



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107573929 B

(45)授权公告日 2019.08.16

(21)申请号 201710787695.6

审查员 黄轲轲

(22)申请日 2017.09.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107573929 A

(43)申请公布日 2018.01.12

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 李和平 梁文 王燕 李泽明

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

代理人 商小川

(51)Int.Cl.

C09K 11/63(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种在高温高压下使用前驱体制备钐掺杂硼酸锶的方法

(57)摘要

本发明公开了一种使用分析纯的三氧化二硼、碳酸锶和十水草酸钐为原料,结合常压高温下前驱体制备和高温高压固相反应来制备钐掺杂硼酸锶,使用压片机将混合物粉末压成圆柱形。使用压片机将氧化锆粉末和草酸钠粉末各压成一对圆片。将准备的圆片以三明治形式堆叠装入铂金管中密封,完成高压组装块并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,即得到钐掺杂硼酸锶样品。解决了现有技术主要采用碳酸锶、硼酸和三氧化二钐为原料,使用高温固相反应法、水热合成法等合成钐掺杂硼酸锶,但是其合成条件难以控制,合成的钐掺杂硼酸锶纯度低、结晶较差、颗粒度小、钐掺杂量小、发光效率低等技术问题。

1. 一种在高温高压下使用前驱体制备钐掺杂硼酸锶的方法,它包括:

步骤1:使用分析纯的三氧化二硼、碳酸锶和十水草酸钐 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 作为起始原料;

步骤2:将原料三氧化二硼和碳酸锶按照化学计量摩尔比为2.2:1称量,在高温 700°C - 900°C 下,反应时间12小时制备纯的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 ;

步骤3:将原料三氧化二硼和十水草酸钐 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 按照化学计量摩尔比为3.9:1称量,在高温 700°C - 800°C 下,反应时间12小时制备纯的前驱体相136型硼酸钐 SmB_3O_6 ;

步骤4:将步骤2和步骤3制备的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 、前驱体相136型硼酸钐 SmB_3O_6 和 B_2O_3 ,按照化学计量摩尔比例 $(1-x):x:x/2$ 称量,其中 x 为钐掺杂量,取值为0-0.2,将所述称量物混合均匀,使用压片机将混合物粉末压成圆柱形样品;

步骤5:使用压片机将分析纯氧化锆 ZrO_2 粉末压成一对圆片;

步骤6:使用压片机将分析纯草酸钠 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 粉末压成一对圆片;

步骤7:将步骤4中制备的圆柱形样品和步骤5、6中制备的圆片以三明治形式堆叠装入铂金管中密封,其放置顺序为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片- ZrO_2 圆片-圆柱形样品- ZrO_2 圆片- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片,将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

步骤8:将装在h-BN管的样品组装在高压合成组装块中,并放置在六面顶大压机进行温度为 800°C - 1100°C ,压力为1-4GPa的高温高压反应,反应时间为2个小时;

步骤9:将反应后的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,取出样品,即得到钐掺杂硼酸锶样品。

2. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下使用前驱体制备钐掺杂硼酸锶的方法,其特征在于:步骤7所述的将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质的方法包括:在车床上将h-BN棒中心钻孔作成h-BN管,将铂金密封的样品塞入管中,两端拿厚度为2mm的h-BN片密封。

3. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下使用前驱体制备钐掺杂硼酸锶的方法,其特征在于:步骤8所述的将装在h-BN管的样品组装在高压合成组装块中的方法包括:

步骤8.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

步骤8.2、在圆形通孔内套一个的圆形石墨加热炉;

步骤8.3、在石墨加热炉中间放置h-BN管密封的样品;

步骤8.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

4. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下使用前驱体制备钐掺杂硼酸锶的方法,其特征在于:步骤8所述的高压合成组装块内设置有热电偶。

一种在高温高压下使用前驱体制备钐掺杂硼酸锶的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及压力标定材料合成领域,尤其涉及一种在高温高压下使用前驱体制备钐掺杂硼酸锶($\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{B}_4\text{O}_7$)的方法。

[0002] 背景技术:

[0003] 在现已发现的非线性光学晶体中,硼酸盐具有广泛的应用前景和科研价值,硼氧键有利于紫外光波透过且硼氧化合物的基团构型丰富多样、化学稳定性强。以稀土离子掺杂的硼酸盐荧光材料具有化学稳定性好、热稳定性好、带宽宽、组织优异等特点。在众多硼酸盐中,147型硼酸锶(SrB_4O_7)具有机械强度高、显微硬度大的特点,同时还具备优良的非线性光学特性,如倍频系数大、紫外截止吸收波长短、光学损伤阈值高、室温透过谱宽等。其结构属于正交晶系,空间群为 $\text{Pnm}2_1$,具有以 Sr^{2+} 为配位中心、周围四个 BO_4 组成的四面体结构。对 SrB_4O_7 进行掺杂的钐掺杂硼酸锶($\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{B}_4\text{O}_7$)属于单荧光峰压标材料,其峰形对温度不敏感,对压力的敏感度和红宝石相当,是理想的高温高压的压力标定材料。

[0004] 传统的金刚石压腔高压测试的压力标定材料红宝石,随着温度的升高,红宝石的荧光信号逐渐减弱,尤其双荧光峰R1和R2展宽并且重合,不能用于高温高压下($T > 600\text{K}$)的标定,标定温度范围窄。

[0005] 现有技术制备钐掺杂硼酸锶主要采用碳酸锶、硼酸和三氧化二钐为原料,其缺点在于硼酸能够降低大部分材料的熔点,使得样品极易熔化,烧结温度很难控制,实验重复性很低;在没有手套箱的情况下,三氧化二钐在空气中极易吸水,在天平很难称准,实验操作困难。博士论文,压标物质钐掺杂四硼酸锶($\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{B}_4\text{O}_7$)的合成与表征。中国科学院大学,2016,采用 H_3BO_3 , SrCO_3 和 Sm_2O_3 为原材料,高温固相反应法和高压固相反应法相结合,合成了母体 SrB_4O_7 ,即得到钐掺杂四硼酸锶,具有硼酸易分解,三氧化二钐称量不准的问题。

[0006] 现有技术制备钐掺杂硼酸锶直接将碳酸锶、硼酸和三氧化二钐混合在管式炉中烧结,其缺点在于化学配比难以控制,合成的样品不纯,主要原因在于:三氧化二钐在高温下很容易挥发,在不同温度、不同材料的反应速率下,其挥发速率不同。

[0007] 现有技术制备钐掺杂硼酸锶直接将碳酸锶、硼酸和三氧化二钐混合在管式炉中烧结,使用氢气作为还原气氛,其缺点在于:氢气在流动的过程中带走一部分钐,使得制备的钐掺杂硼酸锶的钐掺杂量一般小于5%,而使用氢气在一般实验室非常危险,需要很强的安全措施。

[0008] 因此,研究一种实验条件容易控制、获得的钐掺杂硼酸锶纯度高、结晶好、钐掺杂含量高、荧光的发光效率高的钐掺杂硼酸锶材料具有很好的实际应用价值。

发明内容

[0009] 本发明要解决的技术问题是:提供一种在高温高压下使用前驱体制备钐掺杂硼酸锶的方法,以解决现有技术制备钐掺杂硼酸锶的方法主要采用碳酸锶、硼酸和三氧化二钐为原料,使用高温固相反应法、水热合成法等,但是其合成工艺复杂、实验条件难以控制,且合成的钐掺杂硼酸锶存在纯度低、结晶较差、颗粒度小、钐掺杂量小、发光效率低等技术问

题。

[0010] 本发明技术方案：

[0011] 步骤1：使用分析纯的三氧化二硼、碳酸锶和十水草酸钐 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 作为起始原料；

[0012] 步骤2：将原料三氧化二硼和碳酸锶按照化学计量摩尔比为2.2:1称量，在高温700℃-900℃下，反应时间12小时制备纯的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 ；

[0013] 步骤3：将原料三氧化二硼和十水草酸钐 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 按照化学计量摩尔比为3.9:1称量，在高温700℃-800℃下，反应时间12小时制备纯的前驱体相136型硼酸钐 SmB_3O_6 ；

[0014] 步骤4：将步骤2和步骤3制备的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 、前驱体相136型硼酸钐 SmB_3O_6 和 B_2O_3 ，按照化学计量摩尔比例 $(1-x):x:x/2$ 称量，其中x为钐掺杂量，取值为0-0.2，将所述称量物混合均匀，使用压片机将混合物粉末压成圆柱形样品；

