

Li₂O-2B₂O₃ 熔体的物性研究^{*}

史秀梅^{1)†} 王 强²⁾ 牛小娟²⁾ 李晨曦²⁾ 王凤平¹⁾ 陆坤权²⁾

1) 北京科技大学应用科学学院物理系, 北京 100083)

2) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2005 年 5 月 20 日收到, 2005 年 6 月 1 日收到修改稿)

系统测量了四硼酸锂(Li₂O-2B₂O₃)熔体的密度 ρ 、表面张力 γ 随着温度的变化规律, 实验结果表明在 1100K 到 1500K 范围内 Li₂O-2B₂O₃ 高温熔体的密度和表面张力随着温度的升高均线性减小. 通过实验数据拟合得出熔体密度与温度关系为 $\rho(T) = 2.574 - 4.89 \times 10^{-4} T$, 熔点处 Li₂O-2B₂O₃ 熔体的密度为 1.992 g/cm³, 熔体表面张力与温度关系的拟合公式为 $\gamma = 262.8 - 4.59 \times 10^{-2} T$.

关键词: 功能晶体, 四硼酸锂, 密度, 表面张力

PACC: 0630E, 6810C

1. 引 言

光电功能晶体是光电子技术领域的重要基础材料, 在信息、能源、医疗等领域有重大应用价值. 硼酸盐体系是光电功能晶体材料家族中的重要成员之一, 其中包括已经得到广泛应用的非线性光学晶体偏硼酸钡(β -BaB₂O₄), 目前被高度重视的 KABO(K₂Al₂B₂O₇), KBBF(KBe₂BO₃F₂)和 BIBO(BiB₃O₆)等晶体材料. 硼酸盐中 Li₂O- x B₂O₃ 体系因含有三硼酸锂(Li₂O-3B₂O₃)和四硼酸锂(Li₂O-2B₂O₃)等重要的功能晶体而备受关注.

得到上述功能材料的高质量单晶体是人们非常感兴趣和一直努力实现的工作. 而对于一致熔融化合物, 很多大块晶体的生长多数是以前高温熔体为母体, 利用提拉法、坩埚下降(Bridgman)法生长的, 这些晶体的生长质量在很大程度上受到其高温熔体结构及物性随着温度变化的影响, 所以系统测量高温熔体的密度、表面张力、黏度等物性随着温度的变化有助于制定合理的单晶生长工艺, 这是本文的出发点之一.

另外, 多数生长硼酸盐的原材料都涉及 B₂O₃, 而 B₂O₃ 以 BO₃ 为基本单元依靠一定关系连接在一起, 这种特有的结构在熔化时及随后的升温过程中

是如何变化的, 以及这种变化与某些外加成分如 Li₂O, Na₂O 等的含量的关系一直是人们非常感兴趣的课题^[1]. 单一成分 Li₂O-4B₂O₃ 的密度、黏度和表面张力已有报道^[2]; Liu 等人^[3]在 1100K 到 1200K 温度范围内研究了 Li₀O- x B₂O₃ 体系部分成分处熔体的黏度; 文献[4]测量了 Li₂O-2B₂O₃ 晶体、玻璃态和熔态的 Raman 光谱. 而有关 Li₂O- x B₂O₃ 体系的熔体密度和表面张力的系统研究对相应材料的研制具有重要意义.

目前熔体结构的研究主要涉及 EXAFS、中子衍射和计算机模拟^[5], 不同温度下高温熔体的密度是上述研究所必须的参量之一, 同时熔体密度是反映熔体结构变化的重要物理量, 因此熔体密度的精确测量在高温熔体结构和物性研究中具有重要作用. 本文在 1100K 到 1500K 温度范围内对四硼酸锂高温熔体的密度和表面张力进行了测量, 并与已报道的其他成分处的密度和表面张力作了比较.

2. 实验过程

2.1. 密度测量

实验所用四硼酸锂(Li₂O-2B₂O₃)原材料是从上海粹晶公司购买的高纯多晶材料 Li₂O-2B₂O₃

^{*} 国家重点基础研究发展计划基金(批准号: 2004CB619005)和国家自然科学基金(批准号: 10274095)资助的课题.

[†] E-mail: xmshiu@tom.com

(99.99% wt), 由欧路 818 和铂铑热电偶组成控温系统, 由测温热电偶得到熔体温度, 温度控制精度为 $\pm 0.5\text{K}$. 测量过程是降温测量, 首先将置于铂金坩埚内的原材料加热到 1523K 并保温 6h, 然后降温测量. 密度和表面张力的探测体均用铂金制成, 分别示于图 1、图 2.

