

晶粒尺寸对 $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ 陶瓷介电性能 的影响规律及机理研究*

毛朝梁† 董显林 王根水 姚春华 曹 菲 曹 盛 杨丽慧 王永令

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(2008 年 11 月 28 日收到 2008 年 12 月 18 日收到修改稿)

通过制备晶粒尺寸处于 $0.1\text{--}10\ \mu\text{m}$ 之间的致密 $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ 陶瓷, 系统研究了晶粒尺寸对居里温度 T_C 、铁电相介电常数 ϵ_F 、峰值介电常数 ϵ_M 的影响规律, 并深入分析了其内在的影响机理. 研究表明: 晶粒尺寸减小时, T_C 刚开始基本不变, 直到晶粒尺寸小到一定程度时才开始降低, 此变化规律可由 Buessem 的内应力模型解释. 随晶粒尺寸的增加, ϵ_F 先增加后减小, 此变化规律可由 Shaikh 的串并联模型来解释. 主要影响因素有内应力、畴、晶界; ϵ_M 随晶粒尺寸的增加, 在晶粒尺寸较小时先增加后减小, 晶粒尺寸较大时略有增加, 此变化规律可由弥散相变理论和串并联模型共同解释. 在晶粒尺寸较小时主要影响因素为内应力、微畴和晶界, 晶粒尺寸较大时主要影响因素为晶界.

关键词: $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ 陶瓷, 介电常数, 居里温度, 晶粒尺寸

PACC: 7720, 7780B, 7780D

1. 引 言

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (BST) 铁电陶瓷是 BaTiO_3 (BT) 与 SrTiO_3 (ST) 的固溶体, 它具有高介电常数、低介电损耗以及可调的居里温度等优点, 因而被广泛应用于电子行业中的各种移相器、动态随机存储器以及非制冷红外焦平面探测器中^[1-5]. 随着电子器件集成化和小型化程度的不断提高, 对 BT 基陶瓷微观结构中晶粒尺寸的要求也越来越高^[6]. 尤其是非制冷红外焦平面探测器用的 BST 热释电陶瓷, 由于在制作器件时有特殊的要求(需要减薄到几十微米), 就希望 BST 陶瓷的晶粒尺寸能够较细. 一种材料的宏观性能在很大程度上决定于其微观结构, 陶瓷材料中晶粒尺寸是微观结构中最重要的特征之一, 晶粒尺寸变细以后, 其性能就会受到极大的影响. 因此陶瓷宏观性能与晶粒尺寸之间关系及规律也成了当前的一个研究热点. 人们对 BT 基陶瓷晶粒尺寸效应的研究主要包括晶粒尺寸对其相变温度及铁电相介电常数的影响^[7-10]. Buessem 和 Bell^[9] 等最先提出采用内应力模型来解释晶粒尺寸减小以

后引起的居里温度下降及介电常数增加的现象. Arlt 和 Hennings 等^[10, 11]却持有不同意见, 他们将 BT 基陶瓷的晶粒尺寸效应归结于畴壁的贡献. Shaikh 等^[12]则把内应力、畴壁和晶界等因素都综合在一起, 提出了串并联模型. 最近, Zhao 等^[13]又提出了“死层”(dead layer)理论. 尽管目前关于 BT 基陶瓷晶粒尺寸效应的研究已经取得了一些有价值的成果, 但迄今为止几乎所有的研究都集中在材料处于铁电相的情况, 对其峰值介电常数的讨论却罕见报道, 而 BST 热释电陶瓷在应用时要求其居里温度 T_C 处于室温, 峰值介电常数与晶粒尺寸之间的关系和规律就显得尤为重要. 另外, BST 材料结构与性能之间的规律与 BT 材料不完全相同, 也有其特殊性. 目前也缺乏针对 BST 材料晶粒尺寸效应的研究, 这在一定程度上阻碍了 BST 陶瓷的进一步发展和应用.

