

文章编号: 1000-324X(2007)03-0451-05

# $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZnO}$ 共掺杂对 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的微观结构和介电性能的影响

李 波, 张树人, 周晓华, 袁 颖

(电子科技大学 微电子与固体电子学院, 成都 610054)

**摘 要:** 研究了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  共掺杂对  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的微观结构和介电性能的影响. XRD 分析表明,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  促使  $\text{BaTiO}_3$  的晶体结构由四方相转变为赓立方相; 在此系统中  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的固溶度低于 1.5mol%, 而  $\text{ZnO}$  的固溶度约 3.0mol%. SEM 显示  $\text{Y}_2\text{O}_3$  比  $\text{ZnO}$  更能有效地改善微观结构, 其显著的晶粒抑制作用归因于分散于晶界的第二相  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  对晶粒生长的钉扎作用. 适量  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  的协同作用有助于形成壳-芯结构, 并显著改善  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的介电温度稳定性. 在  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  新体系中获得符合 X7R 的高性能抗还原介质.

**关 键 词:** 钛酸钡; 氧化钇; 氧化锌; 多层陶瓷电容器

**中图分类号:** TM534 **文献标识码:** A

## Effect of $\text{Y}_2\text{O}_3$ and $\text{ZnO}$ Co-doping on the Microstructure and Dielectric Properties of $\text{BaTiO}_3$ Materials

LI Bo, ZHANG Shu-Ren, ZHOU Xiao-Hua, YUAN Ying

(School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** The effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  on the microstructure and dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  materials was researched. XRD indicates the crystal structures of  $\text{BaTiO}_3$  transform from tetragonal to pseudocubic by  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  codoping. SEM shows  $\text{Y}_2\text{O}_3$  behaves more effective grain-growth-inhibition than  $\text{ZnO}$  owing to the intergranular second-phase  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Sufficient  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  can help to form the core-shell structure and improve the dielectric-temperature characteristics markedly. The high performance nonreducible dielectrics satisfying X7R can be achieved in the  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  new system.

**Key words**  $\text{BaTiO}_3$ ;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ZnO}$ ; multilayer ceramic capacitor

## 1 引言

钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$ ) 作为介质材料被广泛用于多层陶瓷电容器 (Multilayer ceramic capacitor, MLCC), 它可以通过物理、化学改性而得到所需的电容温度特性<sup>[1-7]</sup>. X7R 标准要求, 在  $-55\sim 125^\circ\text{C}$  温区, 电容变化率  $\Delta C/C \leq \pm 15\%$ . 温度稳定型 X7R 特性的获得, 是由于  $\text{BaTiO}_3$  基陶瓷中形成了所谓的晶粒壳-芯结构, 即铁电相的晶粒芯 (纯  $\text{BaTiO}_3$ ) 被顺电相的晶粒壳 (掺杂  $\text{BaTiO}_3$ ) 所包裹<sup>[4,5]</sup>. 近年来, X7R 型 MLCC 由于其电容温度稳定性被大量应用于小型化、高可靠的电子产品.

$\text{BaTiO}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$  陶瓷系统已被成功用于生产传统的贵金属 (Ag/Pd) 内电极 MLCC<sup>[4]</sup>. 为了降低成本, 采用贱金属 (Ni 或 Cu) 作内电极的抗还原介质体系  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{R}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  ( $R$  代表稀土元素) 被提出并得到较广泛的研究<sup>[5,6]</sup>.

单一掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>[8-10]</sup> 和  $\text{ZnO}$ <sup>[11]</sup> 能够有效地改善  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的微观结构和介电性能, 但是关于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  共同掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷系统的研究至今未见报道. 本工作提出一种满足 X7R 要求的抗还原瓷料三元系统  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ , 并重点研究 Y/Zn 比对该体系的微观结构和介电性能的影响.

收稿日期: 2006-06-09, 收到修改稿日期: 2006-09-01

作者简介: 李 波 (1980-), 男, 博士研究生. E-mail: lbuestc@163.com

## 2 实验

以水热法合成的  $\text{BaTiO}_3$  粉体为原料, 添加分析纯的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  以及助烧剂  $\text{BaSiO}_3$ . 为了比较  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  的掺杂效果, 实验配方见表 1. 原料均匀混合后在去离子水中球磨 12h, 经烘干、过筛、造粒、压片、排胶后, 在还原气氛中  $1250^\circ\text{C}$  烧结 3h. 用 SEM(Hitachi S-530) 观察陶瓷的微观形貌, 用 XRD(Philips X' Pert Pro MPD) 分析样品的晶体结构和物相组成, 用 LCR 仪 (HP 4284A) 测试其介电温度特性.

