

还原退火 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 织构陶瓷的结构和电性能

黄茜茜, 高峰, 李金锦, 李志强, 杨圣杰

(西北工业大学 材料学院 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要:采用片状形貌的 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 为模板籽晶, 通过模板晶粒生长法(TGG)结合流延叠层烧结技术制备出晶粒择优取向的 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 织构陶瓷, 研究了还原气氛退火处理对于 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 织构陶瓷微观组织结构的影响规律。结果表明, 在 1 500 °C 不同保温时间下制备的陶瓷主晶相均为 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, 且有沿(00 l)面择优取向晶粒形貌, 其织构度随保温时间的延长呈增大趋势; 将 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 织构陶瓷在 Ar 气中退火处理后陶瓷中发生了相变, 生成了新相 Sr_2TiO_4 , 且 Sr_2TiO_4 含量随退火温度升高和退火时间延长而减少; 退火处理后陶瓷的织构度减小; 平行和垂直流延方向上介电常数存在各向异性, 且退火处理后介电常数减小。

关键词: $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$; 流延成型; 织构度; 择优取向; 还原气氛退火处理; 相变; SrO

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A

The Microstructure and Dielectric Properties of Textured $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ Ceramics Annealed in Reducing Atmosphere

HUANG Xixi, GAO Feng, LI Jinjin, LI Zhiqiang, YANG Shengjie

(State Key Lab. of Solidification Processing, College of Material Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Using plate-like $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ particles as templates, textured $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics of orientated grains were fabricated by Templated Grain Growth (TGG) technique combining with tape casting method. The effects of the microstructure of textured $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics annealed in reducing atmosphere Ar were investigated. The results showed that the main crystalline phase of the ceramics sintered at 1 500 °C for different soaking times were $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, the preferred orientation of the grain morphology was along (00 l) crystal plane, of which the texture fraction increased with the increasing of soaking times. Phase transformation occurred on the surface of the textured $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics annealed in Ar atmosphere, generating a new phase Sr_2TiO_4 . With the increase of the annealing temperature and annealing time, the content of Sr_2TiO_4 decreased. The texture fraction degraded after the annealing. The dielectric constant parallel and perpendicular to the tape casting direction showed anisotropy and the dielectric loss decreased after annealing.

Key words: $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$; tape casting; texture fraction; preferred orientation; reducing annealing; phase change; SrO

0 引言

热电材料是一种利用固体内部载流子运动实现热能和电能直接相互转换的功能材料, 在新能源、微电子、航空航天及军事国防等领域有广泛的用途, 对开发新型能源和保护环境具有重要意义。良好的热电性要求具有 Seebeck 系数 S 大, 电导率 σ 高, 且热导率 κ 低^[1]。 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \dots$) 是一种天然超晶格层状结构, 由 n 层钙钛矿 SrTiO_3 结构和

一层 SrO 沿 c 轴交替排列叠加组合而成, 这种结构称为 Ruddlesden-Popper(RP)型结构^[2]。SrO 层和 SrTiO_3 层的内界面能有效提高声子散射, 显著降低热导率, 如 Lee 等^[3]的研究, 采用 Nb 对 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 的 Ti 位掺杂取代, 与相同状态下的 SrTiO_3 相比其热导率在室温下和 727 °C 时分别降低约 50% 和 30%。目前 $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ 得到的最大热电优值为 0.24^[1], 其热电性较低的原因是 SrO 绝缘层

收稿日期: 2013-08-01

基金项目: 西安市科技计划基金资助项目(CXY1351(4)), 西北工业大学种子基金资助项目(Z2013017)

作者简介: 黄茜茜(1987-), 女, 河南洛阳人, 硕士生, 主要从事热电材料的制备和性能研究。通信作者: 高峰(1976-), 男, 甘肃兰州人, 教授, 主要从事电子功能陶瓷材料的研究。E-mail: gaofeng@nwpu.edu.cn

的插入在降低热导率的同时也降低了材料的电子输运性能。通过结构设计使晶粒在生长过程中择优取向,形成氧化物热电织构材料,可以在 ab 面内得到较大的 σ ,且不影响 Seebeck 系数^[4]。如 Mikami 等^[5]采用热锻工艺制备了高度择优取向的 p 型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 材料,800 °C 时材料的功率因子($PF = S^2\sigma$)为 $8 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$,是晶粒随机排列材料的 6 倍。此外,研究^[6]表明,还原气氛退火处理能增加陶瓷材料中的氧空位,使其半导化,因此可对 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 氧化物陶瓷在还原气氛条件下进行退火处理使其半导化,从而增大材料的导电性。

