

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的相关系和析晶行为的研究进展*

费一汀 范世骅

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文介绍了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的研究进展. 首先对该系统的稳定相平衡和亚稳定相平衡进行了综述, 然后讨论了该系统中化合物 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 、 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 和 Bi_2SiO_5 的结构、性能、生长、应用等方面的情况, 预计 Bi_2SiO_5 将成为一种有前途的新功能晶体.

关键词 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统, 相关系, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, Bi_2SiO_5

1 引言

寻找新功能晶体是国际晶体材料科学的前沿, 而新功能晶体的预测、原料制备、析晶行为、晶体生长等方面最基础的研究是系统相关系的建立. 近年来发现 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统是很有进一步研究价值的系统. 由于元素 Si 和 Ge 在周期表中属同一主族, 性质相似, 因此 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统和 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系统在相关系和析晶行为上有许多相似之处. 目前对 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系统的研究已经较为细致而深入, 图 1 是 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系统完整的相图^[1], 其中实线表示稳定相图, 虚线对应亚稳相变. 可以看出此系统的化合物晶相有 6:1、1:1、2:3 和 1:3 各相, 其中 1:1 相是亚稳定化合物, 其余各相是稳定的, 此外, 有文献报道^[2], 已经长出了 6:1、2:3、1:3 各相的单晶. 相比之下, 对 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相关系和析晶行为的研究就显得不足了. 在该系统中发现的化合物晶相有 6:1、1:1 和 2:3 各相^[3], 已查明 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体具有电光、光电导、光折变、压电、声光、旋光等性能^[4], $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶体具有电光、闪烁等性能^[5,6]. 但是, 除了对 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 组成附近 (0~26mol% SiO_2) 的相关系及其晶体的生长、性质、应用等方面有较详细的研究外, 该系统大部分区域 (26~100mol% SiO_2) 基本上缺乏细致而深入地研究, 关于 2:3 相和 1:1 相晶体生长和性质的报道也不多见, 这样, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相关系的建立和析晶行为的研究, 对寻找该系统中的新功能晶体材料具有迫切而现实的科学意义. 本文将介绍 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的一些研究进展和结果, 并结合作者的研究工作对建立该系统的相关系以及寻找该系统中的新功能晶体提出一些见解.

2 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的相关系

2.1 稳定相平衡

图 2 是 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的相图^[7]. 在稳定平衡相图中存在两个稳定化合物 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 和 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 在 1173K 一致共熔, 在 0~50mol% SiO_2 的区域中, 图 2(a) 与 [8] 的结果完全吻合, 在 >50mol% SiO_2 的区域内, 1293K 时会发生 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12} \rightarrow \text{L} + \text{SiO}_2$ 包晶反

* 1996 年 5 月 31 日收到初稿, 7 月 4 日收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (59472001)

应. 文献 [7] 特别指出, 在这个浓度区域内液相线的温度借助差热分析来确定是不会成功的, 因此作者打算通过观察淬火结构来确定液相线的位置.

