第29卷 第8期 物 理 学 报 Vol. 29, No. 8
1980年8月 ACTA PHYSICA SINICA Aug., 1980

一种新型的固溶体——$Mg_{x/2}Li_{1-x}IO_3$晶体结构随成分的变化[1)]

梁敬魁 张玉苓 刘宏斌

(中国科学院物理研究所)

1979年9月21日收到

提 要

本文用室温、高温X射线衍射和差热分析等方法,研究了 $Mg_{\frac{x}{2}}Li_{1-x}IO_3$ 晶体结构及其随成份和温度的变化.

$Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 二元系形成一种新型的连续固溶体.

在室温对于富 $LiIO_3$ 的固溶体,晶体点阵沿 x-y 平面产生畸变,其畸变度开始随 $Mg(IO_3)_2$ 含量的增加而加大,晶体的空间群从 $P6_3$ 转变为 $P112_1$. 当成份为 $3Mg(IO_3)_2 \cdot 7LiIO_3$ 时,畸变度达最大,$\gamma = 120°22'$. 随着 $Mg(IO_3)_2$ 含量的继续增加,畸变度又逐渐减小,当成份为 $Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 时,晶体点阵的畸变消失,其空间群又转变为 $P6_3$.

对于富 $Mg(IO_3)_2$ 的固溶体,晶体点阵沿 z 轴发生畸变,晶体由具有不同 c 值的单胞所组成. 当 $LiIO_3$ 量为 20—30mol% 时,这一现象最为明显. 随温度升高,晶体逐渐转变为单一 c 值的单胞.

我们认为: $Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 二元系固溶体,晶格发生畸变是与点阵中存在着空位密切相关的. 由于空位富集,使得点阵常数 c 不均匀. 也由于空位改变晶格场,引起 IO_3^- 的移动或转动,使得晶格沿 x-y 平面发生畸变.

一、引 言

固态的 $LiIO_3$ 具有相当复杂的多型性相变问题[1]. α 相和 β 相在不同条件下各自从水溶液中长出后,长期在室温下稳定存在[2]. 其中 α-$LiIO_3$ 具有优良的非线性光学[3]和压电性能[4,5],空间群为 $P6_3$,点阵常数为: $a = 5.481$ Å, $c = 5.171$ Å[6,7]. $Mg(IO_3)_2$ 与 α-$LiIO_3$ 同晶型[8],点阵常数为: $a = 5.478$ Å, $c = 5.128$ Å. Mg^{++} 与 Li^+ 离子半径很相近,因而 $Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 二元系很有可能形成连续固溶体.一般说来,固溶体除保留原组元的基本性质外,通常对其性能会有一定的改变,作为探索非线性电光材料的一部分,我们用热分析以及高温、常温X射线衍射等方法对 $Mg_{\frac{x}{2}}Li_{1-x}IO_3$ 的晶体结构及其随成份的变化进行了研究.

---

1) 本文曾在1978年12月第二届全国物质结构会议报告.

二、样品制备

制备试样所用的原料是 α-$LiIO_3$ 与 $Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 单晶体,其制备方法分别见文献[2]与[8]. 将 α-$LiIO_3$ 和 $Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 单晶体分别研细,325 目过筛,按照一定比例混匀,压饼,并在不同温度下烧结不同时间而获得试样.

三、$Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 二元系热处理过程的相变化

经过不同条件热处理的不同成份缓冷或淬炼至室温的试样,用 Guinier-de Wolff 单色聚焦透射式照相机进行物相分析,所用的辐射为 CuK_α. 所得结果见表 1.

表 1 $Mg(IO_3)_2$-$LiIO_3$ 二元系缓冷及淬炼试样相分析

成份 mol%$LiIO_3$	200℃ 缓冷 1 天	200℃ 缓冷 4 天	200℃ 缓冷 9 天	200℃ 缓冷 20 天	200℃ 缓冷 40 天	200℃ 缓冷 70 天	240℃ 缓冷 5 天	240℃ 缓冷 20 天	280℃ 缓冷 5 天	280℃ 缓冷 20 天	350℃ 恒温 70小时缓冷	430℃ 淬炼
0	α_1	α_1	α_1	α_1	α_1	α_1	α_1	α_1	α_1	α_1	α_1	–
10	$\alpha_1+\alpha_2+\eta$	$\alpha_1+\alpha_2$	$\alpha_1+\alpha_2$	α''	α''	α''	α''	α''	α''	$\alpha''+$	$\alpha''+$	$\alpha+$
20	$\alpha_1+\alpha_2+\eta$	$\alpha_1+\alpha_2$	$\alpha_1+\alpha_2$	α''	α''	α''	α''	α''	α''	$\alpha''+$	$\alpha''+$	$\alpha+$
30	$\alpha_1+\alpha_2+\eta$	$\alpha_1+\alpha_2$	$\alpha_1+\alpha_2$	α''	α''	α''	α''	α''	$\alpha''+$	$\alpha''+$	$\alpha''+$	$\alpha+$
40	$\alpha_1+\alpha_2$	$\alpha_1+\alpha_2$	$\alpha_1+\alpha_2$	α''	α''	α''	α''	α''	$\alpha''+$	$\alpha''+$	$\alpha''+$	$\alpha+$
50	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	α	$\alpha+$
60	α	α	α	α'	α'	α'	α'	α'	α'	α'	$\alpha+\beta$	α*
70	α	α'	α'	α'	α'	α'	α'	α'	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	$\alpha+\beta$	α*
80	α	α'	α'	α'	α'	α'	α'	α'	$\alpha+\beta$	$\beta+\alpha$	$\beta+\alpha$	α*
90	α	α'	α'	α'	α'	α'	α'	α'	$\beta+\alpha$	$\beta+\alpha$	$\beta+\alpha$	α*
100	α_2	α_2	α_2	α_2	α_2	α_2	β	β	β	β	β	α_2*

