氧化钇粉末晶体的原子热振动*

郭田田 香 莲† 彭 飞 包文秀
内蒙古民族大学 物理与电子信息学院,内蒙古 通辽 028043

收稿日期:2017-05-31;接收日期:2017-7-31

【摘要】 利用 GN-2 型高能球磨机研磨了 Y_2O_3 粉末晶体,用 BT-1600 图像颗粒分析仪对研磨时间为 0 h 和 20 h 的两份样品进行了分析.室温条件下,利用 X 射线衍射实验检测了晶体结构的变化,并且利用 RIETAN-2000 程序进行了晶体结构精修得到了原子热振动的大小.运用 MEM 解析方法实现了 2D(平面)和 3D(立体)的等高电子密度分布的可视化.

关键词: 晶体结构;X 射线衍射;MEM 解析;原子热振动
PACS: 6110M,6140G

1 引　　言

氧化钇是一种非常重要的稀土氧化物,具有稀土元素独特的 4f 层电子结构[1].室温下呈现立方相结构,具有良好的耐热、耐腐蚀性和高化学稳定性[2-3]等特点,在陶瓷材料、激光元件[4]、荧光材料[5]、材料掺杂[6]和催化[7]等方面有广泛的应用.

Rietveld 解析方法在精修晶体结构方面的应用非常广泛,Xianglian[8-10]、Zhao Minlan[11]等人通过解析晶体在 X 射线、中子衍射实验中产生的热漫散射强度得出了原子间相关效应值,从而推导得到晶体的原子间力常数.

本研究对 Y_2O_3 粉末晶体进行了研磨,运用 BT-1600 图像颗粒分析仪分别检测了研磨时间为 0 h 和 20 h 的两份 Y_2O_3 样品,并对两种样品进行 X 射线衍射实验,用 RIETEN-2000[12]程序精修了晶体结构,利用 Maximum Entropy Method (MEM) 解析方法通过 Practice Iterative MEM Analyses (PRIMA)程序和 Visualization of Electron/Nuclear Densities (VEDN)[13]程序将等高电子密度分布可视化,与 Y_2O_3 结构模型进行比较.

2 实验和结果

首先,采用 GN-2 型高能球磨机研磨氧化钇粉末晶体,将研磨时间为 0 h 和 20 h 的两份样品分别用 BT-1600 图像颗粒分析仪进行分析,显微镜下图像如图 1,其中 (a) 为球磨 0 h 的氧化钇图像,(b) 为球磨 20 h 的氧化钇图像,分析结果表示在表 1 中.

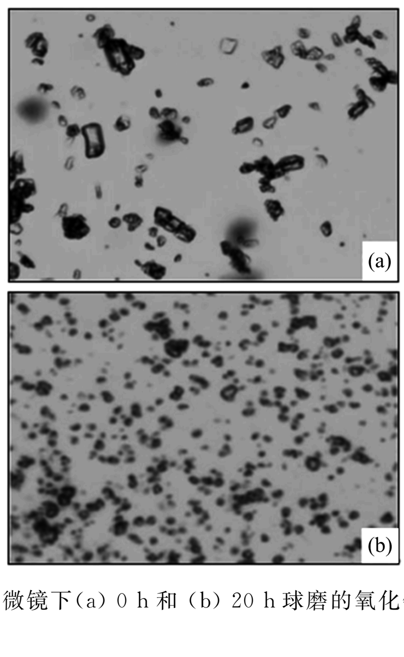

图 1　显微镜下(a) 0 h 和 (b) 20 h 球磨的氧化钇的图像

* 内蒙古自治区自然科学基金面上项目(2014MS0109)、内蒙古自治区留学回区人员小额资助经费项目资助的课题. †E-mail:nmmdxl@163.com

表 1 BT-1600 图像颗粒分析仪分析结果

球磨时间/h	颗粒数目	最大粒径/μm	平均粒径/μm	比表面积/m^2/g
0	920	2.59	0.85	0.375
20	774	0.98	0.47	0.841