由于 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 化合物的 RP 相结构属于亚稳态结构,对烧结气氛非常敏感,想要通过还原气氛退火处理增大陶瓷材料氧空位来提高 σ ,必须保证退火过程中结构的稳定性。目前对于 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 氧化物热电材料的织构化及还原气氛退火处理的研究尚未见报道,因此本文选择模板籽晶生长法和流延成型工艺制备 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (简称 S3T) 织构陶瓷,研究烧结工艺及还原气氛退火处理对材料相结构和织构度的影响规律,为制备高性能 RP 相热电织构陶瓷材料奠定基础。

1 实验

实验原料为分析纯的 SrCO_3 、 TiO_2 和 Bi_2O_3 。基体材料组成为 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 + 10\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ (质量分数),先将原料按摩尔比配料后球磨混合 24 h,烘干后将粉体在 1 150 °C 保温 4 h 预烧;然后将预烧粉二次球磨,烘干。以上述二次球磨粉为基体材料,以熔盐法制备的片状 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (S3T) 粉体为模板籽晶, S3T 籽晶的质量分数为 15%,将粉体与粘合剂、分散剂、消泡剂等有机溶剂混合后流延成面积为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$,厚为 $30 \mu\text{m}$ 的基片,然后将基片依次叠合,于 70 °C 下 150 MPa 热压合制备出厚为 1.5 mm 和 3 mm 的叠层膜片,经热水均压、切割、排胶后在 1 500 °C 下保温 2 h、4 h、8 h、16 h 烧结。将制备的陶瓷试样打磨抛光,分别进行 XRD 物相分析和扫描电子显微镜(SEM)微观结构分析。

将 1 500 °C 保温 16 h 下制备的陶瓷试样打磨抛光,然后在 Ar 气氛中进行还原退火处理。退火条件为:在 1 200 °C、1 300 °C、1 400 °C 退火 4 h;在 1 400 °C 退火 2 h、4 h 和 8 h,其中 Ar 气的流量为

20 mL/min。将退火处理后的试样进行微观结构分析和电性能测试。

采用荷兰 Panalytical 分析仪器公司的 X'Pert PRO 衍射仪,对陶瓷试样进行物相分析,扫描步长一般为 0.033 °,扫描范围一般选取 $20^\circ \sim 70^\circ$;采用 X-max20/INCA250 SEM 观察陶瓷样品的微观组织形貌和能谱分析仪对陶瓷样品进行成分分析;采用 Agilent E4980 测试陶瓷试样的介电常数和介电损耗,测试频率为 1 kHz。

2 结果和讨论

图 1 为 1 500 °C,不同保温时间、在空气中烧结的陶瓷试样(平行于流延方向)的 XRD 图谱。由图可看出,不同保温时间条件下制备的陶瓷主晶相均为 S3T,同时含有微量的 $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (S4T)。与 S3T 标准卡片 (PDF # 782479) 的衍射峰相比,陶瓷的 (0010)、(006) 等衍射峰明显增强,其中 (0010) 面和 (006) 面最显著,说明沿 (00 l) 面有明显的择优取向。S3T 和 S4T 为同源化合物,形成的 S4T 同样具有沿 (00 l) 面的择优取向,但两者衍射峰角度相差很少,且 S4T 的含量较少,当衍射峰的角度差小于 0.5° 时 XRD 中难以显现,因此仅在 25° 附近的 (008) 面对应的衍射峰。

