

Mn₃Ga 的晶体结构*

张道范 梁敬魁

(中国科学院)

提 要

本文用X射线粉末法,测定了Mn₃Ga的晶体结构。Mn₃Ga属六角晶系,26.8 at.%Ga的合金在20℃的点阵常数是: $a=5.4065 \text{ \AA}$, $c=4.3537 \text{ \AA}$, $c/a=0.8053$ 。空间群为 $D_{6h}^{2h}-P6_3/mmc$ 。每个单胞含两个化学式量,其中6个Mn原子占据 $6(h)$ 的位置,原子参数 $x_h=0.837$,2个Ga原子占据 $2(c)$ 的位置。这是一个畸变型的 DO_{19} ,有序密堆积超结构。Mn-Ga系内相当于这个结构的均匀范围并不包括理想成分在内,而偏移在富Ga的一边。

一、引 言

Mn-Ga二元系室温态存在着7个单相^[1],在富Mn部分第一个出现的居间相是 β 相,这是 β -Mn在室温的固溶体,由于Ga原子的溶入而使这个结构在室温变得稳定了。第二个出现的居间相是 γ 相, γ 相的整个相区可分成三部分,在高温稳定存在的是 γ_1 ,这是无序面心立方结构,与 γ -Mn同型,随着温度的递降, γ_1 先转变为 γ_2 , γ_2 是无序面心四方结构,然后再从 γ_2 转变为 γ_3 , γ_3 是 Ll_0 型的有序面心四方结构,与Cu-Au系中的CuAu I同型,是在室温稳定平衡的 γ 相。

γ_1 相在约820℃及30.4 at.% Ga处相同成分地转变为 ϵ 相。 ϵ 相在室温的均匀范围为27—30 at.% Ga,具有铁磁性,但随淬炼温度的递升,铁磁性递减。

本文叙述用X射线粉末法研究了 ϵ 相的晶体结构。我们认为,这个结构的解决有助于阐明从 γ 相变到 ϵ 相的转变机理,同时也可提供晶体结构与磁学性能之间关系的解释根据。

二、合金的制备

配制合金所用的材料为纯度高于99.99%的光谱纯Mn,与纯度高于99.9%的纯Ga。合金系用纯Al₂O₃坩埚,外加光谱纯石墨套作加热器,在0.5 atm.的纯Ar气中,用高频感应电炉熔制。

合金在约900℃的真空石英管中,经半个月的均匀化处理。处理后的试品碎成小于325目的粉末,放在耐高温抽空玻璃管中,在500℃保温14天,以消除内应力,然后以每小时3—5℃的速度下降至室温。

作为结构分析用的试品含26.8 at.% Ga。成分是经化学分析确定的。从衍射图样上看,该试品尚含有极其微量的 β 相。

* 1966年3月21日收到。

三、衍射线指数的标定与点阵常数

为了消除 $\sin^2\theta$ 值的系统误差, 我们用光谱纯铜粉作内标准与 26.8 at. % Ga 试品粉末混合, 用直径为 9 厘米的德拜-谢乐型照相机照相。根据纯铜的衍射线, 用图解法求得该混合试品的偏心流移常数 D 与吸收流移常数 E , 然后从 $\sin^2\theta$ 的观察值消去偏心误差 $D \sin^2 2\theta$ 与吸收误差 $\frac{1}{2} E \left(\frac{1}{\theta} + \frac{1}{\sin\theta} \right) \sin^2 2\theta$, 这样就得到 $\sin^2\theta$ 的校正值 $\sin^2\theta_{cor.}$

