# **0.7Pb(** Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub> )O<sub>3</sub>-0.3PbTiO<sub>3</sub> 单晶/环氧树脂 1-3 型复合材料的压电性能研究\*

周 丹<sup>1 \2</sup> )<sup>\*</sup> 罗来慧<sup>1 \2</sup> ) 王飞飞<sup>1 \2</sup> ) 贾艳敏<sup>1 \2</sup> ) 赵祥永<sup>1</sup> ) 罗豪 <sup>1</sup> )

1)(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室,上海 201800)
 2)(中国科学院研究生院,北京 100049)
 (2007年12月7日收到 2008年1月2日收到修改稿)

模拟了 0.7Pt( $Mg_{1/3}Nb_{2/3}$ )O<sub>3</sub>-0.3PbTiO<sub>3</sub>(PMN-0.3PT) 单晶 1-3 型压电复合材料的性能与单晶体积分数的关系,得 出性能最优时压电相的体积分数为 64%,在这一体积分数下,采用切割-填充法,并使用了不同类型的环氧树脂填 充制备复合材料.系统地研究了聚合物相对复合材料性能的影响,研究表明,减小聚合物相的刚度系数 c 和密度 $\rho$ 有利于提高复合材料的性能,且聚合物相与压电相的结合强度对性能的影响非常明显,制备的 PMN-0.3 PT 单晶 1-3 型复合材料的厚度伸缩机电耦合系数  $k_1$  高达 90.1%,压电系数  $d_{33}$ 大于 1000 pC/N,机械品质因数  $Q_m$  为 10.39,声 阻抗 Z 也大大降低,性能明显优于传统的 Pl( $Zr_x Ti_{1-x}$ )O<sub>3</sub>(PZT)陶瓷及其 1-3 复合材料,在压电换能器和传感器中 显示出广阔的前景.

关键词:PMN-PT 单晶,压电复合材料,压电相,聚合物相 PACC:7760,8100

# 1.引 言

具有复合钙钛矿结构的新型压电单晶(1 - x) Pb(Mg<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub> )O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub>(PMN-PT)和(1 - y)Pb (Zn<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub> )O<sub>3</sub>-yPbTiO<sub>3</sub>(PZN-PT)有着优异的压电性 能<sup>[1-4]</sup>. < 001 > 切型的 PMN-PT 单晶在准同型相界 (MPB)附近三方相一侧,其机电耦合系数 $k_{33}$ 可达 0.92 压电常量 $d_{33}$ 可达 2000 pC/N,而 Pt(Zr<sub>x</sub> Ti<sub>1-x</sub>) O<sub>3</sub>(PZT)压电陶瓷的机电耦合系数 $k_{33} \sim 0.75$ ,压电 常量 $d_{33} \sim 700$  pC/N. PMN-PT 单晶同时还具有高场 致应变性能<sup>[5]</sup>和优异的电光性能<sup>6]</sup>,因而已成为材 料界研究的热点之一.PMN-PT 单晶优异的压电性 能,可望大大提高压电器件在医用超声成像、无损检 测等超声换能器的性能.然而,PMN-PT 单晶的声阻 抗较高(37—39 MRayl,1 Rayl = 10 Pa·s/m),不易与 人体组织(1.54 MRayl)和水(1.49 MRayl)实现声阻 抗匹配.利用 PMN-PT 单晶制备的 1-3 型复合材料就 能很好的解决上述问题,并且 1-3 型复合材料利用 的是压电相中压电柱的纵向长度伸缩振动模式,复 合材料具有很高的厚度机电耦合系数 k, 使得电能 和机械能相互转换效率提高,能够提高换能器的带 宽和灵敏度.本文模拟了 1-3 型压电复合材料的性 能与压电相 0.7Pb( Mg<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub> )O<sub>3</sub>-0.3PbTiO<sub>3</sub>( PMN-0.3PT)单晶的体积分数的关系,选择最优的体积分 数,实验制备了 1-3 型压电复合材料,并且分析了聚 合物材料对复合材料整体性能的影响,制备出性能 优异的 PMN-0.3PT 单晶 1-3 型压电复合材料,为其 在压电器件中的应用打下了良好的基础.

