

马智乾 译

0614.33
12745

976447

著

稀土金属间化合物 结构物理学导论

33

重庆大学出版社

稀土金属间化合物结构物理学导论

A.C. 伊柳申 著

马忠乾 译

杨宏秀 校

重庆大学出版社

1992.3.

稀土金属间化合物结构物理学导论

A.C. 伊柳申 著 马忠乾 译 杨宏秀 校

责任编辑 董若琛

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

重庆大学印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32

印张: 3.25字数: 73千

1993年10月第1版

1993年10月第1次印刷

印数: 1—1000

标准书号: ISBN 7-5624-0558-1

TG·24

定价: 3.25元

(川)新登字020号

译者序

本书是应全国稀土情报网委托，根据苏联莫斯科大学出版社出版的A.C. 伊柳申著的《稀土金属间化合物结构物理学导论》(《Введение в структурную физику редкоземельных интерметаллических соединений》)翻译的。为了使该书内容尽快同广大中国学者见面，全国稀土情报网曾推荐在《稀土》杂志上连载。该书问世后，曾引起了苏联、美国和中国有关学者的浓厚兴趣。美国的RIC 新闻在该书出版的第二年就予以通报，L. Zeviv博士还为其写了书评。

原书共分五章：第一章是稀土元素(R)和3d过渡族元素(B)的金属间化合物的结晶化学。R-B化合物的结构是由密集的R-B层，以不同的堆垛从 RB_5 ($CaCu_5$)型的基底上演变出来的。第二章讨论了R-B化合物的磁致伸缩效应的理论，着重在方立晶系， C_{15} 型结构($MgCu_2$ LaVes相)的 RB_2 化合物，同时给出了磁有序相可能的空间群及由此引起的晶格畸变的计算方法。第三章探讨了用X光衍射法研究低于磁有序温度时的结构畸变。对由对称性改变而引起峰的劈裂和由于R原子的位移而引起的劈裂组元强度的变化全部进行了观测，并给出了有用的图。第四章给出了许多来源于作者原文的实例。从其中可以了解为什么用古老的X光衍射法可得到有关磁性相变的许多信息，如表示温度转变的热膨胀特征、行为；表示磁有序化方向的有序相对称性，R原子位移，磁致伸缩系数等。最后一章对 R_3B 和 RB_5 化合物的磁有序化进行了试验研究，介绍了在正常重力场下和零重力场下(在礼炮-6

CA56/1305

号卫星上), $(\text{Tb}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Co}$ 合金相组成及精细结构的有趣例子。这是一本既有理论知识又有实验实例的书。它不仅包含一些传统的问题, 而且还引入了新的科学成果, 其中包括作者自己的工作。限于水平, 译文中错误和不妥之处在所难免, 敬请读者批评指正。

译者

1992年5月

中文版序

本书是我在莫斯科大学固体物理教研室为稀土磁学物理专业的大学生和研究生所开设的“稀土金属间化合物结构物理学导论”课程所写的教学参考书。我认为在本书中不仅应当包含传统的问题，而且还应当包含新近获得的但尚未在专著或教科书中阐述的新的科学成果。本书相当重要的一部分内容，是固体物理教研室的同事们和我的学生在实验室所取得的科研成果。

该书问世后，引起了从事研究合金和稀土金属化合物的结构及物理性质的苏联科学工作者的浓厚兴趣。

我十分高兴和满意地获知，中国学者对本书也产生了兴趣，现在兰州大学材料科学系固体化学教研室主任马忠乾副教授将此书译成中文，使它更易于为中国专家阅读。如果这本拙著能够加强中苏人民之间的友谊和发展科学和文化合作的话，本人将感到十分欣慰。

A.C.伊柳申

1988.11.1

序 言

确定组成固体的原子或离子的电子特征和它们的物理性质之间的相互联系是现代凝聚态物理的基本课题^[1]。解决这个问题方法之一是系统地研究结构的相转变及阐明这些转变的物理本质。

稀土金属间化合物足以形成一个广泛的化合物系。就这些化合物而论，有可能研究成分对所有金属间体系整体性质的影响^[2]。由于稀土自身特殊的物理性质，首先是磁学性质，稀土金属间化合物在科学和技术中的应用得到了很大的推广。有关稀土金属间化合物的大多数科学论文和专著正是针对它们的磁学性质及其理论解释而编写的^[3-6]。近年来，已经得到能够阐明稀土金属间化合物中结构相转变同它们的磁性特征相互联系的有趣的结果^[7-10]。

