

LiIO_3 多型性相变的进一步研究

梁敬魁 张预民

(中国科学院物理研究所)

1982年11月5日收到

提 要

本文用差热分析、恒温热处理、X射线衍射等方法,对 LiIO_3 在常压的相变过程做了进一步的研究. 对于 LiIO_3 的常压相变机制有了较为详尽的了解. 并发现 LiIO_3 在高温可相对稳定存在三个相: β , η 和 δ , 它们可分别自行熔化, 其熔点相应为: 432°C , 421°C 和 416°C , 从它们的热经历和存在的温度范围, 表明其稳定性顺序为 $\beta > \eta > \delta$. 在室温干燥空气中, 与 α 相和 β 相共存的还有 ξ 相, ξ 相升温放热转变为 β 相. 在 α 相存在的温区里, ξ 相经过长时间热处理并不转变为 α 相, 同时, ξ 相转变为 β 相的温度比 α 相高. 与 $\alpha \rightarrow \beta$ 的情况相同, β 对 $\xi \rightarrow \beta$ 也有诱导作用. 而且 ξ 的存在对 $\alpha \rightarrow \beta$ 也有促进作用. θ 相 (θ_1 与 θ_2) 与 γ 相一样, 是相变过程的中间过渡相.

固态 LiIO_3 具有相当复杂的多型性和重建型相变. 其中常压下 α 相与 β 相在不同条件下可各自从水溶液中长出, 并在室温长期稳定存在^[1]. $\alpha\text{-LiIO}_3$ 是非铁电性的有极晶体, 具有优良的非线性光学^[2]和压电性能^[3,4], 空间群为 $C_6^2(P6_3)$, 点阵常数为 $a = 5.481 \text{ \AA}$, $c = 5.171 \text{ \AA}$ ^[5,6]. 而 $\beta\text{-LiIO}_3$ 具有中心对称, 空间群为 $C_{4h}^1(P4_2/n)$, 点阵常数为 $a = 9.733 \text{ \AA}$, $c = 6.157 \text{ \AA}$ ^[7,8]. α 相的 IO_3^- 集团电极矩取向相同, 而 β 相则取向相反; α 相与 β 相不能直接转变, 必须经过中间过渡相, $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ 和 $\beta \rightarrow \text{熔化} \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$. γ 相属正交晶系, 所报道的点阵常数不同, 文献 [9] 与 [10] 所给的结果分别为 $a = 19.1 \text{ \AA}$, $b = 11.14 \text{ \AA}$, $c = 10.44 \text{ \AA}$ 和 $a = 5.324 \text{ \AA}$, $b = 9.428 \text{ \AA}$, $c = 5.888 \text{ \AA}$. δ 相是由于凝固条件不同而形成的一组或类似于 α , 或类似于 β 结构的相^[11]. 其中 δ_1 相的空间群为 $P2_3$ 或 $P\bar{4}3m$, 点阵常数 $a = 6.968 \text{ \AA}$ ^[12].

LiIO_3 在高温高压下淬炼还发现了两个新相: ϵ 相和 ζ 相. ϵ 相属四方晶系^[12], 点阵常数为 $a = 7.985 \text{ \AA}$, $c = 13.78 \text{ \AA}$. ζ 相属正交晶系^[13], $a = 7.137 \text{ \AA}$, $b = 12.255 \text{ \AA}$, $c = 6.481 \text{ \AA}$.

我们在常压下经过特定的热处理工艺又获得了 LiIO_3 常压下的另外四个新相^[14]: η , θ_1 , θ_2 和 ζ' 相. η 相属四方晶系, $a = 11.563 \text{ \AA}$, $c = 9.342 \text{ \AA}$; θ_1 相属正交晶系, $a = 5.722 \text{ \AA}$, $b = 9.505 \text{ \AA}$, $c = 10.589 \text{ \AA}$; θ_2 也属正交晶系, $a = 7.870 \text{ \AA}$, $b = 7.970 \text{ \AA}$, $c = 7.356 \text{ \AA}$; ζ' 相属正交晶系, 空间群为 $P2_12_12_1$, $a = 6.498 \text{ \AA}$, $b = 7.118 \text{ \AA}$, $c = 12.265 \text{ \AA}$.