## 2. 晶体生长与材料制备

采用改进的 Bridgman 法<sup>[3,7]</sup>进行 PMN-PT 单晶 的生长.选择单晶的 PT 含量为 30 mol%.用 X 射线

<sup>\*</sup> 国家高技术研究发展计划(863)项目(批准号 2006AA03Z107),中科院知识创新项目(批准号:KGCX2-YW-111-7),国家自然科学基金(批 准号 50432030 和 50602047),上海市科委项目(批准号 105JC14079 和 06DZ05016)和中科院上海硅酸盐研究所创新基金(批准号 SCX0608) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: dannyzhou82@yahoo.com.cn

单晶定向仪对晶体进行定向,加工成 < 001 > 取向的 5 mm × 5 mm × 1 mm 的方片.为了减少定向误差对 性能的影响,晶体定向误差要小于 0.25°.样品表面 镀上银电极,在 110℃温度下,0.7 kV/mm 的电场下 极化,然后半电场冷却到室温.

采用切割-填充法制备 1-3 复合材料<sup>[8]</sup>,先将极 化后的单晶样品切割成小方块,切割深度为 0.8 mm,由于单晶材料较脆,降低切割速度为 0.06 mm/ s,解决单晶易破裂的问题,然后在切槽内浇铸环氧 树脂,抽真空去除气泡,加热到 60℃,3 h 固化.图 1 为 1-3 型压电复合材料的示意图,其中小长方柱代



图 1 PMN-0.3PT 单晶 1-3 型压电复合材料示意图

表压电相 PMN-0.3 PT 单晶 ,其余空隙部分填充聚合物相环氧树脂 ,单晶柱以周期长 p 均匀排列在环氧树脂中 ,单晶柱的长宽均为 d.实验中使用三种不同的环氧树脂填充 ,分别是环氧树脂 E-51 ,聚醚改性的环氧树脂 LER-0350 环氧树脂 EPO-TEK 301.填充环氧固化后 ,磨掉样品底部未切割到的晶体部分和顶部多余的环氧部分 ,控制复合材料样品的厚度在 0.5—0.7 mm 之间 ,最后在样品表面电镀金电极.

### 3. 理论模拟和实验

表 1 和表 2 示出了 PMN-0.3 PT 单晶和固化后 环氧的性能参数 ,固化后环氧的弹性刚度系数  $c_{11}$ 和  $c_{12}$ 可通过测量材料的纵波和横波声速得到 ,有以下 关系:

$$v_{\rm L} = \sqrt{\frac{c_{\rm II}}{\rho}} , \qquad (1)$$

$$v_{\rm T} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} , \qquad (2)$$

$$c_{44} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} , \qquad (3)$$

其中 v<sub>L</sub>和 v<sub>T</sub>分别代表纵波和横波声速.

表 1 PMN-0.30 PT 单晶的参数<sup>[9]</sup>

$c_{11}^{\rm E}$ /( $10^{10}{\rm N/m^2}$ )	$c_{12}^{\rm E}$ /( $10^{10}{\rm N/m^2}$ )	$c_{13}^{\rm E}$ ( $10^{10}{\rm N/m^2}$ )	$c_{33}^{\rm E}$ ( $10^{10}{\rm N/m^2}$ )	$e_{31}$ ( C/m <sup>2</sup> )	$e_{33}$ ( C/m <sup>2</sup> )	$\epsilon_{33}^{\rm S}/\epsilon_0$	ρ <b>/(</b> kg/m <sup>3</sup> )	)			
16.04	14.96	12.4	12.0	- 5.22	30.4	1386	8093				
表 2 固化后环氧的性能参数											
		$c_{11}$ / $10^{10}$ N	/m <sup>2</sup> ) c	$_{12}$ ( $10^{10}$ N/m <sup>2</sup> )	$c_{44}$ /( $10^{10}$ N/m <sup>2</sup>	)	ρ <b>(</b> kg/m <sup>3</sup> )				
E	2-51	0.7069	)	0.4175	0.1447		1170				
E-51(70%):	LER-0350(30%)	0.6083		0.3261	0.1411		1160				
E-51( 50% ):	E-51( 50% ): LER-0350( 50% ) 0.5826		5	0.2988	0.1419		1160				
E-51(30%):LER-0350(70%) 0.5021		1	0.2247	0.1387		1130					
EPO-7	ГЕК 301	0.8052	2	0.5228	0.1412		1150				

在表 2 中, LER-0350 是一种聚醚改性的环氧树 脂 固化后的性能与常用的 E-51 环氧树脂相比, 材 质要软,密度要小. LER-0350 环氧树脂可以任意比 例和 E-51 环氧树脂混合固化,表格中列出了 LER-0350 环氧和 E-51 环氧按不同重量比例混合固化后 的性能以及 EPO-TEK 301 环氧固化后的性能.

