

H^+ 对高压处理后的 β - $LiIO_3$ 转变为 α 相的作用

何寿安 赵有祥 刘家瑞 李荫远

(中国科学院物理研究所)

1982 年 3 月 11 日收到

提 要

室温下经过不同的高压(最高为 80kbar)作用后的 β - $LiIO_3$ 的 X 射线衍射实验表明: 1) 受压后的 β - $LiIO_3$ 在大气中发生的 $\beta \rightarrow \alpha$ 的相转变中, 高压的作用是促使 α 相晶核形成. 成核率 $\dot{N}$ 与压力 P 的关系接近于 $\dot{N} \propto e^{kP}$ ($k=26.8/\text{bar}$); 2) 受压力处理后的 β - $LiIO_3$ 中的 α 相量在大气中的明显增加, 可归结为大气中水分子在 α 相晶核表面上解离产生的氢离子引起了 α 晶核的迅速长大, 这一论断受到了 H^+ 注入产生类似效应的支持.

一、引 言

$LiIO_3$ 在常压高温或高压高温下都有相当复杂的重建型多形性相变^[1,2]其中 α 相和 β 相在不同条件下生长后, 都能在常温常压下存在^[3]. α - $LiIO_3$ 是六角结构晶体, 空间群为 $C_6^2(P6_3)$, 点阵常数为: $a = 5.481 \text{ \AA}$, $c = 5.171 \text{ \AA}$ ^[4,5], 每个单胞含有两个分子. 而 β - $LiIO_3$ 具有中心对称的四角结构晶体, 空间群为 $C_{4h}^2(P4_2/n)$, 点阵常数为: $a = 9.733 \text{ \AA}$, $c = 6.157 \text{ \AA}$ ^[6,7], 每个单胞含有 8 个分子. 六角相 α 比四角相 β 密度较高. 显而易见, 加压能促使 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变, 1974 年已在压片实验中初步证实. 后来徐济安等曾观察到, 常温下对 β 相施加 10kbar 左右的压力约 10 分钟, 卸压后即刻用 X 光检查, 并未发现 α 相的痕迹, 而将其放置在大气中半年后, 却意外地长出了 α 相^[8]. $\beta \rightarrow \alpha$ 相属于重建型相变. 为了弄清这种“后发”相变的实质, 我们研究了这种“后发”相变速率与压力及注入 H^+ 的关系.

二、实验装置与样品制备

实验中采用环状高压设备^[9]. 高压腔中的压力是在室温下用 BiI-II, BaI-II 和 BiV-VI 的压力-电阻相变点标定的. 所有高压实验都是在室温下进行的. 最高工作压力为 80 kbar.

初始试样由本所四室晶体生长组提供的 β - $LiIO_3$ 单晶. 为了除去此晶体表面微量的水分, 再将其经 320℃ 左右热处理两天. 经 X 光检查确系单相的 β - $LiIO_3$ 后, 粉碎成线

度为 $\sim 1\text{mm}$ 的颗粒,并装入 $\phi 6 \times 4$ 的 Ni 皮(厚 0.1mm) 圆柱体盒中,将其放入高压腔中试样部位。Ni 皮盒外为 BN 管, BN 管外为石墨管,石墨管外为叶蜡石。这样封装试样有两个目的: 其一是防止 $\beta\text{-LiIO}_3$ 试样被外围介质污染,其二是为了压力均匀(准流体静压力)。

在室温下,分别对 $\beta\text{-LiIO}_3$ 试样施加 20, 40, 60, 80kbar 压力。保压 10 分钟后卸压。从高压腔中的介质中剥离出试样,并将它们研磨成 $30\mu\text{m}$ 以下的粉末。其中每类又分出一部分作 H^+ 注入处理,其余部分每类分成三组(分别放在真空中、干燥瓶中和大气中)进行时效处理,然后观察 α 相出现量。

三、实验结果

1. 在三种不同环境下 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变的速率

将 20, 40, 60, 80kbar 下处理的 $\beta\text{-LiIO}_3$ 试样,从高压腔中取出后,立即进行 X 光物相分析,没有发现 α 相,线条位置仍是 β 相。但 β 相的衍射线没有未加压(即一个大气压下)的那样细狭,相对强度也有变化(见图 1)。将上述每个压力下的试样分成三组:

- (1) 放在真空中 ($\sim 10^{-1}\text{mmHg}$);
- (2) 放在干燥容器中;
- (3) 放在大气中。

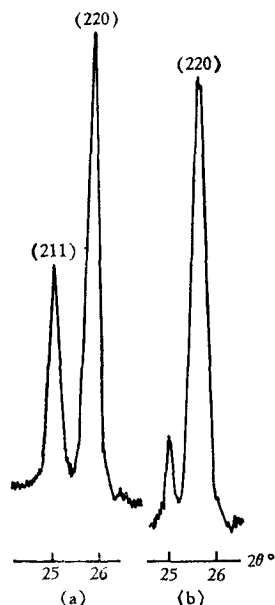


图 1 $\beta\text{-LiIO}_3$ 在压力处理前[(a) 一个大气压]和处理后[(b) 80kbar]的 X 射线衍射峰强度比较

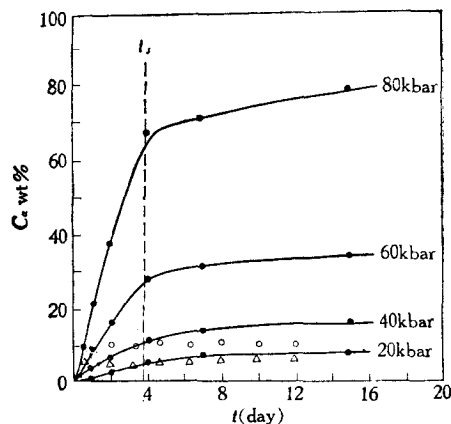


图 2 $C_\alpha-t$ 关系

—●— 为在空气中(相对湿度 50—60%); ○ 为 80kbar;
△ 为 40kbar 在干燥容器中(硅胶干燥剂, 放入时外界相对湿度 60—70%)

分别对这三组试样逐日(或隔数日)进行一次 X 光物相分析,并将其中 α 相(101)线和 β 相(220)线的衍射峰强度与标准曲线进行对比,以确定 α 相的相对含量(即重量百分数

wt%). 结果如下:

1) 在真空中放置的试样, 没有发现 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变.

2) 在干燥容器(干燥剂为硅胶)中放置的试样, 当曾施加的压力在 40kbar 以上时, 发现有 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变(见图 2), α 相的相对含量开始随压力的升高而增加, 但后来几乎不随时间变化. 当压力为 80kbar, 干燥容器外大气中相对湿度为 60—70% 时, α 相的含量可达 10wt% 左右.

3) 放置在大气中的试样, $\beta \rightarrow \alpha$ 相的相对含量与施加过的压力、相对湿度和时间密切相关:

a) $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变与时间的关系

$\beta \rightarrow \alpha$ 相转变时 α 相的含量 $C_\alpha(\text{wt}\%)$ 与时间 t 的关系如图 2 所示. (图 3 画出了在空气中七天后 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变时 $\alpha(101)$ 与 $\beta(220)$ 衍射峰强度随压力变化的情况.) 由图 2 可见, 大约在最初四天内, $\beta \rightarrow \alpha$ 的转变很快, 以后随时间增加 α 相的 C_α 增加缓慢. 我们把 $C_\alpha(\text{wt}\%) - t$ 曲线的斜率发生转折时对应的时间叫做 t_s , t_s 与空气中的相对湿度有关. 当相对湿度 $\sim 80\%$ 时, t_s 大约可缩短至一天. 不同批次的高压实验时的空气中相对湿度不同, 即 t_s 可能不同. 但在施加过相同压力的 t_s 点, $C_\alpha(\text{wt}\%)$ 几乎不变. 随着压力的增加, $C_\alpha - t$ 曲线也依次升高, t_s 以前的 $C_\alpha - t$ 曲线就愈陡峻, 反之则愈平缓.

