

01.05.16

Влияние отжига в ферромагнитном состоянии на структуру сплава железа с 18 at.% галлия

© Ю.П. Черненко¹, Н.В. Ершов^{2,¶}, В.А. Лукшина^{2,3}

¹ Петербургский институт ядерной физики, НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: nershov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 26 июня 2018 г.)

Атомная структура образцов сплава железо-галлий, содержащего около 18 at.% галлия, исследовалась методом рентгеновской дифракции. Образцы отжигались в парамагнитном ($T > T_c$) и в ферромагнитном ($T < T_c$) состояниях. В первом случае структурное состояние фиксировалось закалкой от температуры отжига в воду, во втором — медленным охлаждением. Структурные исследования монокристаллических образцов проводились на четырехкружном рентгеновском дифрактометре при комнатной температуре. Из данных рентгеновской дифракции следует, что независимо от способа термообработки сплава в нем присутствуют $B2$ -кластеры, локально упорядоченные области со структурой типа CsCl, ранее обнаруженные нами в сплавах железа с кремнием (до 10 at.% Si) и с алюминием (7 at.% Al). Кроме $B2$ -кластеров, в закаленном образце наблюдаются области с $D0_3$ -ближним порядком, размер которых после отжига в ферромагнитном состоянии значительно увеличивается, то есть возникает дальний порядок. Обсуждается связь тонких структурных изменений сплава при различных термообработках с его магнитоупругими и магнитоэлектрическими свойствами.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Магнит“ № АААА-А18-118020290129-5 и проекту № 18-10-2-5 программы УрО РАН при поддержке РФФИ (грант № 18-02-00391).

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46889.174

1. Введение

Богатые железом сплавы железа и галлия стали объектами, привлекающими значительный научный интерес после того, как на конференции InterMag 2000 (Toronto, Canada) А.Е. Clark и др. впервые сообщили об обнаружении более чем десятикратного увеличения магнитоэлектричества за счет добавления галлия в железо, максимальная величина которой достигается при концентрации галлия около 17 at.% [1]. Позднее, в 2003 г., они привели результаты измерений коэффициента тетрагональной магнитоэлектричности λ_{100} в монокристаллических образцах сплава железо-галлий в зависимости от концентрации (4–35 at.% Ga) и условий их термообработки [2]. Как показано на рис. 1, заимствованном из этой публикации, примерно до 17 at.% Ga коэффициент λ_{100} увеличивается пропорционально квадрату концентрации галлия и не зависит от того, был ли образец медленно охлажден или закален в воду после выдержки при температуре 1000°C. Между 17 и 19 at.% Ga величина магнитоэлектричности продолжает расти в закаленных образцах и начинает убывать в медленно охлажденных образцах. При максимальном значении $3/2\lambda_{100}$ в 400×10^{-6} разность достигает $\sim 25\%$.

В соответствии с фазовой диаграммой сплавов железо-галлий [3] при концентрациях галлия около 18 at.%

и температурах, превышающих 750°C, сплавы находятся в парамагнитном состоянии и в области $A2$ -фазы или неупорядоченного твердого раствора галлия в α -железе. При понижении температуры они переходят в ферро-

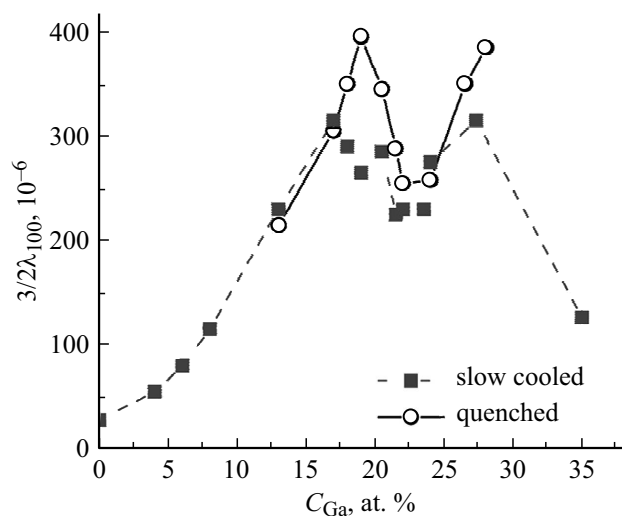


Рис. 1. Зависимость коэффициента тетрагональной магнитоэлектричности λ_{100} сплава железо-галлий, измеренная в магнитном поле $H = 15 \text{ kOe}$, от концентрации галлия C_{Ga} и условий термообработки [2].

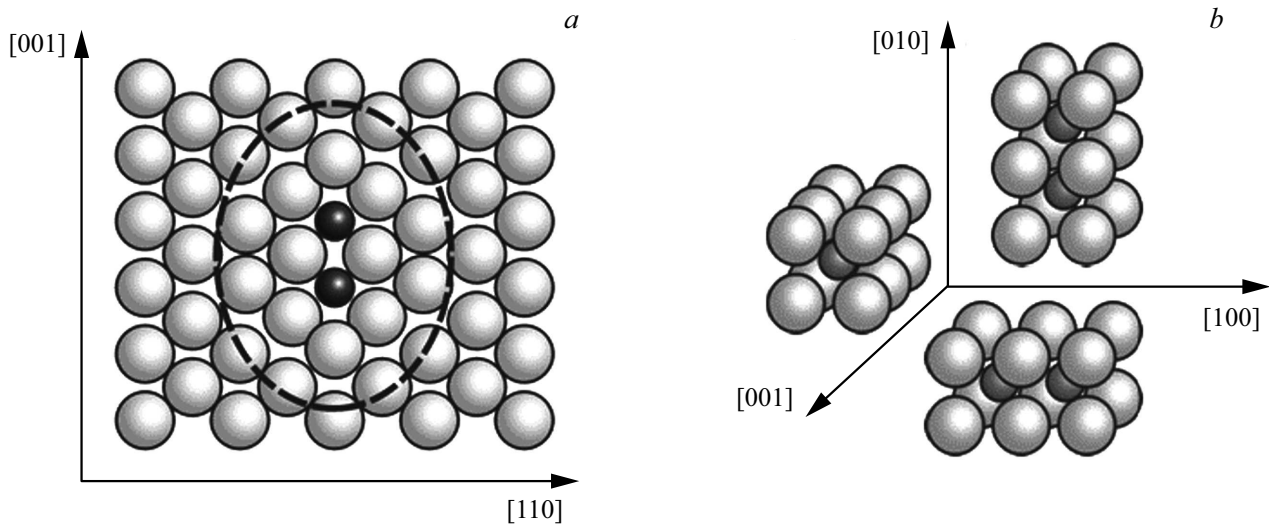


Рис. 2. Схематическое изображение $B2$ -кластера в сечении плоскостью $(1\bar{1}0)$ (а) и возможные ориентации $B2$ -кластеров вдоль осей $\langle 100 \rangle$ (б).

магнитное состояние и двухфазную область, где наряду с $A2$ -фазой сосуществует вторая — Fe_3Ga со структурой типа $D0_3$.

Первопринципные исследования химического упорядочения в $Fe-Ga$ -сплавах показали [4], что при переходе сплава из парамагнитного в ферромагнитное состояние эффективная энергия взаимодействия $Ga-Ga$ на расстоянии первых и третьих соседей уменьшается, а на расстоянии вторых — увеличивается. Этот результат предсказывает образование структуры типа $B2$ в парамагнитном состоянии. Моделирование структуры сплава при 18 ат.% галлия методом Монте-Карло в рамках тех же исследований показало, что в ферромагнитном состоянии должен формироваться ближний порядок $D0_3$, где атомы галлия являются третьими соседями.

