

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Рассеяние нейтронов в исследованиях функциональных сплавов на основе железа (Fe–Ga, Fe–Al)

А.М. Балагуров, И.С. Головин

*Явление гигантской магнитострикции в сплавах железа с галлием, открытое в начале 2000-х годов, послужило причиной появления большого числа экспериментальных и теоретических работ. Однако, несмотря на уже 20-летние усилия, физические основы формирования этого важного функционального свойства остаются не до конца понятыми. Основой обсуждаемых в настоящее время моделей является представление о специфически упорядоченных микроскопических областях, формирующихся в неупорядоченной кристаллической матрице. В диагностике такого рода структурных состояний кристаллов особая роль принадлежит методам рассеяния рентгеновского (синхротронного), электронного и нейтронного излучений. В обзоре обсуждается текущая ситуация со структурными исследованиями сплавов Fe–Ga и Fe–Al с акцентом на использование дифракции нейтронов.*

**Ключевые слова:** сплавы Fe–Ga и Fe–Al, гигантская магнитострикция, атомная структура, фазовые переходы, дифракция нейтронов

PACS numbers: 61.05.F–, 61.66.Dk, 64.60.Cn, **75.80.+q**DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.11.038886>

## Содержание

1. Введение (738).
  2. Магнитострикция и структурные состояния сплавов Fe–Ga и Fe–Al (740).
  3. Рассеяние нейтронов в исследованиях сплавов (742).
  4. Особенности микроструктуры сплавов Fe–Al и Fe–Ga (745).
  5. Корреляция микроструктуры сплавов Fe–Al и Fe–Ga с их магнитострикцией (748).
  6. Фазовые переходы I и II рода в Fe–Al и Fe–Ga (751).
  7. Связь упорядочения с кристаллической решёткой (754).
  8. Кинетика фазовых переходов (756).
  9. Заключение (757).
- Список литературы (758).

## 1. Введение

Сплавы на основе железа проявляют множество функциональных свойств, давно и широко используемых в различных технологиях. Одно из них — гигантская магнитострикция, открытая в начале 2000-х годов в

сплавах Fe–Ga и активно изучаемая в течение последних 20 лет. Классическая магнитострикция — изменение размеров тела при изменении его магнитного состояния или при воздействии на него внешнего магнитного поля — хорошо изученное физическое явление, подробное описание которого можно найти в любом учебнике по магнитным явлениям в конденсированных средах. За время, прошедшее с момента открытия явления магнитострикции Дж. Джоулем в 1842 г., оно было вполне понято, наполнено микроскопическим содержанием, физической интерпретацией и широко используется в технике.

Менее ясной выглядит ситуация с тем, что следует понимать под термином "гигантская магнитострикция". В 1983 г. в журнале *УФН* был опубликован обзор К.П. Белова и др. [1] именно с таким названием. В нём дано подробное описание магнитострикции в редкоземельных металлах (РЗМ) и некоторых соединениях на основе РЗМ и актинидов. Появление этого обзора было связано с открытием в начале 1960-х годов повышенной магнитострикции металлических тербия и диспрозия, которая при низких температурах в  $\sim 100$  раз превышала магнитострикцию железа. Это явление было объяснено на основе модели взаимодействия анизотропного электронного облака f-электронов с кристаллическим полем решётки и получило в работах Белова с соавторами название "гигантская магнитострикция". Однако открытую заметно позже магнитострикцию в сплавах Fe–Ga, которая примерно в 20 раз превышает магнитострикцию железа, также стали называть "гигантской" (см., например, [2]), хотя физические причины её формирования представляются совсем другими, чем в случае РЗМ.

А.М. Балагуров<sup>(1,\*)</sup>, И.С. Головин<sup>(2,†)</sup>

<sup>(1)</sup> Объединённый институт ядерных исследований,  
ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Московская обл.,  
Российская Федерация

<sup>(2)</sup> Национальный исследовательский технологический университет  
"МИСИС",

Ленинский просп. 4, 119049 Москва, Российская Федерация

Тел. +7 (49621) 68-844, +7 (495) 955-01-34

E-mail: <sup>(\*)</sup> bala@nf.jinr.ru, <sup>(†)</sup> i.golovin@misis.ru

Статья поступила 21 июня 2020 г.,  
после доработки 23 ноября 2020 г.

Интересно, что в чём-то похожая ситуация складывалась с эффектом большого магнетосопротивления, демонстрируемого многослойными гетероструктурами и перовскитоподобными оксидами марганца. Поначалу оба эффекта, имеющих совершенно разную физическую природу, обозначались как "гигантское магнетосопротивление". Но впоследствии, во избежание путаницы, эффект в оксидах марганца стали называть "колоссальное магнетосопротивление". По-видимому, и для магнитострикции терминология нуждается в уточнении.

Но пока этого не сделано, и в настоящем обзоре под гигантской магнитострикцией понимается явление, впервые найденное для сплавов Fe—xGa, константа магнитострикции  $(3/2)\lambda_{100}$  которых в области  $x \approx 18-28$  ат. % составляет  $(250-400) \times 10^{-6}$  в поли- или монокристаллах соответственно [3]. Это явление, в отличие от РЗМ, наблюдается при комнатной температуре и, несмотря на то что магнитострикция сплавов Fe—xGa в несколько раз меньше, чем в РЗМ, было признано знаковым для материаловедения магнитострикционных материалов и вызвало настоящий вал работ по его изучению. Однако, несмотря на уже 20-летние усилия, причины формирования гигантской магнитострикции в сплавах Fe—Ga остаются непонятными. Чёткого ответа не имеют сразу несколько принципиальных вопросов — о радикальном влиянии на магнитострикцию немагнитного Ga, о причинах формирования двух максимумов в константе магнитострикции при 17–19 и 26–27 ат. % содержания галлия, о механизме увеличения константы магнитострикции при легировании сплава Fe—Ga малым количеством (на уровне менее 0,1 %) редкоземельных элементов. Сюда же можно отнести вопрос о том, почему в сплавах Fe—xAl зависимость магнитострикции от  $x$  почти так же, как в Fe—xGa, имеет максимум при  $x$  в области около 18 ат. %, но второй максимум отсутствует.

Основой моделей гигантской магнитострикции, обсуждаемых в настоящее время, является представление о неупорядоченной (с точки зрения расположения атомов Fe и Ga) кристаллической матрице, в которой сформированы специфическим образом упорядоченные микроскопические области, содержащие атомы Ga и РЗМ (La, Tb и др.). В некоторых случаях возможен альтернативный подход, а именно предположение о нарушении дальнего кристаллического порядка матрицы вследствие формирования в ней каким-то другим образом упорядоченных микроскопических областей.

Следует отметить, что термодинамически-равновесные неоднородные состояния уже давно признаны непременным атрибутом формирования многих необычных физических свойств кристаллов, в частности, таких как высокотемпературная сверхпроводимость и уже упомянутое колоссальное магнетосопротивление манганитов. Примерами обнаруженных неоднородных состояний в сверхпроводниках являются зарядово-разделённые области с характерными размерами  $L \sim 20$  Å, формирующиеся на электронном уровне, и сосуществующие мезоскопические диэлектрические и сверхпроводящие области с различным содержанием сверхстехиометрического кислорода ( $L \sim 1000$  Å) в  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . Оба этих типа неоднородных состояний ("электронное" и "химическое") подробно обсуждаются в обзоре [4], в котором общая причина их появления определяется как разделение фаз. В манганитах наблюдается неоднородное состояние в

виде равновесного мезоскопического ( $L \sim 500-2000$  Å) расслоения на ферромагнитную-металлическую и антиферромагнитную-диэлектрическую фазы, причём в антиферромагнитных областях возможно образование магнитных поляронов [5]. По аналогии, наверное, можно признать, что неоднородные состояния сплавов Fe—Ga и Fe—Al как возможная причина формирования в них повышенных значений магнитострикции являются правильным направлением ведущегося поиска моделей.

В диагностике неоднородных состояний кристаллов особая роль принадлежит методам рассеяния рентгеновского, синхротронного, электронного и нейтронного коротковолновых излучений. Именно с их помощью удаётся получить необходимую для построения физически обоснованных моделей информацию как об атомной структуре материала, так и об организации его субмикроскопической структуры, т.е. микроструктуры на атомном уровне. Ещё одним важным кругом вопросов для построения моделей, поддающихся исследованиям этими методами, является протекание в упорядоченных сплавах структурных фазовых переходов при изменении температуры и формирование тех или иных структурных фаз при разных условиях приготовления сплава и последующих его термообработок, поскольку разные фазы имеют разную константу магнитострикции, вплоть до разного знака.

В настоящем обзоре обсуждается текущая ситуация со структурными исследованиями упорядоченных сплавов на основе железа с акцентом на использование метода дифракции нейтронов. Приводятся базовые сведения о гигантской магнитострикции, систематически излагается уже известная информация о структурных фазовых состояниях сплавов типа Fe—Ga и Fe—Al и фазовых переходах в них. Основное внимание уделено сплавам Fe—xGa, причём в широком диапазоне содержания галлия, вплоть до  $x \approx 30$  ат. %. Сплавы Fe—xAl рассматриваются в основном с точки зрения схожести и различий их структурного поведения в зависимости от  $x$  со сплавами Fe—xGa. Особенности микроструктуры сплавов обсуждаются на основе выполненных в последние несколько лет электронно-микроскопических и дифракционных исследований. Добавлены также сравнительно короткие разделы о новых данных по кинетике фазовых переходов в сплавах Fe—Ga и по связи процессов упорядочения структуры с кристаллической решёткой. Материаловедческие свойства сплавов не затрагиваются, так как они подробно обсуждены в нашем недавнем обзоре [6].

В настоящем обзоре структурные состояния приводятся в соответствии со "Strukturbericht designation" — обозначениями, принятыми в кристаллографии и материаловедении. Описание всех упомянутых в обзоре структурных фаз можно найти в приложении "Crystal Structure Descriptions" к справочнику [7], где содержатся изображение структуры, химическая формула, Strukturbericht-символ, пространственная группа и др. В обозначениях составов сплавов указываются атомные проценты 2-го, 3-го и т.д. компонентов, что также принято в материаловедении. Легко получить, что, например, соединение с химической формулой  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ga}_{1+x}$  есть состав Fe—xGa, где  $x = 100(1 + \alpha)/4$  ат. %. Для краткости обозначение "ат. %" рядом с  $x$  будет далее опускаться. Кроме того, для удобства сравнения дифракционных спектров фаз, производных от объёмноцентрированной

кубической (ОЦК) структуры (A2, B2 и D0<sub>3</sub>), будет использоваться единая система индексов Миллера, приведенных к ячейке D0<sub>3</sub>-фазы.

## 2. Магнитоотрицательная и структурные состояния сплавов Fe–Ga и Fe–Al

Явление магнитоотрицательности состоит в изменении линейных размеров кристаллического материала и, в некоторых случаях, объема при изменении его намагниченности. Различают спонтанную и индуцированную магнитоотрицательность, первая из которых возникает при переходе из пара- в ферромагнитное (ФМ) состояние в отсутствие внешнего магнитного поля, а вторая — при наложении магнитного поля. В монокристалле магнитоотрицательность, как правило, анизотропна и для её описания вводятся безразмерные магнитоотрицательные константы по некоторым направлениям. Например, в случае кристаллов с кубической симметрией это обычно  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$ , характеризующие относительные изменения длин ребра и телесной диагонали куба. В литературе принято приводить величины  $\lambda_1 = (3/2)\lambda_{100}$  и  $\lambda_2 = (3/2)\lambda_{111}$ , которые входят коэффициентами в разложение магнитоотрицательности по компонентам векторов намагниченности и направления измерения. Для поликристаллического материала проводится усреднение по различным кристаллографическим направлениям и дается величина  $\lambda_S$  — константа магнитоотрицательности при выходе намагниченности на насыщение.

Возникновение в ФМ-кристалле ниже температуры Кюри,  $T_C$ , спонтанной намагниченности и соответственно магнитоотрицательности из самых общих соображений, основанных на принципе симметрии Кюри, должно сопровождаться изменением его симметрии. Если намагниченность возникла в направлении [100] кубического кристалла, принадлежащего к классу  $m\bar{3}m$ , то симметрия кристалла должна понизиться до тетрагональной ( $4/mmm$ ). Однако спонтанная магнитоотрицательность обычно очень мала и, например, считается, что  $\alpha$ -Fe при комнатной температуре, несмотря на ФМ-упорядочение, имеет кубическую симметрию.

Анизотропия магнитоотрицательности проистекает из двух основных физических механизмов её возникновения — уже упомянутого взаимодействия анизотропного электронного облака с полем кристаллической решетки и дипольного взаимодействия магнитных моментов электронов. Первый из них важен в основном для материалов, содержащих редкоземельные элементы, второй — для материалов на основе 3d-металлов. Выделяют ещё и изотропный вклад, возникающий из-за модификации обменных взаимодействий при изменении намагниченности материала. Подробное изложение сведений о магнитоотрицательности ферромагнетиков можно найти как в монографической, так и в учебной литературе, например, в [8, 9].

Первое подробное исследование магнитных свойств сплавов Fe–Ga в области концентраций галлия 15–30 % было выполнено ещё в начале 1970-х годов [10]. В частности, в этой работе было определено, что магнитные моменты железа в двух возможных упорядоченных фазах D0<sub>3</sub> и L1<sub>2</sub> есть 2,05  $\mu_B$  и 2,39  $\mu_B$  соответственно. Однако всплеск интереса к этим сплавам произошёл только 30 лет спустя после появления двух работ Кларка с соавторами [11, 12]. Основным результатом работы [11]

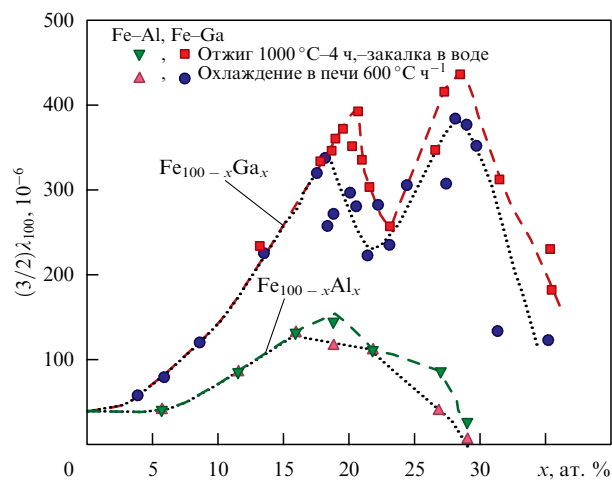


Рис. 1. (В цвете онлайн.) Константа магнитоотрицательности  $(3/2)\lambda_{100}$  для монокристаллов Fe–xAl и Fe–xGa как функция  $x$ . Измерения выполнены на образцах, нагретых до перехода в неупорядоченную фазу A2 и охлажденных в печи со скоростью  $10^\circ\text{C мин}^{-1}$  (синие круги и красные треугольники), либо закаленных в воду (красные квадраты и зеленые треугольники). (Рисунок адаптирован из [3].)

явилось открытие десятикратного увеличения магнитоотрицательности в составе Fe–17Ga по сравнению с чистым железом. Было обнаружено, что  $(3/2)\lambda_{100} \approx 311 \times 10^{-6}$  (311 ppm) в Fe–17Ga, тогда как эта же величина для  $\alpha$ -Fe составляет около 30 ppm. В следующей работе Кларка [12] магнитоотрицательность была измерена на монокристаллах Fe–xGa для широкого интервала концентраций,  $4 \leq x \leq 27$ , и для  $(3/2)\lambda_{100}$  была получена знаменитая теперь зависимость от  $x$  с двумя максимумами при  $x \approx 18$  и  $x \approx 26$ , причём измерения были проведены для двух типов образцов: закаленных от  $1000^\circ\text{C}$  в воде и медленно охлажденных от этой же температуры в печи со скоростью  $\sim 10^\circ\text{C мин}^{-1}$ . В закаленных образцах магнитоотрицательность оказалась несколько выше (на 15–25 %), хотя, в целом, её поведение в обоих типах образцов было подобным. Заметное изменение магнитоотрицательности в зависимости от предыстории образца (закалка, отжиг), естественно, наводило на мысль о том, что её формирование как-то связано с формированием неоднородностей (появлением упорядоченных областей) структуры. В этих первых работах Кларка и др. было упомянуто, что для Fe–xAl магнитоотрицательность тоже имеет максимум при  $x \approx 15–20$  на уровне  $(3/2)\lambda_{100} \approx 150$  ppm, как было установлено ещё в конце 1950-х годов [13].