在制备复合材料的过程中,切割间隔和压电柱 横向尺寸都很小,复合材料可以整体上近似看作性 能均一的压电材料,材料整体的厚度耦合系数 k<sub>i</sub>、 声阻抗 Z、压电系数 d<sub>33</sub>等可由压电相和聚合物相的 性能模拟得出 Smith 等人曾模拟过 PZT 陶瓷 1-3 型 压电复合材料的整体性能参数<sup>[10,11]</sup>,复合材料的整 体性能由以下公式进行模拟:

$$\overline{\rho} = v\rho^{\rm C} + \tilde{v}\rho^{\rm P} , \qquad (4)$$

$$\overline{e}_{33} = v \left[ e_{33} - \frac{2\tilde{v} e_{31}(c_{13}^{E} - c_{12})}{v(c_{11} + c_{12}) + \tilde{v}(c_{11}^{E} + c_{12}^{E})} \right] (5)$$

)

$$\overline{\varepsilon}_{33}^{S} = v \left[ \varepsilon_{33}^{S} + \frac{2\tilde{v} \left( e_{31} \right)^{S}}{i \left( c_{11} + c_{12} \right) + \tilde{v} \left( c_{11}^{E} + c_{12}^{E} \right)} \right] \left( 6 \right)$$

$$\overline{c}_{33}^{D} = v \left[ c_{33}^{E} - \frac{2\tilde{v} \left( c_{13}^{E} - c_{12} \right)^{S}}{i \left( c_{11} + c_{12} \right) + \tilde{v} \left( c_{11}^{E} + c_{12}^{E} \right)} \right]$$

$$(77)$$

$$+ \tilde{v} c_{11} + \frac{(e_{33})}{\bar{e}_{33}^{\rm S}},$$
 (7)

$$\overline{k}_{i} = \overline{e}_{33} \left( \overline{c}_{33}^{\mathrm{D}} \overline{\varepsilon}_{33}^{\mathrm{S}} \right)^{1/2} , \qquad (8)$$

$$\bar{Z} = (\bar{c}_{33}^{\rm D} \bar{\rho})^{1/2}$$
, (9)

$$\overline{d}_{33} = d_{33} \frac{v/s_{33}^{\rm E}}{v/s_{33}^{\rm E} + \tilde{v} / s_{11}}.$$
 (10)

(4)—(10)武中  $\bar{\rho}$   $\bar{e}_{33}$   $\bar{e}_{33}^{S}$   $\bar{c}_{33}^{D}$   $\bar{k}_{L}$   $\bar{Z}$  , $\bar{d}_{33}$ 分别 代表复合材料整体的密度、压电应力常数、受夹介电 常数、开路刚度系数、厚度伸缩机电耦合系数、声阻 抗和压电应变常数.复合材料中压电相的参数有  $\rho^{c}$ 为密度 ,d<sub>33</sub> ,e<sub>33</sub> ,e<sub>31</sub> 为压电常数 ,s<sup>E</sup><sub>33</sub> ,c<sup>E</sup><sub>11</sub> ,c<sup>E</sup><sub>12</sub> ,c<sup>E</sup><sub>13</sub> ,c<sup>E</sup><sub>33</sub> 为弹性系数  $\rho^{s}_{\alpha}$ 为介电常数 聚合物相的参数有  $\rho^{p}$ 为密度, c11, c12, s11为弹性系数. v, v び分别为压电相 和聚合物相的体积分数.