[0015] 步骤5：使用压片机将分析纯氧化锆 ZrO_2 粉末压成一对圆片；

[0016] 步骤6：使用压片机将分析纯草酸钠 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 粉末压成一对圆片；

[0017] 步骤7：将步骤4中制备的圆柱形样品和步骤5、6中制备的圆片以三明治形式堆叠装入铂金管中密封，其放置顺序为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片-ZrO₂圆片-圆柱形样品-ZrO₂圆片- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片，将铂金密封的样品置于h-BN管中，以h-BN为传压介质；

[0018] 步骤8：将装在h-BN管的样品组装在高压合成组装块中，并放置在六面顶大压机进行温度为800℃-1100℃，压力为1-4GPa的高温高压反应，反应时间为2个小时；

[0019] 步骤9：将反应后的样品取出，使用金刚石切刀打开铂金管，取出样品，即得到钐掺杂硼酸锶样品。

[0020] 步骤7所述的将铂金密封的样品置于h-BN管中，以h-BN为传压介质的具体操作为：在车床上将h-BN棒中心钻孔作成h-BN管，将铂金密封的样品塞入管中，两端拿厚度为2mm的h-BN片密封。

[0021] 步骤8所述的将装在h-BN管的样品组装在高压合成组装块中的方法包括：

[0022] 步骤8.1、选取一块叶腊石块，在叶腊石块中心打一个圆形通孔；

[0023] 步骤8.2、在圆形通孔内套一个圆形石墨加热炉；

[0024] 步骤8.3、在石墨加热炉中间放置h-BN管密封的样品；

[0025] 步骤8.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0026] 所述的高压合成组装块内设置有热电偶。

[0027] 步骤9所述钐掺杂硼酸锶样品是单一物相，无杂质相。

[0028] 本发明的有益效果：

[0029] 本发明结合常压高温下前驱体制备和高温高压固相反应来制备钐掺杂硼酸锶，本实验涉及的化学反应方程式为：

[0030] 母体相硼酸锶制备：

[0031] $\text{SrCO}_3 + 2\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrB}_4\text{O}_7 + \text{CO}_2$

[0032] 前驱体硼酸钐制备：

[0033] $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 3\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{SmB}_3\text{O}_6 + 3\text{CO}_2 + 3\text{CO} + 10\text{H}_2\text{O}$

[0034] 高温高压反应：

[0035] $(1-x) \text{SrB}_4\text{O}_7 + x \text{SmB}_3\text{O}_6 + x/2 \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Sr}_{1-x} \text{Sm}_x \text{B}_4\text{O}_{7+x}/2 [0]$

[0036] $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$

[0037] $\text{CO} + [0] - \text{CO}_2$

[0038] 相比已有报道的方法,其优点在于:

[0039] 1、现有技术主要采用碳酸锶、硼酸和三氧化二钆为原料,其缺点在于硼酸能够降低大部分材料的熔点,使得样品极易熔化,烧结温度很难控制,实验重复性很低;在没有手套箱的情况下,三氧化二钆在空气中极易吸水,在天平很难称准,实验操作困难。本发明采用碳酸锶、三氧化二硼和十水草酸钆为原料,其优点在于:三氧化二硼不会降低样品熔点,使得烧结温度容易控制;十水草酸钆在空气中稳定,避免了天平称量的困难,加热分解成三氧化二钆参与高温反应。

[0040] 2、现有技术直接将碳酸锶、硼酸和三氧化二钆混合在管式炉中烧结,其缺点在于化学配比难以控制,合成的样品不纯,主要原因在于:三氧化二硼在高温下很容易挥发,在不同温度、不同材料的反应速率下,其挥发速率不同。本发明采用母体相硼酸锶和前驱体相硼酸钆分两步制备钆掺杂硼酸锶,其优点在于:制备母体相硼酸锶时,三氧化二硼过量10%,而制备前驱体硼酸钆时,三氧化二硼过量30%,通过分两步制备可以获得纯的母体相硼酸锶和前驱体相硼酸钆,严格地控制化学配比,为下一步高温高压合成获得纯的钆掺杂硼酸锶提供了保障。

