

α -LiIO₃ 的高压同步辐射研究*

张葳葳¹ 崔启良^{1,1)} 潘跃武¹ 朱品文¹ 马红安¹

邹广田¹ 刘景² 李延春² 李晓东²

1(吉林大学超硬材料国家重点实验室 长春 130061)

2(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 通过原位下的高压同步辐射 X 光衍射技术,对具有六方结构的 α -LiIO₃的相稳定性进行了研究,压力范围从 0.1MPa 到 36.0GPa. 实验表明在 15.6GPa—23.8GPa 压力区间, α -LiIO₃ 发生了结构相变.

关键词 α -LiIO 同步辐射 高压 X 光衍射 结构相变

1 引言

α -LiIO₃ 是一种优良的非线性光学材料,有关它的晶体生长、晶体结构和缺陷以及光、声、中子散射等的电场效应的研究呈现很多有意义的物理现象^[1-3]. 在常温常压下,碘酸锂存在 3 种稳定相: α -LiIO₃^[4],空间群为 P6₃,晶格常数为 $a = 5.481\text{\AA}$, $c = 5.171\text{\AA}$; β -LiIO₃^[5],空间群为 P4₂/n,晶格常数为 $a = 9.733\text{\AA}$, $c = 6.157\text{\AA}$; ζ -LiIO₃^[6],空间群为 P2₁2₁2₁,晶格常数为 $a = 7.130\text{\AA}$, $b = 12.228\text{\AA}$, $c = 6.478\text{\AA}$. 自从 60 年代起,关于碘酸锂的相变问题一直是研究的热点^[7-10],但大部分工作都是关于温致相变的,关于 α -LiIO₃ 在高压下性质变化的研究很少. 我们利用在位高压同步辐射方法,研究了在 0—36.0GPa 范围内 α -LiIO₃衍射谱的变化,发现在 15.6GPa—23.8GPa 区间内有相变产生.

2 实验

碘酸锂晶体采用水溶液法制备,经常规 X 射线粉末衍射证实是具有六方结构的 α -LiIO₃. 经计算得晶格常数为 $a = 5.4881\text{\AA}$, $c = 5.1784\text{\AA}$,与卡片符合得很好.

原位的高压实验是在北京中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室(BSRF)完成的. 储存环的电子能量为 2.2GeV,电流强度为 60—120mA,光斑直径为 100×100 μm . 实

* 北京正负电子对撞机国家实验室重点课题资助

1) 联系人

验中采用 DAC 高压装置, 金刚石砧面直径为 360 μ m, 高压密封垫片为 T301 不锈钢片, 垫片预压后, 钻孔. 样品室尺寸为直径 100 μ m, 高度 39 μ m. 以 Au 为内部压力的标定物物理校准. 以甲醇:乙醇=4:1 为传压介质. 由能散公式

$$E \cdot d (\text{keV} \cdot \text{nm}) = 0.61993/\sin\theta$$

可计算样品的面间距 d , 式中 E 为衍射峰对应的能量值, 本实验的衍射角为 $\theta = 8.106^\circ$.

3 结果与讨论

图 1 给出了样品在不同压力下的能散 X 射线衍射谱. 从零压谱可以看到 Au 的 (111), (200) 衍射峰和样品的 A(101), B(110), C(002), D(102), E(201), G(112), J(211), 衍射峰清晰可见, H(210), I(202), K(103), L(300), 强度较弱, 随压力的升高, 迅速消失. F 为样品及金的荧光峰, 本次实验的最高压力为 36.0GPa.

由图 1 可见, 随着压力的增加, 荧光峰位置不变. 样品和内标物质衍射峰均向高能端移动, 即晶面间距随压力的增加而减小, 晶体结构趋于致密.

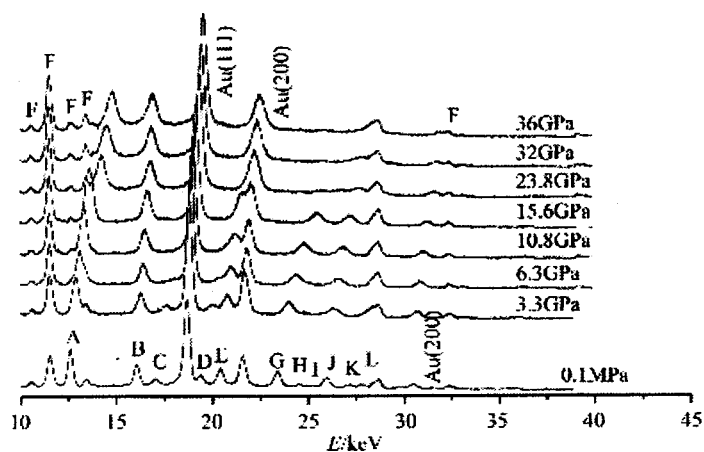
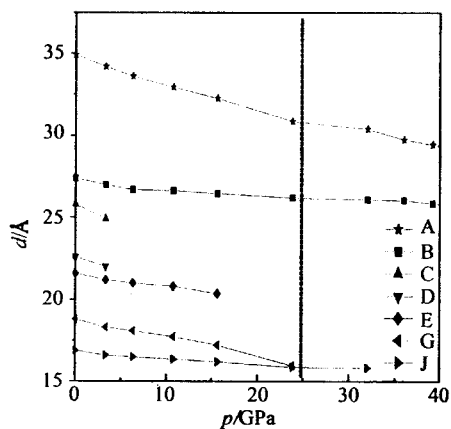
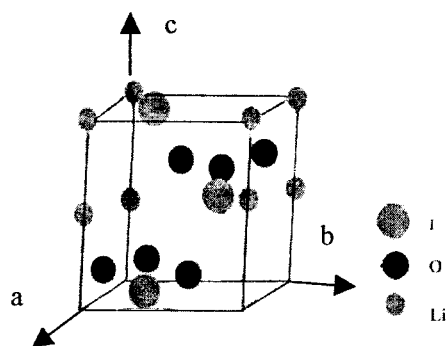


