

# 稀土金属间化合物的晶体结构及其 标准 X 射线衍射数据

何 维<sup>†</sup> 曾令民

(广西大学教育部有色金属材料及其加工新技术重点实验室 南宁 530004)

(广西大学材料科学与工程学院 南宁 530004)

**摘 要** 文章结合作者的科研工作,介绍了新的稀土金属间化合物及其晶体结构与标准 X 射线衍射数据的研究。  
**关键词** 稀土化合物,晶体结构,X 射线衍射数据

## Crystal structure and X-ray diffraction data of rare earth intermetallic compounds

HE Wei<sup>†</sup> ZENG Ling-Min

(Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials and New Processing Technology, Ministry of Education (Guangxi University),  
Nanning 530004, China)

(College of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract** This paper describes the crystal structure and X-ray diffraction data of various new rare earth intermetallic compounds found during the authors' recent research.

**Keywords** rare earth compound, crystal structure, X-ray diffraction data

稀土金属及其化合物具有许多优异的特性并受到广泛的重视. 稀土—过渡族金属基三元系合金中存在丰富的三元化合物, 其中不乏性能优良的材料, 如著名的磁制冷材料  $Gd_5Ge_2Si_2$ ,  $La(FeCo)_xSi_{13-x}$  和铁磁材料  $Nd_2Fe_{14}B$  等. 晶体结构是物质的特征, 对性能具有决定性的作用. 例如, 同样是铁, 但体心立方的  $\alpha$ -Fe 是铁磁物质、是铁磁性的, 而具有面心立方结构的  $\gamma$ -Fe 则没有铁磁性, 可见晶体结构对物质的特性影响很大. 准确鉴别稀土合金中间相及其化合物是非常必要和重要的, 特别是同一化学成分但晶体结构不同的物相鉴定, 是常规化学分析手段难以处理的. 标准 X 射线衍射数据的建立, 对同一化学成分但晶体结构不同的物相鉴定非常方便. 我们近年来对稀土合金的研究主要集中在稀土元素与过渡族金属元素结合形成的金属间化合物上, 并对化合物的标准 X 射线衍射数据进行了研究, 向国际衍射数据中心 (International Centre for Diffraction Data, ICDD) 提供了近 400 个稀土化合物的标准 X 射线衍射数据, 其中不少是我们在相图研究中发现的新稀土化合物.

### 1 新化合物的发现

在稀土合金相图的研究中常常会发现新的稀土金属间化合物. 近年来, 我们对多个稀土—过渡族体系的三元合金相图进行研究, 并发现了一些新的金属间化合物. 在研究三元合金相图时, 如果该体系在某个温度存在一个新的金属间化合物, 那么对该化合物周围成分的合金试样作 X 射线衍射分析时, 在试样的 X 射线衍射谱图上除了周围已知化合物的衍射峰谱线外, 还会出现一套衍射峰. 这套衍射峰在该新化合物成分附近的合金样品 X 射线衍射谱中都会出现. 在排除氧化物或其他可能引入杂相的影响之后, 这套衍射峰不能用该体系已知的二元或三元化合物的 X 射线衍射峰来解释. 也就是说, 这套新的衍射峰既不是该体系的已知的二元或三元化合物的 X 射线衍射峰,

