

## 水热可控合成多面体 $\text{BiFeO}_3$ 颗粒

陈险峙, 杨若琳, 朱刚强, 周剑平, 吕 丽, 边小兵, 刘 鹏

(陕西师范大学 物理与信息技术学院, 西安 710062)

**摘 要:** 以  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为水热反应原料, 选择  $\text{KOH}$  作为矿化剂合成单相  $\text{BiFeO}_3$ . 通过调节  $\text{KOH}$  浓度和升降温速率可控合成了规则的大尺度多面体  $\text{BiFeO}_3$  颗粒. 发现高碱浓度有利于合成规则多面体  $\text{BiFeO}_3$  颗粒, 合适的水热降温速率是影响高结晶度  $\text{BiFeO}_3$  颗粒合成的重要因素之一. 当  $\text{KOH}$  浓度为 6 和 8 mol/L, 降温速率为  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$  时, 产物为高结晶度准立方和截角立方颗粒, 当降温速率调节为  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$  时, 产物为表面粗糙的立方八面体和截角八面体颗粒. 当  $\text{KOH}$  浓度为 8 mol/L, 降温速率约为  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  时, 产物为表面粗糙且有孔洞的截角立方颗粒. 通过扫描电镜图片观察到其形貌演变过程并解释了大尺度多面体  $\text{BiFeO}_3$  颗粒的形成机制.

**关 键 词:** 可控水热合成;  $\text{KOH}$  浓度及升降温速率; 单相  $\text{BiFeO}_3$ ; 形成机制  
**中图分类号:** O782 **文献标识码:** A

## Tunable Synthesis of Polyhedron Bismuth Ferrite Particles via Hydrothermal Route

CHEN Xian-Zhi, YANG Ruo-Lin, ZHU Gang-Qiang, ZHOU Jian-Ping, LÜ Li, BIAN Xiao-Bing, LIU Peng

(College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract:** Bismuth ferrite ( $\text{BiFeO}_3$ ) powders were hydrothermally synthesized by using  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  as starting materials, and  $\text{KOH}$  used as a mineralizer. The large-scale polyhedral  $\text{BiFeO}_3$  particles were obtained by controlling  $\text{KOH}$  concentration, heating and cooling rate. It was found that the large-scale polyhedral  $\text{BiFeO}_3$  particles were synthesized favorably at the high  $\text{KOH}$  concentrations and an appropriate cooling rate was an important factor for synthesis of high crystallinity  $\text{BiFeO}_3$  particles. The quasi-cubic and truncated cubic particles of high crystallinity were obtained at the  $\text{KOH}$  concentration of 6 and 8 mol/L with the cooling rate of  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ , respectively. The rough cubo-octahedron, truncated octahedron particles were obtained by changing the cooling rate to  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ . The rough truncated cubic particles with pores were obtained by changing the cooling rate to  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Morphologies evolution of large-scale polyhedron bismuth ferrite particles were observed by scanning electron microscope. The formation mechanism of the regular morphologies was also discussed.

**Key words:** tunable hydrothermal synthesis;  $\text{KOH}$  concentration and heating and cooling rate; single phase  $\text{BiFeO}_3$ ; formation mechanism

多铁性材料同时具有铁电性和磁性, 是一种新型多功能材料, 在数据存储、自旋电子学和微电子学领域具有广阔的应用前景, 受到人们广泛的关注. 目前,  $\text{BiFeO}_3$  是研究最为广泛的多铁性材料之一,

它在室温下同时具有两种结构有序, 即铁电有序 (居里温度  $T_c=1100\text{ K}$ )<sup>[1-2]</sup>和 G 型反铁磁有序 (尼尔温度  $T_N=650\text{ K}$ )<sup>[2]</sup>, 且两者之间存在明显的耦合作用<sup>[3-4]</sup>, 可以实现磁性和铁电性的互相调控. 但由于

收稿日期: 2010-09-09; 收到修改稿日期: 2010-11-10

基金项目: 国家自然科学基金(50972088); 中央高校基本科研业务专项基金(GK201001005)

National Natural Science Foundation of China (50972088); Fundamental Research Funds for the Central Universities (GK201001005)

