

盐湖丰产元素与 Zintl 化合物 (续一)

贾永忠¹, 景燕¹, 马军¹, 岳都元¹, Claude Belin², Monique Tillard²

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques UMR CNRS 5072, 34095 Montpellier France)

摘要: Zintl 化合物是以 Edward Zintl 命名的化合物, 是一类由电正性的碱金属或碱土金属与电负性的 13 族或 14 族元素形成的特殊金属间化合物。其价键模式可以是离子键、金属键和共价键共存, 其中的准金属可以共价键的形式形成各种形式的离子簇, 因而其结构复杂多样。这类化合物的部分阴离子簇不仅具有稳定的笼状、层状和链状结构, 并且具有特殊的光、电、磁等性能, 使得在半导体、催化、电极材料等方面都有应用的前景和发展潜力。介绍了几个特殊 Zintl 化合物体系, 盐湖丰产元素在 Zintl 化合物中的作用, 指出了含有盐湖丰产元素的 Zintl 化合物的应用前景和方向。

关键词: 盐湖; 丰产元素; Zintl 化合物

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)01-0066-07

从表 6 中可以看出两种结构明显不同, 但总能量几乎相同。F43m Li₄AlSi₃的能带结构是非对称, 与 LiAlSi 密切相关的。LiAlSi 立方晶

胞的空格中填充了金属锂原子。其共价键从电子密度中明显的表示出来 (图 13)。由于 Al 和 Si 电负性的差别, 使硅有很高的偏振现象。

表 6 Li₄AlSi₃ 化合物两种 cF12 空间排布, DFT/GGA-PBE 优化晶胞参数、总能量、体积模量、Mulliken 电荷
Table 6 DFT/GGA-PBE optimized cell parameter, total energy, bulk modulus and mulliken charges calculated for two possible cF16 structural arrangements for Li₄AlSi₃

		F43m	Fm3m
序列		SiLiAl	SiLiLi
优化晶胞参数 (Å)		6.253	6.148
能量 (eV)		-544.040	-544.048
Mulliken 电荷	Si	-0.38	-0.26
	Al	-0.01	+0.04
	Li	+0.32/+0.07	+0.11
体积模量 (GPa)		47.32	51.25
化学键数目	Al-Si	0.425	0.345
	Li-Si	0.220	0.127
	Li-Al	0.192/-0.03	0.070
	Li-Li	-0.420	-0.060

AlSi 反键与 EHT-COOP 计算一致。在 Li₄AlSi₃ 中心对称 Fm3m 结构中, 由于 Al 和 Si 原子大量分离, 其结合的极化性比非对称结构的要小。这表明 Si 的原子电荷升高 0.12 而 AlSi 重叠分布的布居值下降 0.08 (图 14a), 中心对称结构中含更多的金属 (图 14b)。部分充满的晶体轨道轻微的重叠, 使得中心对称的

结构比较稳定。从这些结果来看, 在 LiAlSi 插入和去除 Li 都很困难。保持原始 F43m 的对称性将会削弱其稳定性, 而将 Fm3m 改变为 AlSi 正八面体网络将会得到另外一种结构 (交换 Al 和 Li 的位置)。可以解释为什么无法在高温下制备 Li₄AlSi₃ 合金。

收稿日期: 2009-08-26

作者简介: 贾永忠 (1968-) 男, 研究员, 主要从事无机功能材料研究。

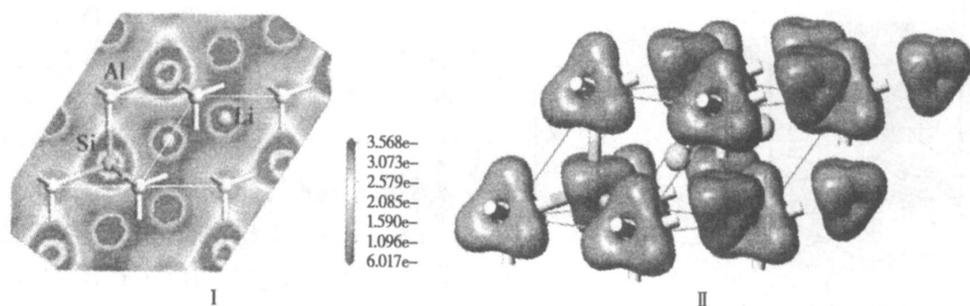


图 13 (I) F_{43m} 空间点群 $LiAlSi$ (110) 面的电荷密度; (II) 对称 F_{43m} 空间点群 $LiAlSi$ 化合物在两种部分填充电子的轨道中的电子密度分布