2009-01-09 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: elsawh@126.com

也不是由于样品制备过程中样品被氧化而出现的氧化物的衍射峰,也不是制样过程中引入的杂质的衍射峰(一般,制样引入的杂质存在一定的偶然性,只在某些样品中存在,而不是在新化合物成分附近所有合金样品中出现).根据相律,平衡时在三元系等温截面相图的三相区,除了这套衍射峰外,如果只找到两个已知化合物的衍射峰,而且能够指标化余下的这套衍射峰,那么,基本上可以确定这套衍射峰是属于新化合物的了.此外,有时也可以通过其他途径发现新化合物的存在.比如,化合物  $\text{DyAlSi}$  存在两种结构类型<sup>[1]</sup>,低温时  $\text{DyAlSi}$  具有正交结构,为  $\text{YAlGe}$  结构类型,空间群为  $\text{Cmcm}$  (No. 63);而在高温时  $\text{DyAlSi}$  具有四方结构,为  $\alpha\text{-ThSi}_2$  结构类型,空间群为  $\text{I4}_1/\text{amd}$  (No. 141).该化合物高温相的存在是在退火过程中偶然发现的.确定新化合物的存在之后,再用电子探针(EPMA)或能谱分析等手段确定化合物的成分.一般,将含有新化合物的合金样品在电子显微镜中做能谱分析,就可以得到化合物的成分.根据能谱分析的结果制备新化合物的单相合金样品(合金的单相性对新化合物的结构分析非常重要),一般情况下不容易获得满足做单晶结构分析使用的稀土化合物单晶.因此,很多稀土金属间化合物是用粉末衍射的方法来求解其晶体结构的.

## 2 实验方法

用纯度优于 99.9% 的原始材料制备新发现的稀土三元化合物的合金样品.将配好的原始材料置于电弧炉中在氩气氛的保护下反复熔炼 3—5 次,使之达到宏观均匀,熔炼的损失小于 0.5%.为了得到微观成分均匀且结晶状态良好的合金试样,将熔好的合金块用瓷舟或 Ta 片包裹,密封于抽成高真空的石英管中,在高温下进行为期 10—30 天的均匀退火.

利用带能谱(EDAX)的扫描电子显微镜(SEM)分析和确定合金样品的合金相的成分.将处理好的合金样品碾成粉末,在玛瑙研钵中研磨成粒度优于  $10\mu\text{m}$  的粉末;然后再密封到抽成真空的石英管或玻璃管中置于相应的温度作去应力退火,时间为 2 天,消除由于研磨造成的晶格畸变,即可用 X 射线衍射.采用背装样法将粉末样品装在标准试样架上,并减少制样过程中可能引起的择优取向.用 Rigaku D/max2500V 型衍射仪收集 X 射线粉末衍射数据,用带石墨单色器的 Cu 靶 ( $\lambda=0.154178\text{nm}$ ) 作为辐射源,扫描范围为  $10^\circ\text{—}110^\circ(2\theta)$ ,步阶为  $0.02^\circ$ ,每步停留

时间为 2s.

为了获得新化合物的标准 X 射线衍射数据,在收集衍射数据前,仪器灵敏度经过由美国国家标准局提供的 NIST SRM 1976( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 标样进行校准.为了消除衍射仪的误差,在确定试样衍射的  $(2\theta)$  值时,用 99.999% 的高纯 Si 粉作内标(一般 Si 粉的最强峰为样品最强峰的 80%—90% 之间较为合适).

## 3 结构测定

测定新化合物的密度,根据化合物的密度、化学式和晶胞参数计算新化合物每个单胞所含的化学式单位 Z,可以采用同构法、尝试法和从头测定晶体结构法等方法求解结构,同构法是最快捷而且也是最常用的方法<sup>[2]</sup>.所以,对于新化合物结构的测定,首先应当检查其是否与某一晶体结构已知的化合物属于同构.如果找到同构型的化合物就可以知道新化合物的粗略结构并用 Rietveld 全谱图拟合方法修正晶体结构.实际上,有许多新化合物的晶体结构是用这种方法测定的.除了同构法外,还有几种粉末测定晶体结构的方法,如尝试法、从头测定晶体结构法、最大熵法、遗传算法等等<sup>[2, 3]</sup>.

由粉末衍射数据求解晶体结构采用从头测定晶体结构的方法,主要用以下三个步骤:

(1)收集准确的 X 射线衍射数据并正确指标化,给出晶胞参数和空间群;

(2)先提取结构振幅,目前提取结构振幅较成熟的方法有两种,Pawley 方法和 Le Bail 方法.然后用 Patterson 法或直接法结合 Fourier/差值 Fourier 分析,给出初始模型;

(3)用 Rietveld 全谱图拟合方法修正晶体结构.