Поскольку магнитострикция является структурно обусловленным эффектом, то важную роль в формировании гигантской магнитострикции в сплаве железо-галлий должны играть особенности упорядочения атомов галлия и изменения структуры в зависимости от термической предыстории. С помощью первопринципных расчетов было показано [5], что $B2$ -структура является гораздо более перспективной для увеличения коэффициента магнитострикции при увеличении содержания галлия по сравнению с $D0_3$. Авторы работы [6] использовали модель случайно ориентированных пар атомов галлия, являющихся вторыми соседями и представляющими элемент ближнего $B2$ -порядка, для объяснения эффекта уменьшения магнитной анизотропии в сплаве железо-галлий. По их мнению, это является результатом конкуренции между кристаллической анизотропией и анизотропией флуктуаций намагниченности, обусловленной локальной анизотропией $B2$ -пар $Ga-Ga$. В настоящее время природа гигантской магнитострикции еще является предметом дискуссии, однако в [6] делается предположение, что существование таких пар $Ga-Ga$

и является причиной увеличения магнитострикции, поскольку ее величина изменяется пропорционально квадрату концентрации галлия в $\alpha-FeGa$.

Атомистическое моделирование формирования наноструктур в сплаве $Fe-Ga$ при 19 ат.% Ga показало [7], что неупорядоченный твердый раствор галлия (фаза $A2$) может распадаться по схеме $A2 \rightarrow B2 \rightarrow D0_3$ с образованием на промежуточном этапе нанобластей $B2$ -типа размером от 3 до 10 нм. Однако по данным рентгеновской дифракции высокого разрешения для сплава с 19 ат.% Ga [8] в закаленных образцах ближний порядок не наблюдается, а в медленно охлажденных — области с $D0_3$ -порядком занимают примерно треть объема и сосуществуют с неупорядоченной фазой $A2$. Исследования структуры медленно охлажденных монокристаллов сплавов $Fe_{81.6}Ga_{18.4}$ и $Fe_{81}Ge_9$ методом рентгеновской дифракции показали [9], что ближний порядок в расположении атомов Ga соответствует $D0_3$ -типу, а атомы Ge предпочитают химическое упорядочение $B2$ -типа. Поэтому авторы предположили, что именно $D0_3$ -локальное упорядочение важно для усиления магнитоупругости в сплавах на основе железа.

Исследования локального упорядочения в сплавах железо-кремний показали [10–12], что в закаленных образцах сплава, содержащего 5–10 ат.% Si , имеются кластеры с $B2$ -упорядочением. При увеличении концентрации кремния от 5–6 до 8 ат.% появляются небольшие области с $D0_3$ -порядком, размеры и объемная доля которых растет после 10 минутной выдержки при температуре 450°C. При 10 ат.% кремния $D0_3$ -фаза представляет собой области с дальним упорядочением [12]. $B2$ -кластеры схематически показаны на рис. 2 и их можно представить, как „ядро“, состоящее из двух $B2$ -ячеек, имеющих общую грань, окруженное растянутыми ячейками α -железа. $B2$ -кластеры имеют анизотропную форму — они более протяженные вдоль одной из осей

легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$. Области с аналогичным локальным упорядочением обнаружены в монокристаллах сплава железо-алюминий с 7 at.% Al [13].

Эти результаты были получены из данных рентгеновской дифракции, то есть после анализа углового распределения интенсивности слабого, но очень информативного диффузного рассеяния. При этом для выделения вклада в рассеяние, обусловленного тепловым движением атомов, проводились измерения при низких температурах [14]. Компьютерное моделирование диффузного рассеяния подтвердило выводы, полученные из анализа экспериментальных данных. Модельные расчеты позволили так же определить количественные соотношения в атомной структуре ближнего порядка — количество и тип атомов, их смещения из узлов идеальной решетки, которые дают хорошее согласие с картиной двумерного распределения интенсивности диффузного рассеяния.

Цель проведенных нами исследований состояла в том, чтобы, используя аналогичный подход, выявить тонкие особенности атомной структуры сплава железо-галлий, подвергнутого разным термообработкам, и связать их с изменением магнитных свойств, магнитоупругости и магнитострикции.

2. Образцы и методика эксперимента

Рентгеноструктурные исследования проводились на монокристаллических образцах сплава Fe — 18 at.% Ga. Образцы сплава были вырезаны из монолитного кристалла, выращенного про методу Бриджмена, в виде тонких дисков (толщина 0.3 mm, диаметр 8–9 mm) с „госсовской“ ориентацией кристаллографических осей, когда оси [110] и [001] лежат в плоскости диска. Образцы сплава были подвергнуты рафинирующему вакуумному отжигу при температуре 1050°C в течение 4 h. Первый образец после десятиминутной выдержки в парамагнитном состоянии при температуре $T_{ан} = 850^\circ\text{C}$ был закален в воду комнатной температуры (скорость закалки не менее 400°C/s). Предполагается, что высокотемпературная выдержка должна приводить к разупорядочению атомов галлия в решетке железа, а закалка фиксировать разупорядоченное состояние. Второй образец был медленно охлажден после отжига в течение 1 h в ферромагнитном состоянии. Температура отжига ($T_{ан} = 450^\circ\text{C}$) существенно ниже точки Кюри сплава ($T_C \approx 700^\circ\text{C}$), но достаточна для активации высокой диффузии галлия в железе для быстрого достижения равновесного состояния.

Рентгеновские дифрактограммы образцов сплава, измеренные при сканировании вдоль различных кристаллографических направлений, сравнивали с аналогичными сканами для монокристалла железа [13]. Это позволило надежно выделить вклад, обусловленный рассеянием на областях с локальным упорядочением примесных атомов Ga, а также исключить вклад рассеяния от характерных для ОЦК-решетки диффузных плоскостей

и стержней, обусловленных тепловым движением атомов [14].

Измерения проводились при комнатной температуре на четырехкружном лабораторном дифрактометре (ПИЯФ НИЦ „Курчатовский институт“) в геометрии на просвет. Характеристическое излучение рентгеновской трубки с Mo-анодом ($\lambda = 0.071 \text{ nm}$) монохроматизировалось с помощью кристалла пиролитического графита. Рассеянное излучение регистрировалось энергодисперсионным Si(Li)-детектором [10], что позволяет значительно улучшить соотношение сигнал/фон.

3. Результаты и обсуждение

ОЦК-решетка сплава α -FeGa также, как решетка чистого α -железа, проявляются в дифракции набором сильных узких рефлексов 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 $B2$ - или $D0_3$ -упорядочении в дифрактограммах сплава появляются сверхструктурные пики, у которых $h + k + l$ — нечетное число, то есть пики с индексами (100), (300), (111) и др. Кроме того, в результате удвоения ячейки вдоль кристаллографических осей при образовании $D0_3$ -фазы появляются сверхструктурные пики (рефлексы) с полуцелыми индексами $h = n/2, k = m/2, l = p/2$, где n, m, p — целые нечетные числа, например, (0.5 0.5 0.5), (1.5 0.5 0.5), (1.5 1.5 0.5), (1.5 1.5 1.5) и т.п.

