

研究简报

压力对 NH_4IO_3 及其固溶体相变的影响

姚玉书 陈 红 李永津¹⁾

(中国科学院物理研究所)

1983年8月9日收到

提 要

在流体静压力到 10 kbar 范围内, 采用 DTA 技术研究了压力对 NH_4IO_3 及其固溶体 $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{IO}_3$ 的相变温度 (T_c) 的影响. 实验结果表明, 虽然固溶体的相变温度 T_c 随 K^+ 组分的增加而减小, 但是 dT_c/dP 值却同 K^+ 组分无关. 这意味着在压力下 IO_3^- 离子的伸长对 T_c 随压力增加起主要作用.

一、引 言

NH_4IO_3 是一种具有优良的光电、压电特性的铁电材料. 常压下许多人已对它进行了广泛的研究^[1-4], 发现在 95°C (有人认为是 85°C) 附近存在光电、压电和介电行为的反常变化. OKa 等人认为这是属于一级铁电相变^[5]. Keve 等人认为这种铁电相变是属于正交晶系的畸变钙钛矿结构^[6].

但是, 在高压下 NH_4IO_3 的相变行为研究得不多, 其相变行为随压力变化同一般具有钙钛矿结构的铁电体也不一样, 并且不同作者的结果还十分不同^[7,8]. 为了弄清其相变究竟如何随压力变化, 有必要采用同其他作者不同的手段对它进行更进一步的研究. 为此我们在 10 kbar 流体静压力范围内, 采用 DTA 技术检测 NH_4IO_3 及其固溶体 $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{IO}_3$ 的相变温度随压力变化的情况, 并且对相变的压力关系提出了自己的看法.

二、实 验 方 法

本实验所用的 NH_4IO_3 晶体以及 $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{IO}_3$ 固溶体均是从水溶液中生长的. 由于难以得到大块单晶体, 我们仅取其透明部分作试样. 试样的尺寸大约为 $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$. 在试样的一面上钻一直径为 0.6 mm 的小洞, 将示差电偶的一个结插入洞内, 检测试样相变时的热变化; 另一个结头则悬在传压介质中. 示差电偶由铜-康铜-铜组成. 用铬铝电偶测量温度.

1) 已调至山东科学院新材料研究所.

高压装置是采用铍青铜制的锥型高压容器^[9]. 传压介质是硅油. 用锰铜丝压力计测量压力. 样品升降速率大约为每分钟 2°C .

三、实验结果及讨论

1. 高压示差曲线

图 1 给出了 NH_4IO_3 和固溶体 $\text{K}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{IO}_3$ 两种样品在高压下的示差曲线. 曲线开始偏离直线时意味着相变开始. 从图 1 中可以看到固溶体的热峰远比 NH_4IO_3 晶体弥散. 实验还表明其弥散程度随固溶体中 K^+ 组分的增加而增加. 这可能是由于 K^+ 离子在固溶体内分布不均匀引起的. 从宏观上看固溶体中 K^+ 离子同 NH_4^+ 离子有确定的配比. 实际上各个不同微小区域的组分配比是略有不同. 不同组分配比的固溶体有着不同的相变温度, 因此使热峰变得弥散.

2. NH_4IO_3 铁电相变温度的压力关系

NH_4IO_3 的相变温度如何随压力而改变, 不同的作者得到十分不同的结果. 早先 Viswanathan 等人^[7] 在 30 kbar 压力范围内, 用光学方法研究了它的相变, 指出 NH_4IO_3 的相变温度不随压力而改变; 后来 Shimizu 等人^[8] 用交流电桥在 1 kHz 频率下测量 b 轴方向的介电常数 ϵ_b , 同时还用箔片应变计测量了 b 轴方向的热膨胀, 他们发现 NH_4IO_3 的相变温度以较大的速率 (9.5 K/kbar) 随压力增加. 本实验采用 DTA 技术测量表明, NH_4IO_3 铁电相变温度的确不是不随压力变化, 但是其变化速率没有 Shimizu 等人所得的结果那样大, 是以 1.9°C/kbar 速率增加. 图 2 给出了不同作者所得到的 NH_4IO_3 相变温度随压力变化曲线.

