

硅酸钡钛晶体的高温溶液法生长

刘 剑^{1,2}

(1. 唐山学院环境与化学工程系, 河北 唐山 063000; 2. 唐山市微纳米材料制备及应用重点实验室, 河北 唐山 063000)

摘 要: 为了选用合适的助熔剂生长 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体, 试验了多种不同成分和配比的化学试剂。最终确定了 LiF 和 H_3BO_3 摩尔比为 5:2 复合助熔剂, 采用高温溶液法生长出了尺寸为 $20\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的较透明 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体。粉末倍频测试结果表明, 粒径为 $88\sim 105\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 粉体的倍频效应约为 5.5 倍的 $\text{KDP}(d_{36}=4.7\times 10^{-13}\text{ m/V})$ 量级。红外光谱测量证实晶体结构中含有 Si_2O_7 基团和 TiO_5 基团。

关键词: 硅酸钡钛晶体; 晶体生长; 助熔剂; 高温溶液法

中图分类号: O782 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)01-0112-05

网络出版时间: 2015-12-23 17:19:59 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20151223.1719.017.html>

Crystal Growth of $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ by High Temperature Solution Method

LIU Jian^{1,2}

(1. Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000, Hebei, China;

2. Key Laboratory of Micro-nano Materials Preparation and Application of Tangshan City, Tangshan 063000, Hebei, China)

Abstract: The $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ transparent crystal with the size of $20\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ was grown with $\text{LiF}:\text{H}_3\text{BO}_3$ molar ratio of 5:2 as a composite flux by a high-temperature solution method. The powder second harmonic generation (SHG) effect of $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ powder with the sizes of $88\sim 105\text{ }\mu\text{m}$ is about 5.5 times greater than that of KH_2PO_4 (KDP). Based on the infrared spectrum, $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ crystal structure contains Si_2O_7 and TiO_5 anionic groups.

Keywords: barium titanium silicate crystals; crystal growth; flux; high temperature solution method

功能晶体材料是当代光电子产业的物质基础, 是固体激光技术、红外技术、光通信与信息处理等领域发展的重要支柱, 在科研、工业、交通、国防和医疗卫生等方面发挥越来越重要的作用^[1]。近几十年来, 人们在研究与探索功能晶体材料方面作了大量工作, 取得了丰硕的研究成果。随着越来越多的功能晶体材料的不断问世, 人们在探索新型功能晶体材料的构型设计中发现, 易发生二阶 Jahn-Teller 畸变的金属阳离子也是形成非心结构的功能基元^[2-4]。这些金属阳离子结构基元包括: 1) 具有 d^0 电子构型的过渡金属离子, 如 Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} 等, 金属离子与氧形成的配位八面

体由于二阶 Jahn-Teller 效应而沿八面体的 C_2 、 C_3 或 C_4 轴扭曲, 产生偶极矩从而引起非线性效应; 2) 具有孤对电子构型的基团, 如 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Te^{4+} 等, 这类基团也易于发生 Jahn-Teller 畸变而与氧形成不对称的配位多面体构型。将具有二阶 Jahn-Teller 效应的金属阳离子引入化合物组成中, 是探索新型的非心结构晶体材料的一条可行之路。

硅酸钡钛($\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$)化合物中包含了易发生 Jahn-Teller 畸变的 d^0 过渡金属阳离子(Ti^{4+}), 易产生不对称结构, 具有大的倍频效应。硅钛钡石最先在 1965 年被 Alfors 等报道^[5], 1969 年由 Moore 等^[6]

收稿日期: 2015-07-23。 修订日期: 2015-09-09。

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2014332); 唐山市科技计划项目(14130285a); 唐山学院学科建设基金项目(TSC2013003)。

第一作者: 刘 剑(1983—), 男, 博士研究生, 讲师。

Received date: 2015-07-23. Revised date: 2015-09-09.

First author: LIU Jian (1983—), male, Doctorial candidate, Lecturer.