При переходе от α -железа к сплаву железо-галлий подобно тому, как это происходит в случае сплавов железа с алюминием [13], основные брэгговские рефлексы остаются практически неизменными и лишь смещены в меньшие углы рассеяния из-за увеличения параметра ОЦК-ячейки a с ростом концентрации галлия [15]. Из угловых положений пиков в дифрактограммах можно получить параметр решетки для первого образца $a = 0.2901(2) \text{ nm}$ и для второго $a = 0.2896(2) \text{ nm}$ (в α -железе $a = 0.2866 \text{ nm}$). Параметры решетки образцов сплава на 1% больше, чем в α -железе, и в пределах двух–трех стандартных отклонений совпадают.

Дифрактограммы, измеренные при θ – 2θ -сканировании обратного пространства вдоль осей [001], [111], [110] и [221], приведены на рис. 3 с использованием логарифмической шкалы для интенсивности. Сильные ОЦК-отражения (002), (222), (110) и (220) примерно на четыре порядка интенсивнее, чем интересующее нас диффузное рассеяние. Примеры последнего показаны на рисунке в промежутках между прямым пучком и брэгговскими пиками (002), (222), (110) и (441), и между брэгговскими пиками (002) и (004), (110) и (220) в соответствующих сканах a, b, c и d .

В θ – 2θ -сканах, измеренных вдоль направлений [111] и [221], наблюдаются широкие диффузные пики. Они появляются в тех местах, где траектория скана в обратной решетке кристалла пересекает плоскости теплового

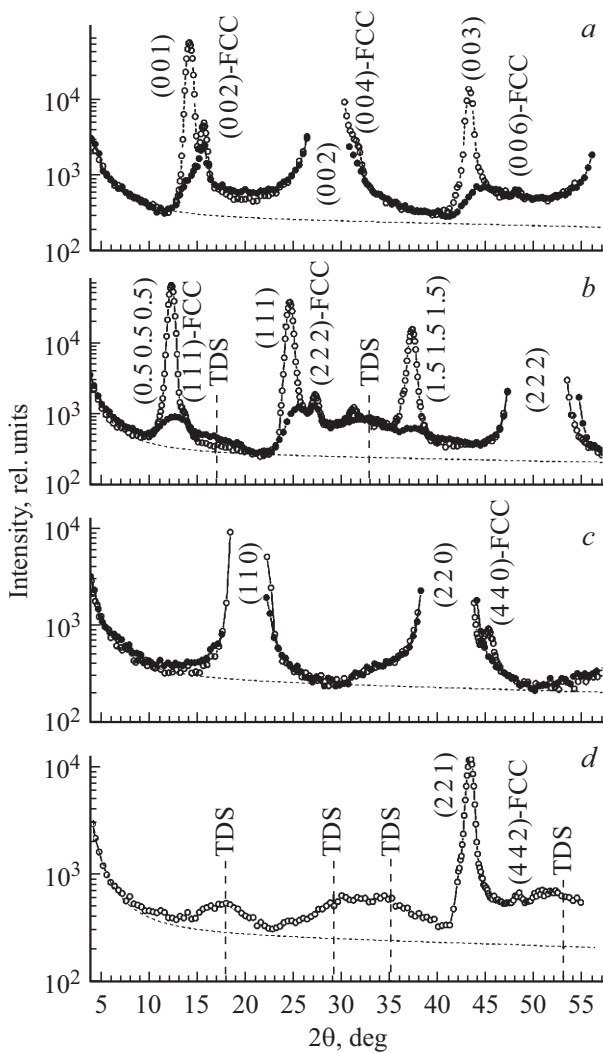


Рис. 3. Дифрактограммы закаленного (сплошные кружки) и отожженного (полые) образцов, измеренные при сканировании вдоль направлений $[001]$ — *a*, $[111]$ — *b*, $[110]$ — *c* и $[221]$ — *d*. Величина экспериментальной ошибки примерно равна размеру символа. Фон — пунктирная линия, полученная из МНК аппроксимации экспериментальных точек.

диффузного рассеяния (TDS — отмечены вертикальными штриховыми линиями на рис. 3). TDS-плоскости, характерные для кристаллов с ОЦК-структурой, обусловлены тепловыми колебаниями цепочек атомов $[111]$ вдоль самих себя [14]. Широкие пики TDS наблюдаются в аналогичных сканах и для монокристалла чистого железа, как показано нами ранее (см. рис. 5, *b* [13]).

Дифрактограммы образца сплава Fe–Ga, подвергнутого отжигу в ферромагнитном состоянии, содержат значительно больше деталей, чем дифрактограммы закаленного образца. После отжига появляются узкие сверхструктурные пики (001) и (003) , которые наблюдаются на дифрактограмме, измеренной при сканировании вдоль оси $[001]$ (рис. 3, *a*), одновременно с аналогичными пиками $(0.5\ 0.5\ 0.5)$, (111) и $(1.5\ 1.5\ 1.5)$ в дифрак-

тограмме, измеренной при сканировании вдоль оси $[111]$ (рис. 3, *b*). Все эти пики происходят от довольно больших областей $D0_3$ -фазы. Такое же происхождение имеет узкий пик (221) в дифрактограмме отожженного образца, измеренной при сканировании вдоль оси $[221]$ (рис. 3, *d*).

В дифрактограммах, приведенных на рис. 3, кроме вкладов от ОЦК- и $D0_3$ -фаз наблюдаются узкие рефлексы новой фазы, обозначенные как FCC. Пики от нее слабо выражены в дифрактограммах от закаленного образца, но гораздо более отчетливо проявляются в дифрактограммах отожженного образца, (hkl) -FCC. Из погасания и положений более чем десятка таких пиков можно однозначно установить, что элементарная ячейка этой фазы кубическая и ее оси совпадают с осями ОЦК-ячейки, что она гранецентрированная (FCC), а параметр ее ячейки ~ 0.52 nm.

Для определения вкладов рассеяния от различных фаз, возникающих в сплаве железо-галлий, дифрактограммы описывались совокупностью пиков, форма которых задавалась функциями Гаусса и Лоренца, а их параметры — положение, ширина и высота — определялись методом наименьших квадратов (МНК) при согласовании расчетных и экспериментальных данных. Основным интерес представляет вклад в рассеяние от $B2$ - и $D0_3$ -фаз после закалки и отжига образцов сплава. Очевидно, что этот вклад небольшой по величине в случае закаленного образца, и также небольшой вклад от $B2$ -фазы в случае отожженного образца, поэтому для повышения надежности МНК-процедуры необходимо корректно описать монотонно убывающий фон. Для этого из нескольких $\theta-2\theta$ -сканов, включая $[001]$, $[111]$ и $[110]$, для отожженного образца в диапазоне $5^\circ < 2\theta < 55^\circ$ был взят целиком участок $5^\circ < 2\theta < 8^\circ$ и самые низкие экспериментальные точки на больших углах. Через них с помощью МНК была проведена плавная огибающая, представляющая собой сумму наклонной прямой и функции Лоренца с максимумом в $2\theta = 0$. Результат показан штриховой линией на рис. 3. В дальнейшем при обработке дифрактограмм параметры фона не варьировались.

Узкие сверхструктурные пики (001) , (003) , (111) , $(0.5\ 0.5\ 0.5)$, $(1.5\ 1.5\ 1.5)$ и (221) в дифрактограмме образца, отожженного в ферромагнитном состоянии, обусловлены дальним $D0_3$ -упорядочением. Интенсивность даже самых сильных из них на два порядка меньше, чем у ОЦК-пиков. В дифрактограмме закаленного образца некоторые из них, такие как (001) , (111) , $(0.5\ 0.5\ 0.5)$ и $(1.5\ 1.5\ 1.5)$, проявляются как широкие диффузные пики (рис. 3).