Fig.13 (I) (110) sliced representation of the total electron density for the F_{43m} hypothetical compound $LiAlSi$ (II) Electron density distribution over the two partially filled crystal orbitals for the hypothetical $LiAlSi$ with symmetry F_{43m} (drawn at 50% of their square moduli maximum amplitude)

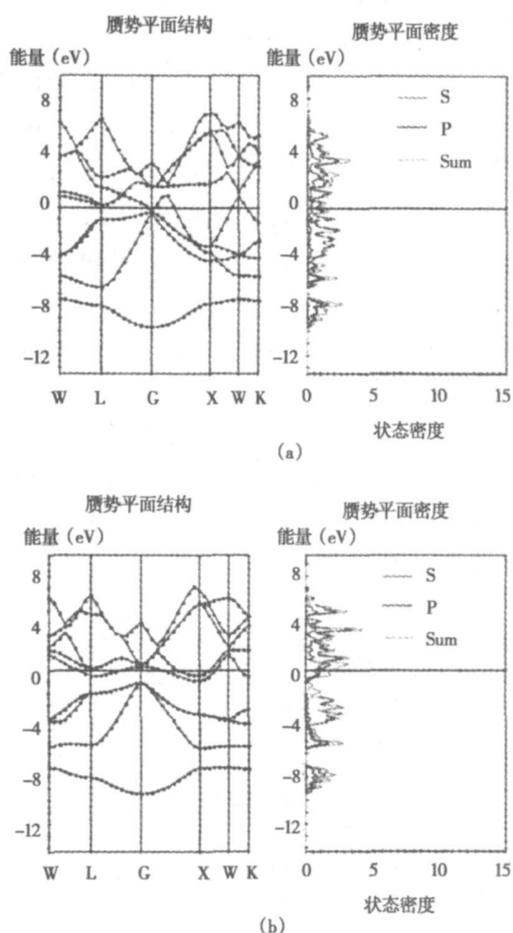


图 14 $LiAlSi$ 的 CASTEP 带结构和态密度图 (a) 对称性面心立方 (b) 非对称性

Fig.14 CASTEP band structure and density of states for the centro (a) and non-centrosymmetric (b) atomic arrangements for the hypothetical compound $LiAlSi$

iii 不稳定相 $LiAlSi$ 的另一种相似化合物 $LiAlSi$ 。 $LiAlSi$ 晶体属于立方晶系, 空间

群 F_{43m} ($a=6.115?$), 由于其不规则的结构, 化学式可以写为 $LiAlSi\Box_2$ 。 $4b$ 晶格点被 Li 半充满, 3 个 Al 和 1 个 L 填充在 $4a$ 晶格点, $4c$ 和 $4d$ 分别被 Si 和 Li 完全占据。 为了评估 $LiAlSi$ 化合物的电化学性能, 分析结构模型是有必要的。 我们测试了两个非常相似的结构模型。 第一种模型, 四方体 $1\times 1\times 2$ 的超级晶胞 ($a=6.115?$, $c=12.230?$), 表现出 $P4_2m$ 点群的对称性, 14 个 Li 原子处在 $1c$ $1d$ $2e$ $2g$ $4n$ ($z=3/8$ 和 $7/8$) 晶格点, 6 个 Al 原子处在 $1a$ $1b$ $4m$ ($z=1/4$), 8 个 Si 原子处在 $4n$ ($z=1/8$ 和 $5/8$) 晶格点。 第二种模型, 立方体 $2\times 2\times 2$ 超级晶胞, 保留了 F_{43m} 空间点群的对称性 ($a=12.230?$), 56 个 Li 原子处在 $4a$ $4b$ $4c$ $4d$ $16e$ ($x=3/8$) 和 $24f$ ($x=1/4$) 晶格点, 24 个 Al 原子处在 $24g$ ($x=0$) 晶格点, 32 个 Si 原子处在 $16e$ ($x=1/8$ and $5/8$) 位。

