

# 新稀土金属间化合物晶体结构及高温晶格热膨胀性能研究\*

## Study on the Crystal Structure and the Lattice Thermal Expansion Properties of Some Novel Rare Earth Intermetallic Compounds

何 维  
HE Wei

(1. 教育部有色金属材料及其加工新技术重点实验室, 广西南宁 530004; 2. 广西大学材料科学与工程学院, 广西南宁 530004)

(1. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials and New Processing Technology, Ministry of Education, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**摘要:**【目的】研究稀土-过渡族金属合金体系中的新稀土金属间化合物, 挖掘稀土合金与化合物的新应用。【方法】利用扫描电子显微镜和能谱仪分析合金样品及其组成物相的成分, 采用 X 射线粉末衍射技术研究和测定新金属间化合物的晶体结构及高温晶格热膨胀性能, 并对所研究的新金属间化合物的高温热膨胀性能进行总结分析。【结果】不同的合金元素可以形成结构类型相同的晶体结构, 得到了部分新金属间化合物的晶格热膨胀系数, 这些新稀土金属间化合物的平均晶格热膨胀系数在  $10^{-6}$  到  $10^{-5}$  数量级之间, 它们的平均单胞体积热膨胀系数也在同一数量级。【结论】化学性质相近的合金元素可以相互替代形成同构型金属间化合物。利用 X 射线粉末衍射同构法可测定新化合物的晶体结构, 该法适用于解析二元、三元乃至多元新化合物的晶体结构。所研究的新稀土金属间化合物的热膨胀系数分别满足其各自所属晶系的热膨胀关系。

**关键词:** 稀土化合物 X 射线衍射 晶格热膨胀 晶体结构

中图分类号: TG113.22 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2015)05-0462-05

**Abstract:** 【Objective】Researches on new rare earth intermetallic compounds of rare earth-transition metal alloy systems were carried out in order to explore the new potential applications of rare earth alloys and compounds. 【Methods】The compositions of the alloy samples and phase components were analyzed by scanning electronic microscopy with the aid of energy dispersive spectroscopy. The crystal structures of some new compounds found in alloy phase diagram studies were determined by powder X-ray diffraction isomorphous method. The coefficients of average lattice thermal expansion and unit cell volume of some selected novel rare earth compounds were obtained by using high temperature X-ray diffraction technique. Analysis on the lattice thermal expansion of some new intermetallic compounds was performed and the properties of high temperature thermal expansion of the new intermetallic compound were summarized. 【Results】Different alloying elements can form isostructural intermetallic compounds. The coefficients of the lattice thermal expansion properties were obtained from some novel intermetallic compounds, of which the order of magnitude of the coefficients of average lattice ther-

收稿日期: 2015-08-13

修回日期: 2015-09-29

作者简介: 何 维(1965-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事合金相图、相结构及合金性能方面的研究。

\* 国家自然科学基金项目(51261002, 51461004)和广西自然科学基金项目(2012GXNSFAA053211)资助。

ties of high temperature thermal expansion of the new intermetallic compound were summarized. 【Results】Different alloying elements can form isostructural intermetallic compounds. The coefficients of the lattice thermal expansion properties were obtained from some novel intermetallic compounds, of which the order of magnitude of the coefficients of average lattice ther-

mal expansion was about  $10^{-6}$  to  $10^{-5}$  and that of unit cell volume stood at the same scale. **【Conclusion】**Alloying elements with similar chemical properties can be substituted with each other to form isostructural intermetallic compounds. The crystal structures of some new compounds can be determined by powder X-ray diffraction isomorphous method, which can be applied to binary, ternary even multi-component new compounds. The lattice thermal expansion coefficients obey the thermal expansion laws of their crystal systems.

