

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ

УДК 538.911:539.261

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА  
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЖЕЛЕЗО–ГАЛЛИЙ

© 2022 г. Ю. П. Черненко<sup>а</sup>, Н. В. Ершов<sup>б, \*</sup>, Ю. Н. Горностырев<sup>с</sup>, В. А. Лукшина<sup>б</sup>,  
О. П. Смирнов<sup>а</sup>, Д. А. Шишкин<sup>б, с</sup>

<sup>а</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ “Курчатовский институт”,  
Орлова роща, 1, Ленинградская обл., Гатчина, 188300 Россия

<sup>б</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>с</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: nershov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 25.06.2022 г.

После доработки 08.08.2022 г.

Принята к публикации 11.08.2022 г.

Атомная структура монокристаллических образцов сплавов Fe–Ga, содержащих 4, 9 и 18 ат. % галлия, исследована методом рентгеновской дифракции. Образцы подвергали термообработке по двум режимам: отжиг в парамагнитном состоянии с последующей закалкой в воде и отжиг в ферромагнитном состоянии с медленным охлаждением до комнатной температуры. Анализ дифрактограмм позволил заключить, что ближний порядок типа  $D0_3$  формируется в сплаве с 18 ат. % галлия, при этом объем областей  $D0_3$ -фазы значительно увеличивается при отжиге. В сплавах с 4 и 9 ат. % галлия ближний порядок  $D0_3$  отсутствует. Для всех составов вблизи узлов (001), (003) и (111) наблюдаются диффузные пики, интенсивность которых не зависит от режима термообработки. Показано, что их появление связано с наличием малых кластеров  $B2$ -типа. Обсуждается роль наблюдаемых структурных особенностей в формировании магнитоупругих свойств сплавов Fe–Ga.

**Ключевые слова:** магнитомягкие сплавы, рентгеновская дифракция, атомная структура, ближний порядок

**DOI:** 10.31857/S0015323022600770

ВВЕДЕНИЕ

Сплав Fe–Ga (Galfenol) является первым магнитомягким материалом, который обладает сочетанием хороших магнитоэлектрических и механических свойств, а также возможностью выплавлять и сваривать его в различных конфигурациях. Обнаружение гигантской магнитоэлектрики в сплавах Fe–Ga [1] стимулировало дальнейшее изучение механизмов формирования магнитных свойств в сплавах железа с немагнитными легирующими  $3p$ - и  $4p$ -элементами [2–9]. Магнитоэлектрика сплавов Fe–Ga слабо зависит от температуры [4], магнитные свойства сохраняются и при механических напряжениях [6], что делает галфенол революционным материалом, открывающим новые возможности для разработки уникальных технических приложений [9].

Магнитоупругое поведение сплава Fe–Ga зависит от его структурного состояния. При малых концентрациях галлия образуются неупорядоченные твердые растворы замещения с ОЦК-кристаллической решеткой или  $\alpha$ -фаза (структура  $A2$ ) [10]. По мере увеличения концентрации Ga

в сплаве сначала реализуются смесь  $\alpha$ -фазы с фазами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  со структурами  $D0_3$  и  $B2$  (структура CsCl) соответственно, а затем – упорядоченная фаза  $\alpha_1$  стехиометрического состава  $Fe_3Ga$ . Как показано на рис. 1, между 15 и 23 ат. % Ga найдется двухфазная область, а нижняя граница области существования двух упорядоченных фаз – около 23 ат. % галлия [11, 12].

В концентрационной зависимости константы тетрагональной магнитоэлектрики  $\lambda_{100}$  в системе железо–галлий наблюдаются два максимума [2, 3]. Первый достигается при 17–20 ат. % Ga, когда сплав находится в состоянии твердого раствора ( $\alpha$ -фаза). Рост магнитоэлектрики в интервале 0–20 ат. % Ga связывают с увеличением модуля константы магнитоупругого взаимодействия,  $b_1$ , и уменьшением тетрагонального модуля упругости  $C'$  [2]. Второй пик магнитоэлектрики наблюдается при концентрации Ga около 28 ат. %, когда в сплаве реализуется сверхструктура  $D0_3$ . Согласно существующим представлениям [3], увеличение магнитоэлектрики в интервале 23–28 ат. % Ga свя-

зано только с продолжающимся смягчением модуля  $C'$ .

Имеющиеся в настоящее время результаты исследований структуры и свойств сплавов Fe–Ga показывают [12–23], что практически важные магнитные свойства сплавов Fe–Ga, проявляющиеся в области неупорядоченного твердого раствора, обусловлены особенностями ближнего порядка в расположении атомов Ga. В то же время причины формирования того или иного ближнего порядка и влияние ближнего порядка на магнитоупругие свойства сплавов Fe–Ga остаются предметом дискуссий.

Одним из косвенных признаков влияния локального упорядочения на величину магнитоупругости является ее различие в закаленных и отожженных образцах сплава при содержании галлия в интервале 17–20 ат. % [20]. В работах [24, 25] обращено внимание на то, что значительное усиление магнитоупругости в сплавах Fe–Ga обусловлено локальным упорядочением атомов Ga вдоль кристаллографических направлений  $\langle 100 \rangle$ , сопровождающимся тетрагональным искажением матрицы, которое, в свою очередь, ответственно за усиление магнитоупругости. Была предложена модифицированная  $D0_3$ -структура, в которой соседние пары атомов галлия, расположенные вдоль легкой оси  $\langle 100 \rangle$ , являются вторыми соседями. Однако авторы, показав существование дальнего упорядочения атомов в медленно охлажденных образцах сплава, привели лишь косвенные доказательства того, что имеет место локальное упорядочение атомов Ga в неупорядоченном состоянии, полученном после закалки сплавов.

Первопринципное моделирование магнитоупругого эффекта в сплаве Fe–Ga было проведено в работах [16, 26–31]. Путем расчета константы  $\lambda_{100}$  для различных упорядоченных структур было показано [26–28], что  $B2$ -подобная структура играет определяющую роль в формировании положительной магнитоупругости в сплавах Fe–Ga, в то время как сверхструктура  $D0_3$  дает отрицательный вклад. Таким образом, хотя большая магнитоупругость галфенола обусловлена, в первую очередь, индуцированными Ga изменениями в электронной структуре [16, 26, 27, 29], локальный химический порядок в расположении атомов Ga также должен играть существенную роль.

