zhang, M. S.; Chen, Q.; Yin, Z. *Chin. J. Light Scatt.* **1995**, *7*, 128 (in Chinese). (张明生, 陈强, 尹真, 光散射学报, **1995**, *7*, 128.)
- Guo, H. F.; Zhang, X. T.; Liu, B.; Li, Y. C.; Huang, Y. B.; Du, Z. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2004**, *20*, 164 (in Chinese). (郭惠芬, 张兴堂, 刘兵, 李蕴才, 黄亚彬, 杜祖亮, 物理化学学报, **2004**, *20*, 164.)
- Asiaie, R.; Zhu, W. D.; Akbar, S. A.; Dutta, P. K. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 226.
- Ma, Y.; Vilenko, E.; Suib, S. L.; Dutta, P. K. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3023.
- Eicke, J. O.; Huang-Houston, C. C.; Gersten, B. L.; Riman, R. E. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 2983.
- Zhen, W. J.; Pang, W. Q. *Chem. J. Chin. Univ.* **1996**, *17*, 523 (in Chinese). (郑文君, 庞文琴, 高等学校化学学报, **1996**, *17*, 523.)
- Varatharajana, R.; Samantab, S. B.; Jayavela, R.; Subramanian, C.; Narlikarb, A. V.; Ramasamy, P. *Mater. Charact.* **2000**, *45*, 89.

(A0508094 SONG, J. P.; DONG, H. Z.)