

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ

УДК 538.911:539.1.075

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК  
В СПЛАВАХ Fe<sub>81</sub>Ga<sub>19</sub>-RE (RE = Dy, Er, Tb, Yb) ПО ДАННЫМ  
ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

© 2024 г. А. М. Балагуров<sup>a, b</sup>, Б. Ержанов<sup>a, \*</sup>, Б. Мухаметулы<sup>a, c, d</sup>,  
Н. Ю. Самойлова<sup>a</sup>, В. В. Палачева<sup>a, b</sup>, С. В. Сумников<sup>a, b</sup>, И. С. Головин<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио Кюри, 6, Дубна, 141980 Россия

<sup>b</sup> Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,  
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

<sup>c</sup> Казахский национальный университет имени аль-Фараби,  
проспект аль-Фараби, 71, Алматы, 050040 Казахстан

<sup>d</sup> Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан,  
ул. Ибрагимов, 1, Алматы, 050032 Казахстан

\* e-mail: bekarys@jinr.ru

Поступила в редакцию 04.10.2023 г.

После доработки 13.11.2023 г.

Принята к публикации 23.11.2023 г.

Приведены новые данные о фазовых составах и структурных превращениях в ряде сплавов Fe<sub>81</sub>Ga<sub>19</sub>, легированных микродобавками ( $\leq 0.2$  ат.%) редкоземельных элементов, полученные в нейтронных дифракционных экспериментах, выполненных с высоким разрешением и в режиме непрерывного сканирования по температуре при нагреве до 900 °С и последующем охлаждении. Установлено, что структурные перестройки протекают в целом одинаково как в исходном Fe<sub>81</sub>Ga<sub>19</sub> сплаве, так и в его легированных аналогах. Медленный нагрев и последующее охлаждение сплавов (скорость  $\pm 2$  °С/мин) приводит к формированию кластеров фазы  $D0_3$  с размерами в диапазоне (200–300) Å в матрице неупорядоченной фазы  $A2$ . Размеры и объемная доля кластеров ( $\sim 0.3$  от объема образца) слабо зависят от конкретного состава. Степень упорядочения атомной структуры кластеров изменяется с температурой по закону, характерному для фазовых переходов 2-го рода, и близка к единице при комнатной температуре. Поиски структурного упорядочения, соответствующего модифицированной фазе  $D0_3$ , обнаруженной в ряде электронно-дифракционных исследований, не привели к положительному результату.

**Ключевые слова:** сплавы Fe–Ga, редкоземельные элементы, структурные фазовые переходы, дифракция нейтронов, магнитострикция

**DOI:** 10.31857/S0015323024020113, **EDN:** YORFPB

ВВЕДЕНИЕ

Установленный в начале 2000-х годов факт значительного увеличения магнитострикции  $\alpha$ -Fe при частичном замещении железа на галлий инициировал появление большого числа работ, в которых изучалось влияние добавок третьих элементов на константу магнитострикции. Оказалось, что любые варианты частичной замены галлия на 3d-металлы (Cr, Ni, Co и др.) или элементы IV группы (Si, Ge, Sn и др.) приводят к уменьшению константы магнитострикции в той или иной степени [1]. Наоборот, легирование сплавов Fe–Ga микроколичествами редкоземельных элементов (RE), в диапазоне (0.1 ÷ 0.3) ат.%, зачастую приводило к ее увели-

чению. Например, в работе [2] был синтезирован и изучен целый ряд составов Fe<sub>83</sub>Ga<sub>17</sub>RE<sub>x</sub> (всего 12 RE-элементов) и показано, что в составах с Ce и Pr константа магнитострикции увеличивается до  $\sim 800$  ppm, что почти в 4 раза больше, чем в исходном составе. Особенно подробно было изучено влияние Tb на физические и структурные свойства Fe–Ga-сплавов (см. экспериментальные работы [3–7], DFT-расчеты [8] и обзор [9]). Предполагается, что основными причинами, определяющими повышение магнитострикции сплавов с добавками RE-элементов, являются наличие (i) сильной магнитной анизотропии у некоторых элементов (особенно у Tb), (ii) формирование локальных микронапряжений в кристаллитах вокруг ионов RE и (iii) формирование

нанонеоднородностей, часто трактуемых как тетрагональные фазы  $m-D0_3$  (*modified-D0<sub>3</sub>*) и  $D0_{22}$  [5].

Помимо влияния на магнитострикционные свойства Fe–Ga-сплавов, присутствие RE-элементов в сплаве оказывает заметное воздействие на протекание в них структурных переходов в ходе температурных воздействий. Пока это достоверно установлено в отношении добавок Tb. Проведенные нейтронные дифракционные эксперименты со сплавами Fe–Ga–Tb показали, что присутствие Tb в количестве (0.15 ÷ 0.3) ат.% в сплавах с ~19 ат.% Ga стимулирует появление метастабильной фазы  $D0_3$ , а в сплавах с ~27 ат.% Ga задерживает или даже исключает превращение метастабильной фазы  $D0_3$  в равновесную фазу  $L1_2$  при нагреве сплава [3]. Одна из целей настоящей работы – расширение нейтронных исследований фазовых превращений на сплавы  $Fe_{81}Ga_{19}RE_x$ , RE = Dy, Er, Yb,  $x \sim 0.1$ , и сравнение результатов этих исследований с имеющимися и новыми данными, полученными на сплавах  $Fe_{81}Ga_{19}$  и  $Fe_{81}Ga_{19}Tb_{0.15}$ . Еще одной целью был поиск эффектов, которые могли бы подтвердить присутствие в Fe–Ga–RE сплавах нестандартных структурных фаз, прежде всего,  $m-D0_3$ . До сих пор эта фаза достоверно наблюдалась лишь с использованием электронной микроскопии и дифракции электронов. Свидетельства ее образования, полученные в рентгеновских и синхротронных малоугловых и дифракционных экспериментах, являются косвенными. В частности, во многих работах предполагалось, что наблюдающееся расщепление дифракционных пиков фазы  $A2$  можно рассматривать как доказательство присутствия в образце фазы  $m-D0_3$ . Однако, несмотря на то, что объемная доля этой фазы была достаточно велика (если судить по интенсивностям компонент расщепленных пиков), до сих пор, даже в наиболее светосильных синхротронных экспериментах, набора сверхструктурных пиков фазы  $m-D0_3$  наблюдать не удавалось [7]. Из этого следует, что эффект расщепления связан с какими-то другими причинами. Возможное его объяснение дано в нашей работе [10]. Наблюдавшиеся в некоторых синхротронных экспериментах отдельные пики [11, 12], которые интерпретировались как принадлежащие фазе  $m-D0_3$ , не могут являться надежным свидетельством присутствия этой фазы в образце.

Эффективность нейтронных дифракционных исследований сплавов типа Fe–Ga определяется несколькими обстоятельствами. Во-первых, относительно высоким контрастом рассеяния на Fe и Ga и, как следствие, повышенной интенсивностью сверхструктурных пиков, возникающих при упорядочении структуры. Во-вторых, большой глубиной проникновения (до 1 см) и боль-

шим поперечным сечением пучка, что позволяет получать объемные данные, не искаженные поверхностными эффектами или неоднородностью структуры. Наконец, возможностью проводить эксперименты в реальном времени со скоростью набора данных на уровне 1 минуты, что является необходимым условием для детального прослеживания структурных изменений в ходе непрерывного нагрева или охлаждения сплава. Для изучения микроструктуры Fe–Ga-сплавов помимо дифракции нейтронов используется их малоугловое рассеяние, которое особенно эффективно для регистрации магнитных неоднородностей [13]. Анализ неоднородностей структуры Fe–Ga-сплавов, связанных с формированием ближнего порядка, выполнен с использованием дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах [14].

В настоящей работе приведены новые данные о фазовых превращениях в ряде сплавов  $(Fe_{81}Ga_{19})_{1-x}RE_x$ , полученные с использованием метода дифракции нейтронов в диапазоне температур от комнатной (КТ) до 900 °С. Содержание 19 ат.% Ga соответствует первому максимуму в зависимости константы магнитострикции от содержания Ga [1]. Физические и механические свойства этих сплавов не затрагиваются, так как они подробно обсуждены в цитированных публикациях, в частности, в обзоре [9]. Что касается фазы  $m-D0_3$ , то каких-либо следов ее присутствия в изученных составах найти не удалось и пришлось ограничиться верхней оценкой на долю объема образца, которую она могла бы занимать.