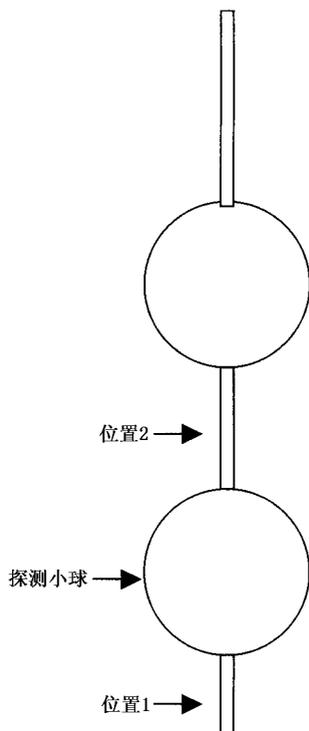


图 1 测量密度的探测小球

密度测量用改进的阿基米德方法, 如图 1 所示. 为了消除表面张力对高温熔体密度测量的影响, 将探测小球上下加等径的细杆. 当高温熔体的液面位于位置探测系统的位置 1 时, 天平称得的质量为

$$W_1 = (\rho_{\text{Pt}} - \rho_{\text{Melt}}) V_1 + 2\pi r \gamma \cos \theta / g + \rho_{\text{Pt}} V_2 + A, \quad (1)$$

其中 r 是细杆的半径, γ 是熔体的表面张力, θ 是细杆与被测熔体之间的浸润角, g 是重力加速度, V_1 是位置 1 以下铂体积, V_2 是位置 1 和位置 2 之间的铂体积, A 为探测体上其他部分的质量. 随着探测系统的降低, 当高温熔体的液面位于位置 2 时, 天平称得的质量为

$$W_2 = (\rho_{\text{Pt}} - \rho_{\text{Melt}}) (V_1 + V_2) + 2\pi r \gamma \cos \theta / g + A. \quad (2)$$

由(1)(2)式得到

$$W_1 - W_2 = \rho_{\text{Melt}} V_2. \quad (3)$$

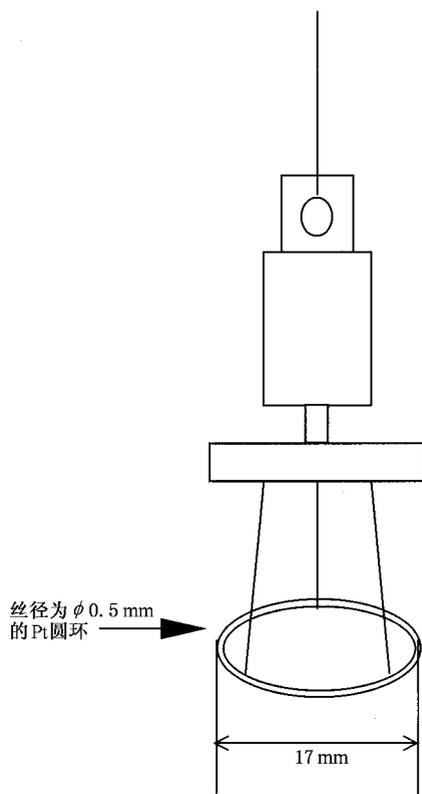


图 2 测量表面张力的圆环

从(3)式可见该测量过程消除了表面张力对密度测量的影响. 测量前首先在室温利用高纯水标定 $V_2(T_0)$, 然后通过体积膨胀公式计算出不同测量温度下的探测小球的体积 $V_2(T)$:

$$V_2(T) = V_2(T_0) [1 + 3\beta(T - T_0)], \quad (4)$$

β 是铂金材料的线膨胀系数, 值为 $9.94 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

2.2. 表面张力测量

熔体的表面张力采用了圆环法进行测量, 即首先测量从高温熔体中拉出测量圆环过程中液面的最大拉力, 然后通过下面公式得到表面张力 γ :

$$\gamma = Ff/4\pi R, \quad (5)$$

式中 R 为圆环中心到铂金丝中心的距离, F 是液面最大拉力, f 是无量纲的修正因子, 即 Harkins-Jordan 因子^[6], 主要是由于表面张力的方向不完全垂直, 以及圆环脱离液面时拉起的熔体具有复杂的形状而引起的, 它与圆环的尺寸 (R/r) 和拉起熔体的性质 (R^3/V) 有关, r 是铂金丝的半径.

测量表面张力的铂金探测丝直径为 0.5mm . 为使圆环很容易地进入熔体中, 在圆环上方加了约 40g 的铂金块.