本文通过制备不同晶粒尺寸 ($0.1\text{--}10\ \mu\text{m}$) 的致密 $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ 陶瓷, 系统研究了晶粒尺寸 a 对其介电性能(居里温度 T_C 、铁电相介电常数 ϵ_F 、峰值介电常数 ϵ_M) 的影响规律, 并深入分析了其内在的影响机理. 提高人们对 BST 陶瓷微观结构与宏观性能之间规律与本质的认识, 为促进 BST 材料在各种微

* 上海市青年科技启明星计划(批准号 06QA14055)和中国科学院上海硅酸盐研究所科技创新基金资助的课题.

† E-mail: maochaoliang@mail.sic.ac.cn

小型器件尤其是非制冷红外焦平面探测器中的应用提供知识积累.

2. 实验过程

2.1. 样品制备

本实验中,采用溶胶-凝胶(SG)法合成的粉体,经过放电等离子体烧结(PS)和普通烧结(CS)方法分别制备超细晶粒 $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ 陶瓷(样品序号为 a, b, c, d)和细晶粒 $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ 陶瓷(样品序号为 e, f),详细的实验过程请见文献[14].采用固相(SS)法合成的粉体,经过普通烧结制备粗晶粒 $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ 陶瓷,其实验过程如下:以 BaCO_3 (99.00%), TiO_2 (99.44%), SrCO_3 (99.00%)为原料,按照化学计量比配料,以水为溶剂,用玛瑙球球磨 24 h.粉料烘干后在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧,保温 2 h,再经二次球磨,烘干后加入一定量的聚乙烯醇,压片成型后在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下排胶 2 h.排胶后的样品在 $1300\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烧结成陶瓷片(样品序号为 g, h 和 i).

烧好的陶瓷片双面平行磨平至 0.5 mm 厚,超声

清洗干净后双面涂银,并以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 0.5 h 的条件下制备好电极.

2.2. 分析测试

用阿基米德法测量陶瓷的体积密度和相对密度(用晶格常数计算得到的理论密度为 $5.763\text{ g}/\text{cm}^3$).样品的表面形貌用日本产型号为 JSM-6700F 扫描电子显微镜(SEM)观察,其平均晶粒尺寸用截线法(intercept line method)^[15]计算.采用 Solartron SI 1260 型阻抗分析仪测试样品的介电温谱,升温速率一般为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,测试频率为 1 kHz .

3. 实验结果与讨论

3.1. 相对密度和平均晶粒尺寸

获得 9 种晶粒尺寸 $\text{Ba}_{0.07}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ 陶瓷的 SEM 如图 1 所示,各个样品按照平均晶粒尺寸从小到大的顺序依次编号为 a—i.表 1 列出了各样品的相对密度和平均晶粒尺寸.从图 1 可以看出,9 种样品的平均晶粒尺寸范围较宽,平均晶粒尺寸最小的为