具有C15型立方结构的拉威斯相化合物，在稀土金属间化合物的多数类型中，占有特殊的地位，该化合物是能够在磁有序情况下，对结构相转变的规律性进行全面的理论和实验性研究的化合物。而自发磁致伸缩的“巨大”值保证了对晶体结构畸变定量测定的可能性。研究C15型稀土二元系能够研究“自旋重新取向”及其对畸变相转变的影响。

为了造就金属及合金物理方面的高级熟练的专门人才，必须把阐明金属间化合物物理的最新成就包括在计划中。但是，在现有的图书中没有一本系统阐明金属间化合物性质和结构问题。

目 录

中文版序

序言

第一章	稀土金属间化合物的结构类型.....	(1)
§ 1.	稀土合金的相平衡图	(1)
§ 2.	RB_2 金属间化合物的结构.....	(5)
§ 3.	$C14$ 、 $C15$ 和 $C36$ 型的 RB_2 金属间化合物的结构.....	(7)
§ 4.	R_2B_{17} 金属间化合物的结构.....	(12)
§ 5.	$CaCu_5$ 结构类型同稀土金属间化合物其它结构 类型的相互关系.....	(15)
§ 6.	R_2B_{12} 和 R_2B 金属间化合物的结构.....	(17)
第二章	稀土金属间化合物结构理论及磁相变理论...	(19)
§ 1.	在 $C15$ 型金属间化合物中结构相变的群论方法.....	(19)
§ 2.	稀土金属间化合物的磁学理论基础.....	(22)
§ 3.	对于具有立方对称环境的 R -离子的稀土金属间 化合物的晶体场.....	(26)
§ 4.	单离子模型中立方晶体的磁弹性耦合.....	(30)
§ 5.	计算 $C15$ 型稀土金属间化合物结构畸变参数 与温度关系的哈密顿函数.....	(33)
§ 6.	$C15$ 型金属间化合物中磁晶各向异性和自旋 重新取向.....	(36)
第三章	研究稀土金属间化合物结构相变的 实验方法.....	(41)
§ 1.	畸变相变时 $C15$ 型金属间化合物伦琴射线 衍射谱的变化.....	(41)
§ 2.	原子位移对 $C15$ 型金属间化合物低对称相	

衍射图相强度的影响.....	(44)
§ 3. 金属间化合物的热膨胀和自发磁致伸缩的 伦琴射线测定法.....	(49)
第四章 拉威斯相类型的稀土金属间化合物 的结构相变.....	(54)
§ 1. 稀土金属同铝或3d-过渡族金属组成化学计量 为 RB_2 的化合物的结构.....	(54)
§ 2. 原子的同晶置换对C14型金属间化合物稳定性 的影响.....	(56)
§ 3. 磁有序状态的 C15型金属间化合物的结构.....	(60)
§ 4. C15 型金属间化合物的热膨胀.....	(69)
§ 5. C15 型金属间化合物晶体结构畸变 参数同 磁 致伸缩的相互关系.....	(74)
§ 6. C15型金属间化合物的赝二元体系的自旋- 取向图的理论计算和实验构图.....	(76)
第五章 R_2B 和 RB_2 类型的稀土金属间化合物的 结构相变.....	(80)
§ 1. 金属间化合物 Gd_2Co 和 $(TbGd)_2Co$ 的合成、 相组成和磁性质.....	(80)
§ 2. 金属间化合物 Gd_2Co 和 $(Tb_{0.8}Gd_{0.2})_2Co$ 的 结构相变.....	(83)
§ 3. 金属间化合物 RCo_5 的热膨胀.....	(86)
语.....	(88)
参考文献.....	(90)

第一章 稀土金属间化合物的结构类型

§ 1. 稀土合金的相平衡图

在门捷列夫周期表中, 从原子序数58的铈到71的镱, 通常属于稀土元素系。在许多情况下, 在化学关系方面同稀土类似的原子序数为21的钪、39的钇和57的镧等元素, 往往也被列为这一系中。根据它们自身的物理性质, 稀土元素应属典型的金属。

稀土金属原子外层电子的基态被写成 $(\text{Xe})4f^x5d^y6s^2$, 这里 (Xe) 表示氙原子的闭合电子壳层。表1.1列出了氧化物中

表1.1 氧化物中稀土元素原子的稳定价态和外层电子组态的数据

原子序数	元 素	电 子 数			氧化物中的价态
		4f	5d	6s	
58	Ce	1	1	2	3, 4
59	Pr	2	1	2	3, 4
60	Nd	3	1	2	3
61	Pm	4	1	2	3
62	Sm	5	1	2	2, 3
63	Eu	7	0	2	2, 3
64	Gd	7	1	2	3
65	Tb	8	1	2	3, 4
66	Dy	9	1	2	3
67	Ho	10	1	2	3
68	Er	11	1	2	3
69	Tm	12	1	2	2, 3
70	Yb	14	0	2	2, 3
71	Lu	14	1	2	3

