

# MnGa 的晶体结构与有序度\*

陆学善 梁敬魁 杨忠若

(中国科学院物理研究所)

## 提 要

本文叙述了用德拜·谢乐的方法探讨 Mn-Ga 二元系中  $\gamma_3$  相的晶体结构,并进一步研究了在这个相区内原子排列的有序度随 Ga 含量的变迁。

$\gamma_3$  相属四方晶系,空间群为  $D_{4h}^{19} - P4/mmm$ , 其理想配比成分为 MnGa, 每晶胞含 1 个化学式量, Mn 原子和 Ga 原子分别占据着 (0,0,0) 和 (1/2, 1/2, 1/2) 等效位置。这是一种畸变型的 B2 结构,如果原晶胞沿  $c$  轴转动  $\pi/4$ , 则变换后的晶胞就是  $L1_0$  型结构,与 CuAu-I 同型。在室温,原晶胞在 42.9at.%Ga 成分处的点阵常数为  $a = 2.7475 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.6756 \text{ \AA}$ 。

这个相可看作是  $\gamma$ -Mn 的替代式固溶体,由于 Ga 原子替代了部分 Mn 原子而在室温稳定存在为四方面心有序结构。在整个相区内,有序度随 Ga 含量的增加而增加。

## 一、引 言

我们在研究 Mn-Ga 二元系相图<sup>[1]</sup>时发现:成分在 Ga 含量为 40at.% 附近存在着一个单相区  $\gamma_3$ 。这个单相区的合金具有较强的铁磁性,同时居里温度也很高,因而对这个相进行比较深入的研究是十分必要的,本文仅讨论这个相的晶体结构与相区内点阵常数以及有序度随 Ga 含量的变迁。

## 二、样品制备与热处理

配制合金所用的材料为纯度高于 99.99% 的光谱纯 Mn 以及纯度高于 99.9% 的纯 Ga。合金用纯  $Al_2O_3$  坩埚,外加光谱纯石墨坩埚作加热器,在高频感应炉中熔制。为了减少 Mn 的蒸发,高频炉充约 0.5atm. 的纯 Ar。熔制后的合金成分由化学分析来确定。

合金在真空石英管中约于 600°C 进行 15 天的均匀化处理,经均匀化处理后的合金由于脆性大,很容易在玛瑙研钵中研成 325 目的细粉。将粉末封在抽空的小玻璃管中于 500°C 作 14 天的消除应力的熟炼处理,然后以每小时 3—5°C 的速度缓冷至室温。

试样经处理后,用直径为 9cm 的德拜·谢乐粉末照相机照相,所用辐射为  $FeK_{\alpha}$ , 这样可以得到清晰而分辨本领很高的衍射照相。

\* 1978年3月8日收到。

### 三、MnGa 的晶体结构

分析德拜·谢乐衍射照相的结果表明: 虽则在整个相区内室温平衡相具有相同的衍射图样, 但一部分衍射线的位置随 Ga 含量的变化而向互相相反的方向移动。由此可以确认: 这个相的晶体结构属非立方晶系。而且由于衍射线数目不多, 可初步假定属四方晶系或六角晶系。其点阵常数  $a$  与  $c$  必然随 Ga 含量的变化而一个增加, 另一个减小。

我们还注意到, 衍射线的  $\sin^2\theta_n$  值有如下的关系:  $\sin^2\theta_1:\sin^2\theta_2 = \sin^2\theta_3:\sin^2\theta_4 = \sin^2\theta_5:\sin^2\theta_6 \dots = 1:4$ 。这样看来, 这个单相区最可能属于四方晶系。当假定第 1 条衍射为 (001) 而第 2 条为 (100) 时, 我们成功地标定了全部衍射线。

对于成分为 42.0at.% Ga 的合金, 指数标定的结果列于表 1 中。表中  $\sin^2\theta_{\text{calc}}$  系用  $a = 2.7502 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.6625 \text{ \AA}$  计算而得,  $\sin^2\theta_{\text{cor}}$  是经过偏心误差与吸收误差修正的校正值。

