

流体静压力下 LiIO_3 晶体 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变的动力学过程

姚玉书 陈 红 徐济安 何寿安

(中国科学院物理研究所)

1980 年 6 月 16 日收到

提 要

本文测量了在不同温度下,压力到 12 kbar, LiIO_3 晶体 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变平均速率的压力关系. 随压力增加,平均速率起先很快地增加,经过一个极大值,随后以比较缓慢的速率下降. 文中还讨论了压力效应的物理意义.

α - LiIO_3 具有优良的非线性光学特性和压电特性,以及静电场下许多特殊现象,因此它在技术应用和理论上都引起人们极大的兴趣^[1-6]. 固态 LiIO_3 相变问题十分复杂^[7],它的 α 相和 β 相从水溶液中生长出来后,在常温常压下都能长期存在^[8]. α - LiIO_3 的空间群为 $C_6^2(P6_3)$, 晶格参数为: $a = 5.481 \text{ \AA}$, $c = 5.171 \text{ \AA}$ ^[9]; 而 β - LiIO_3 空间群为 $C_{4h}^1(P4_{2/h})$, 晶格参数为: $a = 9.733 \text{ \AA}$, $c = 6.157 \text{ \AA}$ ^[10]. 从晶格参数得知,六角 α 相要比四方 β 相更致密,压力应对 α 相的形成有利. 但是,在常温下即使施加较高压力,也没有发现 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变. 为了弄清这个相变过程,我们在 12 kbar 压力范围内,研究了压力和温度二者对 LiIO_3 的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变平均速率的影响,并讨论了相变的动力学过程.

一、实 验 装 置

本实验采用对顶锥形流体静压力装置. 该装置的缺点在于加压后锥形压头难以取出. 本实验在压头和压腔之间放置一层极薄的聚四氟乙烯薄膜,减小了它们之间的摩擦. 在本实验压力和温度范围内,并没有出现因薄膜挤流而喷漏压力的现象.

本实验采用硅油作传压介质. 用锰铜丝电阻压力计测量压力. 压力计使用前在 120°C 下热处理 48 小时,消除内应力. 利用水银在常温下压力诱导液-固相变来标定其压力系数, $\alpha = 2.34 \times 10^{-6} \text{ 1/bar}$. 在本实验范围内,压力精度为 $\pm 0.05 \text{ kbar}$. 利用镍铬-镍铝电偶测量样品温度,其精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$. 电偶电动势随压力变化未作修正. 试样是通过泵入热油加热容器而达到加热,采用这种方式加热,温度十分稳定.

二、实 验 结 果

1. 压力对 LiIO_3 晶体 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变速率的影响

本实验采用两种不同方法制备的 β - LiIO_3 样品. 一种是本所四室提供的水溶液中生

长的 β - LiIO_3 单晶;另一种是用下面方法制得的:用 Li_2CO_3 和 I_2O_5 按照克分子比为 1:1 的水溶液, pH 值为 6—7 左右,在 60°C 下蒸发,得到 α 和 β 两相混合的 LiIO_3 粉末,再将其放在 $240\text{--}300^\circ\text{C}$ 温度下处理约 72 小时,经 X 射线分析确定是纯的 β - LiIO_3 。为了区别上述两种不同试样,姑且将前者称为单晶试样,后者称为多晶试样。

实验程序:将上述两种试样均研成细粉,装在橡皮胶囊中,浸放在传压介质里。为防止硅油渗入试样,将胶囊封好。将压力加到预定值后,泵入热油加热。在所需的温度下保持一小时。最后迅速卸压,取出样品,立即进行 X 光分析。

图 1 给出了多晶试样在 80°C 时,五种不同压力样品的衍射图。从图 1 中可以清楚地观察到 α 相和 β 相衍射强度随压力增加而变化的情况。当压力较低时, α 相衍射强度随压力增加而增强,而 β 相则随压力增加而减弱;但是,当压力较高时,情况变得相反, α 相强度随压力增加反而减弱。对于单晶试样也存在类似变化。

当压力较低时, α 相衍射强度随压力增加而增强,而 β 相则随压力增加而减弱;但是,当压力较高时,情况变得相反, α 相强度随压力增加反而减弱。对于单晶试样也存在类似变化。

