

· 研究简报 ·

# 替代化合物 $Y(Ni, Si)_2$ 的合成及结构<sup>①</sup>

赵景泰 毛少瑜

(厦门大学化学系 厦门 361005)

对于具有过渡成键特性的金属间化合物,电子因素和原子尺寸效应在化合物形成及微观结构中都起着很重要的作用,不但表现在各种原子有其特殊的形成及原子配位环境规律<sup>[1,2]</sup>,而且也表现在组分及组成对化合物形成及结构的巨大影响。 $YNi_xSi_{2-x}$ 随着 Ni 含量的不同具有复杂的结构变化,在此区域可以形成三个稳定结构,既 AlB<sub>2</sub>,  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>和 GdSi<sub>2</sub>型<sup>[3]</sup>,文献中用粉末衍射方法初步确定了各个结构的形成与 Ni 含量的关系但缺乏单晶结构数据,使得组成的确定不准确,值得怀疑的是文献推测介于  $YNi_{0.33}Si_{1.56}$ 和  $YNi_{0.15}Si_{1.85}$ 之间存在两相区,这很难用 Ni 连续替代解释.本文报道了具有 AlB<sub>2</sub>型的  $Y(Ni, Si)_2$  化合物合成及单晶结构修正结果.

## 1 合成

$Y(Ni, Si)_2$ 金属间化合物样品采用电弧熔炼方法获得.块状纯金属(Y 99.99%, Ni 99.98%, Si 99.999%)按表观原子组分 2:1:4 称量,放在电弧炉内的铜坩锅中,系统抽真空至 1.6 Pa,然后充入高纯氩气(> 99.9%)清洗,抽空和清洗反复进行三次,最后充入高于一个大气压的氩气,以防止样品在熔炼过程中被扩散入炉中的氧气氧化.样品在水冷铜坩锅中反复翻转熔炼四次,以使样品达到均匀化.熔炼完成的样品表面呈现金属亮泽,表明熔炼过程中没有被氧化,样品熔炼后失重 < 0.5%.样品重新封入充高纯氩气( $4 \times 10^4$  Pa)的石英管中,在 800 °C 进行均匀化退火一个月.

## 2 结构解析及讨论

均匀化退火后的样品敲碎时,在显微境下可以看到微小晶体,挑选出的非规则形状晶体(平均半径: 0.2 mm)在 Philips PW 1100 四圆单晶衍射仪上进行了数据收集,经石墨单色化的  $Mo K\alpha$  ( $\lambda = 0.07107$  nm)射线,单胞参数由 15 条衍射点的实测  $\theta$  值经 LATCON 程序最小二乘精修得到.总共收集了 438 个衍射点 ( $\sin^2 \theta$ : 0~0.09875 nm<sup>-1</sup>;  $h$ : 0~3,  $k$ : 0~6,  $l$ : 0~8 和 Friedel 等效点), $k$ - $\theta$  扫描方式,平均后( $R_{int} = 0.0352$ )得到 120 个独立衍射点,两条强度监测点(10-1 和 110)的 8 次测量的最大变化分别为 0.6% 和 0.5%;吸收校正由球形吸收近似( $\mu = 29.195$  mm<sup>-1</sup>).非常散射因子取自“International Tables for X-ray Crystallography (1974, Vol. IV)”.根据实验衍射数据的系统消光规律可以判定可能的空间群为:  $P6/m$ ,  $P622$ 和  $P6/mmm$  (International Tables for Crystallography, 1983, Vol. A).从晶体的晶胞参数( $a = 0.39593(2)$  nm,  $c = 0.40567(4)$  nm,  $V = 0.055077(8)$  nm<sup>3</sup>)及可能空

① 本文 1997-08-16 收到; 国家自然科学基金青年基金及国家教委优秀年轻教师基金资助项目

间群,我们可以初步推断其可能的结构类型为  $AlB_2$ 并在结构修正时采用作为初始模型,初步修正时  $S_i$  的温度因子变负,表明此位置被部分  $Ni$  替代,结构的最后修正证实了模型的正确性.结构修正采用了 XTAL2.6程序包<sup>[4]</sup>,基于结构振幅  $|F|$  对原子位置和各向异性位移参数进行了全矩阵最小二乘修正,对于 101个独立可观察衍射点,5个修正参数,  $R = 0.056$ ,  $wR = 0.041$  [ $w = 1/\sigma(|F|)$ ],  $S = 1.053$ ,最后一轮修正变化量  $< 0.00005$ ,差值电子密度图上出现剩余峰的最高峰和后续峰的峰高没有大的跳跃,因此可以认为是噪音,最高峰(低谷)为  $6.1(-5.0) \times 10^3 \text{ e nm}^{-3}$ .这些较大的峰和谷主要来自不精确的球形吸收近似.  $Y(Ni, Si)_2$  晶体结构的原子位置和各向同性位移参数见表 1,晶体结构中的原子间距见表 2

表 1  $Y(Ni, Si)_2$ 的原子位置和各向同性位移修正参数(空间群  $P6/mmm$ )

Tab. 1 Atomic positional and isotropic displacement parameters for  $Y(Ni, Si)_2$  structure(space group  $P6/mmm$ )