本文主要用X射线衍射, 热学分析和恒温热处理等方法对 LiIO_3 在常压下的相变做了进一步研究, 并研究了常压下新发现的四个相 η , θ_1 , θ_2 和 ζ' 相的热学稳定性.

一、 LiIO_3 晶体常压下的相变机制

用国产 CR-G 型微差热分析仪, 铂坩埚, Al_2O_3 粉末为中性体, 铂圆筒为匀热块, 示差、控温、测温均用 Pt-PtRh 热电偶, 升降温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 在观察到 LiIO_3 充分熔化, 降温至 396°C , 放热凝固形成 δ 相^[1]后, 继续降温至 200°C 以上采取不同的热过程进行试样的后处理, 所得的室温样品用 Guinier-de Wolff 单色聚焦透射式相机进行物相分析, CuK_α 辐射. 所得的结果见表 1.

表 1 δ 相经不同热过程后的相状态

开始回升的温度($^\circ\text{C}$)	以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 所回升到的温度($^\circ\text{C}$)	热处理方式	热效应	室温下得到的物相	说 明
大于 220	熔化前任何温度	淬炼或缓冷至室温	冷却时在 200°C 观察到一放热峰	α	试样在 220°C 以上一直保持 δ 相存在, 并不转变
200—220	大于 385	淬炼或缓冷至室温	未观察到热效应	ζ'	回升温度到 385°C 以上, 试样已由 δ 相转变为 η 相 (新相), 它降温便可获得 ζ' 相
200—220	小于 385	淬炼或缓冷至室温	冷却时在 200°C 观察到一放热峰	α	η 相未形成, ζ' 相就形成不了, 在 200 — 220°C 之间 δ 相转变为一新相 θ , 它升温转变为 η 相
200—220	375—380	恒温 0.5h 后淬炼或缓冷至室温	未观察到热效应	ζ'	回升温度稍低于 385°C , 需较长的恒温时间, 试样也可转变为 η 相
200—220	365	恒温 1.5h 后淬炼或缓冷至室温	冷却时在 200°C 观察到一放热峰	α	回升温度低于 385°C , 恒温时间不够长, 试样还不能转变为 η 相
200—220	365	恒温 2h 后淬炼或缓冷至室温	冷却时未观察到热效应	ζ'	回升温度低于 385°C , 恒温时间足够长, 试样也能转变成 η 相
200—220	350	恒温 8h 后淬炼或缓冷至室温	冷却时未观察到热效应	ζ'	回升温度越低于 385°C , 恒温时间就必须越长, 试样才能转变为 η 相
ζ' 相从室温	335—熔化前	淬炼或缓冷至室温	升温至 335°C 观察到放热峰	β	ζ' 相在室温为亚稳相, 升温放热转变为 β 相
200—220	385—熔化前	第二次降温到 160°C 以上而后回升温度到熔化前, 再淬炼或缓冷至室温	第二次升降温过程均未观察到热效应	ζ'	第二次降温至 160°C 以上, 试样并未转变为 ζ' 相, 仍保持 η 相
200—220	385—熔化前	第二次降温到 160°C 以下而后回升到熔化前, 再淬炼或缓冷至室温	第二次升温到 335°C 观察到放热峰	β	第二次降温至 160°C 以下时, 试样才由 η 相转变为 ζ' 相, 它升温转变为 β 相

从表 1 不同热处理过程中所获得的相中, 可以得出如下结论:

1) 常压室温下除了 α 相和 β 相以外, 还存在另一个亚稳相—— ζ' 相. 它升温至 335°C 转变为 β 相.