为了研究压力对 LiIO_3 的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变速率的影响,我们采用一小时内 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变的 α 相含量的百分数 w_α 作为平均相变速率。为此,将纯 α 相和纯 β 相粉末以不同的百分比均匀混合作标准试样,进行 X 射线分析,并取 α 相 $2\theta = 18.7^\circ$ 的衍射强度 I_α 和 β 相 $2\theta = 23.3^\circ$ 的衍射强度 I_β 作参数,作出 $w_\alpha - I_\alpha / (I_\alpha + I_\beta)$ 关系曲线,借此定出压力对 w_α 值的影响。

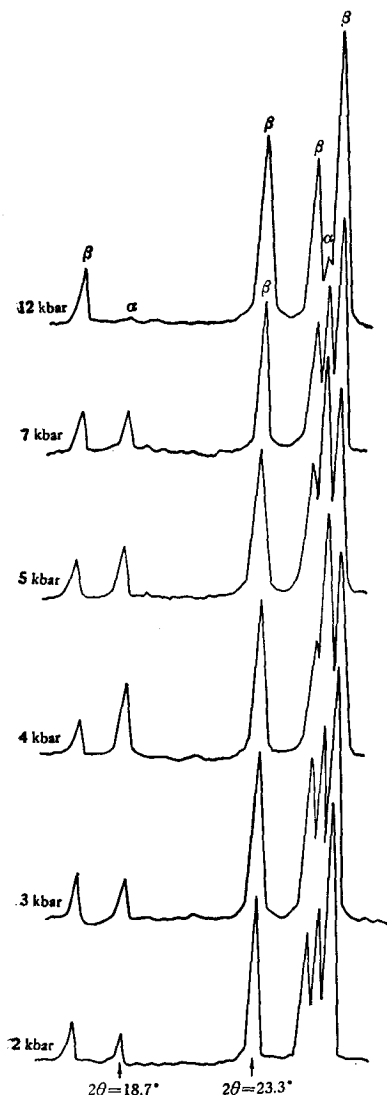


图 1 温度在 80°C 时,几种不同压力下 LiIO_3 的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变的 X 射线衍射图(处理时间均为一小时)

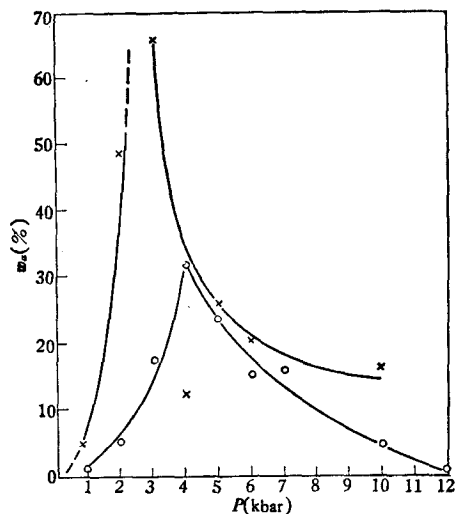


图 2 LiIO_3 的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变 w_α 随压力变化曲线
×——单晶试样, 60°C ; ○——多晶试样, 80°C

图 2 给出了单晶试样和多晶试样分别在 60°C 和 80°C 下 w_α 随压力变化的曲线。从图 2 看到, 不管 $\beta\text{-LiIO}_3$ 是多晶还是单晶, 也不管是在 80°C 下还是在 60°C 下, $\beta \rightarrow \alpha$ 转变随压力的变化有着相同的变化趋势。起初, w_α 随压力增加而迅速地增加, 在某一压力达到最大后, w_α 则随压力增加而较前者缓慢地下降。前一过程反映压力诱导相变, 后一过程反映了压力抑制 α 晶粒的长大。单晶试样在 60°C 下, w_α 最大值出现在 2.5 kbar 附近, 多晶试样 w_α 最大值在 80°C 下则出现在 4 kbar 附近。

2. 加压下 LiIO_3 的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变随温度的变化

正如上面所指出那样, 虽然压力对 α 相有利, 在常温下仅仅施加压力, 那怕施加很大的压力, β 相是不会转变成为 α 相的。同样, 常压下, 在 LiIO_3 的固态温度范围内, β 相也是不可能仅通过加热手段得到 α 相的^[7]。如上所述, $\beta\text{-LiIO}_3$ 只有在压力下同时加热才能转变为 α 相。