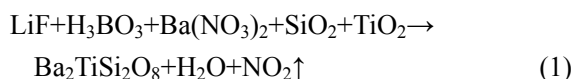
E-mail: sword_liujian@aliyun.com

报道了其晶体结构, 空间群为 $P4bm$, 晶胞参数为 $a = b = 0.8518(2) \text{ nm}$, $c = 0.5211(2) \text{ nm}$ 。近年来, 硅酸钡钛晶体由于显著的热释电、铁电、表面声波性质以及非线性光学性能吸引了广泛的关注^[7-9], 但是这些性质的研究主要集中在玻璃、陶瓷、薄膜材料以及掺杂材料等方面^[10-14], 而关于硅酸钡钛晶体生长方面的研究则很少报道。Haussühl 等^[15-16]曾用 Czochralski 法生长了硅酸钡钛晶体。此外, 2012 年山东大学申传英等^[17]亦采用提拉法生长了透明 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 晶体。硅酸钡钛化合物的熔点非常高^[18], 达到 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 用 Czochralski 法生长硅酸钡钛晶体对生长炉等设备的要求非常高, 仪器设备损耗比较大, 而高温溶液法是晶体生长常用的一种方法, 因为其能大幅度的降低体系的温度, 增加生长炉的使用寿命, 也能降低生长体系高温所带来的风险。因此, 本工作利用高温溶液法生长该晶体并寻找到合适的助熔剂体系。进行了大量助溶剂的选择实验并对其进行了讨论, 希望为含 SiO_2 或 TiO_2 的类似体系助溶剂的寻找提供了参考。

1 实验

1.1 粉体原料的固相合成

采用高温固相反应法合成 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 粉体。按摩尔比为 2:1:2:5:2 分别称取分析纯试剂 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 TiO_2 、 SiO_2 、 LiF 及 H_3BO_3 粉末, 置于研钵中, 研磨均匀后, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 4 h; 取出再研磨均匀, 压实后, 升温到 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 48 h, 得到白色粉末。粉体固相合成化学反应方程式如下:



1.2 晶体生长

取上述合成的白色粉末分批融入 Pt 坩埚中, 然后使用 AI-708P 型可编程自动控温仪调节生长温度, 在单晶生长过程中, 升温到 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 熔化混合物。物料充分熔化后, 先以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。将籽晶缓慢引入到生长炉内, 预热后浸入溶液表面, 20 min 内降至 $895\text{ }^\circ\text{C}$, 采取 $8\sim 15\text{ r}/\text{min}$ 的旋转速率, $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{d}$ 的降温速率缓慢生长。晶体生长结束后, 从溶液中提出晶体, 以 $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 速率冷却至室温。

1.3 性能测试

将固相合成的白色粉末采用石墨单色化 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射作光源的 Bruker D2 ADVANCE 型粉末衍射仪, 进行 X 射线衍射(XRD)分析。室温下, 将生长

成的晶体研磨成粉末后采用 BRUKER EQUINOX 55 型 Fourier 红外光谱仪测定晶体样品的红外光谱, 扫描范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 溴化钾压片。使用 Nd:YAG 调 Q 激光器(1064 nm , 10 ns)进行晶体粉末倍频效应测试, 参考样品为 KDP。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为将固相合成得到的白色粉末的 XRD 谱。从图 1 可以看出, 固相合成的粉末的 X 射线衍射峰尖锐, 没有杂峰出现。与 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 标准卡片(JCPDS 22-0513)的 XRD 谱对比, 粉末的 XRD 谱与 JCPDS 22-0513 基本一致, 可以确定固相合成的粉体即为 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 。

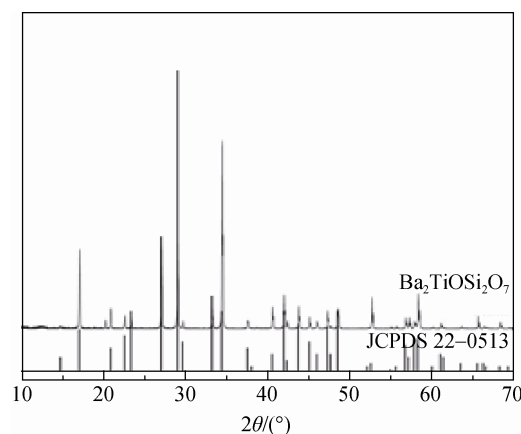


图 1 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 化合物粉末的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ powder