В последовавших работах различных авторов эти результаты были уточнены, расширены и приведены (рис. 1) в первой обзорной статье на эту тему [3] в сравнении с данными по Fe–xAl и Fe–xGa с добавками третьих элементов (Ni, Co, Sn, Si, Ge и др.), которые, как оказалось, в той или иной степени уменьшают константу магнитоотрицательности. В [3] было заявлено, что критическим моментом для понимания необычного поведения сплавов Fe–xGa является определение структурных фаз и фазовых превращений при вариации содержания галлия. А также обращено внимание на существенные различия между равновесной [14] и метастабильной [15] фазовыми диаграммами Fe–Ga. Один из основных выводов авторов обзора [3] — предположение о том, что стабилизация неоднородной структуры является ключевым фактором повышения магнитоотрицательности сплавов Fe–Ga. В даль-

**Таблица.** Основные характеристики структурных фаз, наблюдаемых в сплавах Fe– $x$ Ga и Fe– $x$ Al. В колонках указаны симметрия кристаллической решётки, пространственная группа, параметры элементарной ячейки, число атомов в ней ( $N$ ) и атомный объём ( $V_a$ ) (объём ячейки, приходящийся на 1 атом) для Fe–Ga. Значения параметров ячейки ориентировочные, поскольку они зависят от состава и температуры измерения

| Фаза             | Симметрия      | Пространственная группа | Fe–Ga                                                      | Fe–Al                       | $N$ | $V_a, \text{\AA}^3$ |
|------------------|----------------|-------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----|---------------------|
| A1               | Кубическая     | $Fm\bar{3}m$            | $a \approx 3,72 \text{\AA}$                                |                             | 4   | 12,87               |
| A2               | Кубическая     | $Im\bar{3}m$            | $a \approx 2,90 \text{\AA}$                                | $a \approx 2,90 \text{\AA}$ | 2   | 12,19               |
| A3               | Гексагональная | $P6_3/mmc$              | $a \approx 2,64 \text{\AA}$<br>$c \approx 4,28 \text{\AA}$ |                             | 2   | 12,92               |
| B2               | Кубическая     | $Pm\bar{3}m$            | $a \approx 2,92 \text{\AA}$                                | $a \approx 2,93 \text{\AA}$ | 2   | 12,45               |
| D0 <sub>3</sub>  | Кубическая     | $Fm\bar{3}m$            | $a \approx 5,81 \text{\AA}$                                | $a \approx 5,79 \text{\AA}$ | 16  | 12,14               |
| D0 <sub>19</sub> | Гексагональная | $P6_3/mmc$              | $a \approx 5,29 \text{\AA}$<br>$c \approx 4,28 \text{\AA}$ |                             | 8   | 12,92               |
| L1 <sub>2</sub>  | Кубическая     | $Pm\bar{3}m$            | $a \approx 3,72 \text{\AA}$                                |                             | 4   | 12,87               |

нейшем именно это предположение явилось основой для построения многочисленных микроскопических моделей.

Типы структур, наблюдаемые в составах Fe– $x$ Al и Fe– $x$ Ga в зависимости от  $x$  и от температурной предыстории, во многом схожи, хотя в Fe– $x$ Ga наблюдается их большее разнообразие, обусловленное появлением в определённых температурно-концентрационных областях плотноупакованных упорядоченных фаз на основе A1- и A3-решёток, а именно структур L1<sub>2</sub> и D0<sub>19</sub>. Для определённости везде далее будут рассматриваться свойства образцов после литья (состояние *as cast*), если только не оговорено иное. Понятно, что данное состояние является метастабильным (неравновесным) и зависит от скорости охлаждения слитка. До  $x \approx 19$  оба сплава имеют ОЦК неупорядоченную  $\alpha$ -Fe-структуру. При больших  $x$  возникает частично упорядоченная фаза D0<sub>3</sub>, которая существует вплоть до  $x \approx 30$  в Fe– $x$ Ga и до  $x \approx 35$  в Fe– $x$ Al. Полностью упорядоченной (с точностью до тепловых флуктуаций) фаза D0<sub>3</sub> может быть только в составе с  $x = 25$ , что соответствует структуре Fe<sub>3</sub>Ga(Al). При дальнейшем увеличении  $x$  образуется также частично упорядоченная фаза B2, полный порядок в которой может быть только в составе с  $x = 50$ . Полностью упорядоченная фаза B2 действительно обнаруживается в Fe–50Al, тогда как в Fe– $x$ Ga уже при  $x > 35$  возникают более сложные фазы, структура которых до сих пор является дискуссионной. Усилия, предпринятые в самое последнее время, позволили разобраться со структурой интерметаллида Fe<sub>13</sub>Ga<sub>9</sub> (Fe–41Ga), атомная структура которого была определена по рентгеновским данным, а затем подтверждена по данным дифракции нейтронов и DFT-вычислений (DFT — Density Functional Theory) [16], а структура  $\beta$ -фазы интерметаллида Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub> (Fe–45Ga) и её эволюция в ходе нагрева до высоких температур и последующего охлаждения была уточнена в работе [17].

В составах Fe– $x$ Al в диапазоне  $0 \leq x \leq 50$  никаких других фаз, кроме A2, D0<sub>3</sub> и B2, не обнаружено, в том числе и при их нагревании вплоть до плавления. В составах Fe– $x$ Ga до  $x \approx 24$  ситуация такая же, как в Fe– $x$ Al, но в диапазоне  $24 \leq x \leq 30$  после их медленного охлаждения от 900 °C до комнатной температуры возникает смесь фаз D0<sub>3</sub>, L1<sub>2</sub> и D0<sub>19</sub> в пропорциях, зависящих от  $x$  и от скорости охлаждения. Фазы L1<sub>2</sub> и

D0<sub>19</sub> — частично упорядоченные, полный порядок в них возможен тоже только при  $x = 25$ . Разрушение порядка приводит к переходам L1<sub>2</sub> → A1 и D0<sub>19</sub> → A3, где A1 — гранецентрированная плотноупакованная кубическая (ГЦК) структура, A3 — гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структура. Основные структурные характеристики упомянутых фаз приведены в таблице, а распределение атомов по кристаллографическим позициям можно найти в работе [18].

В работах по сплавам Fe–Ga упоминаются ещё три варианта упорядоченных структур, а именно D0<sub>22</sub>, m-D0<sub>3</sub> и L6<sub>0</sub>. Эти структуры не присутствуют ни на одной из опубликованных фазовых диаграмм Fe–Ga, но признаки их существования в виде локально упорядоченных областей обнаружены в ряде экспериментов с использованием дифракции электронов (подробнее этот вопрос рассмотрен в разделе 4). Структура D0<sub>22</sub> относится к типу ОЦТ (объёмноцентрированная тетрагональная), пространственная группа  $I4/mmm$ ,  $a \approx 3,70 \text{\AA}$ ,  $c \approx 7,20 \text{\AA}$ , 8 атомов в ячейке,  $V_a \approx 12,32 \text{\AA}^3$ . В работе [2] она рассматривается как предшественник фазы L1<sub>2</sub> при переходе D0<sub>3</sub> → L1<sub>2</sub> и имеет с L1<sub>2</sub> одинаковый атомный мотив (удвоенная по оси  $c$  ячейка L1<sub>2</sub>). Модифицированная D0<sub>3</sub> (m-D0<sub>3</sub>) структура, повторяющая структуру D0<sub>3</sub>, но с переставленной по позициям парой атомов Fe и Ga, не является самостоятельной, поскольку может быть преобразована в L6<sub>0</sub> сменой системы координат, т.е., по сути, m-D0<sub>3</sub> и L6<sub>0</sub> представляют собой одну и ту же структуру. Тем не менее ряд авторов предпочитает говорить о m-D0<sub>3</sub> из-за удобства её сравнения с D0<sub>3</sub>. Структура L6<sub>0</sub> относится к типу ГЦТ (гранецентрированная тетрагональная), пространственная группа  $P4/mmm$ ,  $a \approx a(D0_3)/\sqrt{2} \approx 4,10 \text{\AA}$ ,  $c \approx a(D0_3)/2 \approx 2,98 \text{\AA}$ , 4 атома в ячейке,  $V_a \approx 12,52 \text{\AA}^3$ .

Свидетельства о ещё одном нестандартном типе упорядочения обнаружены при исследовании монокристалла Fe–26,9Ga на пучке синхротронного излучения [19]. Непрерывное сканирование большого объёма обратного пространства позволило наблюдать множество рефлексов ( $\sim 90\%$  от общего числа), наличие которых можно было объяснить, предполагая утроенную кубическую ячейку фазы D0<sub>3</sub>. В ходе дальнейшего поиска их оптимального описания оказалось, что они соответствуют гексагональной решётке с  $a \approx \sqrt{8}a_0$  и  $c \approx \sqrt{12}a_0$ , где

$a_0 = 0,287$  нм — параметр решётки  $\alpha$ -Fe. Ни одна из ранее описанных сверхструктур, производных от ОЦК-решётки, не совпадает по метрике с найденной гексагональной ячейкой. К сожалению, структурный анализ этой фазы оказался невозможен из-за двойникования монокристалла и полного перекрытия целых семейств отражений с пиками фазы  $D0_3$ .

Приведённые сведения о границах существования или появления тех или иных фаз следует считать условными по нескольким причинам. Во-первых, они зависят от скорости охлаждения сплава и, в некоторой степени, от размеров слитка, поскольку охлаждение происходит с разной скоростью на поверхности и в объёме. Подробный анализ так называемой ТТТ-диаграммы (Time-Temperature-Transformation) для состава Fe–27Ga, отражающей корреляцию скорости охлаждения с температурой появления и распада структурных фаз в этом составе, проведён в работе [20]. В ней, в частности, определены две критические скорости охлаждения, относящиеся к началу и завершению процесса возникновения равновесной фазы  $L1_2$  из метастабильных  $A2$ - или  $D0_3$ -фаз. Более фундаментальной причиной неопределённостей является уже упомянутая возможность формирования в неупорядоченной матрице структурно упорядоченных областей с широким спектром характерных размеров. Образуется кластерная структура, и в этом случае конкретный образец по некоторым признакам должен быть отнесен к фазе  $A2$ , но по другим — к фазе  $D0_3$ .

Магнитные и магнитострикционные свойства различных структурных фаз заметно различаются. Так, обе основные упорядоченные фазы  $D0_3$  и  $L1_2$  составов Fe– $x$ Ga с  $x \approx 27$  ферромагнитны при комнатной температуре, но имеют разные температуры Кюри и разные величину и знак магнитострикции. Например, для поликристаллического Fe–27,8Ga константа магнитострикции  $\lambda_s \approx 100$  ppm, если образец находится в состоянии 100 %  $D0_3$  и  $\lambda_s \approx -50$  ppm для 100 %  $L1_2$ . Соответственно, контролируя каким-либо способом соотношение этих фаз, можно получить образец с практически нулевой магнитострикцией [21, 22].

### 3. Рассеяние нейтронов в исследованиях сплавов

Естественно, что существует большое число традиционных (металловедческих, физико-химических и др.) экспериментальных методов анализа физических свойств и микроструктуры сплавов. Но очевидно, что для ответа на вопрос о природе высокой магнитострикции сплавов типа Fe–Ga требуется привлечение современных структурных методов. К ним можно отнести просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию, дифракцию рентгеновского или синхротронного излучения и рассеяние медленных нейтронов. Именно с их помощью удаётся получить весьма полную информацию об атомной структуре упорядоченных сплавов и организации их микроструктуры, выявить особенности структуры в объёме и на поверхности образца, провести анализ фазовых переходов при различных термических манипуляциях и т.д.

Атомная структура всех перечисленных в таблице фаз очень проста, поскольку атомы находятся в частных положениях и в ходе структурного анализа уточнению подлежат только параметры элементарной ячейки, фак-

торы заполнения позиций и (иногда) тепловые факторы атомов. Информация об атомной структуре, которая может быть получена перечисленными методами, зачастую является взаимодополняющей, поскольку ни один из этих методов не является универсальным. Фундаментальная причина этого — радикальные отличия во взаимодействии электронов, рентгеновского (синхротронного) излучения или нейтронов с веществом. Не менее важным оказывается и то, что объекты исследования должны быть совершенно по-разному подготовлены для применения каждого из этих методов. В целом, как показывает практика, использование современных структурных методов, особенно в комбинации друг с другом, позволяет получить вполне объективную информацию об атомной структуре сплавов.

Ситуация с исследованиями субмикроскопической структуры сплавов, под которой принято понимать любые отклонения в расположении атомов от идеального дальнего кристаллического порядка, существенно более сложная. Обычные характеристики, такие как уровень и анизотропия микронапряжений в зёрнах, степень выраженности кристаллографической текстуры, плотность дефектов, характерные размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), определяются уверенно, но с наиболее важным для сплавов с гигантской магнитострикцией атрибутом — морфологией областей с упорядоченным расположением атомов и степенью порядка в них — как правило, возникают проблемы. Тем не менее некоторый прогресс в изучении субмикроскопической структуры (далее просто микроструктуры) сплавов имеется, и полученная информация будет обсуждаться в следующих разделах.

Основы методов трансмиссионной электронной микроскопии, обычной и высокого разрешения (ТЕМ и HRTEM), дифракции рентгеновского (XRD), синхротронного (SXRД) и нейтронного излучений (ND) достаточно хорошо известны, многократно и подробно изложены в литературе [23–25]. Соответственно здесь кратко рассмотрены только их характерные особенности, достоинства и ограничения в приложении к изучению металлических сплавов.

Взаимодействие электронов с веществом определяется электростатическим потенциалом атомов, складывающимся из потенциала ядер и электронов. Рентгеновское и синхротронное излучение рассеиваются фактически только на электронах атомов. Нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов (сильное или ядерное взаимодействие) и эффективным магнитным моментом электронов атома (магнитное дипольное взаимодействие). Физические принципы, по которым формируется дифракционное изображение кристалла, одинаковы для любого излучения, а специфика взаимодействия проявляется, прежде всего, в сечении рассеяния и соответственно в интенсивности дифракционных максимумов. При прочих равных условиях, принимая среднюю интенсивность дифракции рентгеновских лучей за единицу, можно оценить, что для электронов эта цифра составит  $\sim 10^6$ , для SXRД — около  $10^2$ , а для нейтронов — порядка  $10^{-2}$ . Если учесть ещё и совершенно разный уровень поглощения этих излучений в веществе, то оказывается, что характерные толщины слоя вещества, используемые для формирования дифракционной картины, составляют  $(10^{-5} - 10^{-6})$ ,  $(10^{-3} - 5 \times 10^{-2})$ ,  $(0,1 - 0,5)$  см для электронов, рентгена и нейтронов соответ-

ственно. Отсюда вытекают известные особенности в приготовлении образцов для анализа и организации дифракционного эксперимента (подробнее см. в учебнике [26]). Несколько огрубляя, можно сказать, что электронная микроскопия является локальным, рентгеновская дифракция — поверхностным, а дифракция нейтронов — объёмным методом анализа структуры сплавов.

Глубину проникновения синхротронного излучения можно значительно увеличить, выбирая малую (вплоть до  $\lambda \sim 0,15 \text{ \AA}$ ) длину волны. В этом случае дифракционную картину можно регистрировать на просвет, т.е. получать объёмную информацию. Однако весьма неприятным следствием столь малой длины волны является необходимость работы на малых углах Брэгга, что приводит к резкому увеличению геометрического вклада в ширину дифракционных пиков. В результате присущее SXRD высокое разрешение портится и может значительно уступать разрешению нейтронного дифрактометра. Что касается измеряемых интенсивностей, то из приведённых выше цифр следует, что ND очень сильно уступает другим дифракционным методам. Однако за счёт существенно большего облучаемого объёма образцов реальная разница не выглядит столь катастрофической. Как будет видно из дальнейшего, на современном нейтронном дифрактометре можно измерять полный дифракционный спектр за время порядка одной минуты, а иногда и быстрее, что, как правило, достаточно при изучении фазовых превращений в режиме *in situ* и в реальном времени.

При изучении структуры и микроструктуры сплавов эффективность дифракции нейтронов определяется в основном тремя обстоятельствами: способностью различать элементы, близко расположенные в таблице Менделеева, большой глубиной проникновения и большим поперечным сечением нейтронного пучка. Последние два пункта позволяют избежать неопределённостей, связанных с крупнокристаллической и неоднородной структурой сплавов, и поверхностных эффектов. Например, типичные размеры синхротронного пучка на образце составляют  $0,15 \times 0,15 \text{ мм}$ , а в некоторых случаях до  $0,05 \times 0,05 \text{ мм}$ , при этом может быть засвечен один монокристалл с некоторым вкладом от соседних монокристаллических зёрен, и кольца Дебая – Шеррера выглядят как набор отдельных пятен. Размеры нейтронных пучков составляют от одного до нескольких сантиметров, и усреднение по ориентациям зёрен достигает очень высокой степени. Уникальная способность нейтронов реагировать на магнитную структуру материала в случае ферромагнитных сплавов не является принципиальной. Это связано с тем, что для ФМ-состояния магнитное рассеяние добавляется только в регулярные (ядерные) интенсивности нейтронных дифракционных пиков. А поскольку упорядоченный магнитный момент железа составляет  $\sim 2\mu_B$  и менее, то этот вклад невелик, и его трудно выделить на фоне очень сильного ядерного рассеяния. Как результат, величину магнитного момента и в целом магнитные свойства образцов проще и надёжнее определять путём измерения их намагниченности и магнитной восприимчивости.

К недостаткам метода следует отнести малую по сравнению с другими дифракционными методиками светосилу и возможную активацию образцов. Зачастую даже после непродолжительной экспозиции на пучке нейтронов образец приходится выдерживать в течение

нескольких дней или даже недель для исчезновения наведённой активности.