3. 结果和讨论

在密度和表面张力测量过程中,每个测量温度点经保温 0.5h 后进行测量,以保证熔体内温度均匀. $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体密度随着温度变化的关系如图 3 所示(■表示降温过程中所测量的密度值;△表示升温过程中所测量的密度值;直线是通过实验数据模

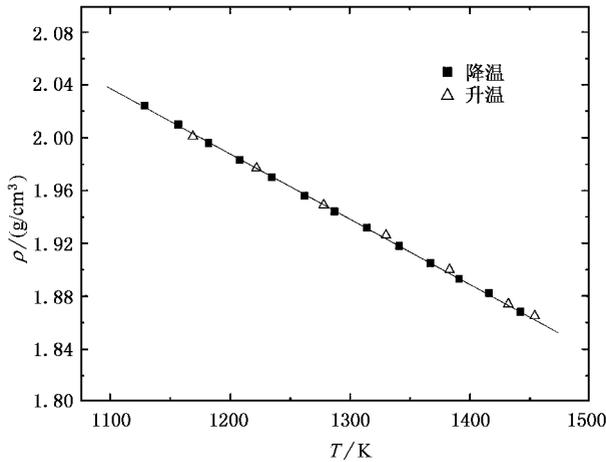


图 3 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体密度与温度的关系

拟出来的). 图中 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体密度两次实验结果的比较表明熔体密度测量系统具有较高的稳定性和测量精度,熔体密度随着温度升高呈线性减小,这一变化规律同样适用于过冷状态下的熔体密度-温度关系($\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 熔点为 1190K),图 3 中的密度-温度关系拟合公式为

$$\rho(T) = 2.574 - 4.89 \times 10^{-4} T, \quad (6)$$

在 1190K 处 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体的密度为 $1.992\text{g}/\text{cm}^3$.

表面张力的测量过程,采用先降温测量然后升温测量,在每个测量温度测量三次然后求平均值.测量前后进行的化学成分分析结果表明,在整个测量过程中高温熔体的成分没有变化. $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 高温熔体的表面张力-温度关系如图 4 所示(■表示降温过程中所测量的表面张力;○表示升温过程中所测量的表面张力;直线是通过实验数据模拟的拟合曲线).实验结果表明升降温过程中所测量的表面张力重复性很好,表面张力随着温度升高呈线性递减趋势,其拟合曲线为

$$\gamma = 262.8 - 4.59 \times 10^{-2} T. \quad (7)$$

本实验中,在常压下从 1100K 到 1500K 温度范围内,所测得的 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体的密度和表面张力

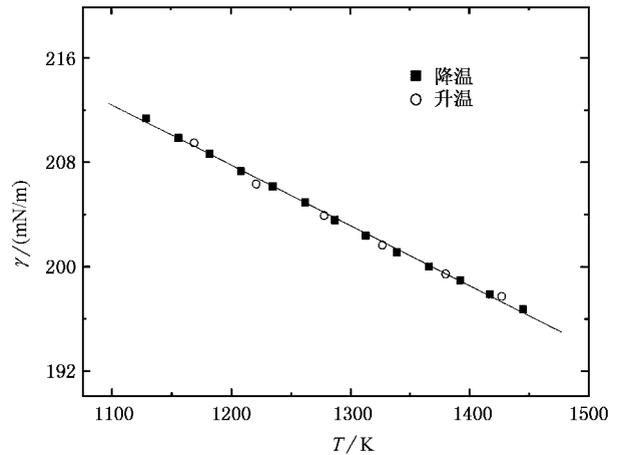


图 4 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体表面张力与温度的关系

均与温度保持较好的线性关系,而且在过冷($T < 1190\text{K}$)状态下密度和表面张力的温度系数也没有产生突变. $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体的这一特点与文献 [2] 所报道的 $\text{Li}_2\text{O}-4\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体的物性随着温度的变化明显不同.文献 [2] 中报道 $\text{Li}_2\text{O}-4\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体密度、表面张力温度系数在约 1133K 温度点存在一拐点,如图 5 所示(□表示 $\text{Li}_2\text{O}-4\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体的表面张力值;△表示 $\text{Li}_2\text{O}-4\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体的密度值).