С целью прояснить вопрос о роли ближнего порядка в формировании магнитоупругих свойств Fe–Ga в [16] было проведено моделирование методом *ab initio* молекулярной динамики с использованием большого кристаллита, содержащего 128 атомов. В результате моделирования было показано, что доля Ga–Ga-пар атомов, участвующих в образовании  $D0_3$ -структуры, увеличивается с ростом концентрации Ga и, начиная

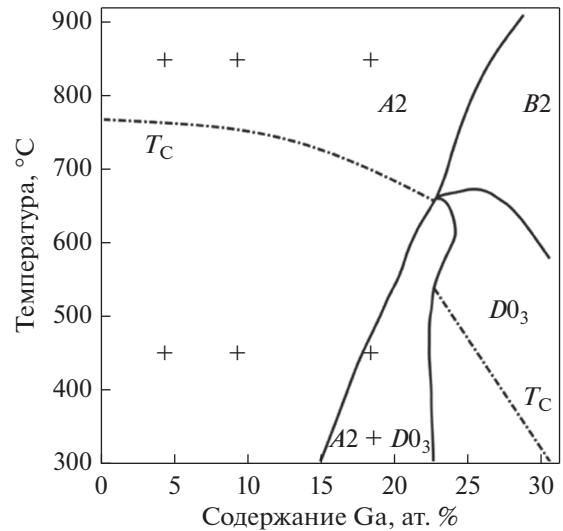


Рис. 1. Метастабильная фазовая диаграмма сплава Fe–Ga [11]. Сплошные линии соответствуют началу превращения между  $A2$ ,  $D0_3$  и  $B2$ -фазами. Штрихпунктирные линии показывают изменение температуры Кюри в зависимости от концентрации Ga. Символами + показаны составы исследованных образцов и температуры отжига.

с 12.5 ат. %, существенно превышает (на 1–2 порядка) долю  $B2$ -пар атомов Ga. При этом константа магнитоупругой связи –  $b_1$  понижается с ростом содержания Ga, а величина магнитоупругости  $\lambda_{001} = -b_1/C'$  обеспечивается благодаря уменьшению модуля  $C'$ . Однако, как недавно продемонстрировано [30, 31] с использованием последовательного полнорелятивистского подхода, картина является, по-видимому, более сложной и определяется тесной связью между процессами атомного и магнитного упорядочения. В частности, последовательный учет деформации решетки приводит к тому [31], что оба типа локального порядка ( $B2$  подобный и  $D0_3$  подобный) вносят положительный вклад в магнитоупругость. Этот результат заставляет пересмотреть сложившиеся представления и по-новому взглянуть на проблему структурного состояния Fe–Ga.

Fe–Ga относится к группе сплавов типа Fe–X ( $X = Al, Si, Ga, Ge$ ), демонстрирующих яркие особенности магнитоупругого поведения и вызывающих значительный интерес как магнитомягкие материалы. Известно, что в сплавах Fe–Si и Fe–Al можно целенаправленно изменять их магнитную проницаемость с помощью термообработки в магнитном поле или в поле механических напряжений; при этом в них наводится магнитная анизотропия [32]. Сплавы Fe–Ga и Fe–Ge рассматриваются как перспективные материалы вследствие большого магнитоупругого эффекта [3, 4]. Поскольку магнитоупругое поведение сплавов в этой группе подобно, следует ожидать,

что и формирование ближнего порядка также будет иметь общие черты.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллических образцов сплавов Fe–Si в  $\alpha$ -фазе (5–10 ат. % Si) показал, что в ней возникает ближний порядок  $B2$  типа [33, 34]. Средний размер упорядоченных областей составляет 0.6–0.9 нм или около 2.5 элементарных ОЦК-ячеек.  $B2$ -кластеры имеют анизотропную форму с осью симметрии, ориентированной вдоль осей легкого намагничивания  $\langle 100 \rangle$ . При этом пары Si–Si атомов являются вторыми соседями и, поскольку кремний имеет меньший чем у железа атомный радиус, вызывают тетрагональное искажение в ближайшем окружении. При 10 ат. % Si обнаруживаются  $B2$ -кластеры с теми же размерами, что и при 5–6 ат. % Si. Начиная с 8 ат. % Si дополнительно появляются кластеры  $Fe_3Si$  (структура  $D0_3$ ) фазы со средним размером менее 2 нм, который увеличивается как при отжиге, так и с ростом концентрации кремния.

Структура и фазовый состав монокристаллов железа с 18 ат. % галлия исследованы методом рентгеновской дифракции в работе [35]. Образцы отжигали в парамагнитном ( $T > T_C$ ) и ферромагнитном ( $T < T_C$ ) состояниях. В первом случае структурное состояние фиксировали закалкой в воде, во втором – медленным охлаждением. Было показано, что независимо от способа термической обработки в сплаве присутствуют  $B2$ -кластеры, ранее обнаруженные в сплавах железа с кремнием [33, 34] и с алюминием [36]. Кроме  $B2$ -кластеров, в закаленном образце наблюдаются области с ближним порядком  $D0_3$ -типа, размер которых после отжига в ферромагнитном состоянии значительно увеличивается, и формируется дальний порядок  $D0_3$ .

В настоящей работе проводится анализ трехмерного распределения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей на монокристаллах сплавов с целью определить характер и тип ближнего упорядочения атомов галлия в  $\alpha$ -железе в зависимости от концентрации и выявить тонкие особенности структуры сплава Fe–Ga, подвергнутого закалке в воду после выдержки в парамагнитном состоянии и отжигу в ферромагнитном состоянии с последующим медленным охлаждением. Измеренные в настоящей работе дифрактограммы образцов, содержащих 4 и 9 ат. % Ga, сравниваются с полученными ранее для образцов сплава, содержащего 18 ат. % галлия [35], и обсуждается связь особенностей структурного состояния с магнитоупругим поведением сплавов Fe–Ga.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рентгеноструктурные исследования проводили на монокристаллических образцах сплавов Fe –