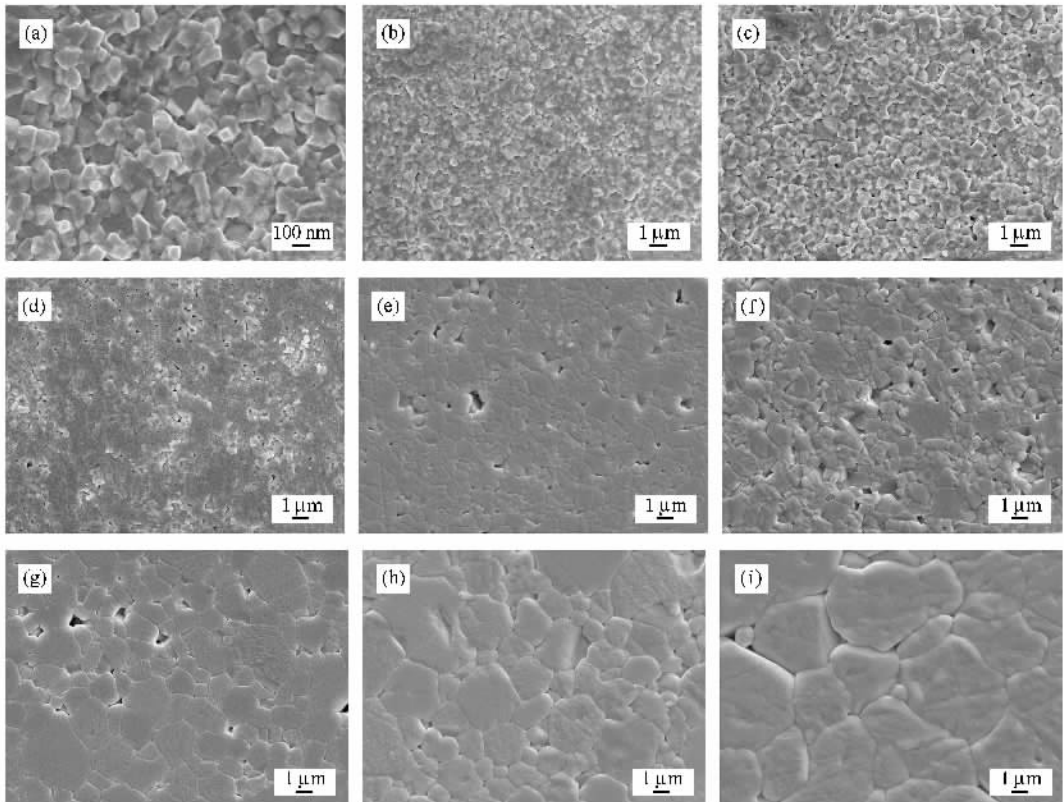


图 1 不同晶粒尺寸陶瓷的 SEM 形貌 (a)170 nm (b)220 nm (c)280 nm (d)380 nm (e)530 nm (f)740 nm (g)1070 nm, (h)1470 nm (i)2140 nm

170 nm,最大的为 9740 nm.从表 1 可以看出,所有陶瓷样品的致密度都在 92% 以上,致密度较高,这一特点基本保证了后续关于介电性能与晶粒尺寸之间的联系是陶瓷内在规律的真实反映.如若致密度较低,得到的结果很可能是疏松颗粒的特征.

表 1 各种陶瓷的相对密度和晶粒尺寸

| 样品编号 | 粉体合成方法 | 烧结方法 | 相对密度/% | 晶粒尺寸/nm |
|------|--------|------|--------|---------|
| a | SG | SPS | 94.74 | 170 |
| b | SG | SPS | 98.84 | 620 |
| c | SG | SPS | 95.56 | 680 |
| d | SG | SPS | 99.10 | 780 |
| e | SG | CS | 94.89 | 1340 |
| f | SG | CS | 95.45 | 1410 |
| g | SS | CS | 92.66 | 3390 |
| h | SS | CS | 95.33 | 4070 |
| i | SS | CS | 95.19 | 9740 |

3.2. Ba_{0.70}Sr_{0.30}TiO₃ 陶瓷的介电性能

3.2.1. 介电温谱

从表 1 可以看到,虽然我们制备的陶瓷相对密度都很高,但并不是完全致密,还存在一定的气孔.为了消除孔隙率的影响,根据有效媒质理论^[16],可将陶瓷看作空气和纯陶瓷的复合物.介电常数可应用下列 Maxwell 公式计算:

$$\epsilon_c = \frac{\epsilon \left(1 + 2p \frac{\epsilon_A - \epsilon}{\epsilon_A + 2\epsilon} \right)}{1 - p \frac{\epsilon_A - \epsilon}{\epsilon_A + 2\epsilon}}, \quad (1)$$

其中 p 为孔隙率, ϵ_c 为复合物的相对介电常数(实际测量值), ϵ 为纯陶瓷的相对介电常数, ϵ_A 为空气的相对介电常数.由于 $\epsilon_A = 1 \ll \epsilon_c$, 得到纯陶瓷的相对介电常数为

$$\epsilon = \frac{\epsilon_c(2+p)}{\chi(1-p)}. \quad (2)$$

通过此公式计算后获得 9 种样品的介电温谱如图 2 所示.从图 2 可以看出,不同晶粒尺寸陶瓷的介电温谱有很大的区别,并呈现出一定的规律性.下面将分别讨论陶瓷的晶粒尺寸对其居里温度 T_C 、铁电相介电常数 ϵ_f (取离相变峰较远的 5 °C 时的介电常数)和峰值介电常数 ϵ_m 的影响规律及机理.

