

ErCoSn 的 X 射线粉末衍射数据及 Rietveld 结构精化^①

吴世伟 张丽萍 曾令民 严嘉琳 何 维*
(广西大学材料科学研究所, * 广西大学物理系, 南宁 530004)

摘 要 报道了 ErCoSn 的 X 射线粉末衍射数据, 并运用 Rietveld 法对 X 射线衍射谱进行了精化。ErCoSn 是正交结构, 空间群 Pnma, $a = 7.1341 \text{ \AA}$, $b = 4.5045 \text{ \AA}$, $c = 7.4611 \text{ \AA}$, $V = 239.77 \text{ \AA}^3$, $D_x = 9.553 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$, $R_p = 11.48\%$, $R_{wp} = 14.84\%$, 品质因数 $F_{30} = 52(0.0093, 62)$ 。

关键词 ErCoSn X 射线粉末衍射 Rietveld 精化

中图法分类号 TG115.222

稀土-过渡族-Sn 三元化合物由于结构的多样性受到广泛关注^[1, 2], Skolozdra^[3] 曾报道 ErCoSn 为 TiNiSi 型结构, 空间群为 Pnma. Dwight^[4] 也对 ErCoSn 的晶体结构及 Mossbauer 效应进行了研究。但粉末衍射卡(PDF)上尚未报道 ErCoSn 的 X 射线粉末衍射数据, 因此, 精确研究 ErCoSn 的晶体结构和 X 射线粉末衍射数据对鉴定稀土-过渡族-Sn 系列化合物有重要意义。本文着重对 ErCoSn 的晶体结构和 X 射线粉末衍射数据进行研究。在此基础上, 用 Rietveld 法对该化合物进行结构精化研究。

1 实验过程

ErCoSn 样品是在氩气保护下用真空电弧炉熔炼制成。采用了尽可能高纯的材料(99.9% Er; 99.999% Co; 99.99% Sn)。为确保样品均匀化, 样品反复熔炼 5 次。为达到平衡态, 熔炼后的样品用钽箔包裹, 密封在高真空的石英管内, 在 1050 °C 退火 1 个月。样品成分

用电子探针确证。粉末样品用玛瑙钵研磨至平均颗粒度小于 10 μm 。

实验过程中, 粉末样品放置采用 Schreiner^[5] 建议的铝框样品架“Rear Loading”装样技术。衍射强度数据收集采用带石墨单色器的 Rigaku D/max-RC 衍射仪, 仪器条件为: 发散狭缝 1°, 接收狭缝 0.15 mm, 闪烁计数器和铜发射源 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$), 工作电压和电流为 50 kV 和 180 mA。2 θ 扫描范围从 10° 到 120°, 采用 0.01(°)/s 的步扫描。实验在室温下(25 $\pm$ 1) °C 进行。高纯硅粉作内标, 用 NIST SRM 1976 标准校准衍射强度。并用 Rietveld 全图拟合法^[6, 7] 分析 XRD 谱。实验过程亦见文献[8, 9]。

2 实验结果与讨论

ErCoSn 的晶体结构用 X 射线衍射确证。ErCoSn 是正交结构, 空间群 Pnma。X 射线粉末衍射数据及用 Lazy Pulverix Program 计算值如表 1 所列。扣除极少量的 Er_2O_3 的衍射峰

① 国际衍射数据中心(ICDD) Grant-in Aid(94-02) 及广西自然科学基金资助项目(9514007)

收稿日期: 1998-12-03; 修回日期: 1999-04-01 吴世伟, 男, 29 岁, 硕士, 工程师

外,所有衍射峰均用 TREOR Program 实行指标化;并由 Smith and Snyder^[10]判据 ($F_N = 1/ < \Delta 2\theta > N/N_{\text{poss}}$) 判断粉末衍射指标化的可信度,得到 $F_{30} = 52(0.0093, 62)$ 。

ErCoSn 的 XRD 用 DBWS-9411 软件^[11]进行 Rietveld 法结构精化。少量的氧化物相

Er₂O₃ 也包含在精化过程中。Pseudo-Voigt 函数用来描述峰型。总共 33 个可变参数,包括 3 个多项式背底参数,10 个主相结构参数和 20 个 Er₂O₃ 相参数及零点,规模因子、样品放置、择优取向、半峰宽等球参数同时进行精化。结晶学数据及 Rietveld 结构精化结果如表 2 所列。