在晶体生长过程中, 当籽晶浸入到溶液表面后, 籽晶表面稍显熔化, 快速降温到 $895\text{ }^\circ\text{C}$ 熔化现象消失, 随着溶液温度的缓慢降低, 籽晶逐渐长大成长方体状透明晶体。晶体生长后期开始出现枝晶, 枝晶逐渐长大而主体晶体生长却比较缓慢, 此时, 观察到的位于溶液中的枝晶和主体晶体均为透明。将晶体提出液面降温过程中, 晶体边缘变得不再透明, 最后降到室温后得到如图 2 所示的 $20\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的较透明晶体。

将得到的晶体进行结构解析, 得知所生长的晶体确为 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体, 该晶体属于四方晶系, 空间群为 $P4bm$, 晶胞参数: $a = b = 0.85343(3) \text{ nm}$, $c = 0.52139(3) \text{ nm}$ 。结构中的 Si_2O_7 基团, TiO_5 基团以及 BaO_{10} 基团, 在空间交替排列, 在(001)平面成层状结构, 层与层之间在 c 轴上通过 $\text{Ba}-\text{O}(1)$ 键连接构成三维网络结构。

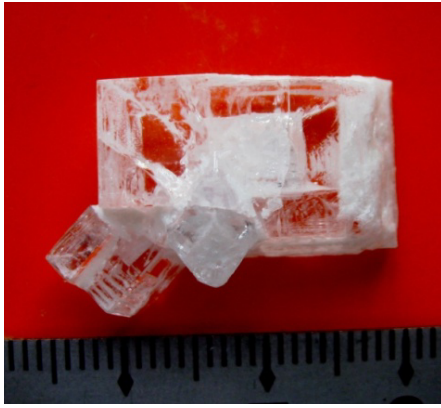


图2 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体照片
Fig. 2 Photo of $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ crystal

2.2 助熔剂的选择

助熔剂法又称高温溶液法，是一种在高温下从熔融的溶剂中生长晶体的方法。通过对化合物合成

原料熔点的分析，发现 BaO 、 TiO_2 、 SiO_2 的熔点都在 $2\ 000\ ^\circ\text{C}$ 左右，这导致 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 是一种熔点很高的化合物，熔点约为 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 左右，因此要想采用高温溶液法生长该晶体，首先要解决的问题是找到合适的助熔剂体系。自助熔剂由于其不含外来杂质而有利于获得高质量的晶体而成为助熔剂的首选对象，但是对于本体系来说，反应原料的温度都很高，不适宜作自助熔剂。为此，实验探索大量其它低熔点化合物作为助熔剂，以降低生长温度。

分别选用一定比例的助熔剂原料，与目标化合物混合，观察混合物的熔点及熔化程度。表 1 为生长 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体的助熔剂体系探索实验结果。

从表 1 可以看出，当选择 Bi_2O_3 ， $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， PbO ， MoO_3 等低熔点化合物作助熔剂时，体系的熔

表 1 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体生长助熔剂体系探索实验结果
Table 1 Results of flux selection for growth of $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ crystals