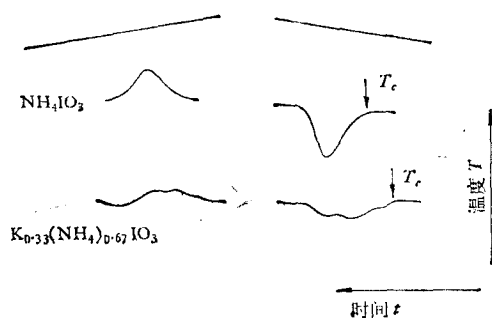


图 1

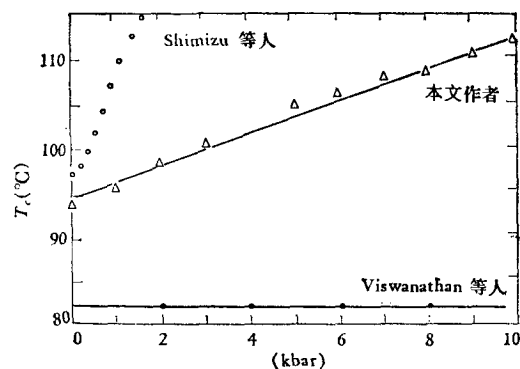


图 2

为了进行比较, 我们在常压下用 DSC 法测量了 NH_4IO_3 的相变潜热, 其结果为 $\Delta Q = 3.12 \text{ cal/g}$. 这数值同 Bismayer 等人^[1]的结果 (3.2 cal/g) 十分一致. 由于 NH_4IO_3 是属于一级相变, 它应遵从 Clapeyron-Clausius 方程

$$dT_c/dP = T_c \cdot \Delta V / \Delta Q.$$

这里 T_c 为相变温度, ΔV 和 ΔQ 分别为相变时体积变化和潜热. 将 Viswanathan 等人测得的 $\Delta V = 0.29 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 值, 常压下相变温度 $T_c = 93^\circ\text{C}$ (由图 2 知) 以及我们测得的 $\Delta Q = 3.12 \text{ cal/g}$ 代入方程计算, 得到 NH_4IO_3 的 T_c - P 关系曲线在常压时的斜率 dT_c/dP 应为 3.85°C/kbar . 从图 2 看出, 与其他作者相比, 本文结果更接近于这个值. 因此我们认为本文结果较为可靠.

3. 固溶体 $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{IO}_3$ 的相变温度的压力关系

正如上面所说, NH_4IO_3 铁电相变温度随压力增加而上升, 这意味着压力使其铁电相更稳定. 这种行为同大多数具有位移型相变的钙钛矿铁电体的相变温度的压力关系不同^[10]. 为了弄清这种差别, 我们研究了 $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{IO}_3$ 固溶体相变的压力关系.

Shimizu 等人^[8]在研究不同压力下 NH_4IO_3 相变的热收缩的情况时, 发现压力越大, 相变时 b 轴方向的热收缩也越大. 这意味着施加流体静压力可能使 NH_4IO_3 的 b 轴变长. 因此他们把施加流体静压力使 NH_4IO_3 相变温度增加归结为以下两个方面的原因: 一是压力有助于 NH_4^+ 离子沿晶体 b 轴方向移动, 另一方面是压力使 IO_3^- 离子在 b 轴方向伸长. 他们认为压力的这两种作用使 NH_4IO_3 晶体的极化强度变大, 铁电相更加稳定, 因而相变温度提高了. 这种看法看来是有道理的. 早先 Viswanathan 等人^[7]在研究单轴应力对 NH_4IO_3 相变温度影响时就已经发现, 在晶体 b 轴方向施加不大的压应力时, 其铁电相变温度就急剧地下降, 但是在晶体的其他方向施加相同压应力, 其相变温度并没有改变. 这个实验结果表明, NH_4IO_3 的 b 轴被压缩变短时的确使其相变温度下降.

