

高压下 LiKSO_4 介电和弹性特性的 反常及 p - T 相图

姚玉书 王汝菊 王积方 何寿安 张良坤

(中国科学院物理研究所)

1984年3月20日收到

提 要

本文通过对不同温度 $T(150-350\text{K})$ 和压力 $p(0-10\text{kbar})$ 范围内 LiKSO_4 晶体介电和弹性性质的研究,发现在室温 8.2kbar (对应于升压过程),和 4kbar (对应于降压过程)附近介电和弹性系数有突变.我们把它归结为压力诱导的 LiKSO_4 相转变.这个相变过程伴随着很大的压力滞后现象.

本文还给出了 LiKSO_4 在上述温度和压力范围内的 p - T 相图.并发现在 3.8kbar 和 281K 处存在一个三相点.

一、引 言

常温常压下 LiKSO_4 是空间群为 P_6 的六角结构的极性晶体^[1],它在不同温度下经历一系列相转变. Blittersdorf^[2] 和一些作者^[3-5]发现在 435°C 有一个结构转变. 解思深等^[6]发现在 $470-675^\circ\text{C}$ 之间存在一个不可约相. Drozdowski 等人研究 LiKSO_4 的布里渊散射时,在 $+60^\circ\text{C}$ 附近观察到弹性常数变化反常^[7]. 近几年来,人们对 LiKSO_4 低温相变十分感兴趣, Sharma^[8] 发现热膨胀系数在 178K 明显反常,在 -9°C 附近也有反常. Breczowski 等人^[9]研究低温热释电系数 P_3 时,在 193K 出现反号,在 196K 达到绝对值极大,同时还观察到在 250K 附近有一小峰,介电常数 ϵ 在这两个温度附近也有反常. Holug 等人^[10]研究 LiKSO_4 的 SO_4^{2-} 基因顺磁共振谱时,证实在 183K 和 253K 有两个相转变. 孟庆安等人^[11]在研究它的 ^7Li 核磁共振谱时,肯定了在 195K 的结构相变,但未观察到 250K 附近有相变存在. 显然 LiKSO_4 的相变是相当复杂的,许多作者采用不同观测手段得到的结果也不尽一致,所以值得进一步研究. 另外,至今 LiKSO_4 高压下相变的情况还不清楚,研究高压下的相变是十分必要的. 本文报道常温下 LiKSO_4 晶体在流体静压力下 (10kbar) 介电常数和弹性常数的变化,第一次发现室温下在 8.2kbar (升压)和 4kbar (降压)附近它经历了压力诱导的相转变. 本文还给出压力从 0—10kbar, 温度从 180K 到 370K LiKSO_4 的 p - T 相图,并讨论了它的压力滞后和温度滞后的关系.

二、实验方法

实验所用的试样是本所晶体生长研究组在水溶液中生长的完整、无色透明的 LiKSO_4 单晶。为了研究高压下 LiKSO_4 晶体的介电和弹性特性,我们分别采用 CO-2 和 CC-5 精密自动电容电导桥和“脉冲回波重合”声速测量装置^[12],在室温下测量其介电常数 ϵ 和弹性常数 c 随流体静压力的变化,并在不同压力下测量介电常数随温度的变化。

介电常数的实验是在锥形高压容器中进行的^[13]。压力达到 10kbar。用硅油作传压介质,压力由锰铜丝压力计测量。介电常数测量频率为 10kHz,测量电压为 10V。样品是单晶体,尺寸为 $5.8 \times 5.6 \times 0.8\text{mm}^3$,大面垂直于晶体的 c 轴,样品经过粗磨、抛光后,用导电胶涂于表面作电极,用铜丝引出。为防止传压介质渗入电极和样品之间的界面,在样品的表面涂一层薄薄的 914 胶。

高压下 LiKSO_4 晶体的声速测量是在活塞圆筒装置中进行的。传压介质为 20# 机床液压油和无水乙醚混合液。压力由锰铜丝压力计测量。样品尺寸为 $10.40 \times 10.31 \times 10.94\text{mm}^3$ 。分别采用 $x0^\circ, y0^\circ$ 切石英片作为产生纵波和横波的换能器。使用的载波频率为 10MHz。实验装置的详细描述见文献[12]。