从图 1 可知,研磨时间为 0 h 的氧化钇呈现不规则矩形,经过 20 h 的球磨过程,氧化钇颗粒在相同的放大倍数下与原始样品比较,粒径明显减小,平均粒径由 0.85 μm 减少到 0.47 μm; 形状也发生了改变,由原来的不规则矩形变为类球形的细小微粒. 从表 1 可以很明显的看出,研磨时间为 0 h 的氧化钇与研磨时间为 20 h 的氧化钇相比,最大粒径减小,平均粒径减小,比表面积明显增大.

利用东北大学 X'Pert PRD MPD 型 X 射线衍射仪进行了衍射实验,使用的 X 射线的波长为 1.54 Å,扫描范围 10°~90°,在室温条件下,分别对研磨时间为 0 h 和 20 h 的两份样品进行 X 射线衍射实验,实验结果如图 2 所示.

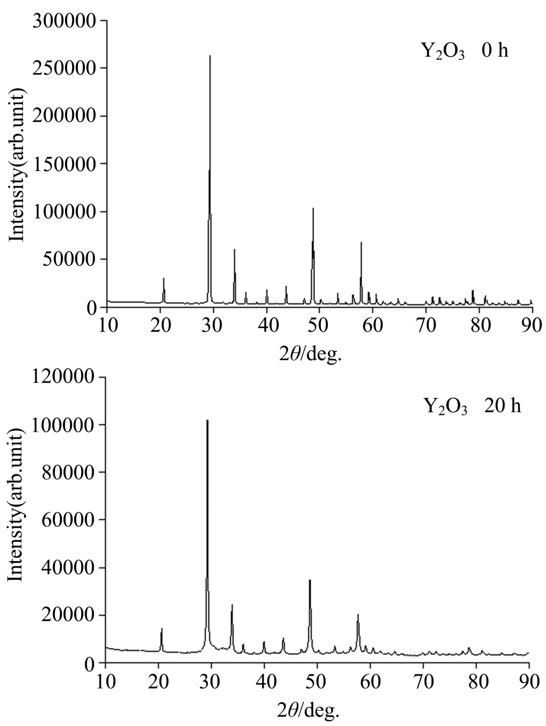

图 2 研磨 0 h 和 20 h 的 Y_2O_3 的 X 射线衍射结果

对比图 2 中的两图,可知 0 h 和 20 h 的氧化钇衍射峰位置基本相同,说明 Y_2O_3 的晶体结构没有改变. 衍射峰强度随研磨时间的增长而减小,峰宽明显变大. 说明 Y_2O_3 粉末晶体的晶粒明显减小了. 与图 1 和表 1 中得到的结果相符.

3 数据分析

Y_2O_3 属于立方晶系,空间群为 Ia3(No. 226)[14],结构模型如图 3 所示. 根据 Rietveld 解析方法用 RIETEN-2000 程序精修了研磨时间为 0 h 和 20 h 的 Y_2O_3 晶体结构,精修图谱表示在图 4 中.