4 ат. % Ga, Fe – 9 ат. % Ga и Fe – 18 ат. % Ga. Из монокристаллов, выращенных методом Бриджмена, были вырезаны образцы в виде тонких дисков (толщина 0.3 мм, диаметр 8–9 мм) с “госсовской” ориентацией кристаллографических осей, когда оси [110] и [001] лежат в плоскости диска. Сначала образцы были подвергнуты рафинирующему отжигу в вакууме при температуре 1050°C в течение 4 ч. Для каждой из трех концентраций Ga одна группа образцов была подвергнута десятиминутной выдержке в парамагнитном состоянии при температуре  $T_{an} = 850^\circ\text{C}$  с последующей закалкой в воде при комнатной температуре (скорость закалки не менее 400°C/с). Предполагается, что высокотемпературная выдержка должна приводить к разупорядочению атомов галлия в решетке железа, а закалка фиксировать разупорядоченное состояние. Вторая группа образцов была медленно охлаждена в течение одного часа после отжига в ферромагнитном состоянии. Температура отжига ( $T_{an} = 450^\circ\text{C}$ ) существенно ниже точки Кюри сплава ( $T_C \approx 700^\circ\text{C}$ ), но достаточна для активации диффузии галлия в железе для быстрого достижения равновесного состояния. Составы и температуры выдержки исследуемых образцов отмечены на фазовой диаграмме сплава (рис. 1).

Рентгеновские дифрактограммы образцов, измеренные при сканировании вдоль различных кристаллографических направлений, сравнивали с аналогичными сканами для монокристалла  $\alpha$ -железа [36]. Это позволило надежно выделить вклад, обусловленный рассеянием на областях с локальным упорядочением атомов Ga, а также исключить вклад от характерных для ОЦК-решетки диффузных плоскостей и стержней, обусловленных тепловым движением атомов [37]. Распределение интенсивности рассеяния вдоль направления [110] от монокристалла железа использовали для определения параметров фона из его разложения методом наименьших квадратов. Поскольку образцы сплава и железа различались по толщине, то для фона варьировали только масштабный множитель.

Измерения проводили при комнатной температуре на четырехкружном лабораторном дифрактометре (ПИЯФ НИЦ “Курчатовский институт”) в геометрии на просвет. Характеристическое излучение рентгеновской трубки с Mo анодом ( $\lambda = 0.071$  нм) монохроматизировалось с помощью кристалла пиролитического графита. Рассеянное излучение регистрировалось энергодисперсионным Si(Li) детектором [38], что позволяет значительно улучшить соотношение сигнал/фон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ  
И ОБСУЖДЕНИЕ

В дифракционной картине, порождаемой ОЦК-решеткой сплава  $\alpha$ -FeGa, присутствуют сильные узкие брэгговские рефлексы с четной суммой индексов  $h, k, l$ , например, (110), (200), (211), (220), (310), (400) и др. Рефлексы с другими сочетаниями целых индексов являются запрещенными. При упорядочении  $B2$  или  $D0_3$  типа в дифрактограммах сплава появляются сверхструктурные пики, у которых  $h + k + l$  – нечетное число, т.е. пики с индексами (100), (300), (111) и др. Кроме того, в результате удвоения ячейки вдоль кристаллографических осей при образовании  $D0_3$  фазы появляются сверхструктурные рефлексы с полуцелыми индексами  $h = n/2, k = m/2$  и  $l = p/2$ , где  $n, m, p$  – целые нечетные числа, например,  $(1/2\ 1/2\ 1/2), (1\frac{1}{2}\ 1/2\ 1/2), (1\frac{1}{2}\ 1\frac{1}{2}\ 1/2), (1\frac{1}{2}\ 1\frac{1}{2}\ 1\frac{1}{2})$  и т.п.

При добавлении галлия в  $\alpha$ -железо основные брэгговские рефлексы остаются практически неизменными и лишь смещаются в меньшие углы рассеяния из-за увеличения параметра ОЦК-ячейки сплава  $a$  с ростом концентрации Ga, как показано на рис. 2. Заметим, что, параметры решетки сплавов одного состава, подвергнутых различным термическим обработкам, оказались близки (совпадают в пределах двух–трех стандартных отклонений). Зависимость параметра решетки сплава Fe–Ga от концентрации согласуется с приведенной в [39].

Дифрактограммы, полученные при  $\theta$ – $2\theta$  сканировании обратного пространства вдоль осей [001], [111] и [110], приведены на рис. 3, из которого видна общая тенденция структурных изменений в закаленных и отожженных образцах с увеличением концентрации галлия. Заметим, что интенсивность пиков диффузного рассеяния на структурных неоднородностях и от термического диффузного рассеяния (TDS), показанных на рис. 3, на 4–5 порядков слабее интенсивности основных ОЦК-пиков.

При увеличении  $C_{Ga}$  от 9 до 18 ат. % дифрактограммы усложняются, в них появляются узкие сверхструктурные пики, интенсивность которых значительно увеличивается после отжига в ферромагнитном состоянии (рис. 3, правая часть). Кроме ожидаемого появления пиков от  $D0_3$ -фазы, на дифрактограммах сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  наблюдаются брэгговские пики от ГЦК-фазы (параметр элементарной ячейки  $a = 0.52$  нм, тип NaCl), обозначенные на рисунках как  $(hkl)$ -FCC. Дифрактограммы монокристаллических образцов сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  были получены и детально проанализированы ранее [35], а здесь мы приводим их для сравнения.

