

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

溶胶-凝胶法制备 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$ 陶瓷及其微波介电性能

王焕平 张启龙\* 杨辉 孙慧萍

(浙江大学材料与化工学院, 杭州 310027)

**摘要:** 以硝酸钙、硝酸镁、正硅酸乙酯为先驱体, 利用溶胶-凝胶法合成 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 陶瓷粉体, 研究了  $\text{Mg}^{2+}$  取代  $\text{Ca}^{2+}$  对陶瓷物相组成、烧结特性以及微波介电性能的影响规律. 结果表明,  $\text{Mg}^{2+}$  在  $\text{CaSiO}_3$  中的最大固溶度不超过 0.2; 随着  $\text{Mg}^{2+}$  对  $\text{Ca}^{2+}$  取代量的增加, 陶瓷在烧结后的主晶相出现从  $\text{CaSiO}_3$  相向  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  相的转变, 陶瓷的烧结特性及介电性能出现先增加后下降的趋势; 当  $x=0.3$  时, 陶瓷体中  $\text{CaSiO}_3$  相与  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  相共存, 克服了单相  $\text{CaSiO}_3$  或  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  易成片长大的缺点, 有效减少了陶瓷中残留的气孔, 提高烧结体致密性.  $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$  在  $1320^\circ\text{C}$  烧结后介电常数为 6.62, 品质因数为 36962 GHz.

**关键词:** 溶胶-凝胶; 低介电常数;  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ ; 微波介质陶瓷

中图分类号: O646, TQ174.75, TM28

## Synthesis and Microwave Dielectric Properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$ Ceramic by Sol-Gel Process

WANG Huan-Ping ZHANG Qi-Long\* YANG Hui SUN Hui-Ping

(College of Material Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

**Abstract:** Using  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  as precursors,  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  powders were prepared by sol-gel method with varying  $x$  (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5). The phase constitution, sintering characteristic and dielectric properties of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  ceramics were studied. The results showed that the solubility limitation of  $\text{Mg}^{2+}$  in  $\text{CaSiO}_3$  was below 0.2 and  $\text{CaSiO}_3$  phase was transformed into  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  phase with substituting  $\text{Ca}^{2+}$  by  $\text{Mg}^{2+}$ . When  $x$  was 0.3, the growth of grains was restrained and pores were decreased due to the coexistence of  $\text{CaSiO}_3$  and  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , and then the ceramic density was enhanced. The dielectric constant and quality factor of  $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$  ceramic sintered at  $1320^\circ\text{C}$  were 6.62 and 36962 GHz, respectively.

**Key Words:** Sol-gel; Low dielectric constant;  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ ; Microwave dielectric ceramic

随着信息技术的发展, 低介电常数的陶瓷材料由于对减少信号的延迟时间具有积极意义<sup>[1]</sup>, 受到了广泛的重视. 目前, 低介电常数陶瓷材料的研究主要集中在玻璃-陶瓷、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlN}$  等体系上<sup>[2,3]</sup>. 玻璃-陶瓷虽然能在较低温度下烧结, 但由于大量低熔点物质的引入, 增加了材料的介质损耗, 很难在高频下实用.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷具有较低的介电常数( $\epsilon_r$  约为 10)和良好的品质因数( $Q \times f$ , 约为 50000 GHz), 但其烧结温度高达  $1600^\circ\text{C}$ <sup>[4]</sup>, 通过细化粉体减小粒径或

添加烧结助剂,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷烧结温度仍然在  $1200^\circ\text{C}$  以上<sup>[5-7]</sup>.  $\text{AlN}$  的烧结温度更高, 为  $1900^\circ\text{C}$ . 为了降低烧结温度, 在陶瓷材料中加入低熔点助剂后, 其微波介电性能大大下降.

硅灰石( $\text{CaSiO}_3$ )是一种具有良好性能的低介电常数陶瓷材料<sup>[8]</sup>. 然而, 硅灰石的烧结温度范围非常窄, 而且在烧结后难以致密<sup>[9]</sup>. 镁与钙同属  $\text{II}_A$  族元素, 能与硅氧形成透辉石( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )晶相, 已有文献对  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  的结构、自扩散及相关热力学数据

Received: October 16, 2006; Revised: November 29, 2006; Published on Web: March 9, 2007.