**Key words:** rare earth compound, X-ray diffraction, lattice thermal expansion, crystal structure

## 0 引言

**【研究意义】**稀土金属及其化合物具有许多优异的特性并受到广泛的重视。稀土-过渡族金属基三元系合金中存在丰富的三元化合物,其中,不乏性能优良的材料,如磁制冷材料  $Gd_3Ge_2Si_2$ ,  $La(FeCo)_xSi_{13-x}$  和永磁材料  $Nd_2Fe_{14}B$  等。材料的晶体结构决定材料的性能。温度是影响合金与化合物的晶体结构和性能的重要因素。温度变化导致合金或化合物发生热膨胀、甚至相变,使得合金或化合物的晶体结构改变从而使合金性能发生本质变化。稀土合金及其化合物在应用温度范围内晶体结构的稳定性,及其晶格热膨胀性能对稀土合金在较高温或高温的应用具有重要意义。**【前人研究进展】**同构法、尝试法和从头测定晶体结构法等是化合物晶体结构的常用测定方法。其中,同构法是最快捷、最方便、最常用的方法<sup>[1,2]</sup>。对在测定稀土合金相图时发现的新化合物的晶体结构,绝大部分采用同构法测定<sup>[3]</sup>。文献[2]详细介绍了 X 射线粉末衍射同构法测定新化合物的晶体结构的具体步骤,文献[1]详细介绍了在测定稀土合金相图时如何发现新化合物并确定其存在,以及测定其晶体结构的方法。获得化合物在各个温度时的精确点阵常数对研究其高温热膨胀性能至关重要,各个温度点阵常数的测量是准确得到沿各个晶轴方向的晶格热膨胀系数和单胞体积热膨胀系数的关键,测定时可以加入标准参考物质对数据进行校准,以得到精确的点阵常数。根据稀土化合物在各个温度时的精确点阵常数,可以作出其与温度之间的关系曲线,再通过拟合得到稀土化合物的点阵常数随温度变化的表达式。利用该表达式可以计算该稀土化合物在测量的温度区间内任意温度的点阵常数和单胞体积。需要注意的是,所测稀土化合物在测量温度范围内没有发生相变。如果稀土化合物的衍射峰在测量温度范围内发生除了位置移动以外的变化,例如有新衍射峰出现,则化合物已经发生相变,其晶体结构也发生变化。这时点阵常数有可能发生突变,所测得的数据不再适用于测定其晶格热膨胀系数。**【本研究切入点】**在稀土合金相图的研究中常常会发现新的稀土金属间化合物。近年来,作者及其合作者在研

究稀土元素与过渡族金属元素结合形成的相关体系的合金相图中,发现不少新稀土化合物<sup>[3]</sup>。本文对这些化合物的晶体结构和高温晶格热膨胀性能进行研究,以挖掘稀土合金及其化合物的潜在应用。**【拟解决的关键问题】**研究所发现新稀土化合物的晶体结构和磁电性能,同时有选择性地利用高温 X 射线衍射 (HTXRD) 技术研究稀土金属间化合物在一定温度范围内的高温晶格热膨胀性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料制备

用纯度优于 99.9% 的原始材料制备新发现稀土化合物的合金样品,在真空条件下进行为期 10~30 d 的高温均匀退火。利用扫描电子显微镜和能谱仪 (SEM/EDAX) 分析并确定合金样品的合金相成分。制备符合分析要求的新化合物的合金粉末样品。

### 1.2 方法

利用 X 射线衍射 (XRD) 技术分析合金的物相及晶体结构,并利用 HTXRD 技术测定稀土化合物的高温晶格热膨胀性能<sup>[4,5]</sup>。首先用带高温附件的 Rigaku D/max 2500V 型衍射仪收集在不同温度下样品的 XRD 数据,从而得到稀土化合物在不同温度时的精确点阵常数。其次,利用该精确点阵常数,即可得到所测化合物在某一温度区间范围内,沿着各个晶轴方向的晶格热膨胀系数以及单胞体积热膨胀系数。对某一给定的晶胞参数  $p$ , 其热膨胀系数  $\alpha_p$  定义为

$$\alpha_p = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \quad (1)$$

但在实际工作中,为了计算方便,以计算某化合物沿  $a$  轴方向的平均热膨胀系数  $\alpha_a$  为例,常采用下面的公式:

$$\alpha_a = \frac{1}{a_{298}} \times \frac{a_T - a_{298}}{T - 298} \quad (2)$$

其中  $a_{298}$  表示在温度 298K 时的点阵常数,  $a_T$  表示在温度  $T$  时的点阵常数。类似地,可以利用(2)式定义  $\alpha_b, \alpha_c$  和  $\alpha_V$  等,其中  $\alpha_b, \alpha_c$  和  $\alpha_V$  分别表示点阵常数沿  $b, c$  轴方向的平均热膨胀系数和平均单胞体积热膨胀系数。