[0041] 3、现有技术直接将碳酸锶、硼酸和三氧化二钆混合在管式炉中烧结,使用氢气作为还原气氛,其缺点在于:氢气在流动的过程中带走一部分钆,使得制备的钆掺杂硼酸锶的钆掺杂量一般小于5%,而使用氢气在一般实验室非常危险,需要很强的安全措施。本发明采用草酸钠为还原剂在高温高压反应,其优点在于:钆掺杂硼酸锶属于电子性掺杂的半导体,其合成条件需要还原氛围,而高温高压本身具备很强的还原性,同时我们又加入了草酸钠,草酸钠在高温高压下分解提供了很高CO分压,使得腔体内的还原环境远远大于氢气管式炉所提供的还原环境,这使得可掺杂的钆含量高达15%,大大地提高了材料的发光效率。同时,相比氢气管式炉,本发明的实验操作更加安全可靠。

[0042] 综上:本发明通过以三氧化二硼、碳酸锶和十水草酸钆 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为原料,结合常压高温下前驱体制备和高温高压固相反应来制备钆掺杂硼酸锶的方法,以解决现有技术制备钆掺杂硼酸锶的方法主要采用碳酸锶、硼酸和三氧化二钆为原料,使用高温固相反应法、水热合成法等,但是其实验条件难以控制,且合成的钆掺杂硼酸锶存在纯度低、结晶较差、颗粒度小、钆掺杂量小、发光效率低等技术问题。

[0043] 具体实施方式:

[0044] 一种在高温高压下使用前驱体制备钆掺杂硼酸锶的方法,它包括:

[0045] 步骤1:使用分析纯的三氧化二硼、碳酸锶和十水草酸钆 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 作为起始原料;

[0046] 步骤2:将原料三氧化二硼和碳酸锶按照化学计量摩尔比为2.2:1称量,在高温700°C-900°C下,反应时间12小时制备纯的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 ;

[0047] 步骤3:将原料三氧化二硼和十水草酸钆 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 按照化学计量摩尔比为3.9:1称量,在高温700°C-800°C下,反应时间12小时制备纯的前驱体相136型硼酸钆 SmB_3O_6 ;

[0048] 步骤4:将步骤2和步骤3制备的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 、前驱体相136型硼酸钐 SmB_3O_6 和 B_2O_3 ,按照化学计量摩尔比例 $(1-x):x:x/2$ 称量,其中 x 为钐掺杂量,取值为0-0.2,将所述称量物混合均匀,使用压片机将混合物粉末压成圆柱形样品;

[0049] 步骤5:使用压片机将分析纯氧化锆 ZrO_2 粉末压成一对圆片;

[0050] 步骤6:使用压片机将分析纯草酸钠 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 粉末压成一对圆片;

[0051] 步骤7:将步骤4中制备的圆柱形样品和步骤5、6中制备的圆片以三明治形式堆叠装入铂金管中密封,其放置顺序为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片- ZrO_2 圆片-圆柱形样品- ZrO_2 圆片- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片,将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0052] 步骤8:将装在h-BN管的样品组装在高压合成组装块中,并放置在六面顶大压机进行温度为 800°C - 1100°C ,压力为1-4GPa的高温高压反应,反应时间为2个小时;

[0053] 步骤9:将反应后的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,取出样品,即得到钐掺杂硼酸锶样品。

[0054] 步骤7所述的将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质的具体操作为:在车床上将h-BN棒中心钻孔作成h-BN管,将铂金密封的样品塞入管中,两端拿厚度为2mm的h-BN片密封。

[0055] 步骤8所述的将装在h-BN管的样品组装在高压合成组装块中的方法包括:

[0056] 步骤8.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

[0057] 步骤8.2、在圆形通孔内套一个圆形石墨加热炉;

[0058] 步骤8.3、在石墨加热炉中间放置h-BN管密封的样品;

[0059] 步骤8.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0060] 所述的高压合成组装块内设置有热电偶。

