

BaB₂O₄ 低温相单晶体的生长 及其相关体系相图的研究

黄清镇

梁敬魁

(中国科学院福建物质结构研究所) (中国科学院物理研究所)

1980年6月17日收到

提 要

本文用差热分析和X射线衍射等方法研究了BaO-Na₂O-B₂O₃三元系的两个截面: BaB₂O₄-Na₂B₂O₄和BaB₂O₄-Na₂O二元系的相平衡关系. BaB₂O₄-Na₂B₂O₄属共晶体系, 其共晶温度为 $826 \pm 3^\circ\text{C}$. 在BaB₂O₄-Na₂O体系中发现一个新化合物BaB₂O₄·Na₂O, 该化合物在 $846 \pm 3^\circ\text{C}$ 同成分熔化. BaB₂O₄·Na₂O对BaB₂O₄和Na₂O均为共晶体系, 其共晶温度分别为 $755 \pm 3^\circ\text{C}$ 和 $573 \pm 3^\circ\text{C}$. 并根据所得的结果, 分别以15mol%Na₂O和13mol%Na₂B₂O₄为助熔剂, 用提拉法培养出 $2 \times 4 \times 6 \text{ mm}^3$ 和 $2 \times 4 \times 8 \text{ mm}^3$ 的低温相BaB₂O₄单晶体.

一、引 言

文献[1]研究了BaO-B₂O₃体系, 指出该体系中化合物BaB₂O₄ (熔点 $1095 \pm 5^\circ\text{C}$) 存在两种多型体, 它们的相变温度在100—400°C范围内. 但Hübner^[2]的研究认为BaB₂O₄的高低温相的相变温度是 $925 \pm 5^\circ\text{C}$, 并且用2 wt% Li₂O作为助熔剂, 生长出 $0.5 \times 0.5 \times 0.05 \text{ mm}^3$ 的低温相BaB₂O₄单晶体, 测定其空间群为C2/c, $a = 11.133 \text{ \AA}$, $b = 12.67 \text{ \AA}$, $c = 8.381 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 2'$. 密度3.83g/cm³. 但没有给出原子在晶格中的位置. 我们用固相反应方法分别合成了BaB₂O₄的高温相和低温相, 对高、低温相的相变问题进行了进一步的研究, 认为其相变温度是 $880 \pm 3^\circ\text{C}$, 并具有十分严重的滞后现象. 合成的样品用双信道粉末倍频效应检测系统进行测试¹⁾, 其结果: BaB₂O₄的高温相没有倍频信号, 这与高温相BaB₂O₄ (空间群R $\bar{3}C$) 晶体结构有对称中心是一致的^[3]. 但是测得低温相BaB₂O₄粉末的倍频信号约有LiNbO₃晶体粉末信号的三分之二, 并且多次重复很好, 这种结果与C2/c的空间群是相互矛盾的. 同时, 我们用提拉法对BaB₂O₄的晶体生长做了尝试, 结果只能得到高温相的BaB₂O₄, 没有倍频效应. 虽然晶体经过退火能够得到有倍频效应的低温相BaB₂O₄, 但由于相变致使晶体严重开裂, 无法得到可观察的完整晶体. 因此, 选择一种合适的助熔剂, 用以降低晶体生长的温度, 改善生长条件, 培养出可供测试的较大尺寸的低温相BaB₂O₄单晶体, 对于探讨低温相BaB₂O₄的物理性能, 晶体结构以及结构与性能的关系等都是十分必要的. 为此, 我们用差热分析、X射线衍射等方法, 研究

1) 此工作由福建物质结构研究所吴柏昌等同志协助进行.

