

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 538.911: 539.261

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК И ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ В МАГНИТОМЯГКОМ ЖЕЛЕЗОГАЛЛИЕВОМ СПЛАВЕ

© 2024 г. Ю. П. Черненко^а, О. П. Смирнов^а, В. А. Лукшина^б, А. В. Тимофеева^б,
М. В. Петрик^б, А. Р. Кузнецов^б, Н. В. Ершов^{б, *}, Ю. Н. Горностырев^б, Д. А. Шишкин^{б, с}

^а Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ “Курчатовский институт”,
мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, Ленинградская область, 188300 Россия

^б Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^с Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 23.08.2023 г.

После доработки 24.10.2023 г.

Принята к публикации 29.10.2023 г.

Атомная структура монокристаллических образцов магнитомягких сплавов Fe – 9 ат.% Ga (область A2-фазы), подвергнутых термомагнитной обработке (ТМО), исследована методом рентгеновской дифракции. В процессе ТМО образцы отжигались в ферромагнитном состоянии при температуре 450 °С и медленно охлаждались до комнатной температуры во внешнем насыщающем магнитном поле. В сплавах, подвергнутых ТМО так же, как и термической обработке (ТО) в отсутствие магнитного поля, обнаружены кластеры B2-типа, представляющие собой пары ОЦК-ячеек, центрированные атомами Ga. Показано, что ТМО или ТО практически не влияют на размер и объемную долю B2-кластеров в исследованном сплаве. Обсуждается механизм образования и стабильности B2-кластеров и их роль в формировании наведенной магнитной анизотропии в Fe–Ga-сплавах.

Ключевые слова: магнитомягкие сплавы железо–галлий, термомагнитная обработка, рентгеновская дифракция, атомная структура, ближний порядок

DOI: 10.31857/S0015323024010115, EDN: ZQLKLS

ВВЕДЕНИЕ

Магнитомягкие прецизионные сплавы на основе железа – функциональные материалы, характеризующиеся высокой магнитной проницаемостью и низкой коэрцитивной силой, которые широко используются во многих отраслях промышленности. Обнаружение гигантской магнитострикции в сплавах Fe–Ga (Galfenol) [1] стимулировало изучение механизмов формирования магнитных свойств в сплавах железа с немагнитными легирующими 3p- и 4p-элементами (Al, Si, Ga, Ge) [2–6]. Магнитострикция сплавов Fe–Ga увеличивается пропорционально квадрату концентрации C_{Ga} и слабо зависит от температуры [7]. Магнитные свойства гальфенола сохраняются при воздействии механических напряжений [8], что делает его революционным материалом, открывающим новые возможности для разработки уникальных технических приложений [6].

Результаты исследований структуры и свойств сплавов Fe–Ga показывают, что магнитные свойства обусловлены особенностями ближнего порядка в расположении атомов легирующе-

го элемента [9–12]. Важные для практического применения магнитные свойства Fe–Ga проявляются в области неупорядоченного твердого раствора, поэтому наибольшее внимание исследователей сосредоточено на выяснении закономерностей формирования ближнего порядка атомов в сплаве, содержащем до 20 ат.% галлия [11, 13–21]. В соответствии с фазовой диаграммой [22] сплавы Fe–Ga при малых концентрациях галлия образуются твердые растворы замещения с ОЦК-кристаллической решеткой (фаза α -FeGa со структурой A2). При концентрации галлия 15–23 ат.% Ga в сплаве образуются выделения фазы α_1 (Fe₃Ga со структурой D0₃) и реализуется $\alpha + \alpha_1$ -двухфазное состояние.

В [23] методом рентгеновской дифракции исследована атомная структура монокристаллических образцов сплавов Fe–Ga, подвергнутых стандартной термической обработке (выдержка при температуре 850 °С ($T_{an} > T_c$) с последующей закалкой в воде или отжиг при 450 °С ($T_{an} < T_c$) с последующим медленным охлаждением). Анализ дифрактограмм образцов сплавов, содержащих от 4 до 18 ат.% Ga, показал, что наблюдаемые

широкие слабые пики, смещенные от расчетных положений сверхструктурных рефлексов (001), (003) и (111), являются результатом диффузного рассеяния на кластерах $B2$ -типа, имеющих средний размер ~ 0.6 нм. Объемная доля $B2$ -кластеров увеличивается пропорционально квадрату концентрации C_{Ga} , что способствует усилению магнитоупругого взаимодействия и повышению величины тетрагональной магнитострикции [12, 24–26]. В сплаве Fe – 18 ат.% Ga кроме широких пиков от $B2$ -кластеров наблюдаются узкие пики от областей $D0_3$ -фазы, формирование которых приводит к снижению магнитострикции. В закаленном из парамагнитного состояния образце объемная доля областей $D0_3$ -фазы мала, но после отжига в ферромагнитном состоянии доля $D0_3$ -фазы достигает $\sim 70\%$.

Аналогичные особенности ближнего порядка были обнаружены ранее при рентгеноструктурном анализе монокристаллических образцов сплавов Fe–Si [27–32]: в сплавах с 5–10 ат.% Si наблюдаются $B2$ -кластеры, а при 8 ат.% Si появляются области $D0_3$ -фазы со средним размером менее 2 нм, которые увеличиваются в объеме и размерах как при отжиге, так и с ростом концентрации кремния.

Как было продемонстрировано в [33], можно целенаправленно изменять магнитные свойства сплавов Fe–Ga с помощью термообработки в магнитном поле (ТМО или MFA – magnetic field annealing) или в поле механических напряжений (ТМехО), в результате чего наводится магнитная анизотропия (НМА), которая накладывается на магнитокристаллическую анизотропию и оказывает существенное влияние на зависимость магнитных свойств от направления [34]. Формирование НМА в результате воздействия ТМО было установлено также для сплавов Fe–Al [35], Fe–Si [36] и Fe–Ge [37]. Однако вопрос о формировании ближнего порядка и его роли в НМА в сплавах Fe–X (X = Al, Si, Ga, Ge), подвергнутых ТМО, остается предметом дискуссий.