注: α_1——$Mg(IO_3)_2$, S. G. $P6_3$;
α_2——α-$LiIO_3$, S. G. $P6_3$;
α——$Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 固溶体, S. G. $P6_3$;
α'——$Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 固溶体,沿 x-y 平面畸变, S. G. $P112_1$;
α''——$Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 固溶体,沿 z 方向畸变, S. G. $P6_3$;
β——β-$LiIO_3$, 它随 $LiIO_3$ 含量的增加,热处理温度的升高,时间的增长而增加;
η——$Mg(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$;
$\alpha+$——表示除 α 相外,尚有一些十分微弱的杂线,它们不属于碘酸盐的分解产物;
*——试样已熔化.

从表 1 可见: 富 $LiIO_3$ 的试样比富 $Mg(IO_3)_2$ 部分容易合成. 在 $LiIO_3$ 存在的情况下, 200℃ 烧结一天,或 70—80℃ 慢蒸发烘干,在富 $Mg(IO_3)_2$ 部分还存在着另一碘酸镁水化物 $Mg(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$[1].

随着热处理时间的增加和温度的升高, $Mg(IO_3)_2$ 与 $LiIO_3$ 进一步化合,并逐渐趋于平

1) 贾寿泉,牛宏达等同志用水热法获得 $Mg(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 单晶.

衡．它们随成份的变化是十分有规律的．其化合的程度对于富 $Mg(IO_3)_2$ 部分则是依据(002)衍射线的半高宽(衍射强度最大值一半的宽度)来判断，对于富 $LiIO_3$ 部分则是依靠($hk0$)的劈裂双线的清晰度来判断．富 $LiIO_3$ 固溶体的化合过程是通过 $P6_3$ 空间群转变为平衡态的 $P112_1$ 空间群．200℃ 处理 40 天以后就可基本上达到平衡．淬炼试样衍射线十分清晰明锐．

四、$Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 二元系在室温属连续固溶体的实验判据

$Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 二元系试样缓冷到室温，含 $LiIO_3$ 少于 50mol%的富 $Mg(IO_3)_2$ 部分，其衍射线的特点是：用 $P6_3$ 空间群指标化时，面指数 $l > h, k$ 的衍射线很弥散．而对于含 $Mg(IO_3)_2$ 量少于 40mol% 的富 $LiIO_3$ 部分，则面指数 $h, k > l$ 的衍射线，出现十分明晰的劈裂现象，这种衍射线出现的情况，有三种可能的解释：第一，在成份为 50mol%$Mg(IO_3)_2$ 附近处，形成一具有与 $Mg(IO_3)_2$ 和 $LiIO_3$ 同晶型的新相，其点阵常数 c 与 α-$LiIO_3$ 相近，a 与 $Mg(IO_3)_2$ 相近，其他两个区域为两相混合物．第二，一个区域为畸变固溶体，另一区域为两相混合物．第三，整个系统形成具有不同畸变类型的连续固溶体．从下面的实验结果，我们认为：$Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 二元系在室温属于连续固溶体的体系．

对于含 $Mg(IO_3)_2$ 量超过 50mol% 的试样，在 400℃ 以下，无论是差热分析（用国产 CR-G 型微差热分析仪），高温 X 射线衍射（用 Guinier-Lenne 高温单色聚焦相机），或是不同温度不同时间恒温热处理的试样都没有观察到任何相变，在这个温度范围所得到的都是 α 相，也就是说不存在 $LiIO_3$ 的相变性质．衍射线的位置和宽度，即点阵常数和畸变度，用目测也可以观察到它随成份的有规则变化，点阵常数 c 随 $LiIO_3$ 含量的增加而增大．这就排除了富 $Mg(IO_3)_2$ 部分是两相混合物的可能性．