在两种模型中, Si 原子与相距 $2.647?$ 的 Al 原子配位, 而每个 Al 原子以四面体键联的方式与 4 个 Si 原子配位。 这两种模型的能带结构非常相似, 与 $LiAlSi$ 化合物相比, 其显著的特点是有一个空带和封闭的壳结构 (图 15)。 因此, 可以认为 $LiAlSi$ 化合物是 $LiAlSi$ 化合物的替代品。

iv 类似石墨结构的化合物 $LiAlSi$ 。 $LiAlSi$ 属于六方晶系, 空间群 $P6_3/m$, 其由 $[LiAlSi]_n^{4-}$ 阴离子层被锂离子连接。 $2h$ 被 Al 占据, $6d$ 被 Si 占据, 同时 Al 和 Li 占据 $2a$ (54.5% Al) 和 $2c$ (14.8% Al)。 可以建立一种

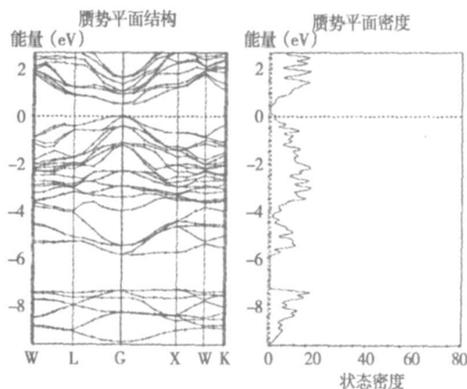


图 15 规则化合物 LiAlSi 的 CASTEP 带结构和态密度图, 基于 $F43m$ 空间点群的 $2 \times 2 \times 2$ 超级晶胞建立的周期模型计算所得

Fig. 15 CASTEP band structure and density of states estimation for the disordered $F43m$ LiAlSi using a periodic ordered model built with a $2 \times 2 \times 2$ supercell

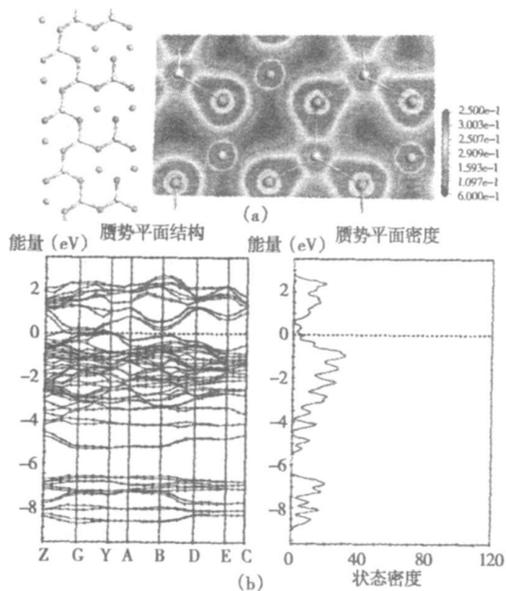


图 16 (a) LiAlSi 的结构模拟图 $[\text{AlSi}]_n^{-15}$ 的带状网络结构和电子态密度分布; (b) 化合物 LiAlSi 的 CASTEP 带结构和态密度图, 基于 $2 \times 2 \times 1$ 超级晶胞建立的 $P21/m$ 单斜晶体周期模型计算所得

Fig. 16 (a) Simulation of LiAlSi , the $[\text{AlSi}]_n^{-15}$ ribbon-like network and electron density distribution therein; (b) CASTEP band structure and density of states estimation for the compound LiAlSi using the $P21/m$ monoclinic periodic ordered model based on a $2 \times 2 \times 1$ supercell.