Так в монокристаллах сплавов Fe–Si с 5, 6 и 8 ат.% Si, подвергнутых ТМО, обнаружено, что одновременно с появлением НМА с осью, параллельной оси [100], формируется анизотропия пространственного распределения областей с локальным упорядочением $B2$ -типа [29]. Последнее обеспечивается за счет преимущественной ориентации $B2$ -кластеров вдоль оси НМА [38–40]. При этом перемагничивание вдоль оси НМА становится более легким: увеличиваются проницаемость и остаточная намагниченность, уменьшается коэрцитивная сила, петля гистерезиса становится более прямоугольной, максимальная индукция достигается в меньших полях.

На основании результатов исследования магнитных свойств сплавов Fe–Ga, подвергнутых ТМО в постоянном магнитном поле, в [33] были сформулированы представления, согласно которым для наведения магнитной анизотропии при ТМО требуется повышенная, но не превосходящая точку Кюри температура, магнитное поле и присутствие достаточного количества $B2$ -кластеров. С увеличением концентрации атомов замещения более 16% эффективность ТМО начинает уменьшаться, что обусловлено замещением $B2$ -кластеров упорядоченной по типу $D0_3$ -фазой. В результате ТМО ок азывается эффективной в определенном концентрационном интервале 9–18 ат.% Ga.

Цель настоящей работы – исследовать влияние ТМО в постоянном или переменном магнитном поле на формирование ближнего порядка в сплаве Fe – 9 ат.% Ga. Такой состав соответствует минимальной концентрации Ga, при которой эффективность ТМО становится заметной [33]. Методом рентгеновской дифракции измерены распределения интенсивности рассеяния вдоль основных направлений в обратном пространстве, проанализировано угловое распределение интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей и определен тип ближнего упорядочения атомов галлия в исследуемом сплаве до и после ТМО. С привлечением результатов первопринципных расчетов обсуждаются причины устойчивости ближнего порядка $B2$ -типа по отношению к термической и термомагнитной обработке.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристалл сплава Fe – 9 ат.% Ga, выращенный методом Бриджмена, был подвергнут гомогенизирующему отжигу при 950°C в течение 30 ч в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. Затем из него были вырезаны образцы в виде тонких пластинок – дисков (толщина 0.5–0.6 мм, диаметр 8–9 мм) с “госсовской” ориентацией кристаллографических осей $\{011\} \langle 100 \rangle$, когда оси [001], [110] и [111] лежат в плоскости диска. Образцы – диски, подвергали рафинирующему отжигу в вакууме $5\text{--}6 \times 10^{-6}$ мм рт. ст. при температуре 1050°C в течение 4 ч с последующим медленным охлаждением с печью.

Далее выполнялась термомагнитная обработка образцов (ТМО), которая состояла в их отжиге и медленном охлаждении на воздухе под действием внешнего магнитного поля. Температура отжига $T_{an} = 450^\circ\text{C}$ ($T_{an} < T_c$), продолжительность выдержки – 10 мин. Первый образец отжигали в постоянном магнитном поле напряженностью $H_{dc} = 7.96 \times 10^5$ А/м (dc ТМО), второй – в переменном поле напряженностью $H_{ac} = 4\text{--}5 \times 10^5$ А/м

промышленной частоты 50 Гц (ас ТМО). В обоих случаях направление приложенного магнитного поля при ТМО — вдоль оси [110], лежащей в плоскости образца, перпендикулярно оси легкого намагничивания [001], также лежащей в плоскости образца.

После термических обработок толщина образцов была доведена до 40–50 мкм (оптимальной для рентгеноструктурных исследований) с помощью механической и химической полировок. Измерения рентгеновских дифрактограмм проводили при комнатной температуре на четырехкружном рентгеновском дифрактометре в лаборатории физики кристаллов (ПИЯФ НИЦ “Курчатовский институт”) в геометрии на просвет. Характеристическое излучение K_α Mo ($\lambda = 0.071$ нм) монохроматизировалось с помощью кристалла пиролитического графита. Рассеянное излучение регистрировалось энергодисперсионным Si(Li) детектором [41], что позволяет значительно улучшить соотношение сигнал/фон [42].

Результаты рентгендифракционных измерений, полученные в настоящем исследовании атомной структуры образцов Fe–Ga сплава, подвергнутого ТМО, сравнивали с результатами аналогичных измерений образцов, прошедших термическую обработку без внешнего магнитного поля [23]. Первый из них был закален в воде после выдержки при температуре $T = 850^\circ\text{C}$ ($T > T_c$) в течение 10 мин на воздухе. Второй — отожжен на воздухе при температуре $T_{\text{ан}} = 450^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и медленно охлажден до комнатной температуры.

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученные при сканировании вдоль различных кристаллографических направлений, сравнивали с аналогичными сканами для монокристалла железа [41] и для монокристаллов сплава Fe – 9 ат.% Ga, термическая обработка которых проводилась без внешнего магнитного поля [23]. Это позволило выделить вклад, обусловленный рассеянием на областях с локальным упорядочением атомов Ga, а также исключить вклад рассеяния от характерных для ОЦК-решетки диффузных плоскостей и стержней, обусловленных тепловым движением атомов (TDS – thermal diffuse scattering) [41].