2) LiIO_3 的 δ 相降温至 220°C 以上未发生相变, 回升温度仍一直保持 δ 相, 因而此时降温仍可观察到 190 — 200°C 转变为 α 相的放热峰. 如果 δ 相降温至 α 相即将形成的

很窄的温度范围内(200—220°C),再回升温至 385°C 以上,或在稍低于 385°C 恒温一段时间(温度越低则恒温时间越长)后降温至室温,已观察不到热效应,而室温物相分析为 ζ' 相。可以设想: ζ' 相是由另一新的高温相降温转变而来。因为从已知的物相 ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) 中都不能转变为 ζ' 相。 δ 相和 γ 相降至室温转变为 α 相, α 和 β 相降温保持不变,而 ζ' 相又不可能存在于 335°C 以上。我们把这一在高温可能存在的新相称为 η 相。 η 相的存在也被高温 X 射线衍射所证实。 η 相只有在降温至低于 160°C 以下才转变为 ζ' 相。

3) η 相不是从 δ 相区回升温度获得的。而只有在 δ 相降温至 200—220°C 之间回升温至 385°C 以上才可能获得 ζ' 相。同时实验已证明, δ 相升温直接熔化。因此可以设想, δ 相降温至 220°C 无热效应地转变成另一中间相 θ , 由 θ 相升温至 385°C 无热效应地转变为 η 相, θ 相降温放热转变为 α 相。 θ 相的存在也为高温粉末衍射所证实。我们发现 θ 相存在着两种形态—— θ_1 和 θ_2 , 它们存在的温度范围相同,热学性质相同,获得的条件也几乎相同。它们是由两大类型不同的 δ 相^[1]降温转变而来的。

4) θ 相的形成是形成 η 相的必要条件,而 η 相的形成又是 ζ' 相形成的必要条件,比较 ζ' 相与 ζ 相的粉末衍射花样可以看出,由高压淬炼得到的 ζ 相实际上就是常压下得到的 ζ' 相^[11]。我们获得 ζ' 相的热处理工艺与文献 [13] 高压淬炼得到 ζ 相的热处理工艺也几乎相同,只是由于高压场的影响使得 θ 相与 η 相形成的温度稍有改变而已(以下这“两个”相均称作 ζ 相)。因此,很可能高压下未淬炼前存在的相状态也是 η 相,一卸压并降温至室温, η 相就转变成 ζ 相。卸压淬炼并没有把高压高温过程得到的相状态保存至常压常温。

5) LiIO_3 相变的一大特点是许多相转变过程都是不可逆的。例如: $\gamma \xrightarrow{\text{升温}} \beta \xrightarrow{\text{降温}} \beta$; $\delta \xrightarrow{\text{降温}} \theta \xrightarrow{\text{升温}} \eta$; $\zeta \xrightarrow{\text{升温}} \beta \xrightarrow{\text{降温}} \beta$; $\eta \xrightarrow{\text{降温}} \zeta \xrightarrow{\text{升温}} \beta$ 等。这可能是因为 LiIO_3 的相变是由 IO_3^- 根在晶格中的取向不同及其翻转决定的。

综上所述,结合文献[11]的结果, LiIO_3 常压升降温过程中的相变机制可用图 1 表示。

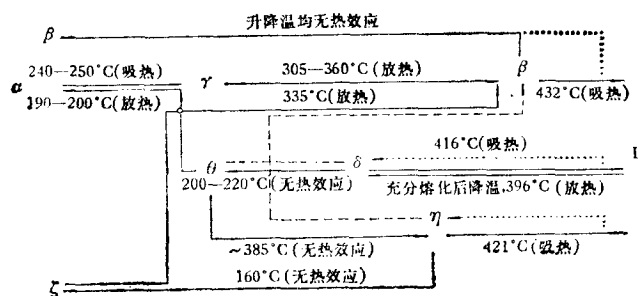


图 1

点虚线为未充分熔化降温的热过程;

虚线为温度起伏热驱动的过程(416°C指虚线下的实线)

由图 1 可见,常压下 LiIO_3 存在着多种的相状态,并有着极其复杂的相转变机制。同时, LiIO_3 相变的严重滞后,便于实验观察,是研究重建型相变的良好对象。

