

# 金红石 ( $\text{TiO}_2$ ) 单晶体生长及制备条件的研究\*

卢铁城 林理彬

(国家教委辐射物理及技术开放实验室, 四川大学物理系 成都 610064)

邹 萍

(四川大学分析测试中心 成都 610064)

## 摘 要

以  $\text{TiO}_2$  超微粉为原料, 采用焰溶法制备了金红石单晶体, 并在不同的退火温度下, 对晶体进行了氧化退火研究. 利用紫外-可见分光光度计、红外谱仪等分析测试手段对晶体的光吸收性质进行了测试. 此外, 本文对微粉性状、生长气氛等对晶体生长的影响进行了探讨.

关 键 词 金红石单晶体,  $\text{TiO}_2$  超微粉, 氧化退火

分 类 号 O 18

## 1 引言

金红石是二氧化钛的高温相氧化物, 纯晶体为淡黄色透明晶体. 化学配比的金红石一般为绝缘体, 当略被还原时, 就成为  $n$  型半导体. 其结构<sup>[1]</sup>如图 1 所示, 四方晶系, 空间对称群为  $D_{4h}^{14}(\text{P4}_2/\text{mmn})$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  处于  $\text{O}^{2-}$  围成的近似八面体的中心,  $\text{O}^{2-}$  处于  $\text{Ti}^{4+}$  围成的近似等边三角形的中心. 金红石具有物理性质的多样性和独特的光化学性能. 物理性质的多样性<sup>[2]</sup>主要表现在高熔点、高折射率、大介电常数、在可见-近红外波段透过性好, 被用作小体积、高效能的特殊介电材料、红外窗口材料、方解石的换代品、光集成电路的耦合棱镜和光隔离器件等光通讯领域<sup>[3]</sup>. 光化学性能主要表现在光致还原有机分子、光催化氧化无机物、光电解水<sup>[4]</sup>等, 特别是光电解水, 引起了人们极大兴趣, 大量科学工作者想藉此获得从太阳能到化学能转换的途径, 取得氢气这一洁净高效能源<sup>[5,6]</sup>.

自 1949 年 Moore 等人利用焰溶法第一次制备了人工金红石单晶体<sup>[7]</sup>以来, 至今产生了许多种制备技术, 主要有焰溶法、水热法、助熔剂法、提拉法、区熔法等. 关于金红石的生长, 国内至今尚未见文献报道. 本文采用焰溶法生长金红石单晶体.

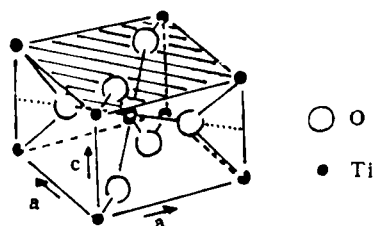


图 1 金红石晶体结构

Fig.1 Structure of rutile single crystals

## 2 实验过程

### 2.1 金红石单晶体的制备

\* 1997-01-23 收到初稿, 1997-03-27 收到修改稿

国家自然科学基金资助项目 (19375033), 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题 (9361009)

金红石单晶体生长用  $\text{TiO}_2$  超微粉, 由硫酸氧钛铵高温固相反应法制备<sup>[8]</sup>.

晶体生长设备为改进的 SJZ 型烧结机, 结构示意图如图 2 所示. 将干燥的  $\text{TiO}_2$  超微粉装入粉斗, 当小锤以 60 次/min 的频率敲击粉斗顶部时, 粉料就随氧气流经内心管从喷嘴喷射而出. 氢、氧气在出口处相交, 混合燃烧形成氢氧焰, 携带粉料进入结晶炉, 在结晶炉内形成一定的温度分布. 将顶部粘有刚玉砂和白泥混合物的拉杆(托柱)自下而上升入视窗的下部. 粉料在拉杆顶部中间逐渐堆成 1~2mm 宽粉锥. 缓慢加大氧气流量, 粉锥长入高温区, 温度达到熔点时, 顶部熔为小圆球. 缓缓加大投粉量及氧气流量, 开启拉杆自动下降装置, 使其缓缓下降. 由于温度梯度的变化, 过冷的熔体就先结晶, 因粉量增大、温度提高, 小圆球逐渐长为蘑菇状. 当晶体顶部长成所需尺寸时, 保持氧气流量和投粉量, 晶体等径生长至所需长度, 同时关掉氢气和氧气, 晶体在炉煲内停留 0.5h 后, 取出放到石棉盒中, 冷却至室温.