\*Corresponding author. Email: mse237@zju.edu.cn; Tel: +86571-87953313.

国家重点基础研究发展规划(863 项目)(2003AA302760)、浙江省重点科技计划项目(2005C21038)和浙江省重大科技攻关计划项目(2006C11119)资助

进行了研究<sup>[10-15]</sup>,但尚未见其烧结性能及介电性能的相关报道.本课题组通过利用Mg对Ca的取代,发现CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>陶瓷具有良好的微波介电性能,但采用传统固相法在预烧后难以合成主晶相,同时由于固相法合成中引入的杂质元素导致陶瓷材料烧结温度范围变窄,并易在烧结过程中出现局部熔化.

本文采用溶胶-凝胶法合成(Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)SiO<sub>3</sub>(*x*=0.1、0.2、0.3、0.4、0.5)陶瓷材料,通过在溶胶中实现陶瓷组分的分子级混合,在较低温度下合成陶瓷主晶相,克服了传统固相合成法的缺陷;并系统研究了Mg<sup>2+</sup>对Ca<sup>2+</sup>取代量不同时材料在煅烧后的物相组成及陶瓷烧结特性,探讨相组成与微观结构对介质陶瓷微波介电性能的影响,确定了Mg<sup>2+</sup>在CaSiO<sub>3</sub>中的最大固溶度及获得最佳介电性能的陶瓷配方.

## 1 实验部分

将一定量的Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>分别溶于无水乙醇中,再将上述溶液按(Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)SiO<sub>3</sub>(*x*=0.1、0.2、0.3、0.4、0.5)的化学计量比混合.加入PEG400(PEG,聚乙二醇)作为分散剂,溶液与PEG400的质量比为100:2,并用浓硝酸调节混合溶液的pH为2左右.将上述混合溶液搅拌2h后放置于60℃的水浴中陈化成凝胶.将凝胶置于烘箱中90℃下烘24h,得到干凝胶;干凝胶在1000℃下煅烧后得到(Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)SiO<sub>3</sub>粉体.将上述煅烧得到的粉体球磨、烘干后加入质量分数为5%的聚乙烯醇(PVA)水溶液造粒,在135MPa下压成直径18mm、厚度9mm的圆块.以3℃·min<sup>-1</sup>的升温速率将圆块在1260-1320℃保温2h对陶瓷进行烧结.

对干凝胶进行差热(DTA, CRT-2)-失重(TG, WRT-3P)分析.利用X射线衍射仪(Rigaku D/Max-RA)对1000℃下煅烧得到的(Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)SiO<sub>3</sub>粉体以及1320℃烧结后的陶瓷进行物相分析(Cu K<sub>α</sub>射线, λ=0.15406 nm,管电压40 kV,管电流80 mA).采用排水法测定烧结试样的体积密度.用扫描电镜(SEM, S-571, Hitachi)观察陶瓷体在烧结后的微观形貌.用Agilent 8719ET(50 MHz-13.5 GHz)网络分析仪,根据Hakki-Coleman法测定陶瓷介电常数(ε<sub>r</sub>)及品质因数(Q<sub>x</sub>f)值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 干凝胶的差热-失重分析

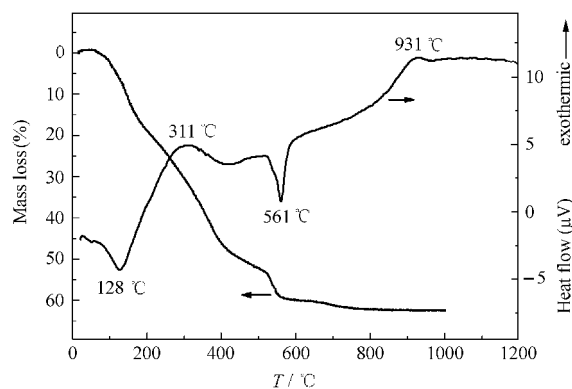


图1 (Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)SiO<sub>3</sub>(*x*=0.3)干凝胶的差热-失重分析  
Fig.1 DTA and TG curves for (Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)SiO<sub>3</sub> (*x*=0.3) dry gels