二、 β , η , δ 相的热学稳定性

固态 LiIO_3 经不同热处理在高温可以同时存在三个相 β , δ 和 η . 在熔点以下的温度进行长时间的热处理, 它们之间互不转变, 分别相对稳定存在. 降至室温, β 保持不变, δ 和 η 分别转变为 α 相和 ζ 相. 为了证明 LiIO_3 熔化前的相状态, 在 μDTA 曲线上观察到熔化吸热峰出现后, 并在峰顶平台(温差最大值)结束前提炉骤冷至室温, 对所得的试样进行物相分析, 以判定熔化前的相状态. 熔化温度取外推始偏点(基线与热峰最大斜率延长线的交点). 为了避免试样与坩埚的接触状态不同以及各个相熔点测定的顺序不同而影响熔点温度的测定, 我们分别进行了三组实验. 第一组三个相的形成及使之熔化顺序为 β , η 和 δ (同一样品); 第二组测量顺序为 η , δ , β ; 第三组为 δ , β , η . 三组实验所得的结果完全相同, 差热分析的温度经水晶相变点 573°C 校正, 精确度优于 $\pm 1^\circ\text{C}$. 为了确保所测熔化温度的准确性, 测定 β , η 和 δ 相的熔点以及标定实验均在相同的条件下进行. 被测试样先经熔化后保证与铂坩埚的良好接触, 而后根据图 1 用不同的热处理工艺形成 β , η , δ 相后再在 380°C 恒温 20min, 然后用 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温. 所得结果见表 2.

表 2 β , η , δ 相的熔化温度和相状态

相	熔化温度($^\circ\text{C}$)	观察到熔化吸热峰最大值前提炉淬冷至室温的相状态
β	432	β
η	421	ζ
δ	416	α

β , η , δ 相不同的熔化温度也为 DSC 实验结果所证实.

从表 2 的结果可见, η 相和 δ 相在熔化前并不转变成 β 相, 而是与 β 相一样都直接熔化. 在不充分熔化的情况下, 它们或是在熔体中保留各自相的短程有序集团, 或是仍残存少量原来的相, 骤冷时作为晶核诱导熔体分别形成原来相应的相, 冷却至室温时, β 相保持不变, δ 相转变成 α 相, η 相转变为 ζ 相. 这种同一化合物分别有若干种相状态直接在不同的温度熔化的情况, 在其它化合物中我们尚未见到, LiIO_3 晶体可能是发现具有这一现象的第一个化合物.

这三个相的关系是: δ 相经过特定的热处理工艺可以转变为 η 相或经温度波动转变成 β 相, η 相降温可转变为 ζ 相, 而 ζ 相升温到 335°C 放热转变为 β 相, η 相也可在温度波动的情况下转变为 β 相. 温度波动可以破坏亚稳平衡, 温度起伏可以使得高温时形成的 β 相晶核, 在较低温度超过临界尺寸, 而使得 β 相生长. 在确保没有温度起伏的情况下, 分别对 δ 相^[11]和 η 相保温 80h 和 20h 以上, 它们均不转变成 β 相, 降温时仍然是分别形成 α 相和 ζ 相. 它们的熔化温度为 $\beta > \eta > \delta$, 说明破坏晶格的周期性排列为无序的液态所需的起始能量是不同的, 也是 $\beta > \eta > \delta$. β 相可存在的温度范围一直延伸到室温, η 相可存在于 160°C 以上, 而 δ 相只能在 220°C 以上存在. 虽然 β , η , δ 相都是直接

熔化的,但从它们的熔点,热经历以及存在的温度范围,都可以认为,它们的热稳定性顺序为 $\beta > \eta > \delta$.

三、 ζ 相的热学稳定性

常压下合成得到的 ζ 相,在室温干燥气氛中能够长期存在,不会转变为其它相状态.