Рассеяние медленных нейтронов принято характеризовать когерентной длиной рассеяния,  $b$ , которая для большинства изотопов является константой, не зависящей от энергии нейтрона (их величины приведены, например, в [27]). Для элементов, упоминающихся в настоящем обзоре, эти величины составляют:  $b_{Fe} = 9,45$ ,  $b_{Ga} = 7,29$ ,  $b_{Al} = 3,45$ ,  $b_{Cr} = 3,64$  (в единицах ферми,  $1 \text{ Фм} = 10^{-13} \text{ см}$ ). Видно, что различия между ними значительные, и они обеспечивают необходимый контраст для определения характеристик упорядоченных сплавов. Покажем это на примере сплава  $Fe-xAl$ , находящегося в упорядоченных фазах  $D0_3$  или B2. Вследствие упорядочения атомной структуры дифракционные пики фазы  $D0_3$  можно разделить на две группы: основные и сверхструктурные. Пики первой группы не меняют свою интенсивность при исчезновении упорядочения, т.е. при переходе  $D0_3 \rightarrow A2$ , пики второй группы при этом переходе исчезают. Правила запрета в фазе  $D0_3$  таковы, что сумма индексов Миллера основных пиков должна удовлетворять условию  $h + k + l = 4n$  (например, 220, 400 и т.д.), все остальные пики являются сверхструктурными (например, 111, 200, 311 и т.д.). Для температурных зависимостей интенсивностей этих групп (Fundamental/Superstructure) пиков справедливы следующие формулы:

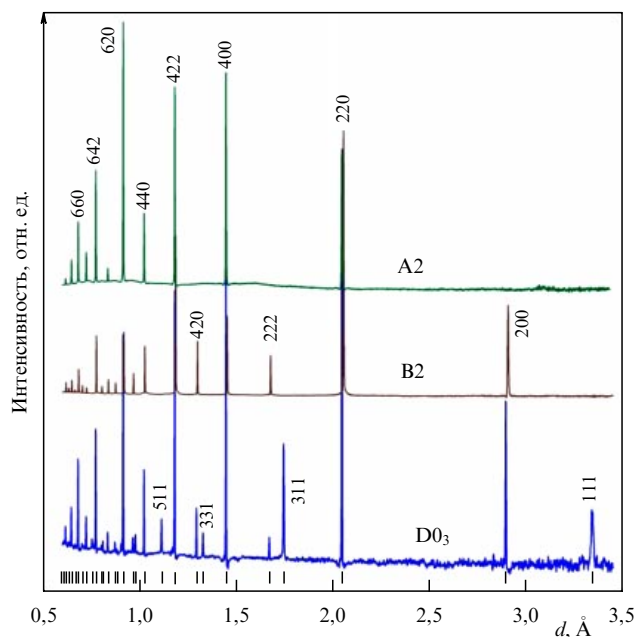
$$I_F(T) \sim V_F(T) |F_F(hkl)|^2 \exp[-W(T)], \quad (1)$$

$$I_S(T) \sim V_S(T) \xi^2(T) |F_S(hkl)|^2 \exp[-W(T)],$$

где  $V_F$ ,  $V_S$  — объём образца и объём, занятый упорядоченной фазой ( $V_S \leq V_F$ ),  $F_F$  и  $F_S$  — структурные факторы,  $\xi$  — степень упорядочения ( $0 \leq \xi \leq 1$ ),  $\exp(-W)$  — фактор Дебая – Валлера. Для стехиометрического состава  $Fe-25Al$  ( $Fe_3Al$ ) структурные факторы основных и сверхструктурных пиков есть:  $F_F = 3b_{Fe} + b_{Al}$ ,  $F_S = b_{Fe} - b_{Al}$ . Подставляя когерентные длины рассеяния, предполагая полное упорядочение ( $\xi = 1$ ) и то, что весь объём образца находится в упорядоченном состоянии, получаем для отношения интенсивностей пиков  $I_S/I_F \approx 0,04$  при прочих равных факторах.

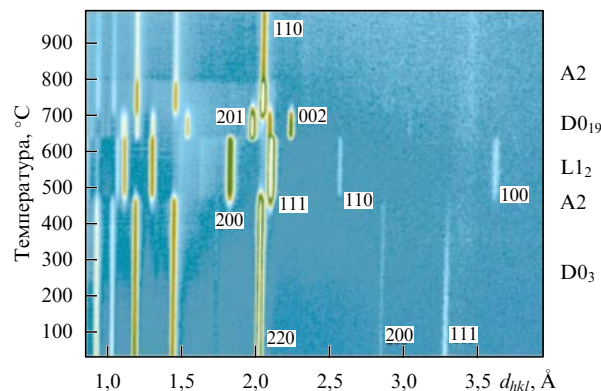
В фазе B2 запрещены пики с нечётными индексами Миллера (определёнными в ячейке фазы  $D0_3$ ), т.е. 111, 311 и др., но разрешены сверхструктурные пики типа 200, 222 и т.д. Для этой структуры  $F_F = b_{Fe} + b_{Al}$ ,  $F_S = b_{Fe} - b_{Al}$  и для отношения интенсивностей имеем  $I_S/I_F \approx 0,22$ . Различие в длинах рассеяния Fe и Ga не так велико, как для Fe и Al, и для составов  $Fe-xGa$  аналогичные цифры есть:  $I_S/I_F \approx 0,004$  для  $D0_3$  и  $I_S/I_F \approx 0,13$  для B2, т.е. сверхструктурные пики будут примерно в 10 и в 2 раза слабее, чем в  $Fe-xAl$ .

При дифракции на поликристалле для нахождения реальных отношений интенсивностей необходимо ещё учесть факторы повторяемости и Лоренца для конкретных пиков и, кроме того, интенсивности могут быть искажены влиянием текстуры, а степень упорядочения может быть неполной, но порядок величин эти цифры передают правильно. Вид нейтронных дифракционных спектров составов  $Fe-xAl$ , находящихся в фазах  $D0_3$ , B2 и A2, иллюстрирует рис. 2. Видно, в частности, что интенсивности сверхструктурных пиков (111, 200, 311, 222 и др.) достаточно велики для их надёжной регистрации.



**Рис. 2.** Нейтронные дифракционные спектры составов Fe–xAl в фазах D0<sub>3</sub> ( $x = 27$ ), B2 ( $x = 50$ ) и A2 ( $x = 16$ ). Вертикальные штрихи — расчётные положения пиков в фазе D0<sub>3</sub>. Индексы Миллера пиков приведены для ячейки фазы D0<sub>3</sub>. Индексы основных пиков указаны на графике для A2, сверхструктурных — на графиках для B2 и D0<sub>3</sub>.

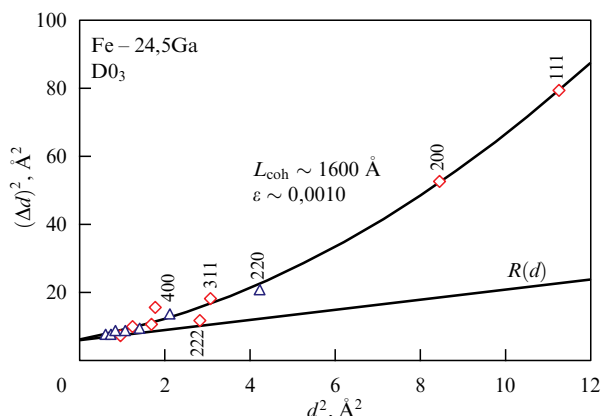
Именно эта особенность была отмечена как одно из главных достоинств дифракции нейтронов в исследованиях сплавов в первой, ставшей классической, работе на эту тему будущего Нобелевского лауреата К. Шалла [28]. В дальнейшем исследования сплавов методами рассеяния нейтронов (дифракция, малоугловое рассеяние, неупругое рассеяние) активно проводились фактически во всех нейтронных центрах мира. Основными темами были эффекты упорядочения, структура сплавов с лёгкими (водород, кислород, азот) примесями, особенности магнитной структуры, изменения структуры при радиационных воздействиях и др. Естественно, в настоящее время эти работы продолжаются, хотя ситуация с нейтронными исследованиями в мире не выглядит благополучной. Проблема состоит в том, что стационарные ядерные реакторы, большое количество которых было построено в 1960–1970-е годы, выработали свой ресурс и их работа остановлена. Так, например, только в Европе за последние десять лет закрылись пять крупных исследовательских реакторов. Эксперименты проводятся и на импульсных источниках нейтронов, но их пока слишком мало (на 2020 год в мире действовали только шесть источников). В России особенно интересные нейтронные результаты при изучении сплавов были получены в работах В.А. Соменкова и др. на реакторе в Научно-исследовательском центре "Курчатовский институт" (Москва) (см. раздел "Металлические гидриды как твердые растворы" в монографии [25]) и в работах лаборатории Б.Н. Гощицкого (Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург) по структуре конструкционных реакторных сталей. Начиная с 2015 г. нейтронные исследования сплавов активно ведутся в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединённого института ядерных исследований (ЛНФ



**Рис. 3.** Дифракционные спектры состава Fe–27Ga при его непрерывном нагреве с постоянной скоростью 2 °C мин<sup>–1</sup> от комнатной температуры до 950 °C. Ось температуры–времени — снизу вверх, ось межплоскостных расстояний — слева направо. Исходное состояние — фаза D0<sub>3</sub>, для неё указаны сверхструктурные пики 111, 200 и основной пик 220. Затем происходит переход D0<sub>3</sub> → A2 и последовательно возникают фазы L1<sub>2</sub> (пики 100, 110, 111 и 200), D0<sub>19</sub> (пики 002 и 201) и A2 (пик 110). Спектры измерялись каждую минуту, время нагрева составило около 450 мин, т.е. диаграмма содержит около 450 отдельных дифракционных спектров. (Рисунок из [18].)

ОИЯИ, Дубна) на импульсном реакторе ИБР-2. Подробная информация по исследовательским источникам нейтронов в России и в мире, а также анализ Европейской стратегии их развития содержатся в обзоре [29].

Большинство примеров нейтронографических исследований сплавов Fe–xGa и Fe–xAl, обсуждаемых в настоящем обзоре, взято из работ, проведённых на фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР), действующем на реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна) [30]. ФДВР является дифрактометром по времени пролёта (ТОФ-дифрактометром), соответственно, на нём детекторами обратного рассеяния ( $2\theta = 152^\circ$ ) одновременно измеряется спектр в диапазоне  $d_{hkl}$  до 4,5 Å, который достаточен, чтобы зарегистрировать пики с наибольшими межплоскостными расстояниями. Важной для изучения сплавов особенностью ФДВР является возможность переключения между режимами высокого ( $\Delta d/d \approx 0,0015$ ) и среднего ( $\Delta d/d \approx 0,015$ ) разрешения, причём светосила второго режима заметно (в ~ 10 раз) выше. Первый режим используется для анализа структурных и микроструктурных характеристик, второй — для регистрации слабых сверхструктурных пиков и при *in situ* исследованиях фазовых превращений (примеры обоих типов нейтронных дифракционных спектров для Fe–27Ga см. в [18]). При стандартных размерах образцов сплавов, вырезанных в форме параллелепипеда с размерами 4 × 8 × 50 мм, в режиме измерений со средним разрешением полный дифракционный спектр с приемлемой статистикой на ФДВР может быть измерен за 1 мин (в отдельных случаях измерения проводились с разрешением по времени 1 с [31]). Обычно этого совершенно достаточно для изучения переходных процессов в сплавах, как видно из рис. 3, где показано, как фазовые превращения проявляются в дифракционных спектрах, измеренных при нагреве состава Fe–27Ga до 950 °C с постоянной скоростью. По исчезновению одних и появлению других сверхструктурных пиков можно совершенно чётко проследить реализующуюся последовательность переходов: D0<sub>3</sub> → A2 + L1<sub>2</sub> → L1<sub>2</sub> → D0<sub>19</sub> → A2.



**Рис. 4.** Построение Вильямсона–Холла для ширины дифракционных пиков состава Fe–24,5Ga, находящегося в фазе D0<sub>3</sub>. Все экспериментальные точки (основные пики — треугольники, сверхструктурные — ромбы) ложатся на параболическую зависимость, соответствующую  $\varepsilon \sim 0,001$  и  $L_{\text{coh}} \sim 1600$  Å. Указаны индексы Миллера для некоторых пиков. Внизу показана линейная зависимость для функции разрешения ФДВР, измеренная на стандартном образце Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Величины  $(\Delta d)$  умножены на  $10^3$ .

Ещё одной важной особенностью ФДВР является очень простая зависимость его разрешающей способности от межплоскостного расстояния, а именно  $(\Delta d)^2 \approx C_1 + C_2 d^2$ , где  $\Delta d$  — полная ширина дифракционных пиков (FWHM),  $C_1$  и  $C_2$  — некоторые константы, определяемые в эксперименте со стандартным образцом. В случае реального кристалла, в соответствии с анализом Вильямсона–Холла (см., например, [32]), возникает дополнительный вклад в ширину пиков, связанный с влиянием микродеформаций,  $\varepsilon$ , и конечного размера областей когерентного рассеяния,  $L_{\text{coh}}$ . Этот вклад в шкале межплоскостных расстояний выражается формулой  $(\Delta d)^2 = (2\varepsilon)^2 d^2 + (k/L_{\text{coh}})^2 d^4$ , если используется гауссово приближение для функций распределения ( $k$  — близкий к единице безразмерный множитель, учитывающий форму ОКР). Объединяя оба выражения, получаем для зависимости ширины дифракционных пиков реального кристалла от межплоскостного расстояния:

$$(\Delta d)^2 = C_1 + (C_2 + C_3)d^2 + C_4 d^4, \quad (2)$$

где  $C_3 \approx (2\varepsilon)^2$ ,  $C_4 \approx (k/L_{\text{coh}})^2$ . При отсутствии влияния размера (большие ОКР) зависимости  $(\Delta d)^2$  от  $d^2$  будут линейными, при его наличии — параболическими. Соответственно, строя эти зависимости в достаточно большом интервале  $d_{hkl}$ , можно найти  $\varepsilon$  и  $L_{\text{coh}}$  (рис. 4). Практика работы на ФДВР показала, что его разрешающая способность позволяет уверенно определять микронапряжения в кристаллитах на уровне  $\varepsilon \approx 0,001$  и более и характерные размеры ОКР на уровне  $L_{\text{coh}} \approx 3000$  Å и менее. При значительном уменьшении размеров ОКР (до 50 Å и менее) дифракционное (брэгговское) рассеяние плавно переходит в диффузное, пики сильно уширяются и требуются специальные усилия для выделения их из фона.

#### 4. Особенности микроструктуры сплавов Fe–Al и Fe–Ga

Во введении отмечалось, что основа обсуждаемых в настоящее время моделей гигантской магнитострикции

в сплавах Fe–Ga — формирование локального упорядочения в неупорядоченной, т.е. со статистическим заполнением кристаллографических позиций составляющих сплав атомов, кристаллической матрице. Действительно, с помощью микроскопических методов исследования (HRTEM, XRD, SXR, ND) получено немало свидетельств специфической организации микроструктуры этих сплавов. Если рассматривать сплавы Fe–Ga без добавок РЗМ (La, Tb и др.), то в первом приближении эти свидетельства можно разделить на две группы. К первой относятся данные об объёмной фазовой неоднородности материала, состоящего из нановыделений (кластеров) одной из стандартных упорядоченных фаз в неупорядоченной или менее упорядоченной матрице. Основанием для такого вывода служит анализ характеристик сверхструктурных дифракционных пиков и диффузного рассеяния. Вторая группа — свидетельства образования нестандартных для Fe–Ga тетрагональных упорядоченных фаз, таких как m-D0<sub>3</sub>, L6<sub>0</sub> или D0<sub>22</sub>, в основном полученные методами TEM и HRTEM. Разберём эти свидетельства более подробно.

Хорошо известно, что формирование в сплавах областей с дальним порядком сильно зависит от конкретного состава, условий приготовления сплава и последующих его термообработок и, как традиционно считается, приводит к микроструктуре, состоящей из антифазных доменов (АФД) либо кластеров сравнительно малых размеров ( $< 1000$  Å) с упорядоченной атомной структурой, дисперсно распределённых в структурно менее упорядоченной матрице. Концепция антифазных доменов, под которыми понимаются соседние области с одинаковой, но сдвинутой друг относительно друга на некоторую долю вектора трансляции атомной структурой, появилась ещё в 1940-х годах [33] и обычно именно она предполагается в упорядоченных сплавах (см. монографии [34, 35]). Её современное изложение можно найти в обзоре [36]. Обоснованная концепция, указывающая на возможность формирования в упорядочивающихся сплавах другого типа микроструктуры, а именно в виде объёмных кластеров с дальним порядком в расположении атомов, встроенных в неупорядоченную матрицу, появилась в 1970-х годах на основе анализа диффузного рассеяния рентгеновских лучей [37] и результатов просвечивающей электронной микроскопии [38, 39].

Дифракционные эффекты при наличии в структуре кристалла АФД или дисперсных кластеров в основном касаются ширины (в общем случае профилей) дифракционных пиков и заметно различаются для этих двух случаев. В первом приближении различия сводятся к зависимости ширины пиков от индексов Миллера. В случае структуры, сформированной как АФД, ширина зависит от симметрии кристаллической решётки и от конкретного набора индексов Миллера. Например, в случае сверхструктуры Fe<sub>3</sub>Al уширяются только дифракционные пики с нечётными индексами Миллера [35]. Наоборот, для структуры в виде матрицы с дисперсными кластерами в ней уширение пиков зависит только от модуля вектора в обратном пространстве, но не от его направления в решётке. Величина эффектов уширения также различается для этих двух случаев. Как правило, размеры соседних доменов, разделённых когерентной антифазной границей, сравнимы, поэтому в модели АФД ширина сверхструктурных пиков увеличена относительно ширины основных пиков в 2–3 раза. В модели дис-

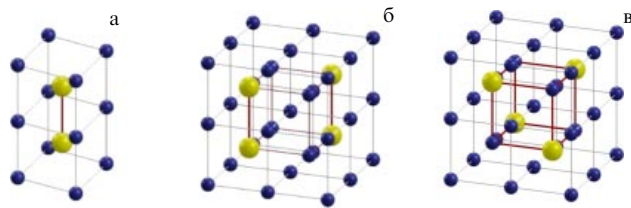


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Ориентированные пары атомов галлия (жёлтые шары), из которых сформировались две элементарные ячейки со структурой B2 (а) и ячейка  $m\text{-D0}_3$  (б). Для сравнения показана ячейка  $\text{D0}_3$  (в).