表 1 $\sin^2\theta$ 和强度的计算值与观察值的比较

hkl	$h_0 k_0 l_0$	辐 射	$\sin^2\theta_{calc.}$	$\sin^2\theta_{cor.}$	$I_{calc.}$	$I_{obs.}$
100		FeK α	.04280		0.33	
101		"	.09230	.09270	2.47	2.0
110		"	.12840	.12846	0.89	0.9
200	100	"	.17120	.17128	11.61	8.0
002	002	"	.19800	.19816	12.11	12.4
201	101	"	.22070	.22084	45.05	37.2
102		"	.24080		0.09	
210		"	.29959		0.32	
112		"	.32640		0.47	
211		"	.34909		0.42	
202	102	"	.36920	.36913	5.98	8.0
300		"	.38519		0.18	
301		"	.43469		0.07	
103		"	.48829		0.26	
212		"	.49759		0.32	
220	110	"	.51359	.51411	7.24	7.2
310		"	.55639		0.04	
302		"	.58319		0.26	
311		"	.60589		0.48	
203	103	"	.61669	.61654	9.27	13.4
400	200	"	.68478	.68512	1.49	1.4
222	112	"	.71159	.71125	12.12	13.4
213		"	.71508		0.31	
401	201	α_1	.73329	.73400	9.18	8.6
401	201	α_2	.73629			
312		α_1	.75336		0.10	
312		α_2	.75644			
004	004	α_1	.79091	.79141	2.28	4.5
004	004	α_2	.79413			
320		α_1	.81208		0.00	
320		α_2	.81540			
303		α_1	.82956		0.05	
303		α_2	.83294			
104		α_1	.83365		0.06	
104		α_2	.83705			
321		α_1	.86151	.86102	0.98	1.0
321		α_2	.86503	.86472		
402	202	α_1	.88159	.88182	4.22	4.1
402	202	α_2	.88519	.88526		
410		α_1	.89756		0.50	
410		α_2	.90124			
114		α_1	.91913	.91910	0.55	1.0
114		α_2	.92288	.92255		
411		α_1	.94699		0.17	
411		α_2	.95087			
204	104	α_1	.96187	.96228	7.50	7.5
204	104	α_2	.96579	.96630		

根据 $\sin^2\theta_{\text{cor.}}$, 我们用 Hesse^[2] 分析法成功地标定了全部衍射线的指数, 确定这合金属六角晶系, 它在 20°C 的点阵常数为: $a = 5.4065 \text{ \AA}$, $c = 4.3537 \text{ \AA}$, $c/a = 0.8053$. 所用的波长是: $\text{Fe } K\alpha_1 = 1.93597 \text{ \AA}$, $\text{Fe } K\alpha_2 = 1.93991 \text{ \AA}$, $\text{Fe } K\alpha = 1.93728 \text{ \AA}$.

根据点阵常数计算出来的 $\sin^2\theta_{\text{cor.}}$ 值与 $\sin^2\theta_{\text{calc.}}$ 的比较见表 1.

四、空间群与等效位置

从表 1 中可以看到, 指数为 (hhl) 的晶面, 在粉末照相上只观察到 $l = 2n$ 的衍射线. 根据这一消光规律, 最可能的空间群应属于 $D_{6h}^4-P6_3/mmc$, $C_{6v}^4-P6_3mc$, $D_{3h}^4-P\bar{6}2c$ 这三种空间群之一. 我们用比重瓶法测得合金的密度为 7.10 g/cm^3 , 因此根据已知的点阵常数可计算出每单胞内所含的原子数为 8. 考虑到可能的空间群和化学成分, 这个相的理想化合式应该是 Mn_3Ga , 也就是说, 每个单胞含有 6 个 Mn 原子及 2 个 Ga 原子.

在上述三种可能的空间群中, D_{6h}^4 的对称性最高, C_{6v}^4 与 D_{3h}^4 原子排列的可能组合与 D_{6h}^4 相同, 只不过分别增加了 γ 与 α 的参数. 一般说来, 金属和合金的结构对称性都较高, 故首先讨论 D_{6h}^4 空间群的原子排列组合.