图1示出了(Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)SiO<sub>3</sub>干凝胶的差热-失重分析曲线;当*x*从0.1上升到0.5时,差热-失重分析曲线变化不大,故本文仅示出*x*=0.3时的DTA-TG曲线.从图1可以看出,DTA曲线上存在着两个较大的吸热峰:128℃的吸热峰对应着乙醇与去离子水的挥发,561℃的吸热峰对应着硝酸根离子的分解,这两个温度附近都出现约5%的失重.TG曲线上最大的失重出现在150-520℃的范围,该温度区间样品的失重接近50%,对应的DTA曲线上在311℃附近出现较宽的放热峰,这主要是由有机物(PEG、未水解完全的正硅酸乙酯有机基团)的燃烧造成的.TG曲线显示,800℃后样品质量不再变化;而DTA曲线在800℃后处于上升状态,并在931℃出现峰值,这是由于晶相形成过程中的放热造成的.根据干凝胶的差热-失重分析曲线,确定在1000℃煅烧来形成(Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)SiO<sub>3</sub>陶瓷主晶相.

### 2.2 粉体的物相分析

图2为(Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)SiO<sub>3</sub>干凝胶在1000℃煅烧后

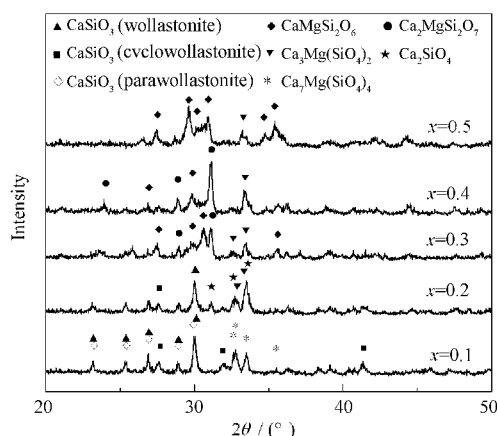


图2 干凝胶在1000℃煅烧后的XRD图  
Fig.2 XRD patterns of (Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)SiO<sub>3</sub> powders calcined at 1000℃

表 1  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  在 1000 °C 煅烧后的物相组成  
Table 1 Crystalline phases of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  calcined at 1000 °C

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$	Main phases	Secondary phases
$x=0.1$	$\text{CaSiO}_3$	$\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$
$x=0.2$	$\text{CaSiO}_3, \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
$x=0.3$	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6, \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
$x=0.4$	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6, \text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
$x=0.5$	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$

的 XRD 图谱. 将不同  $x$  值下煅烧后粉体的主晶相和次晶相列于表 1, 从表中可以看到, 当  $x=0.1$  时, 煅烧后粉体的主晶相是  $\text{CaSiO}_3$  相, 同时存在少量的  $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$  相. 随着  $\text{Mg}^{2+}$  对  $\text{Ca}^{2+}$  取代量的增加 ( $x$  增大), 粉体主晶相出现了由  $\text{CaSiO}_3$  向  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  相的转变; 当  $x$  增大到 0.5 时, 煅烧后粉体主晶相为  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  相, 仅伴有少量  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  相.

### 2.3 陶瓷的物相分析

图 3 示出了  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  陶瓷在 1320 °C 烧结后的 XRD 图谱. 由于  $\text{Mg}^{2+}$  离子半径 (0.066 nm) 远小于  $\text{Ca}^{2+}$  离子半径 (0.099 nm),  $\text{Mg}^{2+}$  只能有限地固溶入  $\text{CaSiO}_3$  晶格. 当  $x=0.1$  时, 陶瓷的主晶相为  $\text{CaSiO}_3$  相, 衍射峰因  $\text{Mg}^{2+}$  对  $\text{Ca}^{2+}$  的置换较纯  $\text{CaSiO}_3$  相衍射峰向高角度方向略有偏移. 当  $x=0.2$  时, 陶瓷的主晶相仍为  $\text{CaSiO}_3$  相, 同时有微量的  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  衍射峰出现, 这说明  $\text{Mg}^{2+}$  在  $\text{CaSiO}_3$  中的最大固溶度不超过 0.2. 随着  $x$  增大到 0.3,  $\text{Mg}^{2+}$  对  $\text{Ca}^{2+}$  的取代量远远超过其在  $\text{CaSiO}_3$  中的固溶极限, 由此造成陶瓷中出现  $\text{CaSiO}_3$  与  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  两相并存的现象,  $\text{CaSiO}_3$  相的衍射主峰位置向低角度方向回落. 继续增大  $x$  值,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  相衍射峰进一步增强, 而  $\text{CaSiO}_3$  相的衍射峰强度相对减弱; 当  $x$  增大到 0.5 时, 陶瓷中只存在单一相  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ .

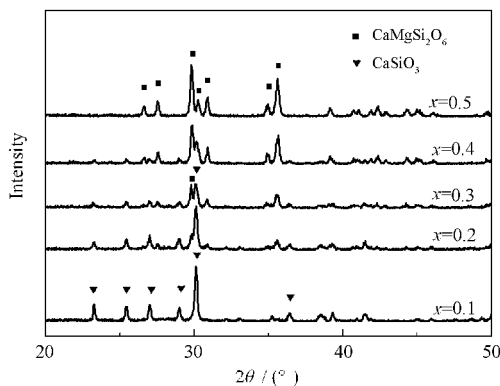


图 3  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  在 1320 °C 烧结后的 XRD 图  
Fig.3 XRD patterns of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  ceramics sintered at 1320 °C

### 2.4 陶瓷的烧结特性与微观结构

图 4 示出了  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  陶瓷在不同温度下烧结后的体积密度. 从图中可看到, 随着  $\text{Mg}^{2+}$  对  $\text{Ca}^{2+}$  取代量的增加,  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  陶瓷的饱和密度 ( $T=1320$  °C 时) 逐渐增大, 这是由于随着  $\text{Mg}^{2+}$  对  $\text{Ca}^{2+}$  取代量的增加, 陶瓷中  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  相的体积比例逐渐增大,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  相的理论密度 ( $3.28 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 大于  $\text{CaSiO}_3$  相的理论密度 ( $2.91 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), 由此造成了  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  陶瓷的饱和密度随着  $x$  值的增大而增加. 同时从图中可以观察到, 1320 °C 烧结前  $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$  陶瓷的密度比  $(\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})\text{SiO}_3$  陶瓷的密度大, 1280 °C 烧结前  $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$  陶瓷的密度比  $(\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{SiO}_3$  陶瓷的密度大, 造成这种现象的主要原因是陶瓷体积密度除了与物相组成有关外, 还受陶瓷微观结构及其致密性的影响, 这从图 5 中可以得到证实.

图 5 示出了  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  陶瓷在 1320 °C 烧结后的扫描电镜照片. 从图中可以看出,  $x=0.3$  时陶瓷在烧结后气孔细小, 结构最为致密; 这是由于当  $x$  的值趋近于 0 或 0.5 时, 陶瓷在烧结后趋向于形成  $\text{CaSiO}_3$  或  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  的单相, 单相陶瓷在烧结过程中, 由于晶体结构的相似从而致使相邻晶粒聚集长大成片, 由此造成聚集长大晶粒之间空隙处的气孔难以被排除; 而当  $x=0.3$  时, 由于形成  $\text{CaSiO}_3$  与  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  的混合相, 相邻晶粒间大多为结构相异的  $\text{CaSiO}_3$  与  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  相, 晶粒不易聚集长大成片并能有效减少陶瓷中的气孔, 从而提高了烧结体的致密性.

### 2.5 陶瓷的微波介电性能

图 6 示出了  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  陶瓷在 1320 °C 烧结后的介电常数  $\epsilon_r$  与品质因数  $Q \times f$ . 可以看出, 不同  $\text{Mg}^{2+}$  取代量下的  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  陶瓷, 其微波介电性

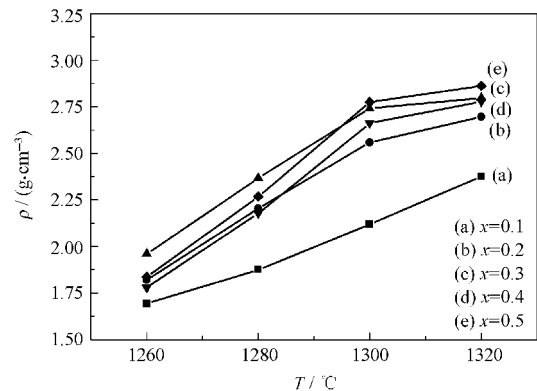


图 4  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  在不同温度烧结时的体积密度  
Fig.4 Bulk densities of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  as a function of sintering temperature