了 $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 三元系的两个截面: $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 和 $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$ 赓二元系的相平衡关系,以及 BaB_2O_4 低温相的单晶体生长。

二、实 验

1. 原料制备 实验用的是光谱纯 BaCO_3 和 H_3BO_3 以及分析纯的 Na_2CO_3 试剂。先分别合成 BaB_2O_4 和 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$, 所有的样品合成均先经过充分的研磨混合, 压饼, 然后按所需的温度恒温烧结。按这样的程序反复, 直至 X 射线粉末衍射图样不变为止。

(1) BaB_2O_4 的合成 由于高温下 H_3BO_3 略有挥发, 经多次实验确定获得 BaB_2O_4 单相化合物的工艺: 组分配比为 48 mol% BaCO_3 : 52 mol% 2 H_3BO_3 ; 第一次缓慢升温至 1250°C 恒温 3 小时, 降至室温; 再经研磨压饼, 第二次升温到 800°C 恒温两天。得到的样品经 X 射线粉末衍射物相分析鉴定为低温相的 BaB_2O_4 单相, 差热分析证明试样的组分在同成分熔化点上。若将低温相 BaB_2O_4 在 1000°C 恒温 15 小时以上, 然后进行淬火处理, 便能得到高温相的 BaB_2O_4 单相。

(2) $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的合成 该化合物的合成是按化学配比组分, 在 900°C 恒温, 直至 X 射线粉末衍射图样不变为止, 一般需反复 2 至 3 次, 总的恒温时间不少于 7 天。经鉴定所得的试样为 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ (空间群为 $R\bar{3}C$)^[4], 差热分析结果表明: 试样同成分熔化。

样品的合成均在大气中进行, 用铂坩埚作为容器。合成后的样品经热失重分析, 直至熔化均无增重或失重。必须注意: 在样品烧结过程中, 由于所用的 H_3BO_3 和碳酸盐在高温下均有分解、挥发过程, 而且 H_3BO_3 分解后生成的 B_2O_3 熔点低。因此, 第一次烧结时的升温速度务必要慢, 以免剧烈的分解和挥发带走其他的物质, 造成组分偏离。

2. 物相分析 样品的物相分析均用 Guinier-de Wolff 透射式单色聚焦粉末照相机, CuK_α 辐射。需要进行测量的衍射照片加 Si 作内标, Si 的点阵常数用 5.4306 Å, Abbe 比长仪测量。

3. 热分析 相图中的固相线、液相线以及化合物的熔点均用差热分析的方法确定。采用国产 CR-G 型微差热分析仪。铂坩埚作为样品的容器, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末作为中性体。粉末试样重量一般约为 30 mg。升、降温速度为 10°C/min 或 5°C/min。用 Pt-PtRh 热电偶测定温度。温度用水晶相变点和 UJ-31 型低电势直流电位差计测量校正。温度指示的精确度为 $\pm 3^\circ\text{C}$ 。实验均在大气中进行。

三、相 图

1. $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$ 赓二元系相图

在整个体系的研究中, 用固态烧结法共配制了不同组分 22 个样品。把用上述方法制备的 BaB_2O_4 与 Na_2CO_3 的机械混合试样的差热分析表明, Na_2CO_3 的分解温度随着组分不同有一定的差别。以同样的升温速度, 纯 Na_2CO_3 直至熔化都没有剧烈分解。而对于混合样品, 在 Na_2CO_3 含量小于 50 mol% 的组分范围内, 剧烈分解的开始温度从