表 1 MnGa 结构的  $\sin^2\theta$  值和衍射强度的观察值与计算值的比较

序号	(hkl)	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$	$I_{\text{obs}}$	$F^{(1)}$	$F^{(2)}$	$F^{(3)}$
1	(001)	0.06994	0.06995	弱	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$
2	(100)	0.12412	0.12405	弱	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$
3	(101)	0.19407	0.19398	强	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$
4	(110)	0.24830	0.24810	强	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$
5	(002)	0.27999	0.27980	强	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$
6	(111)	0.31848	0.31805	弱	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$
7	(102)	0.40372	0.40385	弱	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$
8	(200)	0.49635	0.49620	强	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$
9	(112)	0.52801	0.52790	强	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$
10	(201)	0.56634	0.56615	弱	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$
11	(210)	0.62013	0.62025	弱	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$
12	(003)	—	0.62955	—	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$
13	(211)	0.68942	0.69020	强	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$
14	(103)	0.75368	0.75360	强	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$
15	(202)	0.77616	0.77600	强	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$
16	(113)	0.87734	0.87765	弱	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} + 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$
17	(212)	0.90040	0.90005	弱	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$	$0.84f_{\text{Ga}} - 1.06f_{\text{Mn}}$

从表 1 所出现的指数可以看到: 该结构不存在任何消光规律, 系属于初基点阵。可能的空间群为:  $D_{4h}^1 - P4/mmm$ ,  $D_{2d}^1 - P\bar{4}2m$ ,  $D_4^1 - P422$ ,  $C_{4v}^1 - P4mm$ ,  $D_{2d}^2 - P\bar{4}m2$ ,  $C_{4h}^1 - P4/m$ ,  $C_4^1 - P4$ ,  $S_4^1 - P\bar{4}$ 。

用比重瓶法测得该合金在 16°C 的密度为 7.41g/cm<sup>3</sup>。根据合金密度、化学成分、点阵常数可以确定: 这个结构每一晶胞所含有的原子数为 2, 因此这个相区内合金的理想化合式为 MnGa。

由于每一晶胞只有两个原子, 而这两个原子又是有区别的, 不能占据同一等效位置, 因此每一原子就只能占据在等效点数为 1 的点上。在上列八种可能的空间群中, 如果我

1) 下标系指衍射线的序号。

们把  $C_{4v}-P4$  与  $C_{4v}-P4mm$  两种空间群所具有的参数  $z$  假定其落在特殊位置上, 则等效点为 1 的位置可归纳为下列的四种: (a)(000), (b)(00 $\frac{1}{2}$ ), (c)( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ), (d)( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ). 这也就是对称性最高的空间群  $D_{4h}-P4/mmm$  的等效位置. 这些等效位置的组合只有六种可能:

- |   |   |
|---|---|
| 1) (000) + ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ), | 4) (00 $\frac{1}{2}$ ) + ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ),                     |
| 2) (000) + ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ),           | 5) (00 $\frac{1}{2}$ ) + ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ),           |
| 3) (000) + (00 $\frac{1}{2}$ ),                     | 6) ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ) + ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ). |

这六种组合实际上独立的只有三种, 因为第 1 种与第 4 种, 第 2 种与第 5 种, 只要沿  $c$  轴平移  $c/2$  周期, 就可以与另一种重合, 而第 3 种滑移  $(a/2 + b/2)$ , 就与第 6 种重合.

至于这三种组合中究竟属于哪一种, 那就必须靠衍射线强度来判别了. 表 1 中的  $F^{(1)}$  表示原子占据在 (000) 与 ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ) 位置,  $F^{(2)}$  表示原子占据在 (000) 与 ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ) 位置,  $F^{(3)}$  表示原子占据在 (000) 与 (00 $\frac{1}{2}$ ) 位置时的结构振幅,  $f_{Ga}$  和  $f_{Mn}$  分别为 Ga 原子和 Mn 原子的原子散射因数. 从表 1 结构振幅的计算与各衍射线强度观察值的比较中, 显而易见, 只有第一种组合是可能的, 这种组合也符合原子半径的实际情况.

因此, MnGa 属四方晶系, 空间群为  $D_{4h}-P4/mmm$ , Mn 原子与 Ga 原子分别占据在晶胞的角及体心上, 每晶胞含一个化合式量. 这是一种畸变型的  $B2(CsCl)$  型结构, 也许由于 Ga 原子和 Mn 原子的半径不同, 因而在  $c$  轴的方向拉长了. 必须指出, 如果把这个结构沿  $c$  轴转动  $\pi/4$ , 则变换后的  $a'$  轴 =  $a\sqrt{2}$ , Mn 原子与 Ga 原子分别占据在 (000), ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ) 及 (00 $\frac{1}{2}$ ), ( $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ) 位置上, 每晶胞含两个化合式量, 这就是  $LI_0$  型结构, 与 CuAu-I 同型 (图 1).