本文中也模拟了 PMN-0.3 PT 单晶 1-3 型压电 复合材料的整体性能参数,将表 2 和表 3 中 PMN-0.3PT 单晶和固化后 E-51 环氧树脂的参数带入 (4)-(10)式,得出了复合材料主要的整体参数随压 电相体积分数变化的曲线,如图 2 所示.当 PMN-0.3 PT 单晶的体积分数为 64%时 整体的理论厚度耦合 系数最高,达到85%,理论压电系数 d33较高,大于 1500 pC/N,理论声阻抗 Z 也大为降低,约为 20 MRavl 仅为单晶材料的一半.因此 本文制备了单晶 体积分数为 64% 的 1-3 复合材料,切割间隔为 0.3 mm(即周期长 p = 0.3 mm),选择刀片的宽度为 0.06 mm(即单晶柱边长 d = 0.24 mm),以表 2 中的 5 种 配比的环氧作为缝胶填充,并且研究了填充聚合物 对复合材料整体性能的影响.

样品的压电系数 d<sub>33</sub>由中科院声学所生产的 ZJ-3A型 daa准静态测试仪测得.密度根据阿基米德原 理测得.根据 IEEE 压电测试标准,用 HP4192A 阻抗 分析仪测试样品的串联谐振频率 fs 和并联谐振频 率 fp, 可以计算样品的机电耦合系数

$$k_{\rm t}^2 = \frac{\pi}{2} \frac{f_{\rm S}}{f_{\rm P}} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_{\rm P} - f_{\rm S}}{f_{\rm P}}\right).$$
(11)

为了避免其他振动模式的耦合干扰,压电相 PMN-0.30 PT 单晶柱的纵横比要大于 3 以保证在工 作频率附近压电相为纯的长度伸缩振动,其他一些



图 2 1-3 型压电复合材料的主要模拟参数(声阻抗 Z、压电系数 d<sub>33</sub>、厚度伸缩耦合系数 k<sub>1</sub>)随压电相体积分数变化的曲线(其中 压电相为 PMN-0.30 PT 单晶 聚合物相为 E-51 环氧树脂)

重要参数 如纵波声速  $v_{a}^{D}$ 、刚度系数  $c_{a}^{D}$ 、声阻抗 Z、 机械品质因数 Q 可由(12)-(15)式得到:

$$v_{33}^{\rm D} = 2 t f_{\rm P}$$
 , (12)

$$c_{33}^{\rm D} = \rho (2tf_{\rm P})^2$$
, (13)

$$Z = \rho v_{33}^{\rm D}$$
 , (14)

$$Q_{\rm m} = \frac{f_s}{f_{+1/2} - f_{-1/2}} , \qquad (15)$$

 $_{t}$  为样品的厚度  $_{f_{+1/2}}$ 和  $_{f_{-1/2}}$ 为阻抗谱上 ,电导降为 串联谐振频率时一半所对应的频率.

# 4. 结果与讨论

分别以表 2 中 5 种配比的环氧为聚合物相 制 备了压电相 PMN-0.30 PT 单晶的体积分数为 64% 的 1-3 型复合材料, LEB-0350 环氧树脂的结合力不够 强,当其在聚合物中的重量比例达到 70% 时,缝胶 和单晶结合不够牢固 压电相单晶柱会发生脱落 不 能形成完整的 1-3 型复合材料,因此实际制备成功 和表征了4种不同规格的复合材料 A, B, C, D. 表 3 列出了所制备的4种样品用到的聚合物材料以及测 得的实验值和理论模拟值.图3为4种样品的频率-阻抗特性曲线,可以得出样品的串联谐振频率 fs 和 并联谐振频率 fp A 种样品在略高于三次谐振频率 f<sub>3s</sub> 7 MHz 附近存在一个频率为 f<sub>1</sub> 的谐振小峰,对 应于复合材料中压电相和聚合物相横向周期性排列

