

# $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的等温压缩和高温高压下的相变

胡静竹 陈良辰 王莉君 唐汝明 车荣钰

(中国科学院物理研究所)

1986 年 9 月 8 日收到

## 提 要

用金刚石压砧高压 X 射线衍射技术研究了  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 在室温高压下的压缩行为, 压力达 23.0GP<sub>a</sub>. 观察到晶格压缩的各向异性, 其  $c/a$  轴比以  $-6.187 \times 10^{-3}/\text{GP}_a$  的速率减小. 得到其常压下的体弹模量  $B_0 = 39.2\text{GP}_a$ , 体弹模量对压力的一阶导数  $B'_0 = 3.787$ .  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 在高温高压下转变成四方结构, 与淬火卸压所得的  $\epsilon$ -LiIO<sub>3</sub> 结构一致.

## 一、引 言

$\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 是一种优良的非线性光学材料, 国内外, 特别是我国的科学工作者对其电、光、声以及晶体学方面的性质作了深入而广泛的研究<sup>[1]</sup>. 它在高压下的性质已有用活塞圆筒法研究其 1.0GP<sub>a</sub> 压力范围以内的压缩<sup>[2]</sup>, 以及在 4.0GP<sub>a</sub>, 700°C 范围内用 DTA 方法研究其相变<sup>[3]</sup>等工作. 本工作是用高压 X 射线衍射方法研究  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 在更高压力范围的压缩行为和相变的可能性, 并研究在高温高压下的相变以及所形成的高温高压相.

我们观察了室温下, 压力达 23.0GP<sub>a</sub> 的  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的压缩行为, 没有发现压力引起的新的高压相, 但观察到晶格压缩的各向异性. 而压力下的  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 升温后就有相变发生, 新的高温高压相与淬火卸压后的  $\epsilon$  相<sup>[3]</sup>结构一致.

## 二、实验方法

我们采用了金刚石压砧高压容器 (简称 DAC)<sup>[4]</sup> 用高压 X 射线衍射技术<sup>[5]</sup> 在一细焦点 Mo 靶 (Zr 滤波) X 射线机上进行实验, 在 48kV, 14mA 条件下曝光 48h 以上, 具体时间取决于样品的压力和温度. 也曾在转靶 X 射线机上用 Mo 靶 (Zr 滤波), 在 50kV, 500mA 以上条件下曝光 4—5h, 用平板相机收集衍射数据.

样品是由单晶  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 研磨成细粉末与 NaCl 粉末以体积比 1:1 混合而成, NaCl 用作传压介质和压力内标, 参考 Decker<sup>[6]</sup> 的 NaCl 状态方程数据来确定样品的压力; 或样品只是  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 粉末, 并用体积比为 4:1 的甲醇和乙醇混合液作传压介质, 在样品上放一小粒红宝石, 通过测量红宝石  $R_1$  线的移动来确定压力<sup>[7]</sup>.

我们在金刚石压砧容器外加一电阻丝加热炉来获得高温, 用置于金刚石压砧侧面的 Ni-Si, Ni-Cr 热电偶测量压砧台面的温度, 压砧台面与此对热电偶所在位置的温差事先

经过校准,温度由 D-702 控温器控制<sup>[8]</sup>.

### 三、实验结果

1. 室温高压结果 在室温下对  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 逐渐加压直到 23.0GP<sub>a</sub>, 可以观察到衍射线条明显的移动,但没有结构相变发生,其  $V/V_0$  与  $P$  的关系如图 1 所示,其中  $V_0$  与  $V$  分别为常压和压力  $P$  下  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的分子体积.  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 是六角结构,空间群为  $P6_3$ , 常温常压下晶格参数  $a_0 = 5.481 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5.171 \text{ \AA}$ , 每个晶胞中有两个 LiIO<sub>3</sub> 分子<sup>[9,10]</sup>.  $c$  轴表现得比  $a$  轴更易压缩,在 23.0GP<sub>a</sub> 时,  $a = 5.2026 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.2935 \text{ \AA}$ .  $a/a_0$  和  $c/c_0$  随压力的变化如图 2 所示. 这种晶胞压缩的各向异性引起  $c/a$  轴比以  $-6.187 \times 10^{-3}/\text{GP}_a$  的速率减小,如图 3 所示.