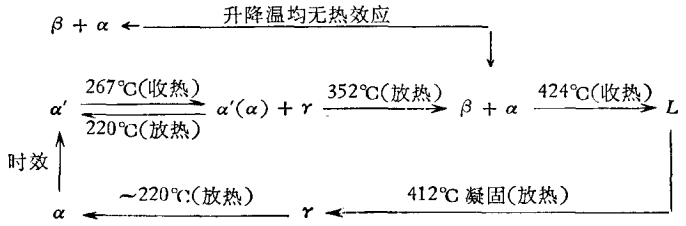
$LiIO_3$ 含量高于 60mol% 的试样，经 350℃ 较长的热处理时间后，虽出现 $\alpha + \beta$ 两相共存，但出现 β 相的热处理温度是随成份而异的(280℃ 恒温 20 天，60mol%$LiIO_3$ 的试样不出现 β 相)，同时 β 相的含量是随热处理时间的增加而增多．在差热分析曲线上，升温速度为 10℃/min，只有当 $LiIO_3$ 含量超过 80mol% 时，才能观察到相变的热效应．$LiIO_3$ 在升温过程差热分析所示的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变温度为 250℃，而在同样条件下，80 mol%$LiIO_3$ 的试样 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 相变温度升高到 275℃．同样，$\gamma \rightarrow \beta$ 的相变温度也随 $Mg(IO_3)_2$ 含量的增加而升高．此外，面指数 $h, k > l$ 的劈裂衍射线的劈裂程度也随成份而异．当成份为 70mol%$LiIO_3$ 时，劈裂的双线相距最大，而劈裂线的相对衍射强度则基本上不随成份而变，含 95mol%$LiIO_3$ 的试样，已观察不出（$hk0$）衍射线的劈裂现象．这些现象显然都是固溶体的特征．

如果这部分是 $MgLi(IO_3)_3$ 与 $LiIO_3$ 的二相区，$MgLi(IO_3)_3$ 与 $LiIO_3$ 的点阵常数 a 与 c 的差异基本上相同，这也就无法解释为什么劈裂线仅仅发生在 h、$k > l$ 的衍射线．

从上述的实验事实，可以认为：$Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 二元系形成连续固溶体，固溶体的空间群与晶格的畸变随成份而变化．

五、富 $LiIO_3$ 固溶体的相变

以 90mol%$LiIO_3$ 为例，升降温过程的相变用下图表示：



固溶体相变与 $LiIO_3$ 相变所不同的在于：（1）对于固溶体试样没有获得单一的 β 相．在270℃用 Guinier-Lenne 高温相机照相，所得结果为 $\alpha+\gamma$ 共存．随着温度的升高和热处理时间的延长，γ 相含量增加，并逐渐转变为 β 相，而 α 相不变．甚至在 350℃，70 小时恒温热处理所得到的也仍是 $\beta+\alpha$．但在这种情况下，α 相的点阵常数明显地不同于 $Mg(IO_3)_2$ 或 $LiIO_3$，以 90mol%$LiIO_3$ 为例，$a=5.436$ Å，$c=5.194$ Å，它与 $Mg_3Li_2(IO_3)_8$ 淬炼试样的点阵常数相近．因此可以认为：$LiIO_3$ 为基的固溶体升温发生相变的同时，析出富 $Mg(IO_3)_2$ 固溶体．（2）富 $LiIO_3$ 固溶体熔化后 $LiIO_3$ 与 $Mg(IO_3)_2$ 相互作用，凝固已不出现一组 δ 相[1]，而是凝固为 γ 相．如果熔化不充分，凝固时获得以 β 相为主的 $\beta+\alpha+\gamma$ 相的混合物，冷却至室温转变为 $\beta+\alpha$．

富 $LiIO_3$ 固溶体试样熔化后，多数情况下试样从坩埚中鼓起，同时随 $Mg(IO_3)_2$ 含量增加而显著，但不失重，表明试样未分解．凝固后所得的相，其畸变消失，这相当于亚稳相．

含 $Mg(IO_3)_2$ 的 $LiIO_3$ 固溶体的 γ 相与 γ-$LiIO_3$ 的结构相同，同样可用 Matsumura[9] 所给的点阵常数：$a=19.10$ Å，$b=11.14$ Å，$c=10.44$ Å 加以指标化．不同的热经历所得的 γ 相的稳定性是不同的，90mol%$LiIO_3$ 试样第一次升温到 300℃ 用 Guinier-Lenne 高温照相机照相所获得的是 $\gamma+\alpha$ 相，恒温三天，高温照相或缓冷至室温照相所得的均是 $\beta+\alpha$．在 440℃ 熔化后，降温凝固在 300℃ 同样保持三天（甚至保持七天），高温照相仍为 γ 单相，降温至室温照相为 α 相．我们认为：γ 相熔化前后性质不同，主要是由于相的成份不同引起的．熔化前在相变过程，析出富 $Mg(IO_3)_2$ 的 α 相，使得 γ 相不含或少含 $Mg(IO_3)_2$，因此保持与 $LiIO_3$ 相同的性质[1]．熔化后则是含 $Mg(IO_3)_2$ 的以 $LiIO_3$ 为基的固溶体，提高了 γ 相的稳定性．

根据差热分析和 Guinier-Lenne 相机高温衍射所得的结果，如同 $LiIO_3$[1]，差热分析的热峰仅表示新相出现的温度，即相变完成比热效应落后一个温度范围或一段时间．

六、$Mg_{\frac{x}{2}}Li_{1-x}IO_3$ 晶体结构

1. 以 $Mg(IO_3)_2$ 为基固溶体的晶体结构

从衍射线的半高宽来看，对于缓冷的试样，显然可以分成两组，但全部衍射线可以用

$P6_3$ 空间群加以指标化，其中半高宽大的一组属于 $l > h, k$ 的衍射线.