在精确测定化合物的点阵参数过程中,可利用标准参考物质 SRM 640c(Si)对 HTXRD 数据进行校准。用最小二乘法对 XRD 数据进行拟合修正,以获得新化合物在各个温度时的点阵常数。

## 2 结果与分析

### 2.1 晶体结构

利用同构法测定新化合物的晶体结构,不仅适用于组元数较少的二元、三元新化合物,也适用于多元新化合物。利用该法测定得到的新稀土四元化合物  $Gd_2CoAl_4Ge_2$  的晶体结构如图 1 所示<sup>[6]</sup>。近几年作者与其合作者用 X 射线粉末衍射同构法测定部分稀土化合物的晶体结构及其结构类型见表 1。

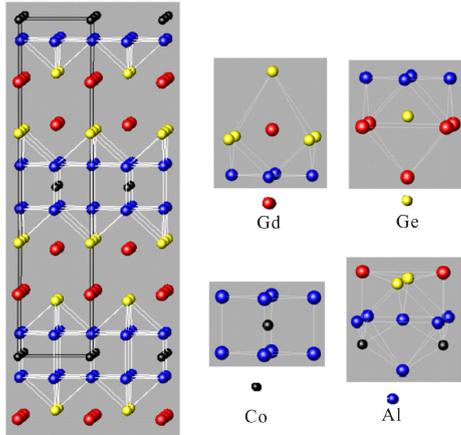


图 1 新稀土化合物  $Gd_2CoAl_4Ge_2$  的晶体结构在  $xz$  平面上的投影及各个原子的环境<sup>[6]</sup>

Fig. 1 Projection of the  $Gd_2CoAl_4Ge_2$  structure on the  $xz$ -plane and the environment of each atomic site

表 1 部分新稀土化合物的结构类型

Table 1 Some novel rare earth compounds and their structure types

化合物 Compounds	结构类型 Structure types	文献 References
$RE_2CoAl_4Ge_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)	$Tb_2NiAl_4Ge_2$	[6]
$RE_2FeAl_4Ge_2$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)	$Tb_2NiAl_4Ge_2$	[6]
$R_3CoAl_3Ge_2$ (RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er)	$Y_3NiAl_3Ge_2$	[4]
$Al_2RE_{11}Ge_8$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)	$Ho_{11}Ge_{10}$	[5]
$Tb_3CuAl_3Ge_2$	$Y_3NiAl_3Ge_2$	[7]
$Al_2DyGe_2$	$La_2O_3$	[8]
$Al_{0.33}DyGe_2$	$CeNiSi_2$	[8, 9]
$GdCo_{0.67}Ga_{1.33}$	$CeCu_2$	[10]
$Pr_{117}Co_{57}Sn_{112}$	$Dy_{117}Co_{57}Sn_{112}$	[11]
$La_8Al_{13}Sn_3$ (LT)	$AlB_2$	[12]
$La_8Al_{13}Sn_3$ (HT)	$LaAl_2$	[12]

注:LT 表示低温相,HT 表示高温相。

Note:LT represents lower temperature phase and HT stands for higher temperature phase.

由表 1 可知,不同的稀土元素可以形成结构类型相同的晶体结构,即化学性质相近的部分稀土元素可以相互替代形成同构型金属间化合物,例如  $RE_2CoAl_4Ge_2$ 、 $RE_2FeAl_4Ge_2$ 、 $R_3CoAl_3Ge_2$  和  $Al_2RE_{11}Ge_8$  等中的重稀土元素可以相互替代形成同构型金属间化合物。化学性质相近的过渡族元素也可以相互替代形成同构型金属间化合物,如表 1 中的两个系列金属间化合物  $RE_2CoAl_4Ge_2$  和  $RE_2FeAl_4Ge_2$ 。