[0061] 步骤9所述钐掺杂硼酸锶样品是单一物相,无杂质相。

[0062] 实施例1

[0063] 使用分析纯的三氧化二硼和碳酸锶为原料,按照化学计量摩尔比2.2:1混合,在管式炉中 900°C 高温下烧结12小时制备纯的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 ;使用分析纯的三氧化二硼和十水草酸钐为原料,按照化学计量摩尔比3.9:1混合后,在管式炉中 800°C 高温下烧结12小时制备纯的前驱体相136型硼酸钐 SmB_3O_6 ;将步骤2和步骤3制备的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 、前驱体相136型硼酸钐 SmB_3O_6 和 B_2O_3 ,按照化学计量摩尔比 $(1-x):x:x/2$ 称量,其中 x 为钐掺杂量,取值为0.1,将所述称量物混合均匀,使用压片机将混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形样品。使用压片机将分析纯氧化锆 ZrO_2 粉末压成 $\Phi 5 \times 0.5\text{mm}$ 的一对圆片。使用压片机将分析纯草酸钠 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 粉末压成 $\Phi 5 \times 1\text{mm}$ 的一对圆片。将准备的圆片以三明治形式堆叠装入 $\Phi 5$ 的铂金管中密封,做成样品,其放置顺序为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片- ZrO_2 圆片-混合物圆柱- ZrO_2 圆片- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片。将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0064] ① $32 \times 32\text{mm}$ 的叶腊石块中心打直径为14mm的圆形通孔;

[0065] ② 叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为14mm,内径为10mm的石墨加热炉;

[0066] ③ 石墨加热炉中间放内含三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体,上下用直径为

10mm的叶腊石堵头进行封堵。

[0067] 至此,高压组装块完成,其中高压组装块涉及到的尺寸可根据装在h-BN管中的样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和h-BN作传压介质,石墨炉作加热炉,热电偶作控温装置。本发明高压组装块的优点是:① 使用热电偶控温,加热系统通过热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的即时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;② 叶腊石作为一级传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性,h-BN是一种低剪切材料,作为二级传压介质,使腔体中的压力比较均匀,且其密封性好;③ 石墨炉作为加热炉,温度均匀性高。

[0068] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定压力为1GPa,设定温度为800℃,反应时间为2h。高温高压反应完成后,将反应后的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,取出样品,即得到钐掺杂硼酸锶样品。

[0069] 实施例2

[0070] 使用分析纯的三氧化二硼和碳酸锶为原料,按照化学计量摩尔比2.2:1混合,在管式炉中900℃高温下烧结12小时制备纯的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 ;使用分析纯的三氧化二硼和十水草酸钐为原料,按照化学计量摩尔比3.9:1混合后,在管式炉中800℃高温下烧结12小时制备纯的前驱体相136型硼酸钐 SmB_3O_6 ;将步骤2和步骤3制备的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 、前驱体相136型硼酸钐 SmB_3O_6 和 B_2O_3 ,按照化学计量摩尔比 $(1-x):x:x/2$ 称量,其中x为钐掺杂量,取值为0.1,将所述称量物混合均匀,使用压片机将混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形样品。使用压片机将分析纯氧化锆 ZrO_2 粉末压成 $\Phi 5 \times 0.5\text{mm}$ 的一对圆片。使用压片机将分析纯草酸钠 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 粉末压成 $\Phi 5 \times 1\text{mm}$ 的一对圆片。将准备的圆片以三明治形式堆叠装入 $\Phi 5$ 的铂金管中密封,做成样品,其放置顺序为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片-ZrO₂圆片-混合物圆柱-ZrO₂圆片- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片。将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0071] ① $32 \times 32\text{mm}$ 的叶腊石块中心打直径为14mm的圆形通孔;

[0072] ② 叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为14mm,内径为10mm的石墨加热炉;

[0073] ③ 石墨加热炉中间放内含三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体,上下用直径为10mm的叶腊石堵头进行封堵。

[0074] 至此,高压组装块完成,其中高压组装块涉及到的尺寸可根据装在h-BN管中的样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和h-BN作传压介质,石墨炉作加热炉,热电偶作控温装置。本发明高压组装块的优点是:① 使用热电偶控温,加热系统通过热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的即时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;② 叶腊石作为一级传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性,h-BN是一种低剪切材料,作为二级传压介质,使腔体中的压力比较均匀,且其密封性好;③ 石墨炉作为加热炉,温度均匀性高。

[0075] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定压力为4GPa,设定温度为1100℃,反应时间为2h。高温高压反应完成后,将反应后的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,取出样品,即得到钐掺杂硼酸锶样品。