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Дифракция на ОЦК-решетке сплава α -FeGa также, как и на решетке чистого α -железа, характеризуется сильными узкими рефlekсами 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 $B2$ упорядочении в дифрактограммах сплава появляются сверхструктурные пики, у которых сумма $h + k + l$ — нечетное число, т. е. пики с индексами (100), (300), (111) и др. При переходе от α -железа к сплаву железо-галлий, подобно тому, как это происходит в случае сплавов железа с алюминием [43], основные брэгговские рефлексы остаются практически неизменными и лишь смещены в сторону меньших углов рассеяния из-за увеличения параметра ОЦК-ячейки a с ростом концентрации галлия [23]. Из угловых положений основных ОЦК-пиков были получены значения параметра a в образцах сплава Fe – 9 ат.% Ga. В закаленном образце $a = 0.287(1)$ нм, в отожженном без магнитного поля образце $a = 0.288(1)$ нм, в образцах, подвергнутых ТМО $a = 0.283(4)$ нм и $a = 0.284(2)$ нм в постоянном и переменном поле, соответственно. Параметры ОЦК-решетки в пределах двух стандартных отклонений совпадают.

Для определения корреляций в расположении атомов легирующего элемента и смещений атомов из идеальных позиций в кристаллической решетке измеряли слабое, но информативное диффузное рассеяние. На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов сплава и α -железа, полученные при θ - 2θ -сканировании в обратном пространстве вдоль оси [001], где регистрируются узкие брэгговские рефлексы (002) и (004) и ожидаются сверхструктурные пики (001) и (003), обусловленные ближним порядком $B2$ или $D0_3$ -типа. В дифрактограммах образцов сплава наблюдаются широкие диффузные пики, смещенные из узлов (001) и (003) на несколько градусов в направлении больших углов рассеяния. Для примера на рис. 1 приведен результат разложения методом наименьших квадратов (МНК) дифрактограммы образца сплава, отожженного без внешнего магнитного поля.

Широкие пики (001) и (003) показаны штриховыми линиями, а на нижнем графике сплошными линиями и обозначены как вклад от $B2$ -фазы. Ранее в работе [44] с помощью численного моделирования распределения интенсивности диффузного рассеяния от множества $B2$ -кластеров, случайно расположенных и ориентированных в ОЦК-решетке, было показано, что смещения пиков (001) и (003) объясняются локальными деформациями — небольшими смещениями атомов железа и галлия из идеальных позиций. На рис. 1 для сравнения приведены дифрактограммы α -железа. В дифрактограммах α -железа диффузные пики не наблюдаются, что однозначно свидетельствует о том, что наблюдаемые особенности рассеяния обусловлены ближним порядком в распределении атомов Ga.

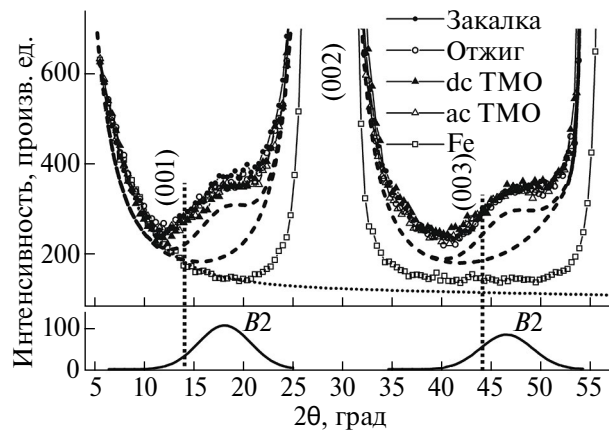


Рис. 1. Дифрактограммы, измеренные при θ - 2θ сканировании обратного пространства вдоль оси [001], образцов α -Fe и сплава Fe–Ga, подвергнутого разным термическим обработкам. Экспериментальная ошибка примерно равна размеру символа. Пунктирной линией показан фон, рассчитанный для дифрактограммы образца α -Fe. Штриховыми линиями (для наглядности немного опущены) показан результат МНК разложения дифрактограммы образца сплава, отожженного без поля. Вертикальными линиями показано расчетное положение сверхструктурных отражений (001) и (003).

Параметры диффузных сверхструктурных пиков (001) и (003): положение, ширина и высота, полученные в результате МНК разложения дифрактограмм, измеренных при сканировании вдоль направления [001] всех четырех образцов, приведены в табл. 1.

Два широких пика с максимумами на углах 2θ от 18.0° до 18.6° при погрешности от 0.1° до 0.2° – (001), и от 46.2° до 46.9° при погрешности от 0.1° до 0.3° – (003), соответствуют диффузному рассеянию на локально деформированных кластерах с упорядочением $B2$ -типа. Из ширины этих пиков (w) по формуле Шеррера [45, 46], учитывающей положение (p) и длину волны монохроматизированного $\text{Mo } K_\alpha$ -излучения, можно оценить средний размер $B2$ -областей, D . Приведенные

в таблице значения D (от 0.59 до 0.72 нм) примерно соответствуют однородному равновероятному распределению $B2$ -кластеров, состоящих из центрированных атомами галлия пар ОЦК-ячеек, в кристаллической решетке сплава по осям легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ [23, 44]. Разница между значениями параметра D , определенными из ширины пиков (003) и (001), стабильно составляет 0.04–0.05 нм при погрешности МНК вычислений от 0.01 до 0.03 нм.

Средний размер $B2$ -кластеров, определенный, например, из более интенсивных пиков (001), имеет наименьшее значение в случае закаленного (0.59 нм) и отожженного в постоянном магнитном поле (0.60 нм) образцов, промежуточное – после отжига без поля (0.62 нм) и наибольшее после отжига в переменном магнитном поле (0.67 нм). Максимальная разница размера $B2$ -кластеров 0.08 нм (в случае (003) пиков – 0.09 нм) в три раза превышает наибольшую погрешность определения размера D , равную 0.03 нм, но этого недостаточно для заключения о формировании анизотропии в распределении $B2$ -кластеров по осям $\langle 100 \rangle$ в образцах сплава, подвергнутых ТМО, по сравнению с закалкой в воде или отжигом без поля.