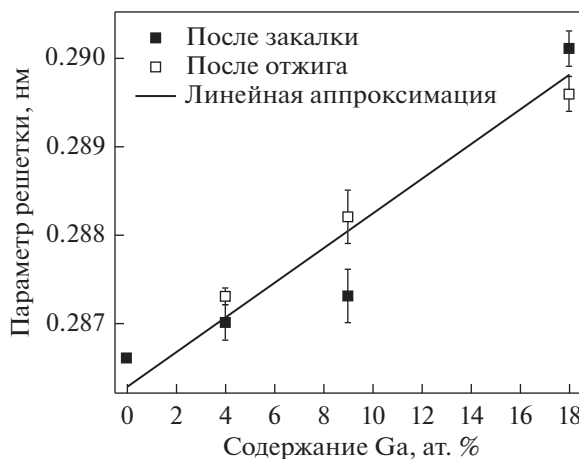
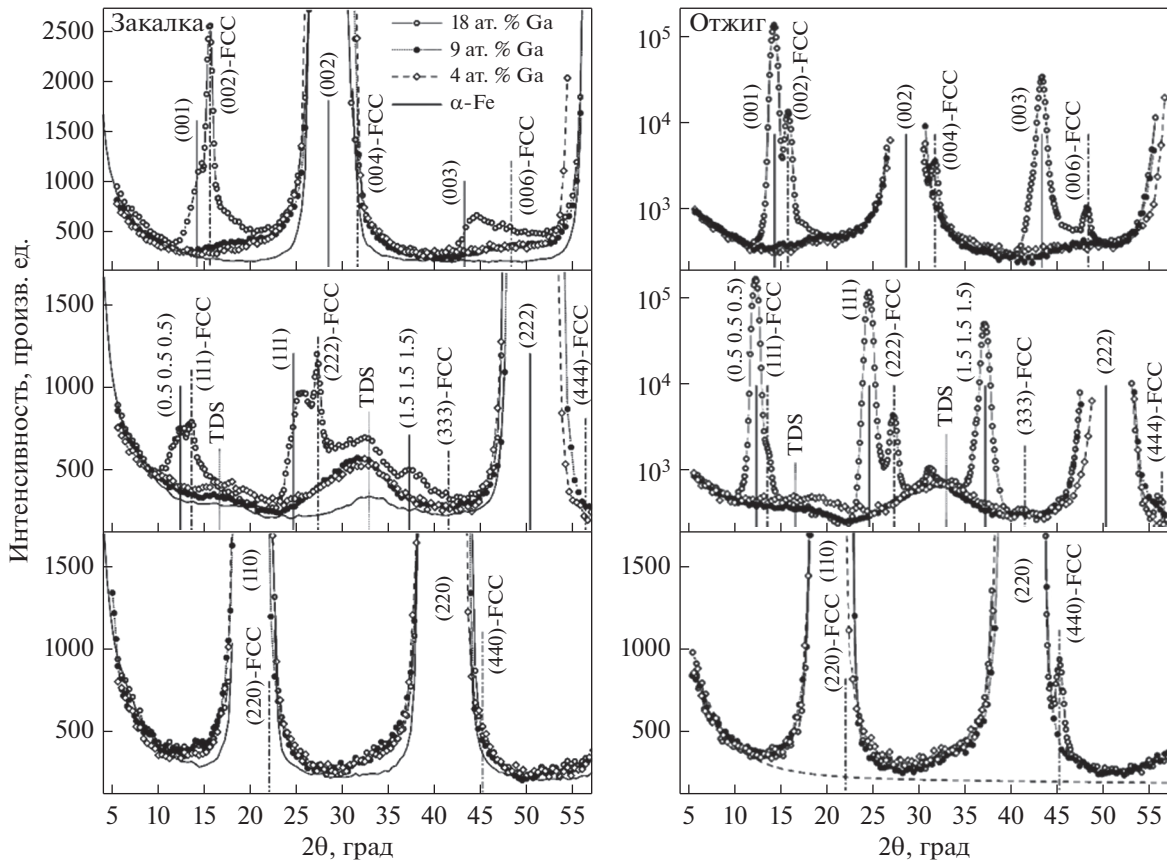


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра ОЦК решетки сплавов железа с галлием.

Для определения вкладов в рассеяние от различных структурных состояний, формирующих в сплаве Fe–Ga, дифрактограммы описывали совокупностью пиков, форму которых задавали функциями Гаусса и Лоренца, а их параметры – положение, ширина и высота – определяли методом наименьших квадратов (МНК) при согласовании расчетных и экспериментальных данных. На рис. 4, в качестве примера, показаны результаты разложения дифрактограмм закаленного и отожженного образцов сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  [35]. Видно, что дифрактограмма, измеренная при сканировании вдоль оси [001], после закалки содержит узкие пики (001) и (003) от  $D0_3$ -фазы, (002) от ГЦК-фазы и широкие пики, смещенные вправо от положений (001) и (003). В [35] показано, что эти пики, которые следует индексировать как (001) и (003), являются результатом диффузного рассеяния на кластерах  $B2$ -типа (сумма  $h + k + l$  – нечетная, а их смещения обусловлены локальными деформациями). После отжига в ферромагнитном состоянии на дифрактограммах дополнительно появляются узкие, но значительно более интенсивные пики (001) и (003) от  $D0_3$ -фазы, увеличиваются пики (002), (004) и (006) от ГЦК-фазы и сохраняются широкие пики от кластеров  $B2$ -типа, смещенные в направлении больших углов из расчетных позиций (001) и (003).

Скан вдоль оси [111] после закалки содержит узкие пики  $(0.5\ 0.5\ 0.5), (111)$  и  $(1.5\ 1.5\ 1.5)$  от  $D0_3$  фазы, пики при  $h, k, l = 0.67$  и  $1.33$  от пересечений с плоскостями TDS, пик (222) от ГЦК-фазы и широкий пик вблизи (111) от кластеров  $B2$ -типа; после отжига – узкие, значительно более интенсивные пики  $(0.5\ 0.5\ 0.5), (111)$  и  $(1.5\ 1.5\ 1.5)$  от  $D0_3$  фазы, TDS-пики при  $h, k, l = 0.67$  и  $1.33$ , пики (111), (222), (004), (333) и (444) от ГЦК-фазы и широкий пик вблизи (111) от кластеров  $B2$ -типа.



**Рис. 3.** Дифрактограммы, измеренные при  $\theta$ - $2\theta$ -сканировании обратного пространства вдоль осей (сверху вниз) [001], [111] и [110], для закаленных (слева) и отожженных (справа) образцов сплавов  $\text{Fe}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$  ( $\diamond$ ),  $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}$  ( $\bullet$ ),  $\text{Fe}_{0.82}\text{Ga}_{0.18}$  ( $\circ$ ) и  $\alpha$ -железа (сплошная линия). Интенсивности рассеяния от отожженных образцов, измеренные вдоль осей [001] и [111], приведены с использованием логарифмической шкалы. Здесь и далее вертикальными линиями и соответствующими обозначениями отмечены расчетные позиции пиков, брэгговских, сверхструктурных и термического диффузного рассеяния (TDS).

Значительное увеличение интенсивности пиков, соответствующих  $D0_3$ -фазе, после отжига является неудивительным, поскольку для сплава  $\text{Fe}_{0.82}\text{Ga}_{0.18}$  температура  $T_{\text{ан}} = 450^\circ\text{C}$  соответствует двухфазной области на фазовой диаграмме (рис. 1).