作者简介: 陈险峙(1985-), 男, 硕士研究生. E-mail: chenxianzhi1985@126.com

通讯作者: 周剑平, 教授. E-mail: zhoujp@snnu.edu.cn

块体  $\text{BiFeO}_3$  中存在缺陷、非化学计量比和铁元素变价等问题,使得块体漏导较大,  $\text{BiFeO}_3$  具有非公度正弦螺旋结构,周期为 62 nm,这一空间调制结构造成离子磁矩相互抵消,使得块体在宏观测量中难以观测到净磁矩<sup>[5]</sup>. 为了提高其性能,制备高质量单相  $\text{BiFeO}_3$  纳米粉体是关键之一,因为  $\text{BiFeO}_3$  和其他功能材料一样,其性质很大程度上取决于材料的形貌、尺寸、维度及结晶度<sup>[6-7]</sup>,并且材料的微观结构和形貌可控性对基础研究和应用技术都非常重要. 另外,  $\text{BiFeO}_3$  的禁带宽度较小(2.1~2.5 eV)<sup>[8]</sup>,还可用作光催化材料,其微观结构和形貌对光催化性能也有影响<sup>[7,9-10]</sup>. 所以对  $\text{BiFeO}_3$  的形貌、尺寸、维度及结晶度控制是非常重要的. 水热法是近年来得到广泛重视和深入发展的一种制备材料的湿化学方法,其特点之一就在于通过调节水热条件可实现对材料微观结构和形貌的控制.

本工作通过水热法成功制备出了形貌规则的大尺度多面体  $\text{BiFeO}_3$  颗粒,有准立方体、截角立方体、立方八面体及截角八面体. 通过扫描电镜图片观察到了其形貌演变过程并给出了关于大尺度多面体  $\text{BiFeO}_3$  颗粒的可能形成机制.

## 1 实验

### 1.1 实验原料

以硝酸铋( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )和硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )为初始原料, KOH 为矿化剂,水热合成  $\text{BiFeO}_3$  粉体,其中硝酸铋( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )和硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )购自天津市博迪化工有限公司,氢氧化钾(KOH)购自国药集团化学试剂有限公司.

### 1.2 实验过程

使用容积为 32 mL 的聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜,保持添充比为 80% 进行反应,并设定反应浓度为 0.03 mol/L,即生成产物 0.768 mmol. 首先按设定好的化学配比准确称量好 0.3763 g (0.768 mmol) 硝酸铋和 0.3150 g (0.768 mmol) 硝酸铁放进装有少量去离子水的烧杯,搅拌 30 min,再加入一定浓度的氢氧化钾调节反应前驱物的碱浓度,然后把混合溶液装进反应釜中,设定升降温速率后,在 200℃ 反应 6 h,得到样品. 产物经去离子水充分洗涤多次后,于 80℃ 干燥 10 h,得到粉体样品.

### 1.3 样品表征

使用日本 Rigaku 公司 D/max-2550/PC 型 X 射线衍射仪对所制备产物的物相进行分析,测试条件为:铜靶辐射源,石墨单色器,管压 40 kV,管流 50 mA,

扫描速率  $10^\circ/\text{min}$ ,狭缝宽 10 mm,步长  $0.02^\circ$ ,测量范围为  $10^\circ \sim 70^\circ$ . 采用荷兰飞利浦 Quanta 200 环境扫描电子显微镜(SEM)来观测产物的尺寸及形貌. 采用美国尼高力仪器公司的红外光谱仪(Avatar360)检测粉体的 Fe-O 键的振动,扫描范围为  $7500 \sim 370 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 KOH 浓度对 $\text{BiFeO}_3$ 颗粒形貌的影响

为了分析不同碱浓度下  $\text{BiFeO}_3$  颗粒形貌的变化,实验抽取 2、4、6 和 8 mol/L 四组碱浓度进行实验分析. 升温 and 降温速率分别控制为  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  和  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

图 1 为反应温度为 200℃,碱浓度分别为 2、4、6 和 8 mol/L 反应 6 h 所得产物的 XRD 图谱. 升温 and 降温速率分别控制为  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  和  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ . 当碱浓度分别为 2、4、6 和 8 mol/L 时,产物都是纯的单相  $\text{BiFeO}_3$  (JCPDS:71-2494).