三、实验结果

1. 室温下 LiKSO_4 晶体介电常数和弹性常数的压力效应

图 1 是 LiKSO_4 晶体介电常数 ϵ_c 随压力 P 变化的曲线。从图中可以看到,当压力增加时,介电常数随压力增加稍微下降,在 8kbar 附近经一极小值后急剧地增加,到 9kbar 后又以较缓慢速度增加,出现介电常数反常变化。由于压力装置所限,无法观察到更高压力下介电常数变化情况。但是当降压时,介电常数并不随压力下降而下降,它先是增加,经一极大值后缓慢地下降,在 3—4kbar 压力范围内快速地下降到极小值,接着又上升。降压过程介电常数变化同升压过程曲线极为相似。可以推测升压时,在更高压力下,其介电常数可能也是升至一个极大值后而下降。

图 2 是分别测量 LiKSO_4 晶体的 b 面和 c 面纵波和横波声速后,得到的弹性常数 c_{11}, c_{33}, c_{66} 和 c_{44} 随压力变化的曲线。这里的弹性常数由“自然声速”计算。从图 2 中可知, c_{11}, c_{33} 和 c_{44} 均随压力增加而线性地增加,而 c_{66} 则随压力增加基本上线性地减小。但是,不管是 c_{11}, c_{33}, c_{44} , 还是 c_{66} 在 8kbar 附近都发生反常,急剧变化。 c_{11}, c_{33} 和 c_{66} 急剧地随压力增加而下降,而 c_{44} 却随压力增加急剧地增加。

与此同时,我们还观察到当压力超过 8.2kbar 时,样品的声衰减变得极大,以至于观察不到回波,压力直到 9.5kbar 仍然如此。这种现象不论是在纵波还是在横波中都一样。但是当压力降到一定数值后,消失的回波讯号又复出现,并且随压力下降,回波的振幅增大。可见回波的消失并不是因为相变时换能器同样品脱落造成的,而的确是反映了 LiKSO_4 晶体在很高的压力下的固有特征。