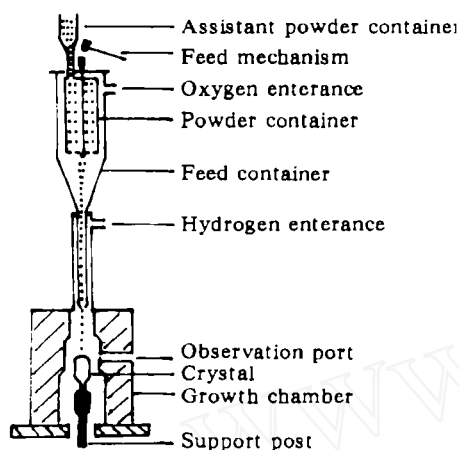


图 2 晶体生长设备结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of crystal growth apparatus

实验中, 分别选择氢气流量为 0.55、0.60、0.65、和  $0.70\text{m}^3/\text{h}$  等几种生长气氛, 选择市售  $\text{TiO}_2$  微粉、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  800°C 热分解所得  $\text{TiO}_2$  微粉等不同性状的微粉作为原料, 进行了试生长.

金红石晶体刚从炉煲中取出时为不透明的蓝黑色, 这主要是因为氧空位造成的, 要想使晶体透明, 需在氧化气氛中进行氧化退火. 利用 SSX-8-16 型箱式高温炉, 分别选用 1000、1400°C 作为氧化退火温度, 对晶体进行了氧化退火研究.

## 2.2 分析测试

沿晶体生长方向, 将晶体切为 1.5mm 厚的薄片, 研磨, 抛光. 用 SHIMADZU UV2100 型紫外-可见分光光度计 (UV-VIS) 和 NICOLET FT-IR 170SX 型红外光谱仪 (FT-IR) 测试晶体的光吸收特性, 并与日本中住晶体研究所制备的金红石单晶体进行了比较.

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体的宏观观察及光吸收特性

#### 3.1.1 晶体的宏观观察

如图 3 所示, (a) 为未经氧化的金红石单晶体, 呈不透明深蓝黑色, 断口有明亮光泽, 顶盖为红褐色, 呈半球形, 为生长时熔融层形状; (b) 为经过 1400°C、12h 自然氧化退火的晶体; (c) 为经过 1000°C、24h 自然氧化退火的晶体. 后两者在颜色上没有明显的差异, 均为淡黄色.

#### 3.1.2 晶体的光吸收特性

从晶体的 UV-VIS(图 4) 和 FT-IR 吸收谱(图 5) 来看, 自制晶体峰形与日本样品及有关文献报道<sup>[9]</sup> 的基本一致, 表明其为金红石单晶体. 从 UV-VIS 吸收谱来看, 自制晶体平带部分不如日本晶体光滑, 整体吸收也较强, 表明其光学质量与日本晶体相比还有差距. 从 FT-IR 吸收谱来看, 日本样品在  $3276$  和  $3317\text{cm}^{-1}$  有强的双吸收峰, 自制 1# 样品吸收峰不

明显, 2# 样品则有明显吸收. 根据有关文献<sup>[10]</sup>知, 由于晶体在氢氧燃烧气氛下生长, 晶体中自然就有残余 H 存在, 其与 O 形成 O-HO 键, 在 IR 谱上表现为双峰吸收. 从对比两个样品的制备条件分析, 这个吸收的强弱似乎与晶体氧化程度有关, 氧化充分, 吸收峰弱; 氧化不充分, 吸收峰强. 对 2# 样品在空气中进行高能电子辐照退火处理, 发现原有的 3276、3317cm<sup>-1</sup> 双吸收峰消失, 证明了上述分析.

