

熔盐合成技术制备片状(Sr, Ba)TiO₃晶粒

张晓泳, 周科朝, 李志友, 侯俊峰

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 以 KCl 为助熔剂, 采用熔盐合成技术制备片状(Sr, Ba)TiO₃晶粒, 研究不同前驱体及反应方式对产物相组成和形貌的影响。结果表明: BaO 与片状 SrTiO₃ 反应可获得以(Sr, Ba)TiO₃ 为主相的产物, 产物相在 SrTiO₃ 表面无规则析出且非取向长大, 经烧结后形成片状多晶团聚体; 片状 Sr₃Ti₂O₇ 与 BaO 和 TiO₂ 反应所得产物也以(Sr, Ba)TiO₃ 为主, 同时生成少量(Sr, Ba)₃Ti₂O₇ 相, 产物中除片状(Sr, Ba)TiO₃ 晶粒外, 还通过 Sr²⁺置换由 BaO 与 TiO₂ 反应所得块状 BaTiO₃ 晶粒中的 Ba²⁺、以及反应物溶解-反应-析出生成许多块状和无规则状小晶粒; 对于两步合成工艺, Sr₃Ti₂O₇ 先与 BaO 反应可得到片状(Sr, Ba)₃Ti₂O₇, 与 TiO₂ 二次反应后得到片状(Sr, Ba)TiO₃ 晶粒; 由于此方式没有生成块状 BaTiO₃ 这一过程, 产物中非片状晶粒数量大幅度减少。

关键词: (Sr, Ba)TiO₃; 片状晶粒; 熔盐合成

中图分类号: TM 28

文献标识码: A

Synthesis of tabular (Sr, Ba)TiO₃ crystals by molten salt method

ZHANG Xiao-yong, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, HOU Jun-feng

(State Key laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The tabular (Sr, Ba)TiO₃ particles were prepared in KCl flux by molten salt synthesis. The effects of precursors and reactive modes on the phase composition and morphology of products were investigated. The results show that the product with main phase (Sr, Ba)TiO₃ is obtained by reacting SrTiO₃ with BaO. The tabular aggregates are formed by sintering irregular grains that precipitate grow arbitrarily on the SrTiO₃ surfaces. (Sr, Ba)TiO₃ is also the main phase by reacting tabular Sr₃Ti₂O₇ with BaO and TiO₂. Besides the tabular (Sr, Ba)TiO₃ particles, many small non-tabular particles are generated from the substituting of Sr²⁺ for Ba²⁺ in BaTiO₃ formed by reacting BaO with TiO₂, or the dissolving-reacting-precipitating process. For two-step process, tabular (Sr, Ba)₃Ti₂O₇ particles are obtained by reacting Sr₃Ti₂O₇ with BaO, which further react with TiO₂ to form tabular (Sr, Ba)TiO₃ particles. Because no BaTiO₃ generates, the amount of small non-tabular particles decreases greatly.

Key words: (Sr, Ba)TiO₃; tabular template; molten salt synthesis

织构型多晶压电陶瓷由于具有与相应单晶相近的优良压电性能, 但其制备工艺比后者简单且受到越来越多的关注和重视, 并成为近年来压电陶瓷方面的研究热点^[1-4]。多晶织构材料的制备主要采用模板晶粒生长技术(Template grain growth, TGG)^[4-9], 此工艺流程为: 首先将低维尺度模板按其晶体取向定向排列于基体粉末中, 在高温下基体细小晶粒在模板上重新定向

形核、生长, 最终形成多晶织构。模板的材料体系选择及形貌特征在 TGG 技术中非常关键, 一般需满足以下几个要求^[4-5, 9-10]: 1) 晶体结构与基体材料相同或相似且晶格匹配良好; 2) 形貌各向异性程度大; 3) 几何尺寸大于基体晶粒; 4) 晶体取向与基体具有最优压电性能的晶向一致; 5) 高温热稳定性良好。

SrTiO₃^[5] 和 BaTiO₃^[9] 模板已被用于制备 Pb(Mg_{1/3}-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50002015)