用最小二乘法,将二阶 Birch 状态方程<sup>[11]</sup>

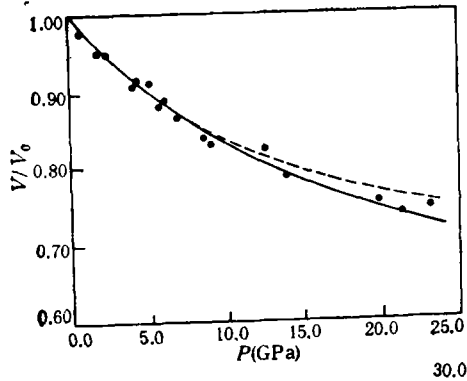


图 1  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的  $V/V_0$  与压力  $P$  的关系 ● 为本工作实验点; — 为二阶 Birch 状态方程  $B_0 = 39.2 \text{ GP}_a$ ,  $B'_0 = 3.787$ ; --- 为一阶 Birch 状态方程  $B_0 = 33.0 \text{ GP}_a$ ,  $B'_0 = 4.253$

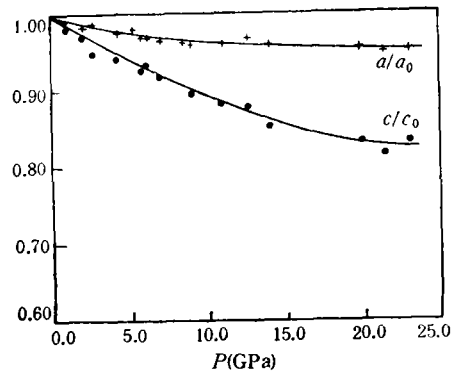


图 2  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的  $a/a_0$  和  $c/c_0$  随压力  $P$  的变化  $a_0$  和  $a$ ,  $c_0$  和  $c$  分别为常压和压力下的晶格参数; 用最小二乘法求得多项式拟合曲线以实线表示, 方程为  $a/a_0 = 1 - 4.68 \times 10^{-3}P + 1.11 \times 10^{-4}P^2$ ,  $c/c_0 = 1 - 1.29 \times 10^{-2}P + 2.23 \times 10^{-4}P^2$

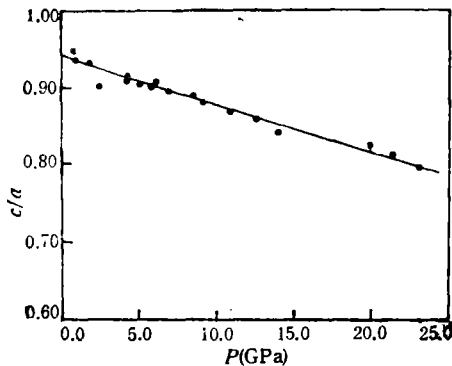


图 3  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的  $c/a$  轴比随压力  $P$  的变化 实线表示用最小二乘法求得的直线方程的拟合结果,  $c/a = 0.939 - 6.187 \times 10^{-3}P$

表 1 LiIO<sub>3</sub> 高温高压相  $d$  值与淬火卸压  $\epsilon$  相  $d_0$  值的比较\*

$hkl$	$l/l_0$	$d_0(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$hkl$	$l/l_0$	$d_0(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$
200	100	3.9925	4.0554	314	40	2.0038	2.0176
				400		1.9963	
201	12	3.8208	3.8505	402	7	1.9105	1.9173
104	16	3.0456	3.0885	330	16	1.8826	1.9173
				007		1.8821	
220	4	2.8231		413	20	1.7721	1.7898
				421		1.7693	
213	44	2.7709	2.8029	422	6	1.7234	1.7320
221		2.7604					
300	30	2.6617	2.6827	404	20	1.7073	
				207		1.7028	1.7083
115	42	2.3883	2.4042	325	30	1.6958	
223		2.3712		306		1.6941	
312	5	2.3579		108	7	1.6133	1.6199
313	14	2.1892	2.1975	510	34	1.5550	1.5613
321		2.1840		502		1.5521	

\*  $d_0$  值取自文献 [3],  $d$  值为 2.5GPa, 195°C 实验值。

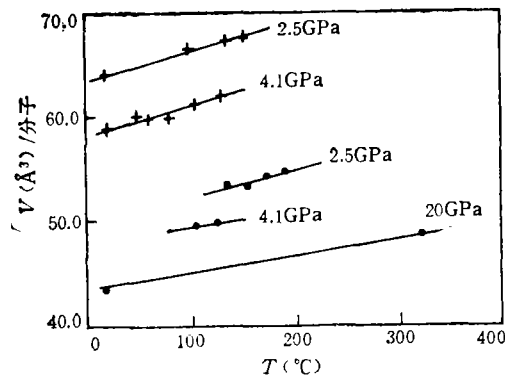


图 4  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 和  $\epsilon$ -LiIO<sub>3</sub> 分子体积  $V$  在不同压力下随温度  $T$  的变化  
+ 为  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>; • 为  $\epsilon$ -LiIO<sub>3</sub>

$$\frac{P}{B_0} = \frac{3}{2} x(1+x)^{5/2}(1-\xi x + \eta x^2), \quad (1)$$

其中  $x = \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right]$ ,  $\xi = -\frac{3}{4} (B'_0 - 4)$ ,  $\eta = \frac{3}{8} [B_0 B''_0 + (B'_0)^2 - 7B'_0 + 143/9]$ .