Результат разложения дифрактограмм, измеренных в направлении $[001]$, от закаленного и отожженного образцов показан на рис. 4. Как и при описании фона, склоны сильных ОЦК-пиков (002) и (004) , а также (222) в скане вдоль оси $[111]$, описывались „крылом“ функции Лоренца, параметры которой варьировались.

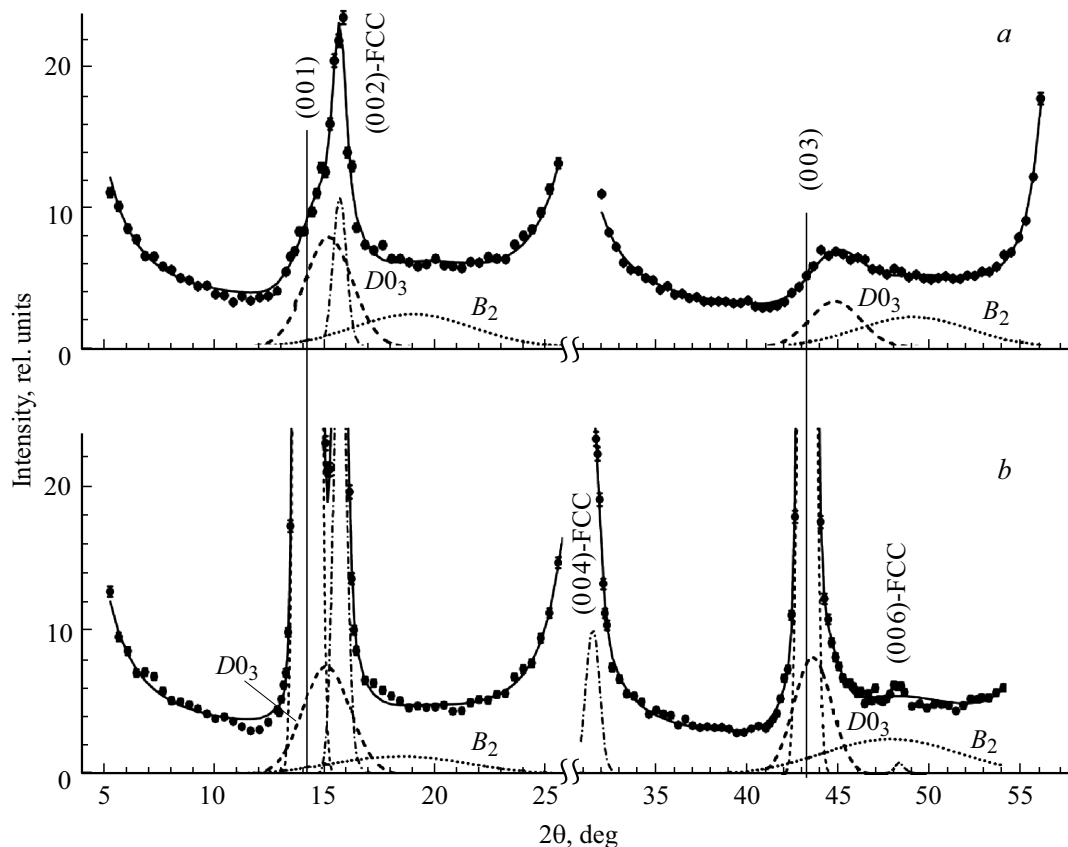


Рис. 4. Угловое распределение интенсивности рассеяния закаленного (*a*) и отожженного (*b*) образцов сплава, измеренное при сканировании вдоль оси [001]. Вклад от рассеяния на B_2 -кластерах, областях с $D0_3$ -упорядочением и областях с FCC-фазой в виде отдельных пиков, нанесенных разными линиями.

Для каждой из дифрактограмм на рисунке показаны суммарная кривая, огибающая экспериментальные точки, вклады от B_2 - и $D0_3$ -фаз и пики (002), (004) и (006) FCC-фазы. Полученные разложения не позволяют получить количественные характеристики фаз, но дают их качественную оценку и позволяют выяснить тенденцию их изменения. Если ширина сильных $D0_3$ -пиков в дифрактограмме отожженного образца примерно 0.7° , то у диффузных B_2 - и $D0_3$ -пиков в дифрактограмме закаленного образца она значительно больше, $\sim 7^\circ$ и $\sim 3^\circ$ соответственно. Узкими являются FCC пики (ширина $\sim 0.9^\circ$), что говорит о больших размерах областей этой фазы, но, судя по интенсивности, их объемная доля мала. После отжига образца в ферромагнитном состоянии пики от B_2 -фазы изменяются незначительно, а в расчетном положении для фазы $D0_3$ с дальним порядком возникают узкие и интенсивные пики (001) и (003). Однако их асимметрия, отчетливо проявляющаяся на правом „крыле“ (003) (рис. 4, *b*), вынуждает оставлять в разложении дифрактограммы диффузные $D0_3$ -пики, очень похожие на те, которые выделены в дифрактограмме от закаленного образца (рис. 4, *a*). По-видимому, после отжига отчасти остаются небольшие $D0_3$ -кластеры, присутствие которых однозначно определяется в зака-

ленном образце. При этом необходимо отметить важный факт — в отличие от сплавов Fe–Al (7 at.% Al) [13] и Fe–Si (5–6 at.% Si) [10,11], в исследуемом Fe–Ga-сплаве B_2 -пики смещены не в меньшие, а в большие углы рассеяния от расчетных положений для (001) и (003), отмеченных вертикальными линиями на рис. 4.

Из ширины пика, используя формулу Шеррера [16], можно получить оценку среднего размера упорядоченной области (кластера). Для кластеров B_2 -фазы в обоих образцах она ~ 0.6 – 0.7 nm, что соответствует примерно двум элементарным ОЦК-ячейкам. Области с $D0_3$ -упорядочением в образце сплава, закаленном после отжига в парамагнитном состоянии, имеют размер ~ 1.6 nm, что составляет длину двух–трех элементарных $D0_3$ -ячеек, а в образце, отожженном в ферромагнитном состоянии, их размер увеличивается до ~ 20 nm. Изменения атомной структуры сплава железо-галлий происходят в соответствии с ранее предсказанными тенденциями в формировании ближнего порядка при отжиге в зависимости от магнитного состояния [4].

Аналогично тому, как это было сделано для дифрактограмм, полученных при сканировании вдоль оси [001] (рис. 4), с помощью МНК проведено разложение дифрактограмм для направления [111]. Результат разложе-