$l > h, k$ 的衍射线的半高宽随成份和温度而异，缓冷试样在成份为 20—30mol% $LiIO_3$ 处半高宽最大，淬炼试样及高温衍射的衍射线都很明锐. 图 1 是 40mol% $LiIO_3$ 的 (002) 衍射线半高宽随温度的变化. 我们认为：这是由于 $Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 固溶体的富 $Mg(IO_3)_2$ 部分所属的 $P6_3$ 空间群的 $2(a)$ 等效点存在着结构空位，Mg^{++}，Li^+ 和空位的不均匀分布和局部富集，这就使得点阵常数存在不均匀的 c 值. 如果晶体是由连续的不均匀 c 所组成，$l > h, k$ 的衍射线就宽而弥散. 如果空位有规则富集，也可能使弥散的衍射线劈裂. 温度升高，虽然一方面由于热振动而引起衍射线加宽，但另一方面消除了空位富集，畸变消失，点阵间隔 c 趋于均匀，因而衍射线反而变得明锐.

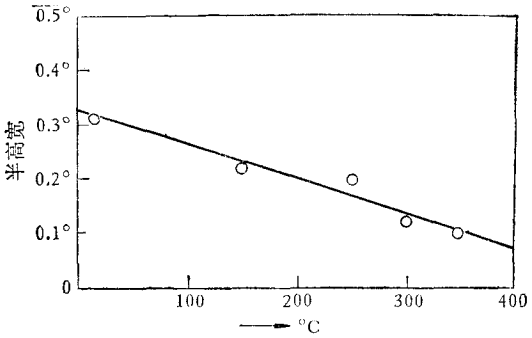


图 1　$3Mg(IO_3)_2 \cdot 2LiIO_3$ 的 (002) 衍射线的半高宽随温度的变化

2. 富 $LiIO_3$ 固溶体的晶体结构

$LiIO_3$ 含量为 60—90mol% 的固溶体，X 射线粉末衍射花样及相对强度都是相同的，这表明它们的晶体结构是相同的. 用 $P6_3$ 空间群指标化时，$h, k > l$ 的衍射线发生劈裂，可以设想晶胞沿 x-y 平面发生畸变，$\gamma \neq 120°$，属单斜晶系.

我们以 $3Mg(IO_3)_2 \cdot 7LiIO_3$ 试样为例，进行结构分析工作，根据晶胞沿 x-y 平面发生畸变的设想，用点阵常数 $a = b = 5.4756$ Å，$c = 5.1688$ Å，$\gamma = 120°22'$，可以把 $3Mg(IO_3)_2 \cdot 7LiIO_3$ 的全部衍射线指标化. 衍射角 θ 小于 45° 范围的面间距计算值 d_{calc} 和观察校正值 d_{obs} 的比较见表 2. 表 2 中的 d_{obs} 是根据衍射仪(SG-9R 测角仪)和 Guinier-de Wolff 单色聚焦照相机加 NaCl 作内标修正得到的. 从表 2 可以看出：面指数为 $(00l)$ 的晶面，只观察到 $l = 2n$ 的衍射线，根据这个消光规律，并根据衍射花样与 α-$LiIO_3$ 的相似性，其空间群应为 $P112_1$ (为了便于与从其转变而来的 $P6_3$ 空间群加以比较，对称轴取 Z 方向). 用比重瓶测得 $3Mg(IO_3)_2 \cdot 7LiIO_3$ 的密度为 4.64g/cm³. 根据其点阵常数，求得每个单胞含有 $2Mg_{0.23}Li_{0.54}IO_3$.

为了反映固溶体结构与 α-$LiIO_3$ 的相似性，很容易确定 $0.46Mg^{++}$，$1.08Li^+$，$2I^V$ 和 $6O^{II}$ 分别占据在 $P112_1$ 空间群的五组 $2(a)$ 等效位置：(xyz)，$\left(\bar{x}\bar{y}z + \frac{1}{2}\right)$.

衍射强度的观察值 I_{obs} 是用转动靶 RU-1000，输出功率为 50kV，800mA，半径为 335mm 的 SG-9R 测角仪记录的. CuK_α 辐射，Ni 滤波片，衍射角 θ 在 45° 范围内的光栏