персных кластеров различие в уширении пиков от матрицы и кластеров может быть очень большим (в 10 и более раз).

Гипотеза о связи высоких значений магнитоотрицательности с наноразмерными кластерами и различными вариантами ближнего порядка в литературе появилась сразу же после публикации первых работ Кларка. Простейшая из них основывалась на предположении о склонности атомов галлия образовывать ориентированные пары, т.е. формировать квази-B2 структуру в отдельных, очень локальных областях (см., например, [40, 41]). Несколько позже вместо B2-ячеек стала рассматриваться их комбинация, приводящая к  $m\text{-D0}_3$  структуре (рис. 5). Повидимому, впервые идея скомпонировать две ориентированные пары атомов галлия и этим объяснить увеличение магнитоотрицательности была изложена в работе [42]. Более сложная структурно-неоднородная модель была предложена в [2], где в качестве нановыделений рассматривалась тетрагональная структура  $\text{D0}_{22}$ . Модель, учитывающая роль магнетизма в формировании различных типов ближнего порядка, рассмотрена в [43] (см. также диссертацию [44]).

Примерами сравнительно недавних экспериментальных исследований начальной стадии формирования кластеров в виде областей с ближним порядком в составах  $\text{Fe}-x\text{Ga}$  являются работы [45] (рассеяние нейтронов на монокристаллах с разными  $x$ ), [46] (рассеяние синхротронного излучения на монокристаллах с разными  $x$ ) и [47] (рассеяние рентгеновского излучения на монокристалле с  $x = 18$ ). Корреляционная длина ближнего порядка, определённая в этих работах, варьируется от 6 до 20 Å. Анализ диффузного рассеяния вдоль различных кристаллографических направлений позволил оценить форму областей с ближним порядком. Так, в [46] было показано, что в  $\text{Fe}-x\text{Ga}$  при  $x < 18$  они слегка вытянуты вдоль [111], тогда как при  $x > 18$  области становятся шарообразными.

Из очень подробных модельных расчётов, проведённых в [48] для обоснования модели АФД, следует, что на первой стадии упорядочения возникают области с ближним порядком с характерным размером на уровне  $L \approx 20$  Å, дисперсно распределённые в неупорядоченной матрице. При длительном изотермическом отжиге они эволюционируют таким образом, что из них формируются кластеры с дальним порядком, из которых в дальнейшем образуются антифазные домены во всём объёме материала. Таким образом, микроструктуру в виде АФД следует рассматривать как предельный случай кластерной микроструктуры.

Необходимо отметить, что понятие структурно-упорядоченных кластеров в сплавах не является строго опре-

делённым, как показано, например, в монографии [49]. Корректное описание перехода от ближнего порядка к дальнему требует анализа атомных функций распределения высших порядков, что фактически никогда не делается. Компьютерное моделирование процесса упорядочения предсказывает появление взаимопроникающих областей с размытыми границами и сложной топологией. Но такой тип коррелированного беспорядка не может быть описан как двухфазная система, поскольку отсутствуют пространственно-определённые области фаз и граница между ними. В этом случае полный количественный анализ предполагает применение кластерной модели переходного состояния для описания трёхмерных распределений диффузного рассеяния. Обзор работ по этой теме, в которых выполнен анализ диффузного рассеяния в нестехиометрических соединениях, представлен в [50].

Что касается сплавов  $\text{Fe}-x\text{Ga}$  и  $\text{Fe}-x\text{Al}$ , то необходимые данные для анализа переходного состояния пока отсутствуют. Поэтому далее понятие кластера будет использоваться в дифракционном смысле, т.е. под ним будет пониматься связанная область, степень порядка в которой выше, чем в матрице. Набору таких областей можно приписать некоторый характерный размер, определяющий дополнительный (размерный) вклад в ширину распределения диффузного рассеяния или дифракционных пиков. В случае дифракционного рассеяния переход от ширины распределения к характерному размеру осуществляется с использованием приближений Шеррера или Вильямсона–Холла [32]. Очевидно, что какой-то чёткой границы между диффузным и дифракционным рассеянием не существует, ширина сверхструктурных максимумов будет плавно уменьшаться с увеличением размера кластера, а их интенсивность — плавно увеличиваться с ростом степени порядка в них.

Несколько большую определённую в представлении о морфологии упорядоченных областей можно получить, анализируя профили дифракционных максимумов. Например, если они являются 3D лоренцианами, то параметр упорядочения  $\xi$  распределён флуктуационно, т.е. границы областей размыты. При более быстром спаде профилей максимумов, например гауссовом, можно говорить о формировании двухфазной структуры. Известные методы анализа распределения областей когерентного рассеяния по размерам [32], основанные на математической обработке профилей пиков, в случае кластерного состояния не представляются надёжными, поскольку интенсивность сверхструктурных пиков мала и соответственно флуктуации формы профиля велики. Из общих соображений, нет сомнений в том, что распределение упорядоченных кластеров по размерам присутствует, и его ширина может быть значительной ( $\sim 100$  Å и больше). Более того, дополнительно к распределению кластеров по размерам должно присутствовать распределение по степени упорядочения. Например, возможна иерархическая структура с разным уровнем упорядочения: локальные включения с порядком, близким к идеальному, встроенные в области с уже повышенным уровнем упорядочения по отношению к матрице. К сожалению, приходится констатировать, что адекватных экспериментальных методов извлечения соответствующей информации пока не существует.

Рассмотрим теперь, что известно о формировании в  $\text{Fe}-\text{Al}$  и  $\text{Fe}-\text{Ga}$  наиболее часто рассматриваемых



ронных), где бы соответствующие сверхструктурные пики присутствовали, пока не опубликовано. Более того, расщепление пиков хорошо видно на дифрактограммах от лент, приготовленных специальным образом, однако оно отсутствует при дифракции на объёмных образцах, выполненной с достаточным для его наблюдения разрешением. Это же замечание относится и к наблюдавшейся в [55] структуре  $D0_{22}$ . Кроме того, несмотря на справедливость утверждений о том, что тетрагональные искажения структуры, вносимые нановыделениями, должны способствовать повышенной магнитострикции, их малое количество вряд ли может оказывать влияние на такое объёмное свойство, как магнитострикция.

## 5. Корреляция микроструктуры сплавов Fe–Al и Fe–Ga с их магнитострикцией

Существует довольно большое число работ, в которых делается попытка найти какие-то корреляции функциональных свойств сплавов Fe–Al и Fe–Ga, прежде всего магнитострикции, с особенностями организации их микроструктуры. Естественно, что особый интерес представляют те работы, в которых корреляции анализируются систематически для широкого интервала концентраций Al и Ga. Рассмотрим, какие результаты были получены для Fe–Ga с помощью дифракции синхротронного и нейтронного излучений.

В работе [56] для анализа поликристаллических составов Fe– $x$ Ga с  $14 \leq x \leq 31$  с шагом 1 % (18 образцов) использовалась дифракция синхротронного излучения с высокой энергией (HE-SXRD),  $E = 105$  кэВ, что соответствует  $\lambda = 0,1181$  Å. Столь малая длина волны позволила заметно увеличить глубину проникновения излучения в образцы, каждый из которых представлял собой цилиндр диаметром 2 мм. Но, с другой стороны, малая длина волны приводила к тому, что брэгговская дифракция наблюдалась на очень малых углах рассеяния. Например, для фазы  $D0_3$  пик 220 располагался при  $2\theta \approx 3,3^\circ$ , и из-за большого геометрического вклада в функцию разрешения ( $\Delta d/d \sim \Delta\theta/\tan\theta$ , где  $\Delta\theta$  включает в себя все геометрические неопределённости процесса рассеяния) ширина пика была сравнительно большой ( $\Delta d/d \approx 0,0030$ ) и наблюдение его тетрагонального расщепления, как в [54], оказалось невозможным.

Помимо стандартного измерения дифракционных спектров, для части образцов в [56] были измерены относительные изменения межплоскостного расстояния для основного пика 200 при наложении внешнего магнитного поля величиной 0,76 Тл. Полученная зависимость с двумя пиками при  $x \approx 18$  и  $x \approx 27$ –28 удивительным образом повторила поведение константы магнитострикции  $(3/2)\lambda_{100}$  в Fe– $x$ Ga, показанное на рис. 1. Удивительность совпадения состоит в следующем. Из приведённых авторами экспериментальных данных и простых вычислений следует, что ширина пика 200 составляет примерно  $(\Delta d)_{200} \approx 0,0038$  Å, а смещение пиков под действием поля,  $\Delta d$ , составляет от 0,00006 до 0,00018 Å (в разных местах представленной в [56] зависимости), т.е. пик смещался на  $(1/20 - 1/60)$  своей ширины. Измерить столь малые смещения, причём на серии образцов, и получить при этом регулярную зависимость весьма непросто.

Анализ этих и других полученных результатов позволил авторам [56] выделить в изученном интервале кон-

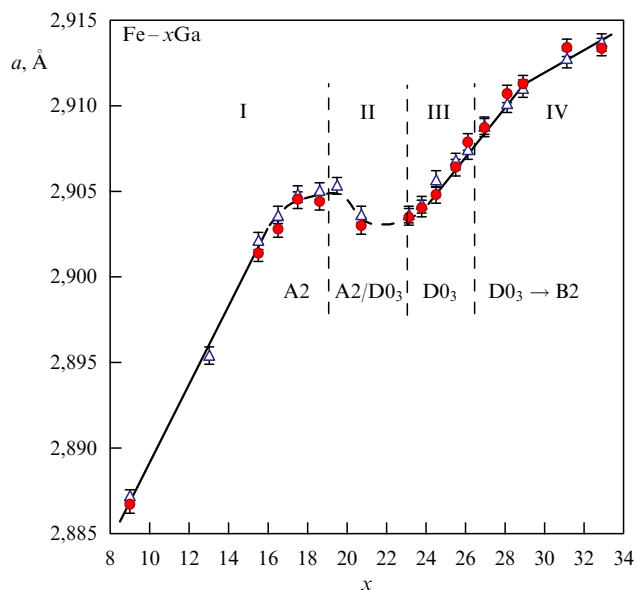


Рис. 7. Зависимость параметров элементарной ячейки составов Fe– $x$ Ga от содержания галлия, находящихся в состояниях *as cast* (треугольники) и *air cooled* (диски). Параметры определялись из положений основных дифракционных пиков. Обозначены четыре типа областей, описание которых дано в тексте. Для фазы  $D0_3$  указан параметр  $a' = a/2$ .

центраций Ga четыре области с характерными изменениями характеристик. В области I, при  $x < 18$ , сплавы находятся в A2-фазе, параметр ячейки возрастает линейно с увеличением содержания Ga и нет признаков каких-либо упорядоченных областей — сверхструктурные пики отсутствуют, нет уширения или расщепления основных пиков. В области II, до  $x \approx 24,5$ , присутствуют сверхструктурные пики от кластеров  $D0_3$ -фазы, параметр ячейки изменяется нелинейно с минимумом при  $x \approx 23,5$ . В области III, до  $x \approx 27,5$ , где магнитострикция достигает своего второго максимума, достигает максимума и интенсивность сверхструктурного пика 111 и, как предполагают авторы [56], в этой области весь объём образца занят фазой  $D0_3$ . При  $x > 28$ , область IV, происходит быстрое уменьшение интенсивности пика 111 при продолжающемся увеличении интенсивности пика 200, из чего можно заключить о начале перехода  $D0_3 \rightarrow B2$ . Увеличение в  $\sim 2$  раза ширины основного пика 200 в области II при  $x \approx 21$ –23 авторы связывают с возникновением сильных напряжений в матрице из-за большого количества образовавшихся кластеров  $D0_3$ -фазы.

Большинство результатов, полученных методом HE-SXRD и опубликованных в [56], было подтверждено и, кроме того, уточнено и расширено в проведённых несколько позже нейтронных экспериментах [57, 58]. Изучались две серии образцов Fe– $x$ Ga с  $9,0 \leq x \leq 32,9$  в исходном после отливки состоянии (*as cast*) и после медленного охлаждения на воздухе (*air cooled*). Все обсуждаемые в этом разделе результаты получены на TOF-дифрактометре ФДВР в режиме высокого разрешения ( $\Delta d/d \approx 0,0015$ ). Эволюция фазового состояния составов Fe– $x$ Ga прослеживалась по трём характеристикам: наличию сверхструктурных пиков в дифракционном спектре (примеры характерных спектров приведены в [57]), соотношению ширин основных и сверхструктур-

ных пиков, поведению интенсивностей сверхструктурных пиков. По этим признакам исследованный интервал содержания Ga был разделён на четыре группы, по сути такие же, как в [56], но с несколько смещёнными границами интервалов. Они показаны на рис. 7 вместе с поведением параметров ячейки, которые определялись из положений основных пиков. Для обоих типов образцов (*as cast* и *air cooled*) поведение перечисленных выше характеристик практически идентично в пределах этих групп, а именно, оказалось, что:

1)  $x < 19$ , структура A2, в конце интервала увеличение параметра ячейки с линейного изменяется на нелинейное, ширины всех пиков ложатся на одну зависимость;

2)  $19 \leq x < 23$ , кластеры D0<sub>3</sub> дисперсно распределены в матрице A2, параметр ячейки уменьшается, ширины основных и сверхструктурных пиков ложатся на разные зависимости;

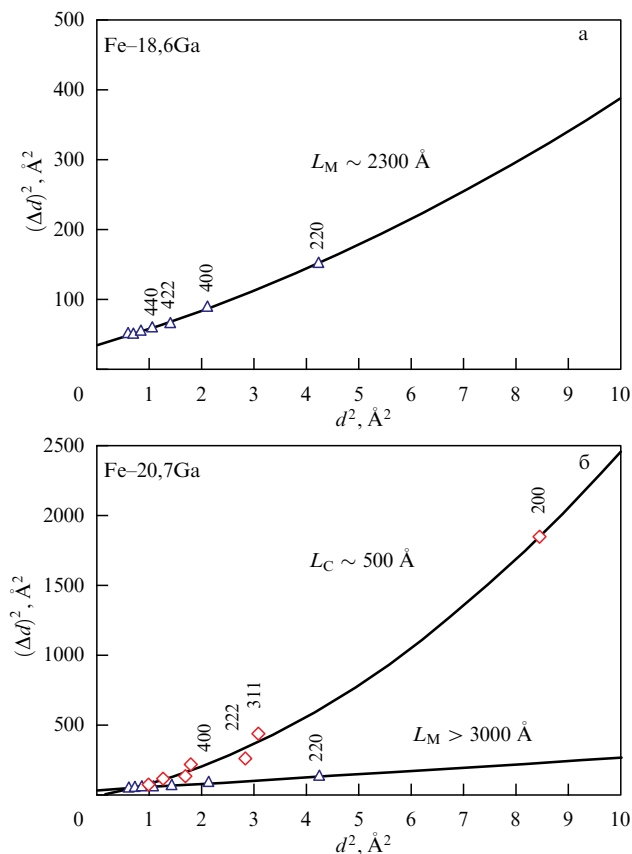
3)  $23 \leq x \leq 27$ , однородная структура D0<sub>3</sub>, параметр ячейки увеличивается, интенсивность пика 111 достигает максимума, ширины всех пиков ложатся на одну зависимость;

4)  $x > 27$ , постепенный переход D0<sub>3</sub> → B2.

Из проведённого несколько позже анализа структуры монокристалла Fe–19,5Ga по данным SXRД [19] выяснилось, что распределение интенсивности в сверхструктурных рефлексах, соответствующих D0<sub>3</sub>-упорядочению и уширенным по сравнению с основными пиками, имеет форму лоренциана. Как уже отмечено в разделе 4, такая форма корреляционной функции не соответствует какому-либо физическому объекту в реальном пространстве.

Бросающаяся в глаза особенность в поведении параметра ячейки — наличие минимума при  $x \approx 21–23$ . Для бинарных сплавов типа Fe–Ga факт уменьшения параметра элементарной ячейки при переходе из неупорядоченного в упорядоченное состояние давно и хорошо известен (см., например, [34, р. 215]), и представленные на рис. 7 экспериментальные данные чётко демонстрируют переход от A2 к D0<sub>3</sub>, происходящий в интервале  $17 \leq x \leq 23$ . Аналогичная зависимость получена в расчётах из первых принципов [59]. Интересным моментом является то, что отклонение увеличения параметра ячейки с ростом содержания Ga от линейной зависимости происходит заметно раньше, чем в дифракционных спектрах появляются сверхструктурные пики. Это означает, что параметр ячейки оказывается более чувствительной характеристикой к начинающемуся формированию кластеров фазы D0<sub>3</sub>, чем интенсивности дифракционных пиков. Реально отклонение начинается при  $x \approx 17$ , т.е. до первого максимума магнитострикции, что соответствует имеющейся информации из экспериментов по диффузному и малоугловому рассеянию о начале формирования ближнего порядка именно в этой области содержания Ga.

Высокое разрешение ФДВР позволило получить надёжные данные о поведении ширины основных и сверхструктурных пиков, что дало важную дополнительную информацию о микроструктурном состоянии сплавов. Типичные зависимости  $(\Delta d)^2$  от  $d^2$  для сплавов с различным содержанием Ga показаны на рис. 8 (см. также рис. 4). Именно такого рода результаты являются основными для выводов о развитии кластерного состояния микроструктуры составов с  $19 \leq x \leq 23$ . В случае состава Fe–18,6Ga сверхструктурные пики отсутствуют (фаза



**Рис. 8.** Построение Вильямсона – Холла для ширины пиков составов Fe–18,6Ga (а) и Fe–20,7Ga (б). Точки для основных пиков обозначены треугольниками, для сверхструктурных — ромбами.  $L_M$  — характерный размер ОКР для неупорядоченной матрицы,  $L_C$  — характерный размер ОКР для упорядоченных кластеров. Величины  $(\Delta d)$  умножены на  $10^3$ .