3.2.2. 居里温度 T_C

图 3 显示了 9 种陶瓷样品的居里温度与晶粒尺寸之间的关系.从图 3 可以看出,随着晶粒尺寸的下

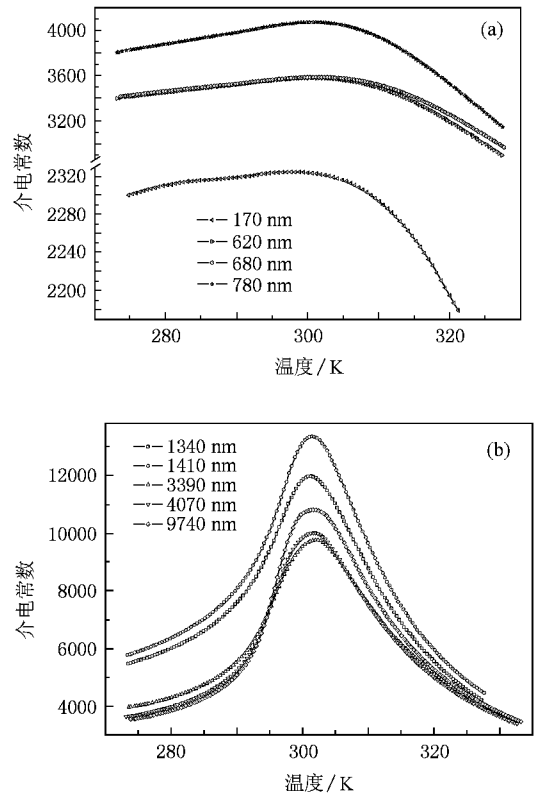


图 2 各种晶粒尺寸陶瓷的介电温谱 (a)晶粒尺寸为 170, 620, 680, 780 样品的介电温谱 (b)晶粒尺寸为 1340, 1410, 3390, 4070, 9740 样品的介电温谱

降开始时居里温度基本不变,直到晶粒尺寸较小(0.62 μm 以下)时居里温度才开始降低.这一结果可用 Buesseum 等^[7]提出的内应力模型来解释.文献^[7]指出,在 BT 基陶瓷从立方顺电相向四方铁电相转变时,晶粒沿 c 轴伸长,沿 a 轴缩短,这样的相变畸变会导致在陶瓷中产生内应力,其方向为沿 c 轴方向的压应力和沿 a 轴方向的张应力.内应力趋向于抑制自发畸变,迫使晶粒向立方相稳定,使相变宽化,并使居里温度降低.当陶瓷的晶粒尺寸较大时,由相变畸变导致的内应力会由于 90° 畴的孪生而完全消除.当晶粒尺寸减小到一定程度时,90° 畴不再形成,即整个晶粒是单畴的(此时的晶粒尺寸称为单畴晶粒尺寸),于是晶粒中会出现内应力,就会导致居里温度下降.图 4 为内应力模型的示意图,这一模型可以很好地解释本实验结果.而单畴晶粒尺寸的大小始终没有定论, Buesseum 等^[7]认为是 1 μm , 而 Arlt 等^[10]则认为是 0.4 μm .我们的结果显示,当晶粒尺寸在 0.62 μm 以下时, T_C 才开始明显降低,可以得出 Ba_{0.70}Sr_{0.30}TiO₃ 陶瓷的单畴晶粒尺寸大约在 0.17—0.62 μm 之间.