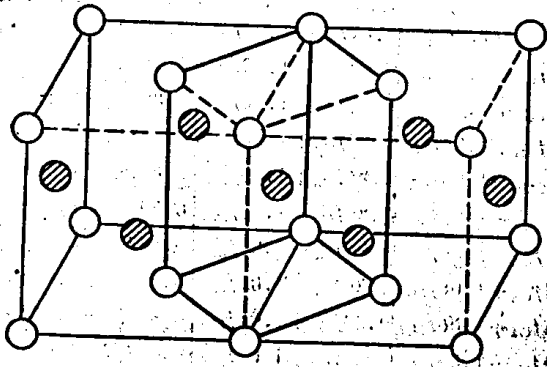


图 1 MnGa 晶体结构. 粗线表示初基晶胞, 属畸变的  $B2$  结构; 实圈表示 Ga; 空圈表示 Mn

在这个结构中, 每个 Ga 原子被相邻的 8 个 Mn 原子和 4 个 Ga 原子包围着; 同样, 每个 Mn 原子也被 8 个 Ga 原子和 4 个 Mn 原子包围着. 异种原子间 (Ga-Mn) 的间距为 2.67 Å, 同种原子间 (Ga-Ga 或 Mn-Mn) 的间距都几乎等于原子半径的总和, 这说明原子间的作用力是不大的.

根据原子半径 ( $r_{Ga} = 1.39 \text{ \AA}$ ,  $r_{Mn} = 1.31 \text{ \AA}$ ), 计算得堆积系数  $k = 0.735$ , 这与面心立方密堆积结构或六角密堆积结构的堆积系数  $k = 0.7405$  非常相近.

#### 四、MnGa 相区的点阵常数与相界

我们精确测定了 MnGa 相区各成分合金及相邻二相区合金的点阵常数. 首先根据面指数为  $(hko)$  的衍射线, 用图解外推与反复应用图解求流移常数的方法求得了精确的  $a$  值与偏心流移常数  $D$  及吸收流移常数  $E$ , 然后从  $\sin^2\theta$  的观察值中消除偏心误差  $D \sin^2 2\theta$  和吸收误差  $\frac{1}{2} E \left( \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\sin \theta} \right) \sin^2 2\theta$ , 从而得到  $\sin^2\theta$  的校正值. 最后, 利用  $l > h, k$  的  $(hkl)$  衍射线, 用加权平均的方法计算  $c$  值. 所得结果见表 2 和图 2. 表 2 中的  $v$  是晶胞体积.

从图 2 可见, MnGa 的单相区约为 37—44at. %Ga. 在单相区内, 点阵常数  $a$  随 Ga 含量而缓慢下降, 每增加 1at. %Ga,  $a$  减小 0.0017 Å; 点阵常数  $c$  则随 Ga 含量而较快地上升, 每增加 1at. %Ga,  $c$  增加 0.0088 Å.

表 2 MnGa 相点阵常数随成份的变迁

at. %Ga	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$v$ (Å <sup>3</sup> )
34.6*	2.7590	3.6230	1.3132	27.5786
37.1	2.7589	3.6237	1.3135	27.5819
37.3	2.7578	3.6265	1.3150	27.5812
38.5	2.7547	3.6394	1.3212	27.6171
40.4	2.7524	3.6550	1.3279	27.6892
42.0	2.7502	3.6625	1.3317	27.7017
42.9	2.7475	3.6756	1.3378	27.7462
46.3*	2.7471	3.6846	1.3413	27.8061