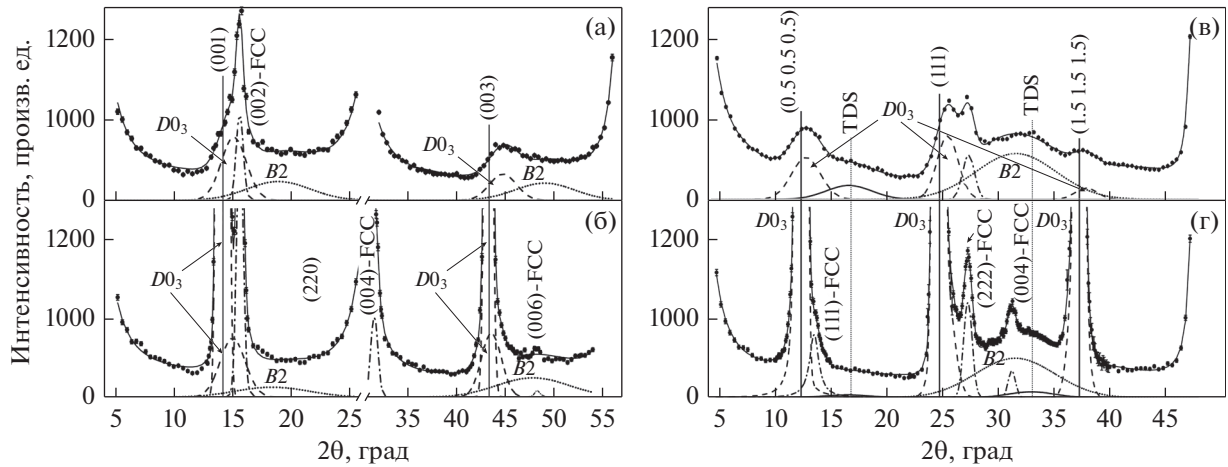
Как было показано в [35], наблюдаемая в скане [110] асимметрия диффузного рассеяния, а также сдвиги широких сверхструктурных пиков от кластеров  $B2$ -типа в направлении больших углов рассеяния объясняются смещениями атомов Ga и их локального окружения. Согласно анализу, проведенному в [35], средний размер  $B2$ -кластеров составляет  $\sim 0.6$  нм, т.е.  $B2$ -кластер состоит преимущественно из двух  $B2$ -ячеек. Это дает основание полагать, что  $B2$ -кластеры в сплаве Fe–Ga имеют происхождение, аналогичное с  $B2$  кластерами, наблюдавшимися ранее в богатых железом сплавах с кремнием или алюминием [33, 35, 36].

В дифрактограммах образцов сплава  $\text{Fe}_{0.82}\text{Ga}_{0.18}$ , измеренных при сканировании вдоль направления [110], приведенных только на рис. 3,

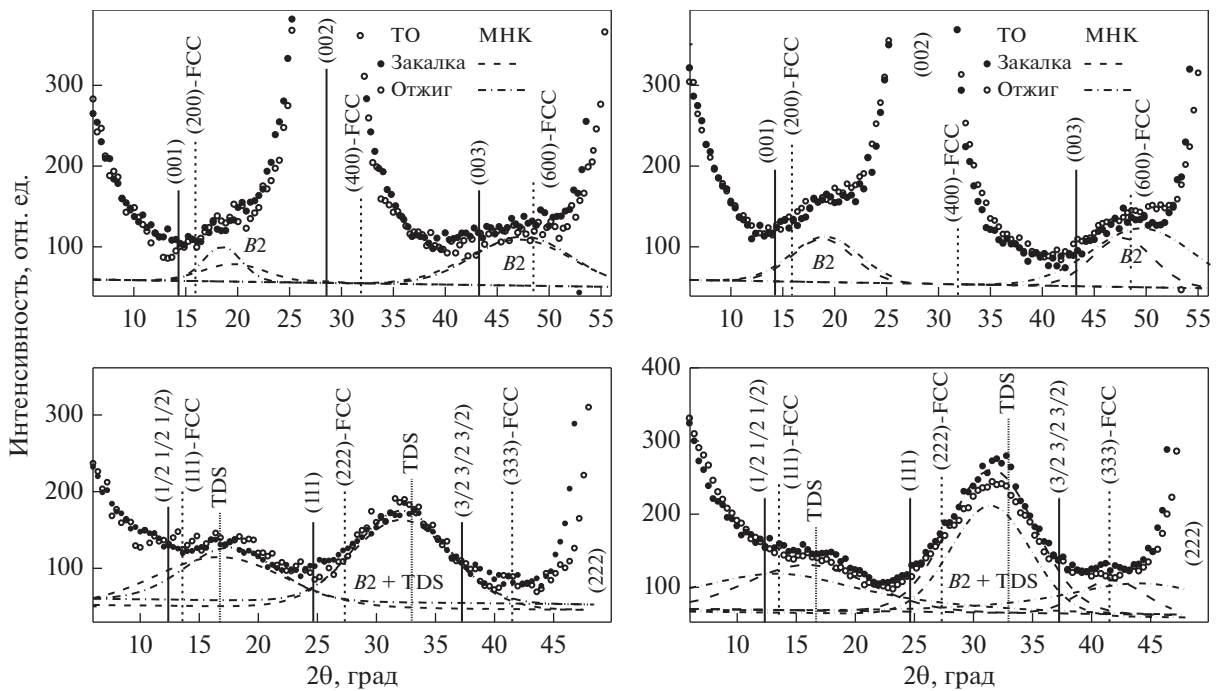
в отличие от дифрактограммы чистого  $\alpha$ -Fe имеет место асимметрия диффузного рассеяния у основания брэгговского пика (220), после отжига появляются пики (220) и (440) ГЦК-фазы. В дифрактограммах, приведенных на рис. 3 и 4, в случае закаленного образца преобладают рефлексы ГЦК-фазы, а после отжига сильные и узкие сверхструктурные пики от  $D0_3$ -фазы значительно их превосходят.

При низких концентрациях Ga (в сплавах  $\text{Fe}_{0.96}\text{Ga}_{0.04}$  и  $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}$ ) в дифрактограммах узкие сверхструктурные пики  $D0_3$  или ГЦК-фаз отсутствуют (рис. 5), наблюдаются только очень слабые широкие пики, смещенные вправо от расчетных положений сверхструктурных пиков (001), (003) и (111). Ширина и положения этих пиков указывают, что, как и в случае сплава  $\text{Fe}_{0.82}\text{Ga}_{0.18}$ , они являются результатом диффузного рассеяния на кластерах  $B2$ -типа, а их смещения обусловлены локальными деформациями.