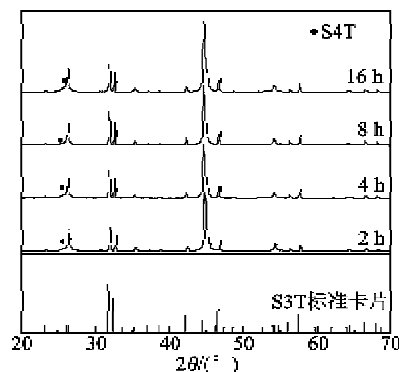


图 1 不同保温时间陶瓷的 XRD 图谱

采用 Lotgering 因子 f 来表征样品的织构度,计算公式^[7]为

$$f = \frac{p - p_0}{1 - p_0} \quad (1)$$

$$p = \frac{\sum I_{(00l)}}{\sum I_{(hkl)}} \quad (2)$$

$$p_0 = \frac{\sum I_{0(00l)}}{\sum I_{0(hkl)}} \quad (3)$$

式中: I 为所对应衍射峰的相对强度; p_0 (00 l) 晶面

衍射峰强度与 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体各晶面衍射峰强度总和的比值(针对非织构试样); p 为择优取向晶面($00l$)晶面衍射峰强度与 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 晶体各晶面衍射峰强度总和的比值(针对织构试样); $0 < f < 1$, f 值越大陶瓷的取向程度越高, 即当晶粒完全定向排布时 $f=1$, 晶粒自由生长时 $f=0$ 。将图 1 中的 XRD 数据代入式(1)~(3), 计算出在不同保温时间下陶瓷的 f , 如图 2 所示。随着保温时间的延长, f 呈增大趋势, 在保温 16 h 下 $f=0.52$ 。

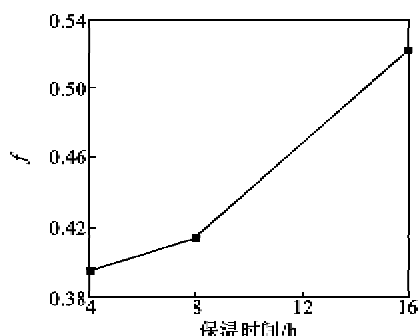


图2 不同保温时间下陶瓷的 f

图 3 为 1500°C 、不同保温时间陶瓷垂直于流延方向的 SEM 照片。由图可知, 陶瓷试样有明显片层状晶粒形貌, 且随着保温时间的延长择优取向的晶粒增多, 这与根据 XRD 数据计算出的织构度变化一致; 陶瓷晶粒间孔隙较多, 密度较低, 随着保温时间的延长, 密度呈增大趋势。

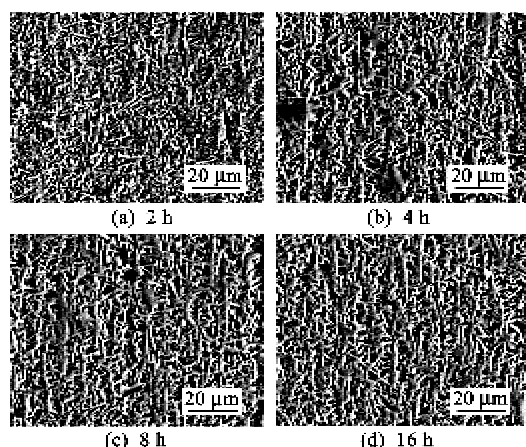


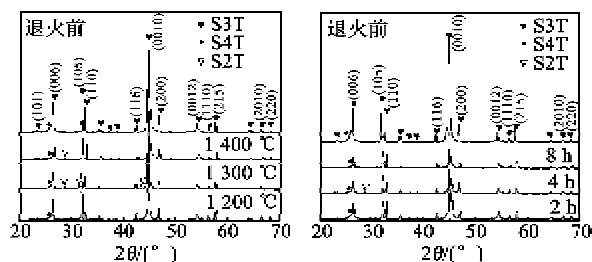
图3 不同保温时间下陶瓷的 SEM 照片

模板晶粒生长法制备的织构陶瓷为奥斯瓦尔德熟化机制, 即大晶粒生长的同时消耗了细小的基体晶粒^[8]。成核过程中小于临界尺寸的晶粒被大尺寸模板晶粒逐渐消耗, 最终较大的晶粒形成具有特定取向的形貌结构。基体材料中加入了质量分数为 15% 的 S3T 模板籽晶, 在流延成型过程中片状 S3T

模板晶粒在刮刀的剪切应力的作用下沿流延方向定向排布, 烧结过程中基体粉料向 S3T 片状籽晶扩散, 并在各个表面上形核。四方结构的 S3T 在 ab 平面内 TiO_6 八面体共顶点相联而成, 且在 ab 面内无限伸展, 在沿 c 方向上每隔 2 个 TiO_6 八面体, 就被一层 SrO 层分隔开, 如此交替堆叠而成。S3T 晶体结构中 c 方向上 SrO 层的存在形成了较大的能量势垒, 生长速率较慢, a 、 b 方向生长阻力较小, 生长速率较快。烧结过程中, 由于大小晶粒间尺寸差为晶粒的快速生长提供驱动力, 大的籽晶晶粒消耗小的基体晶粒, 得到片层状结构 S3T 晶粒, 因此最终形成具有明显择优取向的晶粒形貌结构。烧结过程中晶粒定向生长的驱动力来自大小晶粒间的尺寸差, 基体晶粒的生长会减小模板生长的动力, 甚至使模板生长停止^[9], 两者之间存在足够的尺寸差异导致织构化进程得以延续。保温时间的延长, 择优取向的晶粒增多, 这是由于增大了烧结驱动力所致。