680℃ 随着 Na_2CO_3 含量的增加上升到 730℃, 到样品熔化便可充分分解 (低于 850℃)。而在 Na_2CO_3 的含量大于 50 mol% 的组分范围内, 开始剧烈分解的温度保持在 730℃ 基本不变。但如果 Na_2CO_3 的含量大于 75 mol% 时, 以同样的升温速度直到熔化仍不能完全分解。根据这样的情况, 为了防止 Na_2CO_3 的剧烈分解可能带走其他物质, 烧结温度选择在 700℃, 恒温时间 9 天。另外还选择了一部分样品在 600℃ 恒温以及 800℃ 的短处理以资比较。热处理后的样品的 X 射线粉末衍射物相分析结果表明: 体系中出现一个新相, 这一新相的化学式为 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 。当 Na_2CO_3 的含量小于 50 mol% 时, 样品为低温相 BaB_2O_4 与 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 的混合物, 而当 Na_2CO_3 的含量大于 50 mol% 时, 则是 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 与 Na_2CO_3 的混合物。如果把经 700℃ 恒温 9 天后的样品在 800℃ 再恒温 10 小时后, BaB_2O_4 含量大于 50 mol% 的试样不变, 而 BaB_2O_4 的含量小于 50 mol% 的试样, 原有的 Na_2CO_3 的衍射线消失了, 只能观察到 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 的衍射线。同时衍射线的位置不随成分而变。这些样品呈黄色, 铂坩埚表面也略呈黄色, 需在 1000℃ 高温才能去掉。样品极易潮解, 潮解后的样品粉末衍射出现一些随成分而变的新的衍射线和模糊的衍射带。升温时在差热曲线上出现一些不能重复的收热效应。因此, 经 800℃ 热处理, 虽然没有出现 Na_2O 的衍射线, 综括上述实验现象, 仍可认为这些样品是 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 与 Na_2O 的混合物。由于它们的吸附水和可能的结晶水含量不同而产生上述的一些不重复的实验现象。600℃ 处理的试样, Na_2CO_3 的含量增加。

图 1 所示的是 BaB_2O_4 - Na_2O 二元系相图, 差热分析的结果标在相图上。新化合物 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 在 $846 \pm 3^\circ\text{C}$ 同成分熔化。

BaB_2O_4 与 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 形成共晶体系, 共晶线温度为 $755 \pm 3^\circ\text{C}$, 共晶点的组分约为 32 mol% Na_2O 。 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 与 Na_2O 也形成共晶体系, 共晶线的温度为 $573 \pm 3^\circ\text{C}$ 。

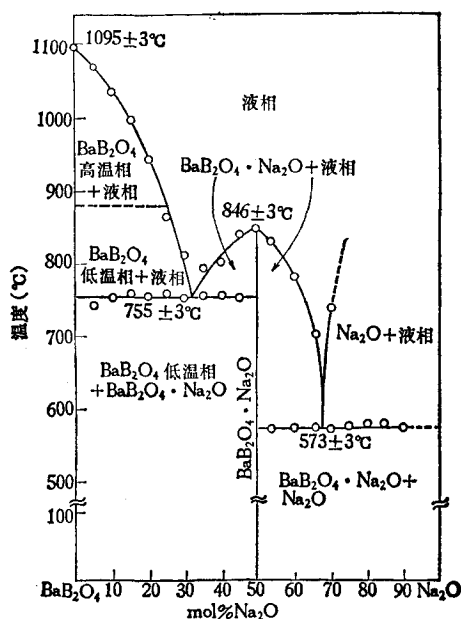


图 1 BaB_2O_4 - Na_2O 二元系相图

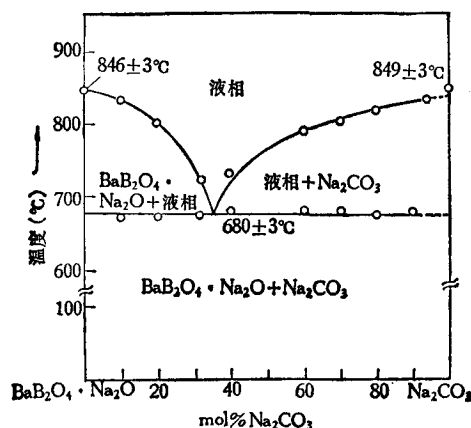


图 2 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ - Na_2CO_3 二元系相图

$\pm 3^\circ\text{C}$, 共晶点的组分约为 32 mol% BaB_2O_4 , 但当 BaB_2O_4 的含量小于 30 mol% 时, 由于 Na_2O 的挥发, 因此没能观察到液相线的温度。

应该指出: $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 与 Na_2CO_3 同样形成共晶体系, 如图 2 所示。共晶线的温度为 $680 \pm 3^\circ\text{C}$, 共晶点成分约为 35 mol% Na_2CO_3 , 其共晶线温度比 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 与 Na_2O 的共晶线温度高, 但共晶点成分相近。

