1.15

研究简报

敏读硼三元系理想粉末 X-射线衍射谱图的计算

申泮文 周永洽 郝存生* 车云霞

(南开大学化学系 天津)

本文设计一个程序,计算得到Nd-Fe-B四方晶系理想粉末X-射线衍射数据, 并绘出谱图, 至物相鉴定中可起标准卡片的作用。

关键词:粉末X--射线衍射谱图 钕铁硼四方晶系 计算机程序

钕铁硼永磁材料由于性能优异、成本较低已引起广泛兴趣。然而,由于钕铁硼四方 晶系纯相的晶体十分难得,至今仍无JCPDS标准卡片可查。本文依据Herbst等⁽¹⁾的中 子衍射结果,首先组合出所有的hkl晶面,据晶体所属空间群P4₂/mnm,及每个单胞中 8个Nd 原子、50个Fe原子、4个B 原子所处位置决定的消光判据,选出对产生衍射有意 义的晶面指标,确定对特定谱线有贡献的原子,计算各有效晶面系的间距d,并换算成 20值;再据此结果及中子衍射所得各原子的坐标,并考虑实验条件(Cu靶,入射线石 墨 单包器等)修正有关因子,计算各峰的相对强度,打印或描绘出计算结果。所得结果与 Saga wa⁽²⁾以及我们初步得到的实验谱图的符合均是满意的。

程序设计原理

Herbst等⁽¹⁾从铸锭粉末中拣选出Nd-Fe-B单相晶粒,由中子衍射数据得到Nd-Fe -B四方晶体所属空间群为P4₂/mnm, a_0 = 8.80Å, c_0 = 12.23Å,单胞包含4个Nd₂Fe₁₄B 单位(68个原子),密度为7.4g·cm⁻³。各原子的位置坐标见表1。

在设计程序时,我们首先用排列组合的方式组合出所有可能的品面指标 hkl。考虑到h、k、l越大对衍射的贡献就越小,我们取最大的h、k、1为8,四方晶系的a=b,使

^{&#}x27;83:汲硕上研究生

本文于1989年12月20日收到。

表 7 原子位置、座标和出现衍射的条件

Table 1 Atomic Positions, Coordinates of Positions and ConditionsLimiting Possible Reflections

atom position number of position eq.		coordinate of equivalent position	coordinate value	condition limiting possible reflection		
	Fe	k 1	16	X, Y, Z; X,	x y z	okl: k+l=2n
				Y, Z; Y + $\frac{1}{2}$,	0.266; 0.266;	ool: l=2n
				$\overline{X} + \frac{1}{2}$, $Z + \frac{1}{2}$;	0.000	hoo: h = 2n
				$\overline{Y} + \frac{1}{2}$, $X + \frac{1}{2}$,	۱ ۰	
				$Z + \frac{1}{2}$, $X + \frac{1}{2}$,		
				$Y + \frac{1}{2}, Z + \frac{1}{2},$		
		•		$X + \frac{1}{2}$, $\overline{Y} + \frac{1}{2}$,	· ·	
				$\overline{Z} + \frac{1}{2}$, Y, X	1	
·				Z; Y, X, Z;		
				X, Y, Z;		
				$Y + \frac{1}{2}, X + \frac{1}{2},$		•
				$Z + \frac{1}{2}$, $Y + \frac{1}{2}$,		
		: :		$X + \frac{1}{2}, Z + \frac{1}{2},$	1	
				$X + \frac{1}{2}, \overline{Y} + \frac{1}{2},$		
		1		$Z + \frac{1}{2}$, $X + \frac{1}{2}$,		
				$Y + \frac{1}{2}, Z + \frac{1}{2},$		
				Y, X, Z, Y	1 •	1
				A, L		

⇒ ** •

∼° **a**

Fe	k 2	16	same above	0.039;0.359,0.176	hkl: h+k+l = 2n
Fс	j	8	X, Y, Z, X, \overline{X} , Z, $\overline{X} + \frac{1}{2}$,).097;0.097;0.205	h k l: h + k = 2n; $l = 2n$
			$X + \frac{1}{2}$, $Z + \frac{1}{2}$,		
			$X + \frac{1}{2}, X + \frac{1}{2},$		
			$X + \frac{1}{2}$, $X + \frac{1}{2}$,		
			$X + \frac{1}{2}, \overline{Z} + \frac{1}{2},$		
		-	$X + \frac{1}{2}$, $\overline{X} + \frac{1}{2}$,		
			$\overline{Z} + 1$; X, X,		
			Z; X, X, Z		
Fe	<i>j</i> ,	8	same above	0.318;0.318;0.247	
ŀe	e	4	$O, O, Z; \frac{1}{2},$	/ / 0.113	
			$\frac{1}{2}$, $Z + \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$,		
			$\frac{1}{2}$, $Z + \frac{1}{2}$; O,		
-			0, <u>Z</u>		
Fe	с с	4	0, ¹ / ₂ , 0; 0,		
	 		$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}0, \frac{1}{2},$		•
			$\frac{1}{2}$ O, O		· · ·
Nd	f	4	X, X, O, \overline{X} ,	0.266;0.266	
			\overline{X} , O, $\overline{X} + \frac{1}{2}$,		
			$X + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, X +$		
100 100 100 100 100 100			$\frac{1}{2}$, $\overline{X} + \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$		

. .

₹.