图 2 为反应温度为 200℃,碱浓度分别为 2、4、6 和 8 mol/L 反应 6 h 所得产物的 SEM 照片. 当碱浓度为 2 mol/L 时,球形  $\text{BiFeO}_3$  小晶粒(直径大约为 500 nm)附着在不规则的球形大颗粒上. 当碱浓度为 4 mol/L 时,不规则的块状  $\text{BiFeO}_3$  颗粒出现,其周围是一些不规则的小晶粒. 当碱浓度增加为 6 mol/L 时,得到了表面不平整的  $\text{BiFeO}_3$  大立方颗粒(长、宽、高均约为 10  $\mu\text{m}$ ). 继续增加碱浓度至 8 mol/L 时,得到了规则、致密的高结晶度截角立方大颗粒(长、宽、高均约为 40  $\mu\text{m}$ ). 说明随着 KOH 浓度的增加,  $\text{BiFeO}_3$  颗粒存在着由小变大并由不规则到规则的变化规律. 现已有一些关于  $\text{CuO}_2$  多面

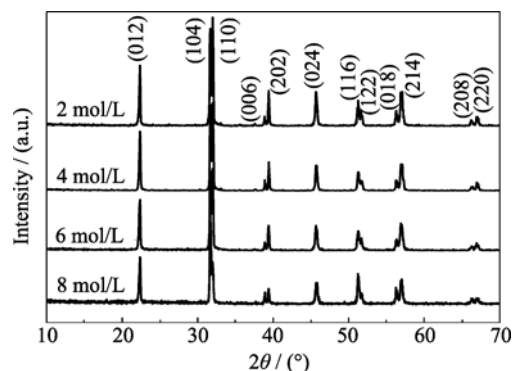


图 1 反应温度为 200℃,碱浓度分别为 2、4、6 和 8 mol/L 反应 6 h 所得产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples synthesized at 200℃ for 6 h with different KOH concentrations of 2, 4, 6 and 8 mol/L

The heating and cooling rates are  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  and  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ , respectively

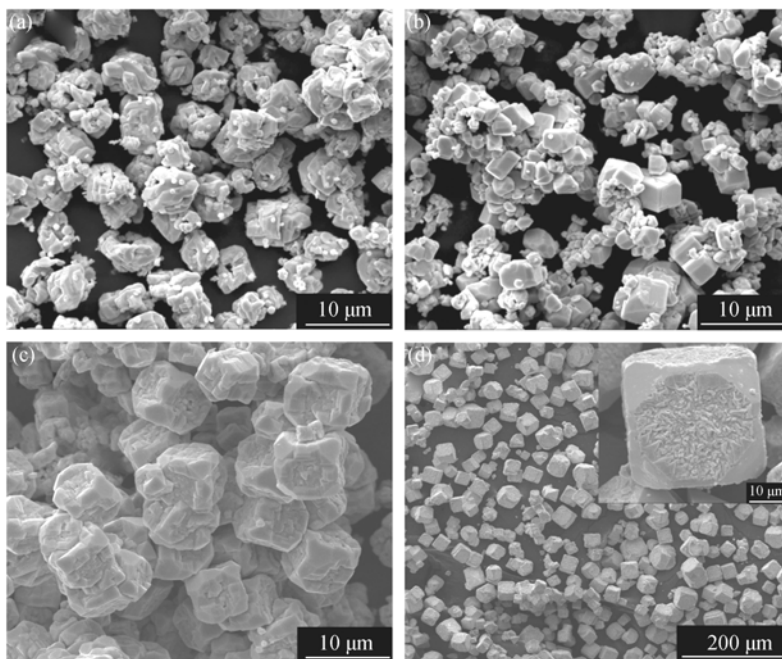


图 2 反应温度为  $200^\circ\text{C}$ , 碱浓度分别为 2、4、6 和 8 mol/L 反应 6 h 所得产物的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the samples synthesized at  $200^\circ\text{C}$  for 6 h with different KOH concentrations of (a) 2, (b) 4, (c) 6 and (d) 8 mol/L