收稿日期: 2006-10-13; 修订日期: 2007-01-15

通讯作者: 周科朝, 教授, 博士; 电话: 0731-8836264; E-mail: zhoukc1@mail.csu.edu.cn

$\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 多晶织构材料(PMN-PT)。但用 SrTiO_3 模板制备 PMN-PT 多晶织构时, Sr^{2+} 的引入会降低 PMN-PT 的某些压电性能, 如 PMN-PT 中加入 5% SrTiO_3 (体积分数)会使居里温度从不加 SrTiO_3 时的 168 ℃降低至 120 ℃^[4-5]。另外, SrTiO_3 在高温 PbO 液相中热稳定性较差, 在 PMN-PT 基体中添加过量的 PbO 时, 模板形貌会被 PbO 液相溶解破坏, 不利于基体晶粒定向形核和长大^[9]。 BaTiO_3 在过量 PbO 的 PMN-PT 基体中具有良好的热稳定性^[4, 8-9], 且引入 Ba^{2+} 不会大幅度影响 PMN-PT 的压电性能^[4], 但由于 BaTiO_3 为六方结构, 以它为模板难以制备出〈001〉取向的 PMN-PT 多晶织构^[9]。因此, 结合 SrTiO_3 和 BaTiO_3 两者的各自优点, 用 Ba^{2+} 取代 SrTiO_3 中的一部分 Sr^{2+} , 所得到的(Sr, Ba) TiO_3 模板更适用于制备 PMN-PT 多晶织构。

目前, (Sr, Ba) TiO_3 制备技术主要有高温固相反应^[11]、共沉淀^[12]及溶胶-凝胶^[13-14]等, 但利用这些技术均难以制备出低维度(Sr, Ba) TiO_3 模板。熔盐合成工艺已被用于制备 SrTiO_3 ^[15-17]、 BaTiO_3 ^[8-9]、 $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ^[18]、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^[19] 和 $\text{SrBa}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ^[20] 等多种低维度模板材料。在熔盐合成过程中, 液态熔盐助剂为晶体提供一个近似自由生长的环境, 并可以促进物质的迁移从而加速晶体的生长过程, 另外合理选择不同的熔盐助剂种类还可有效控制晶粒形状和尺寸。

本文作者首先利用熔盐合成工艺制备出片状 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 SrTiO_3 粒子, 然后分别用这两种前驱体在熔盐环境下进行 Ba^{2+} 对其部分 Sr^{2+} 的置换, 实现片状(Sr, Ba) TiO_3 模板晶粒的制备, 着重研究了 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 SrTiO_3 前驱体与 BaO 、 TiO_2 反应物间不同反应途径对合成物相和(Sr, Ba) TiO_3 晶粒形貌的影响。

1 实验

实验所需原料有 SrCO_3 、 TiO_2 、 BaO 和 KCl (均为分析纯)。首先利用熔盐合成工艺制备片状 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 SrTiO_3 粒子, 具体工艺为: 将反应原料 SrCO_3 粉末和 TiO_2 粉末以摩尔比为 3.1:2.0 和 ZrO_2 陶瓷球在乙醇介质中球磨混合 12 h, 然后加入与反应物总质量相同的 KCl 继续球磨 3 h, 干燥所得混合粉末在 1 200 ℃保温 4 h, 冷却至室温后反复用去离子水清洗并进行超声波分散和沉降分级处理去除 KCl 熔盐助剂和细小颗粒, 干燥后所得产物即为片状 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粒子。将片状 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 粒子与 TiO_2 粉末以摩尔比为 1:1.1, 并加入与反应物总质量相同的 KCl 在乙醇介质中磁力搅拌混合

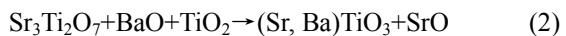
3 h, 干燥所得粉末仍然在 1 200 ℃保温 4 h 时, 冷却后同样利用上述工艺去除 KCl 和细小颗粒, 干燥后得到片状 SrTiO_3 粒子。图 1 所示为两种熔盐合成产物的 X 射线衍射谱, 谱线显示产物为纯度较高的 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相和 SrTiO_3 相(分别参见 JCPDF 标准卡片 11-0663 和 74-1296)。图 2 所示为熔盐合成所得 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 SrTiO_3 粒子的 SEM 像。由图 2 可知, 两者均呈现出边长约 10~20 μm 、厚度约 2~4 μm 的片状形貌。

(Sr, Ba) TiO_3 的制备同样采用熔盐合成技术, 熔盐助剂为 KCl , 以片状 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 SrTiO_3 粒子为前驱体, 分别采用如式(1)~(3)所示的 3 种熔盐合成方式进行 Ba^{2+} 的置换引入:

方式 I :



方式 II :



方式 III :

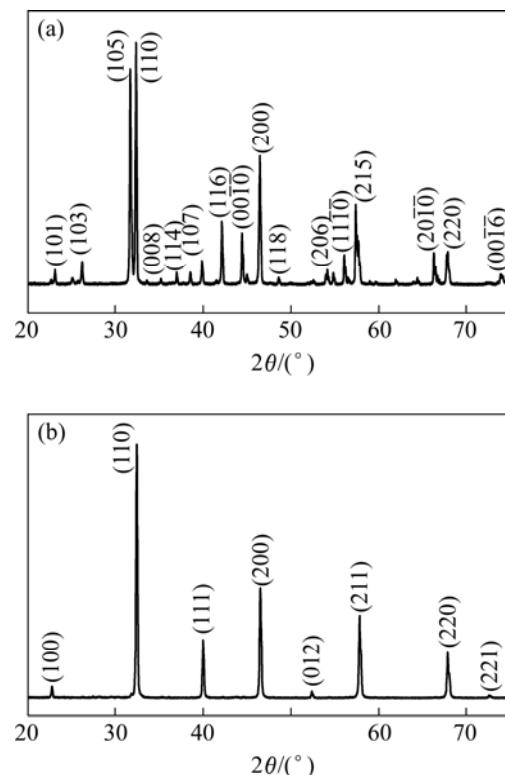
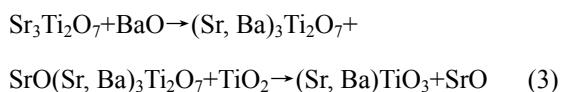