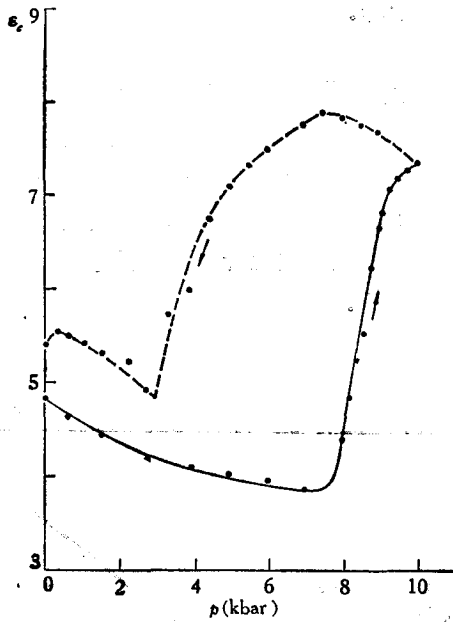


图 1

— 升压曲线; --- 降压曲线

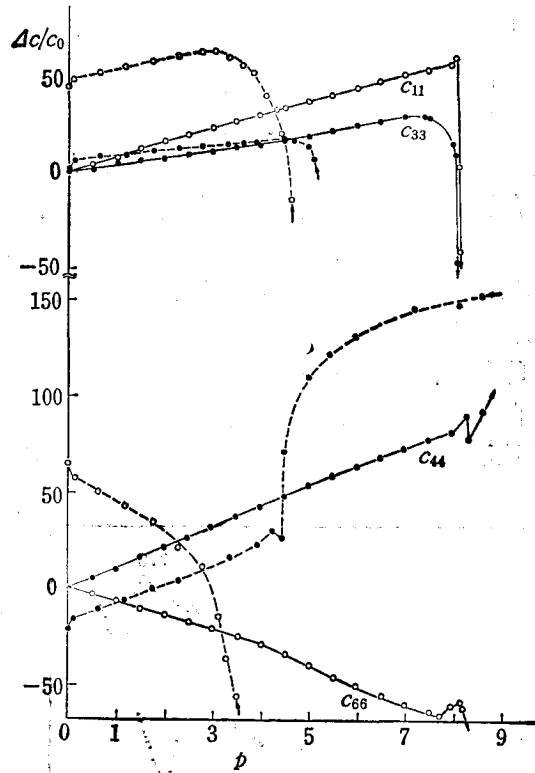


图 2

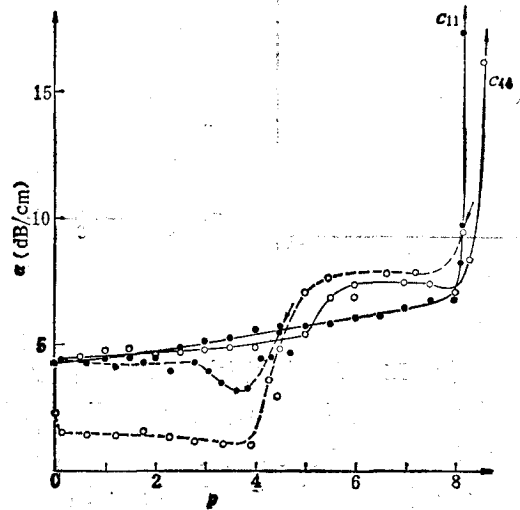
— 升压曲线; --- 降压曲线;
→ 回波消失; ← 回波出现

图 3

— 升压曲线; --- 降压曲线; → 回波消失; ← 回波出现

图 3 对应于 c_{11} 和 c_{44} 的纵波和横波声衰减 α 随压力 p 变化的曲线。

2. LiKSO_4 的 p - T 相图

图 4 是 LiKSO_4 晶体在 0—10kbar 的不同压力下,介电常数 ϵ , 随温度(180—370K)变化的曲线(升温曲线)。从图 4 中可以看到,常压下的介电常数曲线同 Brechwitz 等人^[9]的结果十分相近,曲线在 193K 和 247K 处分别有两个峰。根据曲线,我们认为介电常数 ϵ 急剧下降时所对应的温度为相变温度 T_c 。

从图 4 中我们还可以看到,随着压力的增加,介电常数曲线向着高温方向移动,但不仅仅是平移,而且曲线的形状也改变了。压力较低时,曲线中两个峰的位置相距较远,随着压力增加,虽然两个峰均向高温方向移动,但是常压时 196K 的峰移动得较快,而 253 K 峰移动得较慢,致使曲线中的这两个峰的位置互相靠近,当压力超过 4kbar 时,介电常数曲线只有一个峰存在。另外,低压曲线经过高温峰后是缓慢地上升,而高压时,则是迅速地增加。应当指出,上述的相变温度都是取升温时的值。