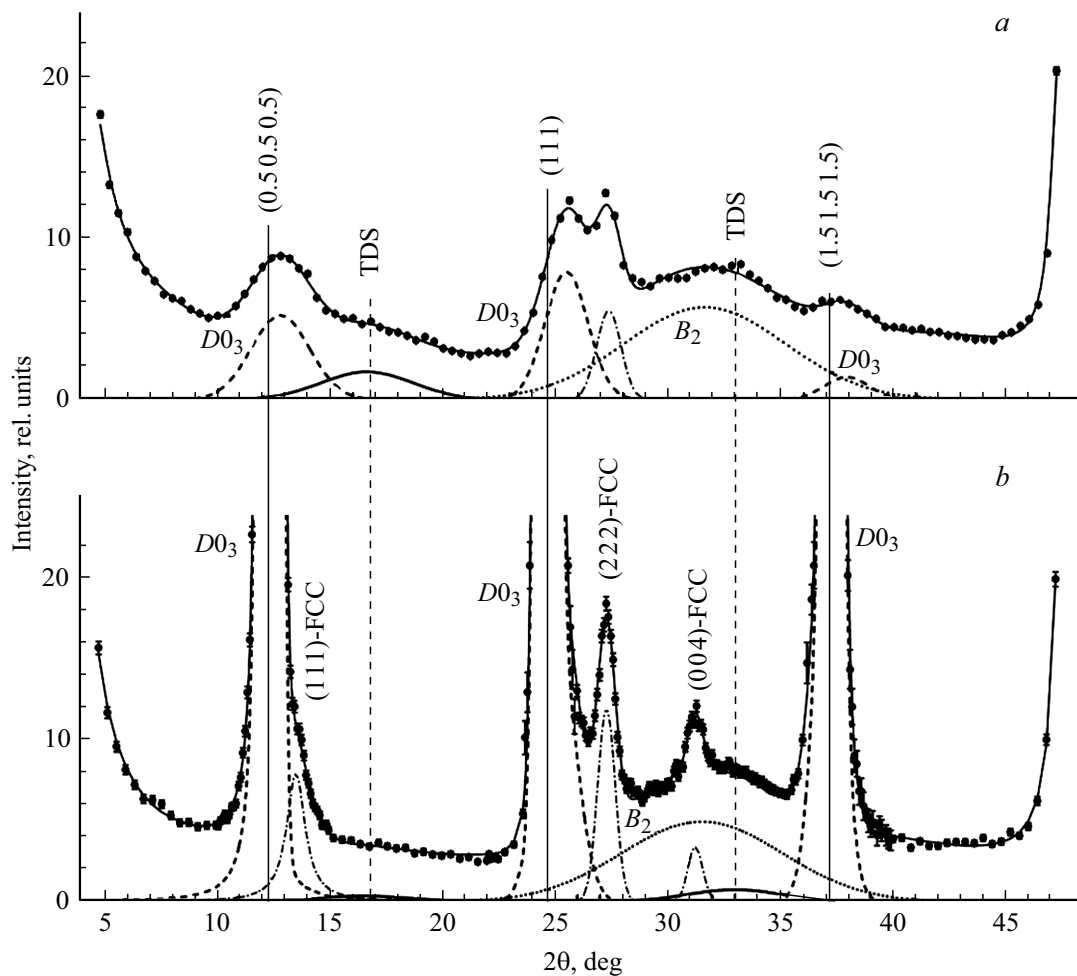


Рис. 5. То же, что на рис. 4, измеренные при сканировании вдоль оси $[111]$. Вклад от рассеяния на B_2 -кластерах, областях с $D0_3$ -упорядочением и областях с FCC-фазой в сплаве показан отдельными пиками.

ния показан на рис. 5. Следует отметить, что в случае закаленного образца все диффузные $D0_3$ -пики $(0.5\ 0.5\ 0.5)$, (111) и $(1.5\ 1.5\ 1.5)$, приведенные на рис. 5, *a*, точно также как пики (001) и (003) , приведенные на рис. 4, *a*, несколько смещены в сторону больших углов рассеяния из расчетных положений, отмеченных сплошными вертикальными линиями. Следовательно, параметр решетки небольших $D0_3$ -кластеров, сформировавшихся в сплаве в парамагнитном состоянии, меньше параметра $D0_3$ -ячейки в больших областях $D0_3$ -фазы.

Заметное уменьшение интенсивности диффузного рассеяния, показанного на рис. 3, наблюдается после отжига в ферромагнитном состоянии в скане вдоль оси $[111]$ на участках $5^\circ < 2\theta < 10^\circ$ и $14^\circ < 2\theta < 20^\circ$, а в скане вдоль оси $[001]$ на участке $17^\circ < 2\theta < 23^\circ$. Если при ω -сканировании, то есть перпендикулярно к направлению θ - 2θ -скана, $D0_3$ -пики в случае отожженного образца узкие, как пик (111) на рис. 6, *a*, то диффузное рассеяние имеет большую протяженность в случае обоих образцов. Например, на рис. 6, *b* показан ω -скан перпендикулярно оси $[001]$ при $2\theta = 20.4^\circ$ для закаленного образца, откуда видно, что интенсивность

не меняется во всем диапазоне измерений. Из этого наблюдения можно сделать предположение, что уменьшение вклада диффузного рассеяния после отжига связано с перераспределением атомов Ga между A_2 -фазой, где атомы Ga одиночные, и фазами $D0_3$, FCC, в которых формируется дальний порядок, и, возможно, с небольшим увеличением количества B_2 -кластеров.

После отжига имеет место небольшое уменьшение интенсивности диффузного рассеяния в диапазоне $10^\circ < 2\theta < 18^\circ$ при сканировании вдоль оси $[110]$, как показано на рис. 3, *c*. В то же время на угле $2\theta \sim 45^\circ$ возникает пик (440) -FCC. Как и в случае сплавов Fe–Si [10–12] и Fe–Al [13] при сравнении с аналогичным сканом для монокристалла железа никаких особенностей, кроме некоторой асимметрии фона возле пика (220) , не наблюдается и в сплаве Fe–Ga. Вероятнее всего эта асимметрия в виде приподнятости левого „крыла“ пика (220) в районе $2\theta \sim 35^\circ$ обусловлена вкладом диффузного рассеяния.

Прежде чем перейти к обсуждению полученных результатов отметим еще раз одно важное обстоятельство. Присутствие сверхструктурных пиков диффузного

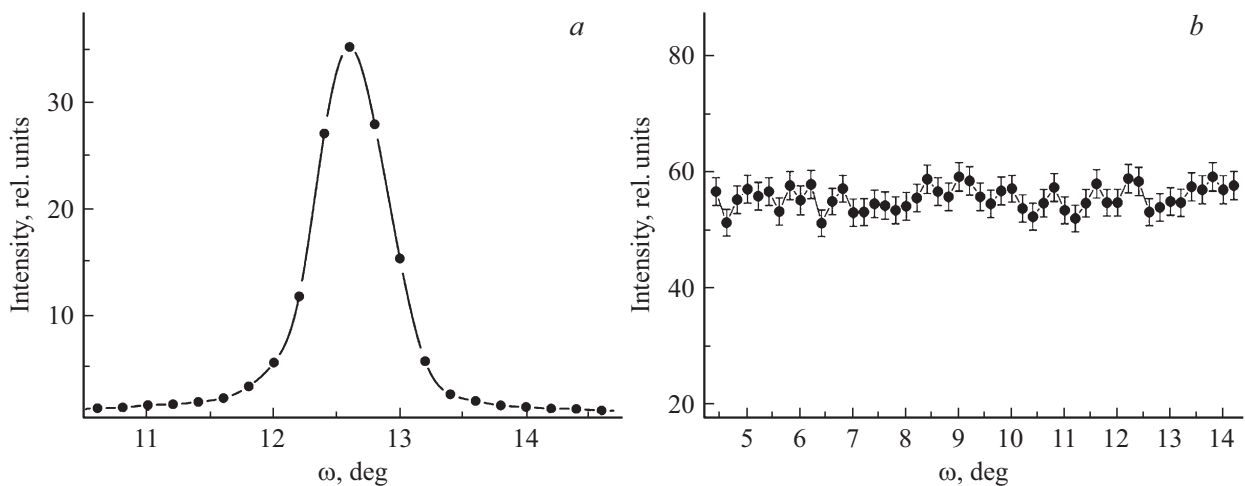


Рис. 6. ω -сканы пика (111) при $2\theta = 25.2^\circ$ для отожженного образца (а), и фона рассеяния при $2\theta = 20.4^\circ$ для закаленного образца (б).