The heating and cooling rates are  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  and  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ , respectively

体晶粒的报道<sup>[11-13]</sup>, 但合成大尺度多面体  $\text{BiFeO}_3$  颗粒的报道并不多<sup>[6-7]</sup>. 实验通过调控水热条件成功制备出大尺度多面体  $\text{BiFeO}_3$  颗粒. 如图 2 (a), 在低碱浓度(KOH 浓度为 2 mol/L)下, 只有少数小晶粒会吸附在大颗粒表面能较低的位置上, 这是因为在低碱浓度下, 颗粒表面能不会有明显改变, 大多数晶粒随机无取向性聚集, 最终得到各向同性生长的  $\text{BiFeO}_3$  球形颗粒. 高碱浓度(KOH 浓度为 4、6 和 8 mol/L)会明显改变颗粒表面能, 表面能存在差异而导致颗粒沿不同方向具有不同的聚集速率, 颗粒最终会发生选择性聚集生长, 发育为规则的多面体颗粒.

## 2.2 降温速率对 $\text{BiFeO}_3$ 颗粒形貌及结晶度的影响

为了进一步说明  $\text{BiFeO}_3$  颗粒的选择性聚集生长, 实验改变了水热体系的降温速率. 图 3 为反应温度为  $200^\circ\text{C}$ , 降温速率调节为  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ , 反应时间为 6 h, 在不同碱浓度条件下合成产物的 XRD 图谱. 当碱浓度分别为 2、4、6 和 8 mol/L 时, 产物都是纯的单相  $\text{BiFeO}_3$  (JCPDS:71-2494).

图 4 为降温速率调节为  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ , 反应温度为  $200^\circ\text{C}$ , 碱浓度分别为 2、4、6 和 8 mol/L 反应 6 h 所得产物的 SEM 照片. 与图 2 所示样品相比较, 降温速率的减小使得样品的结晶度降低, 这说明在一

小的降温温区里( $200\sim 195^\circ\text{C}$ ), 反应持续的时间越长 (50 min), 溶解重结晶现象就越突出, 使得颗粒表面比较粗糙. 当碱浓度为 2 和 4 mol/L 时, 产物是不规则的球状  $\text{BiFeO}_3$  颗粒. 这种颗粒的生长方式属于无取向性聚集生长. 当碱浓度增加为 6 mol/L 时,  $\{100\}$  截角八面体、立方八面体和  $\{111\}$  截角立方体  $\text{BiFeO}_3$  大颗粒(约为  $20\ \mu\text{m}$ )同时出现. 继续增加碱浓度至 8 mol/L 时, 产物形貌更为统一, 都为  $\{100\}$  截角八面体颗粒, 只是截角深度有所差异. 可见, 颗粒沿不同方向具有不同的生长速率. 另一方面, 为了明

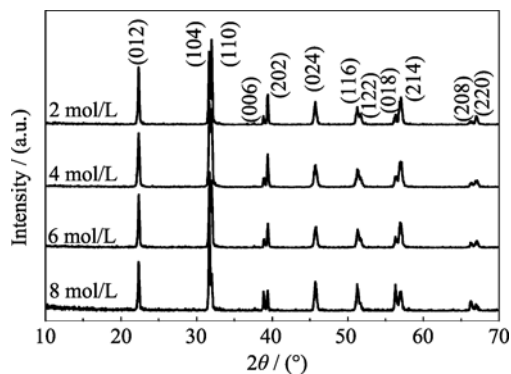


图 3 反应温度为  $200^\circ\text{C}$ , 碱浓度分别为 2、4、6 和 8 mol/L 条件下反应 6 h 所得产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples synthesized at  $200^\circ\text{C}$  for 6 h with different KOH concentrations of 2, 4, 6 and 8 mol/L. Changing the heating and cooling rates to  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  and  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ , respectively