因此, 当样品中 Na_2CO_3 没有完全分解的情况下, 在微差热曲线上除了出现 573°C 的热效应外, 还会出现 $680 \pm 3^\circ\text{C}$ 的热效应。但随着热处理温度的升高, 处理时间的增加, 热分析循环次数的增多, 680°C 的热效应逐渐减小, 以至消失。

由于 Na_2CO_3 在 730°C 热处理会分解出 CO_2 , 图 2 是取 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 与 Na_2CO_3 机械混合物第一次升温差热分析所得的结果。同时在共晶点富 Na_2CO_3 一端, 液相线温度偏低, 而在共晶点富 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 一边, 液相线温度偏高。

这一系统的新化合物 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 经双信道粉末倍频信号检测系统测量, 没有倍频效应, 即这一化合物具有对称中心。 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 在空气中容易吸水, 特别是偏离理想成分的试样。表 1 是 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 当 $\theta < 40^\circ$ 时的 X 射线粉末衍射数据, 衍射线相对强度用衍射仪收集, 用衍射仪法与照相法所得的衍射线位置符合良好。表 1 可作为

表 1 化合物 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 的 X 射线粉末衍射数据

I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$
31	4.798	18	2.100	22	1.5992
22	4.734	24	2.059	10	1.5752
28	4.057	17	2.027	10	1.5431
49	3.929	17	1.987	13	1.5275
41	3.642	32	1.964	18	1.4960
18	3.490	43	1.932	<10	1.4790
72	3.058	37	1.918	12	1.4651
37	2.787	11	1.865	12	1.4547
25	2.773	21	1.823	14	1.4360
100	2.746	42	1.789	38	1.4177
22	2.676	<10	1.772	15	1.3904
48	2.493	17	1.759	36	1.3716
43	2.403	11	1.7445	32	1.3383
<10	2.367	15	1.7307	15	1.3243
42	2.331	29	1.6764	17	1.3180
60	2.296	27	1.6543	<10	1.2762
35	2.196	<10	1.6394	32	1.2651
66	2.176	12	1.6164		

物相分析的标准,表 1 中未列入 Guinier-de Wolff 照相观察到的微弱衍射线。

2. BaB_2O_4 - $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 赝二元系相图

在整个体系中共配制 12 个不同组分的样品。样品经混匀压饼后在 800°C 烧结,反复 2 至 3 次,总的恒温处理时间约 9 天。

物相分析表明:这一体系没有生成新的化合物。除了 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的含量低于 10 mol% 的样品只有低温相 BaB_2O_4 的衍射线外(这可能是由于 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的衍射本领比 BaB_2O_4 低),其他的样品均为两相混合。关于 BaB_2O_4 的低温相,在 Guinier-de Wolff 照片上还可观察到文献[1, 2]所没有观察到的一些十分微弱的衍射线,但它们均可用文献[2]所给的点阵常数加以指标化。差热分析确定的固相线和液相线如图 3 所示,属共晶体系。共晶温度为 $826 \pm 3^\circ\text{C}$,共晶点的组分约为 50 mol% $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 。此外,差热分析升温时有些样品(主要是富 BaB_2O_4 的试样)在 755°C 还出现一个很小的收热效应,与上述的 BaB_2O_4 - Na_2O 体系中的 BaB_2O_4 与 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 的共晶线温度相符,但降温时观察不到放热效应。当温度降低到低于 580°C 后,继续升温,在 755°C 仍可观察到这一收热效应。选择了一个这个收热效应最明显的样品,用 Guinier-Lenné 透射式单色聚焦高温粉末照相机, $\text{CuK}\alpha$ 辐射,在 790°C 照相,只观察到点阵常数的变化,而没有观察到相变。考虑到试样多次烧结过程中 B_2O_3 的可能损失,试样偏离 BaB_2O_4 - $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 赝二元系(向富 BaO 一端偏离),使得在富 BaB_2O_4 部分的试样出现 755°C 的热效应,因此在 BaB_2O_4 - $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 赝二元系中没有标出这一热效应。

