

X射线粉晶衍射在新功能材料探索中的一些应用*

金士锋 王刚 陈小龙[†]

(中国科学院物理研究所 先进材料与结构分析实验室 北京 100190)

2014-07-14收到

[†] email: chenx29@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20140802

Examples for application of X-ray powder diffraction in exploring new functional materials

JIN Shi-Feng WANG Gang CHEN Xiao-Long[†]

(Laboratory of Advanced Materials & Electron Microscopy, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘要 1912年发现的晶体X射线衍射现象标志着现代晶体学的诞生,对近代物理学乃至整个科学领域的发展都产生了极为深刻的影响。X射线粉晶衍射将结构分析拓展到多晶材料,成为物理学、化学和材料科学重要的研究手段。文章结合作者在硼酸盐及铁基超导体研究领域的典型工作,介绍了X射线粉晶衍射在新型功能材料探索中的一些应用。随着新方法和新技术的不断出现和完善,相信未来X射线粉晶衍射在新材料探索和其他应用领域将起到越来越重要的作用。

关键词 X射线粉晶衍射, 结构解析, 硼酸盐, 铁基超导体

Abstract The discovery of single crystal X-ray diffraction in 1912 not only marks the birth of modern crystallography, but also has a profound impact on the development of physics and many other related fields. X-ray powder diffraction extends the structure analysis method to common polycrystalline materials, and then becomes one of the most important characterization means being widely used in physics, chemistry, and materials science in particular. Here we demonstrate the applications of X-ray powder diffraction in exploring new functional materials based on some typical works on new borates and iron-based superconductors in our group. With the emerging and development of new methods and technologies, we believe that X-ray powder diffraction will play a more important role in the exploration of new materials and other related fields.

Keywords X-ray powder diffraction, structure solution, borates, iron-based superconductors

1 引言

粉晶衍射,是指电磁波或粒子束在多晶(粉末、块材乃至薄膜)材料中发生的衍射现象。X射线粉晶衍射方法出现于1916年,最早是由荷兰科学家Peter Debye和瑞士科学家Paul Scherrer提出

的。X射线粉晶衍射方法的出现比Max von Laue等人发现X射线单晶衍射晚了近四年,可以看作是单晶衍射理论向复杂样品的进一步推广^[1]。单晶衍射的三维倒易空间可由 x^* , y^* , z^* 倒格矢或由倒易球坐标的 q , Φ^* 和 χ^* 分量表示。在理想情况下,粉末样品中所有可能的晶体取向都会在衍射区域内以等概率出现。大量随机取向的粉晶颗粒发生的衍射,使得单晶衍射中三维离散的倒易

* 国家自然科学基金(批准号: 90922037, 51322211, 51202286)资助项目

空间点阵变成一系列同心圆。在粉晶衍射中,衍射点随机分布在衍射环上, Φ^* 和 χ^* 信息无法提取,只有 q 分量(倒易矢量的模)保留了下来,成为重要的可测量参数。由于晶面间距相等或相近的多个衍射峰叠加在一起,粉晶衍射的结构分析要比单晶结构分析更为困难和复杂。

X射线衍射法测定晶体结构是人们认识物质微观结构的最重要的途径和权威方法之一。通过测定晶体结构,可以在原子水平上了解晶体中原子的三维空间排列,获得有关键长、键角、扭角、分子构型和构象等大量微观信息,从而进一步理解材料的结构和物性之间的关系。然而,对于许多固态材料,难以获得满足单晶结构分析所需的晶体,特别在新材料探索的初期,所获得的样品往往为粉晶。在这种情况下,粉晶衍射成为获得材料晶体结构信息的最重要手段,获得了广泛的应用。此外,粉晶衍射在测量晶面间距和点阵常数方面具有极高的精度和准确性。通过将粉晶衍射实验数据和数据库中的标准卡片(PDF card)进行对比,可以快捷地对样品进行指纹识别式的物相鉴定。

借助于近年来在光源和结构分析方法学方面的巨大进步,特别是大功率高分辨衍射仪、第四代同步辐射光源和中子衍射等技术的应用,粉晶衍射技术的分析能力和处理速度都获得了巨大的飞跃,目前已能直接用粉晶衍射数据解析复杂无机材料和生物大分子的结构^[2]。在新材料探索中,粉晶衍射已日益成为不可或缺的强有力工具。本文结合我们在硼酸盐及铁基超导体研究中的典型工作,介绍粉晶衍射在新功能材料晶体学中发挥的重要作用。

2 粉末法解析LiAlB₂O₅结构

硼酸盐(Borates)结构类型丰富,具有宽的透光范围、高的光损伤阈值、较好的热稳定性和化学稳定性等一系列优良的物理化学性能,在非线性光学材料、荧光材料、激光晶体材料等领域有着广泛而重要的应用。与此同时,该类材料广泛