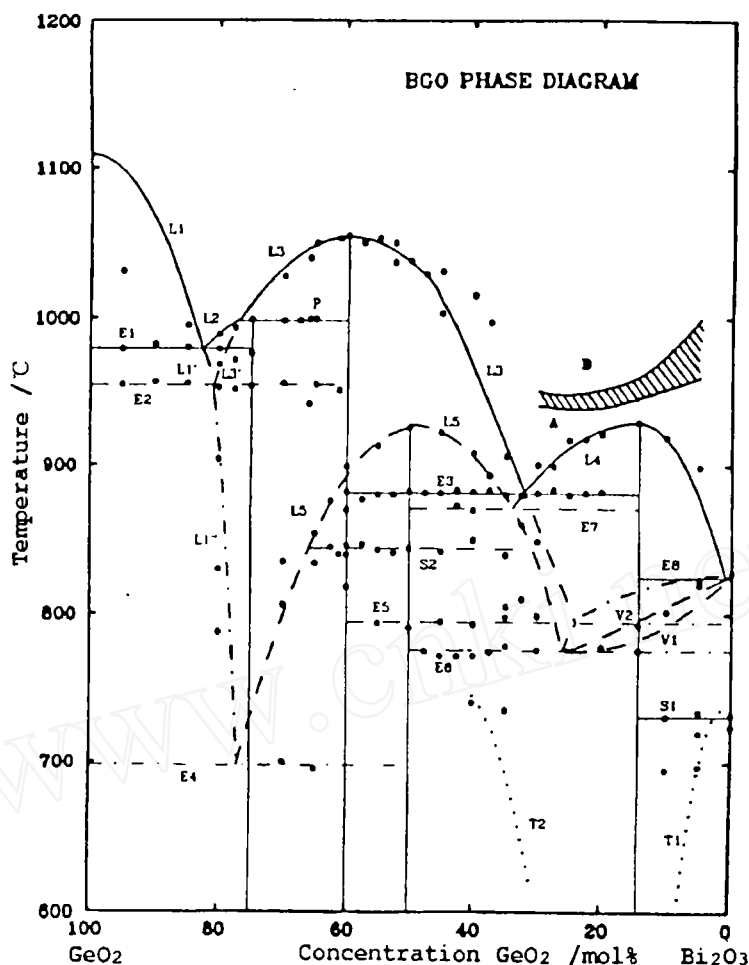


图 1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系统的相图

Fig.1 The phase diagram of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ system

2.2 亚稳定相平衡

根据 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的熔体粘度和密度测定的结果, 图 2(a) 中液相状态的范围被区分成三个温度区域^[9]: 低温区 A、中温区 B 和高温区 C, 熔体的析晶温度和形成相的结构取决于熔体冷却起始温度所在的区域. 在 A 区域范围内提高熔体冷却的起始温度会导致过冷度的增长和试样析晶热效应的增加, 这一效应导致样品自身过热, 同时熔体过热程度的提高, X 射线相分析指出, 析晶样品的亚稳相中带有稳定相. 处于 B 区域温度范围, 含有 0~40mol% SiO_2 的熔体的冷却, 通常可以保证仅含有亚稳定相试样的析晶, 若想用这个方法获得含有 40~65mol% SiO_2 的亚稳定相的试样, 需要在此温区的最高温度进行保温, 保温时间随 SiO_2 含量的提高而增加, 或者利用强烈的搅拌, 不需要保温也可获得亚稳定相. 处于 C 区域温度, 熔体的冷却在所有的研究成分范围内均可获得仅含有亚稳定相的析晶试样.

在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的亚稳定平衡相图中以 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3(\delta^*)$ 为基形成有限固溶体的广泛区域. 含 0~2mol% SiO_2 的试样冷却时主要得到 α 结构的相, 在 2~22mol% SiO_2 的范围内, 试

样中包含 α 和 δ 结构的相, 它往下一直到 28mol% SiO_2 形成 δ 单相试样. 当 SiO_2 含量增加时, 试样中出现了 Bi_2SiO_5 化合物结构的相 (η 相), 在 48~52mol% SiO_2 范围内观察到这个化合物的单相试样. Bi_2SiO_5 是一个亚稳定化合物, 冷却时在 1123K 开始析晶, 在 988K 会发生包晶反应 $\delta^* (40\text{mol}\% \text{SiO}_2) \leftrightarrow \text{L}(26\text{mol}\% \text{SiO}_2) + \eta$, 并形成 Bi_2SiO_5 晶体. 进一步提高 SiO_2 的含量, 在亚稳定相试样中除 Bi_2SiO_5 以外出现了高温方石英变体. 若含有超过 75mol% SiO_2 的熔体以 10K/min 的速度冷却, 则部分生成玻璃相.