图 1 熔盐合成的片状 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (a) 和 SrTiO_3 (b) 粒子的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (a) and SrTiO_3 (b) prepared by molten salt method

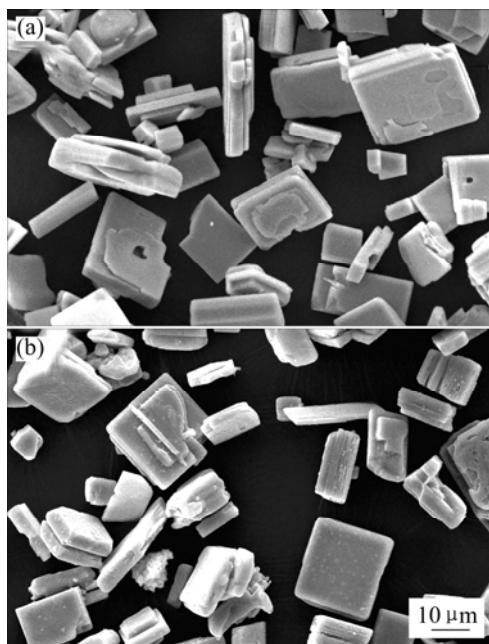


图 2 熔盐合成片状 Sr₃Ti₂O₇(a) 和 SrTiO₃(b) 耘晶的 SEM 像
Fig.2 SEM images of tabular Sr₃Ti₂O₇ (a) and SrTiO₃ (b) seeds prepared by molten salt method

首先分别将各反应式中所需反应物按生成(Sr, Ba)TiO₃ 中 Sr 和 Ba 的摩尔比为 1:1 的配比, 并加入与反应物总质量相同的 KCl 在乙醇介质中磁力搅拌 4 h, 干燥后的混合粉末在 1 200 ℃ 保温 4 h, 为了保持结果的可比性, 冷却至室温后对各种合成产物采用相同的清洗方式。干燥后的产物用日本理学 MAX2550 型 X 光衍射分析仪确定物相组成(Cu K_α 单色光谱, 40 kV), 并用日本电子光学公司 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜观察其形貌。

2 结果与讨论

2.1 SrTiO₃ 与 BaO 反应

图 3 所示为反应物 SrTiO₃ 及其与 BaO 在 KCl 熔盐中反应所得产物的 X 射线衍射谱。由图 3 可见, 合成产物 X 射线衍射峰的形式与 SrTiO₃ 的基本相同, 但各衍射峰位置较 SrTiO₃ 均向小角度发生了一定偏移。为了更准确地体现出这种偏移趋势, 在图 3 最下方同时给出了产物各衍射峰 2θ 位置相对于 SrTiO₃ 衍射峰的偏移量(以矩形宽度进行量化, 矩形左边为产物衍射峰对应位置, 右边为 SrTiO₃ 对应位置), 可见偏移量随着对应衍射角度的增加而增加。经检测分析得到产物相晶格常数 $a=0.3947\text{ nm}$, 由于 Ba²⁺ 的离子半径大

于 Sr²⁺ 的, Ba²⁺ 取代 SrTiO₃ 中的一部分 Sr²⁺ 后导致产物相晶格常数较 SrTiO₃ 对应的 $a=0.3905\text{ nm}$ 有了一定增加, 从而引起各衍射峰的衍射角位置产生相应偏移。因此认为 SrTiO₃ 中部分 Sr²⁺ 被 Ba²⁺ 取代生成了 (Sr, Ba)TiO₃。另外根据反应(1), 合成产物中应有 SrO 的存在, 但图 3(b) 中产物的 X 射线衍射谱内并未发现 SrO 对应 X 射线衍射峰, 这是由于在熔盐产物在清洗过程中 SrO 被去除所致。