1.6

表 3 样品 A B C D 性能比较

样品	А	В	С	D
缝胶	E-51	E-51(70%): LER-0350(30%)	E-51(50%): LER-0350(50%)	EPO-TEK 301
$\varepsilon_r ( \varepsilon_0 )$ kHz	2110	2030	1970	2300
$f_{\rm s}/{ m MHz}$	1.775	1.380	1.345	1.455
$f_{\rm p}/{ m MHz}$	3.060	2.675	2.585	3.095
$N_{\rm t}/{\rm Hz}\cdot{\rm m}$	1713	1739	1706	1742
k₁( 实验值 )/%	84.0	87.8	87.6	90.1
k,( 模拟值 )/%	84.9	85.8	86.1	84.0
d <sub>33</sub> ( 实验值 )/pC/N	1060	1160	1080	1030
d <sub>33</sub> ( 模拟值 )/pC/N	1630	1670	1680	1580
Z( 实验值 )/MRayl	19.20	19.46	19.10	19.49
Z(模拟值)/MRayl	21.78	21.57	21.51	21.96

按照 Smith 等人的理论模型<sup>[10,11]</sup>,缝胶的刚度 系数 c 越小、密度  $\rho$  越小 则 1-3 型复合材料的压电 性能越好、声阻抗越小.比较 A , B , C 三种样品, 随着 缝胶中 LER-0350 含量的增加 缝胶的刚度系数 c 减 小 密度  $\rho$  减小(见表 2),复合材料的机电耦合系数  $k_1$  压电系数  $d_{33}$ 相应提高 ,声阻抗 Z 相应减小 ,与 理论模拟保持一致.实验测得的  $d_{33}$  值(~1100 pC/ N) 较模拟值(~1700 pC/N)小,这是因为采用 Smith 等人的理论模型,近似认为振动时压电相和聚合物 相的应变相等 而实际情况并非如此 对复合材料施 加电场,由于逆压电效应,压电相 PMN-0.30 PT 单晶 柱产生应变 聚合物相的应变滞后于压电相 在压电 相和聚合物的界面产生和压电相应变方向相反的切 应力,使得应变减小,d33值减小(如图4所示).由于 聚合物相对压电相反向的切应力 降低了串联谐振 频率 fs 根据关系式(11) 复合材料的厚度伸缩耦合 系数  $k_1$  提高 A B C 三种样品 缝胶的刚度系数 c和密度 $\rho$ 的减小对 $k_1$ 的增加没有特别明显的改善, 这是由于 LER-0350 环氧的添加 在改善 c 和  $\rho$  的同 时也降低了缝胶的黏结强度,缝胶对单晶的反向切 应力减小,不利于 k, 的增加. 如果 LER-0350 环氧的 添加过多 缝胶的黏结强度太低 甚至发生脱落 不



图 3 样品 A, B, C, D的频率-阻抗特性曲线

能形成复合材料.样品 D 缝胶的 c 和 $\rho$  比样品 A ,B , C 的大,但性能  $k_i$  优于 A ,B ,C 达到了 90.1% ,同样 是因为缝胶 EPO-TEK 301 环氧的结合力非常牢固 , 聚合物相对压电相反向切应力非常大,改善了耦合 系数  $k_i$  的性能.

图 5 为制备的样品 D 的频率-电导特性曲线,根据关系式(15),可求得品质因数 Q<sub>m</sub> 为 10.39.样品 D 的 Q<sub>m</sub> 很小,非常适合于制备宽带换能器,提高换 能器的分辨率.



图 4 1-3 复合材料在电场 E 作用下产生应变(P 为压电相的自 发极化,T 为聚合物相对压电相的切应力,虚线框代表施加电场 前的形状)



图 5 样品 D 的频率-电导特性曲线

- [1] Service R 1997 Science 275 1878
- [2] Luo H S, Shen G S, Wang P C, Le X H, Yin Z W 1997 J. Inorg. Mater. 12 768 (in Chinese)[罗豪、沈关顺、王评初、乐秀 宏、殷之文 1997 无机材料学报 12 768]
- [3] Luo H , Xu G , Wang P , Yin Z 1999 Ferroelectrics 231 97
- [4] Park S, Shrout T, Bhattacharya K 1997 Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 36 1154
- [5] Feng Z Y, Luo H S, Yin Z W, Guang C L, Ling N 2004 Acta Phys. Sin. 53 3609 (in Chinese)[冯祖勇、罗豪 、殷之文、 官春林、凌 宁 2004 物理学报 53 3609]
- [6] Wan X M, He T H, Lin D, Xu H Q, Luo H S 2003 Acta Phys. Sin. 52 2319(in Chinese)[万新明、贺天厚、林 迪、徐海