Интегральная интенсивность пиков диффузного рассеяния (001) выше, чем пиков (003), что закономерно – интенсивность рассеяния уменьшается по мере увеличения угла. Если сравнивать образцы по условиям термических обработок, то наибольшее значение интенсивности имеет пик (001), расположенный на угле $2\theta = 18.4^\circ$, в дифрактограмме закаленного образца сплава. Это значение превышает значения интенсивностей соответствующих пиков после других обработок на 3–4 ошибки МНК вычислений. Различия в интенсивности других пиков находятся в пределах одной ошибки вычислений, следовательно, вклады от $B2$ -кластеров не зависят от условий термических обработок – отжиг в магнитном поле (ТМО) или без поля (ТО).

Таблица 1. Параметры пиков ($h k l$) диффузного рассеяния в θ - 2θ -дифрактограммах, измеренных при сканировании вдоль оси [001]: положение максимума ($p = 2\theta_m$), высота (h), ширина ($w = \Delta 2\theta_m$), интегральная интенсивность ($h \times w$). Расчетное значение средней протяженности $B2$ -кластеров (D) вдоль оси [001]

Обработка	($h k l$)	p , град	h , имп	w , град	$h \times w$	D , нм
Закалка	(001)	18.4(1)	122(3)	6.6(2)	805(31)	0.59 ± 0.02
	(003)	46.9(1)	85(3)	6.6(2)	561(26)	0.63 ± 0.02
Отжиг без поля	(001)	18.1(1)	110(5)	6.2(3)	682(45)	0.62 ± 0.03
	(003)	46.5(2)	87(4)	6.2(3)	539(36)	0.67 ± 0.03
Отжиг в постоянном поле	(001)	18.6(2)	98(6)	6.5(2)	637(44)	0.60 ± 0.02
	(003)	46.5(3)	78(2)	6.5(2)	507(20)	0.65 ± 0.02
Отжиг в переменном поле	(001)	18.0(2)	110(3)	5.8(1)	638(18)	0.67 ± 0.01
	(003)	46.2(2)	90(2)	5.8(1)	522(15)	0.72 ± 0.01

На рис. 2 приведены интенсивности диффузного рассеяния, измеренные при сканировании вдоль оси [111] между направлением прямого пучка – узлом (000), и брэгговским рефлексом (222), тех же образцов сплава и α -железа, что и на рис. 1. Для дифрактограмм и результатов МНК разложения использованы те же обозначения. Вертикальными линиями показано расчетное положение сверхструктурных отражений (0.5 0.5 0.5), (111) и (1.5 1.5 1.5) – пунктир, и максимумов теплового диффузного рассеяния (TDS) – штрихи.

На рис. 2 (на нижнем графике) также показан результат МНК разложения профиля интенсивности рассеяния, измеренного вдоль оси [111], отожженного без поля образца сплава. Штриховой линией – вклад TDS и сплошной – вклад $B2$ -кластеров. Широкий пик с максимумом на $2\theta \approx 32^\circ$ содержит вклады как от рассеяния на $B2$ -областях, так и от рассеяния на фонах (TDS). Величина TDS вклада должна быть примерно такой же, как и в дифрактограмме α -железа (показана полыми квадратами на рис. 2), так как в соответствии с результатами работы [47], фоновые спектры α -Fe и сплава Fe – 10.8 ат.% Ga близки.

Поэтому вклад TDS сначала был выделен в дифрактограмме α -железа с помощью ее МНК разложения с учетом двух TDS пиков, расположенных на углах $2\theta \approx 18^\circ$ и 33° , затем полученные параметры: ширина пика $w = 6.3$ град и соотношение интенсивностей 1:2 – использованы в МНК разложении дифрактограмм, измеренных вдоль оси [111], всех четырех образцов сплава Fe–Ga. Таким способом получены оценки параметров вклада $B2$ -областей в пик (111) с максимумом на $2\theta \approx 32^\circ$, которые приведены в табл. 2. Как и в случае сканирования вдоль оси [001] вклад $B2$ -кластеров в дифрактограммах всех образцов исследуемого сплава одинаков в пределах одной ошибки МНК вычислений. Положения, ширины и интегральные интенсивности сверхструктурных рефлексов не зависят от условий термических обработок, что закалка после выдержки в парамагнитном состоянии, что ферромагнитный отжиг в магнитном поле (ТМО) или без него (ТО).

Расчетные значения средней протяженности $B2$ -кластеров вдоль осей [001] и [111] имеют

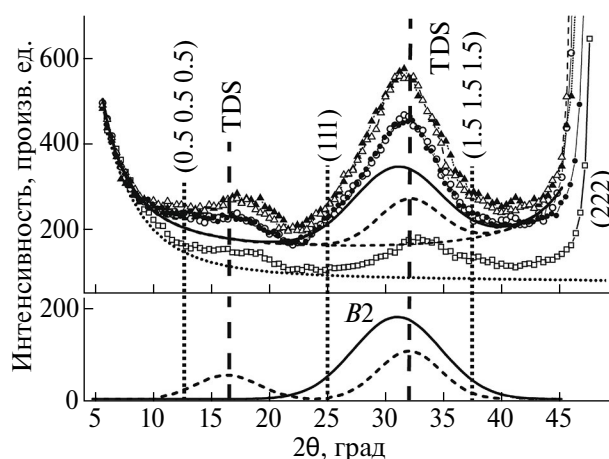


Рис. 2. Дифрактограммы, измеренные при θ - 2θ сканировании обратного пространства вдоль оси [111], образцов α -Fe и сплава Fe–Ga, подвергнутого разным термическим обработкам. Обозначения кривых такие же как на рис. 1. Штриховыми (вклад TDS) и сплошной (вклад $B2$) линиями показан результат МНК разложения дифрактограммы отожженного образца сплава. Пунктирной и штриховой вертикальными линиями показаны расчетные положения сверхструктурных отражений (0.5 0.5 0.5), (111) и (1.5 1.5 1.5) и максимумов TDS соответственно.