### 2.2 晶格热膨胀

图 2 给出了新稀土四元化合物  $Gd_3CoAl_3Ge_2$  在各个温度时的 HTXRD 图谱<sup>[4]</sup>(样品中加入了高纯 Si 作为标准物以校正化合物的点阵常数)。由图 2 可知,除了衍射峰的位置发生移动以外,化合物  $Gd_3CoAl_3Ge_2$  的衍射峰在各个温度都没有发生变化,其 XRD 图谱保持不变。说明在测量温度范围内,化合物没有发生相变,只存在化合物的晶格热膨胀。对新稀土化合物  $Gd_3CoAl_3Ge_2$  的点阵常数与温度之间的关系曲线(图 3)进行拟合,得到下面的拟合方程:

$$a \text{ (nm)} = 0.69547 + 6.11355 \times 10^{-6} T, \quad (3)$$

$$c \text{ (nm)} = 0.41978 + 2.32674 \times 10^{-6} T, \quad (4)$$

$$V \text{ (nm}^3\text{)} = 0.17585 + 4.04469 \times 10^{-6} T. \quad (5)$$

利用(3)~(5)式就可以计算出新稀土化合物  $Gd_3CoAl_3Ge_2$  在测量的温度范围内任意温度时的点阵常数和单胞体积。 $Gd_3CoAl_3Ge_2$  的平均晶格热膨胀系数和平均单胞体积热膨胀系数见表 2,这些热膨胀系数满足六方晶系的热膨胀关系: $2\alpha_a + \alpha_c = \alpha_V$ 。

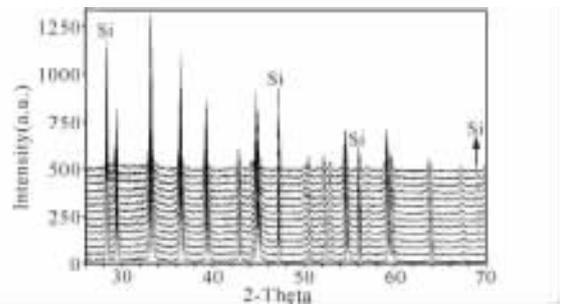


图 2 稀土化合物  $Gd_3CoAl_3Ge_2$  的 HTXRD 图谱<sup>[4]</sup>

Fig. 2 HTXRD patterns of the  $Gd_3CoAl_3Ge_2$  compound

表 2 列出了部分稀土金属间化合物的平均晶格热膨胀系数和平均单胞体积热膨胀系数。由表 2 可知,这些稀土金属间化合物的平均晶格热膨胀系数在  $10^{-6}$  到  $10^{-5}$  数量级之间,其平均单胞体积热膨胀系数也在同一数量级。属于六方晶系( $Gd_3CoAl_3Ge_2$ 、 $Dy_{1.2}Fe_4Si_{9.8}$ 、 $Al_2ErGe_2$ )和四方晶系( $Al_2Er_{11}Ge_8$ 、 $CuSb_2Ti_5$ )的金属间化合物的热膨胀系数满足六方

表 2 部分稀土化合物的平均晶格热膨胀系数和平均单胞体积热膨胀系数

Table 2 The average thermal expansion coefficients of lattice and unit cell volume of some novel rare earth compounds

化合物 Compounds	平均晶格热膨胀系数 Average lattice thermal expansion coefficients $\alpha_p$ ( $K^{-1}$ )				温度区间* Temperature ranges		文献 References
	$\alpha_a$		$\alpha_c$ ( $K^{-1}$ )		$T_L$	$T_H$	
	$\alpha_b$	$\alpha_V$ ( $K^{-1}$ )					
Gd <sub>3</sub> CoAl <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub>	$8.766 \times 10^{-6}$	—	$5.534 \times 10^{-6}$	$22.84 \times 10^{-6}$	298	688	[4]
Al <sub>2</sub> Er <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	$0.88 \times 10^{-5}$	—	$1.22 \times 10^{-5}$	$3.01 \times 10^{-5}$	293	743	[5]
Dy <sub>1.2</sub> Fe <sub>4</sub> Si <sub>9.8</sub>	$1.42 \times 10^{-5}$	—	$0.917 \times 10^{-5}$	$3.78 \times 10^{-5}$	298	1013	[13]
Al <sub>2</sub> ErGe <sub>2</sub>	$0.90 \times 10^{-5}$	—	$1.25 \times 10^{-5}$	$3.03 \times 10^{-5}$	298	913	[14]
Al <sub>0.33</sub> DyGe <sub>2</sub>	$1.96 \times 10^{-5}$	$0.93 \times 10^{-5}$	$1.42 \times 10^{-5}$	$4.31 \times 10^{-5}$	298	773	[9]
CuSb <sub>2</sub> Ti <sub>5</sub>	$0.96 \times 10^{-5}$	—	$1.8 \times 10^{-5}$	$3.8 \times 10^{-5}$	298	773	[15]
HoAl <sub>0.34</sub> Ge <sub>2</sub>	$1.89 \times 10^{-5}$	$0.87 \times 10^{-5}$	$1.59 \times 10^{-5}$	$4.25 \times 10^{-5}$	298	773	[16]
GdCo <sub>0.67</sub> Ga <sub>1.33</sub>	$8.161 \times 10^{-6} + 5.012 \times 10^{-8}T$	$-1.326 \times 10^{-5} + 6.331 \times 10^{-8}T$	$2.653 \times 10^{-5} - 3.016 \times 10^{-8}T$	$4.73 \times 10^{-6} + 8.45 \times 10^{-8}T$	301	598	[10]