**Рис. 4.** Дифрактограммы закаленного (а, в) и отожженного (б, г) образцов сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$ , измеренные при  $\theta$ – $2\theta$  сканировании вдоль оси [001] (а, б) и вдоль оси [111] (в, г). Вклад от рассеяния на B2 кластерах (пунктир), областях с  $D0_3$  упорядочением (штрихи) и областях с ГЦК (FCC) фазой (штрихпунктир) выделен с помощью МНК аппроксимации в виде отдельных пиков.



**Рис. 5.** Дифрактограммы, полученные при  $\theta$ – $2\theta$ -сканировании обратного пространства вдоль осей (сверху вниз) [001] и [111] для закаленных (●) и отожженных (○) образцов сплавов 4 ат. % Ga (слева) и 9 ат. % Ga (справа). Результаты МНК разложения дифрактограмм показаны штриховыми линиями для закаленных и штрихпунктирными для отожженных образцов.

В дифрактограммах образцов Fe–Ga-сплава, измеренных при сканировании вдоль оси [111], в районе пересечения с второй плоскостью TDS (при  $h, k, l = 1.33$ ) имеется широкий пик с максимумом при  $2\theta = 31^\circ$ – $32^\circ$ . Имеется достаточно оснований полагать, что основной вклад в него дает не рассеяние на фонах или TDS, как в чистом

$\alpha$ -железе, а структурные неоднородности, которые представляют собой те же кластеры B2-типа. Следует отметить, что ширина и положения диффузных пиков практически не зависят от условий термической обработки (закалка или отжиг) образцов. Некоторое увеличение интенсивности диффузного рассеяния после отжига заметно в

скане [111] образца с 9 ат. % Ga (рис. 5). Таким образом, наряду с выраженным ближним порядком  $D0_3$  в дифрактограммах сплава Fe–Ga присутствует еще одна особенность, которая указывает на наличие кластеров  $B2$ -типа.

Оценка среднего размера областей  $D0_3$  и ГЦК-фаз в образцах сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  была сделана из ширины дифракционных пиков, используя формулу Шеррера [38] и учитывая инструментальное уширение пиков. В закаленном образце средний размер  $D0_3$  областей равен  $\sim 1.6$  нм, что соответствует длине примерно трех  $D0_3$  ячеек ( $a \approx 0.55$  нм), а областей ГЦК-фазы (FCC) – около 8.0 нм ( $a_{FCC} \approx 0.52$  нм). После отжига в ферромагнитном состоянии как интенсивность  $D0_3$  пиков, так и размер  $D0_3$ -областей увеличиваются многократно (размер достигает  $\sim 20$  нм), а параметр решетки становится больше на  $\sim 5\%$  ( $a \approx 0.58$  нм). В то же время интенсивность ГЦК-пиков на дифрактограмме растет (рис. 4), но не столь значительно, а средний размер ГЦК-областей остается примерно таким же ( $\sim 8$  нм). Следовательно, при отжиге происходит увеличение числа ГЦК-областей и, соответственно, растет их объем, но он остается значительно меньше по сравнению с объемом областей  $D0_3$ -фазы. Поскольку магнитоупругие свойства сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  в значительной степени зависят от условий термической обработки [3, 20, 40], то, по-видимому, роль ГЦК-фазы в их формировании невелика.

Из ширины диффузных  $B2$ -пиков можно получить грубую оценку среднего размера  $B2$ -кластеров, которая в образцах сплавов всех трех концентраций составила  $\sim 0.6$  нм. Приведенные в [35] результаты теоретических расчетов диффузных пиков показывают, что даже простая модель кластера  $B2$ -типа, т. е. пары  $B2$ -ячеек со смещенными из своих положений в ОЦК-ячейке атомами Fe и Ga, дает правильное качественное описание вкладов в диффузное рассеяние. Как видно из сравнения рис. 5 и 4, вклад в диффузное рассеяние от областей  $B2$ -фазы в закаленных и отожженных образцах с концентрацией 4 и 9 ат. % Ga в несколько раз меньше, чем у образцов с 18 ат. % Ga, что свидетельствует об увеличении числа кластеров  $B2$ -типа с ростом концентрации Ga.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью выяснения механизмов формирования необычного магнитоупругого поведения сплавов Fe–Ga, тонкие особенности их атомной структуры в зависимости от содержания Ga (4, 9 и 18 ат. %) исследованы методом рентгеновской дифракции. Образцы каждого состава были подвергнуты двум разным термическим обработкам: (1) отжиг в парамагнитном состоянии ( $T_{ан} = 850^\circ\text{C}$ ) с последующей закалкой в воде или (2) отжиг в

ферромагнитном состоянии ( $T_{ан} = 450^\circ\text{C}$ ) и медленное охлаждение до комнатной температуры. В сплавах с 4 и 9 ат. % Ga на дифрактограммах наблюдаются широкие слабые пики, смещенные вправо от расчетных положений сверхструктурных пиков (001), (003) и (111). При этом их интенсивность почти не зависит от режима термической обработки. Как показал проведенный анализ, эти пики являются результатом диффузного рассеяния на кластерах  $B2$ -типа. В сплаве  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  кроме широких пиков от кластеров  $B2$ -типа, наблюдаются узкие пики (001) и (003) от  $D0_3$ -фазы, интенсивность которых значительно возрастает после отжига. Последнее является неудивительным, поскольку фигуративная точка для сплава  $Fe_{0.82}Ga_{0.18}$  при температуре отжига соответствует двухфазной области на фазовой диаграмме.

Из ширины диффузных пиков в  $\theta$ - $2\theta$  сканах вдоль направлений [100] и [111] мы получили грубую оценку среднего размера  $B2$ -кластеров, который составил  $\sim 0.6$  нм, в сплавах всех рассмотренных составов. Сравняя высоту пиков можно заключить, что при переходе от 4 к 9 ат. % Ga объемная доля  $B2$ -кластеров увеличивается примерно в четыре раза. Учитывая, что интенсивность в максимуме диффузных пиков для концентрации 9 ат. % Ga примерно в четыре раза меньше чем для концентраций 18 ат. % Ga, следует ожидать увеличения доли  $B2$ -кластеров при 18 ат. % Ga примерно в четыре раза по сравнению с 9 ат. % Ga.