A2), значения ширины основных пиков ложатся на единую кривую, соответствующую формуле (2), из коэффициента при  $d^4$  которой определяется характерный размер ОКР в матрице, а именно  $L_M \approx 2300$  Å. В случае состава Fe–20,7Ga в дифракционном спектре присутствуют оба типа пиков — основные и сверхструктурные, а значения ширины дифракционных пиков ложатся на две разные зависимости. Для основных пиков она практически линейная, т.е. размеры ОКР превышают 3000 Å, для сверхструктурных — параболическая, из коэффициента при  $d^4$  которой было определено, что характерный размер ОКР в кластерах составляет  $L_C \approx 500$  Å. В дифракционных спектрах составов с  $x \geq 23$  присутствуют как основные, так и сверхструктурные пики (фаза D0<sub>3</sub>), но их ширины ложатся на единую зависимость (см. рис. 4) и это означает, что микроструктура этих составов однородна. Оценки характерных размеров кластеров, полученные из построения Вильямсона – Холла и с использованием формулы Шеррера для пиков 111 и 200, дали согласующиеся результаты: в интервале  $20 \leq x \leq 23$  происходит их линейный рост от  $\sim 200$  до  $\sim 2000$  Å, а затем размер стабилизируется на этой величине.

Следует ещё раз подчеркнуть, что приведённые величины для  $L_{coh}$  кластеров — это характерные размеры областей когерентного рассеяния в них, которые могут быть заметно меньше оптических или электронно-мик-

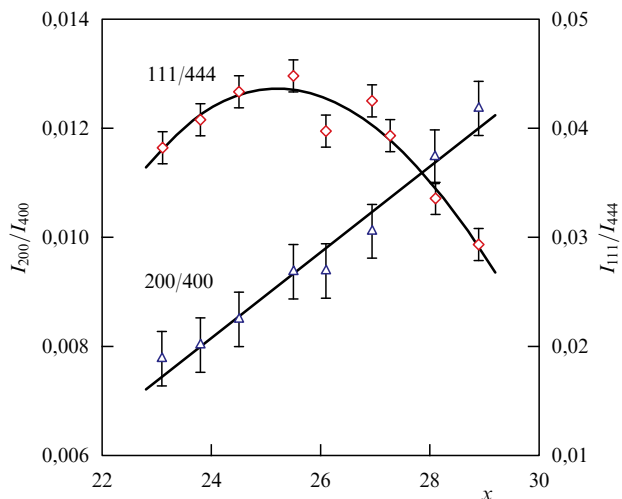


Рис. 9. Отношения интенсивностей порядков отражения (сверхструктурный/основной) для 111/444 (правая шкала) и 200/400 (левая шкала). (Рисунок из [58].)

роскопических размеров, если периферия кластеров не имеет резкой границы. Если учесть ещё и обязательное присутствие распределений по размерам и по степени упорядочения, то становится очевидным, что цифры для  $L_{\text{coh}}$  надо рассматривать исключительно как оценочные, передающие только порядок величины и тенденцию их изменения.

Как видно из рис. 9, интенсивности сверхструктурного пика 111, характеризующего фазу  $D0_3$ , и 200, характеризующего фазу B2, ведут себя закономерным образом. Для устранения возможных текстурных эффектов рассчитывались отношения интенсивностей порядков отражения, и в целом зависимости отношений интенсивностей от содержания Ga оказались аналогичными тем, что получены методом HE-SXRD в [56]. Уменьшение интенсивности пика 111 начиная с  $x \approx 27$  при продолжающемся линейном увеличении интенсивности пика 200 свидетельствует об изменении упорядочения по типу  $D0_3$  в пользу упорядочения по типу B2. Каких-либо выделенных областей при этом не образуется, поскольку все пики (основные и сверхструктурные) остаются узкими, т.е. размеры ОКР велики. Так же как в [56], была определена зависимость ширины основных пиков от содержания Ga (рис. 10), которая оказалась другой, чем в [56], и в целом похожей на зависимость магнитоэлектрики от  $x$  с двумя максимумами. Можно предположить две причины такого поведения ширины пиков: рост микродеформаций решётки или рост тетрагонального искажения структуры в интервалах  $x \approx 19-20$  и  $x \approx 26-28$ . Первая причина может быть связана с внутренними напряжениями, возникающими в области формирования кластерной структуры (1-й интервал) и при начале процесса  $D0_3 \rightarrow B2$  (2-й интервал). Вторая причина может быть связана с увеличением спонтанной магнитоэлектрики в этих интервалах и, как следствие, ростом тетрагонального искажения. Для выбора из возможных вариантов необходимо провести измерения дифракционных спектров с разрешением лучше, чем 0,001.

Результаты для составов Fe-xAl, опубликованные в [60, 61], аналогичны результатам, полученным для Fe-xGa: те же переходы  $A2 \rightarrow D0_3 \rightarrow B2$  при увеличении  $x$ , такое же поведение параметра ячейки, но с ми-

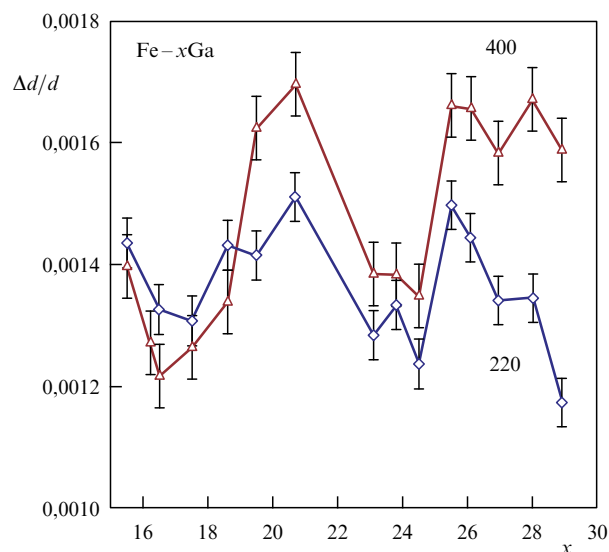


Рис. 10. Зависимости ширины основных пиков (относительные величины) 220 и 400 от содержания Ga. Вклад в ширину от функции разрешения вычтен.

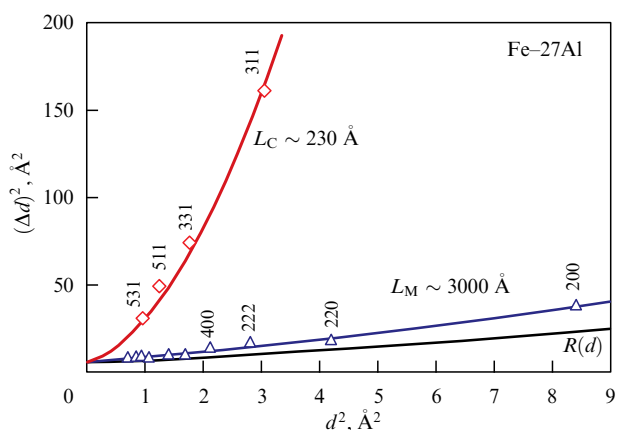


Рис. 11. Зависимости  $(\Delta d)^2$  от  $d^2$  для сплава Fe-27Al. Значения ширины основных и разрешённых в фазе B2 сверхструктурных пиков (треугольники) укладываются на зависимость, близкую к линейной, тогда как ширина пиков, разрешённых только в  $D0_3$  (ромбы), описывается квадратичной зависимостью. Параметры квадратичной зависимости соответствуют среднему размеру ОКР кластеров  $L_c \sim 230 \text{ \AA}$ . Ширина пиков фазы B2 близка к вкладу от функции разрешения HRFD (нижняя линия). Величины  $(\Delta d)$  умножены на  $10^3$ . (Рисунок из [60].)

нимумом, сдвинутым в область  $x \approx 35$ . Интересно, что в Fe-27Al кластеры хорошо упорядоченной фазы  $D0_3$  формируются не в полностью разупорядоченном состоянии A2, как в Fe-xGa, а в структуре B2, которая является более упорядоченной, чем A2, но менее упорядоченной, чем  $D0_3$ . Доказательством этого является показанное на рис. 11 построение Вильямсона-Холла, из которого видно, что ширины пиков с чётными индексами Миллера, разрешённых в фазе B2, ложатся на линейную зависимость, а ширины пиков с нечётными индексами Миллера, разрешённых только в фазе  $D0_3$ , — на параболическую. Оценка характерных размеров ОКР для матрицы (фаза B2) и кластеров (фаза  $D0_3$ ) даёт  $\sim 3000$  и  $\sim 230 \text{ \AA}$  соответственно.

Представленные результаты (синхротронные и нейтронные) однозначно свидетельствуют о ясной корреля-

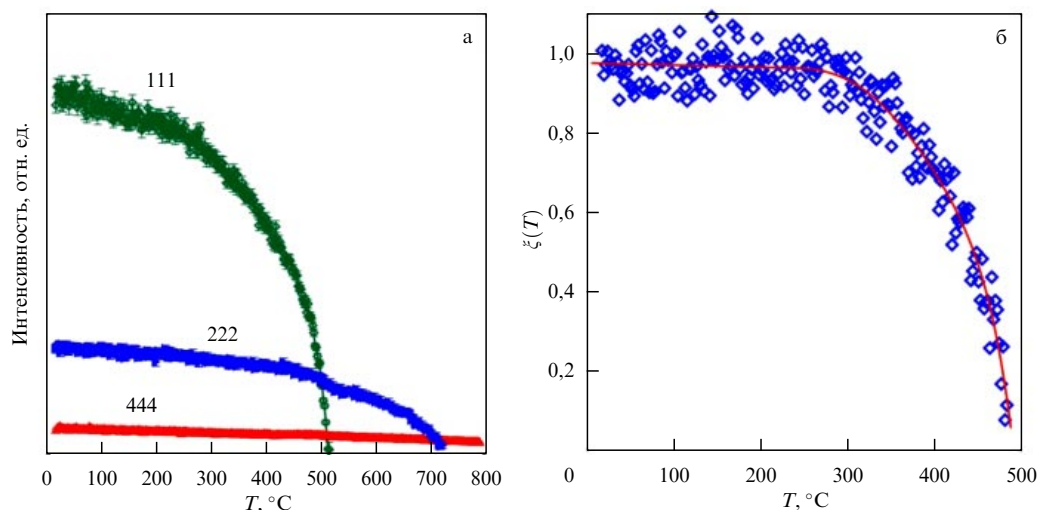


Рис. 12. Изменения интенсивности порядков отражения от плоскости (111) монокристалла Fe–27Al (а) и параметра, характеризующего степень упорядоченности структуры D0<sub>3</sub> (б), в зависимости от температуры при нагревании. (Рисунки из [61].)

ции между структурой (фазовым состоянием) и микроструктурой сплавов Fe–Ga и Fe–Al с поведением их константы магнитострикции. Однако приходится ещё раз констатировать, что заключительного шага — понимания физических причин корреляции — сделать пока не удаётся.

Наряду с данными по микроструктуре сплавов Fe–Al и Fe–Ga, не менее важно было получить исчерпывающую информацию о протекании в таких составах структурных фазовых переходов и о процессах, их сопровождающих. Дифракция нейтронов позволила существенно продвинуться по указанному пути, и именно об этих вопросах пойдёт речь в следующем разделе.

## 6. Фазовые переходы I и II рода в Fe–Al и Fe–Ga

Для Fe–*x*Al в интервале до  $x \approx 50$  существуют только три структурные фазы, A2, B2 и D0<sub>3</sub>, и при нагреве или охлаждении образцов фазовые переходы происходят только между ними. Из подробного анализа зависимости параметра элементарной ячейки от содержания Al [62] и данных, полученных в [63] для зависимостей от *x* параметров ячейки, ширины пиков и их интенсивностей, следует, что в интервале  $0 \leq x \leq 23$  основной является фаза A2, далее до  $x \approx 32$  состояние смешанное, A2 + D0<sub>3</sub> или B2 + D0<sub>3</sub>, причём, в зависимости от температурных выдержек, фаза D0<sub>3</sub> может присутствовать в виде кластеров с размерами в несколько сотен ангстрем или заполнять весь объём образца. В [60, 61, 63] приведены данные по фазовым переходам при медленных нагревах и последующих охлаждениях составов с  $x \approx 27, 31$  и 50 и при замене части Al на Cr [64]. Наиболее полные результаты получены для Fe–27Al, в том числе на монокристалле (рис. 12). Интенсивность пика 111, разрешённого только в упорядоченной фазе D0<sub>3</sub>, убывает до нуля при  $T \approx 500$  °C, затем при  $T \approx 720$  °C исчезает пик 200, характеризующий менее упорядоченную фазу B2, и структура образца становится неупорядоченной. Совместный анализ зависимостей интенсивности и ширины пика 111 от температуры позволил установить поведение параметра порядка в фазе D0<sub>3</sub>. Полученные

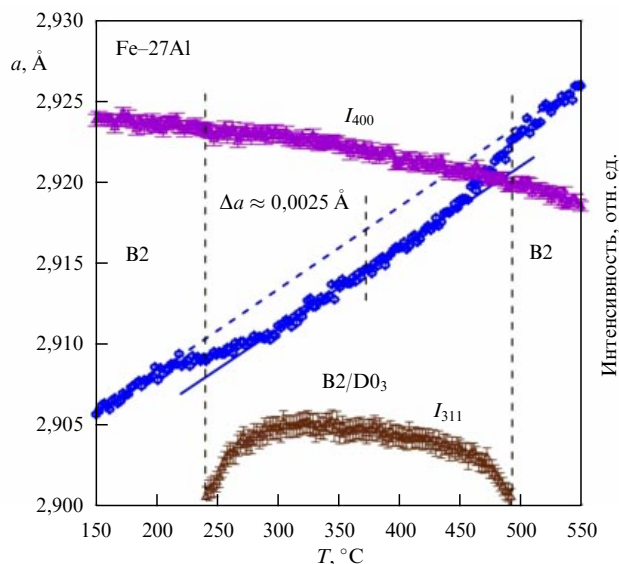


Рис. 13. Температурные зависимости параметра элементарной ячейки матрицы (левая шкала) и интенсивностей (правая шкала) основного ( $I_{400}$ ) и сверхструктурного ( $I_{311}$ ) пиков фазы D0<sub>3</sub>, измеренные при нагревании состава Fe–27Al. При возникновении и исчезновении кластеров упорядоченной фазы D0<sub>3</sub> в матрице B2 происходит отклонение параметра ячейки от линейной зависимости от температуры. Индексы Миллера дифракционных пиков приведены для ячейки фазы D0<sub>3</sub>. (Рисунок из [63].)

новые данные надёжно подтвердили то, что структурные переходы D0<sub>3</sub> → B2 → A2, наблюдаемые в Fe–*x*Al вплоть до  $x = 31$ , являются типичными переходами II рода.

Если состав Fe–27Al после выдержки при 900 °C закаливался в воду, то его состояние соответствовало B2-структуре. При медленном (2 °C мин<sup>−1</sup>) нагреве происходят переходы B2 → D0<sub>3</sub> → B2 → A2, хорошо наблюдаемые в *in situ* нейтронном дифракционном эксперименте. Первый и второй переходы сопровождаются характерными изменениями в линейном возрастании параметра ячейки с температурой. Это показано на рис. 13, где, кроме параметра ячейки, показано пове-

дение интенсивностей основного и сверхструктурного дифракционных пиков фазы  $D0_3$ . В интервале температур  $240 < T < 490^\circ\text{C}$  микроструктура образца представляет собой матрицу частично упорядоченной фазы B2 с дисперсно распределёнными в ней кластерами упорядоченной фазы  $D0_3$ . Видно, что отклонение параметра ячейки от линейной зависимости начинается немного раньше, чем появляется сверхструктурный пик 311. Следует отметить, что возникновение и исчезновение упорядочения никак не сказывается на интенсивности основного пика 400, медленное уменьшение которой соответствует поведению фактора Дебая–Валлера.

Протекание структурных фазовых переходов в  $\text{Fe}-x\text{Ga}$  изучалось в серии наших нейтронных дифракционных *in situ* экспериментов [18, 20, 57, 65–67]. В основном измерения спектров выполнялись в режиме нагрева образца с постоянной скоростью  $2^\circ\text{C мин}^{-1}$  до  $\sim 900^\circ\text{C}$  и последующего охлаждения до комнатной температуры. Кроме того, с несколькими составами эксперименты были проведены при различных скоростях нагрева (от 1 до  $20^\circ\text{C мин}^{-1}$ ) и при быстром нагреве до определённой температуры с последующей выдержкой при ней в течение нескольких часов. Полученные результаты слишком объёмные, чтобы их подробно обсуждать в настоящем обзоре, и далее о них дано только общее представление.