естественно разные величины, поскольку оси типа $\langle 100 \rangle$ пересекают $B2$ -кластер или вдоль него (длина сечения до 0.9 нм), или поперек (длина сечения до 0.4 нм). Среднее значение параметра D , равное 0.6–0.7 нм, является результатом усреднения продольных и поперечных сечений. Для осей типа $\langle 111 \rangle$ все сечения примерно одинаковые, равные 0.5 нм.

На рис. 3 приведены дифрактограммы, измеренные при сканировании вдоль оси [110] между прямым пучком – узел (000), и брэгговским рефлексом (110), рефлексами (110) и (220) и рефлексами (220) и (330), образцов сплава, подвергнутых термическим обработкам, аналогичным обработкам образцов, дифрактограммы которых приведены на рис. 1 и 2.

В этих дифрактограммах сверхструктурные особенности от областей упорядоченных $B2$ - и DO_3 -фаз не ожидаются, но имеется асимметрия фона рассеяния между брэгговскими рефлексами, которая не наблюдается в дифрактограммах

Таблица 2. Параметры пиков (111) диффузного рассеяния в θ - 2θ -дифрактограммах, измеренных при сканировании вдоль оси [111]: положение максимума ($p = 2\theta_m$), высота (h), ширина ($w = \Delta 2\theta_m$), интегральная интенсивность ($h \times w$). Расчетное значение средней протяженности $B2$ -кластеров (D) вдоль оси [111]

Обработка	p , град	h , имп.	w , град	$h \times w$	D , нм
Закалка	31.1(2)	189(5)	8.8(2)	1663(58)	0.45 ± 0.01
Отжиг без поля	31.1(2)	183(6)	8.9(3)	1629(77)	0.45 ± 0.02
Отжиг в постоянном поле	31.7(2)	181(3)	8.8(2)	1593(45)	0.45 ± 0.01
Отжиг в переменном поле	31.9(2)	193(3)	8.3(2)	1602(46)	0.48 ± 0.01

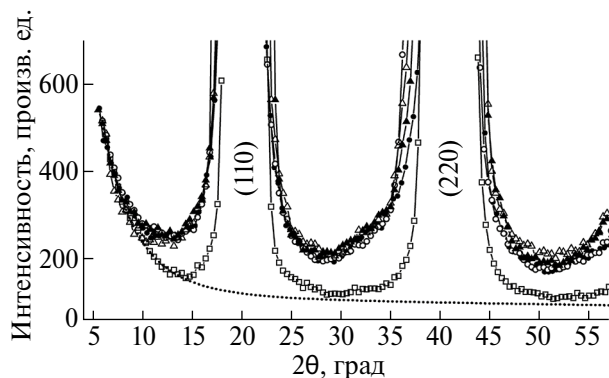


Рис. 3. Дифрактограммы, измеренные при θ - 2θ сканировании обратного пространства вдоль оси [110], образцов Fe—Ga сплава, подвергнутых разным термическим обработкам, и α -Fe. Обозначения кривых такие же, как на рис. 1.

α -железа. Такие особенности диффузного рассеяния отмечались нами ранее в дифрактограммах монокристаллов сплавов Fe—Al [43] и Fe—Ga [44]. Объяснение происхождения такой асимметрии с помощью модельных построений довольно большого кристалла Fe—Ga сплава, содержащего случайно распределенные слегка деформированные $B2$ -кластеры (относительные изменения расстояний между атомами Ga, $\Delta l/l = -2\%$ вдоль оси пары и четырех атомов Fe, $\Delta l/l = +2\%$ поперек нее), и вычисления двумерных распределений интенсивности диффузного рассеяния для сплавов системы Fe—Ga было дано в работе [44].

Описание диффузного рассеяния на структурных неоднородностях гауссианами или лоренцианами, которое было использовано при МНК разложении дифрактограмм, приведенных на рис. 1 и 2, является формальным. Реальную же картину диффузного рассеяния на структурных неоднородностях можно выяснить из анализа трехмерного распределения интенсивности рассеяния в обратном пространстве, что является трудоемкой задачей. Следует отметить, что интенсивность анализируемых здесь широких пиков диффузного рассеяния, приведенных в дифрактограммах на рис. 1 и 2, измеренных при сканировании вдоль осей [001] и [111], на 4–5 порядков слабее интенсивности основных рефлексов ОЦК-решетки. Пример измерения двумерного распределения интенсивности диффузного рассеяния в плоскости (1–1 0) и его теоретического моделирования для сплава Fe—Al можно найти в статье [43] на рис. 6 и 8. В работе [43] асимметрия фона рассеяния вблизи брэгговских рефлексов, измеренных при сканировании вдоль оси [110], также объясняется локальными деформациями ОЦК-решетки в пределах имеющихся в Fe—Al сплаве $B2$ -кластеров, состоящих из пар пристыкованных гранями $B2$ -ячеек.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгеновской дифракции на монокристаллах сплава Fe — 9 ат.% Ga (рис. 1–3, табл. 1 и 2) показывают, что интенсивность диффузного рассеяния на кластерах $B2$ -типа практически не зависит от вида предшествующей термической обработки (ТО или ТМО). Этот вывод отличается от того, который был сделан ранее при исследовании аналогичных сплавов системы Fe—Si. Как было показано в [32], в случае кубической ориентации осей после ТМО в постоянном магнитном поле, приложенном вдоль оси [001], лежащей в плоскости образца, сверхструктурные диффузные пики (300) и (003) имеют разные ширины, 8° и 6° соответственно, при экспериментальной погрешности $\pm 0.6^\circ$. Оценка по методу Шерера [45] дает средние размеры областей, имеющих упорядочение $B2$ -типа: 0.69(5) нм вдоль оси [001] и 0.53(5) нм — поперек нее. Аналогичная оценка средних размеров областей $B2$ -фазы в образцах, которые охлаждались без внешнего поля или во вращающемся поле, показывает изотропное распределение по направлениям при размерах от 0.7 до 0.8 нм.