存在非同成分熔化、高低温相变等现象,很多样品无法获取高质量的单晶衍射数据,发展粉末法解析硼酸盐结构就显得非常必要。

粉末法结构解析的工作已有很多报道,其主要的方法有从头开始(ab initio)法、最大熵法、Monte Carlo法以及最近报道的Charge Flipping法等^[3, 4]。以2001年发现的新功能材料LiAlB₂O₅为例,其从头开始法用于粉末结构解析的具体步骤是:(1)样品准备和衍射数据的收集;(2)衍射数据的指标化和可能的空间群的确定;(3)结构振幅提取;(4)结构解析;(5)结构扩展和Rietveld修正^[4, 5]。针对LiAlB₂O₅样品,其衍射数据的收集使用了配备单色器的粉晶衍射仪,数据采集范围为 $2\theta=10^\circ-135^\circ$,在此角度范围内,共观察到725条独立衍射峰。从多晶衍射数据中提取的结构因子数据误差较大,尤其对于高角度衍射峰。多晶法求解结构获得成功的原因是从多晶衍射数据中提取的大的归一化结构振幅 $|F|$ 值相对准确。另一个原因是,数值误差虽然较大,但这些误差的分布很随机,整体分辨率的下降会将一些轻原子淹没在背底中,但重原子的位置仍可确认,剩余的未知原子位置可通过差值傅里叶方法确定。对于LiAlB₂O₅,其结构中含有的轻元素Li和B离子的核外仅有两个电子,大大增加了粉晶结构解析的难度。在这种情况下,如果差值傅里叶方法仍然不能获得满意的结果,无法确定轻原子的位置,可将已确定的原子位置输入Rietveld程序,修正后得到一套新的 $|F|$ (结构因子的模)值,然后再用这一套数据进行差值傅里叶变换,确定其他的原子位置。该过程可循环进行,直到全部获取所有原子位置。最后,再将全部参数使用Rietveld程序进行整体修正(图1)。对LiAlB₂O₅的最终拟合,可以得到 $R_p=6.95\%$, $R_{wp}=9.43\%$, $R_{exp}=3.93\%$ 的结果。在此结构中,Al是四配位的,与4个O形成比较规则的四面体结构,而B全部处于三配位位置。一个铝氧四面体首先和邻近的两个硼氧三角形联结成 $[B_2AlO_7]^{5-}$ 基团, $[B_2AlO_7]^{5-}$ 基团的构型与LBO中的 $[B_3O_7]^{5-}$ 基团的构型非常相似,这些 $[B_2AlO_7]^{5-}$ 基团进而通过桥氧联结成三维的空间网

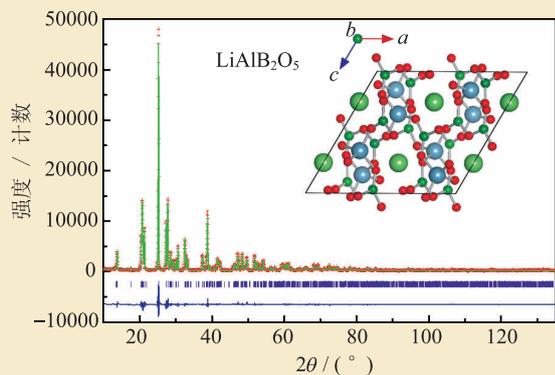


图1 LiAlB_2O_5 粉晶衍射结构解析与 Rietveld 程序精修的结果, CuK α 辐射。插图为 LiAlB_2O_5 垂直 $[010]$ 方向的结构投影图^[5]

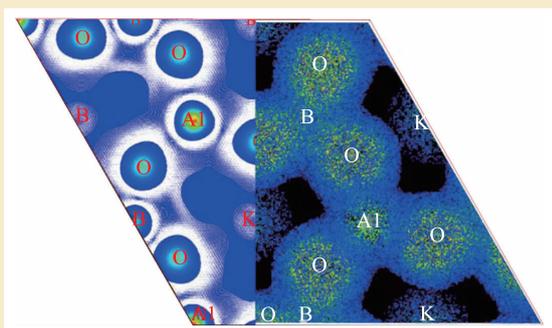


图2 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 粉晶衍射的最大熵法得到的电荷密度(左)与密度泛函计算值^[9](右)

络。在这些空间网络中, 存在一些沿 b 轴方向伸展的“洞”, 而 Li 离子就充填于其中。

利用粉晶衍射, 我们先后发现了一系列新型硼酸盐功能晶体材料: 如 $\text{YBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ 是潜在的薄片激光器基质材料, 并且在很高的稀土离子浓度下也不会发生浓度淬灭^[6]; $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x < 0.6$) 和 $\text{MM}'_4(\text{BO}_3)_3$ ($M=\text{Na}$, $M'=\text{Ca}$, $M=\text{K}$, $M'=\text{Ca}$, Sr) 等是优良的非线性光学材料, 并且能够生长出高质量的晶体^[7, 8], 等等。

另外, 伴随着物理学、化学等学科的发展, 特别是密度泛函理论的建立, 使得人们逐渐认识到电荷密度是决定物质物理化学性质的关键因素。从此, 电荷密度研究逐渐得到关注, 为此发展出了多极修正法 (multipole refinement method, MRM) 和最大熵法 (maximum entropy method, MEM)。基于粉晶衍射的电荷密度研究也取得了令人鼓舞的进展, 如日本 NIMS 开发了针对粉晶

衍射的 RIETAN 程序, 国内的研究团队开发了 Rainbow MEM 程序等。图 2 给出了使用粉晶衍射和最大熵法获取的 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 的电荷密度(左图), 其价电子清晰可见, 并和密度泛函理论计算结果(右图)吻合^[9]。