根据单胞中 Mn 与 Ga 的原子数目, Mn_3Ga 结构只可能有下列等效位置的组合:

- (1) $6(g) + 2(a)$,
- (2) $6(g) + 2(b)$,
- (3) $6(g) + 2(c)$,
- (4) $6(g) + 2(d)$,
- (5) $6(h) + 2(a)$,
- (6) $6(h) + 2(b)$,
- (7) $6(h) + 2(c)$,
- (8) $6(h) + 2(d)$,
- (9) $4(e) + 2(a) + 2(b)$,
- (10) $4(e) + 2(a) + 2(c)$,
- (11) $4(e) + 2(a) + 2(d)$,
- (12) $4(e) + 2(b) + 2(c)$,
- (13) $4(e) + 2(b) + 2(d)$,
- (14) $4(e) + 2(c) + 2(d)$,
- (15) $4(f) + 2(a) + 2(b)$,
- (16) $4(f) + 2(a) + 2(c)$,
- (17) $4(f) + 2(a) + 2(d)$,
- (18) $4(f) + 2(b) + 2(c)$,
- (19) $4(f) + 2(b) + 2(d)$,
- (20) $4(f) + 2(c) + 2(d)$,
- (21) $2(a) + 2(b) + 2(c) + 2(d)$.

首先, 考虑到 $6(g)$ 、 $4(e)$ 、 $2(a)$ 与 $2(b)$ 这四组等效点群有附加消光规律, 凡是 (hkl) 的衍射线, l 必须为偶数; 而实际上, Mn_3Ga 的 (hkl) 衍射线并不存在这一消光规

律。因此,上述等效位置组合中的(1),(2),(9)是绝对不可能的。

其次,注意到衍射强度最大的是指数为(201)与(203)的衍射线,而这些衍射线并不符合上述的附加消光规律。我们设想:单胞中至少要有6个原子对(201)与(203)衍射线有强度贡献,才可能导致它们的衍射线强度最大。这样实际上就否定了上述组合中(3),(4),(10),(11),(12),(13),(14),(15)及(21)这些等效位置组合的可能性。

从原子的大小因素来考虑,单胞在六重轴方向的长度 $c \sim 4.35 \text{ \AA}$,而每个原子的半径平均 $\bar{r} \sim 1.35 \text{ \AA}$,充分考虑了形成金属互化物时所可能引起的原子间距缩小,可以肯定地说,在 c 的方向最多只可能排列两层原子,而且两个原子不可能处在和 c 轴平行的同一直线上。因此,显然 $4(f)$ 不可能与 $2(c)$ 或 $2(d)$ 组合,也就是说,上述等效位置组合中(16),(17),(18),(19)及(20)都是不可能的。

综上所述,只有(5),(6),(7)和(8)这四种等效位置的组合是可能的,但(7)与(8)实际上只要变换坐标即可重合,因此剩下来的问题只须讨论 $6(h) + 2(a)$, $6(h) + 2(b)$ 及 $6(h) + 2(c)$ 三种等效位置的组合。

根据 Mn 与 Ga 的原子半径,不难证明:对于 $6(h) + 2(a)$ 与 $6(h) + 2(b)$ 两组等效位置组合, x_h 必须接近于 $1/2$,而对于 $6(h) + 2(c)$ 的等效位置组合,则 $x_h \sim 5/6$ 。

经过计算,对于 $6(h)$ 点群,当 $l = 2n + 1$,而 $x_h = 1/2$ 时,结构振幅的贡献为零。由于(201)与(203)衍射线的强度最强,从而否定了 $6(h) + 2(a)$ 与 $6(h) + 2(b)$ 两组等效位置组合的可能性。

因此, Mn_3Ga 单胞的8个原子只可能占据在空间群 D_{6h}^4 的下列位置上:

$$\begin{array}{ll}
 6(h): & x, 2x, \frac{1}{4}; & \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4}; \\
 & 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}; & 2x, x, \frac{3}{4}; \\
 & x, \bar{x}, \frac{1}{4}; & \bar{x}, x, \frac{3}{4}; \\
 2(c): & \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; & \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}.
 \end{array}$$