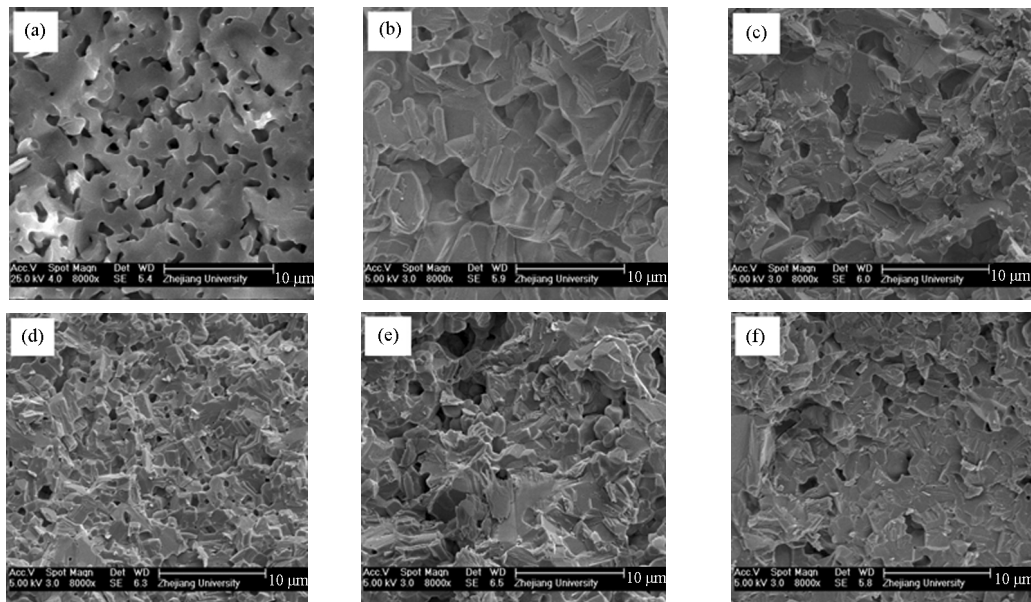


图5  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  在  $1320\text{ }^\circ\text{C}$  烧结后的 SEM 照片

Fig.5 SEM photographs of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  pellets sintered at  $1320\text{ }^\circ\text{C}$

(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.1$ ; (c)  $x=0.2$ ; (d)  $x=0.3$ ; (e)  $x=0.4$ ; (f)  $x=0.5$

能与体积密度的变化规律基本一致,同时还因物相组成的不同而稍有变化.随着  $\text{Mg}^{2+}$  取代量的增大,陶瓷中较高介电常数的  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  相增多,低介电常数  $\text{CaSiO}_3$  相减少,由此造成  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  陶瓷的饱和介电常数随  $x$  的增大而增大;但由于介质材料的介电常数除了受物相组成等本征因素影响外,还与气孔、晶界、晶粒等非本征因素息息相关,因而造成了  $(\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})\text{SiO}_3$  陶瓷在  $1320\text{ }^\circ\text{C}$  烧结后介电常数相对于  $x=0.3$  时上升不大.从图4中已知,  $(\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})\text{SiO}_3$  陶瓷的烧结性能相对  $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$  要差,由此造成  $1320\text{ }^\circ\text{C}$  烧结后  $Q \times f$  值有一定程度下降.当  $x=0.3$  时,  $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$  陶瓷在  $1320\text{ }^\circ\text{C}$  烧结后获得较为致密的结构,  $\epsilon_r=6.62$ ,  $Q \times f=36962\text{ GHz}$ ,

因而具有良好的微波介电性能.

### 3 结论

利用溶胶-凝胶法合成  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 陶瓷,通过  $\text{Mg}^{2+}$  对  $\text{Ca}^{2+}$  的取代能有效提高陶瓷的烧结性能和介电性能.  $\text{Mg}^{2+}$  在  $\text{CaSiO}_3$  中的固溶极限  $x$  不超过  $0.2$ ;随着  $\text{Mg}^{2+}$  对  $\text{Ca}^{2+}$  取代量的增加,陶瓷在烧结后的主晶相出现从  $\text{CaSiO}_3$  相向  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  相的转变,陶瓷的烧结特性及介电性能出现先增加后下降的趋势.

