

# 助熔剂法生长二钛酸钡单晶

徐 军,张立果,贺晓平

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**针对二钛酸钡仅在一窄小的温度区间热力学稳定,其单晶制备比较困难的问题,首次利用助熔剂法生长二钛酸钡单晶.以合成的二钛酸钡粉末为前驱体,以偏硼酸钡为助熔剂,以少量氧化硼为相稳定剂,二钛酸钡和偏硼酸钡的摩尔比为2:3,二钛酸钡和氧化硼的摩尔比为1:0.25,泡料温度为1 180 ℃,降温速率为3.3 ℃/h.温度降至1 080 ℃时,终止温度程序,使其自然降至室温.成功地生长出了二钛酸钡单晶,晶体尺寸大约为2.5 mm×0.3 mm×0.3 mm.

**关键词:**二钛酸钡;单晶;助熔剂法

**中图分类号:**TM22<sup>+</sup>1

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2012.06.013

## 0 引 言

铁电材料具有良好的压电、介电、铁电、光电、热释电、及非线性光学等特性,在微电子、光电子等领域表现出广阔的应用前景,因此受到极大关注并被广泛研究<sup>[1]</sup>.铁电体的制备、结构、性能和应用已成为新材料研究的热点之一.二钛酸钡( $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ )是一种新型的无铅铁电材料,属于 $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ 系亚稳态的物质<sup>[2-7]</sup>.研究表明, $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 晶体结构为单斜晶系,空间群 $C_2$ ,具有极高的介电各向异性:在发生极化的 $b$ 轴方向,在居里温度475 ℃附近介电常数达到30 000,是 $\text{BaTiO}_3$ 的2~3倍;而在垂直于 $b$ 轴的方向,介电常数仅在100附近,且基本与频率和温度无关<sup>[3]</sup>.因此获得优质大尺寸的单晶和具有 $b$ 轴取向的织构化致密陶瓷和薄膜对 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 的实用化具有重要意义.然而,由于 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 仅在一个狭小的温度区间热力学稳定,因而样品的制备比较困难<sup>[5]</sup>.从笔者查阅的文献看,制备 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 单晶有急冷法和区熔法<sup>[2-3]</sup>.本文通过助熔剂法成功制备了针状 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 单晶.

## 1 实 验

### 1.1 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 前驱体粉末的制备

以 $\text{BaCO}_3$ (国药,分析纯,纯度 $\geq 99\%$ )和 $\text{TiO}_2$ (国药,分析纯,纯度 $\geq 99\%$ )微粉为原料,按摩尔比 $n(\text{BaCO}_3):n(\text{TiO}_2)=1:2$ 配料混合均匀后用

行星式球磨机在乙醇介质中用玛瑙球球磨6 h(转速504 r/min),干燥后置于刚玉坩埚中在900 ℃预烧5 h,冷却,再在乙醇介质中球磨6 h(转速504 r/min),干燥后置于刚玉坩埚中放入硅碳棒箱式炉中在1 230 ℃下焙烧20 h就得到 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 前驱体粉末.

### 1.2 助熔剂 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ 的制备

以 $\text{BaCO}_3$ (国药,分析纯,纯度 $\geq 99\%$ )和 $\text{B}_2\text{O}_3$ (分析纯,阿拉丁试剂)为原料,按摩尔比 $n(\text{BaCO}_3):n(\text{B}_2\text{O}_3)=48:52$ 配料混合均匀,放入Pt坩埚中,然后放入硅碳棒箱式炉中在1 000 ℃下恒温处理5 h,再降到750 ℃恒温晶化处理72 h就得到 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ .

### 1.3 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 单晶的生长

以制备的 $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 前驱体粉末为晶体生长原料,以 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ 为助熔剂,以少量 $\text{B}_2\text{O}_3$ 为添加剂, $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 和 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ 的摩尔比为2:3, $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为1:0.25,按相应比例进行配料并混合均匀,放入Pt坩埚中,然后放入管式升降电炉中进行晶体生长.采用硅钼棒加热,将混合均匀的配料加热到1 180 ℃,然后缓慢降温,降温速率约为3.3 ℃/h,当温度降至1 080 ℃时,终止温度程序,使自然降温至室温,得到无色透明的针状晶体.

采用转靶X射线衍射(XRD)分析仪(日本理学D/Max-RB)分析晶体的物相,利用双目体视显微镜(JSZ6连续变倍体视显微镜)观察晶体的

收稿日期:2012-05-12

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金,湖北省教育厅科学研究重点项目(D20101504).