图 4 所示为相应产物的 SEM 像。由图 4 可见, 其形貌由最初的片状 SrTiO₃ 耘晶转变成许多无规则

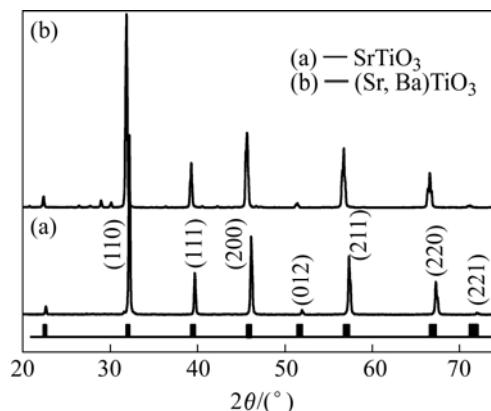


图 3 SrTiO₃ 及其与 BaO 在 KCl 熔盐中反应所得产物的 X 射线衍射谱

Fig.3 XRD patterns of SrTiO₃ (a) and product (b) by SrTiO₃ reacting with BaO in KCl flux

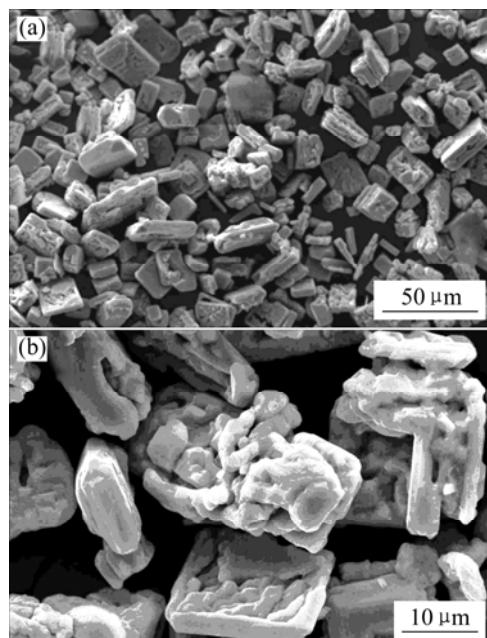


图 4 SrTiO₃ 与 BaO 在 KCl 熔盐中反应所得产物的 SEM 像

Fig.4 SEM images of products by SrTiO₃ reacting with BaO in KCl flux

(Sr, Ba)TiO₃ 细小晶粒聚集而成的片状团聚体。SrTiO₃ 和 BaO 表面不断被溶解引起 KCl 熔盐中 Sr²⁺、Ti⁴⁺和 Ba²⁺等离子浓度增加并饱和。由于 Ba²⁺离子在熔盐中的扩散速率远高于在 SrTiO₃ 粒子内的体扩散速率, Ba²⁺尚未置换 SrTiO₃ 中的 Sr²⁺就与其他离子重组生成 (Sr, Ba)TiO₃ 产物, 并在 SrTiO₃ 粒子表面大量非均匀形核和析出长大。由于 (Sr, Ba)TiO₃ 通过溶解-反应-析出的形式产生, 熔盐中的高扩散速率可以使合成 (Sr, Ba)TiO₃ 的反应进行得较为充分。另外, 熔盐溶解腐蚀程度不一致导致原来较为平整的 SrTiO₃ 表面变得凹凸不平, 而在这种凹凸表面上析出的 (Sr, Ba)TiO₃ 晶粒其晶体取向也会不一致。因此, 产物不能够在片状 SrTiO₃ 粒子表面发生外延长大并得到仍为片状的 (Sr, Ba)TiO₃ 晶粒, 而只能不断地在 SrTiO₃ 被溶解后所显露出的新生表面上无规则析出, 非取向长大、接触后通过烧结结合在一起形成片状多晶团聚体。

2.2 Sr₃Ti₂O₇ 与 BaO、TiO₂ 直接反应

图 5 所示为 SrTiO₃ 以及 Sr₃Ti₂O₇、BaO 和 TiO₂ 在 KCl 熔盐中直接反应所得产物的 X 射线衍射谱。由图 5 可见, 这类方式所得产物也主要为 (Sr, Ba)TiO₃, 其衍射峰位置也均相对于 SrTiO₃ 向小角度发生偏移, 且偏移量随着衍射峰对应 2θ 角度的增加而增加。另外图 5(b) 中出现了一些和 Sr₃Ti₂O₇ 相对应的衍射峰, 但是各衍射峰的 2θ 位置均呈现出与 (Sr, Ba)TiO₃ 相同的衍射峰偏移趋势, 因此认为 Ba²⁺ 也取代了 Sr₃Ti₂O₇ 中的部分 Sr²⁺ 生成 (Sr, Ba)₃Ti₂O₇。