表 2　$3Mg(IO_3)_2 \cdot 7LiIO_3$ 固溶体的 d 值和衍射强度 I 的观察值与计算值的比较

hkl	d_{calc}	d_{obs}	I_{calc}	I_{obs}	hkl	d_{calc}	d_{obs}	I_{calc}	I_{obs}
$\bar{1}10$	4.751		4.4		301	1.5064	—	0.0	—
100	4.751	4.725	7.3	21	031	1.5064		0.3	
010	4.751		11.0		$\bar{3}22$	1.4738	—	0.1	—
$\bar{1}11$	3.498		42.5		$\bar{2}32$	1.4738		0.2	
101	3.487	3.496	38.3	100	$\bar{3}12$	1.4714	1.4716	1.1	2.3
011	3.487		33.7		$\bar{1}32$	1.4714		1.2	
$\bar{2}10$	2.738	2.738	9.4	19.3	212	1.4675	1.4675	0.3	1.3
$\bar{1}20$	2.738		9.0		122	1.4675		1.4	
110	2.723	2.724	9.2	9.0	$\bar{2}13$	1.4582	—	0.2	—
002	2.5845	2.5843	8.9	8.4	$\bar{1}23$	1.4582		0.0	
$\bar{2}11$	2.4193	2.4194	0.6	2.3	113	1.4559	—	0.2	—
$\bar{1}21$	2.4193		2.2		$\bar{2}23$	1.3947		2.2	
111	2.4089	—	0.5	—	203	1.3920	1.3947	2.8	8
$\bar{2}20$	2.3754	2.3751	4.0	4.9	023	1.3920		3.2	
200	2.3622	2.3630	2.4	4.1	240	1.3689	1.3690	1.3	2.8
020	2.3622		1.0		$\bar{4}20$	1.3689		1.5	
$\bar{1}12$	2.2701		1.9		220	1.3613	1.3614	1.5	1.7
012	2.2673	2.2703	4.1	9.1	$\bar{3}32$	1.3503	1.3501	2.2	1.8
102	2.2673		2.9		302	1.3448	1.3447	2.4	3.1
$\bar{2}21$	2.1583	2.1585	4.8	9.0	032	1.3448		2.2	
201	2.1484	2.1483	6.5	8.3	$\bar{2}41$	1.3233	—	0.3	—
021	2.1484		8.0		$\bar{4}21$	1.3233		0.1	
$\bar{2}12$	1.8793		8.9		430	1.3171	—	0.7	—
$\bar{1}22$	1.8793	1.8795	8.7	25	$\bar{3}40$	1.3171		0.2	
112	1.8744		8.8		221	1.3164	—	0.1	—
$\bar{3}20$	1.7942	—	0.3	—	$\bar{1}40$	1.3125	—	0.03	—
$\bar{2}30$	1.7942		0.01		$\bar{4}10$	1.3125		0.01	
$\bar{3}10$	1.7899	1.7946	0.3	2.6	130	1.3086	—	0.0	—
$\bar{1}30$	1.7899		1.8		310	1.3086		0.4	
210	1.7828	1.7828	0.6	1.5	004	1.2922	—	0.8	—
120	1.7828		0.5		341	1.2763	1.2750	1.2	5.6
$\bar{2}22$	1.7489	1.7485	1.9	4	$\bar{4}31$	1.2763		1.2	
022	1.7436	—	0.3	—	$\bar{1}41$	1.2722		2.4	
202	1.7436		0.9		$\bar{4}11$	1.2722		1.5	
$\bar{3}21$	1.6950	1.6949	5.1	14	131	1.2686	1.2686	1.7	4
$\bar{2}31$	1.6950		4.7		311	1.2686		1.6	
$\bar{3}11$	1.6913		3.2		$\bar{1}14$	1.2468	—	0.2	—
$\bar{1}31$	1.6913		2.6		104	1.2464	—	0.3	—
211	1.6854	1.6854	4.6	9.7	014	1.2464		0.5	
121	1.6854		2.7		$\bar{2}33$	1.2427	1.2426	1.7	3.0
$\bar{1}13$	1.6197		3.0		$\bar{3}23$	1.2427		1.3	
103	1.6186	1.6187	2.7	8.8	$\bar{1}33$	1.2413	—	0.6	—
013	1.6186		2.3		$\bar{3}13$	1.2413		1.1	
$\bar{3}30$	1.5836	1.5836	2.4	3	123	1.2389	—	0.9	—
300	1.5748	1.5747	2.6	4	213	1.2389		1.2	
030	1.5748		2.3		$\bar{2}42$	1.2097	1.2096	1.4	2.0
$\bar{3}31$	1.5141	—	0.3	—	$\bar{4}22$	1.2097		1.6	
					222	1.2044	1.2041	1.6	1.7

注：表中所列的面指数为衍射角 θ 小于 45° 全部可能出现的衍射线。

系统为：$\frac{1}{6}°$，$\frac{1}{6}°$，0.15mm．劈裂衍射线用阶梯扫描记录，每步 2θ 为 0.01°，每次记录 10 秒钟，因而具有较高的分辨率和灵敏度．

比较（$hk0$）劈裂双线的衍射强度，为了使计算强度与实验观察到的衍射强度符合，IO_3^- 根必须移动，并基本保持与 α-$LiIO_3$ 相同的键角与键长．用电子计算机尝试各种参数的组合．表 2 的衍射强度计算值 I_{calc} 是用下列原子参数，并经温度因子（$B = 1\,Å^2$）修正的．

$x(Mg^{++}, Li^+, 空位) = 0$，　$y(Mg^{++}, Li^+, 空位) = 0$，　$z(Mg^{++}, Li^+, 空位) = 0.98$；（引用 $Mg(IO_3)_2$ 参数[8]）