稀土金属原子的稳定价态和外层电子组态的数据。从表1.1可见，所列举的这14种金属中，从铈到铈的12种元素具有未填满的4f壳层。实际上，稀土金属的磁学性质完全取决于不成对的4f-电子。这些金属原子的磁矩在原子核附近，因此，它们可以方便地用来研究晶体场效应的性能。稀土原子的磁学性质已在专著^[3]中详细地描述。

不论是稀土金属间的合金，还是同周期表中其它族金属所形成的合金，例如同铝和3d过渡族金属的合金，对它们物理性质和结构的系统性的研究，促进了发现 RCO_5 型金属间化合物的优异磁学性质。在这些研究结果中，已经积累和概括了丰富的实验资料。这些资料不仅涉及到二元系的相平衡图，而且包括该体系中所形成相的晶体结构。已经发现，在这些体系的相图之间有许多共同之点，并且在它们之中通常形成同化学计量的同一类型的金属间化合物。

金属间化合物的概念有各种不同的定义。从所引的文献〔1,2〕中可以了解课题的历史和术语的全部问题。正如由组成准确及化学计量足够简单的两种或两种以上金属形成的体系一样，在本书的范围内也采用K. 乔洛尔所给出的金属间化合物的定义^[6]。

在图1.1中列出了属于这种体系的典型的相平衡图，即Er-Fe、Gd-Mn和Ce-Co体系的相平衡图。由于稀土和3d-过渡族金属在原子半径上存在大的差别和它们相互间的溶解度很小，因此在这些体系中所形成的金属间化合物实际上不存在一个均匀的区域。参与化合的原子的相对大小，显然是决定金属间化合物的形成和稳定性的首要因素。分析“稀土金属-3d过渡族金属”的二元体系的大多数相图表明，对所有体系而言，只存在以 RB_2 形式的化学计量组成的金属间化合物。