рассеяния (hkl) с нечетной суммой $h+k+l$ в дифрактограммах от сплава являются признаком ближнего упорядочения атомов примеси $B2$ -типа. Ширина этих пиков на полувысоте указывает на то, что их размер не превышает длину двух ОЦК-ячеек сплава. Смещение их максимумов из расчетного положения в направлении больших углов рассеяния свидетельствуют о том, что ОЦК-ячейки, составляющие $B2$ -кластер, существенно деформированы. Смещение сверхструктурных пиков от $B2$ -фазы ранее наблюдались и в сплавах железа с кремнием [10,11] и алюминием [13], но тогда максимумы пиков смещались в сторону меньших углов. Было показано, что наблюдаемые особенности диффузного рассеяния объясняются присутствием в сплаве кластеров, состоящих преимущественно из двух ОЦК-ячеек, которые центрированы атомами кремния (или алюминия) и имеют общую грань, как показано на рис. 2.

Кратко резюмировать результаты, полученные из МНК-разложения дифрактограмм, можно следующим образом. В дифрактограммах закаленного образца $D0_3$ -пики (001), (003), (0.5 0.5 0.5), (111) и (1.5 1.5 1.5) гораздо слабее и шире, чем отожженного. Из рис. 4 и 5 видно, что они смещены из своих расчетных положений в дифрактограмме в направлении больших углов рассеяния. В обратной решетке величина смещения $\Delta l \approx 0.05$ вдоль оси [001] и $\Delta h = \Delta k = \Delta l \approx 0.05$ вдоль оси [111]. Следовательно, параметр $D0_3$ -ячейки примерно на 5% меньше удвоенного параметра ОЦК-ячейки сплава и равен ~ 0.55 nm. Средний размер областей $D0_3$ -фазы в закаленном образце оценивается в 1.6 nm, то есть равен длине трех ячеек $D0_3$.

В дифрактограммах обоих образцов имеются широкие диффузные пики, расположенные вблизи позиций (001), (003) и (111). Они смещены из расчетных положений в направлении больших углов рассеяния в дифрактограммах вдоль оси [001] на $\Delta l \approx 0.25$ и

на $\Delta h = \Delta k = \Delta l \approx 0.25$ вдоль оси [111] в индексах обратной решетки. Поскольку Δh , Δk и Δl примерно одинаковы, то можно предположить, что это сверхструктурные рефлексы от упорядоченных областей $B2$ -фазы, а точнее от $B2$ -кластеров, локальное упорядочение в которых сопровождается деформациями решетки. Оценка средних размеров $B2$ -кластеров дает ~ 0.6 nm, следовательно, кластер состоит преимущественно из двух ячеек ОЦК-решетки. Это дает основание полагать, что $B2$ -кластеры в Fe–Ga-сплаве имеют одинаковую природу с наблюдавшимися ранее в богатых железом сплавах с кремнием или алюминием, приведенными на рис. 2 [10,11,13].

Для определения строения $B2$ -кластеров в сплаве железо-галлий проведены модельные расчеты с помощью пакета программ DISCUS [17]. Сначала моделировалась ОЦК-решетка кристалла, содержащая деформированные кластеры, то есть пары имеющих общую грань ОЦК-ячеек, центрированных атомами Ga, аналогично

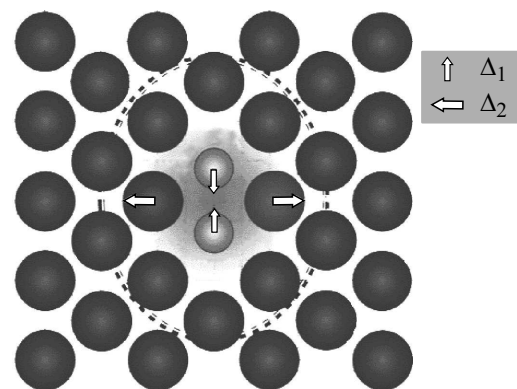


Рис. 7. Схема деформаций в ближайшем окружении пары атомов Ga в плоскости $(1\bar{1}0)$. Атомы галлия показаны меньшими окружностями, атомы железа — большими. Стрелками — направления смещения атомов Δ_1 и Δ_2 .

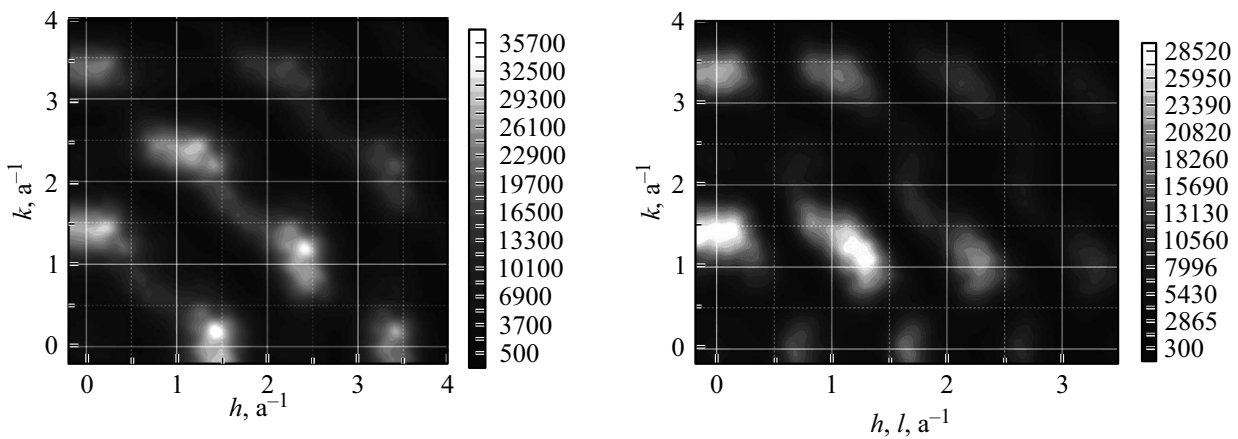


Рис. 8. Распределение интенсивности диффузного рассеяния в плоскости (010) — слева и в плоскости (1 $\bar{1}$ 0) — справа. Расчет выполнен для модельной структуры со случайным распределением пар атомов галлия (*B2*-кластеров) с деформациями локального окружения, показанными на рис. 7.

тому, как это делалось в наших исследованиях железоникельных [10,11] и железоалюминиевых [13] магнитомягких сплавов. Деформация кластера задавалась смещениями входящих в него атомов, симметричными относительно оси $\langle 100 \rangle$, проходящей вертикально через центры атомов Ga, как показано на рис. 7. Затем для модели „кристалла“ из большого числа атомов рассчитывалось распределение интенсивности диффузного рассеяния в плоскостях (010) и (1 $\bar{1}$ 0).

На первом этапе недеформированные *B2*-кластеры были случайным образом распределены в объеме, состоящем из $32 \times 32 \times 32 = 32768$ ОЦК-ячеек. При выполнении условия, что атом галлия не имеет атомов галлия в первой координационной сфере и может иметь только один атом галлия во второй сфере, тогда концентрация Ga атомов в модельном объеме достигает ~ 6 ат.%. Затем атомы галлия в кластере и ближайшие к ним атомы железа смещались из идеальных положений в решетке, как показано на рис. 7. Подбором величины смещений получено распределение интенсивности диффузного рассеяния в плоскостях (010) и (1 $\bar{1}$ 0) обратного пространства, наиболее соответствующее экспериментально наблюдаемым особенностям диффузного рассеяния от *B2*-кластеров или широким смещенным пикам (001), (003), выделенным на рис. 4, и (111), выделенным на рис. 5.

