

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 536.421.1; 539.211; 538.913

ПОЗИТРОННАЯ ДИАГНОСТИКА Fe–Ga СПЛАВОВ

© 2026 г. Л. Ю. Дубов^{a, b}, Ю. В. Штоцкий^{a, b}, О. В. Илюхина^a, Ю. А. Акмалова^b,
Л. И. Будаева^a, С. В. Степанов^{a, b, *}

^aКурчатовский комплекс теоретической и экспериментальной физики, Национальный исследовательский центр
“Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*E-mail: stepanov@itep.ru

Поступила в редакцию 11.04.2025 г.

После доработки 31.07.2025 г.

Принята к публикации 02.08.2025 г.

В работе приведены результаты исследования поведения вакансионных дефектов в сплавах (Fe_{100-x}Ga_x), содержащих от 16.5 до 33% Ga, полученные с помощью спектроскопии времени жизни позитронов (PALS). Установлено, что поведение вакансий в процессах упорядочения в сплавах с содержанием галлия $x > 25$ существенно отличается от сплавов с $x < 25$. Все исследованные сплавы, закаленные при 1000°C, содержат высокую концентрацию вакансионно-углеродных (VC) комплексов ($> 2 \cdot 10^{-4}$ ат⁻¹), в которых время жизни позитронов линейно изменяется от ~ 160 пс при $x = 16.5\%$ до ~ 180 пс при $x = 33\%$ Ga. Наблюдаемые изменения времени жизни позитронов и соответствующие изменения концентрации вакансий коррелируют с периодами перестройки фазового состава образцов.

Ключевые слова: галфенолы, вакансионные комплексы, время жизни позитронов

DOI: 10.56304/S2079562926010082

ВВЕДЕНИЕ

FeGa-сплавы (галфенолы) относятся к магнито-структурным материалам, в которых изменение состояния намагниченности приводит к изменению объема и линейных размеров тела [1]. Благодаря высокой чувствительности к внешним магнитным полям и деформациям галфенолы нашли широкое применение в высокотехнологичных отраслях промышленности: из них изготавливают датчики давления, сенсоры и мощные гидрореконструкторы, приводы для прецизионных станков, активные антивибрационные системы и др. [2, 3].

Для применения в качестве антивибраторов магнито-структурные материалы должны обладать демпфирующей способностью и механической прочностью, а магнитные и механические свойства этих сплавов сильно зависят от атомного упорядочения и концентрации точечных дефектов [4]. Кроме отдельных Fe-вакансий и Ga-вакансий каждая подрешетка может содержать дивакансии и более крупные вакансионные кластеры [5]. Концентрация дефектов зависит от фазового состава сплава и может существенно изменяться в процессе термической обработки.

Спектроскопия времени жизни позитронов (PALS) является одним из наиболее чувствительных методов исследования структуры дефектов

[4, 6]. Этот метод используется для изучения дефектов кристаллической решетки типа открытого объема. Он также показал себя высокоинформативным и при исследовании бинарных сплавов после механической и термической обработки.

МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Образцы поликристаллического галфенола с содержанием 16.5, 18.6, 23.1, 25.5, 26.94 и 33.0 ат. % Ga были приготовлены с использованием Fe марки 008ЖР чистотой 99.99% и Ga (99.999%). Плавление образцов проводилось в индукционной вакуумной мини-печи Indutherm MC-20V в среде аргона. Рабочее пространство печи вакуумировали до остаточного давления 10^{-4} мм рт. ст., затем оно было заполнено аргоном с чистотой 99.999% до получения давления 0.5 атм. Химический состав литых заготовок был определен с точностью до $\pm 0.2\%$ методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS).

Литые заготовки гомогенизировались при 1000°C в течение 20 мин в печах марки СНОЛ 8.2/1100 и затем закаливались в воду. После этого из заготовок изготавливались образцы размером $10 \times 10 \times 2$ мм, с которыми и проводился отжиг.