此外, S3T 本身的片层状结构使其难以烧结致密化。陶瓷的致密化从本质上说是在系统表面能降低的驱动力下, 晶粒相互接近, 调整形状, 减小总表面积和排除孔隙的过程, 该过程必然沿着阻力最小的方向进行。在烧结过程中 S3T 晶粒沿着 a 、 b 方向的生长阻力较小, c 方向生长阻力较大, 因此沿 c 方向堆垛生长的晶粒间孔隙较多, 同时由于模板籽晶的加入限制了晶粒的自由生长, 形成更多的孔隙, 抑制晶界的运动^[10], 导致 S3T 织构陶瓷难以致密化。随着保温时间的延长, 孔隙的排除和晶粒生长较充分, 密度增大。

图 4 为 1500°C 保温 16 h 下制备的陶瓷在不同退火条件下陶瓷试样表面的 XRD 图谱。由图可看出, 在较低的退火温度和较短的退火时间下陶瓷表面无相变, 随着退火温度的增大和退火时间的延长, 生成一定量的 Sr_2TiO_4 (S2T), 且随退火温度的增大和退火时间的延长, S2T 的含量又减少乃至消失。



(a) 不同温度退火 4 h (b) 在 1400°C 不同时间退火处理
图4 S3T 织构陶瓷在不同退火条件的 XRD 图谱

将图 4 中 XRD 的数据代入式(1)~(3), 计算陶

瓷表面的 f , 表 1 为在不同退火条件下处理后陶瓷表面的织构度和物相。结果表明在退火处理后, 陶瓷中发生了相变, 有 Sr_2TiO_4 和 $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 产生。同时可以观察到退火处理后织构度与退火处理前相比

均有所降低, 在退火时间为 4 h 下, 随着退火温度的升高陶瓷表面的织构度呈先增加后减小的趋势; 退火温度为 1 400 °C 时, 随退火时间的延长织构度呈小幅降低趋势。

表 1 退火处理后的 S3T 陶瓷表面的织构度

	退火处理前	退火温度(4 h)			退火时间(1 400 °C)		
	1 500 °C/16 h	1 200 °C	1 300 °C	1 400 °C	2 h	4 h	8 h
织构度	0.522	0.434	0.491	0.456	0.479	0.456	0.446
失重		0.51%	0.56%	0.57%	0.39%	0.57%	0.58%
物相	S3T+S4T	S3T+S4T	S3T+S2T+S4T	S3T+S2T+S4T	S3T+S4T	S3T+S2T+S4T	S3T+S2T+S4T

Jacob 等^[10] 通过实验测量 Sr_2TiO_4 (S2T)、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (S3T) 及 $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (S4T) 的标准吉布斯自由能变化如下:

$$\Delta G^\circ(\text{Sr}_2\text{TiO}_4) \pm 110 (\text{J/mol}^{-1}) = -159\,385 + 3.770(\text{T/K}) \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ(\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7) \pm 190 (\text{J/mol}^{-1}) = -285\,827 + 10.022(\text{T/K}) \quad (5)$$

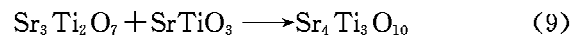
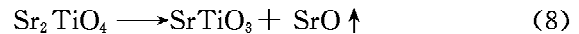
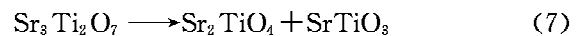
$$\Delta G^\circ(\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}) \pm 284 (\text{J/mol}^{-1}) = -409\,197 + 14.749(\text{T/K}) \quad (6)$$

随着 n 的增大, $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 的标准吉布斯自由能逐渐减小, ΔG 越小化合物越稳定, 说明 $\text{S2T} < \text{S3T} < \text{S4T}$, S2T 最不稳定, 而 S4T 较稳定, 从热力学角度证明了 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 化合物的 RP 相的稳定性随着 $n(=1, 2, 3)$ 的增大而增大。