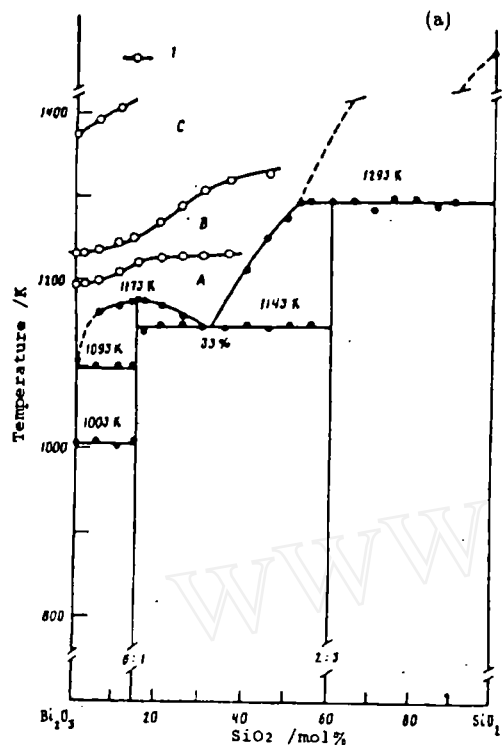


图 2(a) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的稳定平衡相图

Fig.2(a) The stable phase diagram of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system

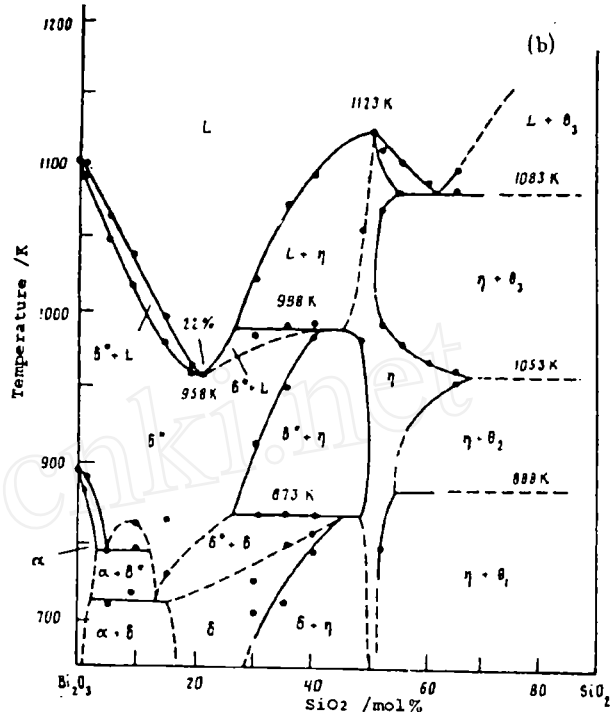


图 2(b) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的亚稳定平衡相图

Fig.2(b) The metastable phase diagram of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system

2.3 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 附近的相关系

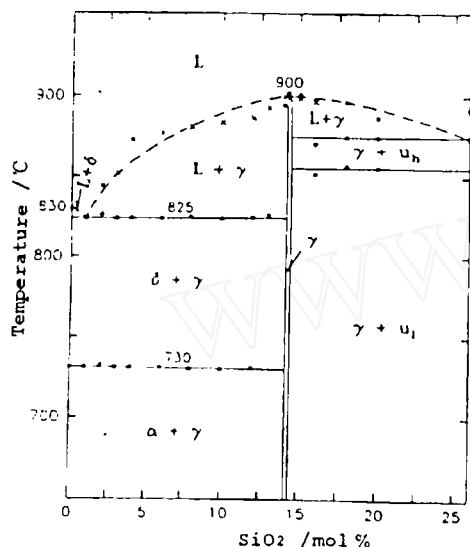
前面已提到在整个 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统中, 对 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 组成附近 (0~26mol% SiO_2) 的相关系有详细的研究. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的部分相图首次由 Levin 等人给出, 后来 Takamori 的研究结果进一步证实了 Levin 的推测, 并对他们的相图做了修正, 结果如图 3 所示^[10], 图中实心点是实验值, 虚线是估算的. 可以看出此系统在 6 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 处 (14.29mol% SiO_2) 一致共熔, 根据这个化学计量配比 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2=6:1$ 配制原料可生长 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 单晶. Hill 和 Brice^[11] 通过 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体的化学分析得到一个 14.2~14.5mol% 的狭窄固溶区域, 在这个区域内, 可以观察到 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 化合物的单相试样 (γ 相). 图 3 中 γ 相和一个未确定相 U_h 的低共熔点大约在 26mol% SiO_2 附近.