当  $x$  为  $0.1$  和  $0.5$  时,  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  陶瓷在  $1320\text{ }^\circ\text{C}$  烧结后分别得到  $\text{CaSiO}_3$  和  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  的单相,单相陶瓷晶粒极易聚集成片长大,并残留较多气孔;当  $x$  在  $0.1-0.5$  之间时,陶瓷在  $1320\text{ }^\circ\text{C}$  烧结后得到  $\text{CaSiO}_3$  与  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  的混合相;当  $x=0.3$  时,混合相的存在克服了单相陶瓷易成片长大的缺点,有效减少了陶瓷中残留的气孔,从而提高烧结体的致密性.  $x=0.3$  时,  $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$  在  $1320\text{ }^\circ\text{C}$  烧结后的  $\epsilon_r=6.62$ ,  $Q \times f=36962\text{ GHz}$ ,陶瓷具有良好的微波介电性能.

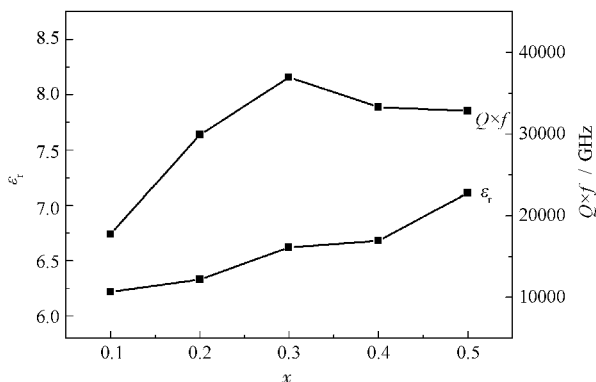


图6  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  在  $1320\text{ }^\circ\text{C}$  烧结后的介电性能

Fig.6 Dielectric properties of  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_3$  sintered at  $1320\text{ }^\circ\text{C}$

### References

- Dong, Z. W.; Wang, Y. *Electron Components & Materials*, **1996**, *15*(6): 28 [董兆文, 王岩. *电子元件与材料*, **1996**, *15*(6): 28]
- Master, R. N.; Herron, L.; Tummala, W. R. R. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, **1991**, *14*(4): 780

- 3 Khor, K. A.; Boey, F. Y. C.; Zhao, X. L.; Cao, L. H. *Materials Science and Engineering*, **2001**, **300**: 203
- 4 Breze, J.; Penn, S. J.; Poole, M. *Electronics Letters*, **2000**, **36**: 883
- 5 Yang, C. F.; Chen, Y. C.; Tzou, W. C.; Chang, S. L. *Material Letters*, **2003**, **59**(19): 2945
- 6 Zulal, M.; Osman, T. *Ceramics International*, **1996**, **22**: 33
- 7 Viswabaskaran, V.; Gnanam, F. D.; Balasubramanian, M. *Journal of Materials Processing Technology*, **2003**, **142**: 275
- 8 Cai, W.; Jiang, T.; Tan, X. Q.; Wei, Q.; Li, Y. *Electron Components & Materials*, **2002**, **21**(2): 16 [蔡 伟, 江 涛, 谭小球, 魏 群, 李 燕. 电子元件与材料, **2002**, **21**(2): 16]
- 9 Chakradhar, R. P. S.; Nagabhushana, B. M.; Chandrappa, G. T.; Ramesh, K. P.; Rao, J. L. *Materials Chemistry and Physics*, **2006**, **95**: 169
- 10 Tamai, H.; Yagi, T. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **1989**, **54**: 370
- 11 Irifune, T.; Susaki, J. I.; Yagi, T.; Sawamoto, H. *Geophysical Research Letters*, **1989**, **16**(2): 187
- 12 Hudon, P.; Jung, I. H.; Baker, D. R. *Journal of Petrology*, **2005**, **46**(9): 1859
- 13 Reid, J. E.; Suzuki, A.; Funakoshi, K. I.; Terasaki, H.; Poe, B. T.; Rubie, D. C.; Ohtani, E. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **2003**, **139**(1-2): 45
- 14 Reid, J. E.; Poe, B. T.; Rubie, D. C.; Zotov, N.; Wiedenbeck, M. *Chemical Geology*, **2001**, **174**(1-3): 77
- 15 Oguri, K.; Funamori, N.; Sakai, F.; Kondo, T.; Uchida, T.; Yagi, T. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **1997**, **104**(4): 363