注: \*  $T_L$  为测量的最低温度,  $T_H$  为测量的最高温度。

Note: \*  $T_L$  is the lowest measured temperature and  $T_H$  is the highest measured temperature.

和四方晶系的热膨胀关系:  $2\alpha_a + \alpha_c = \alpha_V$ 。四方晶系金属间化合物 Al<sub>0.33</sub>DyGe<sub>2</sub> 和 HoAl<sub>0.34</sub>Ge<sub>2</sub> 则满足四方晶系的热膨胀关系:  $\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c = \alpha_V$ 。

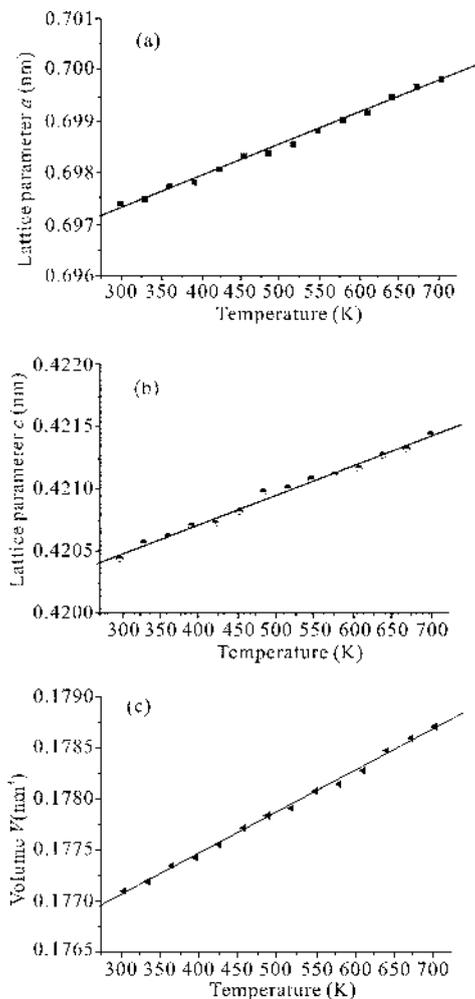


图 3 化合物 Gd<sub>3</sub>CoAl<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub> 的点阵常数随温度的变化

Fig. 3 Variations of lattice parameter and unit cell volume with temperature for Gd<sub>3</sub>CoAl<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>

### 3 结论

化学性质相近的合金元素可以相互替代形成同构型金属间化合物。利用 X 射线粉末衍射同构法测定新化合物的晶体结构,适用于解析二元、三元乃至多元新化合物的晶体结构。所研究的新稀土金属间化合物的平均晶格热膨胀系数在  $10^{-6}$  到  $10^{-5}$  数量级之间,其热膨胀系数分别满足其各自所属晶系的热膨胀关系。

研究和探索价格低廉且性能优良的功能材料仍然是当前科研工作者的任务。研究稀土-过渡族金属合金体系中的稀土金属间化合物对发现稀土合金与化合物的新应用具有重要意义,研究稀土合金及化合物的高温热膨胀性质是开发和挖掘稀土合金的潜在高温应用的基础工作,对研发新型的高性能的功能材料具有重要的意义。

#### 参考文献:

[1] 梁敬魁,陈小龙,古元薪. 晶体结构的 X 射线粉末衍射法测定——纪念 X 射线发现 100 周年[J]. 物理,1995,24(8):483.  
Liang J K, Chen X L, Gu Y X. Crystal structure determined by X-ray powder diffraction; The hundredth anniversary of the discovery of X-ray[J]. Physics, 1995, 24(8):483.