Таким образом, число кластеров  $B2$ -типа монотонно растет при увеличении концентрации Ga, что должно способствовать усилению магнитоупругих взаимодействий и повышению величины тетрагональной магнитострикции [16, 26–28]. В то же время при концентрации Ga более 12.5 ат. % начинает появляться  $D0_3$ -фаза [16, 20], которая оказывает негативное влияние на магнитоупругие свойства сплава Fe–Ga. Ее вклад быстро растет с увеличением концентрации Ga и становится доминирующим при приближении к 18 ат. %. В этом случае мы наблюдали, что в закаленном из парамагнитного состояния образце объемная доля  $D0_3$ -фазы (области размером 1.6 нм) мала, но после отжига в ферромагнитном состоянии формируется дальний порядок  $D0_3$  типа и доля  $D0_3$ -фазы может достигать 70%. Изменением доли  $D0_3$ -фазы при отжиге объясняется разница, достигающая 25% величины, в коэффициенте наклона тетрагональной магнитострикции у закаленного и медленно охлажденного образцов сплава с 18 ат. % Ga [41].

Полученные данные согласуются с результатами первопринципного моделирования [16] атомной структуры и магнитоупругого поведения сплавов системы Fe–Ga. Как показано в [16], при увеличении концентрации Ga более 12.5 ат. % доля  $D0_3$ -фазы становится доминирующей, что со-

проводяется снижением величины магнитоупругого взаимодействия. В этом случае увеличение тетрагональной магнитоэластики с ростом концентрации Ga, обеспечивается снижением упругого модуля  $C'$ .

Кроме ожидаемого появления  $D0_3$ -фазы в образцах Fe–18 ат. % Ga возникают области новой, не наблюдавшейся ранее в работах других авторов, ГЦК (FCC)-фазы (параметр элементарной ячейки  $a = 0.52$  нм) с размером областей около 8 нм. Роль этой фазы в формировании магнитных свойств Fe–Ga сплавов не ясна, но можно предположить, что она не существенна, поскольку ее объем мал в сравнении с объемом  $D0_3$ -фазы, которая, как известно, ухудшает магнитоупругие свойства Fe–Ga [26–28].

### ВЫВОДЫ

Тонкие особенности атомной структуры сплавов Fe–Ga в зависимости от содержания Ga (4, 9 и 18 ат. %) и исследованы методом рентгеновской дифракции.

Установлено, что в сплавах с 4 и 9 ат. % Ga наблюдаются широкие диффузные пики, которые являются результатом рассеяния на кластерах со структурой  $B2$ -типа.

При увеличении концентрации Ga до 18 ат. % на дифрактограммах закаленных образцов дополнительно появляются узкие сверхструктурные пики, соответствующие кластерам  $D0_3$ ; при отжиге интенсивность сверхструктурных пиков увеличивается и формируется упорядоченная  $D0_3$ -фаза.

Сделанные выводы согласуются с недавними результатами первопринципного моделирования атомной структуры и магнитоупругого поведения сплавов Fe–Ga, согласно которым увеличение магнитоэластики с ростом концентрации Ga более 12.5 ат. %, когда доля  $D0_3$ -фазы становится доминирующей, обеспечивается снижением упругого модуля  $C'$ .

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (грант No 22-12-00179).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clark A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M., Lograsso T.A., Schlagel D.L. Magnetostrictive properties of body-centered cubic Fe–Ga and Fe–Ga–Al alloys // IEEE Trans. Magn. 2000. V.36. № 5. P. 3238–3240.
2. Cullen J.R., Clark A.E., Wun-Fogle M., Restorff J.B., Lograsso T.A. Magnetoelasticity of Fe–Ga and Fe–Al alloys // J. Magn. Mater. 2001. V. 226–230. Part 1. P. 948–949.
3. Clark A.E., Hathaway K.B., Wun-Fogle M., Restorff J.B., Lograsso T.A., Keppens V.M., Petculescu G., Taylor R.A. Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe–Ga alloys // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 10. P. 8621–8623.
4. Clark A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M., Dennis K.W., Lograsso T.A., McCallum R.W. Temperature dependence of the magnetic anisotropy and magnetostriction of  $Fe_{100-x}Ga_x$  ( $x = 8.6, 16.6, 28.5$ ) // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 10. P. 10M316(1–3).
5. Summers E.M., Lograsso T.A., Wun-Fogle M. Magnetostriction of binary and ternary Fe–Ga alloys // J. Mat. Sci. 2007. V. 42. P. 9582–9594.
6. Clark A.E., Yoo J.-H., Cullen J.R., Wun-Fogle M., Petculescu G., Flatau A. Stress dependent magnetostriction in highly magnetostrictive  $Fe_{100-x}Ga_x$ ,  $20 < x < 30$  // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 7. P. 07A913(1–3).
7. Restorff J.B., Wun-Fogle M., Hathaway K.B., Clark A.E., Lograsso T.A., Petculescu G., Tetragonal magnetostriction and magnetoelastic coupling in Fe–Al, Fe–Ga, Fe–Ge, Fe–Si, Fe–Ga–Al and Fe–Ga–Ge alloys // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 023905(1–12).
8. Головин И.С., Палачева В.В., Мохамед А.К., Балагуров А.М., Структура и свойства Fe–Ga-сплавов – перспективных материалов для электроники // ФММ. 2020. Т. 121. С. 937–980.
9. Atulasimha J., Flatau A.B. A review of magnetostrictive iron–gallium alloys // Smart Mater. Struct. 2011. V. 20. № 4. P. 043001(1–15).
10. Kubaschewski O. Iron-binary Phase Diagrams. Springer-Verlag, Berlin, 1982. 185 p.
11. Ikeda O., Kainuma R., Ohnuma I., Fukamichi K., Ishida K.J. Phase equilibria and stability of ordered b.c.c. phases in the Fe-rich portion of the Fe–Ga system // J. Alloys Compd. 2002. V. 347. № 1–2. P. 198–205.
12. Mohamed A.K., V.V. Cheverikin, S.V. Medvedeva, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, I.S. Golovin. First- and second-order phase transitions in Fe–(17–19) at. % Ga alloys // Mater. Letters. 2020. V. 279. P. 128508(1–4).
13. Zhang M.C., Jiang H.L., Gao X.X., Zhu J., Zhou S.Z. Magnetostriction and microstructure of the melt-spun  $Fe_{83}Ga_{17}$  alloy // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 2. P. 023903(1–3).
14. Pascarelli S., Ruffoni M.P., Turtelli R.S., Kubel F., Grössinger R. Local structure in magnetostrictive melt-spun  $Fe_{80}Ga_{20}$  alloys // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 184406(1–8).
15. Petculescu G., Wu R., McQueeney R.J. Magnetoelasticity of bcc Fe–Ga Alloys // Handbook of Magnetic Materials, edited by K.H.J. Buschow (Elsevier, Oxford, UK) 2012. V. 20. P. 123–226.
16. Wang H., Zhang Y.N., Wu R.Q., Sun L.Z., Xu D.S., Zhang Z.D. Understanding strong magnetostriction in  $Fe_{100-x}Ga_x$  alloys // Sci. Rep. 2013. V. 3. № 1. P. 3521(1–5).
17. Viehland D., Li J.F., Lograsso T., Wuttig M. Structural studies of  $Fe_{0.81}Ga_{0.19}$  by reciprocal space mapping // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 17. P. 3185–3187.
18. Lograsso T.A., Summers E.M. Detection and quantification of  $D0_3$  chemical order in Fe–Ga alloys using high resolution X-ray diffraction // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 416. № 1–2. P. 240–245.
19. Cao H., Gehring P.M., Devreugd C.P., Rodriguez-Rivera J.A., Li J., Viehland D. Role of Nanoscale Precipitates on the Enhanced Magnetostriction of Heat-Treated Gallenol ( $Fe_{1-x}Ga_x$ ) Alloys // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 127201(1–4).