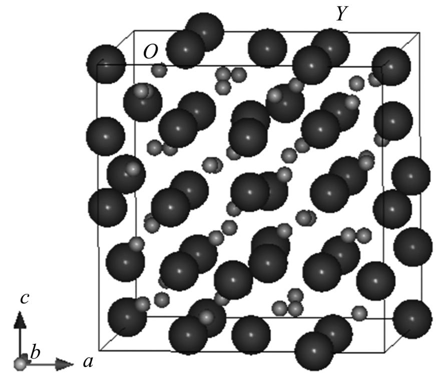

图 3 Y_2O_3 晶体结构模型

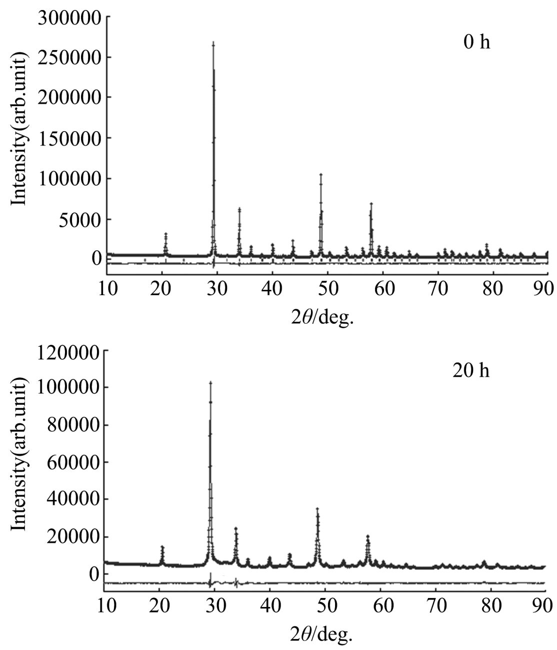

图 4 研磨时间 0 h 和 20 h Y_2O_3 结构精修图谱

在图 4 中,点线表示 X 射线衍射实验的实验结果,实线是计算值,下方波动的线为两者的差值. 从精修结果可以看出研磨时间为 0 h 和 20 h 的 Y_2O_3 的实验结果和计算结果匹配度很高. 精修结果表示在表 2 中,R 为判别因子,10%以下时,代表精修得到的晶体结构参数非常接近真实值; 其中 R_{wp} 最能反映拟合的优劣,R_{wp} 的变化能指示精修方向,受到衍射谱每点实测强度及所用背底强度准确性的影响;R_p 是实验与理论差的百分比;R_e 是 R_{wp} 的期望

值，是通过与测量强度有关的统计误差导出的；R_I 和 R_F 是由衍射峰的积分计算而来；S 为比例因子，是 R_{wp} 与 R_e 的比.

表 2　Rietveld 精修结果

X-ray	0 h	20 h
R_{wp}/ %	3.90	4.16
R_p/ %	2.82	2.96
R_e/ %	1.33	1.39
R_I/ %	3.83	3.50
R_F/ %	2.88	1.56
S	2.93	2.98

表 3　Y_2O_3 的晶体结构参数

	0 h	20 h
a/Å	10.6045	10.6054
x_O/Å	0.38893	0.39338
y_O/Å	0.14691	0.14740
z_O/Å	0.38624	0.38846
x_{Y1}/Å	−0.03011	−0.03008
y_{Y1}/Å	0	0
z_{Y1}/Å	0.25	0.25
x_{Y2}/Å	0.25	0.25
y_{Y2}/Å	0.25	0.25
z_{Y2}/Å	0.25	0.25
B_{Y1}/Å^2	0.836	0.861
B_{Y2}/Å^2	0.804	0.834
B_O/Å^2	0.517	0.536

表 4　Y_2O_3 的原子配位数与原子间距

	Z	r/Å	
		0 h	20 h
O−Y1	1	2.2160	2.1722
O-Y1	1	2.2716	2.2932
O-Y1	1	2.2917	2.2933
O-Y2	1	2.3349	2.3775
O-O	2	2.7907	2.7804
O-O	2	2.9633	3.0440
O-O	1	3.2141	3.1386
O-O	2	3.5029	3.4751
O-O	2	3.6092	3.5714
O-O	2	3.6463	3.6530
O-O	1	3.8083	3.8530
Y1-O	2	2.2160	2.1722
Y1-O	2	2.2716	2.2932
Y1-O	2	2.2917	2.2933
Y1-Y2	2	3.5307	3.5312
Y1-Y1	4	3.5451	3.5456
Y1-Y2	2	3.9814	3.9815
Y1-Y1	4	3.9942	3.9943
Y2-O	6	2.3349	2.3775
Y2-Y1	6	3.5307	3.5312
Y2-Y1	6	3.9814	3.9815

表 2 是精修的结果，表 3 与表 4 是晶体结构精修结果中的各种参数.表 3 中的 a 为晶格常数，B 为原子热振动的各向同性温度因子.从结果可看出，晶格常数随研磨时间增大而稍微变大，而原子位置和 B 几乎没有变化. 表 4 中，Z 代表原子配位数，r 表示原子间的距离.从表 4 中可看出，研磨时间增长，原子配位数 Z 不变，原子间距离 r 稍微有变化.