## ОБРАЗЦЫ, СТРУКТУРНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования были выбраны сплавы  $Fe_{81}Ga_{19}$ , легированные Dy, Er, Tb и Yb, как наиболее изученные с материаловедческой точки зрения, с подтвержденными данными по их магнитострикции и как наиболее широко представленные в публикациях и обзорах.

Литые образцы  $(Fe_{81}Ga_{19})_{1-x}RE_x$  были получены плавлением чистых Fe и Ga в индукционной печи, заполненной аргоном, и последующей кристаллизацией в медной изложнице (форме). Анализ химического состава слитков, проведенный методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX) с точностью  $\pm 0.2$  ат.%, выявил следующие композиции:  $Fe_{80.5}Ga_{19.5}$ ,  $Fe_{81.5}Ga_{18.5}Dy_{0.1}$ ,  $Fe_{81.5}Ga_{18.5}Er_{0.2}$ ,  $Fe_{81.3}Ga_{18.7}Yb_{0.1}$ ,  $Fe_{81.5}Ga_{18.5}Dy_{0.05}Tb_{0.05}$ ,  $Fe_{81.0}Ga_{19.0}Tb_{0.15}$ . Здесь суммарное содержание Fe и Ga подразумевается умноженным на  $(1 - x/100)$ , где  $x$  – содержание RE-элемента, которое определялось как среднее по серии из 10 точек. Поскольку ошибка в определении содержания Fe

составляет около 0.2 ат.%, далее для краткости используется обозначение  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{RE}_x$ . Из полученных слитков для нейтронных экспериментов вырезали образцы в форме параллелепипеда, размерами  $4 \times 8 \times 50$  мм.

Уже хорошо известно [9], что в Fe–Ga-сплавах с ~19 ат.% Ga возможно образование трех типов структур: неупорядоченной  $A2$  ( $Im\bar{3}m$ ,  $a_{A2} \approx 2.91 \text{ \AA}$ ), частично или полностью упорядоченных  $D0_3$  ( $Fm\bar{3}m$ ,  $a \approx 2a_{A2} \approx 5.82 \text{ \AA}$ ) – при быстром охлаждении и  $L1_2$  ( $Pm\bar{3}m$ ,  $a \approx 3.72 \text{ \AA}$ ) – при длительных отжигах или очень медленном охлаждении в печи. Расположение атомов по позициям в этих фазах приведено, например, в [15]. Для тетрагональной фазы  $m-D0_3$ , возможность образования которой в Fe–Ga-сплавах впервые было предположено в работе [16], стандартной пространственной группой является  $L6_0$  ( $P4/mmm$ ,  $a \approx a_{A2} \cdot 2^{1/2} \approx 4.12 \text{ \AA}$ ,  $c \approx a_{A2} \approx 2.91 \text{ \AA}$ ). Однако большинство авторов предпочитают обсуждать свойства этой фазы в рамках той же элементарной ячейки, что и  $D0_3$  с взаимно измененными положениями атомов Ga и Fe в двух позициях ( $8c$ ) группы  $Fm\bar{3}m$ . Далее для единообразия для индексации дифракционных пиков структур  $A2$ ,  $D0_3$  и  $m-D0_3$  будет использоваться элементарная ячейка фазы  $D0_3$ , в которой основные пики определяются условием  $h + k + l = 4n$  (напр., 220, 400 и т. д.). Эти пики являются основными и для фаз  $A2$  и  $m-D0_3$ . В  $D0_3$  разрешены сверхструктурные пики, если все индексы Миллера нечетные (напр., 111, 311 и т. д.) или если  $h + k + l = 2n$  (напр., 200, 222 и т. д.). В фазе  $A2$  сверхструктурные пики запрещены, а в  $m-D0_3$  разрешены сверхструктурные пики, если индексы Миллера смешанные (напр., 110, 211 и т. д.) или если  $h + k + l = 2n$  (напр., 200, 222 и т. д.).

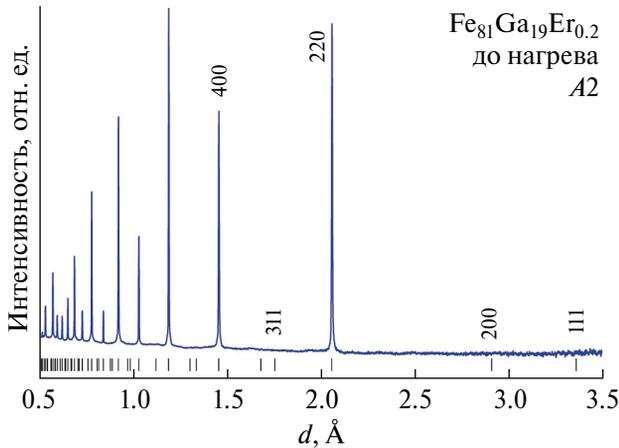
Измерения дифракционных спектров выполнены на Фурье-дифрактометре высокого разрешения (HRFD) на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна) [17]. Для развертки дифракционного спектра на HRFD используется метод времени пролета (т. е. HRFD является ТОФ-дифрактометром), высокое разрешение по межплоскостному расстоянию обеспечивается быстрым фурье-прерывателем. Важной особенностью HRFD является возможность переключения между модами высокого разрешения ( $\Delta d/d \approx 0.0015$ , время накопления полного спектра – 1 час) и высокой светосилы со средним разрешением ( $\Delta d/d \approx 0.015$ ). Во второй моде необходимая статистика набирается за время ~1 минута, эта мода применялась для непрерывного сканирования по температуре – нагрев до  $900^\circ\text{C}$  и последующее охлаждение до комнатной температуры при скоростях ее изменения  $\pm 2^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Калибровка HRFD по длине волны и измерение функ-

ции разрешения дифрактометра были выполнены с использованием стандартного поликристалла  $\text{La}^{11}\text{B}_6$  (из серии NIST standard). Полученные результаты естественным образом разделяются на две группы. По спектрам высокого разрешения определяли фазовые составы сплавов в исходном (до нагрева) и в конечном (после нагрева-охлаждения) состояниях. Кроме того, анализ этих спектров позволял делать заключения о состоянии микроструктуры сплавов. А именно, определяли уровень микронапряжений и характерные размеры кластеров упорядоченной фазы. По измеренным в реальном времени в ходе нагрева или охлаждения спектрам среднего разрешения определяли температурные зависимости интенсивностей, положений и ширины нескольких характерных дифракционных пиков, которые затем переводили в кристаллографические характеристики образующихся фазовых состояний. В частности, из этих данных находили корреляцию состояния кристаллической решетки и степени упорядочения кластеров. Для некоторых составов сплавов проводили два последовательных нагрева-охлаждения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**Структурные состояния сплавов.** С качественной точки зрения экспериментальные структурные данные, полученные для разных составов с содержанием ~19 ат.% Ga, оказались одинаковыми. Их различия относятся, прежде всего, к некоторым количественным характеристикам, таким как температура начала (конца) упорядочения при охлаждении (нагреве), уровень упорядочения, характерные размеры упорядоченных областей и др. В связи с этим, общие свойства иллюстрируются далее только для отдельных составов, в которых они наиболее ярко проявляют себя, а особенно важные количественные характеристики обсуждаются для всех изученных составов.

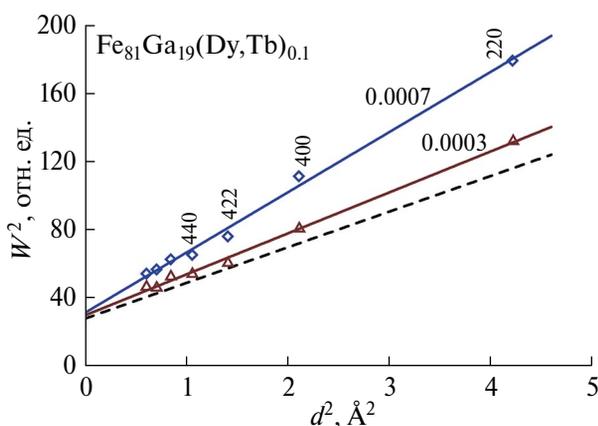
Типичный нейтронный дифракционный спектр высокого разрешения сплава  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Er}_{0.2}$  в исходном литом (as-cast) состоянии (до нагрева) показан на рис. 1. Видно, что какие-либо признаки сверхструктурных пиков (111, 200, 311 и т. д.) фазы  $D0_3$  отсутствуют. Это означает, что структура сплава неупорядочена. Профили дифракционных пиков регулярные, и могут быть хорошо аппроксимированы функцией Войта. В исходном состоянии все дифракционные пики несколько уширены по сравнению с пиками от стандарта  $\text{La}^{11}\text{B}_6$ . После нагрева до  $900^\circ\text{C}$  и охлаждения до КТ эффект уширения практически исчезает (рис. 2).