Картина рассеяния, приведенная на рис. 8, получена для относительных сдвигов атомов пары Ga–Ga на $\Delta_1 = 0.01$ и относительных сдвигов атомов железа, находящихся в плоскости, перпендикулярной оси пары и проходящей через середину расстояния между ними, на $\Delta_2 = 0.02$. Направление сдвигов атомов Δ_1 и Δ_2 в *B2*-кластере показано стрелками на рис. 7. Сечение картины по оси *k* на левом и правом рис. 8 соответствует экспериментальному скану вдоль оси [001] и воспроизводит диффузные пики (001) и (003), сдвинутые в направлении больших углов рассеяния. Это сечение приведено на рис. 9, где для сравнения показан

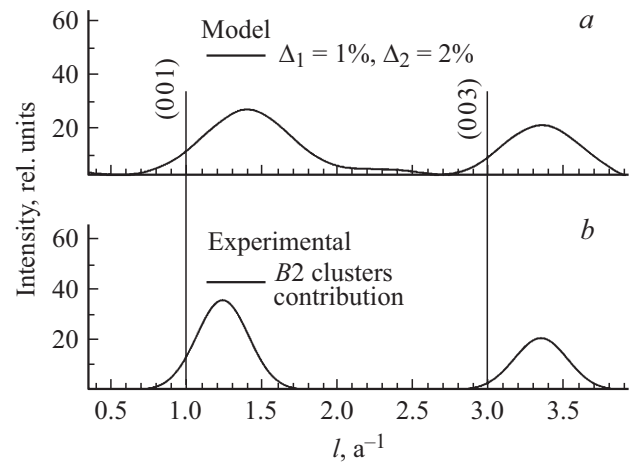


Рис. 9. Модельный расчет (а) и вклад диффузного рассеяния от *B2*-кластеров, полученный из разложения $\theta-2\theta$ -скана вдоль оси [001] (б).

вклад от рассеяния на деформированных *B2*-кластерах, полученный из разложения $\theta-2\theta$ -скана вдоль оси [001].

Сечение картины по оси абсцисс на правом рис. 8 и по диагонали на левом соответствует экспериментальному скану по [110] и воспроизводит асимметрию фона пиков (110), (220) в экспериментальных дифрактограммах. Оно приведено на рис. 10 для двух вариантов сдвигов атомов Δ_1 и Δ_2 , где вариант с $\Delta_2 = 2\%$ более адекватен, чем с $\Delta_2 = 0$. Понятно, что модель локального упорядочения пар атомов Ga, то есть модель *B2*-кластеров, упрощена и не может хорошо описать все наблюдаемые в эксперименте особенности, да и структура сплава сложная, но даже такая модель отражает основные детали диффузного рассеяния, наблюдаемые в эксперименте.

Что касается FCC-фазы, то ее влияние на магнитные свойства сплава маловероятно, так как, судя по интенсивности соответствующих ей пиков в дифрактограммах,

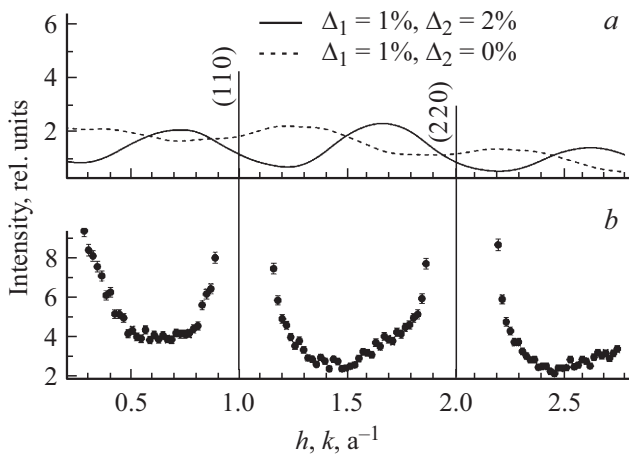


Рис. 10. Два варианта модельного расчета диффузного рассеяния вдоль оси $[110]$ с разными смещениями атомов в $B2$ -кластере (а) и соответствующий скан образца сплава, подвергнутого закалке в воду (б).

ее объемная доля в сплаве как после закалки, так и после отжига незначительна.

Таким образом, при отжиге в ферромагнитном состоянии упорядочение атомов в сплаве Fe–Ga при 18 at.% галлия идет в основном с образованием $D0_3$ -фазы и сохранением, или небольшим изменением, $B2$ -кластеров. Если предположить, что после отжига в ферромагнитном состоянии весь объем образца поделён между двумя фазами: $D0_3$ -области и $B2$ -кластеры, то можно оценить относительные доли этих фаз в образце. Химический состав в областях $D0_3$ -фазы соответствует формуле Fe_3Ga или 25 at.% примесных атомов в ОЦК-железе. Средняя концентрация Ga в областях, занятых $B2$ -кластерами, примерно 6 at.%. Долями других фаз пренебрегаем. Тогда относительные доли $D0_3$ -фазы, δ_{D0_3} , и $B2$ -фазы, δ_{B2} , в сплаве связаны уравнениями

$$\delta_{D0_3} \cdot C_{D0_3} + \delta_{B2} \cdot C_{B2} = C_{Ga},$$

$$\delta_{D0_3} + \delta_{B2} = 1,$$

где $C_{D0_3} = 0.25$ и $C_{B2} = 0.06$ — концентрации галлия в областях $D0_3$ -фазы и в $B2$ -кластерах, соответственно, а C_{Ga} — средняя концентрация Ga в сплаве. Тогда

$$\delta_{B2} = (C_{D0_3} - C_{Ga}) / (C_{D0_3} - C_{B2}).$$

Подстановка концентраций дает $\delta_{D0_3} \approx 0.63$ и максимальную оценку $\delta_{B2} \approx 0.37$, то есть около 40% объема сплава могут занимать области с $B2$ -кластерами, и около 60% — области $D0_3$ -фазы. Если при средней концентрации галлия 18 at.% все атомы Ga входят в одну $D0_3$ -фазу, то ее максимальная доля $\sim 70\%$ от объема образца. Понятно, что в реальных сплавах не все атомы Ga входят в $D0_3$ -фазу и $B2$ -кластеры. Могут существовать области $A2$ -фазы и даже чистого железа, но в дифрактограммах вклад от них складывается с сильными пиками от ОЦК-решетки сплава.

4. Заключение

Проведенные рентгendifракционные исследования атомной структуры монокристаллов сплава железо-галлий с содержанием галлия около 18 at.% показали, что в образцах сплава имеет место упорядочение атомов галлия. Тип атомного упорядочения в областях кристалла и размер областей зависят от условий термической обработки сплава. В дифрактограммах образца, закаленного в воду после выдержки в парамагнитном состоянии, кроме сильных пиков от основной ОЦК-структуры наблюдается вклад диффузного рассеяния от фаз $B2$, $D0_3$ и FCC. Отжиг в ферромагнитном состоянии не приводит к заметному изменению вклада в рассеяние от небольших (субнаноразмерных, ~ 0.6 nm) кластеров $B2$ -фазы, в то время как $D0_3$ - и FCC-пики становятся узкими, их интенсивность увеличивается, причем у $D0_3$ -пиков почти на два порядка. FCC-фаза определена как кубическая гранецентрированная. Оси FCC-ячейки совпадают с осями ОЦК-решетки сплава. Поскольку ее объемная доля незначительна, то и ее влияние на магнитные свойства маловероятно.