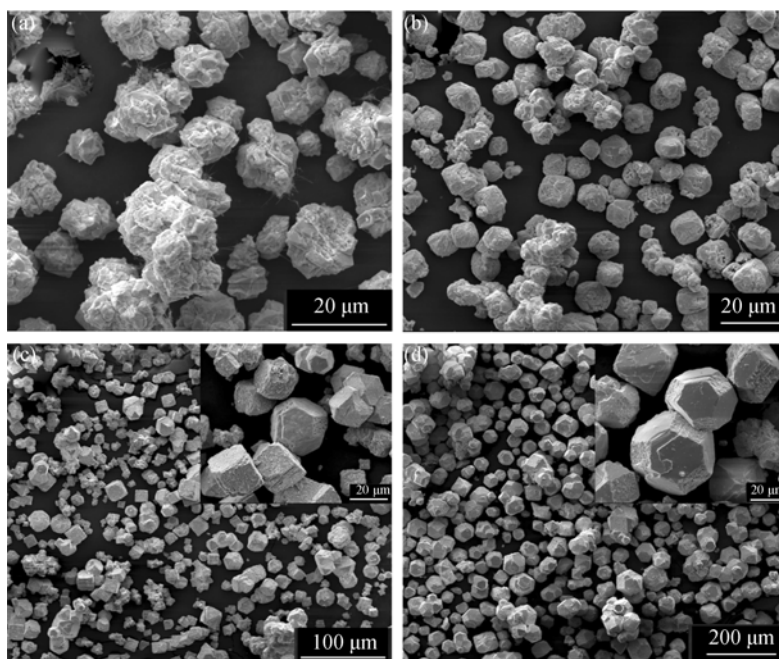


图 4 反应温度为 200℃, 碱浓度分别为 2、4、6 和 8 mol/L 反应 6 h 所得产物的 SEM 照片  
Fig. 4 SEM images of the samples synthesized at 200℃ for 6 h with different KOH concentrations of (a) 2, (b) 4, (c) 6 and (d) 8 mol/L

Changing the heating and cooling rates to 2℃/min and 0.1℃/min, respectively

显观测到降温速率对颗粒结晶度的影响, 采用自然降温(200~50℃温度范围内的降温速率约为 2℃/min)来制备样品. 图 5(a)、(b)及(c)给出了降温速率为 2℃/min, 反应温度为 200℃, 碱浓度分别为 2 和 8 mol/L 反应 6 h 所得产物的 XRD 图谱和 SEM 照片. 由 XRD 图谱可知, 所得样品都为纯的单相 BiFeO<sub>3</sub>. 由 SEM 照片可知, 碱浓度分别为 2 和 8 mol/L, 降温速率为 2℃/min 所得不规则聚集颗粒和立方颗粒(约为 20 μm)表面粗糙且有孔洞. 说明降温速率较快也不利于得到高致密度和高结晶度的多晶颗粒, 这是由于在降温过程中, 降温速

率的过快, 使得颗粒的聚集生长不完全, 导致样品出现空洞, 致密度下降, 结晶度降低. 通过对比实验可知, 合适的水热降温速率是得到高致密度和高结晶度粉体样品的重要因素之一.

### 2.3 大尺度多面体 BiFeO<sub>3</sub> 颗粒的形成机制

这种各向异性生长的机制解释如下, 如图 6 所示. 在水热系统中, 溶质浓度达到晶体成核所需的过饱和度时, 成核和晶核生长将同时进行, 且晶核是在原位基础上形成和生长的, 容易导致纳米晶粒的随机团聚, 颗粒的生长方式属于无取向性聚集生长<sup>[14]</sup>. 另外, Penn 和 Banfield 认为在晶粒的生长早