原 子	x	y	z	$U_{iso}(\times 10^4 \text{ nm}^2)$
Y	0	0	0	0.61(4)
$S_i^a$	1/3	2/3	1/2	0.67(6)

a)  $S_i = 0.919(7) Si + 0.081(7) Ni$ 为占据同一晶体学位置的两个原子混合,其坐标和温度因子设为相同,占有率之和为 1.0

$Y(Ni, Si)$ 结构特点: 此结构类型的结构化学特点在文献中已有详细描述<sup>[5]</sup>,这里将从网络成键的角度讨论新化合物的结构.此结构中,每个  $Si$  原子和相邻三个  $Si$  原子成键,形成平面六边形面网, $Y$ 原子位于  $Si$ 原子面网之间,位于 12个  $Si$ 原子构成的六方柱中心.混合原子(主要为  $Si$ 原子)间距( $nm$ )为 0.22859,非常接近  $Si-Si$ 的共价键长 0.222,而小于金属键距离 0.2638;(共价半径:  $Ni$  0.115,  $Si$  0.111;金属半径:  $Ni$  0.1246,  $Si$  0.1319)<sup>[6]</sup>.这说明在此化合物中,混合原子的成键主要为共价键.另外,熔炼的样品在被敲碎时表现得非常脆,这是非常典型的共价成键特性,这一事实也支持了上述结论.

在表 2中可以看出,  $Y$ 的配位原子数为 18个,  $S_i$ 的配位原子数为 9个,处于三盖帽三棱柱的中心.这一方面符合文献 [1, 2]所总结出的金属间化合物中原子的配位数规律,另一方面也说明在此化合物结构中几何堆积因素也占了很重要地位.

在接近  $YNi_1Si_2$ 组成附近,随着  $Ni$ 含量的不同具有复杂的结构变化<sup>[3]</sup>:  $YSi_{1.58}$ 为  $AlB_2$ 结构,随着  $Ni$ 的逐步填隙和取代,此结构可以延伸到  $YNi_{0.75}Si_{1.25}$ ;对于  $YSi_2$ ,结构为  $GdSi_2$ 类型,随着  $Ni$ 的替代,到  $YNi_{0.05}Si_{1.95}$ 后结构转变为  $\alpha-ThSi_2$ 类型,  $Ni$ 含量直到  $YNi_{0.15}Si_{1.85}$ 保持此类型,值得怀疑的是文献推测介于  $YNi_{0.33}Si_{1.56}$ 和  $YNi_{0.15}Si_{1.85}$ 之间存在两相区,这很难用  $Ni$ 连续替代解释.而本文所确定的化合物  $YNi_{0.162}Si_{1.838}$ 结构仍为  $AlB_2$ 类型,这个组成和  $\alpha-ThSi_2$ 类型的  $Ni$ 最大含量的组成相联接,证明几乎不存在两相区,结构改变是由于  $Ni$ 对  $Si$ 的替代导致的相变.

表 2  $Y(Ni, Si)_2$ 晶体结构中的原子间距

( $Si-Si < 0.30 \text{ nm}$ ,其它  $< 0.40 \text{ nm}$ )

Tab. 2 Interatomic distances in  $Y(Ni, Si)_2$  structure

( $Si-Si < 0.30 \text{ nm}$ , others  $< 0.40 \text{ nm}$ )

$Y-12Si$	0.30561(1)	$Si-3Si$	0.22859(1)
6Si	0.39593(2)	6Y	0.30561(1)

## 参 考 文 献

- 1 赵景泰, 毛少瑜. 三元和四元金属间化合物中原子的配位数规律. 厦门大学学报(自然科学版), 1997, 36(2): 246~ 251
- 2 赵景泰. 金属间化合物中原子尺寸和电负性对配位环境的影响. 厦门大学学报(自然科学版), 1996, 35(4): 533~ 537
- 3 Rogl P. in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. eds. Gschneidner, Jr. & Eyring, L. - R., Amsterdam North-Holland, 1984 Vol. 7, Ch. 51, 229~ 235
- 4 Hall SR, Stewart JM. XTAL2. 6 User's Manual. Australia, and Maryland, USA Univ. of Western Australia, 1989
- 5 Zhao J-T. Structure determinations and crystal chemical interpretations of new compounds in the rare earth-transition metals-Aluminium, Silicon and Germanium systems. Switzerland University of Geneva, 1991
- 6 Pauling L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals An introduction to modern structural chemistry. 3rd ed Ithaca, New York Cornell University Press, 1960

Synthesis and Structure of  $Y(Ni, Si)_2$ 

Zhao Jingtai Mao Shaoyu

(Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

## Abstract

$Y(Ni, Si)_2$  was synthesized by arc melting method and its crystal structure was characterized by single crystal method. Crystallographic and refined structure parameters are as follows: chemical formula  $Y(Si_{0.92}Ni_{0.08})_2$ ,  $M_r = 149.98$ , hexagonal, partial substitutional variant of  $AlB_2$ -type, (191)  $P6/mmm$ ,  $a = 0.39593(2)$  nm,  $c = 0.40567(4)$  nm,  $V = 0.055077(8)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 4.521$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho = 29.195$  mm<sup>-1</sup> ( $M_oK = 0.07107$  nm),  $F(000) = 71$ ,  $T = 296$  K,  $wR = 0.046$  for 5 refined parameters and 101 contributing independent observed reflections. The Si-Si two-dimensional nets are characterized by bonds with mainly covalent feature. The Y atoms are coordinated by Si hexagonal prisms. All the Si atoms are at centers of the tri-capped-trigonal prisms. The structure changes of the  $YNi_xSi_{2-x}$  phase from  $GdSi_2$  to  $\alpha-ThSi_2$  and further to  $AlB_2$  type can be considered as phase transitions induced by the continuous Ni substitution on the Si sites.

## Key words

Crystal structure, Intermetallic compound, Rare earth-transition metal silicide