3 新型立方硼酸盐晶体 $\text{MM}'_4(\text{BO}_3)_3$ ($M=\text{Li}$, $M'=\text{Sr}$; $M=\text{Na}$, $M'=\text{Sr}$, Ba)

与合金相比, 硼酸盐的结构存在很大不同。在合金中, 立方结构的化合物很常见, 其原因是合金中的原子倾向于密堆积, 因而较易形成立方结构。而在硼酸盐中, 特别是只含有 BO_3 基团的硼酸盐, 由于 BO_3 基团极化的强各向异性, 只有当这些基团具有极特殊的排列时才可能出现立方结构的化合物。因此, 立方结构的化合物在硼酸盐中十分罕见, 仅占硼酸盐总数的约 1%。例如, 这里介绍的立方硼酸盐晶体 $\text{MM}'_4(\text{BO}_3)_3$ ($M=\text{Li}$, $M'=\text{Sr}$; $M=\text{Na}$, $M'=\text{Sr}$, Ba)^[10], 其 BO_3 基团沿着 3 个 $\langle 100 \rangle$ 方向互相垂直排布, 导致极化的各向异性相互抵消, 进而形成了空间群为 $1a-3d$ 的立方晶系化合物。

图 3 给出了使用粉晶衍射获取的并经单晶衍射证实的这类化合物的晶体结构, 从中可以看出, $\text{MM}'_4(\text{BO}_3)_3$ ($M=\text{Li}$, $M'=\text{Sr}$; $M=\text{Na}$, $M'=\text{Sr}$, Ba) 的基本结构单元是孤立的平面 $[\text{BO}_3]^-$ 基团, 它们互相垂直, 沿着三个 $\langle 100 \rangle$ 方向排布。 M 原子与六个氧原子配位, 形成 MO_6 正八面体。 8 个 M' 原子构成一个小的立方格子, BO_3 三角形与 MO_6 正八面体位于这些小立方体格子的中心位置; 此外, 两个 MO_6 正八面体之间被 3 个互相垂直的 BO_3 三角形分隔, 并且与相邻的两个 BO_3 三角形共顶相连。在这 3 个化合物中, 碱金属阳离子的半径相对较小, 而碱土金属阳离子的半径相对较大, 这使得在由碱土金属阳离子组成的小立方格子中, 有足够的空间容纳碱金属阳离子与氧组成的正八面体和 BO_3 三角形。当用 K 取代 Li 或 Na, 或者用 Ca 取代 Sr 或 Ba 时, 则会形成正交晶系化合物: $\text{NaCa}_4\text{B}_3\text{O}_9$, $\text{KCa}_4\text{B}_3\text{O}_9$ 和 $\text{KSr}_4\text{B}_3\text{O}_9$ 。因

此, 这种立方结构的稳定性与这两种离子的尺寸密切相关。

稀土离子掺杂的碱土金属硼酸盐中广泛存在光致发光现象。 $MM_4B_3O_9$ 系列 Eu^{2+}/Eu^{3+} 离子掺杂样品的荧光性质表明, $LiSr_4B_3O_9:Eu^{2+}$ 和 $MM_4B_3O_9:Eu^{3+}$ 分别具有较强的黄光和红光发射。作为潜在的荧光基质材料, $MM_4B_3O_9$ 系列材料在发光领域中的新应用还在不断被发现^[11, 12]。

4 含共边 BO_4 四面体的硼酸盐晶体 $KZnB_3O_6$

粉晶衍射在新化合物发现中起到了重要作用。这是因为新化合物往往以粉晶形式出现, 利用粉晶衍射数据并结合 ICDD-PDF 数据库基本可以确定样品是否为新相。第一个在常压下得到的含共边 BO_4 四面体的新化合物 $KZnB_3O_6$ 的发现很好地体现了粉晶衍射在这方面的优势^[13]。

美国化学家鲍林(Pauling)根据晶体化学原理, 归纳出5条著名的Pauling规则, 其中第3和第4条规则分别指出, 小尺寸、高价态且低配位的阳离子应以共顶点方式连接。这条原则也构成了目前硼酸盐结构化学的基础, 即: (1)硼原子与氧原子结合有 BO_3 和 BO_4 两种构型; (2) BO_3 和 BO_4 基团只能共顶点连接, 共顶点连接的 BO_3 和 BO_4 基团构成阴离子基团。在此之前, 研究者只在极端高压条件下获得了具有共边连接(edge-sharing)构型的硼酸盐晶体, 但这些晶体不能在常压下获得, 因而硼氧四面体共边连接只被视为在极端条件下对硼酸盐结构化学的扩充。而具有稳定 BO_4 共边连接构型的硼酸盐晶体 $KZnB_3O_6$ 的发现, 则改变了人们在这之前的认识。 $KZnB_3O_6$ 是第一个在常压下合成的具有 BO_4 四面体共边连接的硼酸盐化合物, 其发现也是首先从粉晶衍射中确认的, 精确的结构分析由单晶衍射完成。