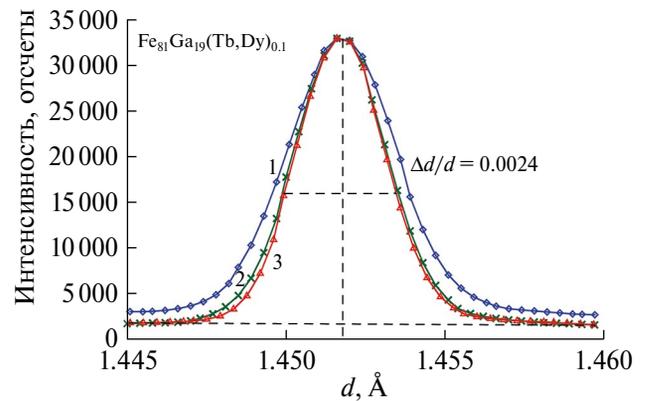
**Рис. 1.** Нейтронный дифракционный спектр сплава  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Er}_{0.2}$ , измеренный на HRFD (высокое разрешение) при комнатной температуре. Расчетные положения пиков (штрихи) и индексы Миллера приведены для ячейки  $D0_3$ .

Анализ, проведенный с использованием метода Вильямсона–Холла, показал, что уширение связано исключительно с наличием статических флуктуаций размеров элементарной ячейки (микронапряжениями),  $\varepsilon = \Delta a/a$ ,  $a$  – параметр ячейки. Экспериментальные значения величин  $W^2(d^2)$ , где  $W$  – ширина пика,  $d$  – межплоскостное расстояние, хорошо ложатся на линейные зависимости (рис. 3), что означает отсутствие эффектов размера и анизотропии уширения [15]. Уровень микронапряжений для всех изученных составов мал и примерно одинаковый:  $\varepsilon \approx 0.0007$  – в исходном состоянии,  $\varepsilon \approx 0.0003$  – после нагрева-охлаждения.

В исходном (до нагрева) литом состоянии все сплавы, кроме содержащих Tb, находятся в не-



**Рис. 3.** Построение Вильямсона–Холла для ширины фундаментальных дифракционных пиков сплава  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.1}$  в состояниях до нагрева (ромбы) и после охлаждения (треугольники). Указаны индексы Миллера пиков. Цифрами указаны величины микронапряжений этих двух состояний. Штриховая линия – вклад от функции разрешения дифрактометра. Ошибки точек близки к размеру символов.

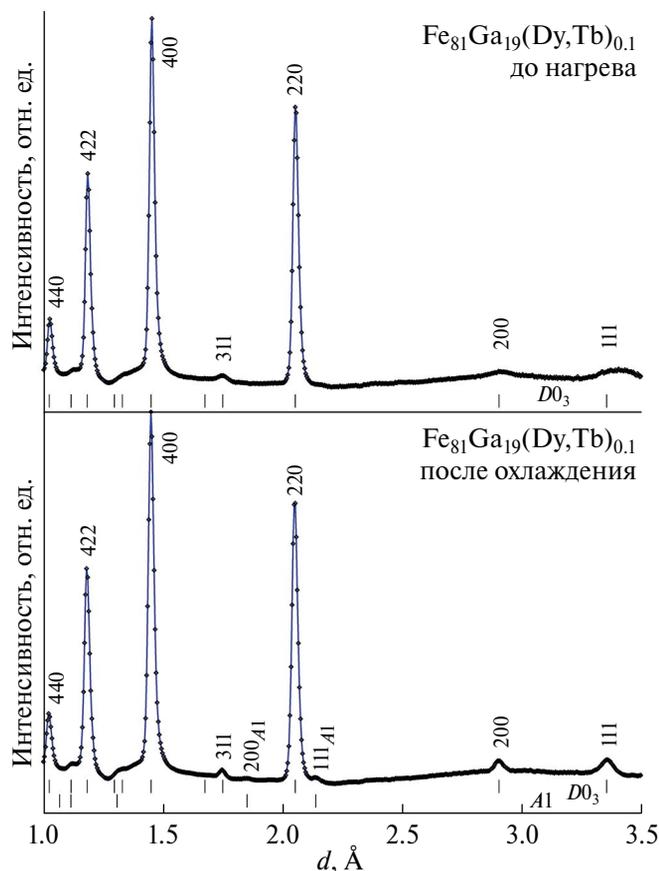


**Рис. 2.** Профили дифракционного пика 400 сплава  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}(\text{Tb}, \text{Dy})_{0.1}$ , измеренные на HRFD (высокое разрешение) до (кривая 1, ромбы) и после (кривая 2, кресты) медленного нагрева. Кривая 3 (треугольники) – профиль пика 300 ( $d = 1.386 \text{ \AA}$ ) стандартного поликристалла  $\text{La}^{1.5}\text{V}_6$ . Пики нормированы по амплитуде и совмещены по межплоскостному расстоянию.

упорядоченном состоянии (фаза  $A2$ ). В сплавах с Tb ( $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Tb}_{0.15}$  и  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.1}$ ) слабые и широкие сверхструктурные пики, принадлежащие фазе  $D0_3$ , видны уже в исходном состоянии, а после медленного нагрева и последующего охлаждения образцов пики становятся заметно уже и интенсивнее (рис. 4).

Анализ ширины сверхструктурных пиков по методу Вильямсона–Холла показал, что их большие величины связаны с малыми характерными размерами областей когерентного рассеяния, не превышающими  $300 \text{ \AA}$ . Таким образом, микроструктура сплавов с Tb организована в виде кластеров упорядоченной  $D0_3$  фазы, встроенных в матрицу неупорядоченной фазы  $A2$ . Это подтверждается квадратичным типом зависимости  $W^2(d^2)$  для сверхструктурных пиков (рис. 5). Подробнее анализ такого типа микроструктуры изложен в нашей работе [15]. Сплав с 0.15 ат.% Tb выделяется еще в одном отношении. Уже в исходном состоянии в нем присутствует небольшое количество фазы  $A1$  ( $Fm\bar{3}m$ ,  $a \approx 3.72 \text{ \AA}$ ), которая во всех других сплавах появляется только после нагрева–охлаждения, при этом занимаемая ей доля объема образца не превышает 1%.

Информация о фазовых составах сплавов в исходном состоянии и после нагрева–охлаждения приведена в табл. 1. Видно, что параметр элементарной ячейки матрицы остается практически неизменным, характерные размеры кластеров упорядоченной фазы (реально это размеры областей когерентного рассеяния нейтронов), образовавшихся после нагрева–охлаждения, находятся в диапазоне  $(200 \div 350) \text{ \AA}$ , а температура формирования упорядоченных кластеров при охлаждении со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  составляет  $(480 \pm 20)^\circ\text{C}$ .



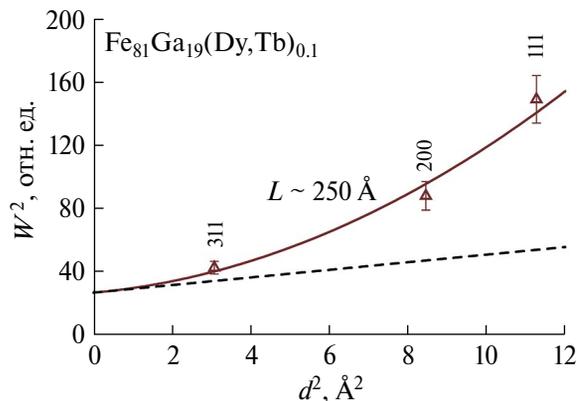
**Рис. 4.** Нейтронные дифракционные спектры сплава  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.1}$ , измеренные на HRFD (среднее разрешение) при комнатной температуре до медленного нагрева до  $900^\circ\text{C}$  (а) и после охлаждения до КТ. Указаны положения пиков фаз  $D0_3$  и  $A1$  (на спектре после охлаждения).