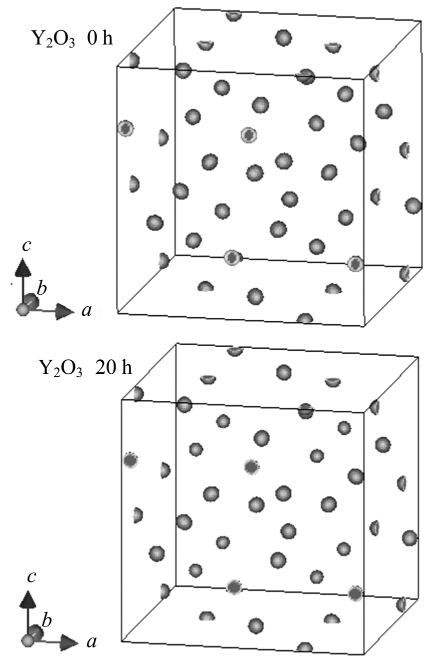

图 5　10 e/ Å^3 附近 0 h 和 20 h Y_2O_3 的等高电子密度分布图

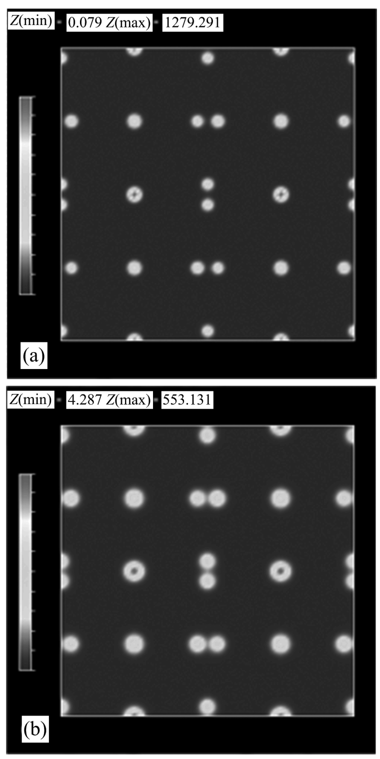

图 6　(010)晶面的 (a) 0 h 和 (b) 20 h Y_2O_3 的电子密度分布图

图 5 与图 6 是利用基于 MEM 解析方法的 PRIMA 程序和 VEDN 程序,在 128×128×128 像素中,计算得到的研磨时间为 0 h 和 20 h 的 Y_2O_3 的 3D(立体)和 2D(平面)等高电子密度分布图谱,从图中可看出原子位置和配位数几乎无变化.钇(Y)原子的原子序数是 39,氧(O)原子的原子序数为 8,X 射线是与电子相互作用,X 射线对氧原子的测量灵敏度不足,故图 5 与图 6 中只有钇(Y)原子而没有显示出氧(O)原子附近的电子密度分布.若需要显示氧原子,可做中子衍射实验.对比图 5 中的两图,晶体结构没有随着晶粒线度的减小而改变;图 5 与图 3 相比结构相同,证明了实验结果的准确.图 6 中 a、b 两图中,Z 代表电子密度,图 a 中,Z(min)=0.079,Z(max)=1279.291. 图 b 中,Z(min)=4.287,Z(max)=553.131. 两幅图中圆点大小不同的原因是观察的高度与电子密度范围不同,若观察的高度与电子密度范围相同,则两幅图一样.