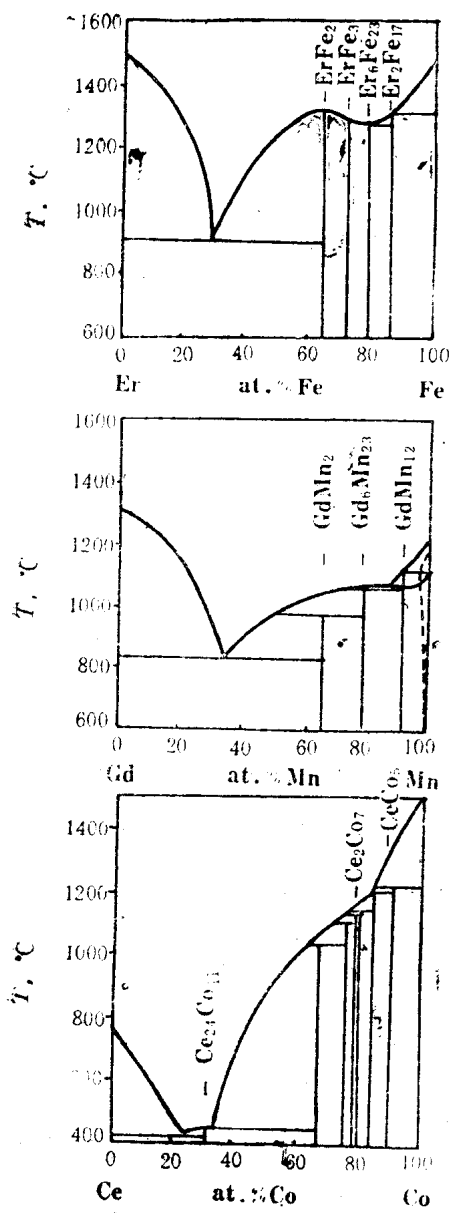


图1.1 Er-Fe、Gd-Mn和Ce-Co的相平衡图

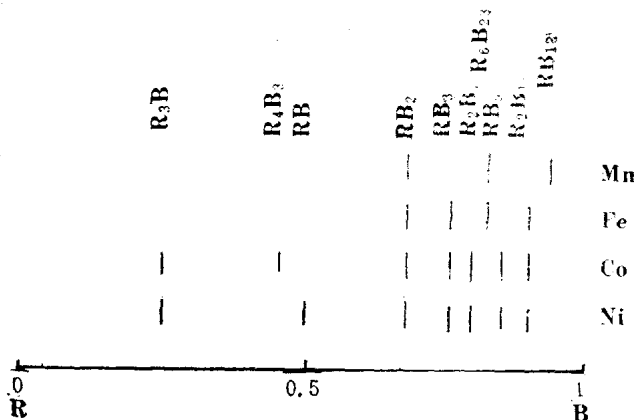


图1.2 稀土金属同锰、铁、钴和镍在二元
体系中形成合金的化合物的化学计量

随着3d过渡族金属或稀土金属浓度的增大，将形成化学计量更加复杂的化合物。它们可以用 RB_3 、 R_2B_{17} 、 R_5B_{19} 、 R_6B_{23} 、 R_4B_3 、 RB 、 R_2B_7 、 R_5B_{19} 、 RB_5 和一些其它形式来表示。二元体系中化学计量为 RB_2 之后的最常碰到的是组成为 RB_3 和 R_2B_{17} 的化合物。

图1.2举例说明了在稀土金属同锰、铁、钴和镍的合金体系中，具有不同化学计量的金属间化合物出现的规律性。

有关这些金属间化合物的晶体结构的资料收集在表1.2中。由表可见， RB_5 和 RB_2 类型的化合物具有最简单的结构。大多数组成为 RB_2 化学计量的金属间化合物同C14和C15结构类型的拉威斯(Лавес)相具有相同结构。化合物的其余类型具有更复杂的结构，但是在它们之间却是非常相近的，并且在一定的条件下，这些结构能够互相转变。

在表1.2中，对某些金属间化合物按照两种类型来划分它们的晶格对称性。这就证明了这些化合物是多晶型的，并且

能够以不同的结晶变体存在。

§ 2. RB_5 金属间化合物的结构

稀土金属可同以钴、镍和铜作为B原子形成化学计量为 RB_5 的金属间化合物，这些化合物是具有空间群 $D_{6h}-P6/mmm$

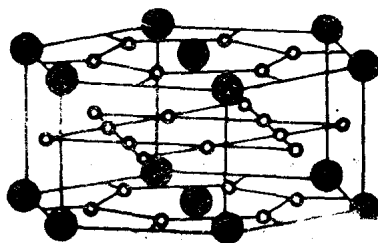


图1.3 金属间化合物 RB_5 的单位晶胞

的 $CaCu_5$ 型六方结构^[1]。在R-Fe体系的状态相图上不存在组成为 RFe_5 的金属间化合物，不过化合物 YFe_4 、 $CaCu_5$ 的结构相同。在三元体系 YCo_5-xFe_x 中，铁在钴的亚晶格里形成

表1.2 稀土金属同铁、镍和钴所形成的某些化合物的结构特征

化 合 物	晶 格 的 对 称	结 构 类 型	B
R_3B	菱形	Al_3Ni	Ni, Co
R_4B_3	六方	Ho_4Co_3	Co
RB	菱形	FeB	Ni
RB_2	立方	$MgCu_2$	Ni, Co, Fe
RB_3	六方	$CeNi_3$	Ni
	菱形多面体	$PuNi_3$	Ni, Co, Fe
	六方	Ce_2Ni_7	Ni, Co
R_2B_7	菱形多面体	Gd_2Co_7	Ni, Co
	立方	Th_6Mn_{23}	Fe
R_6B_{23}	六方	$CaCu_5$	Ni, Co
R_2B_{17}	六方	Th_2Ni_{17}	Ni, Co, Fe
	菱形多面体	Th_2Zn_{17}	Ni, Co, Fe
RB_{13}	立方	$NaZn_{13}$	Co

一系列组成可连续变化的固溶体，直到组成达到 YCo_4Fe 为止。

在图1.3上绘出 CaCu_5 型金属间化合物 RB_5 的单位晶胞，它包含 1 个分子式单元，或在下列 3 个不等价位置上有 6 个原子：

$$\text{R} \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

$$1/3, 1/3, 0; 2/3, 1/3, 0;$$

$$\text{B}$$

$$1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 1/2, 1/2.$$

在图1.4上提供了金属间化合物 RB_5 的晶胞体积 $V_{\text{a.п.}}$ 对稀土金属的原子序数的依从关系。由于镧系收缩，随着原子序数 Z 的增加， $V_{\text{a.п.}}$ 单值减少。铈的反常现象是同它的变价性有关。在这些化合物中，铈释放自身仅有的一个 $4f$ -自由电子予导带，并且使它的离子骨架的化合价接近 4^+ 。金属间化合物 RB_5 的晶胞参数的相似关系具有更复杂的性质^[6]。