图 6 所示为相应产物的 SEM 像。由图 6 可见, 产物中尺寸较大的 (Sr, Ba)TiO₃ 晶粒基本保持了 Sr₃Ti₂O₇

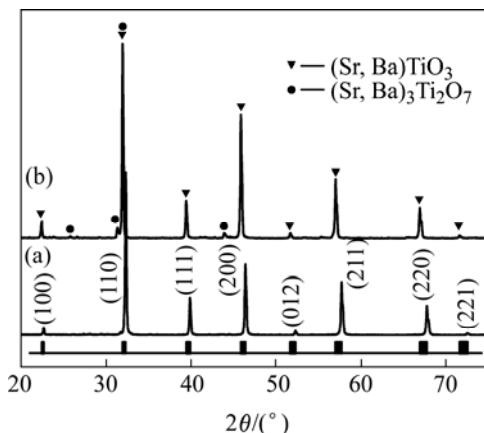


图 5 SrTiO₃ 和 Sr₃Ti₂O₇ 与 BaO、TiO₂ 在 KCl 熔盐中直接反应所得产物的 X 射线衍射谱

Fig.5 XRD patterns of SrTiO₃ (a) and product (b) by Sr₃Ti₂O₇ reacting with BaO and TiO₂ in KCl flux

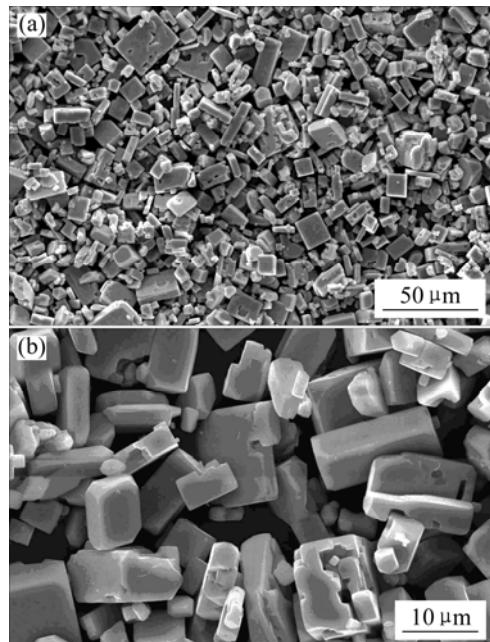


图 6 Sr₃Ti₂O₇ 与 BaO、TiO₂ 在 KCl 熔盐中直接反应所得产物的 SEM 像

Fig.6 SEM images of products by Sr₃Ti₂O₇ reacting with BaO and TiO₂ in KCl flux

O₇ 前驱体的片状形貌, 但厚度有所增加, 其尺寸宽度约为 10~20 μm, 厚度约为 2~5 μm, 同时也出现许多尺寸较小的块状和无规则状晶粒, 其大小约为 2~5 μm。

Sr₃Ti₂O₇、BaO 和 TiO₂ 共存于 KCl 熔盐中, BaO 与 TiO₂ 反应可得到非片状的 BaTiO₃ 晶粒。而 Sr₃Ti₂O₇ 为层状钙钛矿结构, 与第一类合成方式所用 SrTiO₃ 反应物中的 Sr²⁺ 在其钙钛矿结构中只有一种点阵位置相比, Sr₃Ti₂O₇ 中的 Sr²⁺ 可分别在完整钙钛矿结构和 Sr—O 层占据两种点阵位置, 其中处于 Sr—O 层内位置的 Sr²⁺ 更容易与 Ba²⁺ 发生置换, 并根据 Sr₃Ti₂O₇ 和 (Sr, Ba)TiO₃ 晶体结构之间的外延关系, 与 TiO₂ 反应后生成仍为片状的 (Sr, Ba)TiO₃ 晶粒。Sr—O 层中的部分 Sr²⁺ 被 Ba²⁺ 取代后进入熔盐中, 并使其 Sr²⁺ 浓度增加进而饱和, Ti⁴⁺ 浓度的增加则可以通过细小 TiO₂ 粉末溶于熔盐中实现, 因此根据溶解平衡关系, Sr₃Ti₂O₇ 粒子表面被溶解并产生 Sr²⁺ 和 Ti⁴⁺ 等离子的程度会大大降低, 从而继续保持平整状态。熔盐中的 Sr²⁺ 用于置换已生成 BaTiO₃ 晶粒中的 Ba²⁺, 得到块状或者无规则的 (Sr, Ba)TiO₃, 而 Ba²⁺ 用于置换 Sr₃Ti₂O₇ 中 Sr—O 层内的 Sr²⁺, 这样就使得熔盐中的离子通过溶解-反应-析出方式在 (Sr, Ba)TiO₃ 晶粒表面形核析出非片状形貌产物晶粒的数量大大减少。由于 Sr₃Ti₂O₇ 粒子与