При нагревах-охлаждениях составов с  $x < 19$  никаких других структурных фаз, кроме A2, явным образом в них не появляется. Составы с  $x$ , близким к 19, находятся в пограничном состоянии, в некоторых случаях кластеры фазы  $D0_3$  видны в них уже после отливки, в других случаях они появляются только после нагревания и охлаждения. Вплоть до  $x \approx 23$  исходное кластерное состояние  $A2 + D0_3$  при нагреве переходит в  $A2 + B2$ , а затем в A2. При охлаждении происходят обратные переходы:  $A2 \rightarrow B2 \rightarrow A2 + D0_3$ . При содержании галлия  $x = 27-28$  общая схема переходов усложняется и при нагревании наблюдаются переходы  $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow A2$  (см. рис. 3), а при охлаждении  $A2 \rightarrow B2 \rightarrow L1_2 + D0_{19}$ . Некоторые вариации этих схем состоят, например, в том, что при меньших  $x$  ( $x \approx 24$ ) вместо  $L1_2$  и  $D0_{19}$  образуются фазы A1 и A3, а при больших  $x$  ( $x \approx 29$ ) фаза  $D0_{19}$  при охлаждении не образуется. Следует отметить, что небольшие изменения содержания галлия могут приводить к заметным изменениям в последовательности переходов и в объёмной доле тех или иных фаз. Так, например, фазовые переходы в составах  $\text{Fe}-25,5\text{Ga}$  и  $\text{Fe}-26,9\text{Ga}$  при нагревании протекают одинаково. Однако при охлаждении состава  $\text{Fe}-25,5\text{Ga}$  возникают и затем пропадают фазы  $D0_3$  и A3, а в конечном состоянии образуется только фаза  $L1_2$ , тогда как в  $\text{Fe}-26,9\text{Ga}$  в конечном состоянии фазы  $L1_2$  и  $D0_{19}$  представлены почти поровну [68].

Количественный анализ получаемых в *in situ* экспериментах данных состоит в определении интенсивностей, положений и ширин ряда основных и сверхструктурных дифракционных пиков. Из интенсивностей основных пиков затем определяются зависимости от температуры объёмных долей структурных фаз, а из их положений — параметры элементарной ячейки и атомный объём (объём ячейки, приходящийся на 1 атом) (рис. 14). Из поведения объёмных долей фаз можно проследить, с какой скоростью и в каком интервале температур происходят переходы, а из поведения атомного объёма видно,

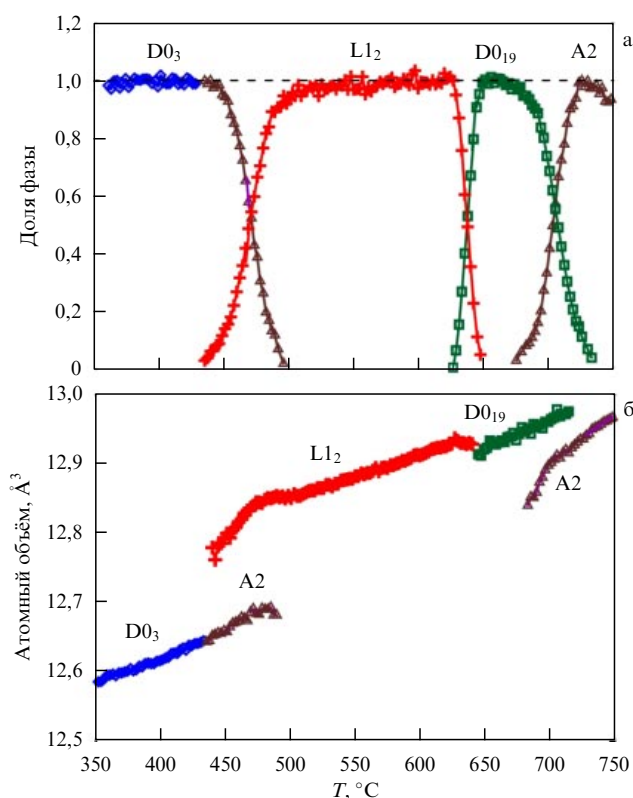


Рис. 14. (В цвете онлайн.) Температурные зависимости объёмной доли структурных фаз (а) и атомного объёма (б) для состава  $\text{Fe}-27\text{Ga}$  в ходе его нагрева. (Рисунки из [18].)

например, что переходы  $D0_3 \rightarrow L1_2$  и  $D0_{19} \rightarrow A2$  сопровождаются большим скачком объёма, т.е. это переходы I рода. Анализ ширины дифракционных пиков позволяет оценить величину микронапряжений, возникающих при переходах, и степень их анизотропии. В случаях, когда текстурные эффекты невелики, возможен анализ интенсивностей пиков с использованием метода Ритвельда, как это было сделано в [18], с помощью которого привлекаются сведения о величине упорядоченного магнитного момента и факторах заполнения отдельных кристаллографических позиций. Интересную дополнительную информацию даёт сравнение данных, полученных при нагревах с разными скоростями и при нескольких последовательных нагревах-охлаждениях. Например, на рис. 15 сравниваются объёмные доли фаз, возникающих при охлаждении состава  $\text{Fe}-27\text{Ga}$  с разными скоростями ( $1, 4$  и  $8^\circ\text{C мин}^{-1}$ ). Видно, что при увеличении скорости охлаждения смещается температура появления фаз  $D0_{19}$  и  $L1_2$  и при малых температурах заметно изменяется соотношение долей фаз в пользу  $L1_2$ .

Результаты принципиальной важности были получены в ходе *in situ* экспериментов, проведённых в режиме быстрого нагрева до определённой температуры с последующей выдержкой при ней в течение нескольких часов [67]. В них удалось выявить ранее неизвестные структурные особенности перехода I рода между различным образом упорядоченными фазами и получить новые данные по его кинетике. Основой послужили данные, частично представленные на рис. 16. В начальном состоянии образцы находятся в фазе  $D0_3$ , а при выдержке при постоянной температуре происходит переход  $D0_3 \rightarrow L1_2$ . На рисунке показано, как менялась температура (нагрев со скоростью  $20^\circ\text{C мин}^{-1}$  и выдержка при  $T = 405$  и

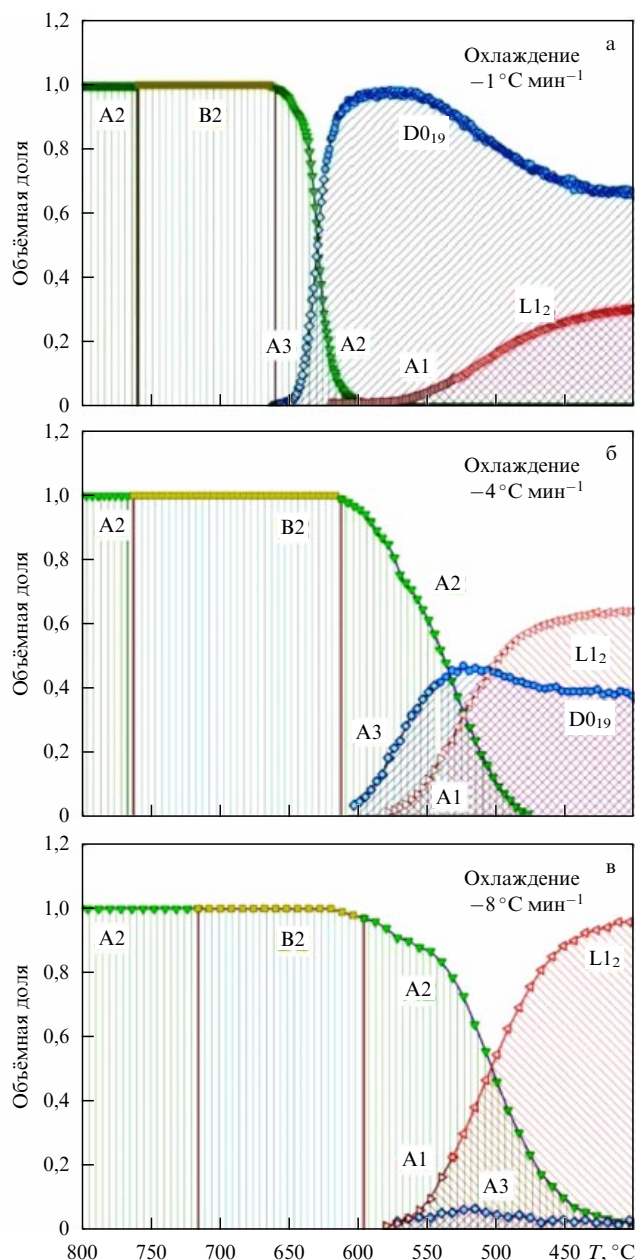


Рис. 15. Температурные зависимости объёмной доли структурных фаз при охлаждении состава Fe–27Ga со скоростями 1 (а), 4 (б) и 8 °C мин<sup>–1</sup> (в). (Рисунок из [20].)

435 °C) и как менялись во времени интенсивности основных и сверхструктурных дифракционных пиков, принадлежащих фазам D0<sub>3</sub> и L1<sub>2</sub>. Особенностью этих зависимостей является то, что наблюдается щель во времени между исчезновением сверхструктурных пиков исходной фазы (D0<sub>3</sub>, 111) и появлением сверхструктурных пиков новой фазы (L1<sub>2</sub>, 100). Более того, есть небольшая, но заметная щель во времени между исчезновением пика (D0<sub>3</sub>, 111) и появлением пика (A1, 200). Однозначная интерпретация этих фактов состоит в том, что сначала, через ~ 20 мин после начала нагрева, т.е. при достижении  $T \approx 400$  °C, упорядоченная структура D0<sub>3</sub> перешла в неупорядоченное ОЦК-состояние A2. Затем, по прошествии некоторого времени (этот интервал сокращается при увеличении температуры выдержки) появляются признаки образова-

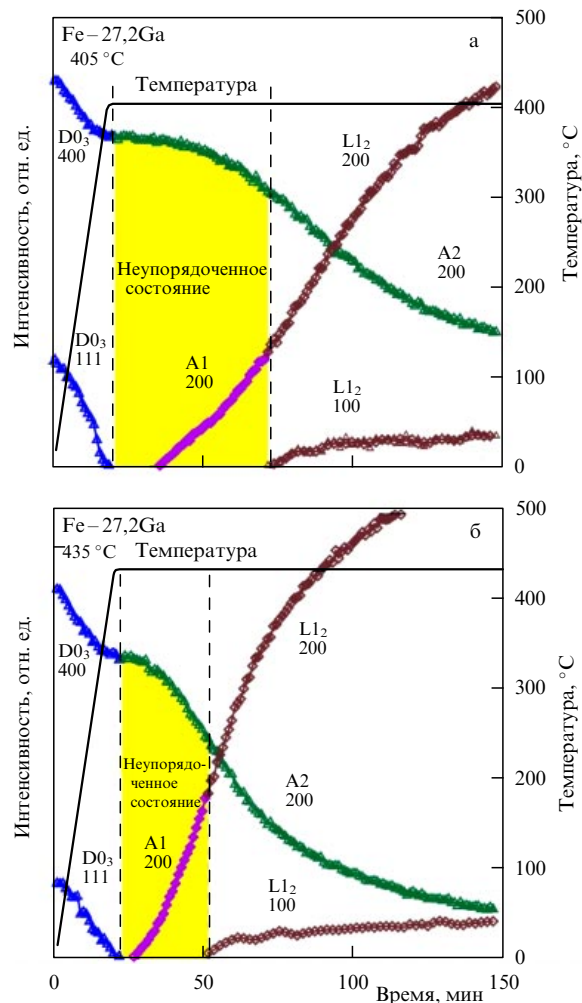


Рис. 16. (В цвете онлайн.) Изменения во времени интенсивностей основных (D0<sub>3</sub>/A2, 400/200 и A1/L1<sub>2</sub>, 200/200) и сверхструктурных (D0<sub>3</sub>, 111 и L1<sub>2</sub>, 100) дифракционных пиков в ходе быстрого нагрева состава Fe–27,2Ga и последующей изотермической выдержки при температурах (а) 405 и (б) 435 °C (правая шкала). Вертикальными линиями обозначены интервалы времени, в которых структура находится в неупорядоченном состоянии. Начало шкалы времени соответствует началу подъёма температуры. (Рисунки из [67].)

ния ГЦК-структуры A1. Наконец, после ещё одного инкубационного периода начинается финальная стадия процесса, состоящая в формировании упорядоченной структуры L1<sub>2</sub>. В целом этот процесс можно представить как переходы D0<sub>3</sub> → A2 → A1 → L1<sub>2</sub>, причём начальный и конечный являются переходами II рода, а центральный — переходом I рода. Из конкретного расчёта, основанного на данных по изменению параметров элементарных ячеек этих фаз, следует, что при разупорядочении (D0<sub>3</sub> → A2) и упорядочении (A1 → L1<sub>2</sub>) деформации решётки малы ( $\epsilon \leq 0,001$ ) и однородны. Наоборот, переход A2 → A1 сопровождается большими и неоднородными деформациями: растяжением вдоль оси 4-го порядка ( $\epsilon_c \approx 0,266$ ) и сжатием в перпендикулярной плоскости ( $\epsilon_{ab} \approx -0,105$ ). Замечательно, что эти значения лишь немного отличаются от деформаций, наблюдающихся при переходе  $\alpha$ -Fe →  $\gamma$ -Fe [31].

Из других особенностей перехода D0<sub>3</sub> → L1<sub>2</sub> выделяются следующие. Атомный объём фаз A1/L1<sub>2</sub> больше, чем фаз D0<sub>3</sub>/A2, хотя последние представляют собой ОЦК-структуру, которая в случае простых металлов

менее плотно упакована, чем ГЦК. Расчёты с использованием теории функционала плотности [59] подтверждают этот эффект, свидетельствуя о том, что он связан с особенностями распределения электронной плотности в таких сплавах. Интенсивность сверхструктурного пика ( $D0_3, 111$ ) уменьшается быстрее, чем основного пика ( $D0_3, 400$ ) на начальном участке подъёма температуры. Из этого следует, что уже при небольшом нагреве степень упорядочения атомов, т.е. фактор  $\xi(T)$  в формуле (1), начинает уменьшаться. Время, в течение которого в составе Fe–27,2Ga существует неупорядоченное состояние, определённое как время между исчезновением пика ( $D0_3, 111$ ) и появлением пика ( $L1_2, 100$ ), линейно уменьшается при увеличении температуры как функция  $1/T$ .

Важно отметить, что могут возникнуть сомнения в образовании полностью неупорядоченного состояния, поскольку сверхструктурные пики имеют малую интенсивность и можно предположить, что они просто не видны в определённые интервалы времени. Однако, как видно из рис. 16, интенсивность основного пика 400 при переходе  $D0_3 \rightarrow A2$  уменьшилась всего на  $\sim 15\%$ , соответственно при таком же уменьшении объёмной плотности или фактора упорядочения сверхструктурный пик 111 должен был бы уверенно регистрироваться. Аналогичное соображение можно отнести и к основному и сверхструктурному пикам фазы  $L1_2$ . К моменту появления пика 100 интенсивность пика 200 составляет около 20–30 % от максимума, и если бы сверхструктурный пик 100 появился раньше, он был бы зарегистрирован. Поскольку на протяжении всего времени эксперимента дифракционных пиков от каких-либо других фаз не наблюдалось, то можно утверждать, что в обозначенные на рис. 16 интервалы времени атомная структура изученных образцов находится в неупорядоченном состоянии, сначала как фаза  $A2$ , а затем как  $A2 + A1$ .

В литературе можно найти несколько различных вариантов того, как происходит превращение  $D0_3$  в  $L1_2$ . В работе Хачатуряна и Виланда [2] предполагалось, что этот переход может проходить через промежуточную упорядоченную тетрагональную структуру  $D0_{22}$ . В [69] на основе XRD- и TEM-данных рассматривалась схема  $D0_3 \rightarrow A1 \rightarrow L1_2$ . Выше уже упоминалась работа [55], в которой в качестве основного предложен вариант  $D0_3 \rightarrow A2 \rightarrow L6_0 \rightarrow L1_2$  и, как альтернативный,  $D0_3 \rightarrow D0_{22} \rightarrow L1_2$ . Однако все эти предположения сделаны на основании наблюдения начального ( $D0_3$ ), конечного ( $L1_2$ ) и одного или нескольких (как в [69]) промежуточных состояний. Единственными экспериментами, в которых этот переход был прослежен с фактически непрерывным сканированием во времени, пока остаются нейтронные дифракционные эксперименты, обсуждаемые в [22] и [67].

Отметим ещё два важных момента. Во-первых, формирование полностью неупорядоченного состояния при переходе между двумя упорядоченными состояниями не является удивительным, поскольку переход  $D0_3 \rightarrow L1_2$  сопровождается большим скачком атомного объёма ( $\sim 1\%$ ). Во-вторых, переход между неупорядоченными состояниями  $A2 \rightarrow A1$  представляется полностью аналогичным переходу  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$  в чистом железе, в котором тетрагональное искажение решётки, предполагаемое в модели Бэйна, так же как в сплаве Fe–Ga, дифракционно не проявляется.

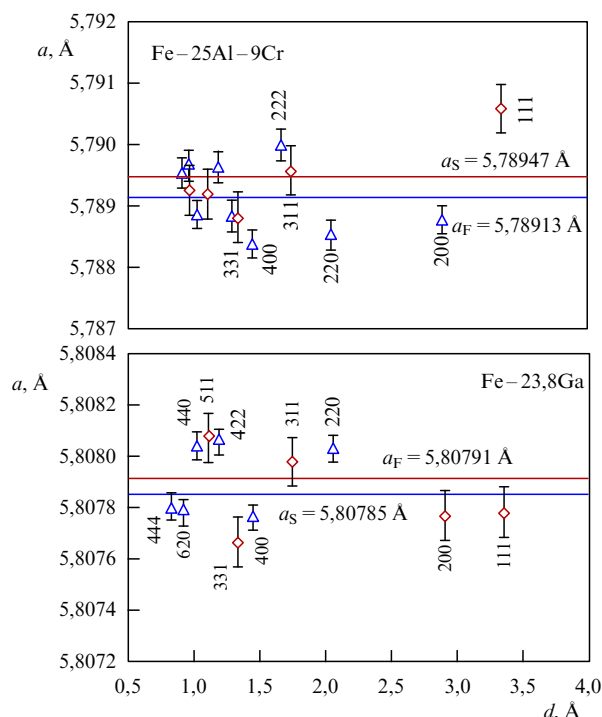
## 7. Связь упорядочения с кристаллической решёткой

В разделе 5 уже упоминался факт уменьшения параметра элементарной ячейки при переходе бинарных сплавов некоторых типов из неупорядоченного в упорядоченное состояние. Его иллюстрируют данные, приведённые для Fe– $x$ Ga на рис. 7. Зависимость параметра элементарной ячейки составов Fe– $x$ Al от содержания алюминия имеет такой же характер [62], только минимум несколько смещён в сторону больших  $x$  ( $x \approx 35$  вместо  $x \approx 22$  для Fe– $x$ Ga).