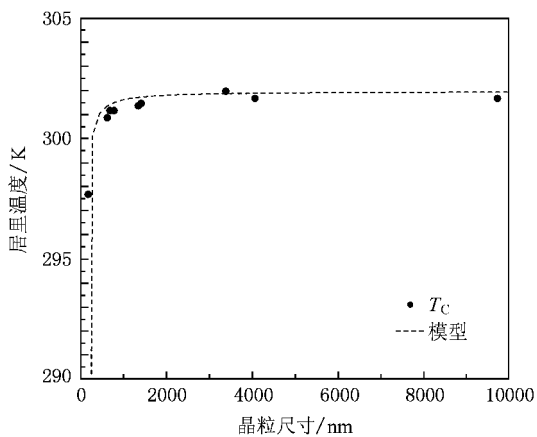


图 3 Ba_{0.70}Sr_{0.30}TiO₃ 陶瓷的居里温度与晶粒尺寸之间的关系

开始减小,介电常数随晶粒尺寸先增加后减小的变化规律可以用 Shaikh 的串并联模型^[12]解释.

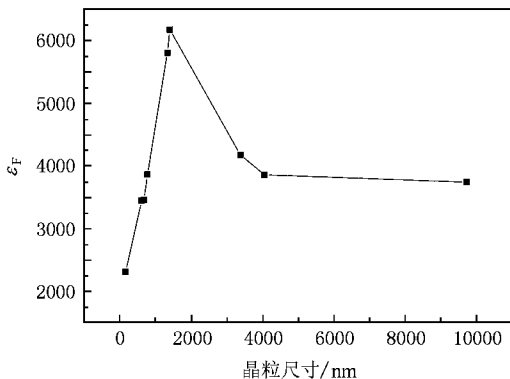


图 5 铁电相介电常数 ε_F 与晶粒尺寸之间的关系

Shanikh 的串并联模型认为,在 BT 基陶瓷的微观结构中,立方形的晶粒分布在连续的晶界中,晶粒和晶界形成串并联,如图 6 所示.图 6 中的 1 2 3 为晶界 4 为晶粒,1 和 2 并联组成电容 C₁₂,3 和 4 串联组成电容 C₃₄,C₁₂ 和 C₃₄ 再并联成总电容 C,用等效电路理论计算可得

$$C_{12} = \frac{\epsilon_2 u(2a - w)}{a}$$

$$C_{34} = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 (a - w)^2}{\epsilon_2 (a - w) + \epsilon_1 w}$$

$$C = C_{12} + C_{34}$$

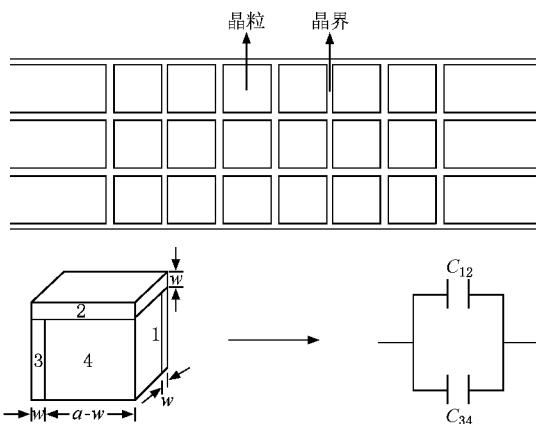


图 6 串并联模型示意图

由此可计算纯陶瓷的总介电常数为

$$\epsilon = \frac{\epsilon_2 u(2a - w)}{a^2} + \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 (a - w)^2}{\epsilon_2 a(a - w) + \epsilon_1 aw} \quad (4)$$