4 结 论

本次研究精修了研磨时间分别为 0 h 和 20 h 的 Y_2O_3 的晶体结构,随着研磨时间增长,晶粒粒径明显变小,晶格常数变大,得出了原子热振动的各向同性温度因子 B 的大小,$B=8\pi^2(\overline{u^2})$,$\overline{u}^2$ 代表反射面法向方向的原子离开平衡位置平均平方位移,与温度有关,温度不变,B 不变,与预计相符.证明了实验结果的准确性. 原子热振动与温度有关,研磨时间分别为 0 h 和 20 h 的两份 Y_2O_3 样品的 X 射线衍射实验皆为室温下进行,原子热振动几乎没有区别. 在研究材料的热学性质时,B 是一个重要的参数,它是计算电导率、德拜温度因子、原子热振动相关效应、解析晶体振动和热漫散射的必要参数,对材料的研究提供重要的理论和参考价值.

参 考 文 献

[1] 赵霞,唐竹兴.现代技术陶瓷,**30** (2009),14.

[2] S. L. Robindro,R. S. Ningthoujam,V. Sudarsan,I. Srivastava,S. S. Dorendrajit,G. K. Dey,S. K. Kulshreshtha. *Nanotechnol.*,**19** (2008), 055201.

[3] S. Ray,S. F. León-Luis,F. J. Manjón,M.A. Mollar,Óscar Gomis, U. R. Rodriguez-Mendoza, S. Agouram, A. Muñoz, V. Lavín. *Curr.Appl. Phys.*,**14**(2014),72.

[4] 张浩佳,杨秋红,周洪旭,徐军.无机化学学报, **25**(2009),578.

[5] 陈江涛,邓棋,李晨健,张姣,江学良.武汉工程大学学报,**38** (2016),139.

[6] 张君君,仲亚,沈晓冬,崔升,孔勇,冀黎莉,李博雅.无机化学学报,**30** (2014),793.

[7] H. M. Liu,D. He. *Int.J. Hydrogen Energy*, **36** (2011),14447.

[8] 香莲,赵敏兰,佐久间隆,井川直樹.原子与分子物理学报,**32** (2015),499.

[9] 香莲,赵敏兰,佐久间隆,历英.内蒙古民族大学学报(自然科学版),**29** (2014),11.

[10] 香莲,赵敏兰,李培芳,佐久间隆.内蒙古民族大学学报(自然科学版),**30**(2015),185.

[11] 赵敏兰,香莲.原子与分子物理学报,**31**(2014), 982.

[12] F. Izumi,R. A. Young. *Oxford Univ.*,(1993),chap .13.

[13] F. Izumi,R. A. Dilanian. *Transworld Res. Network*, Vol.3, Part Ⅱ,(2002),699.

[14] A. B. Belonoshko,G. Gutierrez,R. Ahuja,B. Johansson . *Phys. Rev.B*,**64**(2001),184103.

Atomic Thermal Vibration of Yttrium Oxide Powder

GUO Tiantian　　Xiang Lian　　PENG Fei　　BAO Wenxiu

College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia University for Nationalites, Tongliao 028043, *China*

Received date: 2017-05-31; accepted date: 2017-07-31

【Abstract】 Using GN-2 high energy ball mill grinding Y_2O_3 crystal, the two samples were analyzed by BT-1600 image particle analyzer which grinding time of 0 h and 20 h. The change of crystal structure was tested by X-ray diffraction at room temperature. The crystal structure was analyzed by RIETAN-2000 program and we obtained the size of atomic thermal vibration . The visualization of 2D (plane) and 3D (cubic) was realized by MEM analysis method.

Keywords: Crystal structure; XRD; MEM analysis; Atomic thermal vibration

PACS: 6110M, 6140G

* Project supported by the Inner Mongolia Autonomous Region Natural Science Foundation of China (2014MS0109) and small funded project for returned students from the Inner Mongolia Autonomous Region.