[2] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构[M]. 北京:科学出版社,2000:557-709.  
Liang J K. Crystal Structure Determined by Powder Diffraction Method[M]. Beijing: Science Press, 2000: 557-709.

[3] 何维,曾令民. 稀土金属间化合物的晶体结构及其标准 X 射线衍射数据[J]. 物理,2010,39(3):207.

- He W, Zeng L M. Crystal structures and X-ray diffraction data of rare earth intermetallic compounds [J]. *Physics*, 2010, 39(3): 207.
- [4] He W, Zeng L M, Lin G Q. Crystal structures of new  $R_3CoAl_3Ge_2$  ( $R = Gd - Er$ ) quaternary compounds and magnetic properties and lattice thermal expansion of  $Gd_3CoAl_3Ge_2$  [J]. *J Alloy Comp*, 2015, 627: 307-312.
- [5] Zeng L M, He W, Shen W J. Crystal structure of new ternary compounds  $Al_2R_{11}Ge_8$  ( $R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ ) and thermal properties of  $Al_2Er_{11}Ge_8$  [J]. *J Alloy Comp*, 2012, 529: 158-162.
- [6] He W, Zeng W L, Yang T H. Crystal structure of new  $R_2TAl_4Ge_2$  ( $R = Y, Gd-Er, T = Fe, Co$ ) quaternary compounds and magnetic properties of  $Gd_2TAl_4Ge_2$  [J]. *J Alloy Comp*, 2015, 633: 265-271.
- [7] Zeng C, Lin G Q, Zeng W J. Crystal structure and powder X-ray diffraction data for new  $Tb_3CuAl_3Ge_2$  compound [J]. *Powder Diffr*, 2015, 30(1): 63-66.
- [8] Qin P L, Xu Z P, Qin Z L. Isothermal section of the Al-Dy-Ge ternary system at 673K [J]. *J Alloy Comp*, 2011, 509: 4484-4494.
- [9] Qin P L, Chen Y Q, Liu H R. Crystal structure, thermal expansion and electrical properties of a new compound  $Al_{0.33}DyGe_2$  [J]. *Mat Let*, 2008, 62(28): 4393-4395.
- [10] Liang L Q, Zeng L M, Liu S H. Crystal structure, thermal expansion and electrical properties of  $GdCo_{0.67}Ga_{1.33}$  compound [J]. *Physica B*, 2013, 426: 35-39.
- [11] He W, Zhang J X, Yan J L. Crystal-structure and magnetic properties of the new ternary compound  $Pr_{17}Co_{57}Sn_{112}$  [J]. *J Alloy Comp*, 2010, 491: 49-52.
- [12] He W, Xia X W, Zhang J L. New ternary compound  $La_8Al_{13}Sn_3$  [J]. *Rare Metals*, 2009, 28(5): 491.
- [13] He W, Zeng L M, Huang J L. Crystal structure, thermal expansion and magnetic properties of new compound  $Dy_{1.2}Fe_4Si_{9.8}$  [J]. *J Alloy Comp*, 2008, 458: 83-87.
- [14] Qin P L, Chen Y Q, He J J. Investigation on structural and thermal expansion properties of  $Al_2ErGe_2$  [J]. *Mat Chem Phys*, 2008, 109: 515-518.
- [15] Wei X Z, Liu H R, He W. Thermal expansion behavior and crystal structure of  $CuSb_2Ti_5$  [J]. *Mat Let*, 2008, 62(4-5): 615.
- [16] Zeng L M, Qin P L, Chen Y Q. Crystal structure, thermal expansion and electrical properties of a new compound  $HoAl_{0.34}Ge_2$  [J]. *Mat Chem Phys*, 2008, 112: 934-937.

(责任编辑: 陆 雁)