其中 ε₁ 是晶粒介电常数,ε₂ 是晶界介电常数,ε₂ 为定值,w 为晶界宽度.一般认为 w 随晶粒尺寸增大

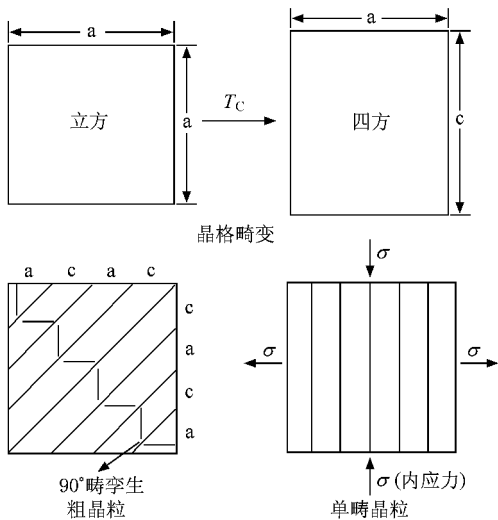


图 4 BT 基陶瓷中的内应力模型

另外,铁电陶瓷的居里温度 T_C 和晶粒尺寸 a 关系可用如下经验公式^[17]表示:

$$T_C(a) = T_C(\infty) - C(a - D_s), \quad (3)$$

式中 T_C(∞) 为无限大晶粒尺寸的居里温度,C 和 D_s 均为常数.用这个经验公式可以很好的模拟本实验结果.从(2)式可以得到 T_C 为 0 K 时的铁电临界尺寸 a_{crit}.本实验模拟得到 Ba_{0.70}Sr_{0.30}TiO₃ 陶瓷的 a_{crit} 为 101 nm,这一数值与文献^[18]报道的结果基本一致.

3.2.3. 铁电相介电常数 ε_F

从图 2 中可以得到 Ba_{0.70}Sr_{0.30}TiO₃ 陶瓷铁电相的介电常数与晶粒尺寸之间的关系,结果如图 5 所示.从图 5 可以看出,晶粒尺寸刚增加时,ε_F 增加,并在 1410 nm 附近达到最大值,晶粒尺寸再增加,ε_F

而减小. 晶粒是铁电相, 其介电常数是铁电体的本征介电常数 ϵ_r 和畴壁对介电常数的贡献 ϵ_{dw} 之和, 即

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \epsilon_r + \epsilon_{dw} \\ &= \epsilon_r + K/\sqrt{a},\end{aligned}\quad (5)$$

其中 K 为常数. 材料本征介电常数 ϵ_r 由内应力决定, 可通过 Devonshire 理论计算获得^[12]. 该模型认为, 当晶粒尺寸大于单畴晶粒尺寸时内应力为零, 晶粒尺寸小于单畴晶粒尺寸时才出现内应力, 且内应力是常数. 由(4)和(5)式可知, 在内应力为零时, 晶粒尺寸减小, 畴壁对介电常数的贡献 ϵ_{dw} 增加, ϵ_r 不随晶粒尺寸变化, 于是 ϵ_1 增加, 对总介电常数贡献增加; 内应力不为零时, 晶粒尺寸减小, ϵ_{dw} 仍然增加, 而 ϵ_r 保持定值, ϵ_1 增加, 对总介电常数贡献仍然增加. 在(4)式中, 除了晶粒以外, 晶界对介电常数也有影响, 但由于晶界是非铁电相, 与晶粒相比其介电常数要小得多, 所以晶界对陶瓷总介电常数的贡献是负面的, 即晶界所占体积分数越多, 晶粒所占分数就越少, 总介电常数就会减小. 总之, 当晶粒尺寸减小以后, 会使畴壁对介电常数的贡献增强, 从而使陶瓷的总介电常数增加. 同时, 晶粒尺寸减小后, 晶界的体积分数会增大, 又会削弱晶粒对介电常数的贡献, 陶瓷的总介电常数减小. 并且当晶粒尺寸较小时, 晶界体积分数增大非常明显, 所以晶粒尺寸越小, 对陶瓷总介电常数的减小作用就越强. 因此随着晶粒尺寸的减小, 陶瓷的总介电常数 ϵ_F 会出现先增加后减小并在某一个晶粒尺寸下得到最大值的规律, 也就是本实验得到的结果. 另外, 本实验中 ϵ_F 取最大值的晶粒尺寸大约在 1410 nm, 与纯 BaTiO_3 略有不同^[12].