根据 ζ 相的差热分析的结果, ζ 相在 335°C 放热转变为 β 相,说明它是个室温亚稳相. 在一定的条件下它应该向更稳定的相态转变. 我们用纯 α, β, ζ 相的粉末,以及分别加百分之十含量的其它相并经均匀混合的粉末样品作为试样. 其中 α, β 是由水溶液生长出来的单晶体研磨得来的粉末, ζ 是由上述合成条件制取的. 将试样用 Al 箔包好,系在 Pt-PtRh 热电偶的套管上,并外加铂坩埚作为匀热件,以保证所测温度的准确性与均匀性. 不同试样在相同条件各种温度下进行不同时间的恒温热处理. 炉温用国产 DWK-702 温度调节器控温,其控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$. 热处理温度的选择,我们考虑了 $\alpha \rightarrow \beta$ 与 $\zeta \rightarrow \beta$ 的转变温度,同时还考虑了相变的动力学因素. 由于从一种相状态转变为另一种相状态有两个因素起作用,一是温度越高相变速度越快;二是与相变温度的温差越大转变成该温区稳定相的趋势就越大. 因而我们选取了 60°C , 210°C , 240°C , 270°C 四种恒温热处理的温度.

经过不同热处理的试样随炉缓冷至室温,用 Guinier-de Wolff 四重单色透射式照相机进行物相分析,所用辐射为 $\text{CuK}\alpha$. 60°C 和 210°C 下恒温热处理 14 天以上,所有样品

表 3 $\alpha, \beta, \zeta\text{-LiIO}_3$ 恒温热处理后的相状态

热处理后室温下的相状态 热处理工艺		试样成分		纯 α	纯 β	纯 ζ	10% α + 90% ζ	10% β + 90% ζ	10% α + 90% β	10% ζ + 90% β	10% ζ + 90% α	10% β + 90% α
温度 (°C)	时间 (h)											
240	74	$\alpha + \beta$ (vf)	β	ζ	$\zeta + \alpha + \beta$ (-)(f)(f)	无变化	$\beta + \alpha$ (vf)	无变化	$\alpha + \beta + \zeta$ ($\downarrow$)(-)	$\alpha + \beta$ ($\downarrow$)		
	+ 160	$\alpha + \beta$ (f)	β	ζ	$\zeta + \beta + \alpha$ (-)($\nearrow$)($\downarrow$)	无变化	β	无变化	$\alpha + \beta + \zeta$ ($\downarrow$)(-)	$\beta + \alpha$		
	+ 100	$\alpha + \beta$ (w)	β	ζ	$\zeta + \beta + \alpha$ (-)(vf)	无变化	β	无变化	$\beta + \alpha + \zeta$ (-)	$\beta + \alpha$ (f)		
270	55	$\alpha + \beta$	β	$\zeta + \beta$ (f)	$\zeta + \beta + \alpha$ ($\downarrow$)(vf)	β	β	β	$\beta + \alpha$ (vf)	β		
	+ 100	$\beta + \alpha$ (f)	β	$\beta + \zeta$ (w)	$\zeta + \beta$ ($\downarrow$)	β	β	β	β	β		
	+ 64	$\beta + \alpha$ (vf)	β	$\beta + \zeta$ (f)	$\zeta + \beta$ ($\downarrow$)	β	β	β	β	β		

注: 1) vf 为强度甚微; f 为强度微; w 为强度弱.

2) ($\downarrow$)表示和上一样品比强度降低; ($\nearrow$)表示和上一样品比强度增大; (-)表示与上一样品比强度相同.

3) 热处理时间“+”表示将在炉中恒温热处理若干时间后的样品取样,重新在该温度下恒温热处理的时间.

均无变化。240℃ 和 270℃ 下处理的样品的相变化情况见表 3。

从上述实验结果及其室温粉末衍射线条的强度比较,可以得出以下几点结论:

1) 在 α 相稳定存在的温度范围内, ζ 相虽是亚稳态,但在 60℃ 和 210℃ 的干燥空气中长时间恒温热处理,无论有无诱导相的存在,均可亚稳存在,并不转变成 α 相。

2) 常压下, $\alpha \rightarrow \beta$ 的最低温度是 230℃^[11]。在 240℃ 恒温热处理时, α 相开始转变为 β 相。而 ζ 相经过该温度下长时间恒温热处理(包括以 β 相粉末为晶核的诱导作用)都不能转变成 β 相。在 270℃, ζ 相就能够部分或全部转变为 β 相。因此, $\zeta \rightarrow \beta$ 的相转变温度介于 240—270℃ 之间。在恒温热处理的条件下, ζ 相转变为 β 相的温度要比 α 相高。在差热分析仪上以 10℃/min 的速度升温, α 相经 γ 相于 300℃ 开始转变为 β 相,而 ζ 相则在 335℃ 转变为 β 相,也比 α 相高。