具有 CaCu_5 型的金属间化合物 RB_5 的结构，在配位关系上同许多其它金属间化合物相似，这些化合物是稀土金属同 $3d$ 过渡族金属以及同铝和铜所形成的。首先，用 C14 和 C15 型拉

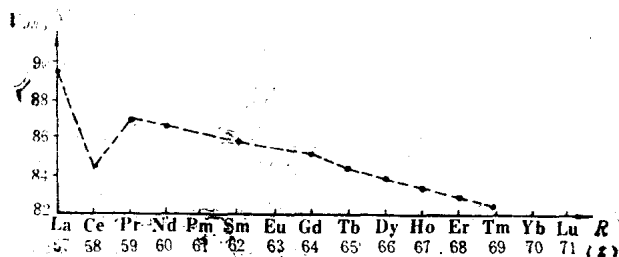


图1.4 金属间化合物 RB_5 的晶胞体积 $V_{\text{a.п.}}$ 对稀土金属原子序数 Z 的依赖关系

威斯相结构来探讨它们在结构上的这种相互联系。

§ 3. C14、C15和C36型的 RB_2 金属间化合物的结构

与拉威斯相有相同结构的 $MgZn_2$ ——C14、 $MgCu_2$ ——C15和 $MgNi_2$ ——C36，其化学计量为 RB_2 的二元金属间化合物，构成一个最大的金属间化合物族。它们的结构最早为季·夫里奥夫所确定，后来弗·拉威斯测定了 $MgNi_2$ 化合物的结构，并且证明了C14、C15和C36结构类型间的相近性。这些结构类型获得了拉威斯相的名称^[1,2,4]。

到目前为止，仅具有拉威斯相结构的二元金属间化合物差不多已知有300种，并且大量的拉威斯相是在过渡族金属体系中被发现的。

拉威斯相的特征是具有高的对称性、大的配位数和各种尺寸原子的高堆积密度，该密度仅稍小于原子大小一样的密堆积（相应为71%和74%）。

拉威斯相结构的几何学分析表明，只有在R和B组分的原子半径比等于1.225时，才能达到密堆积。但由实验可知，拉威斯相存在于原子半径比从1.04到1.68范围的体系里^[4]。显然，要使原子间相互“配合”，在拉威斯相结构中的有效半径比总是接近理想值。尽管在大多数拉威斯相结构的稳定性研究中认为几何学因素是最重要的，但是由于定量评价的不可能性，用明显的形式分析它们作用的重要性是很困难的。空间密堆积模型本身是把原子看作不可压缩的球体这一概念作为依据。这些对于金属合金的结构分析是不适宜的，因为对于它们来说，原子的可压缩性是最特征的物理本质。在许多适合于拉威斯相原子半径比值的体系中，并没有形成拉威斯相，这就证明，所研究的与原子其它特征无关的几何

学因素的意义是有限的。

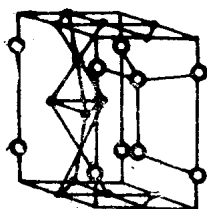


图1.5 C14金属间化合物的单位晶胞

C14型金属间化合物的结构

C14型结构的特点用空间群 $D_{6h}^4 - Pb_3/mmc$ 描述。

图1.5为C14型的 RB_2 化学计量的金属间化合物的单位晶胞。它包含4个分子式单位，或在3个不等价位置 $2(a)$ 、 $6(h)$ 和 $4(f)$ 上分布有12个原子：

$$\begin{aligned}
 4R_B 4(f) & \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \quad \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}; \\ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z; \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z; \end{array} \right. \\
 2B_B^{(1)} 2(a) & \quad 0 \quad 0 \quad 0; \quad 0 \quad 0 \quad 1/2; \\
 6B_B^{(2)} 6(h) & \left\{ \begin{array}{l} x, 2x, \frac{1}{4}; \quad 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}; \\ x, \bar{x}, \frac{1}{4}; \quad \bar{x}, 2x, \frac{3}{4}; \\ 2x, x, \frac{3}{4}; \quad \bar{x}, x, \frac{3}{4}. \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

在具有原子半径比等于1.225的理想结构里， $x = 0.833$ ， $z = 0.0625$ 。

可以用以下形式描述C14结构：在垂直于 z 轴并与该轴相交于 $\frac{c}{2}$ 处的平面中分布着由 $B^{(2)}$ 原子以六角环形式构成的格子，将六角环的顶点相互连接，就形成规则的三角形。在这种结构中有A和B这样的两种格子。它们对 z 轴的取向是不同的，并且交替地按 $ABAB \dots AB$ 的顺序排列。