我们分别在 3 kbar 和 5 kbar 下研究 w_α 随温度的变化。图 3 给出了在 5 kbar 下, 五种

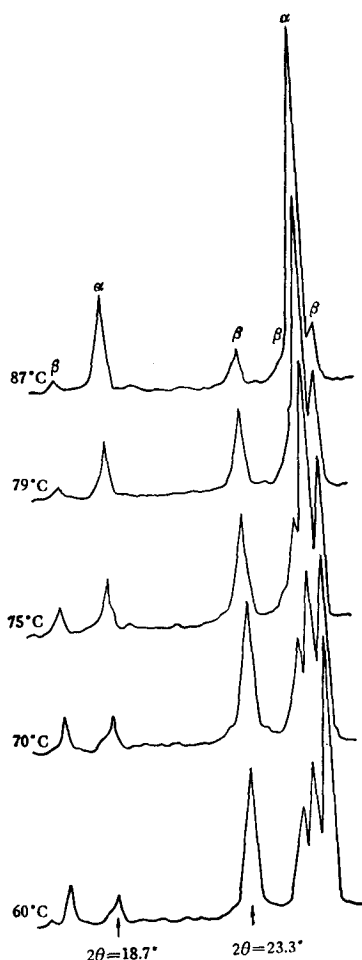


图 3 在 5 kbar 压力下不同温度的 LiIO_3 的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变的 X 射线衍射图

不同温度样品的 X 射线衍射图。从图 3 可以看到, 当压力恒定时, α 相的衍射强度随温度增加 (在本实验范围内) 而增强; 相反, β 相则随温度增加而减弱。图 4 给出了 w_α 含量在 3 kbar 压力和不同温度下随时间变化的曲线。从图 4 中也可以看到 w_α 含量随温度增加而增加这种现象。下面我们采用的相变速率 v 均为一小时内

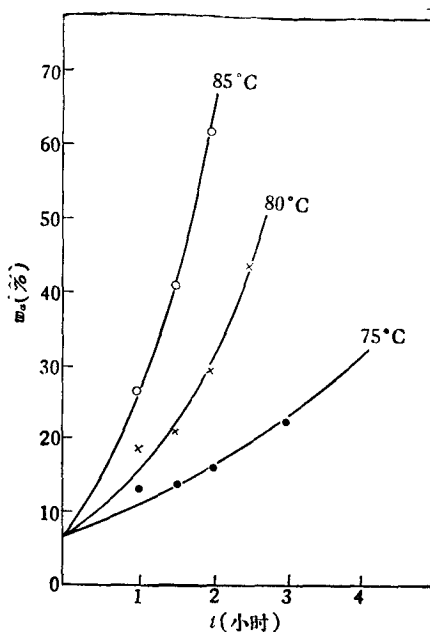


图 4 在 3 kbar 下不同温度时 w_α 含量的百分数随时间的变化曲线

的平均速率. 图 4 中时间为“零”时有一 w_α 值, 这是因为在实验中, 从加热到开始恒温有一段不短的时间, 在这段时间内已经有一定的 α 相存在了. 而我们计算时间则是从恒温时开始的.

图 5 给出了从图 3 和图 4 得到的多晶试样平均速率同温度倒数的关系曲线. 从图 5 中看到 w_α 的对数值同 $1/T$ 的关系是线性的, 说明平均相变速率 ν 同温度 T 的关系服从指数定律, 可用 $\nu = \nu_0 \exp(Q/kT)$ 表示, Q 表示相变激活能, 它同压力有关. 图 3 间接地反映了 Q 随压力变化的趋势. 但是, 同 w_α 值随压力变化相反, w_α 值大反映激活能低, 因此, 激活能随压力增加而减小, 在某一压力达到极小, 随后又随压力增加而增加. 从图 5 曲线可以算出, 在 5 kbar 下, 激活能 $Q = 0.28$ eV; 在 3 kbar 下, 激活能 $Q = 0.49$ eV.