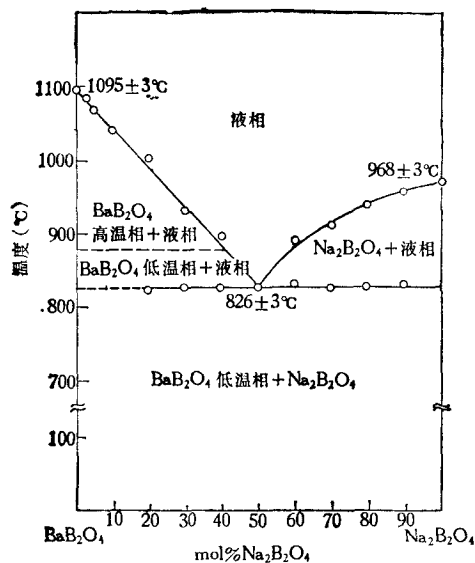


图 3 BaB_2O_4 - $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 赝二元系相图

四、晶体生长¹⁾

根据相图与相变所得的结果,在 BaB_2O_4 - Na_2O 体系中,共晶线温度 755°C 和 BaB_2O_4 ,

1) 福建物质结构研究所曾文荣同志参加晶体生长工作。

的相变温度 880°C 之间;或在 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 体系中,共晶线温度 826°C 与相变温度 880°C 之间;由于 BaB_2O_4 的严重过冷.我们认为选择适当的成分可以用提拉法生长出 BaB_2O_4 的低温相单晶体,实验结果是:

用提拉法,高频加热, $\phi 25 \times 30 \text{ mm}$ 的铂坩埚,大气气氛中,在 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$ 体系中从 $15 \text{ mol}\% \text{ Na}_2\text{O}$ 的配比成份生长出 $2 \times 4 \times 6 \text{ mm}^3$ 的单晶体.在 $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 体系中用 $13 \text{ mol}\% \text{ Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的配比成分也生成出 $2 \times 4 \times 8 \text{ mm}^3$ 的透明的单晶体.经鉴定为 BaB_2O_4 的低温相,并测得有较大的倍频信号.但如果只用 $10 \text{ mol}\% \text{ Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 为助熔剂,则只能培养出 BaB_2O_4 的高温相与低温相的混合晶体.晶体经光谱分析,Na 的含量小于十万分之五¹⁾.因此,可以认为:在富 BaB_2O_4 一端不存在可观察的固溶区.

参 考 文 献

- [1] E. M. Levin and H. F. McMurdie, *Nat. Bur. Standard, J. Res.*, **42**(1949), 131.
- [2] K. H. Hübner, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, (1969), 335.
- [3] A. D. Mighell *et al.*, *Acta Cryst.*, **20**(1966), 819.
- [4] D. E. Harrison and F. A. Hummal, *J. Electrochem. Soc.*, **103**(1956), 496.

THE CRYSTAL GROWTH OF BaB_2O_4 LOW TEMPERATURE PHASE AND THE STUDY OF PHASE DIAGRAMS OF RELATED SYSTEMS

HUANG QING-ZHEN

(Fujian Institute of the Structure of Matter, Academia Sinica)

LIANG JING-KUI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The pseudo-binary systems $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$ and $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ in the ternary system $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ have been studied by means of thermal analysis and X-ray diffraction. The system $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ is a eutectic one and its eutectic reaction occurs at $826 \pm 3^{\circ}\text{C}$. A new compound $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ which melts congruently at $846 \pm 3^{\circ}\text{C}$ has been discovered in the $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$ system. There exist eutectic horizontals from BaB_2O_4 to $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ at $755 \pm 3^{\circ}\text{C}$ and from $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ to Na_2O at $573 \pm 3^{\circ}\text{C}$. According to the obtained phase diagrams of the mentioned binary systems, the single crystals of BaB_2O_4 low temperature phase with dimensions of $2 \times 4 \times 6 \text{ mm}^3$ and $2 \times 4 \times 8 \text{ mm}^3$ have been grown by the Czochralski method from the melt containing $15 \text{ mol}\% \text{ Na}_2\text{O}$ or $13 \text{ mol}\% \text{ Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ as flux.

1) 物理研究所唐淑桃同志协助光谱分析.