图4(a)给出了 $KZnB_3O_6$ 的晶体结构, 其中蓝色的配位多面体是由两个共边连接的 BO_4 基团和四个共顶点连接的 BO_3 基团共同构成的。对比高压下获得的 NiB_2O_4 , FeB_2O_4 和 $R_4B_6O_{15}$ (R 为稀土元素)等晶体, $KZnB_3O_6$ 中 BO_4 基团的B—O键长和

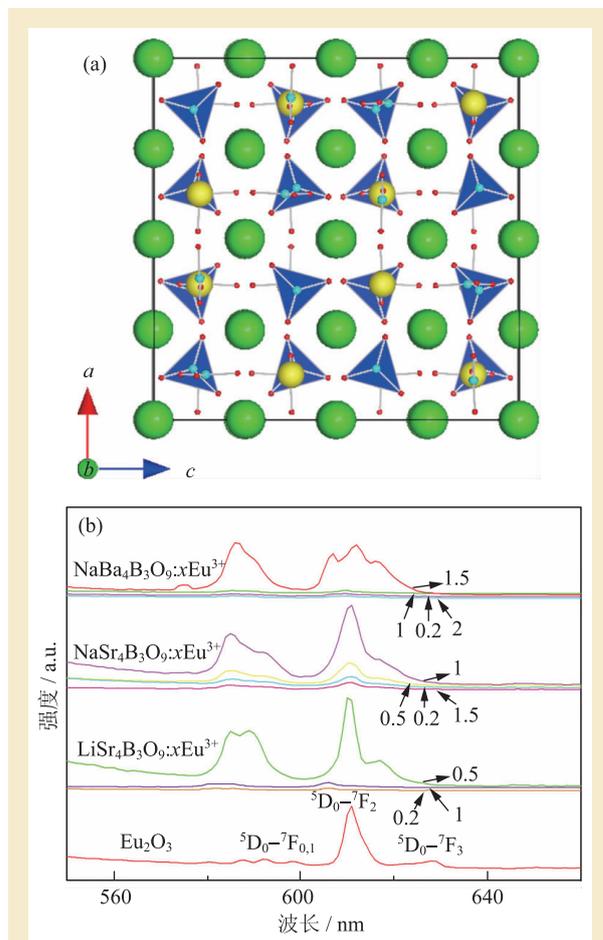


图3 (a) $MM_4B_3O_9$ 沿 $[001]$ 方向的结构投影图。蓝色三角形是平面 BO_3 三角形, 黄色球代表 M 原子($M=Li, Na$), 绿色球代表 M' 原子($M'=Sr, Ba$); (b) $MM_4B_3O_9:Eu^{3+}$ 样品的荧光光谱^[10]

键角与这些化合物具有高度的一致性, 而明显偏离共顶点连接的 BO_4 基团。按照传统观点, 由B, P, Si等元素与O形成的四配位多面体, 当它们以共边形式连接时, 在能量上将非常不利, 致使其结构很不稳定。差分电荷密度(DED)计算也发现, $KZnB_3O_6$ 共边区域的成键强度明显弱于其他区域。但原位的变温粉晶衍射数据表明, $KZnB_3O_6$ 晶体的结构在极低温下也没有结构转变(30 K, 图4(b)), 且该结构可一直保持到熔点, 这表明它是首个常压下具有 BO_4 共边连接构型的稳定相。进一步的理论计算证实了上述实验结果, 即 BO_4 共边连接构型比常规构型在能量上更为有利, 从而解释了其独特结构的成因。此外, 该晶体中的K离子在很大程度上可以被Li离子置换, 而不会破坏其晶体结构, 显示出其共边连接的结

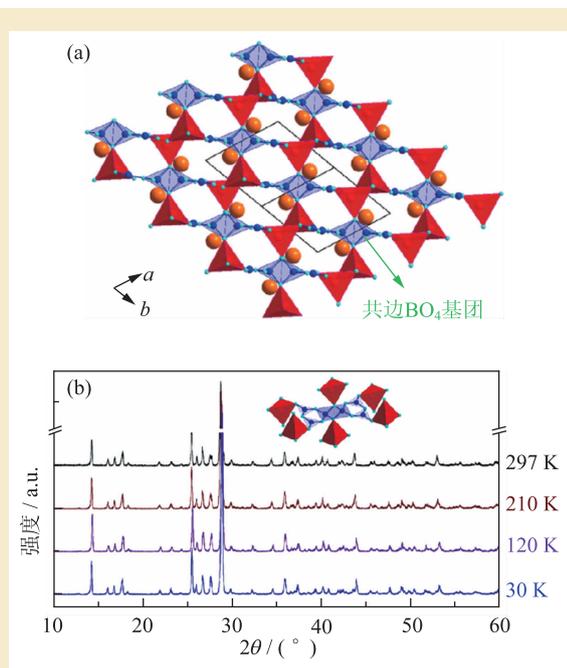


图4 含共边 BO_4 四面体的硼酸盐晶体 KZnB_3O_8 。(a) 结构图投影；(b) 变温粉晶衍射图谱^[13]