结构模型 $2 \times 2 \times 1$ 六方晶胞 ($a = 15.098$, $c = 8.097$), 之后转化为单斜晶系 ($P21/m$, $a = 13.075$, $b = 8.097$, $c = 7.549$ 和 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)。从图 16 $[\text{AlSi}]_n^{-15}$ 的电子密度分布结果看出, 阴离子层可以认为是包含有 AlSi 的 $[\text{AlSi}]_n^{-15}$ 。化合物 LiAlSi 表现出很低的导电性能。在阴离子层不具有导电性, 只是由于层间的锂可以发生导电现象。

v. 一种可做为阳极材料的四方晶系化合物 LiAlSi 。 LiAlSi 的四面体结构 ($P41/amd$, $a = 6.179(1)$, $c = 12.199(4)$) 是由两个 LiAlSi 立方体叠加而成的。这种结构可以通过原子替换和原子空位来进行解析。晶格中 $4a$ 被 Li 原子填充, 晶格中 $4b$ 和 $8e$ 分别被 Si 和 Li 半充满, 而 $16f$ 被 Al/Li (16% Al) 共同占据。由于位置的混乱, 每个 Si 原子被相距 $2.614 \sim 2.717$ 的 1 个 Al 原子和 7 个 Li 原子包围。以 AlSi 为单元 (此单元中 Al 为 4 配位) 的结构模型都被丢弃。最好的模型是由 $2 \times 2 \times 1$ 超级晶胞 ($a = 12.357$, $c = 12.199$, 对称性 $C222_1$) 包含独立的 AlSi 单元 (3 配体 Al), 这种单体处于 Li 的点阵结构中 (6 个 LiAlSi 单元)。这种模型的能带结构和态密度如图 17 所示, 价带被部分填充, 在费米能级有高的态密度。这可以预见 LiAlSi 化合物具有好的金属性。

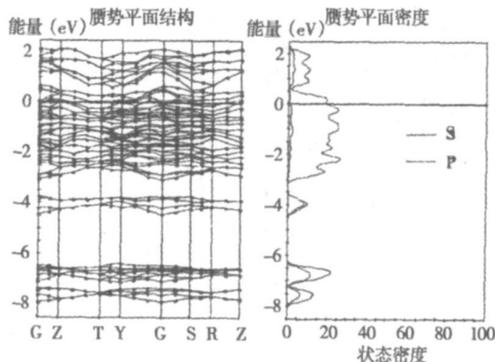


图 17 不规则化合物 LiAlSi 的 CASTEP 带结构和态密度图, 基于 $2 \times 2 \times 1$ 超级晶胞 (四方晶胞 $C222_1$) 建立的有序周期模型计算所得

Fig. 17 CASTEP band structure and density of states approach for the disordered LiAlSi using the periodic ordered model built with a $2 \times 2 \times 1$ supercell (tetragonal $C222_1$)

vi 小结。经过理论计算,有关 LiAlSi 三元体系的研究得到补充。本研究的目的在于探索这些材料在 Li 离子电池阴极材料的应用潜能。这种体系的特殊性能通过多种检测手段已经有了更好的了解。尽管 LiAlSi 、 LiAlSi_2 、 LiAlSi_3 这 3 种化合物的化学式与理论化合物计量比有偏差,但从 Zintl 化合物价态理论可以得到解释。

我们认为,由于 LiAlSi 具有立方结构缺陷,从电化学方面考虑,其可以接受额外一个 Li 原子而形成 LiAlSi 。计算表明 LiAlSi 是不稳定的,从而解释了在任何时候按此化学计量比直接熔化这些元素不能合成 LiAlSi 化合物的原因。相反,如果存在 Al 缺陷,稳定的立方体 LiAlSi 化合物可以合成,这种化合物显示出紧密的壳层半导体电子结构。

有关 LiAlSi 化合物的结果,并不如我们预料的具有石墨六方结构的层状结构。这种材料具有差的导电性。

四方体化合物 LiAlSi 可以可逆地接受大量 Li 它的容量大约是 $1\ 040\ \text{mAhg}^{-1}$,我们认为这种材料作为电极活性材料是大有前景的。 LiAlSi 化合物的电化学行为是由于类似金属的导电性和 Al/Si 骨架结构,为锂离子的迁移提供了便利。

3.2 LiAlGe 体系中特殊 Zintl 化合物

到目前为止,关于 LiAlGe 三元体系化合物的报道比较少。一种立方非对称结构的 LiAlGe 化合物被研究。为了定义其精细结构,我们合成了 AGeLi 和 AGeLi_2 化合物。