经初步计算,当 $x_h \sim 5/6$ 时,衍射强度的计算值与观察值基本上相符,从而也就不必考虑对称性较低的其它两个空间群 C_{6v}^4 与 D_{6h}^3 的可能性。

五、原子参数

毫无疑问,单胞中的6个 Mn 原子占据在 D_{6h}^4 空间群的 $6(h)$ 位置,2个 Ga 原子占据在 $2(c)$ 位置,而 $x_h \sim 5/6$ 。

由于这个结构只有一个原子参数 x_h ,所以很容易利用衍射线强度与原子参数关系的曲线图来修正原子参数^[3]。计算衍射强度时,忽略了吸收因数与温度因数的影响。衍射强度的计算值表示为 $I_{calc.} = K\phi p F^2$,其中 K 是比例常数, ϕ 是洛伦兹偏振因数, p 是多重性因数,而 F 是结构振幅。

$$F = f_{Mn} A_h + f_{Ga} A_c,$$

其中,

$$A_h = 2 \cos \pi l \left\{ \cos 3\pi(h+k)x \cos \pi \left[(h-k)x + \frac{l}{2} \right] + \cos 3\pi hx \cos \pi \left[(2k+h)x + \frac{l}{2} \right] + \cos 3\pi kx \cos \pi \left[(2h+k)x - \frac{l}{2} \right] \right\},$$

$$A_c = 2 \cos \pi(h+k+l) \cos \pi \left(\frac{h-k}{3} + \frac{l}{2} \right),$$

$$f_{MG} = (5.84f_{Mn} + 0.16f_{Ga})/6.$$

f_{Mn} 与 f_{Ga} 分别表示 Mn 与 Ga 经过反常色散校正后的原子散射因数^[4], 由于试样不在理想成分, 因此每单胞平均有 0.144 个 Ga 原子替代了在 $6(h)$ 位置上的 Mn 原子.

我们选择了一部分与原子参数关系显著, 并代表着各种不同衍射强度的衍射线来作图. 图 1 是 (100), (411), (110), (114), (101), (220) 及 (401) 衍射线, 在 $x_h = 0.80-0.85$ 范围内衍射强度随原子参数而变迁的曲线图.

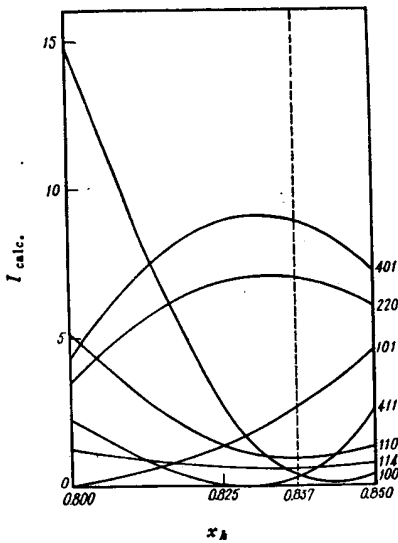


图 1 Mn_3Ga 结构中参数的测定

线的强度值 $I_{calc.}$ 与 $I_{obs.}$ 的比较列于表 1 中.

用标准等级强度标目测了衍射线的观察强度值 $I_{obs.}$, 然后根据观察强度来分析图 1. 首先, 由于衍射照片上观察到微弱的 (114) 衍射线, 而没有观察到 (100) 与 (411) 衍射线, 因此, 可判断 x_h 应位于 0.835 与 0.840 之间. 从 (101) 衍射线比 (110) 衍射线强这一事实, 再考虑到 (220) 和 (401) 衍射线的观察相对强度, 进一步证明了参数的位于上述区间是正确的, 并可确定: $x_h = 0.837$. 用此参数计算了全部衍射