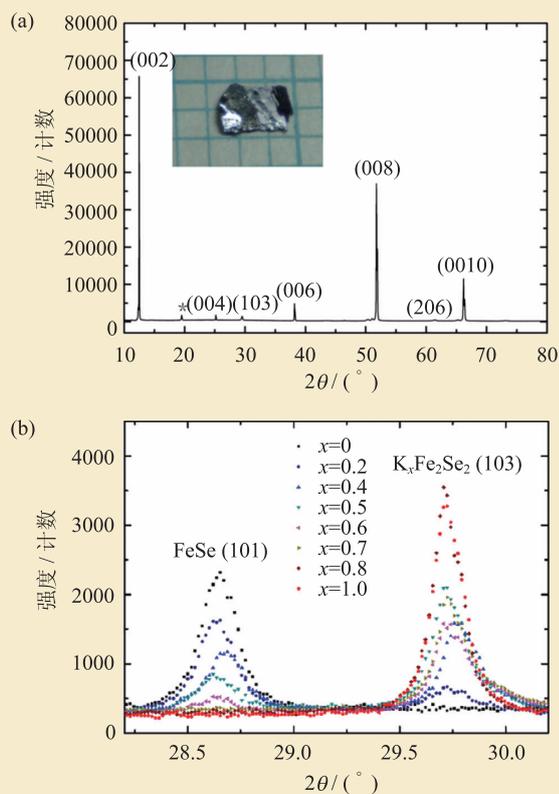


图5 (a) $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 晶片及其衍射数据；(b) $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2(103)$ 和 $\text{FeSe}(101)$ 粉晶衍射峰强度随 K 掺入量 x 的变化^[16]

构骨架具有较强的稳定性。对该材料的研究扩展了人们对硼酸盐结构化学中的一条主要规律的认识，即由共边连接的 BO_4 基团构成的晶体在能量上也可以更为有利。

5 $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 超导体的发现

新超导材料的探索一直是凝聚态物理研究领域的重要前沿方向，而层状铁基超导材料是近年来被发现并受到高度重视的新型超导材料。在铁基超导体结构表征方面，粉晶衍射起到了主导性作用，其中包括晶体结构的确定，结构相变的研究，磁结构的确定，晶体结构与超导电性之间的关系研究，以及超结构的表征等方面。

2006—2007年，日本东京工业大学的 Hosono 研究组首先报道了 LaFePO 和 LaNiPO 体系的超导电性，但因其超导转变温度较低 (2—7 K)，当时并未引起人们的广泛重视。2008年2月，该小组又报道了在 LaFeAsO 体系中发现高达 26 K 的超导转变，这一突破性成果立刻引发了人们对该体系的强烈关注^[14]。随后，国内外许多研究组相继报道了一系列具有高温超导电性的层状铁基材料。根据母体化合物的组成，已发现的铁基高温超导体可大致分为两类：铁砷基超导体以及铁硒基超导体。与结构类型多样的 FeAs 基超导体相比， FeSe 基超导体的结构类型少得多，其代表是 2008年吴茂昆研究组发现的 8 K 超导体 $\beta\text{-FeSe}$ ^[15]。

2010年末，我们成功地向 FeSe 层间引入具有电荷转移能力的载流子库层 (碱金属 K ，见图 5)，发现了另一类新型 FeSe 基超导体 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ^[16]。借助于粉晶衍射等研究手段，我们研究了 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) 体系中化合物的成相规律，发现 $x < 0.8$ 时，体系中存在两相： FeSe 相和 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 相 (图 5 (b))。磁测量表明，样品存在两个超导转变温度，一个在 8 K 左右，对应已知的超导相 FeSe ；另一个在 30 K 左右，可能对应 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 。当 $x > 0.8$ 时，粉晶衍射中 FeSe 相消失， $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 为单相。磁测量表明， $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的超导转变温度高于 30 K，当温度为 10 K 时，超导相含量约为 60%。

电输运测量表明, 起始超导转变温度为 30.1 K, 零电阻温度为 27.2 K, 进一步证实了 30 K 时超导相的成分为 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 。 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 被发现后, 研究者很快将其扩展为 $A'_xFe_{2-y}Se_2$ ($A'=K, Rb, Cs, Tl$)。该系列超导体的发现, 不仅大幅度地提高了 FeSe 基超导体常压下的转变温度 (~30 K), 而且其独特的电子结构还改变了铁基超导体是由于电子和空穴型费米面嵌套而诱发超导的认识^[17, 18]。另外, 由 Fe 空位有序导致的反铁磁绝缘相^[19], 以及压力下具有更高超导转变温度的量子相变等现象, 也大大激发了科学界对该体系的兴趣^[20]。 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 的发现先后被 *Physics* 和 *Nature Material* 刊物作为超导百年专题重点介绍, 引发了世界范围内的研究热潮。

6 $A_x(NH_3)_yFe_2Se_2$ ($A=Li, K, Na, Ca, Sr, Ba, Yb, Eu$) 系列超导体

人们普遍认为, FeAs 基超导体的超导电性是源自于自旋涨落诱导的近似嵌套空穴型费米面和电子型费米面之间的带间散射。但 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 的发现引发了对此问题的争论, 极大地改变了人们先前对铁基超导体电子结构的认识。扫描隧道显微镜、红外光谱等研究还分别证实了该体系事实上还存在由 Fe 空位导致的微观相分离, 从而阻碍了人们对该类超导体本征性质的研究^[21, 22]。粉晶中子衍射及变温 X 射线衍射研究表明, FeSe 层中的 Fe 空位在 530—578 K (257—300°C) 的温度区间会发生有序化转变, 样品通过调幅分解形成绝缘的超结构相和少量的超导相^[23]。为确认 $A_mFe_2Se_2$ ($A_m=K, Rb, Cs, Tl/K, Tl/Rb$) 中的超导相和寻找新的超导材料, 研究者大量尝试在 FeSe 层间插入其他碱金属或碱土金属, 但没有取得成功。