3.2.1 LiAlGe 体系中特殊 Zintl 化合物的合成

镓粉(纯度 99.999%)不经纯化,直接使用;铝箔(纯度 99.999%, 0.5 mm);锂(纯度 99.94%)刮掉表面不纯物质后使用。将各种组分放到充有氩气保护的钽无缝管中,钽无缝管放入到充满氩气的不锈钢或二氧化硅外套中,使高温下钽无缝管不被氧化。反应物被加热到 $1\ 273\ \text{K}$ 左右,并恒温数小时,并振荡数次确保形成的产物为均相化合物。反应结束后,缓慢冷却至室温以便形成晶相。采用原子比为

1:1:1 和 1:1:2 的反应物来合成 AGeLi 和 AGeLi_2 在以前的文献引用过。采用该方法合成的晶体在充满氩气的手套箱中用显微镜进行挑选。

化合物 I, 数据收集: CAD-4 软件 (Enraf-Nonius 1989); 晶胞判定: CAD-4 软件。

化合物 II, 数据收集: Crysalis CCD (Oxford Diffraction 2001); 晶胞判定: Crysalis RED (Oxford Diffraction 2001)。

对两种化合物进行结构解析的程序: SHELXS97 (Sheldrick 1997); 判定晶体结构的程序: SHELXS97 (Sheldrick 1997); 分子绘图模型: DIAMOND (Brandenburg 2001)。

3.2.2 LiAlGe 体系中特殊 Zintl 化合物结构特征

按照 1:1:1 的化学计量比合成均匀的 AGeLi 金属间化合物, X-射线粉末衍射表明该化合物为立方晶系 [$a=5.9913(1)\ \text{\AA}$], 采用 Rietveld 精修分析, 可以得出空间群为 $F43m$ ($R_p=7.66\%$ 和 $R_{\text{Bragg}}=4.92\%$)。同时, 通过单晶衍射仪进行分析得出 $a=5.9784(9)\ \text{\AA}$ 。我们的实验结果确定了 AGeLi 化合物的原子结构(图 18a 和表 7)。原子坐标为空位 (0, 0, 0) — Al(1/4, 1/4, 1/4) — Ge(1/2, 1/2, 1/2) — Li(3/4, 3/4, 3/4)。

合成纯净 AGeLi 化合物的尝试都以失败告终。我们采用 1:1:2 的化学计量比, 得到的 X-射线粉末衍射图谱呈现两种化合物, 其主要成分结构为晶胞参数 $a=6.1528(2)\ \text{\AA}$ 的立方晶胞。其次成分的结构采用 DICVOL 程序 (Boultif & Louer 1991) 分析, 为 I 中心对称的四方晶胞结构 ($a=2.842\ \text{\AA}$ 和 $c=8.544\ \text{\AA}$)。从混合物中把单晶挑选出来, 用单晶 X-射线衍射分析, 得到其衍射强度。经典的分析方法 SHELXS97 (Sheldrick 1997) 为中心对称结构提供了强有力的证据。化合物的结构初步被证实和定义为原子排列不规则的 $Fm\bar{3}m$ 型空间群 [$a=6.1370(8)\ \text{\AA}$, $R(F)=3.76\%$]。

在多数情况下, 孪晶具有相似的中心对称结构, 我们把数据用孪晶测试技术分析 (Yeates 1997), 结果表明化合物不存在孪晶缺面(全部或部分)的特征。虽然如此, 我们还对多

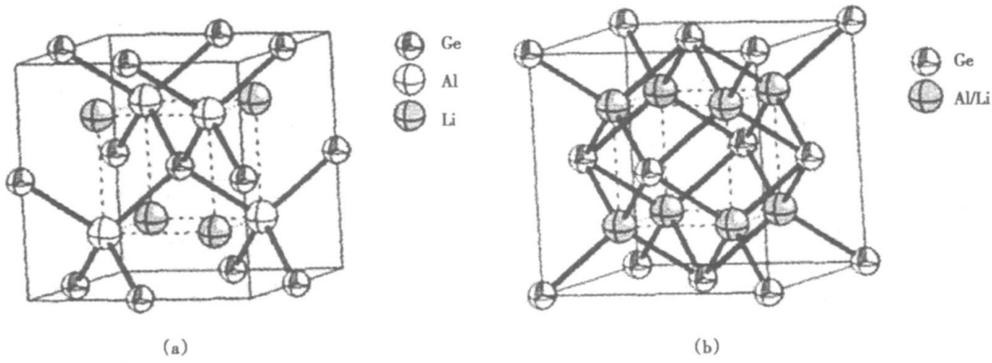


图 18 (a)AGeLi立方晶胞 $F43m$ 的同质异构体 I 结构图; (b)AGeLi立方晶胞 $F43m$ 的同质异构体 II 结构图

Fig 18 (a) Representation of the cubic cell of the $F43m$ AGeLi polymorph I (b) Representation of the cubic cell of the $Fm3m$ AGeLi polymorph II