表 1 样品组成 (mol%)

Table 1 Sample compositions (mol%)

	$\text{BaTiO}_3$	$\text{YO}_{3/2}$	$\text{ZnO}$	$\text{BaSiO}_3$
YZ1	100	1.0	1.0	1.0
YZ2	100	1.0	3.0	1.0
YZ3	100	3.0	1.0	1.0
YZ4	100	3.0	3.0	1.0

## 3 结果和讨论

图 1 为掺杂不同量  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的 XRD 衍射谱. 从图 1(a) 可见, 掺入 0.5mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的样品 YZ1 和 YZ2 均为单一四方相的  $\text{BaTiO}_3$  固溶体. 当  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的含量达到 1.5mol% 时, 焦绿石型的第二相  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (JCPDS 27-0982) 将出现较弱的谱峰, 说明此体系中  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的固溶度  $< 1.5\text{mol}\%$ . 另一方面, 所有样品都未出现  $\text{ZnO}$  的衍射峰. Caballero 等<sup>[11]</sup> 研究发现, 在  $\text{ZnO}$  单掺杂的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷中, 添加少量 1.0wt% (约 3.0mol%)  $\text{ZnO}$  的样品未观测到  $\text{ZnO}$  峰, 但是当掺杂量  $> 5.0\text{wt}\%$  时会出

现明显的  $\text{ZnO}$  峰. 因此, 本体系中  $\text{ZnO}$  在  $\text{BaTiO}_3$  中的固溶度约 3.0mol%.

由图 1(b) 可见, YZ1 在  $45^\circ$  附近的特征峰分裂为 (002) 和 (200), 而随着  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  含量递增, 双峰逐渐合并, 这表明其晶体结构由四方相转变为赝立方相. 与此对应, 晶胞参数  $a$  轴略有伸长、 $c$  轴缩短, 四方率  $c/a$  逐渐减小, 这也说明 Y、Zn 进入并影响了  $\text{BaTiO}_3$  晶格. 根据 Shannon 离子半径表, A 位 (12 配位):  $\text{Ba}^{2+}=1.610\text{\AA}$ ,  $\text{Y}^{3+}=1.233\text{\AA}$ ; B 位 (6 配位):  $\text{Ti}^{4+}=0.605\text{\AA}$ ,  $\text{Y}^{3+}=0.900\text{\AA}$ ,  $\text{Zn}^{2+}=0.750\text{\AA}$ . 事实上, 钛铁矿结构的  $\text{ZnTiO}_3$  表明  $\text{Zn}^{2+}$  的离子半径太小而不足以维持  $\text{ABO}_3$  钙钛矿结构<sup>[12]</sup>, 而  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Ti}^{4+}$  的离子半径更加接近, 因此我们认为少量的  $\text{Zn}^{2+}$  将占据 B 位而起受主作用. 由于  $\text{Y}^{3+}$  的离子半径居于  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  之间, Y 将根据 A/B 比以及其浓度表现出双向取代作用<sup>[8,9]</sup>. 由于 Zn 取代 Ti 后会产生过量的  $\text{TiO}_2$  并导致  $A/B < 1$ , 此时 Y 更倾向于占据 A 位而表现为施主. Zhi 等<sup>[9]</sup> 研究表明, 在  $\text{Y}_2\text{O}_3$  单掺杂非化学计量  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷中, Y 的固溶度在 Ba 位 (约 1.5mol%) 远低于在 Ti 位 (约 12.2mol%). 当 Y 掺杂量增大到 3.0mol% 而超过其在 A 位的固溶度时, 过量的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  与  $\text{TiO}_2$  将反应生成第二相  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . 因此, 在  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  三元系统中,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的固溶度低于 1.5mol%, 而  $\text{ZnO}$  的固溶度约为 3.0mol%.