Nď	g	4	X, X, O, X,	0.139;-0.139	
			X, O, $X + \frac{1}{2}$,		
			$X + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, X +$		
			$\frac{1}{2}$, $\overline{X} + \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$		
В	g	4	same above	0.368;-0.368	

某些不同的晶面指标实际代表同一晶面,再考虑到表1所列各原子所处位置出现衍射的 条件⁽³⁾,不包含有贡献原子的晶面对衍射是无效的。在程序中包含一个选出对衍射有 效晶面的判断程序。对每一组有效的h、k、l值,由下式计算晶面间距d_{blu}及衍射角θ_{blut}

$$\mathbf{d}_{\mathbf{k}\mathbf{k}\mathbf{l}} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

 $2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda$

在我们的实验条件下λ=1.542Å。

各衍射峰的强度I=K·P·L·T·A·m·|F|^{2C47}。我们旨在计算各峰的相对强度,式 中的常数因子K可以略去。吸收因子A和温度因子T对衍射强度的影响可大致抵消^{C43}, 这两个因子也可略去。需要考虑的4个因子中,P称偏极化因子^{C53},在我们的实验条件 下

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta_{hkl}}{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}$$

式中的6m取45°, 6hkl已计算得到。Lorentz因子L在粉末法中有下式

 $\mathbf{L} = (2\sin^2\theta_{\mathbf{h}\mathbf{k}\mathbf{l}}\cos\theta_{\mathbf{h}\mathbf{k}\mathbf{l}})^{-1}$

多重因子m与衍射类型及晶体所属Laue 点群有关。需逐个判断hkl类型选取m值,见表2。

表 2 多重因子维值 (4)

Table 2 Multiplicity Factor	
-----------------------------	--

diffraction type (hkl)	h kl	hhl, hol, hko	hho, hoo	ool
factor multiplicity	16	8	4	2

结构因子F由各原子的X、Y、Z坐标及所在晶面的h、k、1决定

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{6.8} f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

3卷

Ą.

其中

$$f_{j} = f_{oj} + \Delta f_{j}' + i\Delta f_{j}''$$

式中的fol由经验公式确定

$$f_{oj} = \sum_{i=1}^{4} a_{ij} \exp \left[-b_{ij} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] + c_j$$

系数 a_i 、 b_i 和c见表3。 Δf_1 /和 $\Delta f^{(\prime\prime}$ 可由国际表查得⁽³⁾,摘录见表4。

\mathbf{z}_3 \in \mathbf{i}_1, \mathbf{b}_1, \mathbf{c}_{\mathbf{u}}^{(4)}

			1 4010	J Data					
Atom	a 1	<i>b</i> ,	a ₂	<i>b</i> ₂	a,	b ,	α ₁	b ,	c
В	2.0545	23.219	1.3326	1.0210	1.0979	6).35)	0.7368	0.1103	-0.1932
Fe	11.769	4.7611	7.3373	0.3072	3.5222	15.351	2.3945	76.881	1.0363
N d	22.685	2.6625	19.635	0.2106	12.771	13.885	2.8511	137.90	1.9819

表	4 Δf	',≉n ∆fj″	値の	}-
Table 4	Data	of $\Delta f_{J}'$	and	Δf ŋ ″

		Cuka
atom	Δf j ′	Δſ j ″
B	0.008	0.001
Fc	- 1.179	3.20 t
Nd	-3.431	10.933

计算结果

计算机绘制的理想谱图与Sagawa等报道的谱图⁽²⁾的比较见图1。除θ=23.75°预 计由(211)晶面产生的一条计算谱线未能在实验谱上观察到外,所有相对强度在10%以 上的谱线都与实验谱相符,晶面指标也全部符合。实验谱上某些较宽的谱线在理想谱上 可以分辨出精细谱线(例如:θ=39.59与39.76°、43.02与43.20°、43.57至43.73、44.29 与44.45°处的谱线)。某些较弱的谱线在实验谱上观察不到显然是受仪器灵 敏度的限 制。某些较弱的谱线在实验谱上有较大强度可能是受富敏、富铁等杂相的影响。考虑这 些因素后,理想谱与实验谱的符合是令人满意的。





Fig. 1 Comparison of calculated spectrum (a) with experimental spectrum(b)

参考文献

- [1] Herbst, J.F., Croat, J.J., Pinkerton, F.E. and Yelon, W.B., Phys. Rev., 29B, 4176(1984).
- [2] Sagawa Magawa, Mutsuura Yutaka and Fujimuru Setsuo, Eur.Pat.Appl. EP, 161, 662 (Cl.HD|F!/04), 29, Feb. 1981; JP Appl., 82/145, 072, 21, Aug.1982
- [3] International Tables for X Rays Crystallography, Kynoch, Birmingham, 1952
- 〔4〕周公度,晶体结构测定,科学出版社,(1981).
- (5) Kerr, K.A. and Ashmore, J.P., Acta Cryst., A30, 176(1974).

CALCULATION OF IDEAL X-RAY POWDER DIFFRACTION SPECTRUM OF Nd-Fe-B TERNARY SYSTEM

Shen Panwen Zhou Yongqia Hao Cunsheng Che Yunxia (Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Based on the data of neutron diffraction, the ideal X-ray powder diffraction spectrum of Nd-Fe-B tetragonal system has been calculated and drawn by use of microcomputer. The program is written in the BASIC language. The result calculated is in agreement with experimental one, and is indeed expected to play a role of standard card in phase characterzation.

Keywords X-ray powder diffraction spectrum Nd-Fe-B tetragonal system computer program