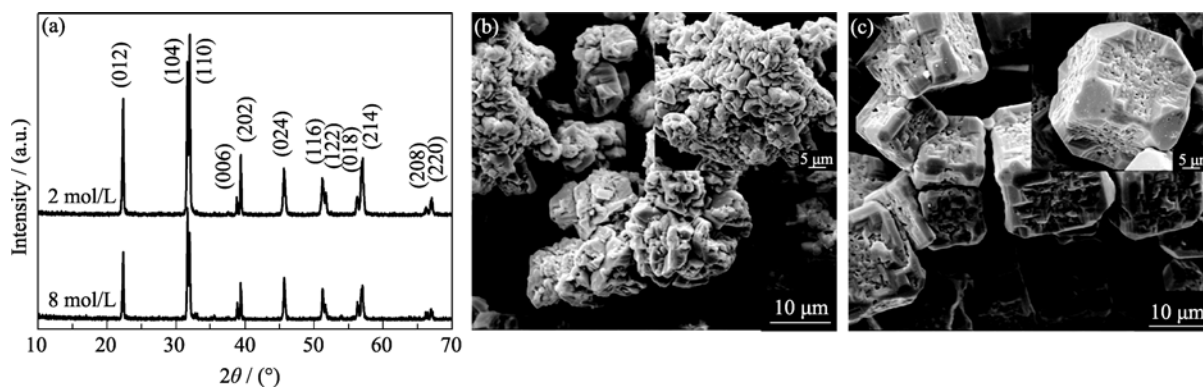
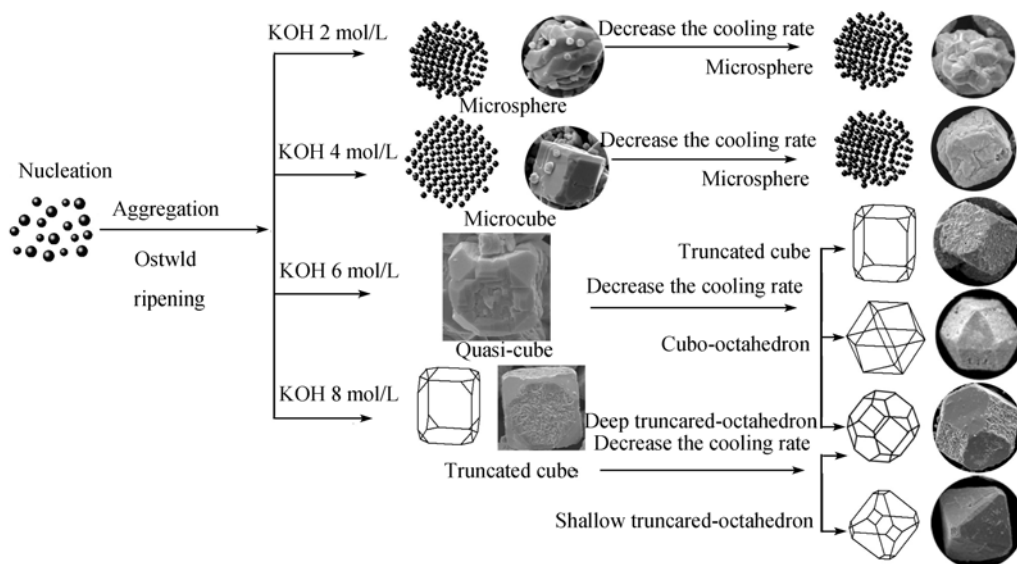


图 5 反应温度为 200℃, 碱浓度分别为 2 和 8 mol/L 反应 6 h 所得产物的 XRD 图谱(a)和 SEM 照片(b),(c)  
Fig. 5 XRD patterns (a) and SEM images (b) and (c) of the samples synthesized at 200℃ for 6 h with different KOH concentrations of 2 and 8 mol/L

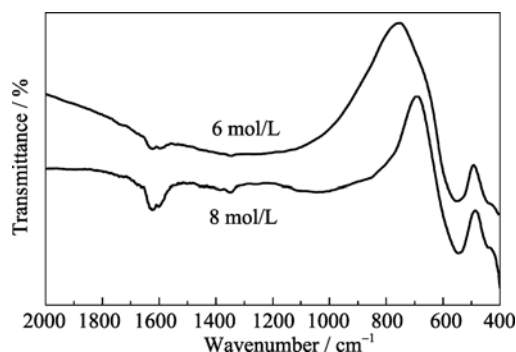
Changing the heating and cooling rates to 2℃/min and 2℃/min, respectively

图 6  $\text{BiFeO}_3$  颗粒的形成机制及形貌演变过程示意图Fig. 6 Schematic illustration of the formation mechanism and the shape-evolution process of  $\text{BiFeO}_3$  particles