图 2 为不同  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  掺杂量样品的微观形貌. 如图 2(a)、2(b), 对于添加 0.5mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的陶瓷显示出比较相似的微观结构, 即晶粒大小不均, 异常生长的大晶粒 ( $\geq 2.0\text{ }\mu\text{m}$ ) 与细晶粒 ( $\leq 1.0\text{ }\mu\text{m}$ ) 共存. 不过当  $\text{ZnO}$  增大到 3.0mol%, 细晶的比例也随之增加. Caballero 等<sup>[11]</sup> 报道, 在  $\text{ZnO}$  单掺杂  $\text{BaTiO}_3$  介质中,  $\text{ZnO}$  添加量 0.5wt% (约 1.5 mol%)

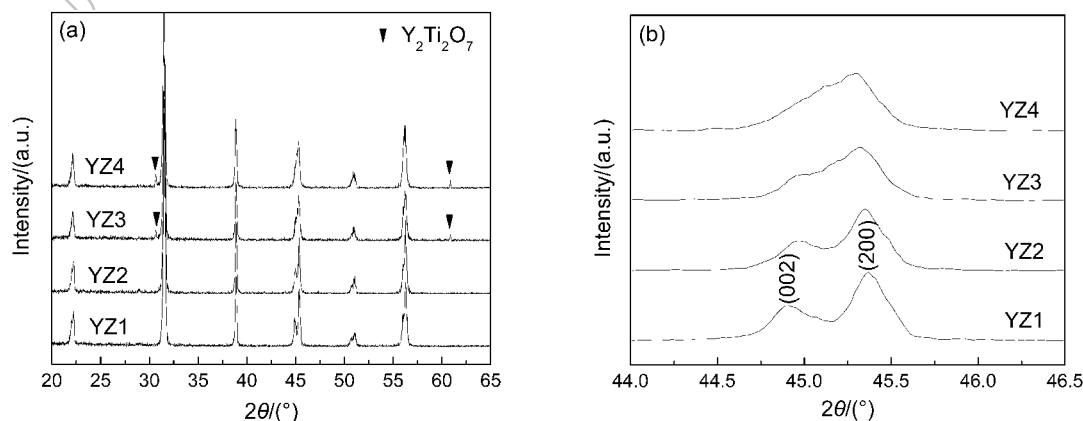
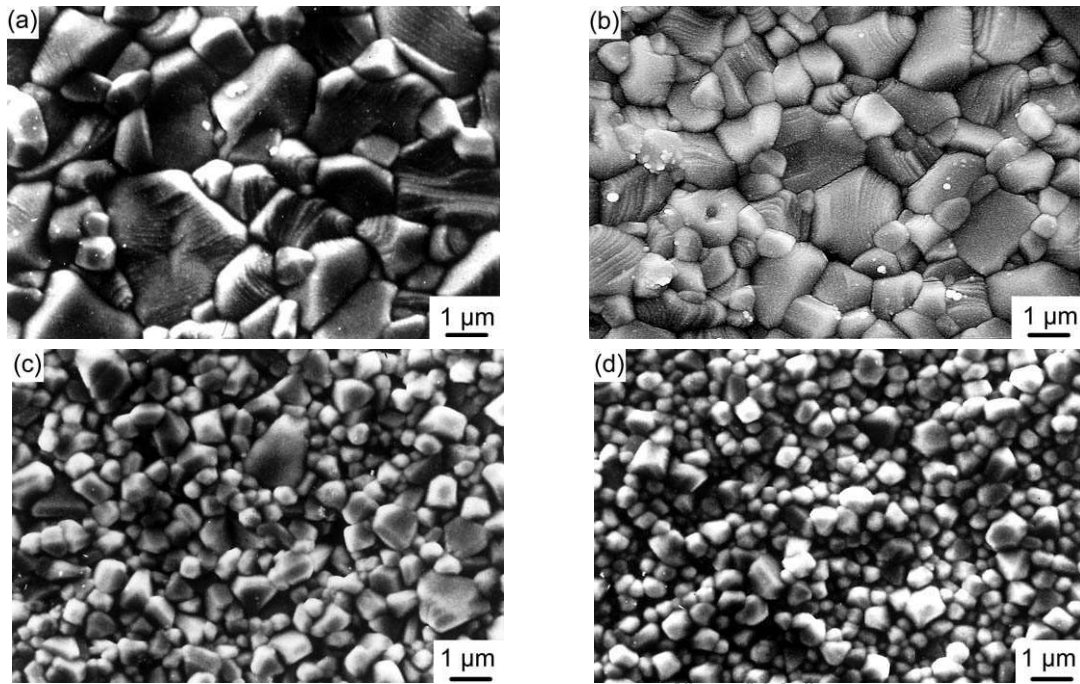