拟合所得的实验数据, 得到  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的体弹模量  $B_0 = 39.2\text{GPa}$ , 体弹模量对压力的一阶导数  $B'_0 = 3.787$ .

2. 高温高压结果 室温下压缩  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 达 23.0GPa 都没有发生结构相变, 当样品温度升高时情况就不同了. 加压到 2.5GPa, 然后温度升至 150°C, 开始出现新的衍射线条, 直到温度达 195°C,  $\alpha$  相的最强线 (101) 线才消失, 说明相变完成. 此高温高压衍射线可以用四方结构  $P_{4/n}$  来指标化, 所得结果与  $\epsilon$  相结构一致. 表 1 中列出了 2.5GPa, 195°C 时四方结构的  $d$  值(晶面间距)与淬火卸压相的  $d_0$  值.

不同压力下  $\alpha$  相和  $\epsilon$  相的分子体积随温度的变化示于图 4 中, 图中实线表示变化趋势。

由图 4 可以看到, 在由  $\alpha$  相转变到  $\epsilon$  相时, 伴随有一个体积收缩, 大约为 20%,  $\epsilon$  相一旦形成, 在温度降到室温, 压力降到常压后, 结构不变。室温下对  $\epsilon$  相加压到 20.0 GPa, 结构不变, 然后加温到 325°C 仍保持  $\epsilon$  相。

## 四、讨 论

### 1. 我们曾尝试用一阶 Birch 状态方程<sup>[13]</sup>

$$\frac{P}{B_0} = \frac{3}{2} x(1+x)^{3/2}(1-\xi x) \quad (2)$$

来拟合  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的  $V/V_0$  与  $P$  的实验数据, 得到  $B_0 = 33.0 \text{ GPa}$ ,  $B'_0 = 4.253$ , 发现在高压端符合得不好, 如图 1 中虚线所示, 但用二阶 Birch 状态方程得到  $B_0 = 39.2 \text{ GPa}$ ,  $B'_0 = 3.787$ , 与实验数据拟合较好, 如图 1 中实线所示。

我们用高压超声方法得到的 1 GPa 压力以内  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的弹性常数<sup>[12]</sup>计算得到的体弹模量为 43 GPa, 与我们的实验值很接近。

2. 在  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 的高压 X 射线衍射图中, 一些弱线条消失, 而且 ( $h00$ ) 和 ( $hk0$ ) 衍射线随压力升高移动得比 ( $hkl$ ) 和 ( $00l$ ) 衍射线慢。我们认为由于高压 X 射线衍射实验的困难使得在高压下一些弱线条变得极不易察觉, 而衍射线不均匀的移动则是由于晶格压缩的各向异性引起的, 这种各向异性的压缩在其它材料的研究中也曾观察到<sup>[14]</sup>。这样一来六角结构的  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 在压力下其  $c/a$  轴比就以一个较大的速率  $-6.187 \times 10^{-3} / \text{GPa}$  减小。

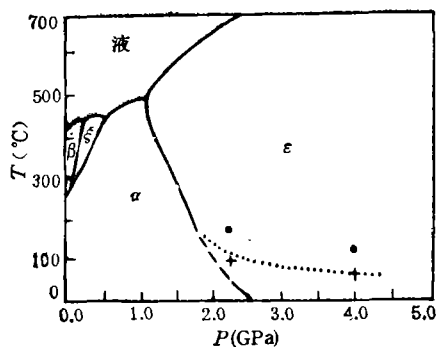


图 5 LiIO<sub>3</sub> P-T 相图

+ 为  $\alpha$  相; • 为  $\epsilon$  相

3. 室温下, 由  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 加压到 23.0 GPa 都没有  $\epsilon$  相出现, 但是在一定压力下, 例如 2.5 GPa, 温度升到 150°C,  $\epsilon$  相就出现了。这表明  $\alpha$  相到  $\epsilon$  相的相变是一个激活过程, 这与由  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> 在高温高压下转变到  $\alpha$  相是一个激活过程一样<sup>[15]</sup>。压力使由  $\alpha$  相转变到  $\epsilon$  相的成核激活能减小, 也即势垒降低, 使相变的发生成为可能, 还必须升高温度使分子获得足够大的动能, 才能使分子越过势垒, 形成  $\epsilon$  相核, 而温度越高, 获得足够动能的分子数越多, 形成的  $\epsilon$  相越多。在我们的 X 射线