Анизотропия средних размеров областей $B2$ -фазы, наблюдаемая в монокристаллах после ТМО в постоянном магнитном поле, объясняется преимущественной ориентацией осей $B2$ -кластеров вдоль направления приложения поля или вдоль оси НМА. Можно было ожидать проявления аналогичной анизотропии распределения $B2$ -кластеров (пар Ga — Ga) и в монокристаллах сплавов железа с галлием при содержании галлия 9 ат.%. Однако представленные результаты рентгеновской дифракции не свидетельствуют об анизотропии распределения $B2$ -кластеров. Возможная причина состоит в том, что максимальная эффективность ТМО достигается при 15 ат.% Ga, а при 9 ат.% она весьма мала [33]. Тем не менее во всех образцах сплава железа с 9 ат.% галлия, независимо от условий их термической обработки, имеются области $B2$ -фазы, реализованные в виде анизотропных $B2$ -кластеров.

Следует отметить, что интегральная интенсивность, $h \times w$, вклада $B2$ -кластеров в сверхструктурном пике (001) дифрактограммы на 20–25% больше в закаленном образце сплава в сравнении с образцами, отожженными в ферромагнитном состоянии в магнитном поле или без него (см. табл. 1). Этот результат указывает, что $B2$ -кластеры формируются в парамагнитном состоянии и сохраняются при последующем охлаждении и отжиге; аналогичная особенность наблюдалась ранее в сплаве Fe—Si [30].

В результате Монте-Карло моделирования сплава Fe—Ga с первопринципными Ga—Ga вза-

имедействиями [48] было показано, что ближний порядок в сплаве Fe–Ga (аналогично сплавам железа с кремнием или алюминием [30]) изменяется с ростом температуры и переходом из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Основной причиной этого является зависимость эффективной энергии Ga–Ga взаимодействия от магнитного состояния матрицы ОЦК-железа. В результате ближний порядок $D0_3$ -типа (пары Ga–Ga – третьи соседи), отвечающий ферромагнитному состоянию, сменяется на ближний порядок $B2$ -типа (пары Ga–Ga – вторые соседи) при повышении температуры и переходе в парамагнитное состояние. Поэтому наибольшее количество $B2$ -кластеров наблюдается в закаленном из парамагнитного состояния образце Fe–Ga-сплава.

Как было показано в [30], в сплаве Fe–Si при выдержке в ферромагнитном состоянии $B2$ -кластеры не трансформируются спонтанно в кластеры $D0_3$ -фазы, поскольку на пути перестройки ближнего порядка из $B2$ в $D0_3$ имеется энергетический барьер, для преодоления которого требуется термическая активация. С целью выяснить возможность перестройки $B2$ -кластеров в $D0_3$ в сплаве Fe–Ga методом PAW–VASP [49–51] мы провели первопринципный расчет энергий различных $2\text{Ga}+\text{V}$ конфигураций, содержащих два атома Ga и одну вакансию. Обменно-корреляционный вклад учитывался в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) [52]. Энергия обрезания волновых функций в PAW расчетах составляла 370 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием $4 \times 4 \times 4$ сеток k -точек. Для расчетов использовался 128-атомный кристаллит, в котором проводилась полная оптимизация по положениям атомов.

В результате проведенных расчетов мы нашли, что вакансия образует довольно прочный комплекс с одним атомом Ga в положении первых соседей. Соответствующая энергия Ga–V связи составляет -0.42 эВ, что вдвое больше, чем в сплаве Fe–Si, где энергия Si–V связи -0.22 эВ. Результаты расчетов энергии образования $2\text{Ga}+\text{V}$ комплекса

$$\Delta E(i;jk) = E(i;jk) - E^{(i)}(2\text{Ga}) - E(V) \quad (1)$$

приведены в табл. 3. Здесь $E(I;jk)$ – энергия кристаллита, содержащего $2\text{Ga}+\text{V}$ -комплекс, в котором атомы Ga находятся в положениях i -х соседей, а вакансия является j -м и k -м соседом атомов Ga, $E^{(i)}(2\text{Ga})$ – энергия кристаллита, содержащего два атома Ga в положениях i -х соседей, и $E(V)$ – энергия вакансии. Из табл. 3 видно, что образование комплексов $2\text{Ga}+\text{V}$ энергетически более выгодно, чем Ga–V, если атомы Ga находятся в положении 2-х, 3-х или 5-х соседей.

Таблица 3. Энергии образования $2\text{Ga}+\text{V}$ -комплекса (эВ) в конфигурации – $i;jk$

Конфигурация	1;12	2;11	3;11	5;11
ΔE , эВ	–0.31	–0.59	–0.72	–0.73

Перестройка $B2$ -кластеров (атомы Ga в положении 2-х соседей, конфигурация (2;11)) в $D0_3$ -кластеры (атомы Ga в положении 3-х соседей, конфигурация (3;11)) требует участия вакансий и приводит на первом этапе к образованию конфигурации (1;12) с более высокой энергией (см. рис. 4 и обсуждение в [30]). В результате $B2 \rightarrow D0_3$ -перестройка кластеров оказывается затруднена, поскольку требует преодоления значительного энергетического барьера ~ 0.28 эВ. Таким образом, результаты расчетов указывают на повышенную стабильность $B2$ -кластеров относительно $B2 \rightarrow D0_3$ -перестройки. Это может быть причиной наблюдаемых особенностей диффузного рассеяния, которые свидетельствуют о том, что концентрация $B2$ -кластеров практически не зависит от предварительной обработки (ТО или ТМО) в сплаве Fe–Ga исследованного состава.