Sr—O 层平行的(001)表面(即片状形貌的最大面)和(Sr, Ba)TiO₃ 钙钛矿结构之间晶格匹配度良好, 因此一部分通过溶解-反应-析出模式生成的(Sr, Ba)TiO₃ 产物会在继续保持平整状态的(001)表面上异质外延生长, 经基体-外延层之间的扩散均匀化后成为片状晶粒的一部分, 使片状晶体的厚度增加, 另一部分未发生外延长大的(Sr, Ba)TiO₃ 产物由于数量少, 在已有(Sr, Ba)TiO₃ 晶粒上非均匀形核长大后不能互相接触并形成团聚物, 而只能较为孤立地出现在合成产物中。因此, 产物中块状或无规则状的(Sr, Ba)TiO₃ 小晶粒来源于以下两种途径: 1) 熔盐中的 Sr²⁺置换由 BaO 和 TiO₂ 反应所得 BaTiO₃ 中的 Ba²⁺; 2) 通过溶解-反应-析出模式生成得到, 并以前者为主。

2.3 Sr₃Ti₂O₇ 与 BaO、TiO₂ 分步反应

此类反应途径是 Sr₃Ti₂O₇ 和 BaO 首先反应生成(Sr, Ba)₃Ti₂O₇, 然后通过(Sr, Ba)₃Ti₂O₇ 和 TiO₂ 进行第二次反应生成(Sr, Ba)TiO₃(如式(2)和(3)所示)。图 7 和 8 所示为这两步反应分别所用反应物 Sr₃Ti₂O₇ 及 SrTiO₃ 与各自所得产物的 X 射线衍射谱。对于第一步合成产物(Sr, Ba)₃Ti₂O₇, 部分 Sr²⁺被 Ba²⁺取代后导致晶格常数增加, 使其衍射峰位置较 Sr₃Ti₂O₇ 向小角度偏移, 且偏移量随着衍射角度的增加而增加(见图 7)。第二次合成所得产物虽然主要为(Sr, Ba)TiO₃, 但与前面两种合

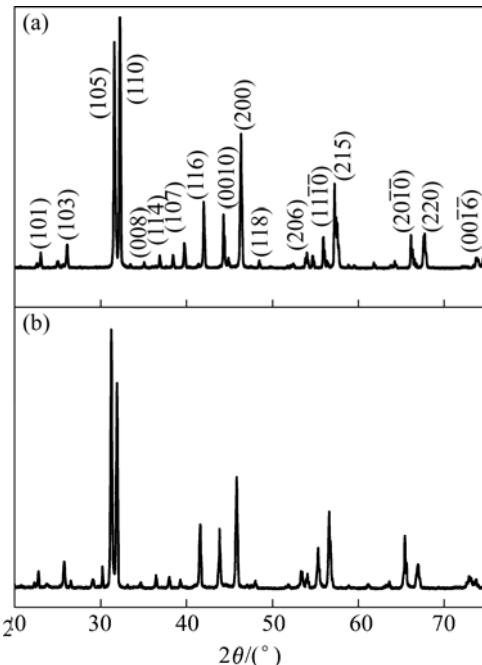


图 7 Sr₃Ti₂O₇ 及其与 BaO 在 KCl 熔盐助剂中反应所得产物的 X 射线衍射谱

Fig.7 XRD patterns of Sr₃Ti₂O₇ (a) and product (b) by Sr₃Ti₂O₇ reacting with BaO in KCl flux

成方式相比, 产物中(Sr, Ba)₃Ti₂O₇ 含量有了进一步提高(见图 8)。由于第二步反应中的反应物中只有(Sr, Ba)₃Ti₂O₇ 和 TiO₂, 因此产物中(Sr, Ba)₃Ti₂O₇ 的存在是由于(Sr, Ba)₃Ti₂O₇ 与 TiO₂ 反应未完全而残留所致。

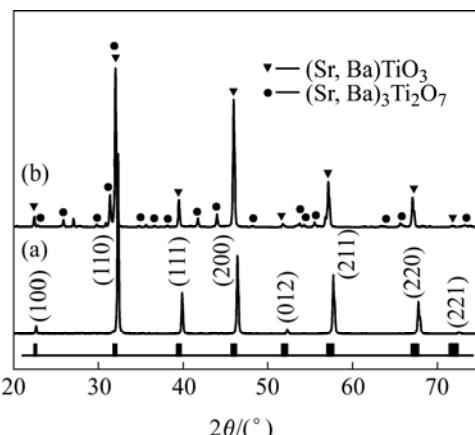


图 8 SrTiO₃ 和(Sr, Ba)₃Ti₂O₇ 与 TiO₂ 在 KCl 熔盐助剂中反应所得产物的 X 射线衍射谱

Fig.8 XRD patterns of SrTiO₃ (a) and product (b) by (Sr, Ba)₃Ti₂O₇ reacting with TiO₂ in KCl flux