Причины этого явления продолжают дискутироваться. Например, в обзорной статье [70] на основе экспериментальных данных для большого числа бинарных сплавов обсуждается вопрос о том, связано ли оно с энергетическими или с геометрическими (различие в ионных радиусах) факторами. Вывод автора [70] состоит в том, что корреляция поведения параметра с энергией упорядочения более явная, чем корреляция с различиями в размерах атомов. Отсюда можно заключить, что вычисления из первых принципов могут дать реалистичную зависимость параметра элементарной ячейки от состава, и для Fe– $x$ Ga это действительно подтверждено в работе [59].

Удивительный факт, на который ранее не обращали внимания, состоит в том, что показанные на рис. 7 для Fe– $x$ Ga и приведённые в [62, 63] для Fe– $x$ Al параметры ячейки определены по положению основных пиков, т.е. для матрицы, а упорядочение происходит в кластерах, занимающих только некоторую (иногда совсем небольшую) долю объёма образца. Нелинейное изменение параметра ячейки матрицы с увеличением содержания Ga или Al означает, что матрица оказывается чувствительной к процессу упорядочения сначала в виде ближнего, а затем и дальнего порядка, и между кристаллическими решётками матрицы и кластеров поддерживается очень высокая степень когерентности. В противном случае можно было бы ожидать, что параметр ячейки матрицы в некотором диапазоне содержания Ga или Al должен линейно (как в фазе  $A2$ ) возрастать. Предсказываемое вычислениями из первых принципов различие в величине параметров ячейки фаз  $A2$  и  $D0_3$  (приведённых к  $A2$ ) для Fe– $x$ Ga составляет  $\Delta a \approx 0,02 \text{ \AA}$  ( $\Delta a/a \approx 0,007$ ). Если бы когерентность решёток отсутствовала, то профили основных дифракционных пиков в спектрах высокого разрешения должны были бы представлять собой сумму узких пиков от матрицы и уширенных пиков от кластеров с уменьшенным параметром ячейки. Например, некогерентная смесь  $A2$  и  $D0_3$  должна приводить к расщеплению пика 400 на две компоненты с  $\Delta d \approx 0,01 \text{ \AA}$ , чего в нейтронных дифракционных спектрах не наблюдается. Специально проведённый анализ показал, что профили основных пиков от Fe– $x$ Ga фактически повторяют профили пиков от стандартных поликристаллов, использующихся для определения функции разрешения дифрактометра, т.е. микронапряжения, размерный эффект и предполагаемое различие в параметрах ячейки матрицы и кластеров не вносят сколько-нибудь заметного уширения и сдвига.

Более того, для упорядоченных составов Fe–Al и Fe–Ga, содержащих фазы  $A2$  (как матрицу) и  $D0_3$  (в виде кластеров), можно независимо определить параметры элементарных ячеек этих фаз. Для этого был проведён

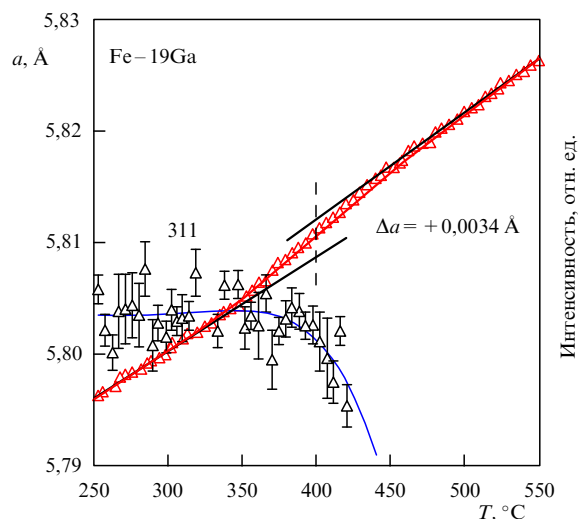


**Рис. 17.** (В цвете онлайн.) Параметры элементарных ячеек матрицы (треугольники,  $a_F$ ) и кластеров  $D0_3$  (ромбы,  $a_S$ ) для составов Fe–25Al–9Cr и Fe–23,8Ga, определённые из положений отдельных (основных и сверхструктурных) дифракционных пиков. Для состава с Al/Cr матрицей является фаза B2, для состава с Ga — фаза A2.

анализ профилей отдельных основных и сверхструктурных дифракционных пиков и установлены их положения в шкале  $d_{hkl}$ , после чего рассчитывалось значение параметра ячейки индивидуально для каждого пика. Примеры такого анализа (впервые выполненного в [60]) приведены на рис. 17 для Fe–25Al–9Cr и Fe–23,8Ga. Как видно, найденные таким образом средние значения параметра ячейки укладываются в интервал  $\pm 0,0002$  Å, т.е.  $\Delta a/a \approx 3,5 \times 10^{-5}$ , и это в десятки раз меньше ожидаемых различий, можно даже утверждать, что степень когерентности между кристаллическими решётками матрицы и упорядоченных областей близка к 100 %.

Этим нейтронным дифракционным результатам противоречат содержащиеся во многих работах рентгеновские и синхротронные дифракционные данные о наблюдении расщепления основных дифракционных пиков на две компоненты. Относительное различие в наблюдаемых положениях компонент довольно велико и варьируется в пределах  $\Delta a/a \approx (1-4) \times 10^{-3}$ . Эта величина в  $\sim 100$  раз больше, чем приведённая выше оценка степени соответствия решётки матрицы и кластеров.

Интересно, что в разных работах встречается противоположная интерпретация наблюдаемых двух компонент. Например, в одной из первых работ на эту тему [71] для пика 422 состава Fe–19,5Ga для двух наблюдаемых компонент получено  $d_1 = 1,1878$  Å и  $d_2 = 1,1853$  Å, что соответствует  $\Delta a/a \approx 2 \times 10^{-3}$ , причём компонента с  $d_1$  была отнесена к фазе A2. Такая же интерпретация расщепления основных пиков в составе Fe–29Ga содержится в работе [72]. Близкие величины расщепления основных пиков были найдены в работах [53, 54, 73], но к фазе A2 были отнесены компоненты с меньшим межпослойным расстоянием.



**Рис. 18.** Температурная зависимость параметра элементарной ячейки (левая шкала) и интенсивности сверхструктурного пика 311 (правая шкала) состава Fe–19Ga в ходе его нагрева со скоростью  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  в области структурного перехода  $D0_3 \rightarrow A2$  в матрице. Прямые линии, проведённые по точкам для параметров ячейки, — результат описания экспериментальных точек линейной функцией в интервалах температур до и после фазового перехода. Указано изменение параметра при переходе.

Эти результаты не согласуются с тем, что какое-либо расщепление основных пиков фаз A2 и  $D0_3$  отсутствует не только в нейтронных, но и в рентгеновских, и синхротронных дифракционных спектрах, измеренных на объёмных образцах как Fe–Al, так и Fe–Ga [56, 58, 62, 63]. Достоверно причина различий пока не известна. Одна из возможностей — нарушение когерентности решёток матрицы и кластеров в тонких слоях материала (в плёнках и вблизи поверхности), тогда как в объёме когерентность имеет место. Другой причиной может быть неоднородность состава, которая в тонких слоях проявляется сильнее, чем в объёме. Некоторые указания на неоднородность состава были получены в работе [74], в которой было установлено, что если образец находится в вакууме, а это обычно делается для предотвращения его окисления, то возможна потеря галлия и формирование дефицитной по Ga фазы, имеющей другой, чем основная фаза, параметр ячейки. Недавно аналогичные результаты были получены при изучении эффектов нагрева-охлаждения фазы Fe–45Ga [17].

Анализ эффектов, связанных с когерентностью кристаллических решёток фаз A2, B2 и  $D0_3$ , может быть проведён и по экспериментальным данным, получаемым в ходе фазовых переходов при нагревах или охлаждениях. Типичный пример того, как меняется параметр ячейки при упорядочении и последующем разупорядочении при переходах  $B2 \rightarrow D0_3 \rightarrow B2$  в Fe–27Al, показан на рис. 13, из которого видно, что измеренный скачок параметра ячейки составляет около  $0,0025$  Å. Это несколько меньше, чем величина, которую можно ожидать, если исходить из данных работы [62]. Но величина скачка должна зависеть от степени достигаемого порядка и уменьшаться, если порядок в кластерах не полный.

В составах Fe–Ga скачок параметра может достигать таких же и даже несколько больших величин. На рисунках 18 и 19 совмещены зависимости от температуры параметра ячейки фаз A2 и  $D0_3$  и интенсивности сверх-

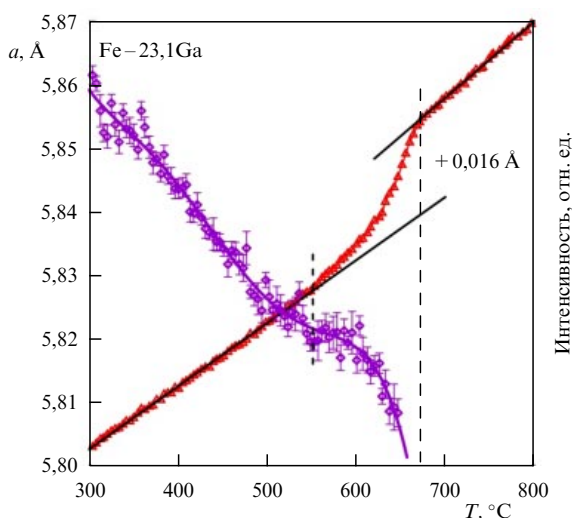


Рис. 19. То же, что на рис. 18, но для состава Fe–23,1Ga.

структурного пика 311 при переходе  $D0_3 \rightarrow A2$  в составах Fe–19,0Ga и Fe–23,1Ga при их нагреве. Отклонения  $a(T)$  от линейной зависимости при разупорядочении в ходе нагрева чётко коррелируют с поведением интенсивности. Видно, в частности, что эти отклонения начинаются заметно раньше, чем интенсивность пика 311 начинает быстро уменьшаться, и заканчиваются позже, чем этот пик перестаёт быть видимым. Величина скачка параметра явно коррелирует со степенью упорядочения в кластерах и, по-видимому, с их объёмной плотностью. Так, в составе Fe–23,1Ga его величина приближается к расчётной, что говорит о почти полном структурном порядке в исходном состоянии.

Поскольку параметр элементарной ячейки измеряется с намного лучшей точностью, чем интенсивность слабых сверхструктурных пиков, то именно его можно использовать для определения температурного интервала перехода. Стоит заметить, что профили основных пиков остаются практически неизменными в ходе этих переходов, — это подтверждает высокую степень когерентности решёток матрицы и кластеров.

## 8. Кинетика фазовых переходов

При нагреве литых образцов Fe– $x$ Ga с содержанием галлия  $x \approx 24\text{--}29$  происходит несколько структурных фазовых переходов, из которых первым и, возможно, наиболее важным с практической точки зрения, является  $D0_3 \rightarrow L1_2$ . Этот переход, происходящий по диффузионному механизму, требует перестройки структуры, а его кинетика замедлена из-за сравнительно высоких энергетических барьеров между позициями атомов в фазах  $D0_3$  и  $L1_2$ . Далее именно на примере этого перехода кратко показано, какого типа данные по кинетике могут быть получены в нейтронном дифракционном эксперименте (подробнее см. [67]). Современное изложение применения дифракции на поликристаллах к анализу кинетики фазовых трансформаций можно найти в монографии [75]. В ней же содержится описание подхода Джонсона–Мэла–Аврами–Колмогорова (ЖМАК-модель), который был использован в [67] для обработки и интерпретации нейтронных данных.

Модель ЖМАК [76–78] основана на предположении о выполнении нескольких условий, учёт которых позво-

ляет получить зависимость объёмной доли образованной фазы,  $f(t)$ , от момента времени  $t$  после установления температуры (обычно называемую уравнением Аврами):

$$f(t) = 1 - \exp[-(kt)^n], \quad (3)$$

где  $k$  — кинетический коэффициент, зависящий от температуры, а показатель степени  $n$  (параметр Аврами) определяется условиями роста и скоростью образования зародышей новой фазы и может иметь дробные значения. Сводные таблицы значений  $n$  для разных комбинаций скорости, типа и геометрии роста зародышей можно найти в [79].

Уравнение (3) может быть преобразовано следующим образом:

$$\ln[-\ln(1-f)] = n \ln k + n \ln t, \quad (4)$$

откуда видно, что параметры  $n$  и  $k$  могут быть определены из линейной аппроксимации экспериментальной зависимости  $\ln[-\ln(1-f)]$  от  $\ln t$ . Исходя из условий классической модели Аврами параметр  $n$ , т.е. наклон прямой, должен оставаться неизменным в ходе всего перехода, и в [75] приведены примеры таких процессов.

В экспериментах на ФДВР литые образцы Fe–27,2Ga и Fe–28,0Ga нагревались до заданной температуры со скоростью  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  и при установленной температуре дифракционные спектры измерялись в течение  $\sim 4$  ч. Изотермические измерения для обоих составов были сделаны при номинальных температурах 405, 435,  $470^\circ\text{C}$ , которые выдерживались с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Эти значения достигались через 19, 21 и 23 мин соответственно после начала подъёма температуры. В зависимости от температуры выдержки время, требующееся для образования 50 % фазы  $L1_2$ , составляло от 20 до 120 мин, поэтому дифракционные спектры измерялись каждую минуту, что позволяло отслеживать детали перехода.

На первом этапе обработки экспериментальных данных находились зависимости от времени интегральных интенсивностей основных пиков для  $D0_3/A2$  и  $A1/L1_2$ , из которых были определены величины  $f_1(t)$  и  $f_2(t)$  — доли фаз как функция времени. Проверка показала, что сумма объёмов, занимаемых этими фазами, с точностью до нескольких процентов составляет объём образца, т.е. зарождение фаз  $A1/L1_2$  происходит из объёма фаз  $D0_3/A2$ . Далее строились зависимости  $\ln[-\ln(1-f)]$  от  $\ln t$  для обоих составов при всех трёх температурах изотермической выдержки, которые, как оказалось, не являются линейными на протяжении всего процесса. Дифференцирование полученных зависимостей позволило определить значение так называемого "локального" параметра Аврами,  $n(t)$ . В ходе процесса постоянство  $n(t)$  выдерживается только на сравнительно небольших интервалах времени и, хотя условно можно выделить два интервала, в пределах которых  $n(t) \approx \text{const}$ , это приближение является весьма грубым, так как переходный интервал также довольно продолжителен (рис. 20).

Для Fe–27,2Ga значения параметра Аврами для начальных стадий роста фазы  $L1_2$  при всех трёх значениях температуры изотермической выдержки очень близки между собой и укладываются в диапазон 1,5–2,5, что согласно [79] характерно для случая диффузионно-контролируемого роста зёрен новой фазы при уменьшающейся скорости зародышеобразования. Последующее

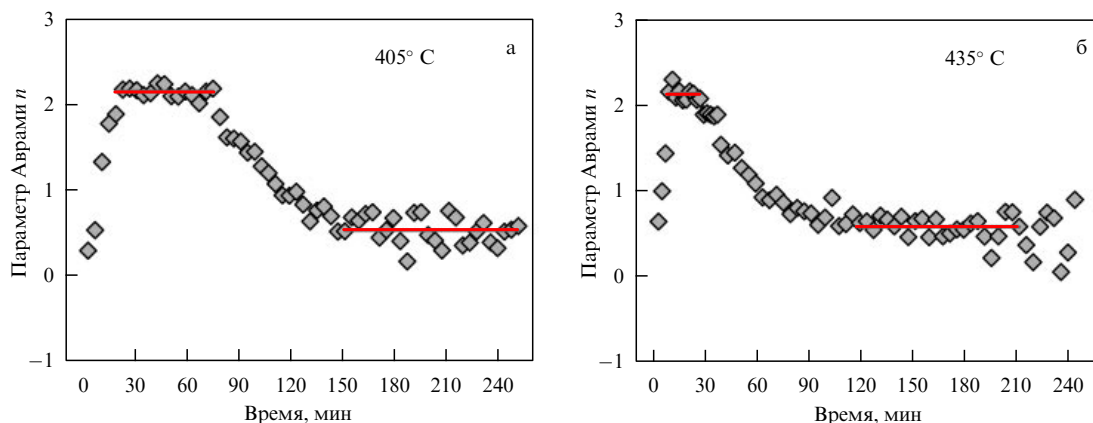


Рис. 20. Локальный параметр Аврами  $n$  для сплава Fe–27,2Ga при (а) 405 °С и (б) 435 °С, рассчитанный как функция времени. Красными линиями выделены два временных интервала с  $n(t) \approx \text{const}$ . (Рисунок из [67].)

изменение доли фазы  $L1_2$  характеризуется плавным уменьшением параметра  $n$  до значений 1,5 и ниже, которые соответствуют ситуации исчерпания мест зарождения и увеличения доли новой фазы за счёт роста уже имеющихся зародышей. Из того, что на последнем этапе перехода  $n(t)$ , достигнув значения 1,5, продолжает уменьшаться до  $\sim 0,5$  при 405 и 435 °С и практически до 0 при 470 °С, следует постепенное уменьшение скорости роста зёрен новой фазы.