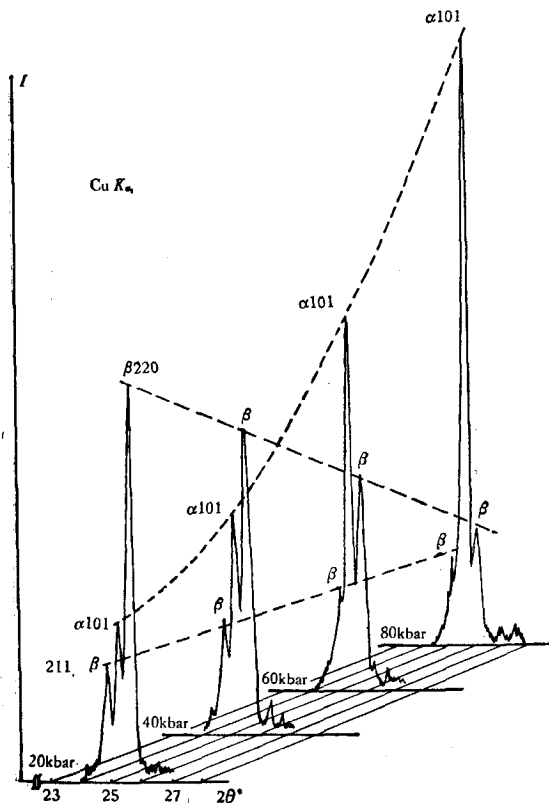


图 3

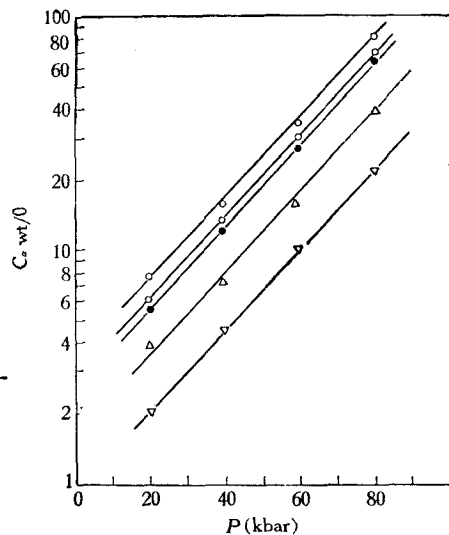


图 4

▽为 1day; △为 2days; ●为 4days;
◐为 7days; ○为 15days

未加高压处理的没有 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变。

b) $\beta \rightarrow \alpha$ 转变与压力的关系

图 4 中画出了在恒定时间下的 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变时的 $C_\alpha(\text{wt}\%)$ - P 关系曲线。由此图看出, α 相的相对含量 $C_\alpha(\text{wt}\%)$ 与压力 P 呈指数律关系, 即

$$C_\alpha(\text{wt}\%) = Ae^{kP}, \quad (1)$$

其中 A 为与时间有关的常数, k 为与时间无关的常数。由实验得出 $k = 26.8(\text{bar})^{-1}$ 。

2. 注入氢离子 (H^+) 对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变的影响

Crettez 等^[10]曾发现 α - $LiIO_3$ 的红外吸收谱上在 3300cm^{-1} 处由于 $O-H$ 而引起的强吸收峰, β - $LiIO_3$ 并无此吸收峰, 从而判明 α - $LiIO_3$ 中含有氢键, β - $LiIO_3$ 中不含氢键。我们将从受压后的 β 相生长出含有 α 的试样在 PERKIN-ELMER 580B 红外光谱仪上进行红外光吸收实验, 并与纯 α 和未受压的 β 的试样进行对比。结果表明, 从 β 中生长出 α 相的试样, 在 3470cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 处有吸收峰。纯 α 相 (从水溶液中生长的单晶粉末) 在 3400cm^{-1} 和 1590cm^{-1} 处有吸收峰。这说明两者基本是一致的。而未受压 (一个大气压) 的 β 相并没有这两个吸收峰。从上述第 1 节的实验结果说明, 受压后的 β 试样生长出 α 相是由于在压力的作用下形成 α 晶核, 在水汽的作用下使晶核长大。在 α 晶核生长过程中, 试样仍是固体, 并没有像水溶液生长那样将试样溶解。李荫远^[11]曾在对文献 [8] 和本工作前期实验结果的评介中指出系 H_2O 在 α 核表面上裂解为 H^+ 和 OH^- 后 H^+ (即质子) 进入晶格促进生长。这种情况与铁电体 $Ba_2NaNb_5O_{12}$ 等晶体在有 H_2O 和 D_2O 蒸