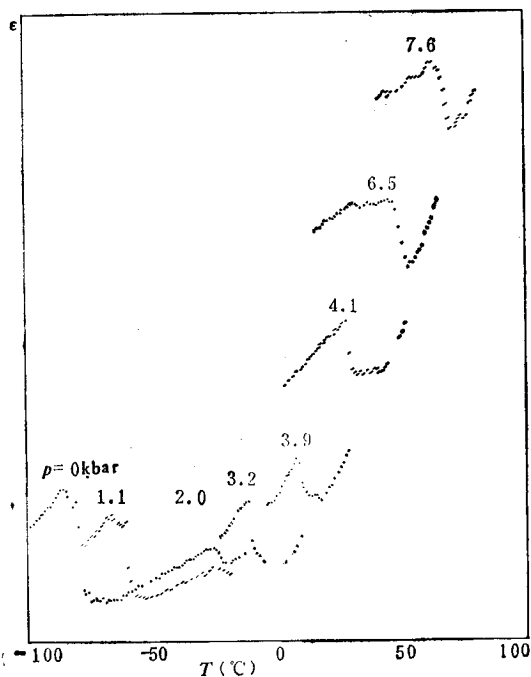


图 4

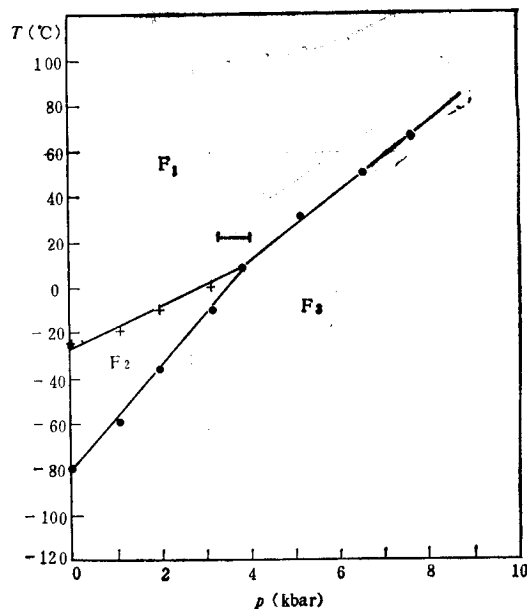


图 5

图 5 给出了由图 1 得到的 LiKSO_4 晶体压力到 10kbar, 温度从 100—370K 范围的相图。为了叙述方便,我们将常压室温下 LiKSO_4 的六角结构相称为相 F_1 ^[14], 从 253—196K 的 C_{3v} 相称为 F_2 相, 低于 196K 的相称之为 F_3 相。从 LiKSO_4 的压力温度相图可以得到, F_1 相和 F_2 相的相界基本上是直线, 其斜率为 10K/kbar; F_2 相和 F_3 相的相界亦为直线, 其斜率为 24K/kbar, 比 F_1 相和 F_2 相的斜率大得多; F_1 相和 F_3 相的相界亦为直线, 斜率为 15K/kbar。

从图 5 还可看出在压力为 3.8kbar, 温度为 281K 处, LiKSO_4 晶体存在一个三相点。

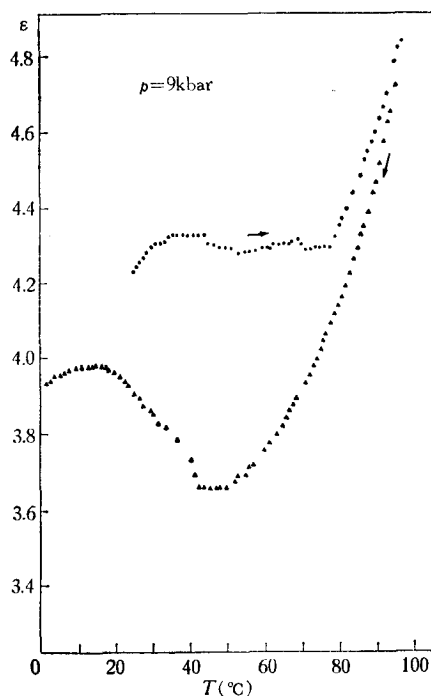


图 6

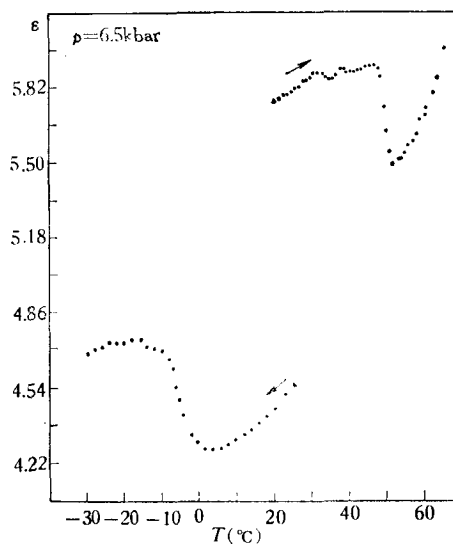


图 7

有意思的是,超过 8.2kbar,即上面所说的发生诱导相变的压力之后, LiKSO_4 介电常数随温度变化曲线就不同了。图 6 是在 9kbar 压力下, LiKSO_4 介电常数随温度变化的实验曲线。图 6 中很难辨认出那一温度为相变温度,因为该曲线不像低压下的曲线那样有明显的峰,仅在高温时介电常数才急剧地随温度上升。从图 5 相图中推断,相变点应在介电常数急剧上升所对应的温度附近。