2011 年, 我们成功地在室温下将碱金属 Li, Na, 碱土金属 Ca, Sr, Ba 和稀土元素 Eu, Yb 插入 FeSe 层间, 合成了高温方法无法获得的一系列新铁基超导体 $A_x(NH_3)_yFe_2Se_2$ ($A=Li, Na, Ca, Sr, Ba, Eu, Yb$), 其最高超导起始转变温度达 46 K, 是常压下 FeSe 基材料超导转变温度的最高值^[24]。

粉晶衍射指标化结果显示, 该系列产物的晶格常数 a 与高温合成的 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 的 a 值相当, 而 c 则比高温合成的 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 的 c 值大很多, 这表明, 与氮有关的基团极有可能进入了 FeSe 层间。粉晶衍射结构分析表明, 所有产物空间群均为 $I4/mmm$, 与 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 的结构类似, 主要差别在于, 其 FeSe 层间除了金属以外应该还存在 NH_3 等基团。NaFe₂Se₂ 磁性测量表明, 其超导起始转变温度约为 46 K, 10 K 时的超导相含量约为 40%。测量 Na(NH₃)_yFe₂Se₂ 冷压样品的电阻获得了与磁测量基本对应的超导起始转变温度。Ba_{0.8}(NH₃)_yFe₂Se₂ 的磁性和电输运测量确认其超导起始转变温度为 39 K, 比热测试清楚地表明, 其热容在 39 K 时偏离线性变化, 进一步证实了其体超导电性。其他体系样品的磁性测量也分别确认了它们的超导转变。液氮法合成 Na(NH₃)_yFe₂Se₂ 和 Ba_{0.8}(NH₃)_yFe₂Se₂ 的红外光谱测试并没有观察到清晰的源于 N—H 键的振动峰, 样品中的氮随后由化学滴定法证实。 $A_x(NH_3)_yFe_2Se_2$ 系列新超导体的发现为探索新超导材料和研究超导机制提供了新的契机, 同时说明, 在一定条件下, 许多原子或原子团可插入 FeSe 层间。基于类似方法, 有望通过插层在 FeSe 基化合物中发现更多的新超导体。

继 $K_{0.8}Fe_2Se_2$ 被首次报道后, 众多实验手段证实在该系列超导体中普遍存在相分离, 即铁空位有序导致的反铁磁主相 $A_2Fe_4Se_5$ (245 相) 与超导相共存。245 相为绝缘相, 超导相被普遍认为是从 $A_xFe_{2-y}Se_2$ 中析出并嵌在 245 基体中的条纹相, 其

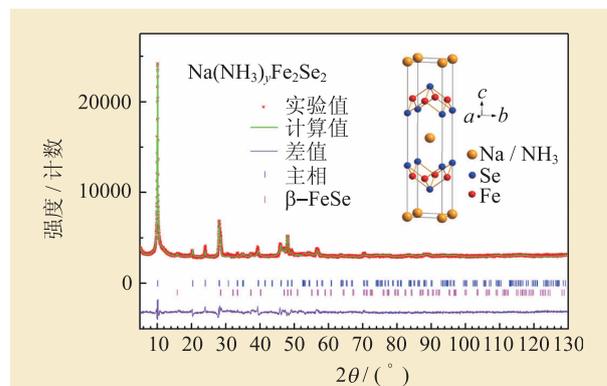


图6 Na(NH₃)_yFe₂Se₂ 粉晶衍射图谱的 Rietveld 精修的结果及结构示意图^[24]