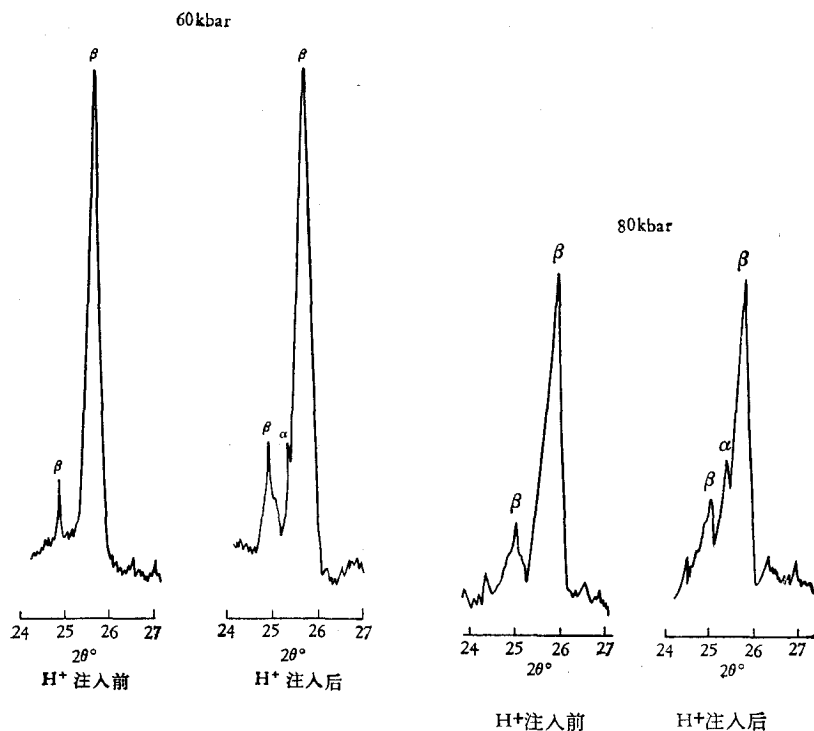


图 5

汽的气氛中进行场退火时, H^+ (即质子) 扩散入晶格中, 引起多畴 $\rightarrow$ 单畴晶体的转变情形相类似^[12]. 红外光吸收实验正好说明从 β - $LiIO_3$ 中生长出的 α 中含有氢键. 那么是否可以直往受压后的 β 试样中注入 H^+ 来证明这个问题? 为此, 我们进行了以下实验.

将同样的未受压 (一个大气压) 和受压 (20, 40, 60, 80kbar) 的 β - $LiIO_3$ 试样分为两组:

- a) 放在真空中 (即放在离子注入的靶室中);
- b) 放在离子注入 H^+ 的靶上.

结果如下:

(a) 未注入 H^+ 的试样, X 光检查没有发现 α 相的痕迹.

(b) 在 20, 50, 100, 150, 200keV 能量下注入 H^+ (束流为 $2-5\mu A$, 注入时间共约 5h) 后, 立即对试样进行 X 光分析, 结果见图 5. 由此图看出, 80kbar 处理过的试样, $C_\alpha \sim 6\text{wt}\%$. 60kbar 的试样, 出现了 α 相的痕迹. 60kbar 以下的试样, X 光未能发现 α 相. 由于注入的 H^+ 有限, 所以只能在压力较高的试样中才能用 X 光觉察出 α 相. 这个结果说明与大气中生长的 α 相情况类似, 即在相同时间下, 压力高的试样 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变愈显著. 这个实验直接证明了受压后的 β 相在大气中发生 α 相转变, 是由于试样从大气中吸附了水分子并分解产生 H^+ 所造成的.

四、结果的解释和讨论

1. H^+ 使 α 核长大的作用

β 相中 IO_3^- 成对地取向相反, 而 α 相中 IO_3^- 取向一致 (偶极矩平行于 c 轴), 故必须 IO_3^- 一半对一半地掉转方向, 才能实现 $\beta \rightarrow \alpha$, 因而这一个重建型相变需要较高的激活能. 由于 β 的比容比 α 的大 8.2%, 故在施加高压的短时间内, β 晶体中形成 α 相的晶核; 但室温下的热骚动不足以提供足够的能量使晶核明显地长大. 卸去压力后, 生长完全停止, 在从吸附水分子或束流过程中获得 H^+ , 所形成的氢键能使得 IO_3^- 掉转的激活能有所下降, 因而 α 核能够在 β 中较快地扩大. 这一观点比笼统地说氢键的存在降低了 α 相的自由能更为恰当. 在含有水蒸气的环境中进行场退火处理的过程时铁电体由多畴成为单畴^[12], H^+ 所起的作用也是这样的.

2. 关于受压后的 β 在干燥容器中生长 α 的问题

在真空中不存在受压后的 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变. 这是因为没有水汽, 从而缺乏 H^+ 以形成氢键. 在干燥容器中, 如用新鲜的硅胶作干燥剂时, 平衡时在一升空气中尚残余 $0.5-3 \times 10^{-3}\text{mg}$ 的水蒸汽^[13]. 当打开干燥容器时, 含有水汽的空气立即进入干燥容器中. 如当外界空气中相对湿度 $\sim 80\%$ 时, 打开干燥容器 10—15s 后立即盖上, 经测定其中相对湿度可达 17—20%. 硅胶作为干燥剂吸收大量水汽达到平衡态尚需要相当长的时间, 这就为 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变提供了相当多的 H^+ . 故干燥容器中的 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变与初始放入干燥容器时的外界相对湿度有关. 经过一段时间干燥剂吸收容器内水汽达到平衡后, H^+ 的来源几乎被断绝, 因而使 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变难以继续进行, 故 $C_\alpha(\text{wt}\%)$ 几乎不随时间变化.