\* 二相合金

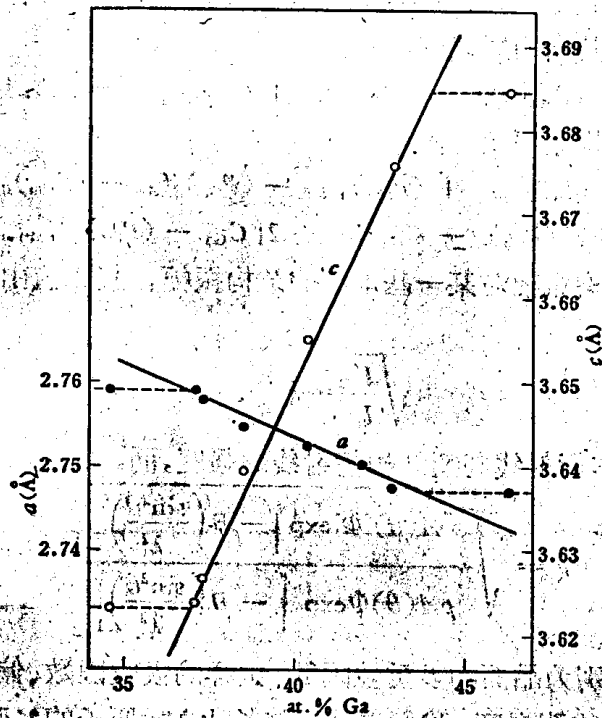


图 2 MnGa 的点阵常数随成分的变化

### 五、MnGa 相区的有序度

有序度通常影响着磁学性能。我们选取了 Ga 含量为 37.1at. %, 40.4at. % 与 42.9at. % 的三个试样, 研究了 MnGa 单相区内有序度随合金成分的变迁。

为了便于讨论 MnGa 合金的有序度, 假定 Ga 原子占据单胞的体心位置, 即  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , 而 Mn 原子占据单胞的角位置, 即  $(000)$ , 如图 1 所示。显然, 根据 MnGa 相衍射线的强度, 可以把衍射线分为两组:

1. 强衍射线(基本线) 面指数  $(hkl)$  的总和为偶数, 其衍射强度与有序度无关。

2. 弱衍射线(超结构线) 面指数  $(hkl)$  的总和为奇数, 其衍射强度随有序度而变更。

按 Bragg 和 Williams<sup>[2]</sup> 的定义, 设 Ga 原子的正确位置为  $\alpha$ , Mn 原子的正确位置为  $\beta$ , 则长程有序度  $\eta$  可写作

$$\eta = \frac{(P_{\text{Ga}})_{\alpha} - C_{\text{Ga}}}{(P_{\text{Ga}})_{\text{max}} - C_{\text{Ga}}}$$

对于符合理想配比成分而无点缺陷的合金, 则

$$\eta = \frac{(P_{\text{Ga}})_{\alpha} - C_{\text{Ga}}}{C_{\text{Ga}}}$$

式中  $(P_{\text{Ga}})_{\alpha}$  与  $(P_{\text{Ga}})_{\text{max}}$  分别为 Ga 原子占据  $\alpha$  位置的几率与最大几率, 而  $C_{\text{Ga}}$  为 Ga 原子的原子百分数。

由于

$$(P_{\text{Ga}})_{\alpha} + (P_{\text{Ga}})_{\beta} = 2C_{\text{Ga}}, \quad (P_{\text{Mn}})_{\alpha} + (P_{\text{Mn}})_{\beta} = 2C_{\text{Mn}},$$

与

$$(P_{\text{Ga}})_{\alpha} + (P_{\text{Mn}})_{\alpha} = 1, \quad (P_{\text{Ga}})_{\beta} + (P_{\text{Mn}})_{\beta} = 1,$$

因此, 对于基本衍射线, 其结构振幅  $F_0$  为

$$F_0 = (P_{\text{Ga}})_{\alpha} f_{\text{Ga}} + (P_{\text{Mn}})_{\alpha} f_{\text{Mn}} + (P_{\text{Ga}})_{\beta} f_{\text{Ga}} + (P_{\text{Mn}})_{\beta} f_{\text{Mn}} = 2C_{\text{Ga}} f_{\text{Ga}} + 2C_{\text{Mn}} f_{\text{Mn}}.$$

超结构衍射线的结构振幅  $F'$  为

$$\begin{aligned} F' &= (P_{\text{Ga}})_{\alpha} f_{\text{Ga}} + (P_{\text{Mn}})_{\alpha} f_{\text{Mn}} - (P_{\text{Ga}})_{\beta} f_{\text{Ga}} - (P_{\text{Mn}})_{\beta} f_{\text{Mn}} \\ &= 2[(P_{\text{Ga}})_{\alpha} - C_{\text{Ga}}] f_{\text{Ga}} + 2[C_{\text{Ga}} - (P_{\text{Ga}})_{\alpha}] f_{\text{Mn}}. \end{aligned}$$

某一超结构线的结构振幅对某一基本线的结构振幅, 其比值由相应的相对强度决定之, 其关系为

$$\sqrt{\frac{I'}{I_0}} = k \frac{F'}{F_0}$$

这里  $I_0$  与  $I'$  分别为基本衍射线与超结构衍射线的强度, 而

$$k = \sqrt{\frac{p'A(\theta)\Phi' \exp\left[-B\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)'\right]}{pA(\theta)\Phi \exp\left[-B\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)\right]}}$$