在得到化合物的 X 射线衍射谱图后,要对衍射峰进行指标化.用计算机程序 Jade5.0<sup>[4]</sup>对粉末衍射数据指标化,可得到新化合物的点阵参数和指标化的可靠性因子  $F_N$ <sup>[5]</sup>.可靠性因子  $F_N$  的值越大,说明指标化的可靠程度越高.根据指标化的结果以及反射条件,得到可能的空间群;通过试样密度的精确测定计算出单胞中原子的数目.利用同构法,根据化合物的成分、空间群、单胞中的原子数目等条件,选择一个结构模型,即各原子在选定的空间群等效点位置和相应的坐标,用 LAZY 程序计算出衍射峰位置、强度与实验获得的峰位、强度进行比较,反复选择计算,直至获得基本一致为止.利用 Rietveld 粉末衍射峰形拟合法<sup>[6,7]</sup>对新化合物的 X 射线粉末衍射数据进行分析,

对选定的模型进行结构修正,以获得新化合物的晶体结构及相关的结构参数.新化合物  $\text{Cu}_5\text{Ho}_7\text{Sb}^{[8]}$  的结构是采用尝试法,反复选择计算获得一个粗略的模型,然后再通过利用 Rietveld 粉末衍射峰形拟合方法对结构进行修正,最后获得该化合物的晶体结构及相关的结构参数.

得到化合物的结构参数后计算化合物的键长,即原子间距并分析其合理性,最终确定化合物的原子占位和占有率,例如,新化合物  $\text{Dy}_{1.2}\text{Fe}_4\text{Si}_{9.8}$  的测定<sup>[9]</sup>.利用同构法,选取  $\text{Er}_{1.2}\text{Fe}_4\text{Si}_{9.8}$  为其结构模型.在成功地进行了 Rietveld 结构修正,修正后的晶胞参数为  $a=0.39415(1)\text{ nm}$ ,  $c=1.52771(3)\text{ nm}$ , 结构参数见表 1. 计算其键长时发现,最小键长分别为  $\text{Dy}-\text{Si}(3)=0.14505\text{ nm}$  和  $\text{Si}(3)-\text{Si}(3)=0.14292\text{ nm}$ . 和  $\text{Dy}$ 、 $\text{Si}$  原子半径 ( $R_{\text{Dy}}=0.177\text{ nm}$ ,  $R_{\text{Si}}=0.117\text{ nm}$ ) 相比,显然,这两个最小键长是不合理的. 仔细分析  $\text{Dy}$ 、 $\text{Si}$  原子的占位情况,如图 1 所示. 从图中不难发现,每个单胞中的  $\text{Si}(3)$  或者说  $6\text{h}$  位置可以分为两组,每一组有 3 个最近邻的  $\text{Si}(3)$  原子,并且处于 3 个  $\text{Dy}$  原子 ( $2\text{c}$  位置) 的间隙中. 比较  $\text{Dy}$ 、 $\text{Si}$  的键长和原子半径,要同时放置 3 个  $\text{Si}(3)$  原子在这 3 个  $6\text{h}$  位置是不可能的. 另外,根据 Rietveld 结构修正结果,  $\text{Si}(3)$  原子在  $6\text{h}$  位置的占有率只有 30%. 因此,一个  $\text{Si}(3)$  原子占据这 3 个  $6\text{h}$  位置更为合理. 所以,在  $\text{Si}$  占据的  $6\text{h}$  位置中,每 3 个邻近的  $6\text{h}$  位置只有一个  $\text{Si}$  原子占据,  $\text{Dy}$  原子占据 60% 的  $2\text{c}$  位置.