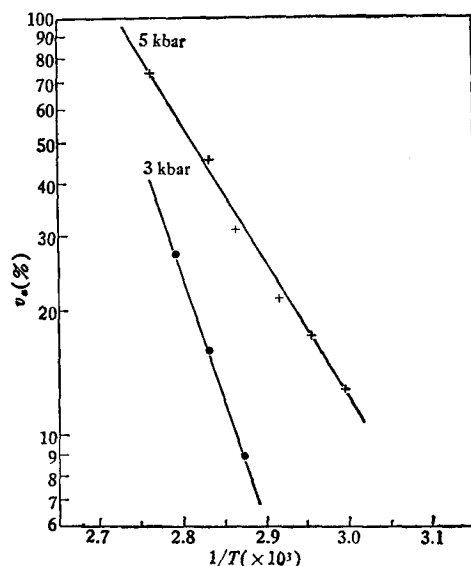


图 5 在 3 kbar 和 5 kbar 下, 相变速率 $\nu_\alpha(w_\alpha)$ 同 $1/T$ 的关系

× 为 $Q = 0.28$ eV; • 为 $Q = 0.49$ eV

三、讨 论

1. 由图 2 和图 5 可以得到一些很有趣的结果. 由图 5 可以看出, 激活能在不同压力下有不同的数值. 而且从图 2 中还可看出 w_α 随压力变化有一个极大值. 这对应于激活过程在不同压力范围有着不同的变化趋势. 压力对烧结体的晶粒尺寸的影响, 也反映了类似的变化趋势^[11].

在 LiIO_3 的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变过程中, α 相的含量 w_α 是由两个因素决定的: 成核速率和生长速率. 实验表明, 压力使 α 相成核活能 Q_1 减小, 使常压下不能发生的转变得以进行. 利用在平衡态附近吉布斯自由能变化的形式代替激活能 Q_1 .

$$Q_1 = A/(P - P_T)^2. \quad (1)$$

这里 P 为压力; P_T 为温度 T 时两相平衡压力在 $T < 230^\circ\text{C}$ 时, $P_T = 0$; A 是同两相克分子

体积差和两相界面能有关的系数. 实验表明, 当压力为零时没有 α 相形成, 而且 α 相形成随压力变化十分迅速(见图 3), 这表明方程(1)表示激活能随压力变化是合理的. 另外, 实验还表明 Q_1 与温度关系不大, 可以认为 A 同 T 无关. 同时, 压力对晶体生长有显著的影响, 尤其是流体静压力对分子的扩散起阻碍作用, 使生长激活能 Q_2 增加, 以致 α 核不能长大, 或消失. 根据文献[12], 扩散激活能 Q_2 的形式为

$$Q_2 = B(P + P_0)V, \quad (2)$$

V 为克分子体积, B 和 P_0 均为常数, 但 B 同温度有关. 因此, 总激活能 Q 应为

$$\begin{aligned} Q &= Q_1 + Q_2 \\ &= A/(P - P_T)^2 + B(P + P_0)V \\ &= A/P^2 + B(P + P_0)V. \end{aligned} \quad (3)$$

从(3)式可以知道, 在加压过程中, 当压力 $P = P_m$ 时, 激活能可能出现极值.

$$\left. \frac{dQ}{dP} \right|_{P=P_m} = -\frac{2A}{P_m^3} + BV + B(P_m + P_0) \frac{dV}{dP} = 0. \quad (4)$$

当 $P < P_m$ 时, $dQ/dP < 0$; 而当 $P > P_m$ 时, $dQ/dP > 0$, 即在 P_m 处激活能出现极小值.

在本实验范围内, $P_m + P_0$ 在 kbar 数量级, $dV/dP \sim 10^{-3}$ 数量级, (4) 式中第三项远小于第二项, 可以略去. 第二项中不考虑 V 随压力的变化, 这样(4)式可简化成

$$-2A/P_m^3 + BV_0 = 0, \quad (5)$$

V_0 为零压克分子体积. 于是 P_m 可写成

$$P_m = \left(\frac{B}{2A} V_0 \right)^{-1/3}. \quad (6)$$

可见 P_m 同 A 和 B 有关. 由于 B 是温度的函数, 因此 P_m 也同温度有关.