式中  $p$ ,  $A(\theta)$ ,  $\Phi$ ,  $B$  分别为晶面的多重性因数、试样的吸收因数、偏振因数与温度因数。

为了增加超结构线的明视度, 我们选用了波长比 Mn 原子的  $K$  吸收边稍长的  $\text{FeK}_{\alpha}$  系辐射。由于基本衍射线与超结构衍射线的强度相差悬殊, 在强度比值上易于造成较大的误差。因此, 我们测量了  $(101)K_{\beta}$  基本衍射线与  $(100)K_{\alpha}$  和  $(111)K_{\alpha}$  超结构衍射线的强度比值。这是因为它们的衍射强度相差较小, 同时衍射线的位置也比较接近, 这样可以获得比较精确的结果。  $\text{FeK}_{\beta}$  的强度和  $\text{FeK}_{\alpha}$  的强度的比例为:  $\text{FeK}_{\beta}:\text{FeK}_{\alpha_1}:\text{FeK}_{\alpha_2} = 16.7:50.0:100$ <sup>[3]</sup>。

Mn 与 Ga 的原子散射因数  $f_{\text{Mn}}$  与  $f_{\text{Ga}}$ , 我们都根据 Hönl 的理论作了反常散射的校正<sup>[4]</sup>, 经校正后的原子散射因数见表 3。

衍射线的相对强度是用 Hilger X 射线照相显微光度计测量的, 衍射强度和照相密度的关系是靠印在同一照相上的连续强度标来校准的。

表 3 Mn 与 Ga 的原子散射因数

成份 (at.%Ga)	(hkl)	辐 射	$\sin\theta/\lambda(\text{\AA}^{-1})$	$f_{\text{Mn}}$	$f_{\text{Ga}}$
37.1	(100)	FeK $_{\alpha}$	0.1813	15.47	23.47
	(101)	FeK $_{\beta}$	0.2278	16.20	21.77
	(111)	FeK $_{\alpha}$	0.2911	11.98	19.57
40.4	(100)	FeK $_{\alpha}$	0.1817	15.45	23.45
	(101)	FeK $_{\beta}$	0.2274	16.21	21.78
	(111)	FeK $_{\alpha}$	0.2911	11.98	19.57
42.9	(100)	FeK $_{\alpha}$	0.1820	15.44	23.44
	(101)	FeK $_{\beta}$	0.2272	16.21	21.78
	(111)	FeK $_{\alpha}$	0.2911	11.98	19.57

为了求得精确的吸收因数, 测量有序度用的全部试样都用适量的加拿大树胶和合金粉末均匀地搅拌后制成粉条, 保证试样是均匀的圆柱体。这样测得吸收因数见表 4。

考虑到温度因数的正确与否对有序度的测量结果影响很大, 我们利用基本衍射线来测定温度因数的  $B$  值。选择了成分为 37.1at.%Ga 合金的基本衍射线, 用  $\ln(I'_{\text{calc}}/I_{\text{obs}})$  对  $\sin^2\theta/\lambda^2$  作图 ( $I'_{\text{calc}}$  为未经温度因子修正的衍射强度计算值)<sup>[5]</sup>, 求得了  $B = 1.1$ 。温度因数的  $B$

表 4 试样的吸收因数

成 分 (at.%Ga)	试 样 的 $\mu$	
	FeK $_{\alpha}$	FeK $_{\beta}$
37.1	4.99	14.40
40.4	8.79	24.55
42.9	9.86	26.20

值在同一相区内应该基本上是相同的, 同时也因为  $B$  值较小, 所以在实验误差范围内, 在整个相区可以看成是常数。因而对于 40.4at.%Ga 和 42.9at.%Ga 的合金, 我们都采用了  $B = 1.1$  来计算衍射线的强度。

表 5 MnGa 相区内不同成份合金的有序度

成份 (at.%Ga)	(hkl)	$\sqrt{\frac{I_{hkl}}{I_{101}}}$	$k$	$F_{101}$	$F_{hkl}$	$(P_{\text{Ga}})_s$	$\eta(\%)$
37.1	(100)	0.2028	1.532	36.53	4.836	0.673	81.4
	(111)	0.2180	1.673		4.760	0.684	84.5
40.4	(100)	0.2140	1.389	36.92	5.688	0.760	88.1
	(111)	0.2365	1.605		5.440	0.762	88.6
42.9	(100)	0.2327	1.332	37.20	6.499	0.835	94.6
	(111)	0.2561	1.564		6.091	0.830	93.5