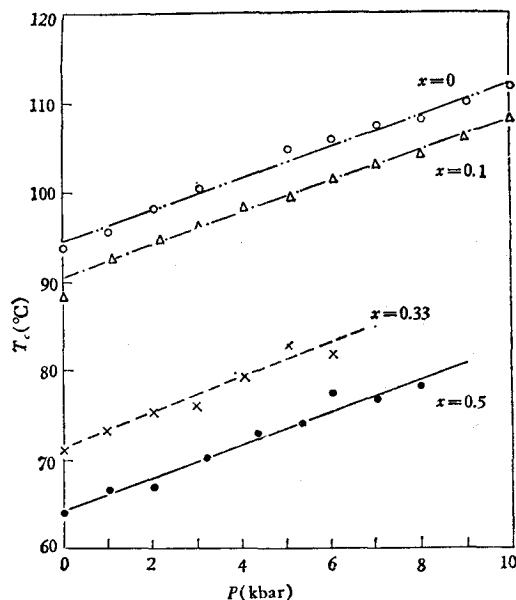


图 3

固溶体 $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{IO}_3$ 可以看作是 NH_4IO_3 晶体中部分 NH_4^+ 离子被 K^+ 离子替代而形成的. x 值越大, 表示晶体中 NH_4^+ 离子被 K^+ 离子替代得越多. 从图 3 可以看到, 常压下固溶体 $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{IO}_3$ 的相变温度随 x 值增加而下降, x 值越大, 相变温度越低.

这个实验结果表明, NH_4IO_3 晶体中 NH_4^+ 离子被 K^+ 离子替代后形成的固溶体的相变温度比 NH_4IO_3 晶体低, NH_4^+ 离子被替代得越多, 固溶体的相变温度越低. 从文献[11]图 4 中可以看到, 固溶体 $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{IO}_3$ 的晶格参数随 x 值而改变, 当 x 值变大时, 固溶体的 a 轴和 c 轴长度变化不大, 但是 b 轴长度却明显变短. 这个结果再次说明 b 轴长短对 NH_4IO_3 的相变温度的高低影响很大, b 轴变短, 其相变温度降低.

正如上面所说, Shimizu 等人将压力对 NH_4IO_3 相变温度的影响归结为两方面的原因, 但是到底是压力使得晶体中 NH_4^+ 离子沿 b 轴方向移动是主要原因, 还是压力使得 IO_3^- 离子沿 b 轴伸长是主要原因? 我们研究了压力对固溶体 $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{IO}_3$ 相变温度的影响. 实验结果在图 3 中给出. 从图 3 可以看出, 对于不同 x 值, 固溶体 $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{IO}_3$ 的相变温度随压力变化的规律基本上是相同的. 当 x 值增加时, 固溶体 $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{IO}_3$ 的相变温度的压力曲线似乎只是纯 NH_4IO_3 的压力曲线往低温方向平移. 这个结果暗示着即使固溶体中 NH_4^+ 离子的含量是不同的, 但是压力对它们相变影响的机制却是相同的. 这就意味着压力对 NH_4IO_3 相变温度的影响主要是通过影响晶体中 IO_3^- 来实现, 按照 Shimizu 等人的分析, 也就是说压力的影响主要是使 NH_4IO_3 晶体中的 IO_3^- 离子在 b 轴方向伸长, 造成晶体 b 轴变长, 因而相变温度增加.

参 考 文 献

- [1] U. Bismayer and E. Salje, *Phase Transitions*, **1** (1979), 35.
- [2] E. Salje and V. Bismayer, *Optics Comm.*, **20** (1977), 303.
- [3] E. Salje, *Acta Cryst. A*, **30** (1974), 518.
- [4] G. A. Crane *et al.*, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **52** (1969), 655.
- [5] T. Oka *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan*, **40** (1976), 913.
- [6] E. Keve *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **54** (1971), 2556.
- [7] K. Viswanathan and E. Salje, *Acta Cryst. A*, **31** (1975), 810.
- [8] H. Shimizu *et al.*, *Phys. stat. Sol. (A)*, **51** (1979), K121.
- [9] 姚玉书、陈红、徐济安、何寿安, *物理学报*, **30**(1981), 835.
- [10] G. A. Samara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **35** (1975), 1767.
- [11] 唐棣生等, *物理学报*, **29**(1980), 1068.

EFFECT OF PRESSURE ON THE TRANSITIONS OF NH_4IO_3 AND ITS SOLID SOLUTIONS

YAO YU-SHU CHEN HONG LI YONG-JIN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The effects of hydrostatic pressure on the transition temperatures T_c of NH_4IO_3 and its solid solutions $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{IO}_3$ have been investigated by means of differential thermal analysis (DTA) up to 10 kbar. The experimental results of $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{IO}_3$ solid solutions indicates that the dT_c/dP values are independent of the concentration of K^+ , although T_c decreased with increasing concentration. This appears to imply that the IO_3^- ions elongation under pressure will play a more important role in the pressure effect on the rising of T_c .