图 1 不同  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  含量样品的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the samples with different  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  contents

图 2 不同  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  掺杂量样品的 SEM 照片Fig. 2 SEM micrographs of specimens with various  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  contents

(a) YZ1; (b) YZ2; (c) YZ3; (d) YZ4

时晶粒生长就能够受到显著地抑制, 这与我们的观察结果不太一致. 此外, 小晶粒也非第二相, 因为在 XRD 谱中无相关衍射峰出现.

掺杂  $1.5\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$  的样品都具有均匀的细晶结构, 这与以前的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  单掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的研究结果相符<sup>[8]</sup>. YZ3 的平均晶粒大小约  $0.8\mu\text{m}$ , 当  $\text{ZnO}$  增加到  $3.0\text{mol}\%$  时 YZ4 的平均晶粒进一步减小至  $0.5\mu\text{m}$ . 这说明尽管 Y 和 Zn 都可以抑制  $\text{BaTiO}_3$  的晶粒生长, 但是  $\text{Y}_2\text{O}_3$  比  $\text{ZnO}$  更能有效地改善  $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  系统的微观结构.

由于少量的  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  第二相晶粒很小, 并均匀分散于陶瓷晶粒各处, 故在 SEM 中  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  未被发现. 然而 Lin 等<sup>[8]</sup> 在  $1.0\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3$  单掺杂  $\text{BaTiO}_3$  的陶瓷样品中, 采用 TEM 观察到位于晶界处的第二相晶粒  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . 我们认为,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  显著的晶粒抑制作用应该归因于分散在晶界区域的第二相如  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  对晶粒生长的钉扎作用.

图 3 为  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  共掺杂样品的介电温度特性曲线 ( $\varepsilon\text{-}T$ ). 在居里点 (Curie point,  $T_C$ ) 附近 YZ1 出现尖锐的介电峰, 但是随着  $\text{ZnO}$  增加到  $3.0\text{mol}\%$ , YZ2 的介电峰强度受到显著压制. 当  $\text{Y}_2\text{O}_3$  增加到  $3.0\text{mol}\%$  时, YZ3 尤其是 YZ4 的  $\varepsilon\text{-}T$  曲线在  $-55\sim 150^\circ\text{C}$  温区变得比较平坦. 可见, 增大  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  掺杂量能显著地改善此体系介电常数的温度稳定性.

如图 3 所示, YZ1 和 YZ2 都是单峰曲线, YZ3 和 YZ4 却显示出了双峰曲线, 这归咎于后二者中壳-芯结构晶粒的形成. Park 等<sup>[13]</sup> 已证实低温、高温介电峰的强度分别由晶粒壳、芯的体积分数决定. 随着  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  掺杂量的增加, 更多的掺杂离子  $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  将向  $\text{BaTiO}_3$  晶粒中深度扩散, 从而引起晶粒壳增大、晶粒芯减小, 居里峰大幅下降变宽、低温峰不断抬高. 由此推断,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  的协同作用有助于形成完善的壳-芯结构, 从而提升  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的电容温度稳定性.

由图 3 可见, YZ1 的居里点  $T_C$  为  $125^\circ\text{C}$  (与纯  $\text{BaTiO}_3$  接近); 当  $\text{ZnO}$  增大到  $3.0\text{mol}\%$ ,  $T_C$  下降了  $6^\circ\text{C}$ , 即 YZ2 的  $T_C$  降低至  $119^\circ\text{C}$ ; 当  $\text{Y}_2\text{O}_3$  增加至  $1.5\text{mol}\%$ , YZ3 的  $T_C$  却迅速升高到  $131^\circ\text{C}$ ; YZ4 的  $T_C$  为  $129^\circ\text{C}$ , 略降低了  $2^\circ\text{C}$ . Caballero 等<sup>[11]</sup> 也发现一定量的  $\text{ZnO}$  能够降低  $\text{ZnO}$  单掺杂  $\text{BaTiO}_3$  的  $T_C$ , 这与本实验的结果一致.  $T_C$  的移动反映出 Y、Zn 离子掺入  $\text{BaTiO}_3$  晶格.  $\text{ZnO}$  降低  $T_C$  应归咎于晶粒细化以及氧空位的形成, 而氧空位是当  $\text{Zn}^{2+}$  作为受主取代  $\text{Ti}^{4+}$  时产生. 另一方面, 增加  $\text{Y}_2\text{O}_3$  会提高  $T_C$ , 这与大离子半径稀土如 La、Ce 的结果恰好相反, 它们能有效地降低  $T_C$ <sup>[14,15]</sup>. 而且 Zhi 等<sup>[10]</sup> 报道  $\text{Y}_2\text{O}_3$  会降低  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_3$  陶瓷的  $T_C$ , 这与本研究的结果不一致, 可能是由研究体系不同造成的. 此外, Sato 等<sup>[16]</sup> 提出对于  $\text{BaTiO}_3\text{-R}_2\text{O}_3\text{-}$