## 5.结 论

模拟了 1-3 型压电复合材料的性能与压电相 PMN-0.30 PT 单晶体积分数的关系,得出性能最优 化时压电相的体积分数为 64%.使用不同类型的环 氧树脂作为聚合物,采用切割-填充法,实验制备了 4 种类型的 PMN-0.30 PT 单晶 1-3 型复合材料. 缝胶 中 LER-0350 环氧比例的增加 降低了聚合物相的刚 度系数 c 和密度  $\rho$  理论上能够提高耦合系数  $k_{1}$  降 低声阻抗 Z,实验上也证实了这一点.由于 LER-0350 环氧比例的添加。同时降低了胶与单晶的结合 强度 所以压电性能改善不是很明显 EPO-TEK 301 环氧树脂与 PMN-0.30 PT 单晶的结合力最为牢固, 制备的 1-3 型复合材料 D 的性能最为优越:其品质 因数  $Q_m$  仅为 10.39 ,厚度伸缩耦合系数  $k_i$  高达 90.1% ,已经非常接近长度伸缩耦合系数 k<sub>33</sub> ,有望 提高超声换能器的带宽和分辨率;其压电系数 d<sub>33</sub>大 于 1000 pC/N 能够提高换能器的灵敏度;其声阻抗 Z小于 20 MRayl,比 PZT 压电陶瓷(~33 MRayl)和 PMN-PT 单晶(37-39 MRayl)小许多,容易实现人体 和水的声学匹配 非常适用于医学超声成像和水下 声纳等领域。

#### 清、罗豪 2003 物理学报 52 2319]

- [7] Yin Z , Luo H , Wang P , Xu G 1999 Ferroelectrics 229 207
- [8] Savakus H P , Klicker K A , Newnham R E 1981 Mater. Res. Bull. 16 677
- [9] Peng J , Luo H , He T , Xu H , Lin D 2005 Mater . Lett . 59 640
- [10] Smith W A, Auld B A 1991 IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr. 38 40
- [11] Smith W A 1993 IEEE Trans. Ultrason., ferroelect., Freq. Contr. 40 41
- [12] Gebhardt S, Schönecker A, Steinhausen R, Serfert W, Beige H 2005 J. Eur. Ceram. Soc. 23 153

Zhou Dan<sup>1,2,)†</sup> Luo Lai-Hui<sup>1,2,)</sup> Wang Fei-Fei<sup>1,2,)</sup> Jia Yan-Min<sup>1,2,)</sup>

Zhao Xiang-Yong<sup>1</sup>) Luo Hao-Su<sup>1</sup>)

 $1\$  ) State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures ,

Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2 X Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 7 December 2007; revised manuscript received 2 January 2008)

#### Abstract

The electrical properties of 0.7Pb(  $Mg_{1/3} Nb_{2/3} O_3$ -0.3PbTiO<sub>3</sub>( PMN-0.3PT ) single crystal/polymer 1-3 composites were simulated under different volume fraction of the piezoelectric phase. It was concluded that the composites exhibit optimal properties when the PMN-0.3PT volume fraction is around 64%. Under this volume fraction, the composites with different polymer phases were fabricated using dice-and-fill method. Experiment shows that the stiffness coefficient c, density  $\rho$ , as well as the bonding strength have great influence on the obtained properties of the composites. The composites exhibit excellent properties , with electromechanical coupling factor  $k_t$  as high as 90.1%, piezoelectric  $d_{33}$  larger than 1000 pC/N, mechanical quality factor  $Q_m$  only 10.39, and acoustic impedance Z less than 20 MRayls. The results indicate that these piezoelectric composites are promising candidates for transducer and sensor applications.

Keywords : PMN-PT single crystal , piezoelectric composites , piezoelectric phase , polymer phase PACC : 7760 , 8100

<sup>\*</sup> Project supported by the 863 High Technology and Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z107), CAS Innovation Program (Grant No. KGCX2-YW-111-7), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50432030 and 50602047), the Shanghai Municipal Government (Grant Nos. 05JC14079 and 06DZ05016) and the Innovation Funds from the Shanghai Institute of Ceramics of the Chinese Academy of Science (Grant No. SCX0608).

<sup>†</sup> E-mail: dannyzhou82@yahoo.com.cn