3. 压力对 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变的 α 成核率 $\dot{N}$ 的影响

在 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变中, 在 t 时间内 α 相的恒温(室温)转变部分受成核率 $\dot{N}$ 和体积长大速度 $\dot{G}$ 控制. 若体积长大速度 $\dot{G}$ 和曾施加过的压力无关, 只和时间有关(设相对湿度不变). 晶核是在受压时形成, 因而成核率 $\dot{N}$ 与曾施加的压力 P 有关, 而与尔后的时间无关. 如果不考虑晶粒长大到相互合并, 则 α 相在时间 t 的总体积为

$$V_{\alpha} = K\dot{N} \int_0^t \dot{G}(\tau)(t - \tau)d\tau. \quad (2)$$

上式中 K 为晶核的形状因子. 设 ρ_{α} 为 α 相的密度, W 为受压试样的总重量, 故 α 相的相对含量 $C_{\alpha}(\text{wt}\%)$ 为

$$C_{\alpha} = \frac{\rho_{\alpha} V_{\alpha}}{W} = \frac{K\rho_{\alpha}\dot{N}}{W} \int_0^t \dot{G}(\tau)(t - \tau)d\tau. \quad (2')$$

因此有

$$\dot{N} = \frac{WC_{\alpha}}{K\rho_{\alpha} \int_0^t \dot{G}(\tau)(t - \tau)d\tau}. \quad (3)$$

将从实验得出的(1)式代入上式得

$$\dot{N} = \frac{W}{K\rho_{\alpha} \int_0^t \dot{G}(\tau)(t - \tau)d\tau} \cdot Ae^{kP}. \quad (4)$$

根据实验结果, A 随时间 t 增加, 同样 $\int_0^t \dot{G}(\tau)(t - \tau)d\tau$ 也随 t 增加, 因而它们的比值会比它们本身变化慢些. 显然可见, α 相的成核率 $\dot{N}$ 与压力基本上为指数律关系.

在注入 H^+ 的实验中, 得到了本所束流研究室同志们的大力支持, 作者表示衷心感谢.

参 考 文 献

- [1] 晶体学室相图与相变研究组, 物理学报, **26**(1977), 199.
- [2] 沈中毅等, 科学通报, (15)(1981), 913.
- [3] 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.
- [4] A. Rosenzweig *et al.*, *Acta Cryst.*, **20**(1966), 758.
- [5] A. Эмиралиев и др., *Кристаллография*, **18**(1973), 1177.
- [6] Л. А. Азарова и др., *ДАН СССР*, **206**(1972), вып. 1—3, 613.
- [7] H. Schultz, *Acta Cryst. B*, **29**(1973), 2285.
- [8] 徐济安等, 物理学报, **29**(1980), 1063.
- [9] 赵有祥等, 物理学报, **28**(1979), 872.
- [10] J. M. Cretiez *et al.*, *Solid State Commun.*, **11**(1972), 951.
- [11] Yin-yuan Li (李荫远), *Ferroelectrics*, **35**(1981), 167.
- [12] S. Singh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **16**(1970), 176.
- [13] 饭田修一等著, 张质贤等译, 物理学常用数表, 科学出版社, 208 页 (1979).

EFFECT OF H^+ ON THE $\beta \rightarrow \alpha$ TRANSITION IN $\beta\text{-LiIO}_3$ AFTER HIGH PRESSURE TREATMENT

He Shou-an Zhao You-xiang Liu Jia-rui Li Yin-yuan

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Using the X-ray diffraction method, we have investigated the effects of high pressure and H^+ impregnation on $\beta \rightarrow \alpha$ transition in $\beta\text{-LiIO}_3$ crystals. The samples had been subjected to high pressure treatment (up to 80kb) at room temperature and then preserved in ordinary environmental condition for different periods of time. The experimental results show that in $\beta \rightarrow \alpha$ transition in the samples treated as above the pressure can be understood to play a role of promoting the nucleation of α -phase in β -matrix, and the pressure dependence of the rate of nucleation $\dot{N}$ can be expressed in the form of $\dot{N} \propto e^{kp}$ ($k=26.8/\text{bar}$). The significant increase of quantity of α -phase in such samples may be attributed to the rapid growth of $\alpha\text{-LiIO}_3$ nucleus under the influence of H^+ formed through the dissociation of adsorbed water molecules on the surface of α nucleus. This conclusion is supported by the similar effects in the experiment of H^+ impregnation of pressurized $\beta\text{-LiIO}_3$ samples.