图 7 给出在 6.5kbar 压力下,介电常数随温度变化的升、降温曲线。从图 7 中可以看到 LiKSO_4 晶体的介电常数随温度的变化,同它随压力变化(图 1)一样有很大的滞后现象。这结果同 Bansal 等人^[15]研究 LiKSO_4 晶体的 Raman 谱时观察到的滞后现象一致。由于降温时很难观察到 F_1 相到 F_2 相的介电常数反常,所以无法知道 F_1 相到 F_2 相的相变温度,以及从 F_2 相到 F_1 相的相变温度之间有多大温度的滞后。从实验知道, F_2 相到 F_3 相的相变温度同 F_3 相到 F_2 相的相变温度之间有四十度到五十度左右的热滞后。 F_1 相和 F_3 相之间相变温度的热滞后比 F_2 相和 F_3 相之间相变还要来得大,有五十到六十度左右。

四、讨论和结论

从 LiKSO_4 晶体的介电常数和弹性常数随流体静压力变化的曲线(图 1 和图 2)中可以知道,这些参数随压力变化的情况基本上相同,也就是说,在升压过程中,这些参数在 8.2kbar 附近都出现反常的突变。这些反常变化在降压过程中也观察到了,只不过不是发生在 8.2kbar,而是出现在 3—4kbar 附近。这说明在升、降压过程中 LiKSO_4 的这些参

数有 4kbar 左右的压力滞后. 这么大的压力滞后在其它材料中还很少见到. 这种压力滞后并不是由于压力装置中活塞圆筒之间的摩擦造成的, 因为本实验所采用的两种高压装置的摩擦都相当小, 而且在进行其它实验中也得到证实. 不同的两种装置中所得到的实验结果也十分一致. 这些都说明这么大的压力滞后是 LiKSO_4 晶体本身固有的特性. 一般情况下, 人们采用升压过程中物理参数反常所对应的压力为相变压力, 因此我们认为 LiKSO_4 晶体在 8.2kbar 附近存在一个压力诱导的相转变.

但是奇怪的是 LiKSO_4 晶体的 p - T 相图(图 5)中任何相界都不经过室温 (20℃), 8.2 kbar 这一点. 在 20℃ 时, 从 F_1 相到 F_3 相的转变却是出现在 4.7kbar 左右. 而从 7.6kbar 和 9kbar 下 LiKSO_4 晶体介电常数随温度变化曲线中也观察不到在室温附近的任何反常变化(图 4 和图 6).

应当指出的是, 我们的 LiKSO_4 晶体 p - T 相图是按照一般通用的方法, 即取不同压力下, 参数在升温过程中出现反常所对应的温度为这个压力下的相变温度. 这就是图 5 中所给的曲线. 正如 Bansal 等人所指出的那样, LiKSO_4 晶体的相变温度有很大的热滞后, 从图 7 知道, 在 6.5kbar 压力下, LiKSO_4 晶体从 F_1 相到 F_3 相的转变有五十度左右的热滞后. 降温过程中所对应的 F_1 相和 F_3 相的相界基本上穿过室温, 8.2kbar 这个点.

另一方面, 从图 5 中还可以看到, 室温 20℃ 时, LiKSO_4 晶体卸压过程的介电和弹性行为反常出现在 3—4kbar, 这个区域正好落在 LiKSO_4 晶体升温过程所得到的 F_1 相到 F_3 相的相界上. 这些事实正好说明了在室温下, 压力诱发的相转变不是别的, 正是对应于 LiKSO_4 晶体从 F_1 相到 F_3 相的转变.