20. *Du Y., Huang M., Chang S., Schlagel D.L., Lograsso T.A., McQueeney R.J.* Relation between Ga ordering and magnetostriction of Fe–Ga alloys studied by X-ray diffuse scattering // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. № 5. P. 054432(1–9).
21. *Du Y., Huang M., Lograsso T.A., McQueeney R.J.* X-ray diffuse scattering measurements of chemical short-range order and lattice strains in a highly magnetostrictive  $\text{Fe}_{0.813}\text{Ga}_{0.187}$  alloy in an applied magnetic field // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. № 21. P. 214437(1–6).
22. *Ke Y., Jianga C., Tao J., Duan H.* Local inhomogeneous structural origin of giant magnetostriction in Fe–Ga alloys // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 725. № 1–2. P. 14–22.
23. *Rahman N., Li M., Ma T., Yan M.* Microstructural origin of the magnetostriction deterioration in slowly cooled  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$  // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 786. P. 300–305.
24. *Lograsso T.A., Ross A.R., Schlagel D.L., Clark A.E., Wun-Fogled M.* Structural transformations in quenched Fe–Ga alloys // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 350. № 1–2. P. 95–101.
25. *He Y.K., Ke X., Jiang C., Miao N., Wang H., Coey J.M.D., Wang Y., Xu H.* Interaction of trace rare-earth dopants and nanoheterogeneities induces giant magnetostriction in Fe–Ga alloys // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. № 20. P. 1800858(1–9).
26. *Wu R.* Origin of large magnetostriction in FeGa alloys // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 7358–7360.
27. *Zhang Y.N., Cao J. X., Wu R. Q.* Rigid band model for prediction of magnetostriction of iron–gallium alloys // *Appl. Phys. Letters.* 2010. V. 96. P. 062508.
28. *Zhang Y., Wu R.* Mechanism of Large Magnetostriction of Galfenol // *IEEE Trans Magn.* 2011. V. 47. P. 4044–4049.
29. *Zhang Y., Wang H., Wu R.* First-principles determination of the rhombohedral magnetostriction of  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  and  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  alloys // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 224410(1–6).
30. *Marchant G.A., Patrick C.E., Staunton J.B.* Ab initio calculations of temperature-dependent magnetostriction of Fe and A2  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$  within the disordered local moment picture // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 99. P. 054415(1–12).
31. *Marchant G.A., Woodgate C.D., Patrick C.E., Staunton J.B.* Ab initio calculations of the phase behavior and subsequent magnetostriction of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$  within the disordered local moment picture // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. P. 094414(1–14).
32. *Лесник А.Г.* Наведенная магнитная анизотропия. Киев: Наукова думка, 1976. 163 с.
33. *Chernenkov Yu.P., Ershov N.V., Lukshina V.A., Fedorov V.I., Sokolov B.K.* An X-ray diffraction study of the short-range ordering in the soft-magnetic Fe–Si alloys with induced magnetic anisotropy // *Physica B: Condensed Matter.* 2007. V. 396. № 1–2. P. 220–230.
34. *Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лукшина В.А., Федоров В.И.* Структура сплавов  $\alpha\text{-FeSi}$  с 8 и 10 ат. % кремния // *ФТТ.* 2012. Т. 54. № 9. С. 1813–1819.
35. *Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Лукшина В.А.* Влияние отжига в ферромагнитном состоянии на структуру сплава железа с 18 ат. % галлия // *ФТТ.* 2019. Т. 61. № 1. С. 12–21.
36. *Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лукшина В.А., Смирнов О.П.* Ближний порядок в магнитомягком сплаве  $\alpha\text{-FeAl}$  // *ФТТ.* 2018. Т. 60. № 9. С. 1619–1631.
37. *Черненко Ю.П., Федоров В.И., Лукшина В.А., Соколов Б.К., Ершов Н.В.* Рентгеновское диффузное рассеяние от монокристаллов  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Si}_x$  // *ФММ.* 2005. Т. 100. № 3. С. 39–47.
38. *Cullity B.D., Stock S.R.* Elements of X-Ray Diffraction. Prentice–Hall Inc., N.Y., 2001. 531 p.
39. *Dasarathy C., Hume-Rothery W.* The System Iron–Gallium // *Proc. RSL Ser.A.* 1965. V. 286. P. 141–157.
40. *Лукшина В.А., Шишкин Д.А., Кузнецов А.Р., Ершов Н.В., Горностырев Ю.Н.* Влияние отжига в постоянном магнитном поле на магнитные свойства сплавов железо–галлий // *ФТТ.* 2020. Т. 62. № 10. С. 1578–1586.
41. *Xing Q., Du Y., McQueeney R.J., Lograsso T.A.* Structural investigations of Fe–Ga alloys: Phase relations and magnetostrictive behavior // *Acta Mater.* 2008. V. 56. P. 4536–4546.