Flux system	Mole ratio of flux composition	Experimental result
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{Bi}_2\text{O}_3$	1:2	There was no shrinkage and hardening phenomenon when temperature increased to $850\ ^\circ\text{C}$. The system didn't melt when temperature increased to $1\ 000\ ^\circ\text{C}$.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{PbO}$	1:3	There was no shrinkage phenomenon when temperature increased to $850\ ^\circ\text{C}$.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{MoO}_3$	1:3	There was no shrinkage phenomenon when temperature increased to $850\ ^\circ\text{C}$.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:3	There was no shrinkage and hardening phenomenon when temperature increased to $850\ ^\circ\text{C}$.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:3	There was shrinkage and hardening phenomenon at $850\ ^\circ\text{C}$. The system didn't melt when temperature increased to $1\ 000\ ^\circ\text{C}$.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{NaF}$	1:3	There was shrinkage and hardening phenomenon at $850\ ^\circ\text{C}$. The system didn't melt when temperature increased to $1\ 000\ ^\circ\text{C}$.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{PbO} + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:2:2	The melting range was wide and the system melted completely at temperature above $1\ 000\ ^\circ\text{C}$.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{PbO} + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:4:2	The melting range was wide and the system melted completely at temperature above $1\ 000\ ^\circ\text{C}$.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{PbO} + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:5:2	The melting range was wide and the system melted completely at temperature above $1\ 000\ ^\circ\text{C}$.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{PbO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$	1:5:5	The melting range was wide and the system melted completely at temperature above $1\ 000\ ^\circ\text{C}$.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{NaF} + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:5:2	The system completely melted at $850\ ^\circ\text{C}$, however, the viscosity of the solution was tremendous and the inclusions of crystals grown were serious.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:5:2	The system completely melted at $850\ ^\circ\text{C}$, however, the viscosity of the solution was tremendous and the inclusions of crystals grown were serious.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{LiF} + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:4:4	The melting point of solution is low, however, the viscosity of solution is tremendous.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{LiF} + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:3:6	The system completely melted at $900\ ^\circ\text{C}$, however, the viscosity of solution is tremendous.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{LiF} + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:6:4	The system completely melted at $750\ ^\circ\text{C}$, however, the inclusions of crystals are more serious.
$\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7 + \text{LiF} + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:5:2	The system melted below $1\ 000\ ^\circ\text{C}$; crystals began to grow when the temperature was about $900\ ^\circ\text{C}$, and the as-grown crystal had no inclusions during the early stages of development.

化温度基本都在 1 000 °C 以上, 不适合用于生长 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体。当选择 MF (M = Li, Na, K) 作为助熔剂时, 体系混合物在 850 °C 发生烧结现象, 但是溶化温度仍在 1 000 °C 以上, 也不适合用于生长 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体。当选择 PbO 与 H_3BO_3 或 Bi_2O_3 的二者混合物做助熔剂时, 体系的开始溶化温度点较低, 但是彻底溶化完全却需要很高的温度, 也不利于生长 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体。

从上述助熔剂探索实验结果发现, MF (M = Li, Na, K) 降低熔点的程度较大。 H_3BO_3 由于其较低的熔点多被用于高温物质的助熔剂^[19], 由此选择将 MF (M = Li, Na, K) 和 H_3BO_3 2 种混合做复合助熔剂。实验发现, 加入 NaF 或 KF 与 H_3BO_3 混合做复合助熔剂, 体系能在 900 °C 时完全溶化, 但是爬料现象非常严重, 不适合用于生长 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体; 而加入 LiF 和 H_3BO_3 复合助熔剂时, 在 900 °C 以下体系完全溶化, 并且爬料现象较少。因此, 实验初步确定选用 LiF 和 H_3BO_3 复合助熔剂来生长 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体。

由于 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 的熔点较高, 所需加入的助熔剂的含量较大, 当选择加入大量 H_3BO_3 为助熔剂时, 混合物体系变得很黏稠, 不利于晶体生长; 当选择加入大量 LiF 为助熔剂时, 体系溶化时会出现轻微的挥发和爬料现象, 生长体系不稳定, 不利于晶体生长。因此, 实验尝试了不同比例的 LiF 和 H_3BO_3 复合助熔剂, 以期既能降低溶液黏度, 同时又减少挥发和爬料现象。实验结果表明, 当选择 LiF 和 H_3BO_3 作助熔剂时, 均可进行 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体生长; 自发成核结果也表明, 上述助熔剂体系均可生长出 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体。

通过对溶化后溶液和晶体的生长过程观察, 从溶化温度、溶液黏度和溶液挥发性等因素综合考虑, 实验最终选择生长 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体的最佳溶液摩尔比为: $n(\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7): n(\text{LiF}): n(\text{H}_3\text{BO}_3) = 1:5:2$ 。

2.3 晶体粉末倍频测试

采用 Nd:YAG 调 Q 激光器(1 064 nm, 10 ns)对 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体粉末进行粉末倍频效应测试, 参考标准晶体粉末为 KDP。