图 9 所示分别为两次合成所得产物的 SEM 像。对于第一步合成反应, Ba²⁺在 Sr₃Ti₂O₇ 层状钙钛矿结构的 Sr—O 层内, 与部分 Sr²⁺发生置换生成仍为层状结构的(Sr, Ba)₃Ti₂O₇ 并继续保持片状形貌, 其尺寸宽度约为 10~20 μm, 厚度约为 2~5 μm(见图 9(a)和(b)所示)。在第二步合成反应中, (Sr, Ba)₃Ti₂O₇ 与 TiO₂ 反应, 并根据(Sr, Ba)₃Ti₂O₇ 与(Sr, Ba)TiO₃ 晶体结构之间的外延关系生成仍具片状貌的(Sr, Ba)TiO₃ 晶粒(见图 9(c)和(d))。由于这类合成方式没有第二种合成方式中出现的 BaO 与 TiO₂ 反应得到非片状 BaTiO₃, 进而部分 Ba²⁺ 被 Sr²⁺取代生成块状或者无规则(Sr, Ba)TiO₃ 小晶粒这一过程, 因此, 产物中块状或者无规则的小晶粒数量大幅度减少。同时, 也不可能像第一种合成方式那样大量离子共存于熔盐中, 并以通过溶解-反应-析出生成许多(Sr, Ba)TiO₃ 小晶粒, 因此产物中非(Sr, Ba)TiO₃ 产物含量也有所增加。

3 结论

1) SrTiO₃ 与 BaO 在熔盐中反应可获得以(Sr, Ba)TiO₃ 为主相的产物, 其中产物相通过反应物发生溶解反应在 SrTiO₃ 表面大量无规则析出且非取向长大, 经烧结结合在一起后最终形成片状多晶团聚体。

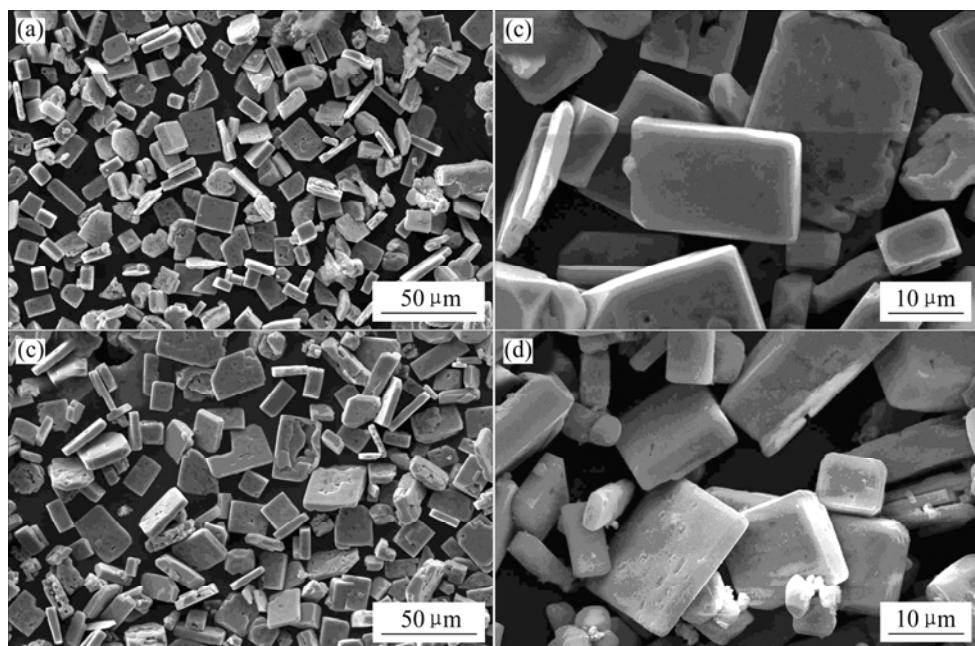


图9 两步合成反应分别所得产物的SEM像

Fig.9 SEM images of products prepared by the first and second synthesis respectively: (a), (b) $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$; (c), (d) $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$

2) $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 BaO 、 TiO_2 反应所得产物以 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ 为主, 尺寸较大的产物晶粒仍为片状形貌, 块状和无规则状小晶粒则通过 Sr^{2+} 置换由 BaO 与 TiO_2 反应所得非片状 BaTiO_3 晶粒中的 Ba^{2+} 和反应物的溶解-反应-析出过程两种途径生成, 并以前者为主。

3) 对于两步熔盐合成技术, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 先与 BaO 反应可得到片状 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, 片状 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 和 TiO_2 进一步反应可得到片状 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ 晶粒, 且由于这类方式没有 Sr^{2+} 置换由 BaO 与 TiO_2 反应所得非片状 BaTiO_3 晶粒中的 Ba^{2+} 这一过程, 块状和无规则状小晶粒数量大幅度减少。