Levin 和 Roth 通过 DTA 及高温 X 射线衍射研究表明了纯的 Bi_2O_3 共有四个多形体^[12]. 表 1 列出了 Bi_2O_3 多形体的性质, 图 4 给出了 Bi_2O_3 多形体之间的相变^[13,14]. Bi_2O_3 在室温一般以 α 形式存在, 当加热到 730°C 就会发生相变 $\alpha \rightarrow \delta$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 在到它的熔点 825°C 之前一直是稳定的. 亚稳态的出现受冷却前的温度和冷却速度的影响, 若从 745°C 以下开始

冷却, δ 相就会直接变成 α 相; 从 775°C 以上开始冷却, 并且冷却速度 $>1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 则发生 $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 相变; 从 820°C 以上冷却, 且冷却速度 $<1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 则发生 $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ 相变; 如果 δ 相从 890°C 以上开始冷却, 无论冷却速度如何也不会出现亚稳态^[15].

表 1 Bi_2O_3 多形体的性质Table 1 Characteristics of Bi_2O_3 polymorphs

Polymorph	Crystal system	Characteristic	Space group	Cell parameter / \AA
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	monoclinic	stable (low-temperature)	$\text{P}2_1/\text{c}$	$a=5.848, b=8.166,$ $c=7.510, \beta=113^{\circ}$
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	tetragonal	metastable	$\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$	$a=7.742, c=5.631$
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	simple cubic	stable (high-temperature)	$\text{Pn}3\text{m}$	$a=5.525$
$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	bcc	metastable	$\text{I}23$	$a=10.268$

图 3 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的相图Fig.3 The phase diagram of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system (0~26mol% SiO_2)

在 Bi_2O_3 中加入少量 SiO_2 , 经加热会形成一个稳定的体心立方相. 表 2^[10] 列出了室温下 XRD 物相鉴定的结果. Bi_2O_3 所有室温时的亚稳相可以通过熔体的淬火而获得, 经过退火, 这些相就会转变成更加稳定的相. 与纯的 Bi_2O_3 相比, 当 SiO_2 含量增加时, α 、 β 、 δ 相的格点常数没有可探测到的变化, 而 γ 相的格点常数却减小了.

3 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统中的一些化合物

3.1 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

自 1967 年 Ballman 首次用提拉法生长出 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 单晶以来, 已有近 30 年的生长、性能及应用研究的历史. 目前每年大约有 60~80 篇论文发表, 内容涉及晶体生长、缺陷表征、光折变机理、性能及应用等诸多方面.

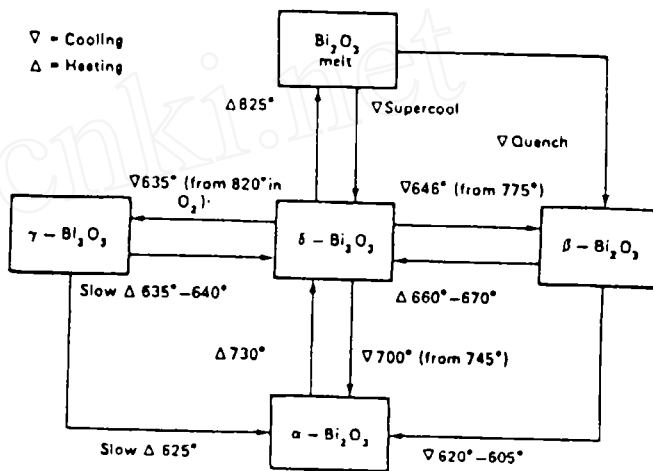
图 4 Bi_2O_3 的相变Fig.4 Phase transitions for Bi_2O_3