六、原子间距

图 2(a) 是 Mn_3Ga 晶体结构的透视图, 图中影线圈表示 Ga 原子, 空圈代表 Mn 原子,

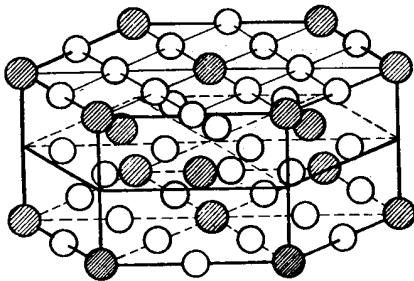


图 2(a) Mn_3Ga 的晶体结构

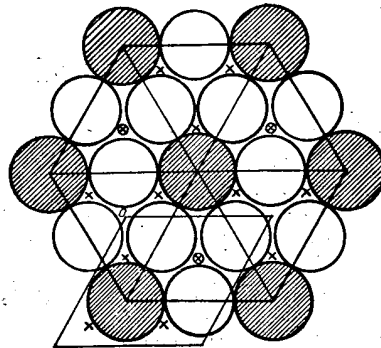


图 2(b) Mn_3Ga 结构沿 c 轴的投影

图中坐标原点根据点群坐标平移了 $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$ 矢量. 图 2(b) 是 Mn_3Ga 沿 c 轴方向的投影图, 图中的 o 点是空间群的坐标原点, 下方的菱形表示点群坐标未平移前的单胞位置, 记号 \times 表示在 c 轴方向与第一层相隔 $\frac{1}{2}$ 高处 Mn 原子的位置, \otimes 则表示在 c 轴方向与第一层相隔 $\frac{1}{2}$ 高处 Ga 原子的位置.

这个结构的原子间距与配位数如下:

$$\begin{array}{l} \text{Mn}(h) \left\{ \begin{array}{l} 2\text{Mn}(h), 2.64 \text{ \AA}; \\ 2\text{Mn}(h), 2.76 \text{ \AA}; \\ 4\text{Mn}(h), (3.11 \text{ \AA}); \\ 2\text{Ga}(c), 2.70 \text{ \AA}; \\ 2\text{Ga}(c), (3.14 \text{ \AA}); \end{array} \right. \\ \text{Ga}(c) \left\{ \begin{array}{l} 6\text{Mn}(h), 2.70 \text{ \AA}; \\ 6\text{Mn}(h), (3.14 \text{ \AA}). \end{array} \right. \end{array}$$

我们认为, 括弧内的数值不是金属键的长度.

七、讨 论

Mn_3Ga 是有序的六角密堆积结构, 单胞 a 轴长度等于无序六角密堆积结构的 2 倍, c 轴长度不变, 因此单胞体积是无序结构的 4 倍, 单胞所含原子数也是 4 倍. 表 1 中的 $(h_0k_0l_0)$ 是相应无序结构的基本衍射线指数. 在理想的密堆积结构中, 每个原子的配位数都是 12.

用原子半径 $r_{Mn} = 1.31 \text{ \AA}$ 及 $r_{Ga} = 1.39 \text{ \AA}$ 来计算这个结构的堆积系数 k , 可得 $k = 0.716$, 这和理想密堆积结构的 $k = 0.7405$ 非常相近. 以轴比而论, 如把 a 的长度减少一半, 把这个结构看成无序结构, 则 $c/a = 1.6106$, 这也很接近于理想密堆积结构的 $c/a = 1.633$. 事实上, 即使在具有六角密堆积的元素中, 最接近于理想结构的是 Mg, $c/a = 1.62364^{[5]}$, 对于 Cd 则 c/a 大到 1.8856^[6], 它和理想结构的差别要比 Mn_3Ga 和理想结构的差别大得多.