将 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体研磨成粉末, 然后过筛, 分成粒度不同范围的粉末, 分别装入载样盒。采用 Nd^{3+} :YAG 调 Q 激光器输出的 1 064 nm 的激光作为基频光, 依次通过颗粒粒径分别为小于 20、20~38、38~55、55~88、88~105、105~50 μm 和 150~200 μm 的粉末, 发现得到的绿光强度逐渐增强, 至

88~105 μm 粒径时绿光强度达到最强, 然后开始减小。与在同样测定条件下的 KDP 晶体粉末所产生的二次谐波强度进行比较, 发现粒径为 88~105 μm 的 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体粉末的倍频效应约为 5.5 倍的 KDP($d_{36}=4.7\times 10^{-13}$ m/V)量级。

图 3 为 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体结构中 Ti 原子配位示意图。由图 3 可知, 其结构中存在能产生较大倍频效应的 TiO_5 基团, 同时 TiO_5 基团空间结构中的排列方式一致, 基团倍频效应相互叠加, 因此该化合物总的倍频效应显著。

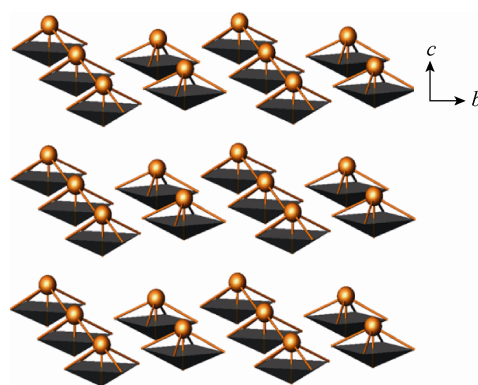


图 3 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体结构中 Ti 原子配位示意图
Fig. 3 Schematic of TiO_5 pyramidal units in $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ crystal structure

2.4 红外光谱

将 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体磨成粉末, 采用 Fourier 红外光谱仪测定 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体的红外光谱(扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} , 500 mg 溴化钾压片), 结果如表 2 所示。从表 2 可以看出, 波数在 914、969 和 1 040 cm^{-1} 处的峰是由 Si_2O_7 基团伸缩振动引起; 波数在 587 cm^{-1} 和 486 cm^{-1} 左右的峰, 归属为 SiO_4 基团的面内与面外弯曲振动; 665、749 和 858 cm^{-1} 处的峰归属为 TiO_5 基团中 Ti—O 产生的振动吸收峰, 这与文献[20-21]报道的一致。

表 2 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体红外光谱分析结果
Table 2 IR spectra analysis results of $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ crystals

Wave number/ cm^{-1}	Result
914, 969, 1040	They are characteristic of Si—O in Si_2O_7 stretching vibrations.
486, 587	They are assigned to the bending modes of Si—O in Si_2O_7 .
665, 749, 858	They are characteristic of Ti—O in TiO_5 vibrations.

3 结论

采用高温固相法, 以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, TiO_2 , SiO_2 , LiF 及 H_3BO_3 为原料合成了 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 多晶粉末。采用高温溶液法, 在 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 与 LiF 、 H_3BO_3 摩尔比为 1:5:2 的助熔剂混和体系中, 成功生长出了尺寸达 $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的较透明 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 晶体, 但是在晶体后期生长中出现了枝晶。晶体粉末(粒径为 $88 \sim 105\ \mu\text{m}$)倍频测试显示该化合物总的倍频效应约为 5.5 倍的 KDP($88 \sim 105\ \mu\text{m}$)量级。

参考文献:

- [1] BECKER P. Borate materials in nonlinear optics[J]. *Adv Mater*, 1998, 10(13): 979–992.
- [2] HALASYAMANI P S. Asymmetric cation coordination in oxide materials: Influence of lone-pair cations on the intra-octahedral distortion in d^0 transition metals[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(19): 3586B–3592.
- [3] GOODEY J, BROUSSARD J, HALASYAMANI P S. Synthesis structure and characterization of a new second-harmonic-generating tellurite: $\text{Na}_2\text{TeW}_2\text{O}_9$ [J]. *Chem Mater*, 2002, 14(7): 3174–3180.
- [4] ZHANG W L, CHENG W D, ZHANG H, et al. A strong second-harmonic generation material $\text{Cd}_4\text{BiO}(\text{BO}_3)_3$ originating from 3-chromophore asymmetric structures[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(5): 1508–1509.
- [5] MASSE R, GRENIER J, DURIF A. Structure cristalline de la fresnoite[J]. *Bull Soc Franc Mine Crystallogr*, 1967, 90: 20–23.
- [6] MOORE P B, LOUISNATHAN S J. The crystal structure of fresnoite, $\text{Ba}_2(\text{TiO})\text{Si}_2\text{O}_7$ [J]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1969, 130(1/6): 438–448.
- [7] KIMURA M, FUJINO Y, KAWAMURA T. New piezoelectric crystal: Synthetic fresnoite (BaSiTiO)[J]. *Appl Phys Lett*, 1976, 29: 227–228.
- [8] SCHMID H, GENEQUAND P, TIPPMANN H, et al. Pyroelectricity and related properties in the fresnoite pseudobinary system $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ - $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ [J]. *J Mater Sci*, 1978, 13(10): 2257–2265.
- [9] CABRAL A, FOKIN V, ZANOTTO E. Nanocrystallization of fresnoite glass II Analysis of homogeneous nucleation kinetics[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 343(1): 85–90.
- [10] RANGARAJAN B, SHROUT T, LANAGAN M. Crystallization kinetics and dielectric properties of fresnoite $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ Glass-Ceramics [J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(11): 2642–2647.
- [11] LEE H, LEE Y, GUO R, et al. Preparation and second harmonic generation of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ films[J]. *Mater Lett*, 2008, 62(14): 2053–2056.
- [12] DAI W, ZHU M, HOU Y, et al. Preparation and characterization of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ferroelectric films produced by sol-gel method[J]. *Mater Lett*, 2004, 58(22): 2927–2931.
- [13] HÖCHE T, KLEEBE H J, BRYDSON R. Can fresnoite ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) incorporate Ti^{3+} when crystallizing from highly reduced melts[J]. *Philos Mag A*, 2001, 81(4): 825–839.
- [14] MARUYAMA N, HONMA T, KOMATSU T. Enhanced quantum yield of yellow photoluminescence of Dy^{3+} ions in nonlinear optical $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ nanocrystals formed in glass[J]. *J Solid State Chem*, 2009, 182(2): 246–252.
- [15] HAUSSÜHL S, ECKSTEIN J, RECKER K, et al. Growth and physical properties of fresnoite $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ [J]. *J Cryst Growth*, 1977, 40(2): 200–204.
- [16] MARKGRAF S, HALLIYAL A, BHALLA A, et al. X-ray structure refinement and pyroelectric investigation of fresnoite, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ [J]. *Ferroelectrics*, 1985, 62(1): 17–26.
- [17] 申传英, 王继扬, 张怀金, 等. $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 晶体的生长及其电弹常数的测定[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(9): 1311–1315.
SHEN Chuanying, WANG Jiyang, ZHANG Huajin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(9): 1311–1315.
- [18] TAKAHASHI Y, KITAMURA K, BENINO Y, et al. Second-order optical nonlinear and luminescent properties of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ nanocrystallized glass[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(9): 091110(1–3).
- [19] ZHANG Guochun, WU Yicheng, LI Yunge, et al. Flux growth and characterization of a new oxyborate crystal $\text{Na}_3\text{La}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8$ [J]. *J Cryst Growth*, 2005, 275: 1997–2001.
- [20] GABELICA-ROBERT M, TARTE P. Vibrational spectrum of fresnoite ($\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$) and isostructural compounds[J]. *Phys Chem Miner*, 1981, 7(1): 26–30.
- [21] MAYERHÖFER T G, DUNKEN H H. Single-crystal IR spectroscopic investigation on fresnoite, Sr-fresnoite and Ge-fresnoite[J]. *Vib Spectrosc*, 2001, 25(2): 185–195.