作者简介:徐 军(1970-),男,湖北武汉人,教授,博士.研究方向:电子功能材料.

外部形貌。

## 2 结果与讨论

图 1 是固相反应合成的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  前驱体粉末的 XRD 图,通过与  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的标准衍射谱(JCPDS 34-0133)相比,可以看到,所得前驱试样的特征衍射峰与  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的标准峰完全吻合.并且没有其它相的衍射峰,说明得到的是单一物相的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ .

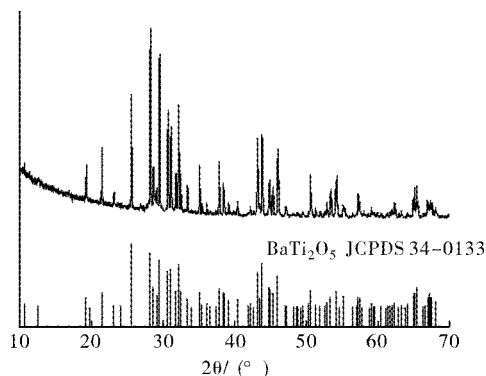


图 1 1230 °C 下焙烧的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  前驱体粉末的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  precursors calcined at 1230 °C

图 2 是合成的  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  的 XRD 图,通过与  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  的低温相  $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$  和高温相  $\alpha - \text{BaB}_2\text{O}_4$  的标准衍射谱(分别是 JCPDS 38-0722 和 JCPDS 15-0862)比较,可以看到,所制备的  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  的特征衍射峰与  $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$  的标准峰基本吻合,制备的  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  主要为  $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$ ,仅含少量的  $\alpha - \text{BaB}_2\text{O}_4$  相。

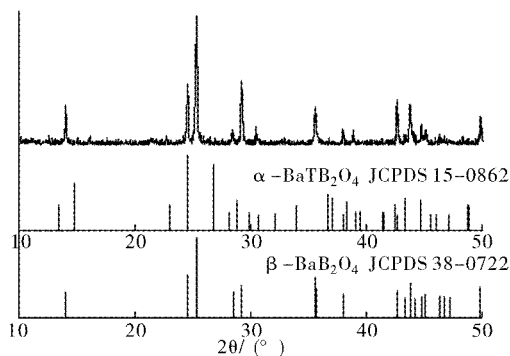


图 2 助熔剂  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  粉末的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  flux

图 3 是生长晶体的 XRD 图,可以看到结晶良好,与  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的标准衍射谱(JCPDS 34-0133)相比,所生长的晶体的特征衍射峰与  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的标准峰完全吻合.在 XRD 图上还可以看到有  $\text{BaTiO}_3$  (JCPDS 31-0174)的衍射峰,这是因为在生长出针状  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  晶体的同时还有少量微小的  $\text{BaTiO}_3$

晶粒生成.对未超声清洗的样品,有些  $\text{BaTiO}_3$  晶粒粘附在针状  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  晶体上,如图 4 所示。

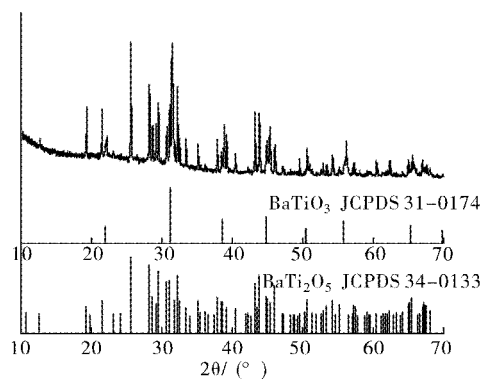


图 3  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  晶体的粉末 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of the  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  single crystals

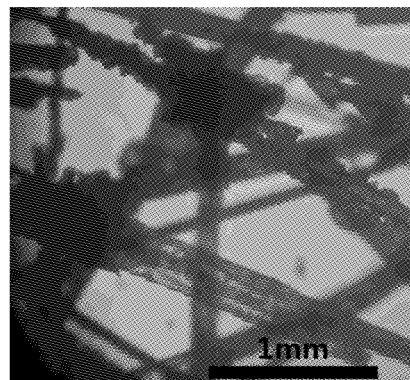


图 4 未超声清洗的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  单晶的外部形貌照片

Fig.4 Image of the  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  single crystals before ultrasonic cleaning