表 7 同质异构体 I 中原子间的距离 (Å)

Table 7 Selected interatomic distances (Å) for (I)

Ge-Al	2.588 6(4)	Li-Al	2.989 0(5)
Ge-Li	2.588 6(4)		

种缺面的组合(镜面或二重轴)和孪晶异构体进行测试,但没有成功。最终,得到的化合物结构中, Li/Al在 $Fm3m$ 中心对称空间群中的 $4b$ 位置进行混合。AGeLi同质异构体 II (图 18b 和表 8)结构确定的依据是 SEM-EDX(扫描电镜/X-射线衍射电子能谱)和原子吸收分析(AA)。

表 8 同质异构体 II 中原子间的距离 (Å)

Table 8 Selected interatomic distances (Å) for (II)

Ge-Li/Al	2.657 4(4)	Li-Al/Li-Li/Al	3.068 5
----------	------------	----------------	---------

在原子排序规则的非中心对称结构 I 中, Ge 原子被 4 个 Al 和 4 个 Li 原子在 2.588 6(4) (Å) 处包围呈四面体结构。在原子排序不规程的中心对称结构 II 中, 4 个 Al 原子和 4 个 Li 原子统计分布在立方晶型顶部 Ge 原子的 2.657 4(4) (Å) 处。

为定量分析, 根据密度泛函理论, 利用能量梯度修正 (GGA-PW91), 总体能量平面波赝势技术 (USPPs), 以平面波为基集 (CASTEP 程序), 计算了晶体结构和电子结构, 获得了总体

能量、键结构、态密度以及 Mulliken 布居值。原子排序不规则的同质异构体 II 为保持 $Fm3m$ 对称结构的 $2 \times 2 \times 2$ 的单胞结构。其中 Ge 原子占据晶胞中的 $a(4)$, $b(4)$ 和 $d(24)$ 位置, Li 原子和 Al 原子在 $f(32)$ (x, x, x 分别为 0.623 3 和 0.870 5) 的位置。晶胞参数 6.092 Å 对于亚晶胞与实验值 ($a = 6.137 0$ (Å)) 相比仅偏离 0.73%。同质异构体 I 中, 晶胞参数为 6.026 Å, 与实验值 5.978 Å 相比仅偏离 0.80% (表 9)。总能量的计算表明, 非中心对称的同质异构体 I 要比中心对称的同质异构体 II 稳定 (表 10)。在 AGeLi 形成过程中, Li 原子填充 AGeLi 结构中的空位, 其晶胞参数为 6.252 (Å) ($Fm3m$) 或 6.406 (Å) ($F43m$)。

可以断定 AGeLi 化合物存在两种立方晶形结构。Al/Li 在 $4a$ ($Fm3m$ 中心对称结构) 位置的统计分布导致晶胞参数与 $F43m$ 相比增大了 0.16 Å。

3.3 Sm-CoGa 体系中特殊 Zintl 化合物

有研究发现铜系元素化合物具有超导特性, $PuCoGa_8$ 表现出较高的超导临界温度, 由 18.5K 提高到 22K。 $PuCoGa_8$ 表现出不寻常的反铁磁性超导电性, 对它的超导机理没有明确的阐述, 一直有很多争论。传统的以声子传导的超导材料如 Nb_3Sn 临界温度为 18K, MgB_2 临界温度为 39K。具有 $HoCoGa_8$ 类晶体结构的铜系元素化合物 $PuCoGa_8$ 引起很大的关注。以