#### Фазовые переходы при нагреве и охлаждении.

Пример визуализации происходящих в сплаве фазовых превращений в ходе его медленного нагрева до  $900^\circ\text{C}$  и последующего охлаждения до КТ показан на рис. 6. Типичной особенностью, видимой на такого рода картах, является исчезновение при нагреве и появление при охлаждении дифракционных линий, соответствующих сверх-

**Таблица 1.** Фазовые составы литых сплавов  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19} + \text{RE}$  до (1) и после нагрева до  $900^\circ\text{C}$  и охлаждения до КТ (2). Приведены параметры ячейки матрицы, характерные размеры кластеров упорядоченной фазы  $D0_3$  ( $L_{\text{coh}}$ ), определенные по методу Шеррера, и температура образования кластеров  $D0_3$  при охлаждении. Ошибка параметра элементарной ячейки составляет  $\pm 0.001 \text{ \AA}$ , величины  $L_{\text{coh}}$  определены с ошибкой около  $30 \text{ \AA}$ . Объемная доля фазы  $A1$  не превышает 1 %

Состав	1	$a, \text{ \AA}$	$L_{\text{coh}}, \text{ \AA}$	2	$a, \text{ \AA}$	$L_{\text{coh}}, \text{ \AA}$	$T, ^\circ\text{C}$
$\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$	$A2$	2.905		$A2+D0_3+A1$	2.904	290	460
+ $\text{Dy}_{0.10}$	$A2$	2.906		$A2+D0_3+A1$	2.903	230	500
+ $\text{Er}_{0.20}$	$A2$	2.906		$A2+D0_3+A1$	2.904	310	470
+ $\text{Yb}_{0.10}$	$A2$	2.906		$A2+D0_3+A1$	2.904	290	480
+ $\text{Tb}_{0.15}$	$A2+D0_3+A1$	2.904	70	$A2+D0_3+A1$	2.906	330	500
+ $(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.1}$	$A2+D0_3$	2.904	60	$A2+D0_3+A1$	2.905	250	460



**Рис. 5.** Построение Вильямсона–Холла для ширины сверхструктурных дифракционных пиков сплава  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.1}$  в состоянии после нагрева–охлаждения. Штиховая линия – вклад от функции разрешения дифрактометра. Ошибки точек – статистические.

структурным пикам 111, 200 и т. д. кластеров фазы  $D0_3$  в матрице  $A2$ .

Пики фазы  $A1$  возникают при охлаждении при  $T \approx 550^\circ\text{C}$  и исчезают при повторном нагреве при  $T \approx 650^\circ\text{C}$ . Кроме того, хорошо видны изменения интенсивности диффузного фона, заметно увеличенной при повышенных температурах. Это увеличение возникает из-за линейного роста компоненты теплового диффузного рассеяния, связанного как с неупругим рассеянием нейтронов на фонах, так и с переходом сплава в состояние структурного беспорядка (увеличивается некогерентное рассеяние нейтронов). Температура инверсии, при которой теплое диффузное рассеяние проходит через максимум, для доступного на HRFD диапазона волновых векторов нейтронов, заметно превышает  $1000 \text{ K}$ , что и определяет линейную зависимость фона от  $T$ . При охлаждении образца изменения фона идут в обратном порядке (рис. 7).

Для количественного анализа характеристик фаз определяли температурные зависимости интегральных интенсивностей, положений и ширины отдельных характерных дифракционных

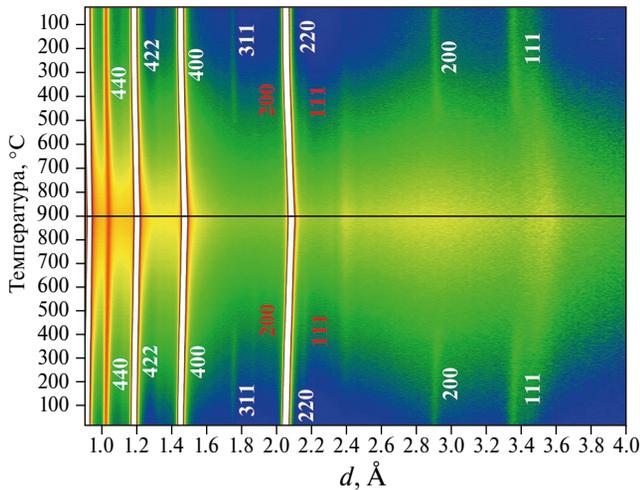
пиков. Из зависимостей интенсивностей сверхструктурных дифракционных пиков достаточно точно определяются температуры исчезновения при нагреве и появления при охлаждении кластеров упорядоченной фазы  $D0_3$ . В сплавах  $Fe_{81}Ga_{19}$ ,  $Fe_{81}Ga_{19}Er_{0.2}$  и  $Fe_{81}Ga_{19}Yb_{0.1}$  кластеры фазы  $D0_3$  отсутствовали в исходном состоянии, но

образовывались в ходе первого нагревания [6]. Как при этом изменяются интенсивности основных и сверхструктурных пиков можно судить по рис. 8. Видно, что интенсивность основного пика слабо зависит от степени упорядоченности структуры, и в целом ее поведение определяется температурной зависимостью фактора Дебая–Валлера.

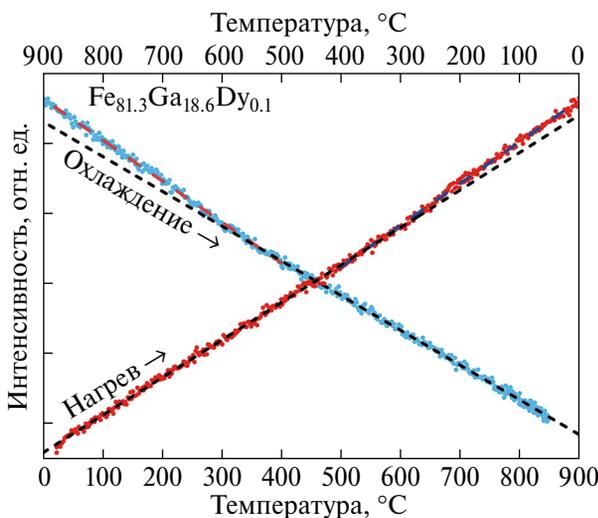
Имеющиеся нерегулярности (особенно заметные при первом нагреве) коррелируют с появлением или исчезновением упорядоченных кластеров и связаны с экстинкционными эффектами. А именно, увеличение экстинкции при упорядочении структуры и ее уменьшение при переходе в неупорядоченное состояние приводят к уменьшению или увеличению интенсивности сильных пиков. Для сравнения аналогичные температурные зависимости для  $Fe_{81}Ga_{19}Dy_{0.1}$  показаны на рис. 9. Характерный провал интенсивности, сопровождающийся последующим ее скачкообразным увеличением, присутствует и для этого сплава в диапазоне  $(320–450)^\circ C$ , хотя явного появления сверхструктурных пиков в этом случае не наблюдается. Однако изменения интенсивностей основных пиков явно указывают на происходящий в этом диапазоне температур процесс формирования кластеров упорядоченной фазы  $D0_3$ , который, однако, не приводит к установлению в них дальнего порядка.

В бинарных сплавах, помимо поведения интенсивностей сверхструктурных пиков, о переходах порядок–беспорядок можно судить по зависимости параметров элементарной ячейки (атомного объема) от температуры [18].