В работе [5] предполагается, что как раз особенности структуры сплавов железо-галлий и определяют магнитоупругие свойства, то есть магнитострикция уменьшается с ростом объемной доли $D0_3$ -фазы. Именно это и наблюдается. В закаленном образце объемная доля $D0_3$ -фазы (области размером 1.6 nm или длиной в три элементарные $D0_3$ -ячейки) мала, но после отжига в ферромагнитном состоянии формируется дальний $D0_3$ -порядок. После закалки коэффициент тетрагональной магнитострикции $3/2\lambda_{100}$ принимает максимальное значение около 400×10^{-6} (рис. 1). После отжига в ферромагнитном состоянии области $D0_3$ -фазы значительно увеличиваются в объеме и степени порядка. В своем максимальном значении объемная доля областей $D0_3$ -фазы при концентрации Ga 18% может достигать $\sim 70\%$. Если учесть присутствие $B2$ -кластеров, то относительные объемные доли могут составить около 60 и 40% для областей $D0_3$ -фазы и $B2$ -кластеров, соответственно. Если предположить, что $D0_3$ -фаза оказывает негативное влияние на магнитоупругие свойства материала, то становится понятной разница, достигающая 25%, величины коэффициента тетрагональной магнитострикции у закаленного и медленно охлажденного образцов сплава при 19 at.% Ga.

Кластеры $B2$ -фазы (пары примесных атомов — вторые соседи в ОЦК-решетке железа), вероятно, существуют в сплавах при меньших концентрациях галлия, независимо от условий термообработки. Поскольку вероятность образовать такую пару пропорциональна квадрату концентрации атомов галлия, C_{Ga} , то при наличии тенденции к их образованию количество пар Ga–Ga должно быть пропорционально C_{Ga}^2 . Поэтому, возможно, присутствие $B2$ -кластеров, их положительное влияние на увеличение магнитострикции, определяют

квадратичный рост коэффициента λ_{100} с ростом C_{Ga} от 0 до 17 at.%.

Даже для сильно упрощенной модели $B2$ -кластера анизотропной формы, в котором атомы галлия и железа сдвинуты из узлов идеальной решетки, как показано на рис. 7, наши расчеты воспроизводят основные особенности, наблюдаемые в дифрактограммах. В частности, значительное смещение из расчетных положений в сторону больших углов рассеяния сверхструктурных $B2$ -пиков с нечетной суммой индексов h, k и l из-за локальных деформаций решетки, а также асимметрию фона вблизи ОЦК-пиков (1 1 0) и (2 2 0).

Результаты исследований согласуются с результатами первопринципных расчетов [4], где рассматриваются процессы формирования ближнего порядка в Fe–Ga-твердых растворах. Показано, что межатомное взаимодействие зависит от магнитного состояния матрицы. При переходе в ферромагнитное состояние эффективная энергия взаимодействия пары Ga–Ga по сравнению с парамагнитным состоянием уменьшается примерно в два раза в случае первых соседей, увеличивается для вторых и достигает минимума для третьих. Поэтому атомный ближний порядок $B2$ формируется предпочтительно в парамагнитном состоянии ($T > T_C$), а атомный ближний порядок $D0_3$ соответствует равновесному состоянию сплава в ферромагнитном состоянии ($T < T_C$).

Можно предположить, что в сплавах системы Fe–Ga действует механизм, аналогичный предложенному в [18], где рассматривается изменение упорядочения атомов в богатых железом сплавах Fe–Si. $B2$ -пары вторых соседей атомов Si (рис. 2), образующиеся в парамагнитном состоянии, сохраняются при охлаждении благодаря образованию ими устойчивого комплекса с вакансией, препятствующего диссоциации пары диффузионным путем. Тогда и в сплавах Fe–Ga для возникновения локального порядка типа $D0_3$ при отжиге в ферромагнитном состоянии необходима дополнительная активация диффузионного процесса, т.е. преодоления энергетического барьера 0.3–0.5 eV. Поэтому перестройка ближнего порядка $B2$ в $D0_3$ не происходит спонтанно при понижении температуры ниже точки Кюри, а развивается постепенно в процессе длительного отжига при $T < T_C$. Скорее всего, объемная доля $D0_3$ -фазы при высоких концентрациях галлия от 17 до 20 at.% увеличивается за счет диффузии в нее атомов галлия из неупорядоченной $A2$ -фазы.

Список литературы

- [1] J.R. Cullen, A.E. Clark, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T.A. Lograsso. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 948 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00612-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00612-0)
- [2] A.E. Clark, K.B. Hathaway, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T.A. Lograsso, V.M. Keppens, G. Petculescu, R.A. Taylor. *J. Appl. Phys.* **93** 8621 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1540130>
- [3] O. Ikeda, R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Fukamichi, K. Ishida. *J. Alloys Compd.* **347**, 198 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00791-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00791-0)
- [4] М.В. Петрик, О.И. Горбатов, Ю.Н. Горностырев. *Письма в ЖЭТФ* **98** (12), 912 (2013). DOI: <https://doi.org/10.7868/S0370274X13240107>
- [5] R. Wu. *J. Appl. Phys.* **91**, 7358 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1450791>
- [6] J. Cullen, P. Zhao, M. Wuttig. *J. Appl. Phys.* **101**, 123922 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2749471>
- [7] J. Boisse, H. Zapolsky, A.G. Khachaturyan. *Acta Mater.* **59**, 2656 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.01.002>
- [8] T.A. Lograsso, E.M. Summers. *Mater. Sci. Eng. A* **416**, 240 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.10.035>
- [9] M. Huang, T.A. Lograsso. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 171907-1 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3254249>
- [10] Yu.P. Chernenkov, N.V. Ershov, V.A. Lukshina, V.I. Fedorov, B.K. Sokolov. *Physica B: Condens. Matter.* **396**, 1–2, 220 (2007). Doi: 10.1016/j.physb.2007.04.008
- [11] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, В.И. Федоров. *ФТТ* **51**, 3, 417 (2009). DOI: 10.1134/S1063783409030019
- [12] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, В.И. Федоров. *ФТТ* **54**, 9, 1813 (2012). DOI: 10.1134/S1063783412090107
- [13] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, О.П. Смирнов. *ФТТ* **60**, 9, 1619 (2018).
- [14] Ю.П. Черненко, В.И. Федоров, В.А. Лукшина, Б.К. Соколов, Н.В. Ершов. *ФММ* **100**, 3, 39 (2005). http://impo.imp.uran.ru/fmm/Electron/vol100_3/abstract6.html
- [15] C.J. Quinn, P.J. Grundy, N.J. Mellors. *J. Magn. Magn. Mater.* **361**, 74 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.02.004>
- [16] B.D. Cullity, S.R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice-Hall Inc., N.Y. (2001). 531 p. <https://www.scholars.northwestern.edu/en/publications/elements-of-x-ray-diffraction-third-edition>
- [17] Th. Proffen, R.B. Neder. *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 171 (1997). Doi: 10.1107/S002188989600934X
- [18] О.И. Горбатов, А.Р. Кузнецов, Ю.Н. Горностырев, А.В. Рубан, Н.В. Ершов, В.А. Лукшина, Ю.П. Черненко, В.И. Федоров. *ЖЭТФ* **139**, 5, 969 (2011). DOI: 10.1134/S1063776111040066

Редактор Т.Н. Василевская