衍射底片上, 直到 195°C 时  $\alpha$  相的最强线 (101) 才消失,  $\alpha$  相才完全转变成  $\epsilon$  相。升高压力使势垒降低, 只需较低的温度就可以使  $\alpha$  相分子获得足够动能, 越过势垒形成  $\epsilon$  相, 正如实验中所观察到的, 在 4.1 GPa 下, 温度升到 112°C 时, 就已有  $\epsilon$  相的最强线 (200) 出现。LiIO<sub>3</sub> 的相图示于图 5 中<sup>[13]</sup>, 图中同时给出了我们的高温高压原位测量所得的结果。由此结果可见, 在相图的高压力端,  $\alpha$ - $\epsilon$  相界的斜率应该很小, 如图 5 中点线所表示的那样。

此外,必须提到,由于此相变伴随有一个较大的体积收缩,因此在  $\epsilon$  相开始出现时,压力就会下降,直到相变完成,例如:开始压力为  $2.5\text{GP}_a$ ,相变后温度降到室温,压力变为  $1.7\text{GP}_a$ ,开始为  $4.1\text{GP}_a$ ,相变后温度降到室温,压力变为  $3.0\text{GP}_a$ 。这种压力的变化在用红宝石荧光原位测量时也观察到<sup>[8]</sup>。在图 5 的相图中,我们仍用开始相变时的压力来表示。

4. 对  $\epsilon$  相再继续加压加温仍保持  $\epsilon$  相,说明在  $20\text{GP}_a$ ,  $325^\circ\text{C}$  范围内, $\epsilon$  相是相当稳定的。 $\epsilon$  相在常压下的稳定性文献 [3] 报道过。

本工作得到本所转靶 X 射线机组肖楠同志在实验上的大力协助,沈中毅同志同我们作了有益的讨论,在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 许政一、李永津、李荫远,物理, **8**(1979), 9.
- [2] 徐济安、王彦云、徐敏华,物理报学, **29**(1980), 1063.
- [3] 沈中毅、张云,科学通报, **26**(1981), 913.
- [4] 胡静竹、徐济安、唐汝明,物理学报, **29**(1980), 1351.
- [5] 车荣钰、唐汝明、胡静竹、俞立志、徐敏华、何寿安,物理, **13**(1984), 559.
- [6] D. L. Decker, *J. Appl. Phys.*, **42**(1971), 3239.
- [7] G. J. Piermarini and S. Block, *Rev. Sci. Instr.*, **46**(1975), 937.
- [8] 王莉君、胡静竹、车荣钰,第三届全国高压会议论文集, (1985).
- [9] A. Rosenzweig *et al.*, *Acta Cryst.*, **20**(1966), 759.
- [10] 李荫远、范海福、贾寿泉,中国科学, (1)(1973), 96.
- [11] P. Bolsaitis and Ian L. Spain, "High Pressure Technology" Ed. by Ian L. Spain, Decker, New York, p. 478—541.
- [12] 王积方、李华丽等,声学学报, **11**(1986), 338.
- [13] 沈中毅、刘俊、张云、殷岫君、何寿安,物理学报, **32**(1983), 118.
- [14] Y. Sato, E. Ito and S. Akimoto, *Phys. Chem. Minerals*, **2**(1977), 171.
- [15] 姚玉书、陈红、徐济安、何寿安,物理学报, **30**(1981), 835.

## ISOTHERMAL COMPRESSION OF $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> AND ITS PHASE TRANSITION UNDER HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE

HU JING-ZHU CHEN LIANG-CHEN WANG LI-JUN TANG RU-MING CHE RONG-ZHENG  
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The volume compression of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> has been studied by X-ray diffraction in a diamond anvil cell up to 23.0 GPa at room temperature. The anisotropic compression of lattice was observed. The ratio of  $c/a$  of parameters decreased with a rate of  $-6.187 \cdot 10^{-3}/\text{GPa}$  with pressure. The bulk modulus of normal pressure and its first pressure deviative have been determined to be equal to 39.2 and 3.787 GPa respectively.

At high pressure and high temperature, hexagonal  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> transformed to a tetragonal phase. The structure was the same as quenching-releasing pressure phase, i.e., the  $\epsilon$  phase.