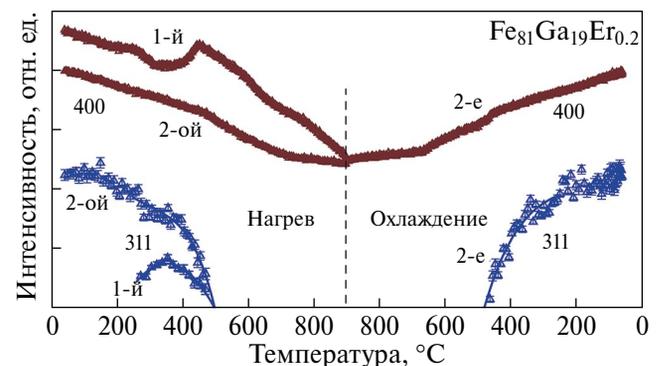
Пример характерного S-образного изменения параметра ячейки сплава  $Fe_{81}Ga_{19}$  при появлении или исчезновении упорядоченных кластеров



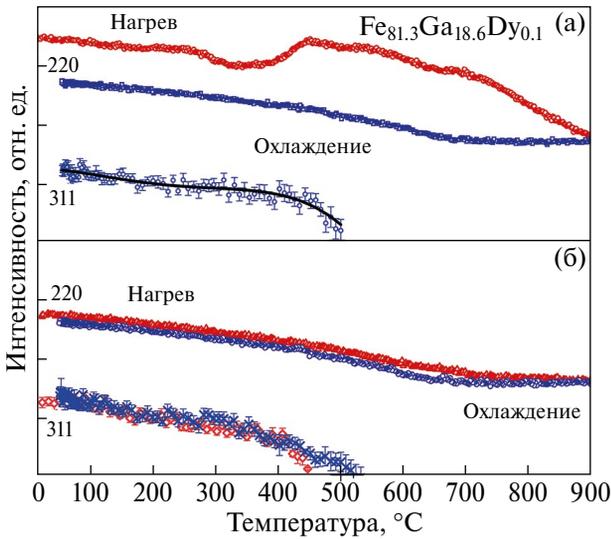
**Рис. 6.** Дифракционные спектры сплава  $Fe_{81}Ga_{19}Dy_{0.1}$ , измеренные в ходе его повторного нагрева до  $900^\circ C$  ( $+2^\circ C/мин$ ) и последующего охлаждения до КТ ( $-2^\circ C/мин$ ). Ось температуры – снизу вверх, ось межплоскостных расстояний – слева направо. Исходное состояние сплава – фаза  $A2$ , при охлаждении в матрице фазы  $A2$  образовались кластеры упорядоченной фазы  $D0_3$  и в незначительном количестве присутствует  $A1$ . Индексы Миллера пиков, принадлежащих фазам  $A2$  и  $D0_3$ , приведены для ячейки  $D0_3$ . Время измерения одного спектра – 1 мин, всего  $2D$ -карта содержит около 900 спектров.



**Рис. 7.** Зависимость от температуры диффузного фона, усредненного по интервалу  $d = (2.6–2.8) \text{ \AA}$ , измеренного в ходе нагрева и охлаждения сплава  $Fe_{81}Ga_{19}Dy_{0.1}$ . Изменение наклона зависимости коррелирует с формированием кластеров упорядоченной фазы  $D0_3$ .

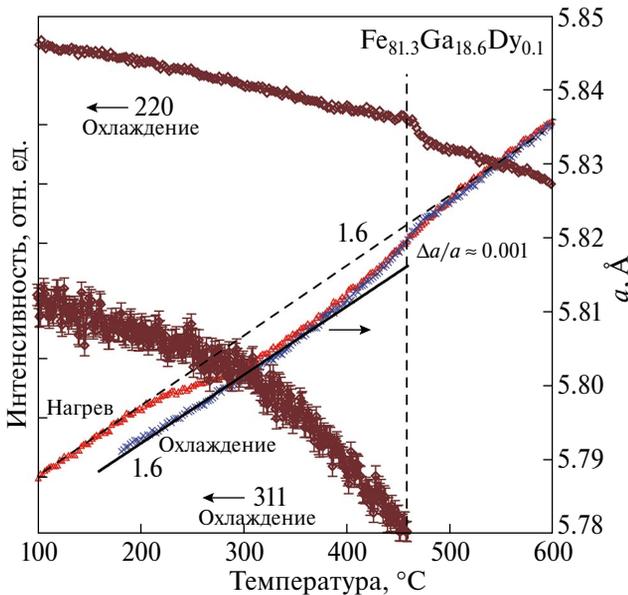


**Рис. 8.** Зависимости от температуры интенсивностей основного (400) и сверхструктурного (311) дифракционных пиков фазы  $D0_3$  сплава  $Fe_{81}Ga_{19}Er_{0.2}$  при его двух нагревах (до  $900^\circ C$ ) и охлаждениях. Показаны зависимости для 1-го и 2-го нагревов и 2-го охлаждения (1-й, 2-ой). Зависимости для 1-го охлаждения не показаны, так как они практически идентичны 2-му охлаждению. Шкалы интенсивностей для основного и сверхструктурного пиков разные.



**Рис. 9.** Зависимости от температуры интенсивностей основного (220) и сверхструктурного (311) дифракционных пиков сплава  $Fe_{81.3}Ga_{18.6}Dy_{0.1}$  при его первых (а) и вторых (б) нагревах и охлаждениях. Шкалы интенсивностей для основных и сверхструктурных пиков разные.

приведен на рис. 10. Вне области этих переходов наблюдается линейное изменение параметра с практически одинаковыми коэффициентами теплового расширения (сжатия)  $\beta = (\Delta a/a)/\Delta T \approx \pm 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , что лишь незначительно (на  $\sim 30\%$ )



**Рис. 10.** Зависимость от температуры параметра элементарной ячейки (правая шкала) сплава  $Fe_{81.3}Ga_{18.6}Dy_{0.1}$  при его нагреве и последующем охлаждении и интенсивностей основного (220) и сверхструктурного (311) пиков (левая шкала) в ходе охлаждения (переход  $A2 \rightarrow A2 + D0_3$ ). Наклонные линии – описание экспериментальных точек линейной функцией в некотором интервале температур. Цифрами указан температурный коэффициент линейного расширения (в ед.  $10^{-5} \text{ 1/K}$ ).

больше, чем у литого железа. Условный “скачок” параметра при этом составляет  $\Delta a/a \approx 1 \cdot 10^{-3}$ . Ранее уже отмечалось [18], что поведение параметра кристаллической решетки является более чувствительным индикатором перехода, чем интенсивности сверхструктурных пиков. Для сплава  $Fe_{81}Ga_{19}$  это проявляется в том, что при первом нагреве образца сплава в литом состоянии явных признаков сверхструктурных пиков не появляется. В то же время, в зависимости  $a(T)$  хорошо видно отклонение от линейного роста в интервале температур (200 ÷ 500)°C. Аналогичное S-образное поведение  $a(T)$  наблюдается и для всех составов сплавов, содержащих RE-элемент, а также для других типов сплавов, например для  $Fe_{73}Al_{27}$ , в котором оно сопровождается появлением сверхструктурных пиков [19].

**Степень упорядочения и объемная доля кластеров  $D0_3$ -фазы.** Для количественной оценки объемной доли кластеров следует учесть, что для ТОФ-дифрактометра при отсутствии текстурных эффектов, интенсивность сверхструктурных ( $I_S$ ) и основных ( $I_F$ ) пиков есть:

$$I_S \sim \Phi(d)V_S \xi^2(T) j_{hkl} L_{hkl} |F_S|^2;$$

$$I_F \sim \Phi(d)V_F j_{hkl} L_{hkl} |F_F|^2, \quad (1)$$

где  $\Phi(d)$  – эффективный спектр нейтронов для межплоскостного расстояния  $d$ ,  $V_S$  и  $V_F$  – доли объема образца, занятого упорядоченной фазой и матрицей соответственно,  $\xi(T)$  – зависящая от температуры степень упорядочения структуры,  $0 \leq \xi(T) \leq 1$ ,  $j_{hkl}$  – фактор повторяемости,  $L_{hkl}$  – фактор Лоренца ( $L_{hkl} \sim d_{hkl}^4$  для ТОФ-дифрактометра),  $(hkl)$  – индексы Миллера конкретного пика,  $F_S$  и  $F_F$  – структурные факторы. Правильно упорядоченные фазы  $D0_3$  и  $m-D0_3$  возможны только для стехиометрического состава  $Fe_{12}Ga_4 = Fe_{75}Ga_{25}$  с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке.