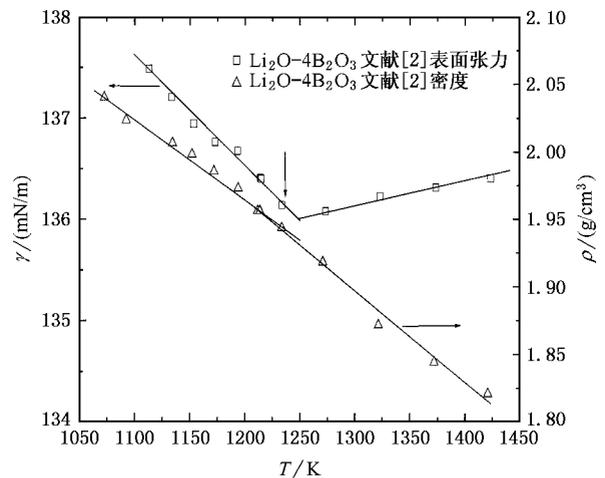


图 5 $\text{Li}_2\text{O}-4\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体表面张力、密度与温度的关系(文献 [2])

液体中存在液-液相变这一现象已经在一定温度和压力条件下的单质 S、Se、P 熔体和化合物 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 GeSe_2 等熔体中发现^[7,8].目前所发现在液相存在液-液相变的材料大多数都具有随压强变化其熔点存在最大值的特点,并在较窄的压强范围内伴随熔体密度由低到高发生突变(此处密度的高低是

相对于所对应晶体密度而言),熔体的结构发生突变.高、低密度区的熔体密度具有不同的温度系数,或者说,不同区域的摩尔体积具有不同的温度系数.

本文实验结果和 $\text{Li}_2\text{O}-4\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体物性^[2]的温度关系比较,结合上述密度、密度温度系数的变化与熔体结构变化间相关性的分析表明:在本次实验温度范围内未发现 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体中存在明显结构转变; $\text{Li}_2\text{O}-x\text{B}_2\text{O}_3$ 体系不同成分处的熔体结构随着温度变化的规律不同.因此生长不同成分的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 晶体,需要对应不同的生长工艺.

4. 结 论

本文对 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 高温熔体的密度、表面张力进行了实验研究,给出了高精度的测量数据.研究发现,常压下从 1100K 到 1500K 温度范围内, $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体的密度和表面张力均与温度保持较好的线性关系.通过与已报道的 $\text{Li}_2\text{O}-4\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体的密度、表面张力和温度关系的比较,分析认为 $\text{Li}_2\text{O}-x\text{B}_2\text{O}_3$ 体系不同成分处的熔体具有明显不同的温度变化规律.

[1] Hassan A K, Torell L M, Borjesson L *et al* 1992 *Physical Review B* **45** 12797

[2] Hong X G, Lu K Q 1999 *Journal of Crystal Growth* **200** 172

[3] Liu H B, Shen G Q, Wang X Q *et al* 2000 *Prog. Crystal Growth and Charact* **40** 235

[4] Liu R S, Qin S P, Hou Z Y *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3119 (in Chinese)[刘让苏、覃树萍、侯兆阳等 2004 物理学报 **53** 3119]

[5] You J L, Jiang G C, Wen Q *et al* 2002 *Chinese Journal of Light Scattering* **13** 240 (in Chinese)[尤静林、蒋国昌、文 启 2002 光散射学报 **13** 240]

[6] William D H, Hubert F J 1930 *Surface Tension From Pull ON A Ring* **52** 1751

[7] Peter H P, Tor G C, Austen A *et al* 1997 *Science* **275** 322

[8] Yoshinori K, Yasuhiro I, Takeshi M *et al* 2004 *Science* **306** 848

Physical properties of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ melt *

Shi Xiu-Mei^{1,2†} Wang Qiang²⁾ Niu Xiao-Juan²⁾ Li Chen-Xi²⁾ Wang Feng-Ping¹⁾ Lu Kun-Quan²⁾

1) *Department of Physics, School of Applied Science, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China*

2) *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

(Received 20 May 2005; revised manuscript received 1 June 2005)

Abstract

The density ρ and surface tension γ of lithium tetraborate melt have been systematically measured from 1100K up to about 1500K. The experimental results indicate that the melt density and surface tension decreased linearly with increasing temperature. The relationship of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ melt density with temperature is $\rho(T) = 2.574 - 4.89 \times 10^{-4} T$. The density of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ melt is $1.992\text{g}/\text{cm}^3$ at melting point. The temperature dependence of the surface tension of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ melt is $\gamma = 262.8 - 4.59 \times 10^{-2} T$.

Keywords: functional crystal, lithium tetraborate, density, surface tension

PACC: 0630E, 6810C

* Project supported by the National Basic Research Foundation of China (Grant No. 2004CB619005) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274095).

†E-mail: xmshiu@tom.com