[0076] 实施例3

[0077] 使用分析纯的三氧化二硼和碳酸锶为原料,按照化学计量摩尔比2.2:1混合,在管式炉中900℃高温下烧结12小时制备纯的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 ;使用分析纯的三氧化二硼和十水草酸钐为原料,按照化学计量摩尔比3.9:1混合后,在管式炉中800℃高温下烧结12小时制备纯的前驱体相136型硼酸钐 SmB_3O_6 ;将步骤2和步骤3制备的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 、前驱体相136型硼酸钐 SmB_3O_6 和 B_2O_3 ,按照化学计量摩尔比 $(1-x):x:x/2$ 称量,其中 x 为钐掺杂量,取值为0.1,将所述称量物混合均匀,使用压片机将混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形样品。使用压片机将分析纯氧化锆 ZrO_2 粉末压成 $\Phi 5 \times 0.5\text{mm}$ 的一对圆片。使用压片机将分析纯草酸钠 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 粉末压成 $\Phi 5 \times 1\text{mm}$ 的一对圆片。将准备的圆片以三明治形式堆叠装入 $\Phi 5$ 的铂金管中密封,做成样品,其放置顺序为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片- ZrO_2 圆片-混合物圆柱- ZrO_2 圆片- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片。将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0078] ① $32 \times 32\text{mm}$ 的叶腊石块中心打直径为14mm的圆形通孔;

[0079] ② 叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为14mm,内径为10mm的石墨加热炉;

[0080] ③ 石墨加热炉中间放内含三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体,上下用直径为10mm的叶腊石堵头进行封堵。

[0081] 至此,高压组装块完成,其中高压组装块涉及到的尺寸可根据装在h-BN管中的样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和h-BN作传压介质,石墨炉作加热炉,热电偶作控温装置。本发明高压组装块的优点是:① 使用热电偶控温,加热系统通过热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的实时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;② 叶腊石作为一级传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性,h-BN是一种低剪切材料,作为二级传压介质,使腔体中的压力比较均匀,且其密封性好;③ 石墨炉作为加热炉,温度均匀性高。

[0082] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定压力为3GPa,设定温度为1000℃,反应时间为2h。高温高压反应完成后,将反应后的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,取出样品,即得到钐掺杂硼酸锶样品。

[0083] 实施例4

[0084] 使用分析纯的三氧化二硼和碳酸锶为原料,按照化学计量摩尔比2.2:1混合,在管式炉中900℃高温下烧结12小时制备纯的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 ;使用分析纯的三氧化二硼和十水草酸钐为原料,按照化学计量摩尔比3.9:1混合后,在管式炉中800℃高温下烧结12小时制备纯的前驱体相136型硼酸钐 SmB_3O_6 ;将步骤2和步骤3制备的母体相147型硼酸锶 SrB_4O_7 、前驱体相136型硼酸钐 SmB_3O_6 和 B_2O_3 ,按照化学计量摩尔比 $(1-x):x:x/2$ 称量,其中 x 为钐掺杂量,取值为0.15,将所述称量物混合均匀,使用压片机将混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形样品。使用压片机将分析纯氧化锆 ZrO_2 粉末压成 $\Phi 5 \times 0.5\text{mm}$ 的一对圆片。使用压片机将分析纯草酸钠 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 粉末压成 $\Phi 5 \times 1\text{mm}$ 的一对圆片。将准备的圆片以三明治形式堆

叠装入 $\Phi 5$ 的铂金管中密封,做成样品,其放置顺序为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片-ZrO₂圆片-混合物圆柱-ZrO₂圆片- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 圆片。将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0085] ① $32 \times 32\text{mm}$ 的叶腊石块中心打直径为 14mm 的圆形通孔;

[0086] ② 叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为 14mm ,内径为 10mm 的石墨加热炉;

[0087] ③ 石墨加热炉中间放内含三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体,上下用直径为 10mm 的叶腊石堵头进行封堵。

[0088] 至此,高压组装块完成,其中高压组装块涉及到的尺寸可根据装在h-BN管中的样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和h-BN作传压介质,石墨炉作加热炉,热电偶作控温装置。本发明高压组装块的优点是:① 使用热电偶控温,加热系统通过热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的实时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;② 叶腊石作为一级传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性,h-BN是一种低剪切材料,作为二级传压介质,使腔体中的压力比较均匀,且其密封性好;③ 石墨炉作为加热炉,温度均匀性高。

[0089] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定压力为 3GPa ,设定温度为 1000°C ,反应时间为 2h 。高温高压反应完成后,将反应后的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,取出样品,即得到钐掺杂硼酸锶样品。