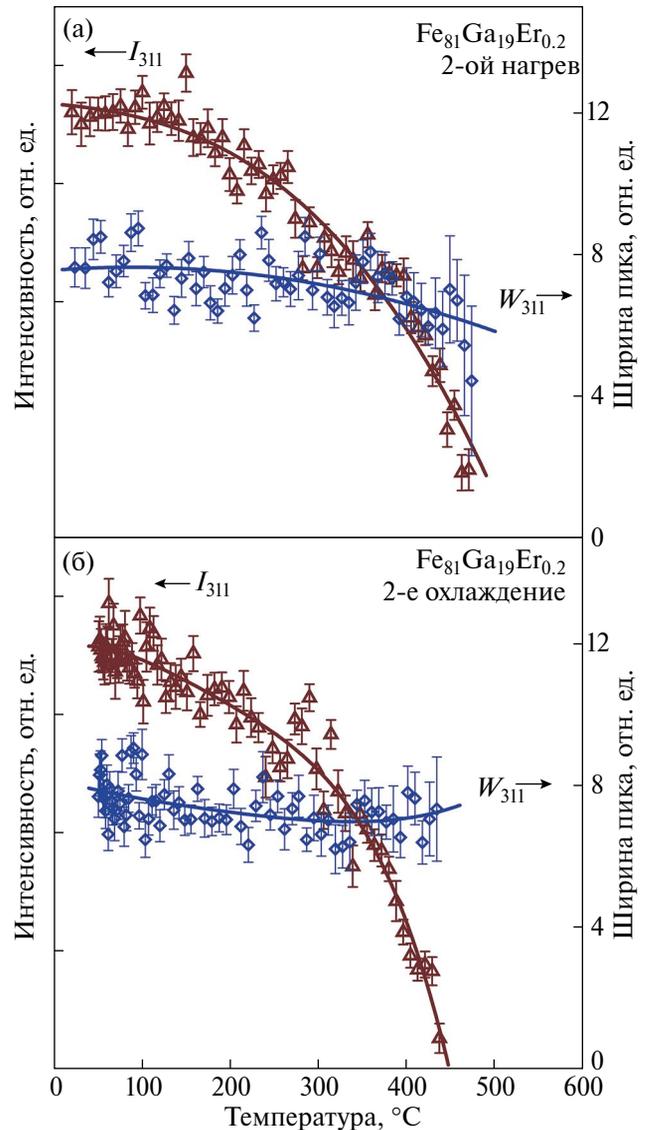
Для такого состава сплава структурные факторы основных,  $F_F$ , и сверхструктурных,  $F_S$ , пиков для обеих фаз  $D0_3$  и  $m-D0_3$  определяются выражениями:

$$F_F = 4(3b_{Fe} + b_{Ga}), \quad F_S = 4(b_{Fe} - b_{Ga}), \quad (2)$$

где  $b_{Fe} = 0.945$ ,  $b_{Ga} = 0.729$  – нейтронные когерентные длины рассеяния (величины  $b$  в единицах  $10^{-12}$  см). Отношение  $I_S/I_F$  позволяет определить отношение  $V_S \xi^2(T)/V_F$ , поскольку все другие множители известны. Делая далее какие-то предположения о степени упорядочения, можно определить долю объема, занимаемую кластерами упорядоченной фазы. Для исключения влияния текстуры, расчеты такого рода следует делать для порядков отражения, например, для 200 и 400.

Еще одним важным фактором является экстинкционное ослабление интенсивностей основных дифракционных пиков. Оценка величины коэффициента экстинкции,  $y_{\text{ext}}(d)$ , была получена из сравнения интенсивностей нескольких порядков отражения (220 с 440, 400 с 800, 422 с 844 и т. д.). Сильная зависимость коэффициента экстинкции от межплоскостного расстояния позволяет считать, что для вторых порядков влияние экстинкции незначительно, и получить, таким образом, оценку  $y_{\text{ext}}$  для первых порядков. Такое сравнение было выполнено по спектрам высокого разрешения и установлено, что для корректного сравнения интенсивностей пиков 200 и 400 надо  $I(400)$  увеличить в 1.4 раза. С учетом этого фактора для сплава состава  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}(\text{Dy}, \text{Tb})_{0.1}$  экспериментальные значения отношения  $I(200)/I(400)$  есть 0.025 до нагрева и 0.031 после охлаждения. Поскольку раздельное определение величин  $V_S$  и  $\xi$  из дифракционных данных невозможно, то для определения доли объема образца, занятого кластерами фазы  $D0_3$ , приходится предполагать ту или иную степень упорядочения ее структуры и наоборот. Для оценок будем считать  $\xi = 1$  (основания для этого будут рассмотрены в разделе Обсуждение) и тогда, учитывая величины структурных факторов и отношение факторов Лоренца  $L_{200}/L_{400} = 16$ , для отношения  $V_S/V_F$  получаем величины 0.42 и 0.52 до нагрева и после охлаждения, соответственно. Учитывая, что  $V_S + V_F = 1$ , получаем окончательно для доли объема образца, занимаемого фазой  $D0_3$ :  $V_S = 0.30$  до нагрева и  $V_S = 0.34$  после охлаждения. Ошибка определения этих величин составляет примерно  $\pm 0.06$ , т. е. их различие входит в величину ошибки. Тем не менее некоторое увеличение  $V_S$  может означать повышение концентрации Ga в кластерах в направлении  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  состава за счет диффузионных процессов при нагреве. Для других изученных составов получены примерно такие же цифры. Поскольку  $V_S$  заведомо не превышает единицу, то минимальная степень упорядочения структуры в кластерах составляет около  $0.3^{1/2} = 0.55$ .

О вариации размеров кластеров фазы  $D0_3$  в ходе нагрева-охлаждения образца можно судить по зависимостям ширин сверхструктурных пиков от температуры. Вклад в ширину дифракционного пика, связанный с размером области когерентного рассеяния ( $L_{\text{coh}}$ ), определяется формулой  $\Delta W \sim 1/L_{\text{coh}}$  и при  $L_{\text{coh}} < 400 \text{ \AA}$  является заметным для пиков, измеренных в режиме среднего разрешения. Для сплава  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Er}_{0.2}$  соответствующие зависимости для процессов второго нагрева и последующего охлаждения показаны на рис. 11. Видно, что значимых изменений ширины пика 311 ни при нагреве, ни при охлаждении не происходит. Превышение ширины пика над вкладом от



**Рис. 11.** Зависимость от температуры интенсивности сверхструктурного (311) пика (левая шкала) и его ширины (правая шкала) сплава  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{Er}_{0.2}$  при его втором нагреве (а) и последующем охлаждении (б). Разбросы, указанные у точек, — статистические. Линии показаны для наглядности.

функции разрешения соответствует размеру кластеров  $L_{\text{coh}} \approx 300 \text{ \AA}$ , который лишь незначительно изменяется с температурой. Это наблюдение свидетельствует о том, что изменения интенсивностей сверхструктурных пиков, также показанные на рис. 11, в основном определяются не долей объема, занимаемого кластерами фазы  $D0_3$ , а степенью упорядочения их структуры. Для составов с другими RE-элементами получены полностью аналогичные зависимости.

**Оценка объемной доли  $m$ - $D0_3$ -фазы.** Явных признаков сверхструктурных пиков, которые можно было бы отнести к модифицированной фазе  $m$ - $D0_3$ , ни в одном из измеренных спектров обнаружено не было. Типичный вид спектра в об-

ласти больших  $d_{hkl}$ , где должны располагаться наиболее интенсивные пики 011 и 211 этой фазы, показан на рис. 12. Хорошо видны слабые сверхструктурные пики 111, 200 и 311 фазы  $D0_3$  и пики 111 и 200 фазы  $A1$ , но в местах расположения пиков 011 и 211 фазы  $m-D0_3$  ничего, кроме флуктуаций фона, не наблюдается. Для стандартной статистики Пуассона флуктуации фона со средним значением  $I_b$  составляют  $\Delta I_b = \pm D_b^{1/2} = 2 I_b^{1/2}$ , где  $D_b$  – дисперсия распределения отсчетов.

Из простого анализа следует, что дифракционный пик можно наблюдать, если его амплитуда удовлетворяет условию:  $A_p > 2\Delta I_b$ , т. е. в 2 раза превышает флуктуации фона. Но, поскольку пики фазы  $m-D0_3$  отсутствуют, то может быть получена только верхняя оценка величины амплитуды. Предполагая, что профили сверхструктурных пиков фаз  $D0_3$  и  $m-D0_3$  примерно одинаковы, по амплитуде пиков можно оценить их интенсивность и, используя далее формулы (1), получить ограничение сверху для фактора  $Q_S$ .

Из расчета по известной структурной модели следует, что величины структурных факторов фазы  $m-D0_3$  такие же, как у  $D0_3$ , т. е. определяются формулами (2), но из-за нарушения кубической симметрии число эквивалентных наборов индексов Миллера уменьшается. Например, для  $\{110\}$  в  $m-D0_3$  только 4 из 12 эквивалентных наборов имеют  $F_S \neq 0$ , т. е. множитель  $j_{hkl}$  в (1) уменьшается в 3 раза. Учитывая все перечисленные факторы, используя известный уровень фона и экспериментальные значения интенсивностей сверхструктурных пиков фазы  $D0_3$ , получено, что фактор  $Q_S = V_S \xi^2$  для  $m-D0_3$  не превышает 10% в сравнении с таким же фактором для  $D0_3$ , т. е.