表 1 ErCoSn 的 X 射线粉末衍射数据

Table 1 X-ray powder diffraction data for ErCoSn

$2\theta_{\text{obs}}/(^{\circ})$	I_{obs}	d_{obs}	hkl	$d_{\text{cal}}/(\text{\AA})$	I_{cal}	$\Delta(2\theta)/(^{\circ})$	$2\theta_{\text{obs}}$	I_{obs}	d_{obs}	hkl	$d_{\text{cal}}/(\text{\AA})$	I_{cal}	$\Delta(2\theta)/(^{\circ})$
17.202	1	5.151	101	5.156 3	1.1	0.019					511	1.338 2	1.5
23.059	5	3.854	011	3.856 2	5.8	0.014	70.614	5	1.332 8	224	1.332 6	4.4	- 0.012
23.854	3	3.727	002	3.730 6	2.7	0.021	72.070	3	1.309 4	422	1.309 3	2.6	- 0.009
26.260	10	3.391	111	3.392 3	12.6	0.011	73.628	6	1.285 5	033	1.285 4	6.2	- 0.007
26.966	16	3.304	102	3.305 8	10.9	0.017	74.146	9	1.277 8	512	1.277 9	7.8	0.008
			201	3.218 2	3.9		77.897	6	1.225 4	125	1.225 5	5.3	0.007
33.615	46	2.664	112	2.665 1	41.8	0.015					106	1.225 0	1.2
34.223	100	2.618	211	2.618 6	100.0	0.007					423	1.218 8	1.4
34.778	47	2.577	202	2.578 1	30.7	0.009					315	1.217 0	2.4
38.287	10	2.349	103	2.348 4	10.3	- 0.009					521	1.189 9	1.0
39.760	25	2.265	301	2.265 7	20.0	0.009					600	1.189 0	1.1
39.998	40	2.252	020	2.252 2	38.0	- 0.001	81.341	3	1.182 0	116	1.182 1	2.5	0.011
41.432	39	2.177 6	013	2.177 2	43.4	- 0.006					206	1.174 2	1.1
43.414	4	2.082 7	113	2.082 4	5.5	- 0.004					601	1.174 2	1.4
44.733	9	2.024 3	311	2.024 1	3.3	- 0.014					431	1.135 3	1.2
45.167	2	2.005 8	302	2.005 3	5.3	- 0.012	86.352	5	1.126 1	040	1.126 1	2.9	0.007
48.881	7	1.861 8	122	1.861 3	4.0	- 0.008					612	1.098 7	1.0
			221	1.845 2	1.5			611	1.136 2	1.0	126	1.076 2	1.5
49.722	2	1.832 2	312	1.831 9	1.6	- 0.008					316	1.070 4	2.4
51.168	7	1.783 8	400	1.783 5	4.4	- 0.008					620	1.051 5	1.4
53.244	5	1.719 0	303	1.718 8	3.9	- 0.009	94.446	5	1.049 5	334	1.049 5	4.8	0.012
54.007	14	1.696 5	222	1.696 2	15.4	- 0.012					613	1.043 5	1.5
54.743	4	1.675 5	114	1.675 2	4.0	- 0.009					433	1.042 8	1.2
			410	1.658 3	3.3						226	1.041 2	1.5
55.551	7	1.653 0	204	1.652 9	5.0	- 0.012					242	1.032 0	2.4
56.561	11	1.625 8	123	1.625 5	5.8	0.003	96.661	4	1.031 2	505	1.031 3	3.0	0.007
56.833	7	1.618 7	411	1.618 8	5.0	0.003					143	1.015 4	1.0
			402	1.609 1	3.0			524	1.012 3	1.1	017	1.037 2	1.3
57.649	12	1.597 7	321	1.597 3	11.7	- 0.015					341	1.008 4	2.1
			214	1.551 7	1.6		101.233	5	0.996 6	532	0.996 7	3.5	0.013
			322	1.497 7	3.7						614	0.978 7	1.4
63.659	8	1.460 6	105	1.460 6	5.3	0.001					307	0.972 6	1.3
			403	1.449 4	1.3	10					335	0.967 0	1.2
			420	1.398 2	3.5						440	0.952 2	1.0
66.999	16	1.395 7	314	1.395 5	13.9	- 0.011				136	0.949 2	1.3	
67.339	4	1.389 4	115	1.389 4	2.1	- 0.002					343	0.942 0	1.0
67.872	6	1.379 8	413	1.379 7	3.2	- 0.006	110.501	5	0.937 5	525	0.937 6	5.1	0.025
			323	1.366 4	3.3								
			231	1.360 7	10.3								

表 2 ErCoSn 的晶体结构数据

Table 2 Crystal structure data for ErCoSn

Crystal system	Space group	Lattice parameter / Å	Volume of the unit cell / Å ³	No. of formula unit per cell	Calculated density / (g·cm ⁻³)	R _p / %	R _{wp} / %	S = R _{exp} / R _{wp}
Orthorhombic	Pnma (No. 62)	a = 7.134 1 b = 4.504 5 c = 7.461 1	239.77	4	9.553	11.48	14.84	3.08