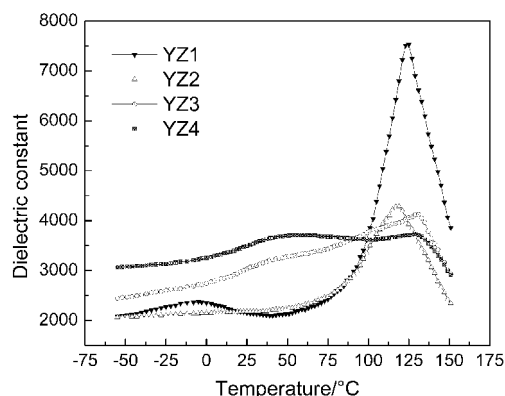


图3  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  共掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的介电温度特性曲线

Fig. 3 Temperature dependences of dielectric constant ( $\varepsilon$ - $T$ ) for  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  codoped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics

$\text{MgO}$  体系, 晶粒壳、芯之间的不适可能产生应力并提升  $T_C$ , 这与  $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  体系十分相似, 因为在 YZ3 和 YZ4 中壳-芯结构已经完整形成。

图4为  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  共掺杂样品的电容变化率温度特性曲线 ( $\Delta C/C$ - $T$ )。YZ1 具有很大的高温电容变化率  $\Delta C/C$ 。当 Y 或 Zn 含量增加至 3.0mol% 时, YZ2、YZ3 的高温  $\Delta C/C$  都突然下降, 但后者降幅更大, 说明  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的压峰作用比  $\text{ZnO}$  更为显著。当同时添加 3.0mol% 的 Y 和 Zn 时, 高温  $\Delta C/C$  值将进一步降低, 并致使  $\Delta C/C$  的温度稳定性明显提升, YZ4 满足 X7R 标准。这表明只有共掺杂足量的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$ , 才能充分发挥二者的协同改性作用并得到具有适当的壳/芯比的壳-芯结构, 从而获得所需要的温度特性。

我们知道, 晶粒芯决定高温  $\Delta C/C$ 、晶粒壳决定低温  $\Delta C/C$ , 因而对于具有壳-芯结构的  $\text{BaTiO}_3$  材料, 晶粒的壳/芯体积比就决定了  $\Delta C/C$ - $T$  特性。因此, 随着  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  增加,  $\Delta C/C$ - $T$  特性的有效改进应归因于壳/芯体积比的增大。此外, Armstrong 等<sup>[17]</sup>认为晶粒壳芯之间失配所引起的内应力对改善介温特性有积极作用。另外, 我们认为第二相  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  的存在也是导致  $\Delta C/C$ - $T$  特性优化的因素。尽管在研究中没有发现  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  对绝缘、损耗等性能方面的负面效应, 但是 Sakabe 等<sup>[18]</sup>曾指出第二相对陶瓷电容器的可靠性方面有害, 所以第二相对于高可靠、高稳定 MLCC 的确切作用将有待于进一步的深入研究。因此可以认为对  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  共掺杂  $\text{BaTiO}_3$  材料, 壳-芯结构晶粒的形成尤其是其中适当的