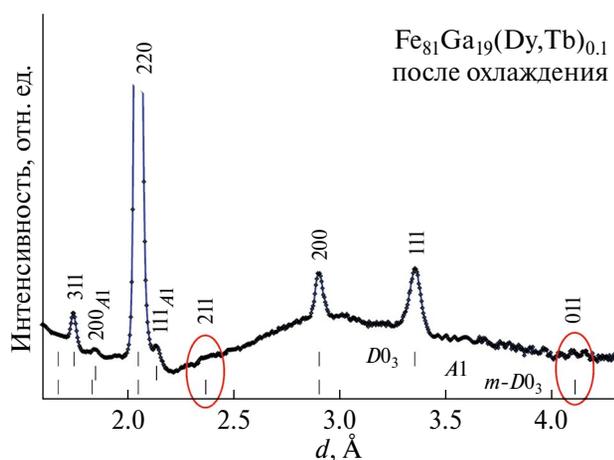
$Q_S(m-D0_3) < 0.1 \cdot Q_S(D0_3)$ . С учетом полученной выше оценки объемной доли фазы  $D0_3$  можно заключить, что доля фазы  $m-D0_3$  заведомо меньше 3% от объема образца.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенных данных следует, что легирование Fe–Ga-сплавов с ~19 ат.% Ga редкоземельным элементом в количестве на уровне 0.1 ÷ 0.2 ат.% не вносит каких-либо принципиальных изменений в процессы структурных перестроек, происходящих при медленных нагревах и охлаждениях сплава. В целом, они протекают одинаково как в исходном  $Fe_{81}Ga_{19}$  сплаве, так и в его легированных микроколичествами RE-элементов (Dy, Er, Tb, Yb) аналогах.

Исходное литое структурное состояние сплавов – неупорядоченная фаза  $A2$ . Исключением являются составы с Tb, в которых уже в исходном состоянии присутствуют кластеры упорядоченной фазы  $D0_3$  с характерными размерами около 60 Å. Это различие, может определяться тем, что в составах с Tb реальное содержание Ga несколько больше, чем в других составах. В исходном состоянии сплавов с другими RE-элементами упорядочение по типу  $D0_3$  тоже присутствует, но в виде областей ближнего порядка, не приводящего к появлению дифракционных пиков. В ходе первого медленного нагрева до 900 °C в этих областях может происходить частичное упорядочение структуры, и, например, в сплаве  $Fe_{81}Ga_{19}Er_{0.2}$  в диапазоне температур ≈ (200 ÷ 500) °C в дифракционных спектрах присутствуют слабые сверхструктурные пики, т. е. в матрице  $A2$  формируются кластеры  $D0_3$  (рис. 8). При  $T > 500$  °C никаких других структурных фаз, кроме  $A2$  и небольшой примеси  $A1$ , в сплавах с ~19 ат.% Ga не наблюдается. При охлаждении во всех сплавах при температуре близкой к 480 °C кластеры фазы  $D0_3$  возникают вновь (их размеры указаны в табл. 1), интенсивность связанных с ними сверхструктурных пиков и, соответственно, фактор  $Q_S = V_S \xi^2$ , характеризующий объем образца, занимаемый кластерами, и степень упорядочения структуры в них, плавно растут вплоть до КТ.

Из дифракционных данных отдельное определение величин  $V_S$  и  $\xi$  невозможно, и для определения доли объема образца, занятого фазой  $D0_3$ , приходится задавать ту или иную степень упорядочения ее структуры. Из рис. 11 видно, что зависимости от температуры интенсивностей сверхструктурных дифракционных пиков при понижении температуры до комнатной выходят на насыщение. Поскольку размеры кла-



**Рис. 12.** Нейтронный дифракционный спектр сплава  $Fe_{81}Ga_{19}(Dy, Tb)_{0.1}$ , измеренный в области больших  $d_{hkl}$  после охлаждения сплава. Масштаб по оси ординат увеличен. Присутствуют основные и сверхструктурные пики фазы  $D0_3$  (111, 200, 220, 311) и пики фазы  $A1$  (111, 200). Пики фазы  $m-D0_3$  (110, 211) в отмеченных интервалах  $d_{hkl}$  отсутствуют.

## ВЫВОДЫ

стеров при этом изменяются незначительно, то можно предполагать, что степень упорядочения их структуры при охлаждении изменяется от нуля при  $T \approx 450^\circ\text{C}$  до величины близкой к единице при КТ. С учетом полученной оценки на фактор  $Q_s$ , получаем, что  $V_s \approx 0.32 \pm 0.06$  при КТ.

Признаками присутствия в сплаве фазы  $m\text{-}D0_3$  могут быть наличие принадлежащих только ей сверхструктурных пиков (011, 211 и т. д.) и характерное расщепление профилей основных дифракционных пиков. Поскольку ни в одном из изученных сплавов этих признаков не было обнаружено, то была сделана попытка оценить возможную долю фазы  $m\text{-}D0_3$  в образцах с помощью анализа флуктуаций фона в нейтронограммах. Из сравнения уровня фона с интенсивностями сверхструктурных пиков фазы  $D0_3$  и из оценки доли объема, занимаемого кластерами  $D0_3$ , следует, что если фаза  $m\text{-}D0_3$  и присутствует в образцах (как это отмечалось в ряде ТЕМ-исследований [4, 5, 7]), то она занимает не более 3% их объема.

Полученные оценки объемных долей справедливы для правильно упорядоченных фаз  $D0_3$  и  $m\text{-}D0_3$ , что возможно только в случае стехиометрического состава  $\text{Fe}_{12}\text{Ga}_4$ . Изученные в настоящей работе сплавы  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}\text{-RE}$  близки к составу  $\text{Fe}_{13}\text{Ga}_3$ , в котором “лишний” атом Fe замещает один из атомов Ga. В принципе, возможны два варианта его расположения – статистическое по четырем позициям (8c) в пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  или упорядоченное в одной из этих позиций. В первом случае эффект учитывается изменением длины когерентного рассеяния атомов Ga с 0.729 до  $0.783 \cdot 10^{-12}$  см, что приводит к некоторому уменьшению контраста, т. е. уменьшению интенсивностей сверхструктурных пиков. Во втором случае в объеме образца возникают структурно упорядоченные области с таким же, как у  $D0_3$ , параметром ячейки ( $a \approx 5.82 \text{ \AA}$ ), дифракционные спектры которых содержат сверхструктурные пики с любым набором индексов Миллера и несколько уменьшенной интенсивностью, по сравнению с интенсивностью соответствующих пиков сплава  $\text{Fe}_{12}\text{Ga}_4$ . В частности, в дифракционных спектрах от этих областей должны наблюдаться пики с индексами Миллера 100, 210 и т. д., разрешенные в примитивной группе симметрии  $Fm\bar{3}m$ . Ни в одном из измеренных нами нейтронных дифракционных спектров таких пиков не наблюдалось. Но они были зарегистрированы в дифракционных данных, полученных на одном из наиболее светосильных синхротронных спектрометров ID28 (источник ESRF, Гренобль) [20]. Однако в этой работе была рассмотрена и другая возможная интерпретация полученных данных.

Методом *in situ* дифракции нейтронов в режиме реального времени получена детальная информация о фазовых превращениях в ряде сплавов  $(\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19})_{1-x}\text{RE}_x$  (RE = Dy, Er, Tb, Yb) в диапазоне температур от комнатной до  $900^\circ\text{C}$ . Установлено, что в сплавах с  $\sim 19$  ат.% Ga и  $x \leq 0.2$  ат.% структурные перестройки протекают одинаково как в исходном  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$  сплаве, так и в его легированных микроколичествами RE-элементов аналогах.

Исходное литое состояние всех сплавов, кроме содержащих Tb, представляет собой неупорядоченную матрицу (фаза A2) с областями ближнего порядка по типу  $D0_3$ . В сплавах с Tb уже в исходном состоянии присутствуют упорядоченные  $D0_3$ -кластеры с характерными размерами на уровне  $60 \text{ \AA}$ .