### 3.2 粉料性状对晶体生长的影响

晶体生长中发现, 市售 TiO<sub>2</sub> 微粉在成晶过程中, 不断有气泡放出, 在下粉的同时, 可看到顶部有明亮的光斑闪烁, 其产物顶盖为灰黑色, 剖开来看, 晶体表面光滑, 内部却呈黑色炭渣的疏松结构, 氧化后呈白色石灰状. Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 800°C 热分解所得 TiO<sub>2</sub> 微粉在成晶过程中, 未发现有气泡放出, 生长稳定, 其产物外观与硫酸氧钛铵热分解所得微粉长出的晶体一样, 表面光滑, 顶盖为红褐色, 剖开后却为黑色炭渣, 在靠近表面的外沿呈现明亮的晶体光泽, 高温氧化后呈白色石灰状, 比市售 TiO<sub>2</sub> 烧结物致密. 这两种粉料难以形成透明单晶.

原因在于其性状不能满足熔法晶体生长的要求, 前者颗粒尺寸较大, 后者分散性不好, 生长中要么出现二次熔融, 放出气泡, 形成疏松结构; 要么因熔融不充分, 形成单晶与多晶的混合物. 粉料疏松、分散性好, 且颗粒细小、均匀的性状是单晶生长的关键因素.

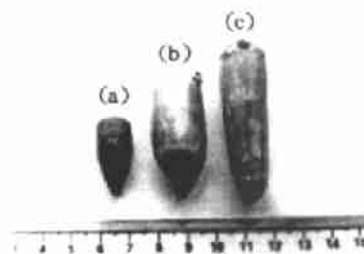


图 3 金红石单晶体照片

Fig.3 Photos of rutile single crystals

(a) before oxidized, (b) after oxidized at 1400°C for 12h, (c) after oxidized at 1000°C for 24h

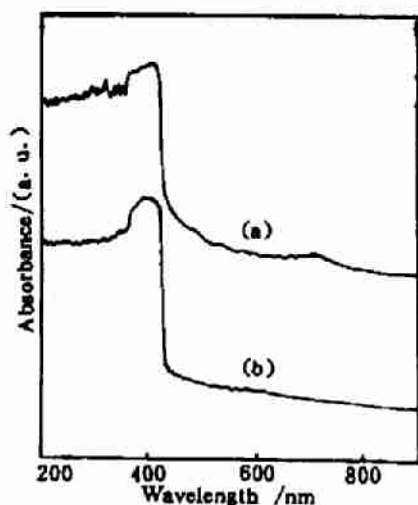


图 4 金红石单晶体的 UV-VIS 吸收谱

Fig.4 UV-VIS absorption spectra of rutile single crystals

(a) Sichuan University; (b) Nakazumi crystal corp.

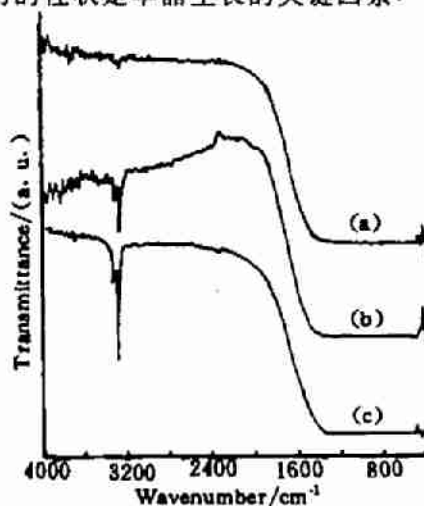


图 5 金红石单晶体的红外吸收谱

Fig.5 Infrared absorption spectra of rutile single crystals

(a) 1# sample of Sichuan University; (b) 2# sample of Sichuan University; (c) Nakazumi crystal corp.