表 2 XRD 物相鉴定
Table 2 Phase identified by XRD

SiO_2 /mol%	After water quenching	After annealing	
		575°C	780°C
0	α	α	
1	α, β	α	α, γ
2	α, β	α, γ	α, γ
3	β	α, γ	α, γ
4	β, δ	γ	α, γ
6	β, δ	γ	α, γ
8	β, δ	γ	α, γ
10	δ, β	γ	γ, α
12	δ	γ	γ, α
13	δ	γ	γ, γ'
14	δ	γ	γ
14.29	δ, γ	γ	γ
15	δ	γ	γ
16	δ	γ	γ, u
18	δ	γ	γ, u
20	δ	γ	γ, u
26	δ	γ, u	γ, u

3.1.1 晶体结构

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体属立方晶系, I23 空间群. 298K 时点阵常数 $a=10.10433(5)\text{\AA}^{[16]}$, 分子量 $M_r=2855.83$, 单位晶胞内化学式数目 $Z=2$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 的晶体结构可以看作是由七配位的 Bi-O 多面体与其它相同的 Bi-O 多面体以及 SiO_4 四面体共角联接而成. 由于 I23 有四个三重极轴, 沿 $\langle 111 \rangle$ 方向施加压应力或张应力会产生压电极化. 此外, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 属于对映体晶类, 因而具有旋光性.

3.1.2 晶体的物理性能与应用

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体是一种宽带隙、高电阻率的非铁电立方半绝缘体, 它同时具有电光、光电导、光折变、压电、声光、旋光及法拉第等效应, 是一种有前途的多功能光信息材料. 表 3 列出了 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体的一些主要特性^[16~20]. 利用 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体的电光和光电导性能, 在室温下用低功率激光就可实现多种非线性光学变换. 作为实时体全息记录材料, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体的灵敏度高、响应速度快, 以及可以重复使用而不发生损坏或疲劳现象, 因而在实时光信息处理和光计算等技术中有广泛的应用, 其中包括实时全息摄影、PROM 和 PRIZ 空间光调制器、光存储、实时干涉量度、图象转换、相共轭以及光耦合等许多领域. 可以预期, 随着对光折变微观过程的进一步了解和应用研究的深入, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 光折变器件将会进入实用阶段而成为商品化器件, 从而在未来的信息领域中发挥重要的作用.

3.1.3 晶体生长

目前国内外生长 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 单晶主要采用提拉法^[21]. 提拉法的生长设备结构简单, 易于控制, 操作稳定, 但是生长的 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体主要存在生长条纹、深色核芯以及空位或包裹体等缺陷. 近年来, 有文献报道用坩埚下降法^[22] 和水热法^[23] 也长出了 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 单晶. 水热生长技术具有生产大尺寸和相同性能晶体的能力, 还可防止一些结构缺陷的形成, 但长出的无色 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体不具有光折变效应, 只有掺钒 (200ppm) 的样品才显示出光折变效

应. 坍塌下降法有效地避免了核芯的形成, 提高了晶体的光学质量和利用率. 此外, 有人采用液相外延法^[24]和化学气相沉积法^[25]生长 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 单晶薄膜. 不过, 生长大尺寸, 高质量的 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体主要还是靠提拉法和坍塌下降法.