应该指出, Mn_3Ga 是一个畸变型的 DO_{19} 结构. 在理想 DO_{19} 结构如 $Mg_3Cd^{[7]}$ 和 $Ni_3Sn^{[8]}$ 的情形下, x_b 应该等于 $5/6$. 只要我们注意 Mn_3Ga 衍射照片上的位置相邻、其吸收因子、温度因子基本相同的 (100) 、 (101) 、 (110) 衍射线强度与 x_b 的关系 (见图 1), 就可决定 Mn_3Ga 不属于理想的 DO_{19} 型结构. 虽则空间群不变 (六角无序密堆积结构也属同一空间群), 但原子的配位情况二者有所不同. 造成这一畸变的原因, 也许由于 Mn_3Ga 的理想成分并不在于 ϵ 相的单相区内. Ga 含量的增加引起了理想有序结构的畸变.

ϵ 相是由 γ 相相同成分地转变而来的. 在 ϵ 相富含 Ga 的一边, γ 相随温度的递降与 Ga 含量的递增, 依次从 γ_1 转变到 γ_2 , 再从 γ_2 转变到 γ_3 , γ_3 是在室温和 ϵ 相稳定平衡的相. 很有趣地看到 ϵ 和 γ 相的相互转变机理. ϵ 相和 γ 相都是密堆积结构, 从 ϵ 相变到 γ 相只是从 $AB \cdot AB \cdot AB \cdots$ 的层次排列变到 $ABC \cdot ABC \cdot ABC \cdots$ 的层次排列而已, 由于 Ga 含量或温度的变迁, 产生了层错和畸变.

Tsuboya 和 Sugihara^[9] 曾报导过 Mn-Ga 合金, 在 Ga 含量为 27.5—30 at. % 的成分范围内, 在 700°C 淬炼后得到结构属 DO_{19} 型的一个具有铁磁性的高温相。很显然, 这和我们所观察到的 ϵ 相属同一个相。但是除在 28.6 at. % Ga 合金的点阵常数为 $a = 5.406 \text{ \AA}$ 和 $c = 4.360 \text{ \AA}$ 外, 他们没有发表结构分析的数据。我们愿意在这里指出, ϵ 相的稳定存在温度范围一直从室温延伸到 820°C, 而且这是一个畸变型的 DO_{19} 结构。

周敏强、石庭俊两同志为我们提供试样, 张赣南、李振忠等同志担任化学分析, 特此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 陆学善、梁敬魁、石庭俊、周敏强, 科学通报, **17** (1966), 58; 物理学报, 待发表。
- [2] Hesse, R., *Acta Cryst.*, **1** (1948), 200.
- [3] Bradley, A. J., 陆学善, *Z. Krist.*, **96** (1937), 20; 参阅: Lipson, H. and Cochran, W., *The Determination of Crystal Structures*, pp. 125—126, G. Bell & Sons Ltd., London (1953).
- [4] Hönle, H., *Z. Phys.*, **84** (1933), 1.
- [5] Busk, R. S., *J. Metals*, **2** (1950), 1460.
- [6] 陆学善、章元龙, *Proc. Phys. Soc.*, **53** (1941), 517.
- [7] Edwards, D. A., Wallace, W. E., and Craig, R. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74** (1952), 5256.
- [8] Rahlfs, P., *Metallwirtschaft*, **16** (1937), 343.
- [9] Tsuboya, I. and Sugihara, M., *J. Phys. Soc. Japan*, **18** (1963), 143.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF Mn_3Ga

CHANG TAO-FAN, LIANG CHING-KWEI
(Academia Sinica)

ABSTRACT

The crystal structure of Mn_3Ga has been determined by means of the X-ray powder method. The unit cell is hexagonal, with $a = 5.4065 \text{ \AA}$, $c = 4.3537 \text{ \AA}$, and $c/a = 0.8053$ at 20°C for the alloy containing 26.8 at. % Ga. The space group is $D_{6h}^4-P6_3/mmc$. Each unit cell contains two formula units, the six Mn atoms being situated at the 6(*h*) positions with $x_h = 0.837$, and the two Ga atoms at the 2(*c*) positions. It is a deformed form of the DO_{19} type close-packed ordered structure. The homogeneity range corresponding to this structure in the Mn-Ga system does not include the ideal composition however, but is displaced to the Ga-rich side.