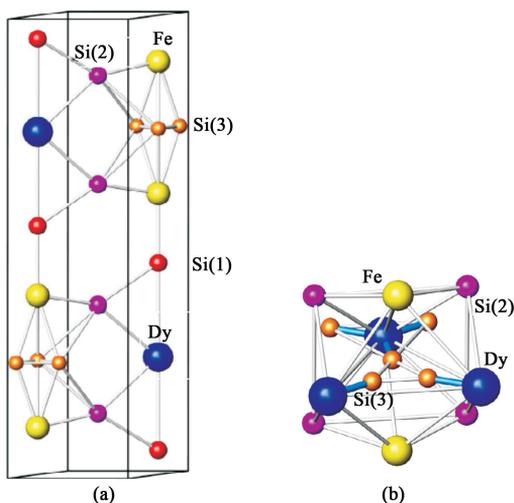


图 1 (a) 化合物  $\text{Dy}_{1.2}\text{Fe}_4\text{Si}_{9.8}$  的晶体结构; (b)  $\text{Si}(3)$  原子的环境<sup>[9]</sup>

同构法是最快捷的方法,我们发现的新化合物绝大部分是用同构法测定的. 表 2 列出了我们近年来用粉末法测定晶体结构的部分稀土化合物及其结构类

型.

表 1 化合物  $\text{Dy}_{1.2}\text{Fe}_4\text{Si}_{9.8}$  的结构参数(括号内数字为标准偏差)<sup>[9]</sup>

原子	等效点系	x	y	z	占有率
Dy	2c	1/3	2/3	1/4	0.60 (1)
Fe	4f	1/3	2/3	0.8933(1)	1
Si(1)	4f	1/3	2/3	0.0465(2)	1
Si(2)	4e	0	0	0.1326(2)	1
Si(3)	6h	0.5458(9)	-0.5458(9)	1/4	0.30 (5)

表 2 部分新稀土金属间化合物的结构类型

化合物	结构类型	文献	化合物	结构类型	文献
$\text{Dy}_{1.2}\text{Fe}_4\text{Si}_{9.8}$	$\text{Er}_{1.2}\text{Fe}_4\text{Si}_{9.8}$	[ 9 ]	$\text{Dy}_5\text{Co}_6\text{Sn}_{18}$	$\text{Tb}_5\text{Rh}_6\text{Sn}_{18}$	[19]
$\text{DyAlSi}$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	[ 1 ]	$\text{CuSb}_2\text{Ti}_5$	$\text{W}_5\text{Si}_3$	[20]
$\text{ErAlSi}$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	[10]	$\text{Ag}_5\text{Dy}_7\text{Sb}$	$\text{Cu}_5\text{Ho}_7\text{Sb}$	[21]
$\text{Al}_2\text{ErGe}_2$	$\text{Al}_2\text{CaSi}_2$	[11]	$\text{Cu}_5\text{Ho}_7\text{Sb}$	$\text{Cu}_5\text{Ho}_7\text{Sb}$	[ 8 ]
$\text{Ho}_6\text{FeSb}_2$	$\text{Fe}_2\text{P}$	[12]	$\text{SmCo}_9\text{Si}_4$	$\text{Si}_9$	[22]
$\text{Tb}_6\text{FeSb}_2$	$\text{Fe}_2\text{P}$	[13]	$\text{HoAl}_{0.34}\text{Ge}_2$	$\text{CeNiSi}_2$	[23]
$\text{Dy}_6\text{FeSb}_2$	$\text{Fe}_2\text{P}$	[14]	$\text{DyAl}_{0.34}\text{Ge}_2$	$\text{CeNiSi}_2$	[24]
$\text{NdCo}_2\text{Al}_8$	$\text{CaCo}_2\text{Al}_8$	[15]	$\text{ErAl}_{0.34}\text{Ge}_2$	$\text{CeNiSi}_2$	[25]
$\text{Al}_{14}\text{Nd}_5\text{Si}$	$\text{Ni}_3\text{Sn}$	[16]	$\text{NdFeSb}_3$	$\text{CeNiSb}_3$	[26]
$\text{Al}_{14}\text{Gd}_5\text{Si}$	$\text{Ni}_3\text{Sn}$	[17]	$\text{Al}_7\text{Sb}_{7-x}\text{Y}_5$ ( $0 \leq x \leq 2.16$ )	$\text{Mn}_5\text{Si}_3$	[27]
$\text{Al}_{14}\text{Dy}_5\text{Si}$	$\text{BaPb}_5$	[18]			

#### 4 合金的标准 X 射线衍射数据

使用物质标准 X 射线衍射数据(PDF 卡片)能够方便地进行物相鉴定. 目前的 PDF 卡片已经提供电子版的数据库. 我国最早获得 ICDD 的 Grant-in-Aid 资助并提供较多标准 X 射线衍射数据的有:南开大学的林少凡教授、中国科学院物理研究所的陈小龙研究员和广西大学的曾令民教授等.