在还原气氛退火过程中 S3T 发生相变, S2T 的生成量随退火温度的升高呈减小的趋势, 说明 S2T 在 1 300 °C 的稳定性大于 1 400 °C; 在相变过程中, S3T 分解生成 S2T 和 ST, 但是陶瓷表面的 XRD 结果未显示出 S2T 相当的 SrTiO_3 (ST) 的衍射峰, 而 S4T 的衍射峰强度有小幅增强, 原因是相变过程产生的 ST 和 S3T 反应生成了 S4T。在空气中烧结陶瓷的 XRD 物相衍射峰除了主晶相 S3T, 含有微量的 S4T 峰, 无 S2T 衍射峰, 证明 S3T 和 S4T 的稳定性大于 S2T, 这与 O. Lebacqz 等^[11] 和 Mecoy 等^[12] 通过第一性原理计算的结果一致; 在还原气氛中退火处理 ST 和 S3T 反应生成了少量的 S4T, S4T 的稳定性大于 S3T, 证明了 O. Lebacqz 等^[11] 的观点, 而与 Mecoy 等^[12] 认为 S3T 的稳定性大于 S4T 的结论相反。

在退火 4 h 下, 1 200 °C 时无相变产生, 但存在一定的失重和密度的小幅降低, 说明 S3T 在此退火条件下存在一定量气体挥发; 在 1 300 °C 时 S2T 具

有较大的稳定性, 相变产生的 ST 与 S3T 反应生成了 S4T, 因此陶瓷表面出现一定强度的 S2T 衍射峰, 同时 S4T 含量略有增加; 随着退火温度升高, S2T 稳定性降低, 易分解生成 SrO, SrO 易挥发, 在退火过程中部分流失, 因此 S2T 的含量相对减少。上述结果表明, S2T 相在 1 400 °C 条件下稳定性较低, 延长退火时间使 S2T 更易分解生成 SrO, 因此随着退火时间的延长, SrO 的挥发量增多。退火处理过程材料的相变反应式如下:



式(7)~(9)证明了图 4 中 XRD 图谱中的变化, 也证实了试样在退火中产生的失重是由于 SrO 的挥发造成。

取退火处理后的试样垂直于流延方向的新鲜断口, 观察退火前后试样表面晶粒形貌的变化。图 5 为退火处理前后陶瓷断口外部的 SEM 照片, 退火处理后陶瓷表层晶粒形貌中择优取向晶粒与内部晶粒相比减少, 陶瓷内部的晶粒形貌与退火前相比无明显变化。

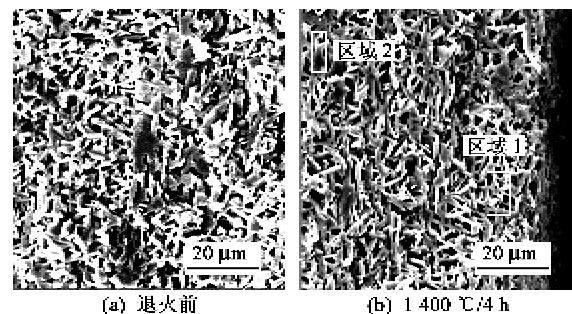


图 5 退火处理前、后 S3T 织构陶瓷断口表层 SEM 照片

表 2 为 S3T 织构陶瓷在 1 400 °C 退火 4 h 内部和近表面的 EDS 分析结果。S2T、S3T、S4T 的

$r(\text{Sr})/r(\text{Ti})$ (摩尔比) 分别为 2.0、1.5、1.3。在 1400 °C 退火 4 h, 区域 1 中 $r(\text{Sr})/r(\text{Ti})$ 为 1.8, 说明存在一定量的 S2T; 内部(区域 2) $r(\text{Sr})/r(\text{Ti})$ 接近退火前物相组成, 证明相变仅发生在试样表层, 其中区域 2 的氧元素质量分数(34.49 %)明显小于区域 1(25.25 %), 说明试样内部形成了一定的氧空位。

表 2 退火处理后 S3T 织构陶瓷的 EDS 分析

元素	原子数分数/%	
	区域 1(近表面)	区域 2(内部)
O	70.73(34.49%)	60.57(25.25%)
Ti	10.44	14.78
Sr	18.83	24.65
$r(\text{Sr})/r(\text{Ti})$	1.80	1.67
总计	100	100