При возрастании температуры от 405 до 470 °С время образования 50 % фазы  $L1_2$  уменьшается в несколько раз (в четыре раза для Fe–27,2Ga). Увеличение содержания Ga в сплаве до  $x = 28$ , т.е. увеличение отклонения от стехиометрического состава  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ , привело к уменьшению скорости трансформации фаз  $D0_3/A2$  в  $A1/L1_2$  по сравнению с Fe–27,2Ga при одинаковых температурах. Так, например, при температуре выдержки 405 °С время образования 50 % фазы  $L1_2$  в 1,6 раза больше для Fe–28,0Ga.

Из полученных результатов следует, что кинетика всего перехода не может быть описана в рамках модели ЖМАК, так как значение параметра Аврами  $n$  не остаётся постоянным со временем выдержки, а уменьшается в 3–4 раза. Это указывает на отклонения от условий справедливости модели, например, могут изменяться механизм нуклеации и процесс роста зародышей, а также происходить столкновения растущих зёрен новой фазы. Тем не менее для локального параметра Аврами можно выделить участки с  $n(t) \approx \text{const}$ , поддающиеся интерпретации. Так, для начального этапа перехода в составе Fe–27,2Ga параметр Аврами имеет значения, близкие к  $n = 2$ , для всех трёх температур изотермической выдержки, что соответствует модели с постоянной скоростью роста зёрен новой фазы при уменьшающейся скорости зародышеобразования. Для состава Fe–28,0Ga значения  $n$  заметно ниже, что может указывать на присутствие в образце скрытых зародышей фазы  $L1_2$ .

## 9. Заключение

Дифракция коротковолнового излучения — электронного, рентгеновского, синхротронного и нейтронного — позволила получить исключительно богатую информацию об особенностях структурной организации бинарных сплавов на основе железа. Накопленный к настоя-

щему времени экспериментальный материал выглядит, по крайней мере на первый взгляд, уже вполне достаточным, чтобы попытаться на его основе прийти к определённому заключению о физических причинах гигантской магнитострикции в сплавах Fe–Ga. Однако, несмотря на немалые усилия, сделать это достоверно не удастся. Опубликованные в литературе идеи пока лишь намечают пути, продвижение по которым представляется перспективным. Например, консенсус относительно того, что для понимания причин формирования повышенной магнитострикции необходимо более глубокое понимание причин возникновения неоднородных структурных и микроструктурных состояний этих сплавов, имеется.

Результаты нейтронных дифракционных исследований являются существенной частью накопленного экспериментального материала. Объёмный характер информации, получаемой с помощью нейтронов, позволил в значительной степени прояснить ситуацию с разнообразными фазовыми состояниями сплавов, структурными переходами между ними и организацией их микроструктуры. Именно дифракция нейтронов оказалась наиболее информативным методом изучения фазовых превращений в режиме *in situ* и в реальном времени. Модель дисперсных кластеров, получившая в нейтронных экспериментах убедительные подтверждения, представляется наиболее адекватной для анализа корреляций между функциональными свойствами и микроструктурой сплавов. Побочным, но важным следствием из её справедливости является необходимость нового взгляда на известные фазовые диаграммы сплавов Fe– $x\text{Me}$ , для которых найдены области сосуществования упорядоченной и неупорядоченной фаз, поскольку во многих случаях объём в кристаллитах, занятый упорядоченной фазой, не превышает 50 %.

Помимо дифракционных, есть примеры исследований Fe–Ga сплавов с использованием других методик рассеяния нейтронов. Так, в работе [80] с монокристаллом Fe–19Ga были проведены измерения спектров малоуглового рассеяния нейтронов (SANS). Было установлено, что намагниченности кластеров с упорядоченной структурой и неупорядоченной матрицы отличаются, что, собственно, и приводит к появлению магнитного контраста и, как следствие, к малоугловому рассеянию нейтронов. На основании похожего поведения

интенсивности SANS и константы магнитострикции в зависимости от приложенного магнитного поля авторы сделали вывод о том, что именно кластеры дают значительный вклад в объёмную магнитострикцию образца.

Анализ эффектов, наблюдаемых в неупругом рассеянии нейтронов, был выполнен на монокристаллах  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$  ( $x = 10,8, 13,3, 16,0, 22,5$ ) в работе [81]. В составах с  $x \leq 16$  фаза  $\text{D0}_3$  отсутствовала, но в образце с  $x = 22,5$  она занимала  $\sim 24\%$  объёма. При увеличении содержания галлия наблюдалось заметное смягчение всех измеренных поперечных и продольных фононных дисперсионных кривых (для некоторых из них энергия уменьшалась почти в два раза). Авторы отметили, однако, что только детальное сравнение полученных результатов с модельными вычислениями из первых принципов может привести к пониманию фундаментальных причин наблюдаемых эффектов. По-видимому, именно из-за сложностей с интерпретацией данных, получаемых в экспериментах по малоугловому и неупругому рассеянию нейтронов, новых работ с использованием этих методов пока не появилось.

Интерпретация нейтронных дифракционных исследований более однозначная, но и они привели к постановке нескольких новых вопросов, которые пока не нашли ясного ответа, хотя представляются интересными для понимания процессов, происходящих в сплавах Fe–Ga и Fe–Al, в том числе безотносительно к их магнитострикционным свойствам. Основным из них представляется вопрос о когерентности кристаллических решёток сосуществующих неупорядоченной и упорядоченной фаз в Fe–Ga и Fe–Al, поскольку он затрагивает общие принципы возникновения равновесного фазового расслоения. В этом вопросе можно выделить два, на первый взгляд не связанных, аспекта. Почему вся неупорядоченная матрица начинает реагировать на появление кластеров упорядоченной фазы, несмотря на малый объём, ими занимаемый? Почему когерентность решёток матрицы и кластеров выполняется в объёме, но нарушается в тонких слоях? Вопрос о невозможности описания моделью JMAK всего процесса перехода  $\text{D0}_3 \rightarrow \text{L1}_2$  в сплавах Fe–Ga также представляется интересным для дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

В заключение следует ещё раз подчеркнуть, что структурная и микроструктурная информация, получаемая с помощью электронной, рентгеновской, синхротронной и нейтронной дифракции, является взаимодополняющей, поскольку ни один из этих методов не является универсальным. В обзоре приведены примеры результатов, полученных разными методами, которые как соответствуют друг другу, так и заметно разнятся. Основные причины разногласий достаточно очевидны, прежде всего, они связаны с радикальным различием в характерных толщинах слоя вещества, формирующего дифракционную картину, и вытекающими отсюда особенностями в приготовлении образцов для дифракционного эксперимента с использованием того или иного типа излучения. Однако некоторые детали всё ещё требуют дальнейшего анализа.

Экспериментальные нейтронные дифракционные данные, обсуждаемые в настоящем обзоре, были получены в сотрудничестве с рядом исследовательских центров России и других стран и выполнялись при финансовой поддержке РФФИ (проекты 17-52-44024, 18-02-00325, 18-

58-52007, 18-58-53032) и РФФИ (проекты 18-12-00283, 19-72-20080). Авторы благодарны своим коллегам из ЛНФ ОИЯИ и МИСиС за плодотворное сотрудничество и совместные публикации, процитированные в обзоре. Авторы признательны РФФИ (конкурс Экспансия, проект № 19-12-50056) за финансовую поддержку написания настоящего обзора.

## Список литературы

1. Белов К П и др. *УФН* **140** 271 (1983); Belov K P et al. *Sov. Phys. Usp.* **26** 518 (1983)
2. Khachaturyan A G, Viehland D *Metall. Mater. Trans. A* **38** 2308 (2007)
3. Summers E M, Lograsso T A, Wun-Fogle M J. *Mater. Sci.* **42** 9582 (2007)
4. Нараев Э Л *УФН* **165** 529 (1995); Nagaev E L *Phys. Usp.* **38** 497 (1995)
5. Аксенов В Л, Балагуров А М, Помякушин В Ю *УФН* **173** 883 (2003); Aksenov V L, Balagurov A M, Pomyakushin V Yu *Phys. Usp.* **46** 856 (2003)
6. Головин И С и др. *ФММ* **121** 937 (2020); Golovin I S et al. *Phys. Met. Metallogr.* **121** 851 (2020)
7. Wyckoff R W G *Crystal Structures* (New York: John Wiley, 1963)
8. Вонсовский С В *Магнетизм* (М.: Наука, 1971) с. 918–925; Пер. на англ. яз.: Vonsovskii S V *Magnetism* (New York: J. Wiley, 1974)
9. Кринчик Г С *Физика магнитных явлений* (М.: Изд-во МГУ, 1976) с. 172–186
10. Kawamiya N, Adachi K, Nakamura Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** 1318 (1972)
11. Clark A E et al. *IEEE Trans. Magn.* **36** 3238 (2000)
12. Clark A E et al. *J. Appl. Phys.* **93** 8621 (2003)
13. Hall R C J. *J. Appl. Phys.* **30** 816 (1959)
14. Kubaschewski O *Iron-Binary Phase Diagrams* (Berlin: Springer-Verlag, 1982)
15. Ikeda O et al. *J. Alloys Compd.* **347** 198 (2002)
16. Leineweber A et al. *Intermetallics* **131** 107059 (2021)
17. Vershinina T N et al. *Intermetallics* **131** 107110 (2021)
18. Balagurov A M et al. *J. Appl. Cryst.* **50** 198 (2017)
19. Balagurov A M et al. *Intermetallics* **128** 107016 (2021)
20. Golovin I S et al. *Mater. Lett.* **263** 127257 (2020)
21. Ma T et al. *Nat. Commun.* **8** 13937 (2017)
22. Palacheva V V et al. *Acta Mater.* **130** 229 (2017)
23. Williams D B, Carter C B *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science* (New York: Plenum Press, 1996)
24. Фетисов Г В *Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ* (М.: Физматлит, 2007)
25. Нозик Ю З, Озеров Р П, Хениг К *Структурная нейтронография* (М.: Атомиздат, 1979)
26. Уманский Я С и др. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* (М.: Металлургия, 1982)
27. Sears V F *Neutron News* **3** 26 (1992)
28. Shull C G, Siegel S *Phys. Rev.* **75** 1008 (1949)
29. Аксёнов В Л, Балагуров А М *УФН* **186** 293 (2016); Aksenov V L, Balagurov A M *Phys. Usp.* **59** 279 (2016)
30. Балагуров А М и др. *ЭЧАЯ* **46** 453 (2015); Balagurov A M et al. *Phys. Part. Nucl.* **46** 249 (2015)
31. Балагуров А М, Бобриков И А, Головин И С *Письма в ЖЭТФ* **107** 583 (2018); Balagurov A M, Bobrikov I A, Golovin I S *JETP Lett.* **107** 558 (2018)
32. Mittemeijer E J, Welzel U Z. *Kristallogr.* **223** 552 (2008)
33. Wilson A J C *Proc. R. Soc. Lond. A* **181** 360 (1943)
34. Warren B E *X-Ray Diffraction* (Reading, MA: Addison-Wesley Publ. Co., 1969)
35. Иверонова В И, Ревкевич Г П *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (М.: Изд-во МГУ, 1978)
36. Scardi P, in *Powder Diffraction. Theory and Practice* (Eds R F Dinnebier, S J L Billinge) (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008) pp. 376–413
37. Greenholz M, Kidron A *Acta Cryst. A* **26** 306 (1970)
38. Warlimont H, Thomas G *Metal. Sci. J.* **4** 47 (1970)
39. Watanabe D et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **29** 722 (1970)

40. Cullen J R et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230** 948 (2001)
41. Wu R J. *Appl. Phys.* **91** 7358 (2002)
42. Lograsso T A et al. *J. Alloys Compd.* **350** 95 (2003)
43. Петрик М В, Горбатов О И, Горностырев Ю Н *Письма в ЖЭТФ* **98** 912 (2013); Petrik M V, Gorbato O I, Gornostyrev Yu N *JETP Lett.* **98** 809 (2013)
44. Петрик М В "Первопринципные расчеты ближнего порядка и структурного состояния в ОЦК сплавах железа с 3p- и 4p-элементами", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Екатеринбург: Институт физики металлов УрО РАН, 2015)
45. Cao H et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 127201 (2009)
46. Du Y et al. *Phys. Rev. B* **81** 054432 (2010)
47. Черненко Ю П, Ершов Н В, Лукшина В А *ФТТ* **61** 2000 (2019); Chernenkov Y P, Ershov N V, Lukshina V A *Phys. Solid State* **61** 1960 (2019)
48. Shiiyama K, Ninomiya H, Eguchi T "Evolution of antiphase ordered domain structure and phase separation activated by ordering", in *Research of Pattern Formation* (Ed. R Takaki) (Tokyo: KTK Sci. Publ., 1994) pp. 411–430
49. Ziman J M *Models of Disorder. The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1979); Пер. на русск. яз.: Займан Дж *Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем* (М.: Мир, 1982)
50. Гусев А И *УФН* **176** 717 (2006); Gusev A I *Phys. Usp.* **49** 693 (2006)
51. Libao L et al. *Physica B* **365** 102 (2005)
52. Xing Q et al. *Acta Mater.* **56** 4536 (2008)
53. He Y et al. *Acta Mater.* **109** 177 (2016)
54. Ke Y et al. *J. Alloys Compd.* **725** 14 (2017)
55. Gou J et al. *Scripta Mater.* **185** 129 (2020)
56. Nie Z et al. *J. Alloys Compd.* **763** 223 (2018)
57. Golovin I S et al. *Intermetallics* **114** 106610 (2019)
58. Balagurov A M et al. *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* **14** S11 (2020)
59. Matunina M V et al. *Phase Trans.* **92** 101 (2019)
60. Балагуров А М и др. *Письма в ЖЭТФ* **104** 560 (2016); Balagurov A M et al. *JETP Lett.* **104** 539 (2016)
61. Balagurov A M et al. *Acta Mater.* **153** 45 (2018)
62. Taylor A, Jones R M J. *Phys. Chem. Solids* **6** 16 (1958)
63. Балагуров А М, Бобриков И А, Головин И С *Письма в ЖЭТФ* **110** 584 (2019); Balagurov A M, Bobrikov I A, Golovin I S *JETP Lett.* **110** 585 (2019)
64. Balagurov A M et al. *Phys. Rev. Mater.* **3** 013608 (2019)
65. Golovin I S et al. *Mater. Des.* **98** 113 (2016)
66. Golovin I S et al. *Intermetallics* **105** 6 (2019)
67. Balagurov A M et al. *Acta Cryst. B* **75** 1024 (2019)
68. Golovin I S et al. *J. Alloys Compd.* **811** 152030 (2019)
69. Li M et al. *J. Alloys Compd.* **701** 768 (2017)
70. Cahn R W *Intermetallics* **7** 1089 (1999)
71. Lograsso T A, Summers E M *Mat. Sci. Eng. A* **416** 240 (2006)
72. Jin T et al. *Intermetallics* **115** 106628 (2019)
73. Cao H et al. *J. Alloys Compd.* **465** 244 (2008)
74. Na S-M, Flatau A B *Proc. SPIE* **5761** 192 (2005)
75. Leineweber A, Mittemeijer E J "Kinetics of phase transformations and of other time-dependent processes in solids analyzed by powder diffraction", in *Modern Diffraction Methods* (Eds E J Mittemeijer, U Welzel) (Singapore: Wiley-VCH, 2013)
76. Колмогоров А Н *Изв. АН СССР. Сер. матем.* **1** 355 (1937)
77. Johnson W A, Mehl K E *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* **195** 416 (1939)
78. Avrami M J. *Chem. Phys.* **9** 177 (1941)
79. Starink M J J. *Mater. Sci.* **32** 4061 (1997)
80. Mudivarathi C et al. *J. Appl. Phys.* **107** 09A957 (2010)
81. Zarestky J L et al. *Phys. Rev. B* **72** 180408(R) (2005)

### Neutron scattering in studies of Fe-based functional alloys (Fe–Ga, Fe–Al)

A.M. Balagurov<sup>(1,\*), I.S. Golovin<sup>(2,†)</sup></sup>

<sup>(1)</sup> Joint Institute for Nuclear Research, ul. Joliot-Curie 6, 141980 Dubna, Moscow region, Russian Federation

<sup>(2)</sup> National University of Science and Technology MISIS, Leninskii prosp. 4, 119049 Moscow, Russian Federation

Tel. +7 (49621) 68-844, +7 (495) 955-01-34

E-mail: <sup>(\*)</sup> bala@nf.jinr.ru, <sup>(†)</sup> i.golovin@misis.ru

Discovered in the early 2000s, giant magnetostriction prompted many experimental and theoretical studies. However, the physical mechanism underlying this important functional property has not been fully understood, despite 20 years of continuous effort. The models currently under discussion are based on the concept of specifically ordered microscopic regions that emerge in a disordered crystal matrix. Of special importance in detecting suchlike structural states are techniques that involve the scattering of X-ray (synchrotron), electron, and neutron radiation. The current state of structural studies of Fe–Ga and Fe–Al alloys is reviewed, with the focus on neutron diffraction.

**Keywords:** Fe–Ga and Fe–Al alloys, giant magnetostriction, atomic structure, phase transitions, neutron diffraction

PACS numbers: 61.05.F–, 61.66.Dk, 64.60.Cn, **75.80.+q**

Bibliography — 81 references

Received 21 June 2020, revised 23 November 2020

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **191** (7) 738–759 (2021)

*Physics–Uspekhi* **64** (7) (2021)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.11.038886>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.11.038886>