制作合金的标准 X 射线衍射数据的实验要求: (1)扫描范围一般为  $6^\circ-90^\circ(2\theta)$ , 步阶为  $0.02^\circ$ , 每步停留时间一般为 1s; (2)使用 99.999% 的  $\text{Si}$  作内标, 以获得衍射峰准确的  $2\theta$  值; (3)使用国际衍射数据中心提供的 NIST SRM 1976 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 作外标来校正衍射仪.

标准 X 射线衍射数据的收集: 采用背装样法将粉末样品装在标准试样架上, 用 Rigaku D/max 2500V 型衍射仪收集 X 射线粉末衍射数据, 用带石墨单色器的  $\text{Cu}$  靶 ( $\lambda=0.154178\text{ nm}$ ) 作为辐射源. 根据稀土合金的特点, 扫描范围设为  $10^\circ-110^\circ(2\theta)$ , 步阶为  $0.02^\circ$ , 每步停留时间为 2s. 从收集到的数据可以获得相对强度. 收集完第一次数据后, 将样品和适量的高纯  $\text{Si}$  (99.999%) 混合, 以进行衍射峰位校正; 将等重量的样品再与

NIST SRM 1976( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合,再分别收集样品的 X 射线粉末衍射数据. 利用后两次收集的数据以获得衍射峰准确的  $2\theta$  值以及用于定量相分析使用的 RIR 值.

X 射线衍射实验数据的处理:确定试样衍射的  $2\theta$  值时,用混合有高纯 Si 粉作内标物质的合金 X 射线衍射谱来确定. 作  $\Delta 2\theta - 2\theta$  校正曲线,校正函数为  $\Delta 2\theta = a_1 + a_2 \cos\theta + a_3 \sin 2\theta$ . 对于  $\text{K}\alpha_1$ 、 $\text{K}\alpha_2$  未分离的低角度线则采用 Jade5. 0<sup>[4]</sup> 软件中的  $\text{K}\alpha_1$ 、 $\text{K}\alpha_2$  分离程序进行处理. 数据中的 X 射线波长  $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$ . 对 X 射线衍射数据的所有衍射峰进行指标化,将得到的晶胞参数进行最小二乘法修正得到精确的合金的点阵参数. 用 LAZY 程序计算出衍射峰位置、强度与实验获得的峰位、强度进行比较,找出没有指标化的峰;根据比较的结果,补上相对强度超过 1% 的衍射峰,再进行指标化;反复比较,指标化. 检查每个峰  $2\theta$  的观察值和计算值都在误差范围之内( $0.03^\circ$ ),而且指标化的可靠性因子  $F_N > 20$ . 将指标化得到的衍射峰  $2\theta$  值及其强度等列成表格,即得到合金的 X 射线衍射实验数据.

## 5 展望

研究和探索价格低廉且性能优良的材料仍然是当前科研工作者的任务. 在稀土—过渡族金属基三元系合金中存在丰富的三元化合物,有可能存在其他新型的高性能的功能材料,需要材料科技工作者通过持之以恒的基础研究去发现和挖掘.