从这些可以看出, 增加压力对应于降温, 反过来, 降压过程对应于升温过程. 这是可以理解的. 从上述 LiKSO_4 实验结果, 我们可以计算出, 每升高 1kbar 压力相当于降低温度 12℃ 左右, 这是相当大的.

到此, 还存在一个问题, 即压力诱发相转变所对应的压力是取升压时的压力值, 还是取降压过程的压力值. 如上所说, 一般都是取升压时物理参数发生反常时的压力为相变压力, 取升温过程物理参数反常时的温度为相变温度. 但这对于像 LiKSO_4 这样有很大压力滞后和热滞后的晶体来说是不合适的. 从以上讨论来看, 取降压过程的压力值为压力诱导相变压力应更合适一些.

最后, 还需说明的一点是, 在上述压力实验中, 卸压后介电常数和弹性常数都没有恢复到常压时的初始值, 这并不是样品经加压出现裂纹, 而是由于压力滞后所造成的.

通过对 LiKSO_4 晶体在高压下介电常数和弹性常数变化及它的 p - T 相图等实验结果的上述讨论分析, 我们不难得出以下结论:

1. LiKSO_4 晶体常压下, 在 247K 和 193K 确实有相变发生.
2. 在压力为 3.8kbar, 温度为 281K 处, LiKSO_4 晶体存在一个三相点.
3. LiKSO_4 晶体在室温、4kbar 附近经历一个压力诱导的相转变, 由六角结构相转变为 F_3 相, 这个相转变过程伴随着介电常数和弹性常数的反常变化, 并且有很大的压力滞后和温度滞后.
4. LiKSO_4 晶体的 F_3 相有非常大的声吸收.

参 考 文 献

- [1] A. J. Bradley, *Phil. Mag.*, **49**(1925), 1225.
- [2] H. Blittersdorf, *Z. Kristallogr.*, **71** (1929), 141.
- [3] H. J. Fischmeisfer *et al.*, *Arkiv. Chem.*, **15**(1960), 393.
- [4] T. Ando, *J. Phys. Soc. Japan*, **17** (1962), 937.
- [5] T. R. Prasad *et al.*, *Pramana*, **11** (1978), 81.
- [6] 解思深、梁敬魁、李荫远, 物理学报, **33**(1984), 235.
- [7] M. Drozdowski *et al.*, *Solid State Comm.*, **45**(1983), 1005.
- [8] D. P. Sharma, *Pramana*, **13**(1979), 223.
- [9] T. Brezowski *et al.*, *Ferroelectrics*, **33**(1981), 9.
- [10] F. Holuj *et al.*, *Ferroelectrics*, **36**(1981), 379.
- [11] 孟庆安、曹琪娟, 物理学报, **31**(1982), 1405.
- [12] 王积方等, 物理学报, **31**(1982), 1424.
- [13] 姚玉书等, 物理学报, **30**(1981), 835.
- [14] 贾惟义等, 物理学报, **33**(1984), 1765.
- [15] M. L. Bansal, *Solid State Commun.*, **36** (1980), 1047.

ANOMALOUS CHANGE OF DIELECTRIC AND ELASTIC PROPERTIES AND p - T PHASE DIAGRAM OF LiKSO_4 CRYSTALS

YAO YU-SHU WANG RU-JU WANG JI-FANG HE SHOU-AN ZHANG LIANG-KUN
(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

We studied the dielectric and elastic properties of LiKSO_4 crystal under various temperature (150—350 K) and pressure (0—10 kbar). An anomalous change of the dielectric and elastic constants was found near the room temperature and 8.2 kbar (correspond to raising pressure) and 4 kbar (correspond to releasing pressure). We attribute this anomalous change to the phase transition induced by the pressure. The process of this phase transition is accompanied by large pressure hysteresis.

We also obtained the p - T phase diagram of LiKSO_4 in these temperature and pressure range. A triple point was found near 3.8 kbar and 281 K.