3) α -LiIO₃ 和 ζ -LiIO₃ 中如果含有 β 相作为晶核,则 β 核会对 $\alpha \rightarrow \beta$ 和 $\zeta \rightarrow \beta$ 起促进作用,即 β 相对 $\alpha \rightarrow \beta$ 和 $\zeta \rightarrow \beta$ 均有诱导作用。但应该指出:这种诱导作用只能改变 $\alpha \rightarrow \beta$ 和 $\zeta \rightarrow \beta$ 的相变速度,而不能改变它们的相转变温度。

4) ζ 相均匀地掺杂在 α 相中进行恒温热处理,240℃ 时它本身并不发生变化,却促进了 $\alpha \rightarrow \beta$ 的转变速度。这说明 ζ 相对 $\alpha \rightarrow \beta$ 也具有诱导作用。

5) 文献[11]指出了 $\gamma \rightarrow \beta$ 转变过程迟缓的原因。相同地, $\zeta \rightarrow \beta$ 的转变过程也表现出了重建型一类相变所经常有的迟缓现象。为了超越较大的阻挡势垒而转变成新相,必须温度起伏或温度超过相变温度足够高或在相变温度以上保温热处理足够长时间,才能克服新相成核和发育的阻碍,完成相转变的过程。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院物理研究所磷酸锂晶体研究小组,物理学报, **24**(1975), 91.
- [2] F. R. Nash *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 5201.
- [3] A. W. Warner *et al.*, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **47**(1970), 791.
- [4] 北京钢铁研究院探伤组,物理学报, **25**(1976), 82.
- [5] A. Rosenzweig *et al.*, *Acta Cryst.*, **20**(1966), 758.
- [6] A. Эмиралиев и др., *Кристаллография*, **18** (1973), 1177.
- [7] Л. А. Азорова и др., *ДАН СССР*, **206** (1972), 613.
- [8] H. Schultz, *Acta Cryst. B*, **29**(1973), 2288.
- [9] S. Matsumura, *Mat. Res. Bull.*, **6**(1971), 469.
- [10] M. Czank *et al.*, *Z. Krist.*, **143**(1976), 99.
- [11] 中国科学院物理研究所晶体学室相图相变研究组,物理学报, **26**(1977), 199.
- [12] 沈忠毅、张 云,科学通报, **26**(1981), 913.
- [13] 刘 俊等,科学通报, **27**(1982), 979.
- [14] 梁敬魁、张预民,结构化学, **2** (1983), N2.

FURTHER STUDIES ON THE PHASE TRANSITION OF LITHIUM IODATE (LiIO_3) POLYMORPHISM

LIANG JING-KUI ZHANG YU-MING
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Further studies on the phase transition mechanism of LiIO_3 at normal pressure have been made by means of DTA, heat-treatment, and powder X-ray diffraction. There are three phases of LiIO_3 , β, η, δ , existing relatively stably at high temperatures and they can directly melt respectively. Their melting points are as follows: phase β , 432°C ; phase η , 421°C ; phase δ , 416°C . The melting points, thermal processes and the existing temperature ranges all show that the order of their thermodynamical stability is: $\beta > \eta > \delta$. In dry air and at room temperature, the phase ζ of LiIO_3 , which changes to phase β when it is heated to 335°C at $10^\circ\text{C}/\text{min}$, stands long periods of time without any change as well as phase α and β . In the existing temperature range of α - LiIO_3 , phase ζ does not transform into phase α although it is heat-treated for a long time. The temperature of phase transition of ζ to β is higher than that of α to β . The existence of phase β in the phase ζ has a promotive effect on the phase transition of ζ to β just as the case of α to β . The existence of phase ζ in the phase α has also a promotive effect on α to β . The phase θ , like the phase γ , is also an intermediate metastable phase in the phase transition processes of LiIO_3 .