图 5 是超声清洗之后的针状  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  晶体的外部形貌照片,可以看到,晶体发育良好,晶体透明度高,尺寸达到了  $2.5 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ .根据  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的晶体结构及对称性,其针状晶体的长度方向应为二次对称的  $b$  轴方向。

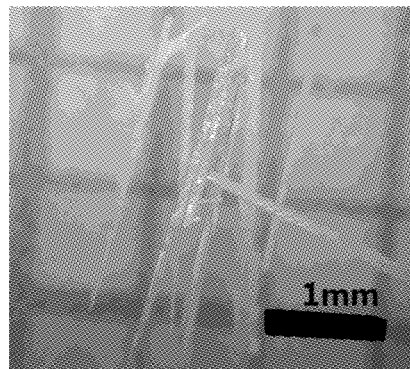


图 5 超声清洗后的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  单晶的外部形貌

Fig.5 Image of the  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  single crystals after ultrasonic cleaning

由于  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的热力学稳定区间很窄

( $1\,220 \sim 1\,230\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>[5]</sup>,因此其单晶的助熔剂法制备比较困难.在实验中若仅用  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  做助熔剂则只能得到  $\text{BaTiO}_3$  晶体,无  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  生成.可以推测,在助熔剂法生长  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  晶体过程中添加一种能够扩大  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  相稳定区的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  相稳定剂将有助于助熔剂法制备  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  晶体的成功.最近有文献报道  $\text{B}_2\text{O}_3$  具有稳定  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  相,扩大  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  热力学稳定区的作用<sup>[8]</sup>.在本实验中,通过添加少量  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,以  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  为助熔剂,成功地制备了  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  单晶.

### 3 结 语

通过添加  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  的相稳定剂扩大其热力学稳定区间,首次用助熔剂法生长出了  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  单晶.生长的晶体呈针状,发育良好,透明度高,尺寸达到了  $2.5\text{ mm} \times 0.3\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ .通过优化晶体生长条件,将有助于获得更大尺寸的  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  单晶.

#### 参考文献:

- [1] Scott J F. Applications of Modern Ferroelectrics [J]. Science, 2007, 315: 954 – 959.
- [2] Akishige Y, Fukano K, Shigematsu H. New ferroelectric  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  [J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42 (8A): L946 – L948.
- [3] Akashi T, Iwata H, Goto T. Dielectric property of single crystalline  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  prepared by a floating zone method [J]. Mater Trans, 2003, 44 (8): 1644 – 1646.
- [4] Xu J, Akishige Y. Relaxor in KF – doped  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ceramics by spark plasma sintering [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92: 052902 – 1 – 3.
- [5] Zhu N, West A R. Formation and Stability of Ferroelectric  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  [J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93 (1): 295 – 300.
- [6] Zhang J, Yu J, Chao M, et al. Textured  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ceramic synthesized by laser rapid solidification method and its dielectric properties [J]. J Mater Sci, 2012, 47: 1554 – 1558.
- [7] Wang J, Wang C, Shen Q, et al. Preparation of ferroelectric  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  thin films on Pt (111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by pulsed laser deposition [J]. Alloys and Compounds, 2012, 512: 140 – 143.
- [8] Li G, Tu R, Goto T. Preparation of polycrystalline  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ferroelectric ceramics [J]. Mater Lett, 2009, 63 (27): 2280 – 2282.

## Growth of barium dititanium single crystals by flux method

XU Jun, ZHANG Li-guo, HE Xiao-ping

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** To overcome the difficulty of growing barium dititanate single crystals due to the narrow temperature range for its thermodynamic stability, we tried and successfully synthesized barium dititanate single crystals by a flux method for the first time. We used barium dititanate powders as precursors, barium metaborate as flux and boron oxide as additives to stabilize the barium dititanate phase. The molar ratio of barium dititanium to barium borate was 2:3, and the molar ratio of barium dititanium to boric oxide was 1:0.25; the soaking temperature was  $1\,180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; the crystal growth stopped after the temperature decreased slowly to  $1\,080\text{ }^{\circ}\text{C}$  with a cooling rate  $3.3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ . The crystals of  $2.5\text{ mm} \times 0.3\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$  in size were obtained.

**Key words:** barium dititanium; single crystal; flux method

本文编辑: 蔡晓宁