期, 由于位错缺陷的存在, 两个甚至多个纳米级 (2~3 nm) 晶粒会发生空间取向生长, 成为小尺度多晶颗粒<sup>[15]</sup>. 由于矿化剂的作用, 颗粒会继续长大, 这可用 Ostwald 熟化机理<sup>[16]</sup>来说明. 再者  $\text{BiFeO}_3$  晶粒表面是带负电的<sup>[17]</sup>, 过饱和溶液中  $\text{OH}^-$  的浓度会极大地影响颗粒表面能. 颗粒表面能存在差异而导致其沿不同方向具有不同的生长速率, 最终导致大尺度多面体  $\text{BiFeO}_3$  颗粒生成. 具体说, 当降温速率调节为  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$  时, 八面体颗粒的 6 顶点在水热环境中不稳定溶解为 6 个  $\{100\}$  四边形粗面, 同时周围的面继续生长成为 8 个  $\{111\}$  六边形光面, 形成  $\{100\}$  截角八面体. 这个过程继续进行, 部分颗粒的 6 个  $\{100\}$  四边形粗面会不断扩大, 同时周围的面会生长成为 8 个  $\{111\}$  三角形光面, 形成立方八面体和  $\{111\}$  截角立方体. 由于颗粒在  $\langle 100 \rangle$  方向有溶解过程, 其沿  $\langle 100 \rangle$  方向的生长速率会明显小于沿  $\langle 111 \rangle$  方向的生长速率, 这样颗粒沿  $\langle 100 \rangle$  方向溶解形成粗面的同时沿  $\langle 111 \rangle$  方向发生聚集生长形成光面. 当碱浓度增加至  $8 \text{ mol/L}$  时, 八面体颗粒沿  $\langle 100 \rangle$  方向溶解, 沿  $\langle 111 \rangle$  方向发生聚集生长, 相比碱浓度为  $6 \text{ mol/L}$  时的产物, 其形貌更为统一, 都为  $\{100\}$  截角八面体颗粒. 通过降低水热体系的降温速率进一步证明高碱浓度 (KOH 浓度为  $6 \text{ mol/L}$  和  $8 \text{ mol/L}$ ) 会明显改变颗粒的表面能, 导致颗粒沿表面能较低的方向聚集生长.

## 2.4 多面体 $\text{BiFeO}_3$ 颗粒的红外光谱

图 7 为反应温度为  $200^\circ\text{C}$ , 碱浓度分别为 6 和  $8 \text{ mol/L}$ , 反应 6 h 所得样品的红外光谱图, 可见两样品具有相同的红外振动图谱.  $400\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  的振

图 7 反应温度为  $200^\circ\text{C}$ , 碱浓度分别为 6 和  $8 \text{ mol/L}$  反应 6 h 所得样品的红外光谱图Fig. 7 FTIR spectra of the samples synthesized at  $200^\circ\text{C}$  for 6 h with KOH concentrations of 6 and  $8 \text{ mol/L}$ 

The heating and cooling rates are  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  and  $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ , respectively

动谱带为  $\text{Fe}-\text{O}$  弯曲和伸缩振动, 表明测试样品存在  $\text{FeO}_6$  八面体<sup>[18-19]</sup>, 与图 1 共同证明实验制备的产物是钙钛矿结构的单相  $\text{BiFeO}_3$ . 另外,  $1630 \text{ cm}^{-1}$  的振动谱带为  $\text{H}_2\text{O}$  的弯曲振动<sup>[18-19]</sup>.

## 3 结论

1) 以  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为原料, 通过控制 KOH 浓度和升降温速率制备出了规则的大尺度多面体  $\text{BiFeO}_3$  颗粒, 有准立方体、截角立方体、立方八面体及截角八面体. 发现高碱浓度有利于合成规则的多面体  $\text{BiFeO}_3$  颗粒, 合适的水热降温速率是影响高结晶度  $\text{BiFeO}_3$  颗粒合成的重要因素之一.