表 3 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体的一般特性
Table 3 General characteristics of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystal

Crystal structure	I23
Dielectric constant (100kHz)	56
Bandgap/eV	3.25
Absorption coefficient α ($\lambda=514\text{nm}$)/ cm^{-1}	2.3
Refractive index ($\lambda=633\text{nm}$)	2.53
Electro-optic coefficient γ_{41} ($\lambda=633\text{nm}$)/ $\text{cm}\cdot\text{V}^{-1}$	5×10^{-10}
Half-wave voltage ($\lambda=633\text{nm}$)/kV	3.9
Optical rotatory power ($\lambda=633\text{nm}$)/ $\text{deg}\cdot\text{mm}^{-1}$	22
Piezoelectric coefficient d_{14} /C $\cdot\text{N}^{-1}$	37.8×10^{-12}
Density, solid (20°C)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	9.206
liquid (950°C)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	7.63
Linear expansion coefficient/ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	16×10^{-6}
Volume expansion coefficient/ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	7×10^{-5}
Specific heat, solid/ $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$	2.7
liquid/ $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$	3.0
Viscosity (900°C)/cp	22
Breaking strain	2×10^{-4}
Latent heat/ $\text{Cal}\cdot\text{g}^{-1}$	26
Cooling constant/ cm^{-1}	0.4

3.2 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$

尽管人们认识闪铋矿 ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) 已经有 170 多年了, 但直到 1971 年 Philipsborn 等人^[26]才利用提拉法生长出它的单晶, 近年来中国科学院上海硅酸盐所利用坍塌下降法也长出了单晶^[27]. $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶体属立方晶系, $I\bar{4}3d$ 空间群, $a=10.299(8)\text{\AA}$ ^[28], $Z=4$. 它的结构可以看成由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{BiO}_6]$ 八面体构成. $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶体在可见光以及近红外范围内都是透明的.

$\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶体主要具有闪烁功能^[29]. 它的衰减常数 (100ns) 和荧光寿命 ($0.1\mu\text{s}$) 仅为 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的 1/3, 光输出为 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的 20%, 在 662keV (^{137}Cs) 处的半宽度 (FWHM) 能量分辨率为 32%, 在发射峰 460nm 波长处抗 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐射的性能 $>10^5\text{rad}$, 此外, 高度的机械和化学稳定性以及优良的发光特性使得 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶体成为有发展前途的闪烁体之一, 在某些方面可以代替 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, 例如高能正负电子存储环探测器中的 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 量能器. 另外, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶体还具有电光、热致发光等性能. 由于属 $\bar{4}3m$ 点群, 它仅有一个非零的线性电光系数 γ_{41} . 有关 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶体的电光、热致发光等性能的应用未见报道.

3.3 Bi_2SiO_5

Bi_2SiO_5 晶体属正交晶系, C_{2v} 空间群, 点阵常数 $a=15.19\text{\AA}$, $b=5.468\text{\AA}$, $c=5.314\text{\AA}$, $Z=4$ ^[30]. 它的结构可以看作是由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层分隔开的 $[\text{SiO}_3]^{2-}$ 链所构成, 因此结构式写成 $\text{Bi}_4[\text{O}_4][\text{Si}_2\text{O}_6]$.

Bi_2SiO_5 晶体主要具有介电、热电以及非线性光学等性质, 它的非中心对称的晶体结构使其有可能具有铁电性质. 由于晶体生长方面的困难, 有关 Bi_2SiO_5 晶体各种性能应用的报

道尚缺.

3.4 $\text{Bi}_2\text{Si}_3\text{O}_9$

迄今为止还没有任何关于 $\text{Bi}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ 化合物的文献报道, 从图 2 中也看不出它的存在. 但是, 已知 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 与 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 与 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Bi_2SiO_5 与 Bi_2GeO_5 均为同形体, 晶体结构相同. Grabmaier 等人于 1977 年发现 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ 化合物, 并且用传统的提拉法长出了单晶, $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ 晶体属六方晶系, $P6_3/m$ 空间群, 因此有理由相信很可能存在 $\text{Bi}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ 化合物, 并与 $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ 互为同形体. 这个想法还有等于实验证实.