图 1 不同压力下 α -LiIO₃ 的同步辐射 X 光衍射谱

图 2 给出了 d 值随压力变化情况. 由图 2 可见, 在压力作用下, 样品的各个衍射峰变化趋势相近, 但变化速率有很大区别. C, D, E, G 衍射峰对应的面间距随压力减小得快. 而 B 和 J 随压力变化相对较缓. C, D 衍射峰强度较弱, 在 6.3GPa 时已消失. E, G 峰分别在 23.8GPa 和 32.0GPa 时消失, J 峰消失于 36.0GPa. 这种不一致表明 α -LiIO₃ 的各晶轴对压力的敏感程度有差别. 这种差别很容易产生晶格畸变, 最后导致相变.

在 23.8GPa 左右, A 衍射峰随压力的增加右移的速度变慢, 仔细观察可发现, 这条 d - p 曲线根据斜率的变化情况, 可分为两段, 第一段, 0.1MPa—23.8GPa, 随压力增加, d 值迅速减小. 第二段, 23.8GPa—36GPa, 在该压力范围, 曲线的变化趋于平稳. 而且, 在 0.1MPa—23.8GPa 范围内, A 和 B 两峰的强度差在逐渐减小, 直至 23.8GPa 时趋于等强度. 综合 E 峰的变化情况, 可以确定 15.6GPa—23.8GPa 区间内, 样品有相变发生. 但由于这一段压力梯度过大, 所以无法确定具体相变点.

图 3 给出了 α -LiIO₃ 的结构. 由图可见, (101) 方向只有两个由碘酸根和锂离子组成的

图 2 晶面间距 d 随压力的变化图 3 α -LiIO₃ 的结构图

团簇, 原子结构相对稀疏, 团簇之间作用力相对原子间化学键而言较弱, 所以容易被压缩, 这可以解释图 2 中 $d(101)$ 随压力变化较快现象. 粗算相变后的结构, 综合各种线索, 最后解得最可几的高压相为四方相. 计算得 $a=5.047\text{\AA}$, $c=6.125\text{\AA}$ 这与沈中毅等人得到的 LiIO₃ 高压相的晶系是相符的⁽¹⁾. 但不同于他们得到的晶格常数, $a=7.985\text{\AA}$, $c=13.178\text{\AA}$. 由 B 峰的缓慢变化可知, 原六方晶格的 (110) 面与所得的高压四方晶格的 (102) 面接近平行.

表 1 晶面间距 $d(\text{\AA})$ 与压力 $p(\text{GPa})$ 的数据

p	$d(101)$	$d(110)$	$d(002)$	$d(102)$	$d(201)$	$d(112)$	$d(211)$
0.0	3.49	2.74	2.58	2.26	2.16	1.88	1.69
3.3	3.42	2.70	2.49	2.20	2.12	1.83	1.66
6.3	3.36	2.67			2.10	1.81	1.65
10.8	3.295	2.662			2.081	1.772	1.635
15.6	3.086	2.62			2.037	1.723	1.62
p	$d(111)$	$d(102)$				$d(310)$	$d(203)$
23.8	3.086	2.609				1.596	1.587
32.0	3.041	2.609					1.583
36.0	2.975	2.604					

通过上述实验结果分析可知, 在 0.1MPa—36.0GPa 压力范围内, α -LiIO₃ 在 15.6GPa—23.8GPa 区间内由六方相变为四方相. 首次在常温下发现 α -LiIO₃ 的相变.

参考文献(References)

- 1 Nash F R, Bergman J G, Boyd G D et al. *J. Appl. Phys.*, 1969, **40**:5201
- 2 Nath G, Haussuh S. *Appl. Phys. Lett.*, 1969, **14**:154
- 3 Jerphagnon J, *Appl. Phys. Lett.*, 1970, **16**:298
- 4 Rosenzeig A. *Acta Crystallogr.*, 1976, **20**:758
- 5 Schultz H. *Acta Crystallogr.*, 1973, **B29**:2288
- 6 Mcurdie H. *Powder Diffr.*, 1986, **1**:339
- 7 Melo F E A, Cerdeira F, Lemos V. *Solid State Commun.*, 1982, **41**(4):281
- 8 LIANG J K, RAO G H, ZHANG Y. *Phys. Rev.*, 1989, **B39**(1):459
- 9 Mendes Filho J, Lemos V, Cerdeira F et al. *Phys. Rev.*, 1984, **B30**(12):7212
- 10 Lemos V, Mendes Filho J, Melo F E A et al. *Phys. Rev.*, 1983, **B28**(6):2986
- 11 SHEN Zhong-Yi, YOU Jun, ZHANG Yun et al. *Acta Physica Sinica*, 1983, **32**(1):118

EDXD Study of α -LiIO₃ under High Pressure*

ZHANG Wei-Wei¹ CUI Qi-Liang¹ PAN Yue-Wu¹ ZHU Pin-Wen¹
MA Hong-An¹ ZOU Guang-Tian¹ LIU Jing² LI Yan-Chun² LI Xiao-Dong²

¹(State Key Laboratory for Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130023, China)

²(Institute of High Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract X-ray diffraction studies were carried out on the α -LiIO₃ under high pressure by synchrotron radiation. Some changes of patterns showed that phase transition happened in the range of 15.6GPa—23.8GPa.

Key words LiIO₃, synchrotron radiation, X-ray diffraction, high pressure. phase transition.