$x(I) = 0.333$，　$y(I) = 0.650$，　$z(I) = 0$；

$x_1(O) = 0.10$，　$y_1(O) = 0.33$，　$z_1(O) = 0.16$；

$x_2(O) = 0.66$，　$y_2(O) = 0.74$，　$z_2(O) = 0.16$；

$x_3(O) = 0.25$，　$y_3(O) = 0.89$，　$z_3(O) = 0.16$．

其衍射角在 45° 范围内的偏差因子

$$R = \frac{\Sigma|I_{calc}-I_{obs}|}{\Sigma I_{calc}} = 0.11.$$

图 2 是 $3Mg(IO_3)_2 \cdot 7LiIO_3$ 的晶体结构在 z 方向的投影图．

$3Mg(IO_3)_2 \cdot 7LiIO_3$ 晶体各个原子参数与 $Mg(IO_3)_2$ 和 α-$LiIO_3$ 十分相似，其差别主要是 IO_3^- 沿 y 方向移动 0.017（约 0.085 Å），这可能就是造成晶格畸变的原因．

大部分碘酸盐的堆积系数约为 50%，$3Mg(IO_3)_2 \cdot 7LiIO_3$ 为 53%，即在晶格中存在约一半的空隙．同时 $Mg(IO_3)_2$-$LiIO_3$ 固溶体在 2(a) 等效位置又存在有空位．我们认为：固溶体的导电类型和电导率的大小是很值得注意的．如果能够获得 $Mg(IO_3)_2$-$LiIO_3$ 固溶体的单晶体，它的结构的精确测定，包括 Mg^{++}，Li^+ 和空位的分布，则对于研究这一固溶体的成因将会是有益的．

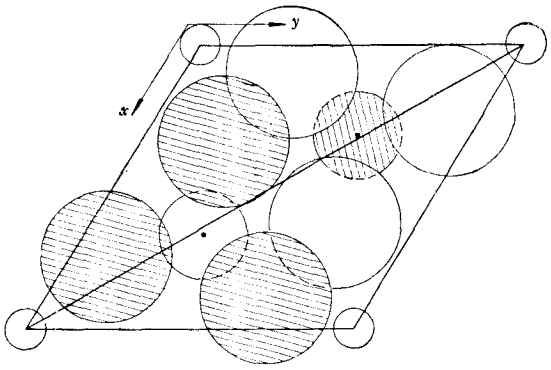


图 2　$3Mg(IO_3)_2 \cdot 7LiIO_3$ 结构在 z 方向的投影
小圈表示 Mg^{++}，Li^+ 空位无序分布，$Z=0.48$ 与 0.98；
中圈表示 I^V，带影线圆圈 $Z = 0$，空圈 $Z = \frac{1}{2}$；
大圈表示 O^{II}，带影线圆圈 $Z = 0.66$，空圈 $Z = 0.16$

综上所述，$Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 二元系固溶体，从晶体结构的观点来看，空间群随成份而变化的起因，以及表现形式都不同于已知的连续固溶体体系．可以认为：$Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 二元系是一种新型的连续固溶体体系．对于金属合金，如 Cu-Au 二元系[10]，固溶体的空间群随成份或温度的变化，是由于原子的有序化而引起空间群的变化．而 $Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 二元系固溶体的特点是：这一体系不同成份的晶体，存在着不同数量的结构空位，由于空位的不同分布，对于不同成份的晶体，其畸变的方向与畸变的程度也就不同．对于富 $Mg(IO_3)_2$ 的固溶体，由于空位富集，使得沿 z 轴产生畸变．晶体由不均匀的点阵常数 c 所

组成. 对于富 $LiIO_3$ 固溶体,则由于空位的存在,改变晶格场,引起 IO_3^- 的移动或转动,使得晶格沿 $x-y$ 平面发生畸变,晶体的空间群也随之改变. 在整个 $Mg(IO_3)_2\cdot LiIO_3$ 系统中晶格的畸变则是连续的.

七、晶体的点阵常数与热膨胀系数

$Mg(IO_3)_2\cdot LiIO_3$ 固溶体点阵常数随成份的变化是用 Guinier-de Wolff 单色聚焦透射式照相机, CuK_α 辐射, NaCl 作内标测量的. 根据衍射线的质量,经标准样品校正后,衍射角的测定准确度,在一般的情况下,估计可达 0.02°,即使衍射角 $\theta=20°$ 时,晶面间距测量的相对误差 $\Delta d/d$ 也不超过 0.1%.

根据面指数为 $(hk0)$ 的衍射线,对于 $P6_3$ 空间群,先求得点阵常数 a,如果空间群是 $P112_1$,则利用其劈裂线,如 (100) 劈裂为 (100), $(\bar{1}10)$; (110) 劈裂为 (110), $(\bar{2}10)$; (200) 劈裂为 (200), $(\bar{2}20)$; (300) 劈裂为 (300), $(\bar{3}30)$ 等,求得 a 与 γ 角. 然后选取 h, k 小, l 大的衍射线,采用加权平均法求 $c=\sqrt{\sum_i l_i^2c_i^2\Big/\sum_i l_i^2}$. 再根据求得的 c,选取 h, k 大, l 小的衍射线或其劈裂线用加权平均法求 a,或 a 与 γ. 这样反复运算,以求得晶体的点阵常数 a, c, γ. 图 3 是 430℃ 淬炼和缓冷试样在室温点阵常数随成份的变化. 点阵常数 c 正偏离 Vegard 直线, a 负偏离 Vegard 直线.