### 参考文献

[1] He W, Zhang J L, Zeng L M. *J. Alloy Comp.*, 2006, 424:105

[2] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构. 北京:科学出版社,2000 [Liang J K. *Methods of structure determination from powder diffraction data*. Beijing: science press, 2000(in Chinese)]

[3] 梁敬魁, 陈小龙等. *物理*, 1995, 24: 483 [Liang J K, Chen X L *et al.* *Wuli(physics)*, 1995, 24:483(in Chinese)]

[4] Jade5. 0, XRD pattern processing Materials, Data Inc. 1999

[5] Smith G S, Snyder P L. *J. Appl. Cryst.*, 1979, 12: 60

[6] Rietveld H M. *Acta. Crystallogr.*, 1967, 22: 151

[7] Rietveld H M. *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, 2: 65

[8] Zeng L M *et al.* *J. Alloy Comp.*, 2003, 353 :L5

[9] He W, Zeng L M *et al.* *J. Alloy Comp.*, 2008, 458 : 83

[10] He W, Zeng L M, Zhang J L. *J. Alloy Comp.*, 2008, 455:221

[11] Qin P L, Chen Y Q. *Mat. Chem. Phys.*, 2008, 109: 515—518

[12] Zeng L M *et al.* *J. Alloy Comp.*, 395 : 104

[13] Zeng L M *et al.* *J. Alloy Comp.*, 421 :42

[14] Zeng L M *et al.* *J. Alloy Comp.*, 461:300

[15] He W, Zhong H C *et al.* *J. Alloy Comp.*, Available online 7 Dec. 2007

[16] He W, Zhang J L *et al.* *Rare Metals*, 2008, 27:623

[17] 何维,张吉亮,曾令民. *稀土*, 2006, 27:33 [He W, Zhang J L, Zeng L M. *Chinese Rare Earths*, 2006, 27:33(in Chinese)]

[18] He W, Zhang J L, Zeng L M. *J. Rare Earths*, 2006, spec. issue:56

[19] Chen Y Q, He B *et al.* *Powder Diffraction*, 2008, 23:26

[20] Wei X Z, Liu H R, He W *et al.* *Mat. Let.*, 2008, 62:615

[21] Zeng L M, Xu X J *et al.* *J. Alloy Comp.*, 2005, 393:171

[22] Zeng L M *et al.* *J. Alloy Comp.*, 366:187

[23] Zeng L M, Qin P L. *Mat. Chem. Phys.*, 2008, 112:934

[24] Qin P L, Chen Y Q. *Mat. Let.*, 2008, 62:4393

[25] Qin P L, Chen Y Q. *J. Alloy Comp.*, 2008, 463:34

[26] Qin P L, Nong L Q *et al.* *Key Engineering Materials*, v 353—358, n PART 4, Progresses in Fracture and Strength of Materials and Structures— Selected peer reviewed papers from the Asian Pacific Conference Fracture and Strength 2006, (APCFS06), 2007, 3043—3046

[27] Zeng L M, Lin G Q *et al.* *J. Rare Earth*, 2005, 23:332



### • 物理新闻和动态 •

## 行星物理启发新的磁约束设计

美国的科学家模拟了行星核心所产生的磁场的结构,他们设计了一种可能利用核聚变产生电能的方法. 这项工作也为空间物理学家建立行星磁场的动力学模型和行星磁场与来自空间的带电粒子相互作用的模型提供了机遇.

核聚变是恒星的能源,它能释放出巨大的能量并形成更重的元素. 一些物理学家认为,在地球上在高温下使氦与氦发生反应形成氦-4 和一个中子的聚变可以成为一种能源. 丰富的原料、不直接释放二氧化碳和非常少的有害废物是聚变的主要优点.

实现适当的温度和压力的最有效途径之一是利用磁场约束等离子体. 在大多数实验中,等离子体是被约束在一种叫做 tokomak 的面包圈形的大容器内. 但是到目前为止,物理学家从 tokomak 中得到的能量并不多于对等离子体加热和约束等离子体所消耗的能量.

在最近的研究中,哥伦比亚大学的 Michal Mauel 和他的同事们受到对行星磁场观察的启发,探索了另一种设计. 在一个漂浮偶极实验(LDX)中,他们使用强大的磁场将一块半吨重的磁铁悬浮起来. 用它来操控在钢圈结构中的  $10^7 \text{ K}$  的等离子体. 实验结果证实了研究者的预言,在磁室内的随机扰动使等离子体的密度增加,这是向着聚变迈进的关键一步. 有关论文发表在 *Nature Physics* (24 January 2010)上.

(树华 编译自 *Physics World News*, 28 January 2010)