Ранее дифрактограммы закаленного (от $T=850^\circ\text{C}$) и отожженного (при $T=450^\circ\text{C}$) сплава, содержащего 9 ат.% Ga (в отсутствие ТМО), приводились в статье [23], где они сравнивались с аналогичными дифрактограммами закаленных и отожженных сплавов, содержащих 4 и 18 ат.% Ga, и дифрактограммами монокристалла чистого α -железа. Анализ дифрактограмм показал, что при всех составах вблизи узлов (001), (003) и (111) наблюдаются диффузные пики, появление которых связано с наличием кластеров $B2$ -типа. Ближний порядок типа $D0_3$ формируется в сплаве с 18 ат.% галлия, и объем областей $D0_3$ -фазы значительно

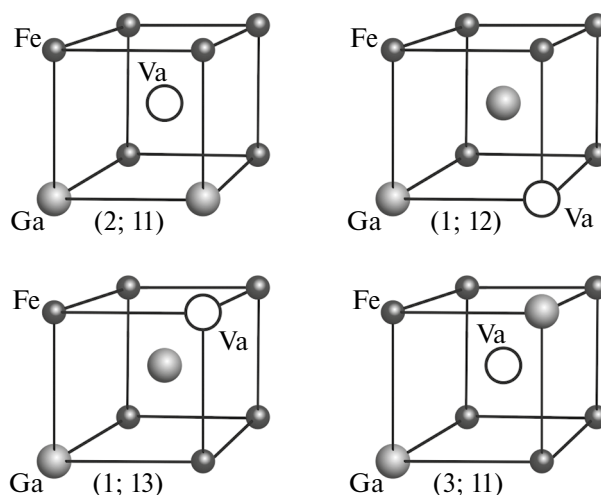


Рис. 4. Перестройка ближнего порядка в расположении атомов Ga $B2$ (2;11) $\rightarrow D0_3$ (3;11) с участием вакансии (Va).

увеличивается при отжиге [44]. Сравнение интегральной интенсивности диффузных пиков (001), (003) и (111) показало, что при переходе как от 4 к 9, так и от 9 к 18 ат.% Ga объемная доля $B2$ -кластеров увеличивается примерно в четыре раза. Увеличение числа $B2$ -кластеров с ростом концентрации Ga должно способствовать наведению магнитной анизотропии при ТМО, усилению магнитоупругих взаимодействий и повышению величины тетрагональной магнитострикции [23].

ВЫВОДЫ

Проведены рентгенодифракционные исследования влияния ТМО в постоянном и переменном магнитном поле на атомную структуру монокристаллов сплава железо–галлий с содержанием галлия 9 ат.%. Магнитное поле прилагалось вдоль оси [110] и поперек оси [001], которые лежат в плоскости образцов сплавов, имеющих форму диска. Измеряли и анализировали брэгговские пики рассеяния от основной структуры, сверхструктурные рефлексы и диффузное рассеяние на локальных неоднородностях атомной структуры. Анализ дифрактограмм проводили в сравнении с аналогичными дифрактограммами, полученными ранее для образцов этого же сплава, один из которых был закален в воде после выдержки при температуре 850 °C в течение 10 мин на воздухе, а второй – отожжен на воздухе при температуре 450 °C в течение 1 ч и медленно охлажден до комнатной температуры.

Показано, что в дифрактограммах, измеренных при сканировании вдоль осей [001] и [111], имеются диффузные пики шириной от 6 до 9 градусов, смещенные из узлов (001), (003) и (111) в направлении больших углов рассеяния, обусловленные присутствием кластеров атомов Ga $B2$ -типа. Средняя протяженность $B2$ -кластеров вдоль оси [001] во всех образцах сплава оценивается как ~ 0.64 нм независимо от вида обработки.

Установлено, что если для отожженных образцов вклад $B2$ -кластеров в диффузное рассеяние примерно одинаков, то для закаленного образца он заметно больше. Последнее может быть обусловлено изменением характера Ga–Ga взаимодействия при переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние, в результате чего ближний порядок $B2$ -типа оказывается предпочтительным.

Результаты первопринципных расчетов указывают на повышенную стабильность $B2$ -кластеров в сплаве Fe–Ga относительно $B2 \rightarrow D0_3$ -перестройки, что может объяснять наблюдаемые особенности диффузного рассеяния, которые практически не зависят от вида ТО или ТМО сплава исследованного состава.

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

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru/>.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