2) 通过 SEM 照片观察到了其形貌演变过程, 并给出了关于大尺度多面体  $\text{BiFeO}_3$  颗粒的可能形成机

制. 在低碱浓度(KOH 浓度为 2 mol/L)下, 小尺度多晶颗粒表面会不会明显改变, 这些颗粒随机无取向性聚集, 发生相互作用, 部分颗粒长大. 因此得到各向同性生长的 BiFeO<sub>3</sub> 球形颗粒; 高碱浓度(KOH 浓度为 6 mol/L 和 8 mol/L)会明显改变颗粒表面能, 表面能存在差异而导致颗粒沿不同方向具有不同的生长速率, 颗粒发生选择性聚集生长, 发育为规则的多面体颗粒. 经过 XRD 及红外测试说明本实验所得产物为钙钛矿结构的单相 BiFeO<sub>3</sub>.

## 参考文献:

- [1] Arnold D C, Knight K S, Morrison F D, *et al.* Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO<sub>3</sub>: crystal structure of the orthorhombic  $\beta$  phase. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**(2): 027602-1-4.
- [2] Selbach S M, Tybell T, Einarsrud M A, *et al.* The ferroic phase transitions of BiFeO<sub>3</sub>. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(19): 3692-3696.
- [3] Wang J, Neaton J B, Zheng H, *et al.* Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, **299**(5613): 1719-1722.
- [4] Chu Y H, Mart L W, Holcomb M B, *et al.* Electrical-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nat. Mater.*, 2008, **7**(6): 478-482.
- [5] Sosnowska I, Peterlin-Neumaier T, Steichele E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1982, **15**(23): 4835-4846.
- [6] Han J T, Huang Y H, Wu X J, *et al.* Tunable synthesis of bismuth ferrites with various morphologies. *Adv. Mater.*, 2006, **18**(16): 2145-2148.
- [7] Li S, Lin Y H, Zhang B P, *et al.* Controlled fabrication of BiFeO<sub>3</sub> uniform microcrystals and their magnetic and photocatalytic behaviors. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(7): 2903-2908.
- [8] Gao F, Yuan Y, Wang K F, *et al.* Preparation and photoabsorption characterization of BiFeO<sub>3</sub> nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(10): 102506-1-3.
- [9] Gao F, Chen X, Yin K, *et al.* Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(19): 2889-2892.
- [10] Li S, Lin Y H, Zhang B P, *et al.* BiFeO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> core-shell structured nanocomposites as visible-active photocatalysts and their optical response mechanism. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(5): 054310-1-5.
- [11] Chen Z Z, Shi E W, Yuan R L, *et al.* Coalescence of the crystallites under hydrothermal conditions (II): the morphology and stability energy calculation of cuprite. *Science in China (Series E)*, 2003, **46**(4): 423-431.
- [12] Sun S, Zhou F, Wang L, *et al.* Template-free synthesis of well-defined edge polyhedral Cu<sub>2</sub>O architectures. *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**(2): 541-547.
- [13] Sui Y M, Fu W Y, Yang H B, *et al.* Low temperature synthesis of Cu<sub>2</sub>O crystals: shape evolution and growth mechanism. *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**(1): 99-108.
- [14] 施尔畏, 陈之战, 元如林, 等. 水热结晶学. 北京: 科学出版社, 2004: 222-224.
- [15] Penn R L, Banfield J F. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. *Science*, 1998, **281**(5379): 969-971.
- [16] Liang X D, Gao L, Yang S W, *et al.* Facile synthesis and shape evolution of single-crystal cuprous oxide. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(20): 2068-2071.
- [17] Lee S K, Choi G J, Koo K K, *et al.* Effect of molar ratio of KOH to Ti-isopropoxide on the formation of BaTiO<sub>3</sub> powders by hydrothermal method. *Mater. Lett.*, 2003, **57**(15): 2201-2207.
- [18] Chen C, Cheng J R, Yu S G, *et al.* Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites. *J. Cryst. Growth*, 2006, **291**(1): 135-139.
- [19] 邱忠诚, 周剑平, 朱刚强, 等(QIU Zhong-Cheng, *et al.*). 较为宽松条件下水热合成铁酸铋粉体. 无机化学学报(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2009, **25**(4): 751-755.