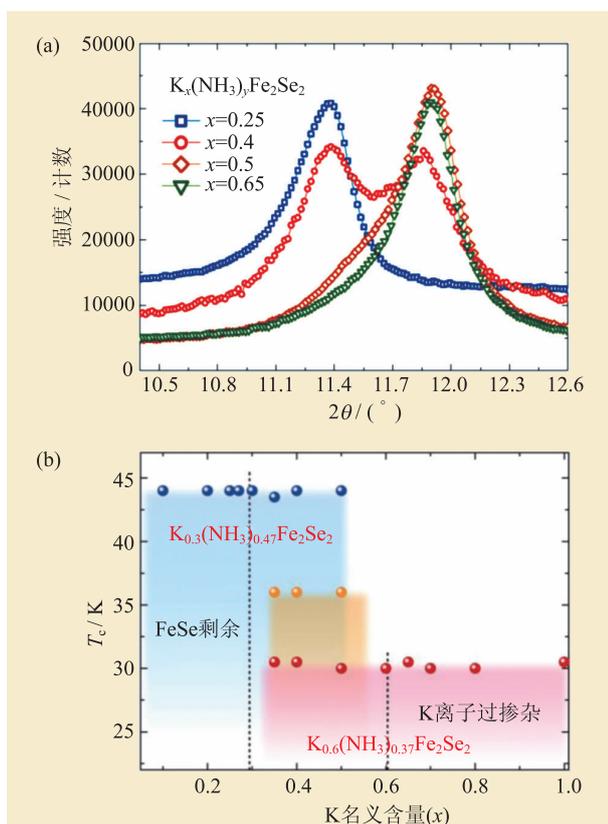


图7 (a) $K_x(NH_3)_{1-x}Fe_2Se_2$ ($x=0.25, 0.4, 0.5, 0.65$) (002) 衍射峰的放大图; (b) $K_x(NH_3)_{1-x}Fe_2Se_2$ 的 T_c 随钾名义含量的变化趋势图。 T_c 随钾掺杂量的变化是不连续的, 不同于铜基或铁砷基超导体呈现的“穹顶”形状^[25]

相含量通常很低, 约为10—20%。这些超导相与 $BaFe_2As_2$ 同构, 可以用化学式 $A_xFe_2Se_2$ ($x=0.3—1.0$) 表示, 但报道的 x 值差异较大。同时, 采用高温方法获得纯超导相的各种尝试均未成功。除 30 K 超导转变以外, 44 K 超导转变也时常在部分样品中被观察到, 使问题更为复杂化。由于所谓 $A_xFe_{2-y}Se_2$ “单晶”样品主相是 245 相, 超导相含量很低, 因此在这之前的物性报道可能存在较多疑问。为了澄清此类超导体特殊的电子结构并研究其本征物性, 获得其纯超导相成为当务之急。

通过采用液氨法, 我们首次在室温下将碱金属 Li, Na, 碱土金属 Ca, Sr, Ba 和稀土元素 Eu, Yb 等插入 FeSe 层, 制备出了常规高温方法无法获得的 $A_xFe_2Se_2$ ($A=Li, Na, Ca, Sr, Ba, Eu, Yb$) 系列超导体。随后, 我们以此为基础, 将液氨法成功地应用于精确调控碱金属 K 的掺杂量和抑制相分离, 发现钾插层 FeSe 化合物中至少存在两个具有完整或接近完整的 FeSe 层的 $ThCr_2Si_2$ 结构超导相:

$K_{0.3}(NH_3)_{0.47}Fe_2Se_2$ 对应于 44 K 相, $K_{0.6}(NH_3)_{0.37}Fe_2Se_2$ 对应于 30 K 相, 其超导转变温度主要取决于钾的含量^[25]。研究表明, 只有特定浓度的钾掺杂才能稳定该结构, 其超导转变温度随钾掺杂量的变化不连续, 不同于铜基或铁砷基超导体呈现的“穹顶”形状。进一步研究发现, 44 K 超导相在提高钾掺杂量后会转变为 30 K 超导相, 据此判断 30 K 相处于过掺杂区。更重要的是, 氨脱除实验表明, 氨只对晶格常数有影响, 对超导转变几乎没有影响。因此, 上述结论也完全适用于 $K_{0.3}Fe_2Se_2$ 和 $K_{0.6}Fe_2Se_2$ 超导体。该工作澄清了钾铁硒体系中超导相的成分和结构, 为今后进一步的研究奠定了基础。

7 高精度粉晶衍射数据

在粉晶衍射的诸多应用中, 物相分析的应用最为广泛。通过将粉晶衍射实验数据和数据库中的标准卡片进行对比, 可以方便地对样品做指纹识别式的物相鉴定。该技术早在 20 世纪 30 年代后期就被应用于判断未知材料或混合物的相组成。当时, 陶氏化学公司的科学家率先发表了两篇报道的工作, 制定了物相分析所需粉末数据的标准。随后, 粉末衍射化学分析联合委员会在 1941 年成立, 并建立了第一个 X 射线粉末衍射数据的参考资料, 也就是现在人们熟知的粉末衍射文件 (PDF 卡片数据)。1969 年, 粉末衍射标准联合委员会 (JCPDS) 成立。1978 年, 为了凸显这项科学努力的全球性, 这个组织更名为国际衍射数据中心 (ICDD), 并沿用至今。目前, ICDD 数据库中高质量的衍射数据为获取材料物相信息提供了保证, 使粉晶衍射成为定量物相分析的最主要手段。

为了确保数据库中的数据保持高质量和不断更新, 以及保证重要新材料的数据来源, ICDD 设立了 Grant-In-Aid (GIA) 资助项目, 以鼓励新材料领域的科学家获取高质量的衍射数据, 并将 PDF 卡片数据提交给 ICDD, 促进高品质 (星级) 粉晶衍射数据数量和比例的稳定增长。这些数据对科学研究和相关产业应用都有重要的意义。在 GIA 项目的支持下, 我们已先后向 ICDD 提交了 165 个 PDF 卡片数据 (见图 8), 绝大部分属于带星号的高精度衍射

数据,其中新化合物的数量达到了163个,其对称性覆盖了立方、四方、正交等7个晶系,包含了大量硼酸盐、碳酸盐、层状超导体和半导体材料等,成为无机功能材料研究的重要参考数据。