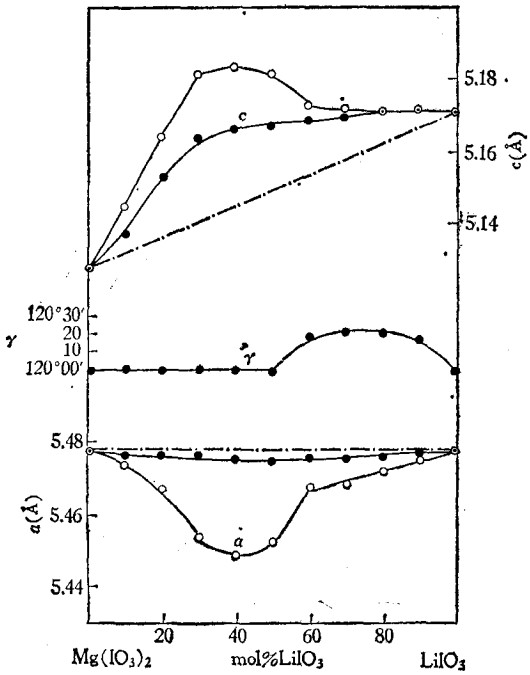


图 3 $Mg(IO_3)_2\cdot LiIO_3$ 二元系点阵常数随成分的变化

● 为缓冷至室温试样; ○ 为 430℃ 淬炼试样 (60—90mol%$LiIO_3$ 试样已熔化)

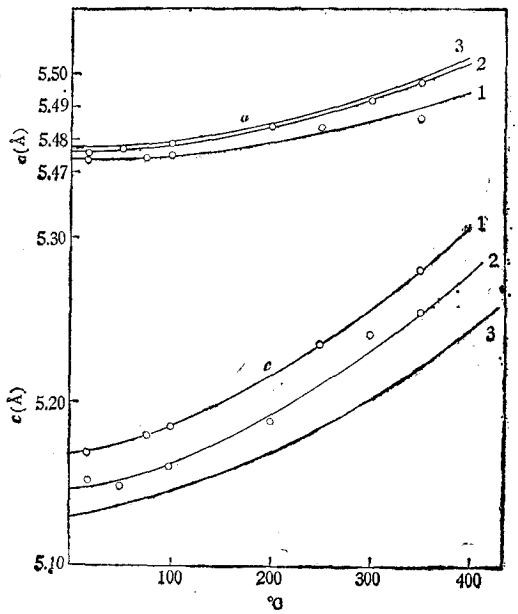


图 4 点阵常数随温度的变化

1.为 $MgLi(IO_3)_2$; 2.为 $4Mg(IO_3)_2\cdot LiIO_3$; 3.为 $Mg(IO_3)_2$

用 Guinier-Lénne 单色聚焦透射式高温相机，测量了 $4Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$，$MgLi(IO_3)_3$ 以及 $3Mg(IO_3)_2 \cdot 7LiIO_3$ 的点阵常数随温度的变化．试样用 Al 箔包封，另加 NaCl 作内标．NaCl 与 Al 的热膨胀系数取自文献 [11]，校正全部衍射线．图 4 是空间群为 $P6_3$ 的 $4Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$ 和 $MgLi(IO_3)_3$ 点阵常数随温度的变化．图 4 中也示出了 $Mg(IO_3)_2$ 的数据[8]以便比较．表 3 是它们的热膨胀系数．

表 3　$Mg(IO_3)_3$，$4Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$，$MgLi(IO_3)_3$ 的热膨胀系数

膨　胀　系　数		$Mg(IO_3)_2$	$4Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$	$MgLi(IO_3)_3$
$\alpha_a(10^{-6}/℃)$	100℃	4	4	4
	200℃	7	8	6
	300℃	10	10	7
	350℃	12	12	7
$\alpha_c(10^{-6}/℃)$	100℃	37	36	37
	200℃	44	48	50
	300℃	50	57	59
	350℃	54	61	65

从图 3 可见，淬炼试样与缓冷试样在室温所得的点阵常数是不相同的，淬炼试样的点阵常数 c 比缓冷试样大，而 a 比缓冷试样小．从图 4 和表 3 可知，对于空间群为 $P6_3$ 的固溶体，沿 z 方向的热膨胀系数 α_c 远比沿 x 方向的热膨胀系数 α_a 大．对于不同成份的试样，即在晶格中存在着不同程度的空位，点阵常数随温度变化趋势都是一样的，这说明结构空位对膨胀系数的影响不大．造成不同方向热膨胀系数显著差异，以及同一成份淬炼试样与缓冷试样点阵常数明显差异的原因，我们认为：可能是由于 IO_3^- 根在不同温度键角不同引起的．在高温，IO_3^- 根键角变小，沿 z 轴拉长，这样就引起点阵常数 c 的加大，a 的缩小．因此升温对于点阵常数 c 就有两方面的贡献，一方面热膨胀，另一方面由于 IO_3^- 根键角变小引起的，因而热膨胀系数 α_c 大．对于点阵常数 a，则两种效果相互抵消，因而所呈现的热膨胀系数小．高温淬炼试样保持了高温状态 IO_3^- 根的键角，这样也就解释了为什么固溶体淬炼与缓冷试样在室温点阵常数明显差异的原因．