表 9 同质异构体 I

Table 9 Polymorph I

晶体数据	
AGeLi	晶胞参数 25
$M_r = 106.51$	反射
立方体 $Fm\bar{3}m$	$\theta = 5.9 \sim 20.9^\circ$
$a = 5.9784(9) \text{ \AA}$	$\mu = 14.25 \text{ mm}^{-1}$
$V = 213.67(6) \text{ \AA}^3$	$T = 293(2) \text{ K}$
$Z = 4$	片晶, 金属黑灰色
$D_x = 3.312 \text{ Mg m}^{-3}$	$0.12 \times 0.07 \times 0.03 \text{ mm}$
Mo K α radiation	
数据收集	
Enraf Nonius CAD-4	$R_{\text{int}} = 0.040$
衍射计	$\theta_{\text{max}} = 34.5^\circ$
ω/θ 扫描	$h = 0 \rightarrow 9$
吸收校正: 数据	$k = 0 \rightarrow 9$
(SHELX76; Shelrick 1976)	$l = -9 \rightarrow 9$
$T_{\text{min}} = 0.32, T_{\text{max}} = 0.68$	3种反射标准
1083 反射标准	每 100 个反射
67 独立反射标准	强度衰退: $< 1\%$
$I > 2\sigma(I)$ 独立反射表征 27	
精修	
Refinement on F^2	$(\Delta\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.011$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.42 \text{ e}^{-3}$
$wR(F^2) = 0.028$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.12 \text{ e}^{-3}$
$S = 1.27$	消光校正: SHELXL97
反射 67	消光系数: $0.030(4)$
参数 6	绝对结构: Flack (1983),
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0094P)^2 + 0.1227P]$	28 Friedel pairs
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	Flack 参数: $-0.02(4)$

Ce 为基金属间化合物的物化性质被广泛研究, 上一年的相关论文超过了 200 篇。CaMIn₅ (M = Co, Rh, Ir) 系化合物是一类特殊的重费米子材料, 被认为可以用于解释超导和磁性间机理和相互关系。这类化合物由于低温时显示了特殊的磁性和不同寻常的超导特性而被认为最有机会用来解释其机理。由于 Sm 具有和 Pu 相近的电子构型和化学性质, Claud 研究了 Sm-Co-Ga 三元体系和体系中的 SmCoGa₅。在 Sm-Co-Ga 三元体系相图中以及皮尔森晶体结构手册中共报道了 18 个化合物。

3.3.1 Sm-Co-Ga 体系中特殊 Zintl 化合物的合成和测试

Sm-Co-Ga 三元体系存在许多稳定的化合

表 10 同质异构体 II

Table 10 Polymorph II

晶体数据	
AGeLi	晶胞参数 1298
$M_r = 106.51$	反射
立方体 $Fm\bar{3}m$	$\theta = 5.8 \sim 34.6^\circ$
$a = 6.1370(8) \text{ \AA}$	$\mu = 13.17 \text{ mm}^{-1}$
$V = 213.67(6) \text{ \AA}^3$	$T = 293(2) \text{ K}$
$Z = 4$	三角形, 金属黑灰色
$D_x = 3.312 \text{ Mg m}^{-3}$	$0.15 \times 0.12 \times 0.08 \text{ mm}$
Mo K α radiation	
数据收集	
Oxford 衍射	独立反射 41
Xcalibur CCD	
衍射计	$I > 2\sigma(I)$ 独立反射表征
ω 扫描	$R_{\text{int}} = 0.071$
吸收校正: 数据	$\theta_{\text{max}} = 34.6^\circ$
CrysAlis RED; Oxford	$h = -9 \rightarrow 9$
衍射	$k = -9 \rightarrow 9$
2001; Clark & Reil (1995)	
$T_{\text{min}} = 0.20, T_{\text{max}} = 0.41$	$l = -9 \rightarrow 9$
1298 反射标准	
精修	
Refinement on F^2	$W = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0546P)^2 + 2.038P]$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.038$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.090$	$(\Delta\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
$S = 1.27$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.93 \text{ e}^{-3}$
反射 41	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.72 \text{ e}^{-3}$
参数 4	消光校正: SHELXL97
	消光系数: $0.07(2)$