### 3.3 不同气氛下的晶体生长

实验发现,在所选择的氢气流量范围内,炉煲内的温度似乎与氢气流量关系不大,主要与氧气有关.熔晶时氧气流量基本均为  $0.34\text{m}^3/\text{h}$ . 氢气流量在  $0.55\sim 0.65\text{m}^3/\text{h}$  范围内,晶体均能很好生长,熔晶时氢氧比为  $1.62\sim 1.91$ ;晶体扩肩到直径为  $18\text{mm}$  时的氧气流量为  $0.41\text{m}^3/\text{h}$ ,氢氧比为  $1.34\sim 1.59$ . 在氢气流量为  $0.70\text{m}^3/\text{h}$  时,晶体难以扩肩,直径较小.对晶体进行相同条件下的氧化处理后发现,氢气流量为  $0.55\sim 0.60\text{m}^3/\text{h}$  时,长出的晶体为淡黄色;氢气流量为  $0.60\sim 0.65\text{m}^3/\text{h}$  时,长出的晶体为金红色.两者色泽差异表明,氢气流量大小对晶体中氧缺失影响的程度不同,使得晶体色心结构和光吸收略有差异,从而呈现出不同的色泽.氢气流量为  $0.70\text{m}^3/\text{h}$  时,长出的晶体经高温氧化后成为不透明的淡黄色固体.在不同生长气氛下的晶体生长表明,在氢气流量为  $0.55\sim 0.60\text{m}^3/\text{h}$  时,氢氧比  $< 2$ , 认为是所谓的富氧生长气氛,能实现单晶的生长;在氢气流量为  $0.70\text{m}^3/\text{h}$ 、氧气为  $0.34\text{m}^3/\text{h}$  时,虽能达到晶体熔点,但氢氧比为  $2.06$ ,为中性、偏富氢气氛,不能抑制氧的缺失,难以长成单晶.

### 3.4 不同退火温度下晶体的氧化退火

分别在  $1000$ 、 $1400^\circ\text{C}$  高温下,对晶体进行了  $6$ 、 $12$ 、 $24\text{h}$  自然氧化退火处理,发现  $1000^\circ\text{C}$ 、 $12\text{h}$  氧化退火,晶体大部分已由黑色变为淡黄色,但在靠近顶盖的上部有亮蓝黑色,剖开后发现相应部分的芯部仍为黑色,表明未氧化完全;在  $1000^\circ\text{C}$  下进行  $24\text{h}$  退火,发现晶体可以充分脱色,但未能消除生长时的应力,切割时易开裂.在  $1400^\circ\text{C}$  下退火  $12\text{h}$ ,晶体直接氧化为淡黄色晶体,切割时不开裂;缩短退火时间到  $6\text{h}$ ,也能实现晶体的脱色,但晶体在切割时会因退火不透而开裂.从实验结果来看, $1400^\circ\text{C}$ 、 $12\text{h}$  是较佳的氧化退火条件.氧化退火中,升温速率一定要慢,否则晶体可能在升温过程中造成开裂.

## 4 结论

1. 以  $\text{TiO}_2$  超微粉为原料,利用焰熔法制备了金红石单晶体.
2. 采用  $1400^\circ\text{C}$ 、 $12\text{h}$  的氧化退火条件能对晶体很好地进行氧化退火.
3. 粉料疏松、分散性好,且颗粒细小、均匀才能实现金红石的生长;在氢氧比  $< 2$  的生长气氛下,基本均能实现单晶的生长.

## 参 考 文 献

- 1 Wyckoff R W G. Crystal Structures Handbook. New York: Interscience Publishing Company, 1948
- 2 中住让秀, ヤラミックス, 1968, **3** (9): 731-738
- 3 中住让秀, ヤラミックス, 1986, **21** (4): 291-298
- 4 Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238**: 37-38
- 5 Ghosh A K, Maruska H P. *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124** (10): 1516-1522
- 6 Hugenschmidt M B, Gamble L. *Surface Science*, 1994, **302**: 329-340
- 7 Moore C H. *Trans. Am. Inst. Mel. Engrs.*, 1949, **184**: 194-199
- 8 卢铁城, 林理彬等. 四川大学学报 (自然科学版), 1996, **33** (物理学专辑): 72-77
- 9 Grant A F. *Review of Modern Physics*, 1959, **31** (3): 646-674
- 10 Hippel A V, Kalnajs J. *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, **23**: 779-799

## Study on Single Crystal Growth and Preparation Conditions of Rutile

LU Tie-Cheng LIN Li-Bin

*(Radiation Physics & Technology Laboratory Department of Physics, Sichuan University  
Chengdu 610064 China)*

ZOU Ping

*(Analytical and Testing Center, Sichuan University Chengdu 610064 China)*

### Abstract

The rutile single crystals were grown by Verneuil method with the raw material of the ultrafine  $\text{TiO}_2$  powder. The crystals were oxidized and annealed at different temperature for different time. The optical absorption of the crystals was investigated by means of UV-VIS, FT-IR. Moreover, the influence of the powder characters and the growth atmosphere on the crystal growth was also studied.

**Key words** rutile single crystal, ultrafine  $\text{TiO}_2$  powder, oxidization and anneal