精化后晶格常数为 $a = 7.134\ 1\ \text{\AA}$ $b = 4.504\ 5\ \text{\AA}$ $c = 7.461\ 1\ \text{\AA}$ $R_p = 11.48\%$, $R_{wp} = 14.84\%$, 拟和程度因子 $S = 3.08$ 。图 1 为 ErCoSn 的 Rietveld 精化计算的和观测的 XRD 谱。精化结果同时显示样品中 97.87% 的质量为 ErCoSn 相。精化原子位置及原子间距如表 3 及表 4 所列。

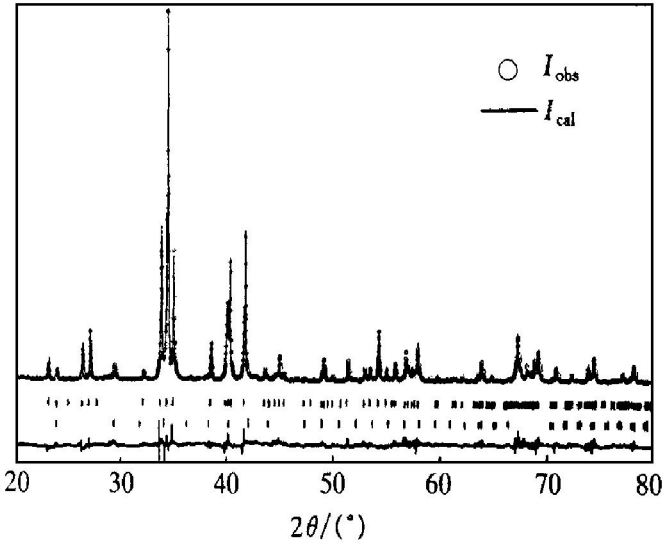


图 1 ErCoSn 的 X 射线谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of ErCoSn

表 3 ErCoSn 的原子占位

Table 3 Atomic coordinates for ErCoSn

Atom	site	x	y	z	BTEMP
Er	(4c)	-0.01517(4)	1/4	0.20329(8)	0.80
Co	(4c)	0.16625(4)	1/4	0.56136(1)	1.37
Sn	(4c)	0.79248(6)	1/4	0.60170(8)	0.82

表 4 ErCoSn 的原子间距(Å) (< 4.0 Å)

Table 4 Interatomic distances for ErCoSn(Å) (< 4.0 Å)

Er-Er	3.778 1 3.636 1 2.971 2	Er-Sn	3.095 6 3.113 7 3.159 7
Er-Co	3.015 2 3.053 4 3.515 4		3.278 6 2.578 4
Co-Co	3.393 6	Co-Sn	2.676 4 2.669 2

REFERENCES

1 Dwight A E. J Less-Common Met, 1983, 93: 411-13.
2 Dwight A E. J Less-Common Met, 1984, 102: L9-L13.
3 Skolozdra R Y, Koretskaya O E and Gorelenko Yu K. Ukr Fiz Zh, 1982, 27: 263-66.
4 Dwight A E *et al.* J Less-Common Met, 1986, 119: 319-326.
5 Schreiner W N. Guidelines for Grant-in-Aid Proposals, 1994.
6 Rietveld H M. Acta Crystallogr, 1967, 22: 151-152.
7 Rietveld H M. J Crystallogr, 1969, 2: 65-71.
8 Zeng Lingmin, Wu Shiwei, Qin Wen *et al.* Tans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(2): 60.
9 Yan J, Wu S, Ou X *et al.* Powder Diffraction, 1998, 13(4): 241.
10 Snyder R L. Advances in X-ray Analysis, 1983, 26: 1-9.
11 Young R A, Sakthivel A, Moss T S *et al.* J Appl Cryst, 1995, 28: 366.

X-RAY POWDER DIFFRACTION DATA AND RIETVELD REFINEMENT FOR RARE EARTH COMPOUND ErCoSn

Wu Shiwei, Zhang Liping, Zeng Lingmin, Yan Jialin and He Wei*

*Institute of Materials Science, Guangxi University,
Nanning 530004, P. R. China*

** Department of Physics, Guangxi University,
Nanning 530004, P. R. China*

ABSTRACT The X-ray diffraction data of ErCoSn has been reported and the XRD pattern was refined by Rietveld method. The compound ErCoSn is orthorhombic with space group $Pnma(62)$, $a = 7.1341 \text{ \AA}$, $b = 4.5045 \text{ \AA}$, $c = 7.4611 \text{ \AA}$, $V = 239.77 \text{ \AA}^3$, $D_x = 9.553 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ and $Z = 4$ formula units per cell. The R factors $R_p = 11.48\%$, $R_{wp} = 14.84\%$ and the figure of merit $F_{30} = 52(0.0093, 62)$ were obtained.

Key words ErCoSn X-ray powder diffraction Rietveld refinement

(编辑 黄劲松)