8 结束语和展望

随着新的结构解析方法的出现(如电荷翻转法、TEM辅助相角法等)和光源质量的进步,X射线粉晶衍射的结构表征水平目前已达到前所未有的高度。综合使用这些技术,人们已突破了传统粉末法结构解析的技术极限,解析了如ITQ-43等复杂分子筛的结构。此外,硬X射线自由电子激光(HXFEL)是于近年问世的全新光源,该装置产生周期性的激光脉冲,每个脉冲包含将近 10^{13} 个光子,脉冲持续时间约为10 fs,峰值功率密度达到了 10^{16} W/cm²。基于该技术,研究者可利用纳米尺度的粉晶样品来获得类似单晶衍射的高精度数据,解析出复杂的结构,推动结构分析从晶体向“单分子”或者“单颗粒”演变。另一方面,应用HXFEL的脉冲性质,可以在亚纳米尺度上研究飞秒时间尺度的超快动力学过程。这两方面的研究设想已经在美国的LCLS装置上进行了初

参考文献

[1] Paszkowicz W. Synchrotron Radiation in Natural Science, 2006, (5):115
 [2] 陈小龙,郑伟涛,廖立兵等.多(粉)晶衍射研究进展.见中国晶体学会编.晶体学学科发展报告.北京:中国科学技术出版社,2010.101
 [3] 梁敬魁,陈小龙,古元新.物理,1995,24:483
 [4] 陈小龙.多晶X射线衍射测定结构.师昌绪主编.材料科学与工程手册.北京:化学工业出版社,2004.3,80
 [5] He M,Chen X L,Lan Y C *et al.* J. Solid State Chem.,2001,156:181
 [6] Li X Z,Wang C,Chen X L *et al.* Inorg. Chem.,2004,43:8555
 [7] He M,Chen X L,Okudera H *et al.* Chem. Mater.,2005,17:2193
 [8] Wu L,Chen X L,Xu Y P *et al.* Inorg. Chem.,2006,45:3042
 [9] 李晖,李家驹,陈小龙等. Rainbow MEM用户手册,2009
 [10] Wu L,Chen X L,Li H *et al.* Inorg. Chem.,2005,44:6409
 [11] Zhang X G,Zhou L Y,Gong M L. Luminescence,2014,29:104
 [12] Pekközlü İ. Journal of Luminescence,2013,143:93
 [13] Jin S F,Cai G M,Wang W Y *et al.* Angew. Chem. Int. Ed.,2010,49:4967

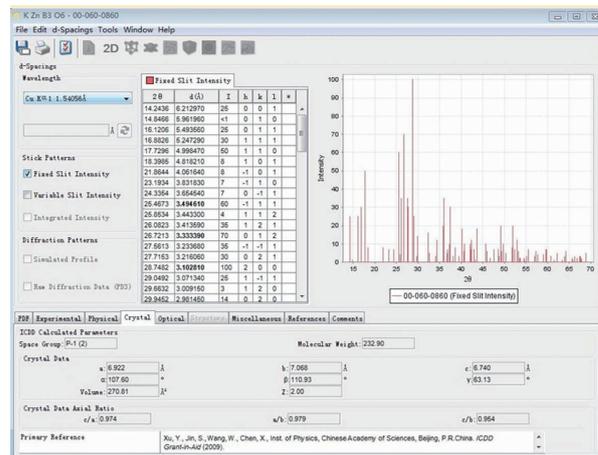


图8 已提交并被收录的PDF卡片00-060-0860

步验证,引起了学术界的极大关注。这些以X射线激光为基础并适用于粉晶样品的新兴衍射技术,将在更广的范围和更深的层次上,以更高的效率对相关学科的发展起到巨大的推动作用。

综上所述,X射线粉晶衍射技术对于新材料探索起到了巨大的推动作用。借助于近年来在硬件和软件方面的巨大进步,目前粉晶衍射的分析能力和处理速度都获得了飞跃,成为研究材料结构及物相的最常用手段之一。随着新方法和新技术的不断出现和完善,粉晶衍射在材料科学和凝聚态物理领域的应用前景将更加广阔。

[14] Kamihara Y,Watanabe T,Hirano M *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008,130:3296
 [15] Hsu F C,Luo J Y,Yeh K W *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2008,105:14262
 [16] Guo J G,Jin S F,Wang G *et al.* Phys. Rev. B,2010,82:180520
 [17] Mou D X,Liu S Y,Jia X W *et al.* Phys. Rev. Lett.,2011,106:107001
 [18] Qian T,Wang X P,Jin W C *et al.* Phys. Rev. Lett.,2011,106:187001
 [19] Bao W,Huang Q,Chen G F *et al.* Chin. Phys. Lett.,2011,28:086104
 [20] Sun L L,Chen X J,Guo J *et al.* Nature,2012,483:67
 [21] Yuan R H,Dong T,Song Y J *et al.* Sci. Rep.,2012,2:221
 [22] Li W,Ding H,Deng P *et al.* Nat. Phys.,2012,8:126
 [23] Shoemaker D P,Chung D Y,Claus H *et al.* Phys. Rev. B,2012,86:184511
 [24] Ying T P,Chen X L,Wang G *et al.* Sci. Rep.,2012,2:426.
 [25] Ying T P,Chen X L,Wang G *et al.* J. Am. Chem. Soc.,2013,135:2951