Медленный нагрев и последующее охлаждение сплавов (скорость  $\pm 2^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) приводит к формированию кластеров фазы  $D0_3$  с размерами в диапазоне (200 ÷ 300)  $\text{ \AA}$ . Температура их формирования при охлаждении примерно одинакова для всех составов сплавов, а именно, около  $480^\circ\text{C}$ . Из анализа ширины сверхструктурных дифракционных пиков следует, что размеры и объемная доля кластеров ( $\sim 0.3$  от объема образца) слабо зависят от температуры. Наоборот, степень упорядочения структуры кластеров изменяется с температурой по закону, характерному для фазовых переходов 2-го рода, она близка к единице при КТ и падает до нуля вблизи температуры перехода.

Поиски структурного упорядочения, соответствующего фазе  $m\text{-}D0_3$ , не привели к положительному результату. Из анализа уровня флуктуаций фона в областях возможного расположения дифракционных пиков этой фазы удалось получить верхнюю оценку ее объемной доли. Оказалось, что она не превышает 3% от объема образца.

Авторы благодарят А. Мохамеда за помощь в подготовке образцов для исследований. Нейтронные дифракционные эксперименты проведены на нейтронном источнике ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Работа выполнена при финансовой поддержке проекта “Жас ғалым” ИРН AP14971722 (А.М. Балагуров и Б. Мухаметулы) и РНФ, проект 22–42–04404.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Summers E.M., Lograsso T.A., Wun-Fogle M.J. Magnetostriction of binary and ternary Fe–Ga alloys // Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 9582–9594.
2. He Y., Jiang C., Wu W., Wang B., Duan H., Wang H., Zhang T., Wang J., Liu J., Zhang Z., Stamenov P., Coey J.M.D., Xu H. Giant heterogeneous magneto-

- striction in Fe–Ga alloys: Effect of trace element doping // *Acta Mater.* 2016. V. 109. P. 177–186.
3. Emdadi A., Palacheva V.V., Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Cheverikin V.V., Cifre J., Golovin I.S. Tb-dependent phase transitions in Fe–Ga functional alloys // *Intermetallics*. 2018. V. 93. P. 55–62.
  4. Jin T., Wang H., Golovin I.S., Jiang C. Microstructure investigation on magnetostrictive  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  and  $(\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x)_{99.8}\text{Tb}_{0.2}$  alloys for  $19 \leq x \leq 29$  // *Intermetallics*. 2019. V. 115. P. 106628.
  5. Wu Y., Chen Y., Meng Ch., Wang H., Ke X., Wang J., Liu J., Zhang T., Yu R., Coey J.M. D., Jiang C., Xu H. Multiscale influence of trace Tb addition on the magnetostriction and ductility of <100> oriented directionally solidified Fe–Ga crystals // *Phys. Rev. Mat.* 2019. V. 3. P. 033401.
  6. Golovin I.S., Palacheva V.V., Mohamed A.K., Cifre J., Dubov L.Yu., Samoylova N.Yu., Balagurov A.M. Mechanical spectroscopy of atomic ordering in Fe–(16–21) Ga–RE alloy // *J. Alloy and Comp.* 2021. V. 864. P. 158819.
  7. Jin T., Wang H., Chen Y., Li T., Wang J., Jiang C. Evolution of nanoheterogeneities and correlative influence on magnetostriction in FeGa-based magnetostrictive alloys // *Mater. Characteriz.* 2022. V. 186. P. 111780.
  8. Adelani M.O., Olive-Méndez S.F., Espinosa-Magaña F., Aquino J.A.M., Grijalva-Castillo M.C. Structural, magnetic and electronic properties of Fe–Ga–Tbx ( $0 \leq x \leq 1.85$ ) alloys: Density-functional theory study // *J. Alloys Comp.* 2021. V. 857. P. 157540.
  9. Головин И.С., Палачева В.В., Мохамед А.К., Балагуров А.М. Структура и свойства Fe–Ga сплавов – перспективных материалов для электроники // *ФММ*. 2020. Т. 121. С. 937–980.
  10. Sumnikov S.V., Bobrikov I.A., Golovin I.S., Balagurov A.M. Bulk vs. surface structural phases in Fe–alloy // *J. Alloys and Comp.* 2022. V. 928. P. 167116.
  11. Liu H., Wang Y., Dong L., Wang H., Zhang Y., Zhang Z., Tan W. Structure and magnetic properties of Fe–Ga ribbons doped by Sn // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2021. V. 32. P. 745–751.
  12. Dai Z., Zhou C., Guo C., Cao K., Zhang R., Chang T., Matsushita Y., Murtaza A., Tian F., Zuo W., Zhang Y., Yang S., Song X. Giant enhancement of magnetostriction in Pt doped FeGa ribbons // *Appl. Phys. Lett.* 2023. V. 123. P. 082402.
  13. Zhang C., Gou J., Yang J., Ma T., Sun L., Sun G., Tian O., Yan G., Chen L., Zhang P., Liu Y. Nanoheterogeneity response in large-magnetostriction Fe–Ga alloys: An in-situ magnetic small-angle neutron scattering study // *Acta Mater.* 2022. V. 225. P. 117594.
  14. Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Лукишина В.А. Влияние отжига в ферромагнитном состоянии на структуру сплава железа с 18 at.% галлия // *ФТТ*. 2019. Т. 61. С. 12–21.
  15. Balagurov A.M., Golovin I.S., Bobrikov I.A., Palacheva V.V., Sumnikov S.V., Zlokazov V.B. Comparative study of structural phase transitions in bulk and powdered Fe-27Ga alloy by real-time neutron thermodiffraction // *J. Appl. Cryst.* 2017. V. 50. P. 198–210.
  16. Lograsso T.A., Ross A.R., Schlagel D.L., Clark A.E., Wun-Fogle M. Structural transformation in quenched Fe–Ga alloys // *J. Alloy. Comp.* 2003. V. 350. P. 95–101.
  17. Balagurov A.M. Scientific reviews: high-resolution Fourier diffraction at the IBR-2 reactor // *Neutron News*. 2005. V. 16. P. 8–12.
  18. Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Sumnikov S.V., Golovin I.S. Coherent cluster ordering in Fe–xAl and Fe–xGa alloys // *J. Alloy and Comp.* 2021. V. 895. P. 162540.
  19. Балагуров А.М., Бобриков И.А., Головин И.С. Эффекты упорядочения в Fe–xAl сплавах // *Письма в ЖЭТФ*. 2019. Т. 110(9). С. 584–590.
  20. Balagurov A.M., Chernyshov D.Yu., Bosak A.A., Bobrikov I.A., Sumnikov S.V., Golovin I.S. In-grain phase separation and structural ordering in Fe–Ga alloys seen from reciprocal space // *Intermetallics*. 2021. V. 128. P. 107016.

## ORDER-DISORDER PHASE TRANSITIONS IN $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ -RE ALLOYS (RE = Dy, Er, Tb, Yb) ACCORDING TO NEUTRON DIFFRACTION DATA

A. M. Balagurov<sup>1,2</sup>, B. Yerzhanov<sup>1,\*</sup>, B. Mukhametuly<sup>1,3,4</sup>, N. Yu. Samoylova<sup>1</sup>,  
V. V. Palacheva<sup>1,2</sup>, S. V. Sumnikov<sup>1,2</sup>, I. S. Golovin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

<sup>2</sup>National Research Technological University “MISiS”, Moscow, 119049 Russia

<sup>3</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050040 Kazakhstan

<sup>4</sup>Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, 050032 Kazakhstan

\* e-mail: bekarys@jinr.ru

New data on the phase compositions and structural transformations in a number of  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$  alloys doped with trace amount ( $\leq 0.2$  at.%) of rare earth elements are presented. The data are obtained in neutron diffraction experiments performed with high resolution and in continuous temperature scanning mode when heated to 900 °C and subsequent cooling. It has been established that structural rearrangements proceed in a generally identical manner both in the original  $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$  alloy and in its doped analogues. Slow heating and subsequent

cooling of the alloys (rate  $\pm 2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) leads to the formation of clusters of the  $D0_3$  phase with sizes in the range (200–300) Å in the matrix of the disordered  $A2$  phase. The sizes and volume fraction of clusters ( $\sim 0.3$  of the sample volume) weakly depend on the specific composition. The degree of ordering of the clusters atomic structure changes with temperature according to a second-order phase transition and is close to unity at room temperature. The search for structural ordering corresponding to the modified  $D0_3$  phase, discovered in a number of electron diffraction studies, did not lead to a positive result.

*Keywords:* Fe–Ga alloys, rare earth elements, structural phase transitions, neutron diffraction, magnetostriction