物。其中有 5 个 Sm-Ga 二元化合物、8 个 Sm-Co 二元化合物和 1 个 Co-Ga 二元化合物。由于 Ga 的熔点很低, 只有 303K, 使得它很容易在熔融态下合成金属合金。而 Sm 和 Co 的熔点分别为 1345 和 1768 K, 使得在制备 Sm-Co-Ga 三元体系的合金时, 传统的加热炉无法达到这样高的温度。利用电弧熔炼炉, 其主要的问题是低沸点成分易损失。这些损失可以通过调整电极的电流强度来减少。尽管利用高温炉和电弧熔炼炉会产生一些非均相的产物, 但还是成功地应用这些手段合成了迄今为止还未发现的化合物 SmCoGa₅、SmCoGa₄ 和 Sm₄Co₃Ga₆, 并测定了它们的晶体结构。

在充满氩气的手套箱中混合一定比例的

Co, Sm 或 Ga 元素, 将它们封存在钽管中, 在高温炉中反应, 合成二元化合物 CoGa_3 、 Co_3Sm 、 Co_3Sm 和 Ga_3Sm_5 。将合成的化合物充分研磨, 按一定比例混合研磨, 在压片机中压制成片状, 将此小片放入电弧熔炼炉中, 高温熔炼反应。在熔炼反应之后的合金圆球表面上会产生许多微小的单晶。通过 EDX 和单晶 X-射线衍射分析, 得到化学式和晶体结构。

以 Sm、Co、Ga 的原子比为 1:1:5 的比例, 在 1573 K 的高温炉中反应, 然后缓慢降温。可以得到均匀的、结晶性好的产物。主要成分为 $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{15}$, 同时化合物内部存在 SmGa_3 和 CoGa_3 。 $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{15}$ 的结构也用单晶 X-射线衍射来表征, EDX 分析原子比为: Sm/Co/Ga 0.176(2)/0.137(2)/0.687(3)。

表 11 $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{15}$ 和 SmCoGa X-射线衍射精细数据

Table 11 Crystallographic Refinement Data for $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{15}$ and SmCoGa

经验式	$\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{15}$	SmCoGa
分子量	473.43	488.17
晶形	四方体	斜方体
空间群	$P4/mmm$	$Cmcm$
晶胞参数 (?)	$a=6.0620(5)$ $b=6.0620(5)$ $c=11.1495(9)$	$a=4.1246(6)$ $b=15.608(2)$ $c=6.4556(9)$
$V(?^3)$	409.72(6)	415.6(1)
Z	1	4
密度	7.675	7.802
吸收系数 (mm^{-1})	42.768	43.129
$F(000)$	825	851
晶体尺寸	$0.25 \times 0.14 \times 0.06$	$0.14 \times 0.09 \times 0.08$
θ 值范围	$3.36 \sim 32.32$	$4.10 \sim 32.24$
集成 reflns	6873	3511
独立 reflns	474 [$R(\text{int})=0.0441$]	423 [$R(\text{int})=0.0432$]
completeness (%)	96.1	95.1
精修法	full matrix least squares on F^2	
数据 制约因素 / 参数	474 / 0 / 28	423 / 0 / 24
GOF on F^2	1.328	1.203
最终指数 [$I > 2\sigma(I)$] ^a	0.026 2 0.062 6	0.026 9 0.056 2
指数 (all data)	0.027 3 0.063 0	0.035 2 0.058 0
最大峰差	2.017 / -2.011	1.891 / -1.939

$$^a R1 = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|, wR2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / [\sum w(F_o^2)]^{1/2}$$

(未完待续)

用低温震动探针式磁强计 (VSM) 测定形状规整的 $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{15}$ 晶体的电阻, 测量范围为 1.6~300 K。用超导量子干涉磁强计 (MPMS XL7) 测定样品的磁性能。零场冷却磁化测量法 (ZFC) 测定样品 (测量范围 1.8~300 K)。

不论用准确原子比或过量 Ga 补偿电弧熔炼炉中挥发损失, 都得不到纯的 SmCoGa_5 化合物。他们采用了二元化合物 CoGa_3 和 SmGa_3 的熔融反应来合成 SmCoGa_3 化合物。首先将 Co, Ga 或 Sm, Ga 按比例封存在钽管中, 在高温炉中反应, 合成 CoGa_3 和 SmGa_3 。将这两种二元化合物按 1:1 比例混合, 充分研磨, 压制成片或块, 将混合块体置于真空熔炼炉中熔炼。在显微镜下看到的物相十分均匀。破碎后, 不能挑选出独立的单晶。X-射线衍射结果如表 11 所示。