图 5 是具有 $P112_1$ 空间群的 $3Mg(IO_3)_2 \cdot 7LiIO_3$ 晶体的点阵常数 $a(b)$，c，γ 随温度的变化．a 与 c 随温度的变化基本上是线性的，$\alpha_a = 42 \times 10^{-6}/℃$，$\alpha_c = 59 \times 10^{-6}/℃$．必须指出的是畸变度 γ 角开始时随温度而增

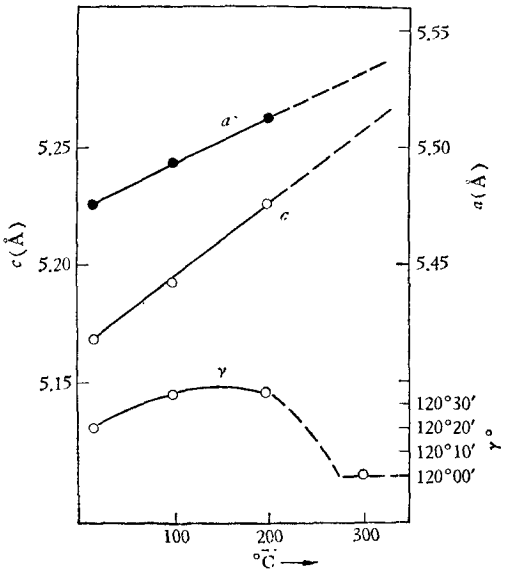


图 5　$3Mg(IO_3)_2 \cdot 7LiIO_3$ 点阵常数随温度的变化
● 为点阵常数 a；　○ 为点阵常数 c

加，而后下降，约在 300℃ 以下发生相变时畸变消失. 在 $MgLi(IO_3)_3$ 试样中也观察到 ($hk0$) 衍射线半高宽开始随温度而增加，而后减小的现象. 这可能是由于 IO_3^- 根移动的结果.

参 考 文 献

[1] 中国科学院物理研究所晶体学室相图与相变研究组，物理学报，**26** (1977)，199.
[2] 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.
[3] F. R. Nash *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 5201.
[4] A. W. Warner *et al.*, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **47** (1970), 791.
[5] 北京钢铁研究院探伤组，物理学报，**25** (1976)，82.
[6] A. Rosenzweig *et al.*, *Acta Cryst.*, **20** (1966), 758.
[7] А. Эмиралиев и др., *Кристаллография*, **18** (1973), 1177.
[8] 梁敬魁、俞育德、丁是玲，物理学报，**27** (1978)，710.
[9] S. Matsumura, *Mat. Res. Bull.*, **6** (1971), 469.
[10] 陆学善、梁敬魁，物理学报，**22** (1966)，669.
[11] Amer. Institute Phys. Handbook, 3rd ed., pp.4—120, McGraw-Hill Book Company, New York (1972).

A NEW TYPE OF CONTINUOUS SOLID SOLUTIONS ——THE VARIATION OF CRYSTAL STRUCTURE TYPES OF $Mg_{x/2}Li_{1-x}IO_3$ WITH COMPOSITION

LIANG JING-KUI ZHANG YU-LING LIU HONG-BIN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The variation of crystal structure types of $Mg_{x/2}Li_{1-x}IO_3$ with composition and temperature has been investigated by the methods of DTA and X-ray powder diffraction both at high and room temperatures. A new type of continuous solid solutions has been found in the entire region of the binary system $Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$.

For the solid solutions rich in $LiIO_3$, the crystal lattice is distorted in the x-y plane with the increasing concentration of $Mg(IO_3)_2$, While the space group changes from $P6_3$ to $P112_1$. At the composition $3Mg(IO_3)_2 \cdot 7LiIO_3$, the lattice distortion reaches a maximum, $\gamma=120°22'$. With further increasing of the concentration of $Mg(IO_3)_2$, the lattice distortion is reduced, and at the composition $Mg(IO_3)_2 \cdot LiIO_3$, the space group turns back again to $P6_3$.

For the solid solution rich in $Mg(IO_3)_2$, the lattice is distorted along the z axis, and has been found to be made of unit cells of heterogeneous parameters c (the effect is most prominent at the composition about 20—30 mol% $LiIO_3$). But with increasing temperature, the crystal lattice gradually changes back to unit cells with a uniform parameter.

It seems probable that the lattice distortions in the solid solutions are caused by vacancies. The heterogeneous distribution of vacancies results in inhomogeneous parameters c, and it is also due to the presence of vacancies that alters the crystal fields around the anion group, causing the displacement and rotation of IO_3^- with the result that the lattice is distorted along x-y plane.