退火处理后择优取向晶粒减少, 织构度降低, 这是由于空气中有较高的氧分压, 制备的 S3T 织构陶瓷晶粒间孔洞较多, 烧结过程中存在一定量的表面吸附氧, 退火过程中存在高温失氧及 S3T 晶体内部的 SrO 挥发。气体的挥发是一个扩散过程, 首先从晶粒内部扩散富集于晶界, 然后从晶界挥发出去, 从而造成定向排布的晶粒变得杂乱。同时 S3T 晶体内部 SrO 的挥发促进了氧空位的形成^[13], S3T 晶格内部氧空位的形成降低了晶体层状排列的有序度, 造成具有择优取向衍射面的衍射峰强度减弱, 从而降低了织构度, 因此织构度与退火前相比减小。

图 6 为退火前、后 S3T 织构陶瓷平行和垂直于流延方向上的介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan \delta$, 其中退火温度为 1400 °C, 退火时间 0 为退火前。由图可看出, 陶瓷试样介电性能具有明显的各向异性, 且退火处理后陶瓷的 ϵ_r 有一定程度的减小。

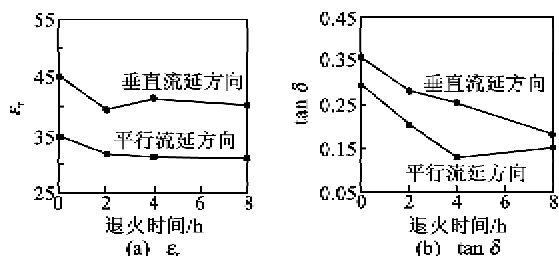


图 6 退火前、后 S3T 织构陶瓷的 ϵ_r 和 $\tan \delta$

垂直流延方向上的 ϵ_r 大于平行方向, 这是由于制备的 S3T 织构陶瓷晶粒形貌结构的各向异性造成了 ϵ_r 的各向异性。退火前退火处理后试样的 ϵ_r 均有一定程度的减小, 说明退火处理后形成了氧空位使试样的绝缘性降低。此外, 研究^[14]表明, Sr_{n+1}

$\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 化合物的 ϵ_r 随着 n 减小而降低, 即 S3T 的 ϵ_r 大于 S2T。在退火过程中生成了一定量的 S2T, 因而使 ϵ_r 在一定程度上减小。 $\tan \delta$ 的变化规律与 ϵ_r 类似。

3 结论

1) 采用流延成型工艺制备出织构度为 0.52 的 S3T 织构陶瓷, 在 1500 °C 不同保温时间下制备的陶瓷主晶相均为 S3T, 且有沿(00 l)面择优取向晶粒形貌, 其织构度 f 随保温时间的延长呈增大趋势。

2) 还原气氛退火处理后陶瓷中发生了相变, S3T 分解生成 S2T 和 ST, 同时 ST 和 S3T 反应生成 S4T, 且 S2T 含量随着退火温度升高和退火时间的延长而减少, 说明 S4T 的稳定性大于 S3T, S2T 的稳定性最低。

3) 陶瓷内部的晶粒形貌和物相与退火前相比无明显变化, 相变发生在陶瓷的表层; 在退火过程中, 由于氧和 SrO 的挥发造成织构度降低, 同时形成一定的氧空位。S3T 陶瓷织构组织的存在造成介电性能的各向异性, 且退火后介电常数 ϵ_r 减小。

参考文献:

- [1] WANG Y F, LEE K H, HYUGA H, et al. Enhancement of thermoelectric performance in rare earth-doped $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ by symmetry restoration of TiO_6 octahedra [J]. *Electroceram*, 2010, 24: 76-82.
- [2] RUDDLESDEN S N, POPPER P. The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure [J]. *Acta Crystall Ogr*, 1958, 11: 54-55.
- [3] LEE K H, KIM S W, OHTA H. Ruddlesden-Popper phases as thermoelectric oxides: Nb-doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)$ ($n=1,2$) [J]. *Appl Phys*, 2006, 100: 063717.
- [4] MASSET A C, MICHEL C, MAIGNAN A, et al. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [J]. *Am Phys Soc*, 2000, 62(1): 166.
- [5] MIKAMI M, GUILMEAU E, FUNAHASHI R, et al. Enhancement of electrical properties of the thermoelectric compound $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ through use of large-grained powder [J]. *Mater Res*, 2005, 9(23): 2491.
- [6] 钟朝位, 张松人, 李应中, 等. 还原气氛对表面层陶瓷电容器介电性能的影响 [J]. *压电与声光*, 2003, 25(6): 459-461.

ZHONG Chaowei, ZHANG Shuren, LI Yingzhong, et al. The influence of reducing atmosphere on electric properties of semi-conducting ceramic capacitors [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2003, 25(6): 459-461.

(下转第 411 页)