3.2.4. 峰值介电常数 ϵ_M

峰值介电常数随晶粒尺寸的变化趋势和铁电相略有不同. 如图 7 所示, 当晶粒尺寸较小时, 变化规律和铁电相基本一致, 也是先增加后减小. 晶粒尺寸较大时, 介电常数随晶粒尺寸增加而略有增加. 这可以结合弥散相变理论和串并联模型来解释. BST 材料是一种具有弥散相变特征的铁电体^[19], 其弥散程度随晶粒尺寸减小而增大^[18, 20]. 当晶粒尺寸较小时, BST 陶瓷的弥散程度较大, 在相变处也仍然存在大量的微畴, 总介电常数和晶粒介电常数仍然会有

ϵ_r 和 ϵ_{dw} 的影响, 因此其变化规律与铁电相基本一致. 另一方面, 当晶粒尺寸较大时, 弥散度很小, 在相变附近处畴对介电常数的贡献很小, 基本可以忽略. 所以, 在(5)式中只剩下 ϵ_r 一项. 而晶粒尺寸较大时, 内应力为零, 因此各种晶粒的 ϵ_r 基本相等, 在这种情况下影响陶瓷总介电常数的因素基本上只有晶界. 此时, 晶粒尺寸增加, 材料中的晶界体积分数会减小, 总介电常数会有所增加. 不过在大晶粒陶瓷中, 晶界所占体积分数都很小, 区别较小^[12], 由晶界不同引起介电常数的差别也就较小. 所以, 我们认为, 当晶粒尺寸较大时, BST 陶瓷会呈现出介电常数随晶粒尺寸增加而略有增加的变化规律.

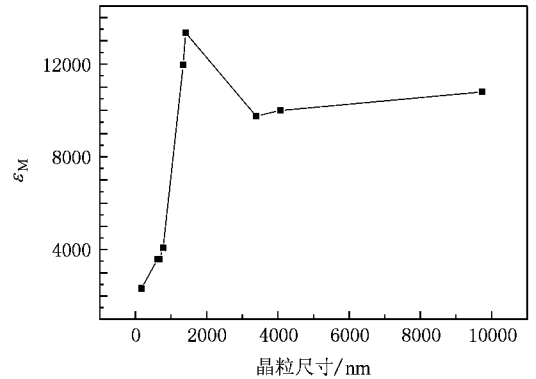


图 7 峰值介电常数 ϵ_M 与晶粒尺寸之间的关系

4. 结 论

制备了晶粒尺寸处于 0.1—10 μm 之间的致密 $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ 陶瓷. 样品的居里温度 T_C 随晶粒尺寸的变化规律可由 Buesseum 的内应力模型来解释, 并由此得出 $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ 陶瓷的单畴晶粒尺寸在 0.17—0.62 μm 之间. 随晶粒尺寸的增加, 铁电相介电常数 ϵ_F 先增加后减小的变化规律可由 Shaikh 的串并联模型来解释, 主要影响因素有内应力、畴和晶界. 当晶粒尺寸较小时, 峰值介电常数 ϵ_M 随晶粒尺寸增加先增加后减小. 晶粒尺寸较大时, 峰值介电常数 ϵ_M 随晶粒尺寸增加而略有增加的变化规律可由弥散相变理论和串并联模型共同解释. 晶粒尺寸较小时, 主要影响因素为内应力、微畴和晶界, 晶粒尺寸较大时则为晶界.