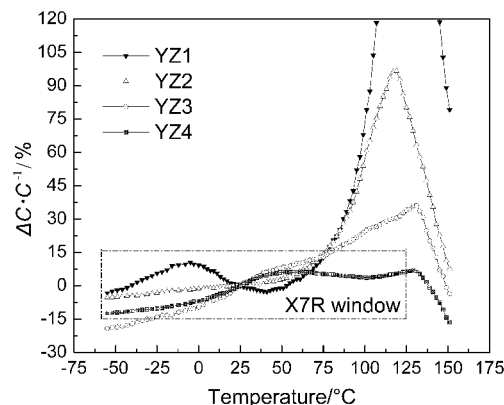


图4  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  共掺杂  $\text{BaTiO}_3$  样品的电容变化率温度特性曲线

Fig. 4 Temperature dependences of capacitance change for  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  codoped  $\text{BaTiO}_3$  dielectrics

壳/芯比是提高温度特性的主要原因, 而第二相如  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  仅仅起次要作用。

## 4 结论

在  $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  三元系统中, 获得了满足 X7R 的新型介质材料, 其介电性能优异:  $\varepsilon_{25^\circ\text{C}} \approx 3500$ ,  $\tan\delta \approx 0.7\%$ ,  $IR = 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $G_{av} \approx 0.5\mu\text{m}$ 。

XRD 证实在此体系中  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的固溶度低于 1.5mol%, 而  $\text{ZnO}$  的固溶度约 3.0mol%。随着  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  增加,  $\text{BaTiO}_3$  的晶体结构由四方相转变为立方相。Zn 作为受主取代 Ti 而产生过量的  $\text{TiO}_2$  并导致  $A/B < 1$ , 因此 Y 更倾向于占据 A 位而表现为施主。当  $\text{Y}_2\text{O}_3$  超出其在 A 位的固溶度后将与  $\text{TiO}_2$  反应生成第二相  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 。

SEM 显示尽管 Y 和 Zn 都能抑制  $\text{BaTiO}_3$  晶粒生长, 但  $\text{Y}_2\text{O}_3$  比  $\text{ZnO}$  更能有效地改善该系统的微观结构, 其显著的晶粒抑制作用归因于分散在晶界区域的第二相  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  对晶粒生长的钉扎作用。

$\text{Y}_2\text{O}_3$  提高居里点  $T_C$ , 归因于晶粒壳、芯之间失配产生的内应力; 而  $\text{ZnO}$  降低  $T_C$ , 归咎于晶粒细化以及氧空位的形成。适量  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  的协同作用有助于形成完善的壳-芯结构, 从而改善  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的介电温度稳定性。对于  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  共掺杂  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷, 壳-芯晶粒的形成尤其是适当的壳/芯比是提升介温特性的主要因素, 而第二相  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  仅仅起次要作用。

## 参考文献

- [1] Kishi H, Mizuno Y, Chazono H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42** (1): 1–15.
- [2] 王 升, 张树人, 周晓华, 等 (WANG Sheng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (2): 369–374.
- [3] 周晓华, 张树人, 唐 斌, 等 (ZHOU Xiao-Hua, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (3): 683–688.
- [4] Chazono H, Fujimoto M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34** (9B): 5354–5359.
- [5] Kishi H, Okino Y, Honda M, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36** (9B): 5954–5957.
- [6] Wang S, Zhang S R, Zhou X H, *et al.* *Mater. Lett.*, 2005, **59** (19-20): 2457–2460.
- [7] Zhang S R, Wang S, Zhou X H, *et al.* *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2005, **16** (10): 669–672.
- [8] Lin M H, Lu H Y. *Mater. Sci. Eng. A*, 2002, **335** (1-2): 101–108.
- [9] Zhi J, Chen A, Zhi Y, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82** (5): 1345–1348.
- [10] Zhi J, Chen A, Zhi Y, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**: 983–986.
- [11] Caballero A C, Fernández J F, Moure C, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, **17** (4): 513–523.
- [12] Dulin F H, Rase D E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1960, **43** (3): 125–131.
- [13] Park Y, Kim Y H, Kim H G. *Mat. Lett.*, 1996, **28** (1-3): 101–106.
- [14] Kuwabara M, Matsuda H, Kurata N, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (10): 2590–2596.
- [15] Hennings D, Schreinemacher B, Schreinemacher H. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1994, **13** (1): 81–88.
- [16] Sato S, Fujikawa Y, Nomura T. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 2000, **79**: 155–158.
- [17] Armstrong T R, Buchanan R C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (5): 1268–1273.
- [18] Sakabe Y, Hamaji Y, Nishiyama T. *Ferroelectrics*, 1992, **133**: 133–136.