4 结论

从以上介绍的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的研究进展来看, 该系统的相关系还不够完善, 除了 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 以外, 对该系统中其它化合物的研究尚有欠缺, 因此今后的工作目标就是要建立 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统完整的相关系, 在此基础上进一步寻找有前途的新功能晶体. 从目前情况来看, Bi_2SiO_5 有可能就是这样一种晶体. 不过, 首先必须生长出 Bi_2SiO_5 的大尺寸单晶, 然后才能对晶体的各种性能及应用做进一步的研究.

参 考 文 献

- 1 Corsmit G, et al. *J. Crystal Growth*, 1986, 75: 551.
- 2 Grabmaier B C, et al. *Z. Kristallogr.*, 1979, 149: 261.
- 3 Firsov A V, et al. *Kristallografiya*, 1984, 29 (3): 509.
- 4 徐学武等. 无机材料学报, 1994, 9 (2): 129.
- 5 Mitsuru Ishii, et al. *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 1991, 23: 245.
- 6 Bortfeld D P, et al. *J. Appl. Phys.*, 1972, 43 (12): 5110.
- 7 Kargin Y F, et al. *Zh. Neorg. Khim.*, 1991, 36 (10): 2611.
- 8 Speranskaya E I, et al. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1968, 4 (8): 1374.
- 9 Tananaev I V, et al. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1978, 14 (11): 2024.
- 10 Takamori T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73 (1): 158.
- 11 Hill O F, et al. *J. Mater. Sci.*, 1974, 9: 1252.
- 12 Levin E M, Roth R S. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1964, 68A: 189.
- 13 Medernach J W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1978, 61 (11-12): 494.
- 14 Radaev S F, et al. *Acta Crystallogr.*, 1992, B48 (5): 604.
- 15 Miho Tsubaki, et al. *Mater. Res. Bull.*, 1984, 19 (12): 1613.
- 16 Abrahams S C, et al. *J. Chem. Phys.*, 1979, 71 (2): 788.
- 17 Peltier M, et al. *J. Appl. Phys.*, 1977, 48 (9): 3683.
- 18 Tada K, et al. *J. Chem. Soc. J. Chem. Ind. Chem.*, 1981, 10: 1630.
- 19 Hiroaki Abe, et al. *J. Japn. Assoc. Crystal Growth*, 1990, 17: 60.
- 20 Brice J C, et al. *Philips tech. Rev.*, 1977, 37: 250.
- 21 Brice J C, et al. *J. Crystal Growth*, 1977, 42: 427.
- 22 Xu Xuewu, et al. *J. Crystal Growth*, 1993, 133: 267.
- 23 Larkin J, et al. *J. Crystal Growth*, 1993, 128: 871.
- 24 Kohji Tada, et al. *Appl. Opt.*, 1982, 21 (16): 2953.
- 25 Yasuyuki Nagao, et al. *Jpn. J. Appl. Phys., Part2*, 1985, 24 (12): L954.
- 26 Philipsborn H V. *J. Crystal Growth*, 1971, 11: 348.

- 27 Fan Shiji, *et al.* The Eleventh International Conference on Crystal Growth, Advance Program, 1995. 30.
- 28 Gattow G, *et al.* *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1963, **324** (5-6): 287.
- 29 Kobayashi M, *et al.* *Nucl. Instr. Meth.*, 1983, **205**: 133.
- 30 Aurivillius B, *et al.* *Acta Chem. Scand.*, 1964, **18** (6): 1555.

Progress in Study on Phase Relation and Crystallization Behavior of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System

FEI Yiting FAN Shiji

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

The progress in study on $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system was introduced in this paper. Stable and metastable phase equilibriums of the system were first summarized and reviewed, then several aspects such as structure, performance, growth and application of bismuth silicate compounds, including $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and Bi_2SiO_5 , were discussed. Bi_2SiO_5 may be one of the promising new functional crystal.

Key words $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, phase relation, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, Bi_2SiO_5