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. 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.
3. 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. Magn. Mater. 2001. V. 226–230. Part 1. P. 948–949.
4. 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).
5. 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.
6. Atulasimha J., Flatau A.B. A review of magnetostrictive iron–gallium alloys // Smart Mater. Struct. 2011. V. 20. № 4. P. 043001 (1–15).
7. 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 $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x=8.6, 16.6, 28.5$) // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 10. P. 10M316.
8. Clark A.E., Yoo J.-H., Cullen J.R., Wun-Fogle M., Petculescu G., Flatau A. Stress dependent magnetostriction in highly magnetostrictive $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$, $20 < x < 30$ // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 7. P. 07A913.
9. Zhang M.C., Jiang H.L., Gao X.X., Zhu J., Zhou S.Z. Magnetostriction and microstructure of the melt-spun $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ alloy // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 2. P. 023903 (1–3).
10. Pascarelli S., Ruffoni M.P., Turtelli R.S., Kubel F., Grössinger R. Local structure in magnetostrictive melt-spun $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ alloys // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 184406 (1–8).
11. Petculescu G., Wu R., McQueeney R.J. Magnetoelasticity of bcc Fe–Ga Alloys // Handb. Magn. Mater. 2012. V. 20. P. 123–226.
12. 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).
13. Mohamed A.K., Cheverikin V.V., Medvedeva S.V., Bobrikov I.A., Balagurov A.M., Golovin I.S. First- and second-order phase transitions in Fe– (17–19) at.% Ga alloys // Mater. Lett. 2020. V. 279. P. 128508 (1–4).
 14. 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.
 15. Lograsso T.A., Summers E.M. Detection and quantification of D03 chemical order in Fe–Ga alloys using high resolution X-ray diffraction // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 416. № 1–2. P. 240–245.
 16. Gaudet J.M., Hatchard T.D., Farrell S.P., Dunlap R.A. Properties of Fe–Ga based powders prepared by mechanical alloying // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. № 6. P. 821–829.
 17. 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 Galfenol (Fe_{1-x}Ga_x) Alloys // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 127201 (1–4).
 18. Du Y., Huang M., Chang S., Schlager 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).
 19. 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 Fe_{0.813}Ga_{0.187} alloy in an applied magnetic field // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 21. P. 214437 (1–6).
 20. 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.
 21. Rahman N., Li M., Ma T., Yan M. Microstructural origin of the magnetostriction deterioration in slowly cooled Fe₈₁Ga₁₉ // J. Alloys Compd. 2019. V. 786. P. 300–305.
 22. Kubaschewski O. Phase Diagrams of Binary Fe-based Systems. Springer-Verlag, Berlin. 1982. 185 p.
 23. Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Горностырев Ю.Н., Лукишина В.А., Смирнов О.П., Шишкин Д.А. Рентгеноструктурный анализ ближнего порядка в твердых растворах железо-галлий // ФММ. 2022. Т. 123. № 10. С. 1054–1062.
 24. Wu R.Q. Origin of large magnetostriction in FeGa alloys // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 10. P. 7358–7360.
 25. 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.
 26. Zhang Y., Wu R. Mechanism of Large Magnetostriction of Galfenol // IEEE Trans Magn. 2011. V. 47. P. 4044–4049.
 27. Черненко Ю.П., Федоров В.И., Лукишина В.А., Соколов Б.К., Ершов Н.В. Ближний порядок в монокристаллах α-Fe–Si // ФММ. 2001. Т. 92. № 2. С. 95–100.
 28. Chernenkov Yu.P., Fedorov V.I., Lukshina V.A., Sokolov B.K., Ershov N.V. Short-range order in α-Fe–Si single crystals // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 254–255. P. 346–348.
 29. Ershov N.V., Chernenkov Yu.P., Lukshina V.A., Fedorov V.I., Sokolov B.K. The structural origin of induced magnetic anisotropy in α-Fe_{1-x}Si_x (x = 0.05 – 0.08) alloys // Physica B. 2006. V. 372. № 1–2. P. 152–155.
 30. Горбатов О.И., Кузнецов А.Р., Горностырев Ю.Н., Рубан А.В., Ершов Н.В., Лукишина В.А., Черненко Ю.П., Федоров В.И. Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплавах железо-кремний // ЖЭТФ. 2011. Т. 139. № 5. С. 969–982.
 31. Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лукишина В.А., Федоров В.И. Структура сплавов α-FeSi с 8 и 10 at.% кремния // ФТТ. 2012. Т. 54. № 9. С. 1813–1819.
 32. 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. 2007. V. 396. № 1–2. P. 220–230.
 33. Лукишина 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.
 34. Лесник А.Г. Наведенная магнитная анизотропия. Киев: Наукова думка, 1976. 163 с.
 35. Sugihara M. On the effect of heat treatment in a magnetic field on magnetic properties of iron-aluminium alloys // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 15. P. 1456–1460.
 36. Forsch K. Diffusionsanisotropie in Eisen-Silizium-Legierungen // Phys. Stat. Sol. 1970. V. 42. P. 329–344.
 37. Лукишина В.А., Тимофеева А.В., Шишкин Д.А., Горностырев Ю.Н., Ершов Н.В. Влияние термоманитной обработки на магнитные свойства магнитомягких сплавов железо-германий // ФММ. 2023. Т. 124. 12 с.
 38. Néel L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation // J. Phys-Paris. 1954. V. 15. № 4. P. 225–239.
 39. Taniguchi S., Yamamoto M. A note on a theory of the uniaxial ferromagnetic anisotropy induced by cold work or by magnetic annealing in cubic solid solutions // Sci. Rep. Res. Tohoku A. 1954. V. 6. P. 330–332.
 40. Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Лукишина В.А., Ершов Н.В. Ближний порядок в сплавах Fe_{1-x}Si_x (x = 0.05–0.08) с наведенной магнитной анизотропией // ФТТ. 2010. Т. 52, № 2. С. 316–322.
 41. Черненко Ю.П., Федоров В.И., Лукишина В.А., Соколов Б.К., Ершов Н.В. Рентгеновское диффузное рассеяние от монокристаллов α-Fe и α-Fe_{1-x}Si_x // ФММ. 2005. Т. 100. № 3. С. 39–47.
 42. Cullity B.D., Stock S.R. Elements of X-Ray Diffraction. N.Y. Prentice-Hall Inc., 2001. 531 p.

43. Еришов Н.В., Черненко Ю.П., Лукишина В.А., Смирнов О.П. Ближний порядок в магнитомягком сплаве альфа-FeAl // ФТТ. 2018. Т. 60, № 9. Р. 1619–1631.
44. Черненко Ю.П., Еришов Н.В., Лукишина В.А. Влияние отжига в ферромагнитном состоянии на структуру сплава железа с 18 at.% галлия // ФТТ. 2019. Т. 61. № 1. С. 12–21.
45. Warren B.E. X-ray diffraction. New York. Addison–Wesley, 1969. 563 p.
46. Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // Phys. Rev. B. 1939. V. 56. № 10. P. 978–981.
47. Zarestky J.L., Garlea V.O., Lograsso T.A., Schlagel D.L., Stassis C. Compositional variation of the phonon dispersion curves of bcc Fe–Ga alloys // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 180408(R).
48. Петрик М.В., Горбатов О.И., Горностырев Ю.Н. Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплаве Fe–Ga // Письма ЖЭТФ. 2013. Т. 98. № 12. С. 912–915.
49. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953–17979.
50. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169–11186.
51. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758–1775.
52. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.