由实验求得超结构衍射线 (100), (111) 与基本衍射线 (101) 的强度比值, 从而求得不同成分合金的有序度, 其结果见表 5。

从表 5 可见, 有序度随 Ga 含量的增加而增加, 也就是说, 当成份愈接近理想配比成份, 其有序度愈高。

## 六、讨 论

上面讲到,  $\gamma_3$  相的均匀范围是37—44at. %Ga, 而 MnGa 的理想配比成分是50at. %Ga. 由此可见, MnGa 相的理想配比成分并不在  $\gamma_3$  相的单相区内. 这意味着只有当理想结构中的 Ga 原子部分地被 Mn 原子无规地替代了之后, 这个相才能在室温稳定存在. 这种情形, 在 Cu-Al 二元系中的  $\theta$  相 ( $\text{CuAl}_2$ ) 遇到过<sup>[6]</sup>, 也在 Cr-Al 二元系中的  $\beta$  相 ( $\text{Cr}_2\text{Al}$ ) 遇到过<sup>[7]</sup>. 从热力学的观点, 我们同意 Lipson 和 Wilson<sup>[8]</sup> 的解释, 可以认为:  $\gamma_3$  自由能曲线在理想配比成分处有一最低值, 而这个最低值却位于相邻两相的自由能曲线的最低值之间, 因此,  $\gamma_3$  相在理想配比成分处的自由能大于  $(\gamma_2 + \eta)$  二相区的自由能.

在结构的测定中, 我们注意到, 这个结构中的同种原子间距 (Ga-Ga 或 Mn-Mn) 为 2.75 Å, 而异种原子间距 (Ga-Mn) 为 2.67 Å, 二者基本上是相同的. 同时这个结构的堆积系数高达 73.5%. 这些事实充分告诉我们, MnGa 结构的形成主要是由原子大小因数所决定的.

从 Mn-Ga 二元系的相图来理解, MnGa 可看作是  $\gamma$ -Mn 在室温下由于 Ga 原子替代了部分 Mn 原子而形成的一种四方有心有序相. 随着温度的升高和 Ga 含量的降低, 它逐渐转变为无序相. 因此, MnGa 结构实际上是一种有序的替代式固溶体, 这个观点在有序度与点阵常数随成分而变迁的结果中已得到充分说明.

## 参 考 文 献

- [1] 陆学善、梁敬魁、石庭俊、周敏强, 科学通报, 17 (1966), 58.
- [2] W. L. Bragg & J. E. Williams, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, (A)145 (1934), 699.
- [3] J. H. Williams, *Phys. Rev.*, 44 (1933), 146.
- [4] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III (1962), p. 214.
- [5] A. J. Bradley & S. S. Lu, *Zt. f. Krist.*, (A) 96 (1937), 20; also H. Lipson & W. Cochran, "The Determination of Crystal Structures" (1953), p. 61.
- [6] D. Stockdale, *J. Inst. Metals*, 52 (1933), 111.
- [7] A. J. Bradley & S. S. Lu, *J. Inst. Metals*, 60 (1937), 319.
- [8] H. Lipson & A. J. C. Wilson, *J. Iron Steel Inst.*, 142 (1940), 107.



## THE CRYSTAL STRUCTURE OF MnGa AND THE DEGREE OF ORDER

LU XUE-SHAN (S. S. LU) · LIANG JING-KUI

YANG ZHONG-RUO

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The crystal structure of the  $\gamma_s$  phase in the Mn-Ga system has been determined by the Debye-Scherrer method, and thence the degree of order in the atomic arrangement in this phase region has been estimated as a function of the gallium content.

The structure of the  $\gamma_s$  phase belongs to the tetragonal system, the space group being  $D_{4h}^{19} - P4/mmm$ . The ideal stoichiometric composition is MnGa, and each unit cell contains one formula weight, the manganese and gallium atom occupying (000) and  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  positions respectively. It is a distorted form of the B2 structure, and if it is rotated  $\pi/4$  about the  $c$ -axis, the transformed unit cell can be shown to be of the type  $LI_6$ , isomorphous with CuAu-I. At room temperature, the lattice spacings of the original cell at 42.9 at.% Ga are  $a = 2.7475\text{\AA}$  and  $c = 3.6756\text{\AA}$ .

This phase may be considered as a substitutional solid solution of  $\gamma$ -Mn, stabilized at room temperature due to the partial substitution of manganese atoms by gallium atoms as a tetragonal face-centred ordered structure. In this entire phase region, the degree of order increases with the gallium content.