REFERENCES

- [1] Damjanovic D. Contributions to the piezoelectric effect in ferroelectric single crystals and ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(10): 2663–2676.
- [2] Yilmaz H, Trolier-McKinstry S, Messing G L. Reactive templated grain growth of textured sodium bismuth titanate ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3) ceramics-II dielectric and piezoelectric properties [J]. Journal of Electroceramics, 2003, 11(3): 217–226.
- [3] Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M. Lead-free piezoceramics [J]. Nature, 2004, 432(7013): 84–87.
- [4] Messing G L, Trolier-McKinstry S, Sabolsky E M, Duran C, Kwon S, Brahmaroutu B, Park P, Oh K S. Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics [J]. Critical Review In Solid State and Materials Science, 2004, 29(2): 45–96.
- [5] Kwon S, Sabolsky E M, Messing G L, Trolier-McKinstry S. High strain, $\langle 001 \rangle$ textured $0.675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.325PbTiO_3 ceramics: templated grain growth and piezoelectric properties [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(2): 312–317.
- [6] Seabaugh M M, Cheney G L, Hasinska K, Azad A M, Sabolsky E M, Swartz S L, Dawson W J. Development of a templated grain growth system for textureing piezoelectric ceramics [J]. Journal of Intelligent Materials System and Structures, 2004, 15(3): 209–214.
- [7] Horn J A, Zhang S C, Selvaraj U, Messing G L, Trolier-McKinstry S. Templated grain growth of textured bismuth titanate [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(4): 921–926.
- [8] Sabolsky E M, Messing G L, Trolier-McKinstry S. Kinetics of templated grain growth of $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.35PbTiO_3 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(11): 2507–2513.
- [9] Kimura T, Miura Y, Fuse K. Texture development in barium titanate and PMN-PT using hexabarium 17-titanate heterotemplates [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2005, 2(1): 15–23.
- [10] Allahverdi M, Hall A, Brennan R, Ebrahimi M E, Marandian H N, Safari A. An overview of rapidly prototyped piezoelectric actuators and grain-oriented ceramics [J]. Journal of Electroceramics, 2002, 8(2): 129–137.

- [11] 黄国军, 黄新友. 钛酸锶钡粉体制备方法研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2005, 29(6): 69–72.
HUANG Guo-jun, HUANG Xin-you. Progress in preparation of (Ba, Sr)TiO₃ powders [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2005, 29(6): 69–72.
- [12] 沈志刚, 陈建峰, 刘方涛, 初文广. Ba_{1-x}Sr_xTiO₃纳米粉体的直接沉淀法合成、结构与介电特性[J]. 功能材料, 2003, 34(5): 556–558.
SHEN Zhi-gang, CHEN Jian-feng, LIU Fang-tao, CHU Wen-guang. Synthesis, structure and properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ nanopowders by direct reactive precipitation [J]. Journal of Functional Materials, 2003, 34(5): 556–558.
- [13] Tsuzuki A, Kato K, Kusumoto K, Torii Y. Preparation and characterization of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ film by sol-gel processing [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(12): 3055–3058.
- [14] Boyle T J, Clem P G, Rodriguez M A, Tuttle B A, Heagy M D. Neo-pentoxide precursor Synthesis, solution preparation and electronic properties of (Ba, Sr)TiO₃ thin film derived from a solution route [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1999, 16(1/2): 47–55.
- [15] Liu H X, Sun X Q, Zhao Q L, Xiao J, Ouyang S. The syntheses and microstructures of tabular SrTiO₃ crystal [J]. Solid-State Electronics, 2003, 47(12): 2295–2298.
- [16] Takeuchi T, Tani T, Satoh T. Microcomposite particles Sr₃Ti₂O₇-SrTiO₃ with an epitaxial core-shell structure [J]. Solid State Ionics, 1998, 108(1/4): 67–71.
- [17] Watari K, Brahmaroutu B, Messing G L, Trolier-Mckinstry S, Cheng S C. Epitaxial growth of anisotropically shaped single-crystal particles of cubic SrTiO₃ [J]. Journal of Materials Research, 2000, 15(4): 846–849.
- [18] West D L, Payne D A. Microstructure development in reactive-templated grain growth of Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃-based ceramics: template and formulation of effects [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(5): 769–774.
- [19] Yilmaz H, Messing G L, Trolier-McKinstry S. Reactive templated grain growth of textured sodium bismuth titanate (Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-BaTiO₃) ceramics-I processing [J]. Journal of Electroceramics, 2003, 11(3): 207–215.
- [20] 宋煜昕, 李承恩, 晏海学. 熔盐法制合成 SrBa₂Ta₂O₉粉体[J]. 无机材料学报, 2002, 17(1): 145–148.
SONG Yu-xin, LI Cheng-en, YAN Hai-xue. SrBa₂Ta₂O₉ powder synthesized by molten salt methods [J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(1): 145–148.

(编辑 李艳红)