2. 由图 3 和图 4 知道, 在一定压力下, α 相的含量 w_α 随温度增加而增加, 这表明 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变过程是激活过程. 通过上面的讨论知道, 从 β 相稳定态到 α 相稳定态, 要穿越一个阻挡势垒. 这个势垒高度是压力的函数, 正像(1)式表示的那样. 常压时, 势垒很高, 温度低于 230°C , 分子仍得不到足以穿越这势垒的动能, 而温度高于 230°C 时, LiIO_3 又处于 β 相稳定区, 因此, 常压下在固相范围内 β 相不可能用加热手段得到 α 相. 在压力下, 虽然势垒高度降低了, 但是, 即使在 P_m 压力下, 仍有一定高度的势垒, 常温时分子没有足够的动能, 不可能越过势垒到达 α 相, 因此, 常温下单是加压也不可能进行 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变. 只有施加压力使势垒高度降低的同时再加热, 分子获得足够大的动能, 这样 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变才能进行. 温度越高, 分子动能越大, 能够穿越势垒的分子也就越多.

3. 从图 2 可以看到, 在相同压力下, 单晶试样在较低温度下 w_α 值反而比多晶大. 我们也在相同的温度下进行实验, 结果表明, 单晶试样的 w_α 值的确比多晶试样大得多. 我们认为这是由于两种试样的来源不同引起的, 因为对于相同来源的试样, 温度越高的确 w_α 值也越大. 可见, $\beta\text{-LiIO}_3$ 的激活能随压力的变化对于不同来源的试样虽然有着相同的变化趋势, 但其数值可能不同. 由于不论单晶试样还是多晶试样都是研成细粉的多晶形式下进行实验的, 所不同的仅仅是它们的制备方法不一样. 实验时还发现, 单晶试样要比多晶试样软, 容易研磨成细粉, 说明它的强度比多晶试样低. 这是因为多晶试样是经过相变热处理后得到的, 这样造成晶体内部应力加大. 应力影响着激活能的值和 v_0 值, 造成这

两种试样 w_α 值的差别.

从上面的讨论可以得出以下几点:

(1) 压力诱导 LiIO_3 晶体 $\beta \rightarrow \alpha$ 的相变, 但是抑制了 α 相晶核的长大. 只有在适当的压力下, 这种转变才是最有利.

(2) 在压力下, $\beta \rightarrow \alpha$ 转变过程是激活过程, 激活能可以表示成 $Q = A/P^2 + B(P + P_0)V$ 的形式. 激活能极小值出现在 $P_m = \left(\frac{B}{2A} V_0\right)^{-1/3}$ 处.

(3) LiIO_3 晶体在常压下, 加热到 230°C 以上, α 相可转变为 β 相^[7]. 在固相温度范围内, 这种相变过程是不可逆的. 在适当压力范围内, 由于 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变激活能减小, 固态 β 相可以转变为 α 相, 如果 α 试样在压力下加热变为 β 相, 那么通过缓慢降温可以回到 α 相, 这个过程是可逆的.

参 考 文 献

- [1] F. R. Nash *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 5201.
- [2] A. W. Warner *et al.*, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **47**(1970), 791.
- [3] 北京钢铁研究院探伤组, 物理学报, **25**(1976), 82.
- [4] 杨 楨、程玉芬、牛世文、李荫远, 物理学报, **24**(1975), 6.
- [5] 朱 镛等, 物理学报, **26**(1977), 115.
- [6] 中国科学院原子能研究所 α -碘酸锂研究小组, 物理学报, **25**(1976), 129.
- [7] 中国科学院物理研究所晶体学室相图与相变研究组, 物理学报, **26**(1977), 199.
- [8] 中国科学院物理研究所碘酸锂晶体研究小组, 物理学报, **24**(1975), 91.
- [9] A. Rosenzweig, *et al.*, *Acta. Cryst.*, **20**(1976), 758.
- [10] H. Schultz, *Acta Cryst.*, **B29**(1973), 2288.
- [11] 姚玉书、赵毓玲、彭瑞平、王文魁, 物理学报, **27**(1978), 107.
- [12] 何寿安、徐济安, 物理学报, **28**(1979), 581.

DYNAMIC PROCESS OF $\beta \rightarrow \alpha$ TRANSITION OF LiIO_3 CRYSTALS UNDER HYDROSTATIC PRESSURE

YAO YU-SHU CHEN HONG XU JI-AN HO SHOW-AN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Pressure dependence of the average rate of $\beta \rightarrow \alpha$ transition of LiIO_3 at different temperature was measured up to 12 kbars. With increasing pressure, the average rate of transition first increased sharply, then passed a maximum after that the transition rate would decrease in a comparatively gradual manner. Brief discussion on the pressure effect was also given.