- [1] Cole M W ,Weiss C V ,Ngo E ,Hirsch S ,Coryell L A ,Alpay S P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 182906
- [2] Xue H ,Xiong Z ,Zhou H 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 2653
- [3] Liang R H ,Dong X L ,Chen Y ,Cao F ,Wang Y L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4914 (in Chinese) [梁瑞虹、董显林、陈莹、曹菲、王永龄 2005 物理学报 **54** 4914]
- [4] Huang J Q ,Hong L X ,Han G R ,Weng W J ,Du P Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3664 (in Chinese) [黄集权、洪兰秀、韩高荣、翁文剑、杜丕一 2006 物理学报 **55** 3664]
- [5] Mao C L ,Dong X L ,Zeng T ,Wang G S ,Chen S 2007 *Mater. Res. Bull.* **42** 1602
- [6] Mao C L ,Dong X L ,Zeng T 2007 *Mater. Lett.* **61** 1633
- [7] Buessem W R ,Cross L E 1966 *J. Am. Ceram. Soc.* **49** 36
- [8] Bussem W R ,Cross L E ,Goswami A K 1966 *J. Am. Ceram. Soc.* **49** 33
- [9] Bell A J 1983 *Ferroelectrics* **54** 487
- [10] Arlt G ,Hennings D ,de With G 1985 *J. Appl. Phys.* **58** 1619
- [11] Arlt G 1990 *Ferroelectrics* **104** 217
- [12] Shaikh A ,Vest R W 1989 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr.* **36** 407
- [13] Zhao Z ,Buscaglia V ,Viviani M ,Buscaglia M T ,Mitoseriu L ,Testino A ,Nygren M ,Johnsson M ,Nanni P 2004 *Phys. Rev. B* **70** 024107
- [14] Mao C L ,Dong X L ,Zeng T ,Chen H ,Cao F 2008 *Ceram. Int.* **34** 45
- [15] Tusseau-Nenez S ,Ganne J P ,Maglione M ,Morell A ,Niepce J C ,Pate M 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 3003
- [16] Kingery W D ,Bowen H K ,Uhlmann D R 1976 *Introduction to Ceramics* (New York :Wiley 2nd ed) p913
- [17] Uchino K ,Sadanaga E ,Hirose T 1989 *J. Am. Ceram. Soc.* **72** 1555
- [18] Zhang L ,Zhong W L ,Wang C L ,Peng Y P ,Wang Y G 1999 *Eur. Phys. J. B* **11** 565
- [19] Benguigui L ,Bethé K 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 2787
- [20] Zhai J W ,Yao X ,Cheng X G ,Zhang L Y ,Haydn C 2002 *Mater. Sci. Eng. B* **94** 164

Grain size dependence of the dielectric properties of $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ ceramics and its mechanisms^{*}

Mao Chao-Liang[†] Dong Xian-Lin Wang Gen-Shui Yao Chun-Hua

Cao Fei Cao Sheng Yang Li-Hui Wang Yong-Ling

(Shanghai Institute of Ceramics ,Chinese Academy of Sciences ,Shanghai 200050 ,China)

(Received 28 November 2008 ; revised manuscript received 18 December 2008)

Abstract

By successfully fabricating dense $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ ceramics in the size range of 0.1—10 μm ,the grain size dependence of the Curie temperature T_C ,dielectric constant in ferroelectric phase ϵ_F and in peak ϵ_M were systematically investigated. The results show that T_C will not decrease considerably until the grain size becomes small enough. This can be explained by Buesseum's internal stress model. As the grain size increases ϵ_F increases first and decreases afterward ,which can be interpreted by Shaikh's series-parallel model. The main active factors are internal stress ,domain and grain boundary. On the other hand if the grain size is small , ϵ_M increases first and decreases afterward as the grain size increases. If the grain size is bigger , ϵ_M increases slightly. This can be explained by the diffuse phase transition theory and series-paralled model. The main active factors are grain boundary ,internal stress ,for small grain sizes , and domain and grain boundary for bigger grain sizes ,respectively.

Keywords : $\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{TiO}_3$ ceramics , dielectric constant , Curie temperature , grain size

PACC : 7720 , 7780B , 7780D

^{*} Project supported by the " Qimingxing " Program for Young Scientists of Shanghai ,China (Grant No. 06QA14055) and the Science and Technology Innovation Foundation of Shanghai Institute of Ceramics ,Chinese Academy of Sciences.

[†] E-mail :maochaoliang@mail.sic.ac.cn