Закаленные сплавы подвергали изохронному отжигу в вакууме $\sim 10^{-4}$ мм рт.ст. в течение 60 мин

Таблица 1. Фазы $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ сплавов для различных температур отжига

x , ат. % Ga	$T_{\text{отж}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$							
	20	280	400	500	560	630	700	800
16.5	A2							
18.6	A2	A2 + D0 ₃		A2				
23.1	A2 + D0 ₃	D0 ₃		D0 ₃ + L1 ₂	D0 ₃	A2		
25.5	D0 ₃		D0 ₃ + L1 ₂		D0 ₃	B2	A2	
26.9	D0 ₃		D0 ₃ + L1 ₂	L1 ₂	D0 ₁₉	B2	B2	
33.0	B2 + D0 ₃			B2				

при каждой температуре в диапазоне 200–800°C. После каждого этапа отжига образцы исследовались методом PALS, а их фазовый состав контролировался с помощью методов дифракции нейтронов и рентгеноструктурного анализа (XRD).

Нейтронные дифракционные измерения были проведены на реакторе ИБР-2 в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка, ОИЯИ (Дубна), на Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДБР). XRD проводился на установке Bruker AXS D8 ADVANCE с излучением меди $K_{\alpha 1}$ с длиной волны 1.541 Å.

Измерения времени жизни позитронов (PALS) проводились при комнатной температуре с помощью временного спектрометра быстро-быстрых совпадений. Использовался ^{44}Ti -источник позитронов активностью 7 МБк. Временное разрешение спектрометра ~ 230 пс. При проведении позитронных исследований для каждого образца при всех температурах отжига измерялись по 6 отдельных спектров времени жизни позитронов. Статистика каждого временного спектра составляла не менее $4 \cdot 10^6$ отсчетов. Математическая обработка экспериментальных спектров проводилась с помощью программы LT-10 [7] с использованием 2-х экспоненциальной модели, в которой одна из экспонент соответствовала аннигиляции несвязанного позитрона в решетке, а вторая — аннигиляции из захваченного состояния в вакансиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 1 приведены доминирующие фазовые структуры исследованных сплавов при различных температурах отжига, определенные с помощью рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов.

Наиболее надежно определяемым параметром спектров времени жизни позитронов, не зависящим от модели разложения спектров, является среднее время жизни τ_m . Для двухэкспоненциаль-

ной модели $\tau_m = I_1\tau_1 + I_2\tau_2$, где τ_1 — время жизни несвязанного позитрона в решетке, а τ_2 — время жизни позитрона в дефектах вакансионного типа. Анализ соотношения интенсивностей этих компонент по модели захвата позволяет также оценить концентрацию вакансий [8]. Однако следует учитывать, что верхний предел определяемой таким образом концентрации вакансий для сплавов железа составляет $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ ат $^{-1}$ [9].

Характер изменения τ_m заметно отличается для образцов с содержанием Ga ниже и выше стехиометрического состава. Поэтому на рис. 1–2 зависимости τ_m от температуры отжига для двух групп образцов представлены отдельно. Результаты для образцов в исходном состоянии до отжига показаны при $T_{\text{отж}} = 20^\circ\text{C}$.

Наблюдаемые изменения τ_m коррелируют с изменениями фазового состава Fe–Ga сплавов (см. табл. 1). Так в образцах с долей Ga меньше 25% время жизни снижается в области формирования упорядоченной фазы D0₃ при 300–350°C. В образцах, где Ga больше 25%, уменьшение τ_m происходит в области формирования упорядоченных фаз D0₃ и D0₁₉ при 550–600°C. В образце с 33% Ga, где присутствует структура B2, τ_m остается высоким ~ 180 пс при всех температурах отжига.

Очевидно, что эти изменения связаны с трансформацией структуры дефектов вакансионного типа, сопутствующих изменениям фазового состава сплавов.

Зависимость среднего времени жизни позитронов от содержания Ga

Для исходных образцов Fe–Ga сплава после отжига при 1000°C наблюдается монотонный рост значений τ_m при увеличении содержания Ga. При росте доли Ga от 16 до 33% среднее время жизни τ_2 изменялось от ~157 до ~182 пс (рис. 3). Аналогичная

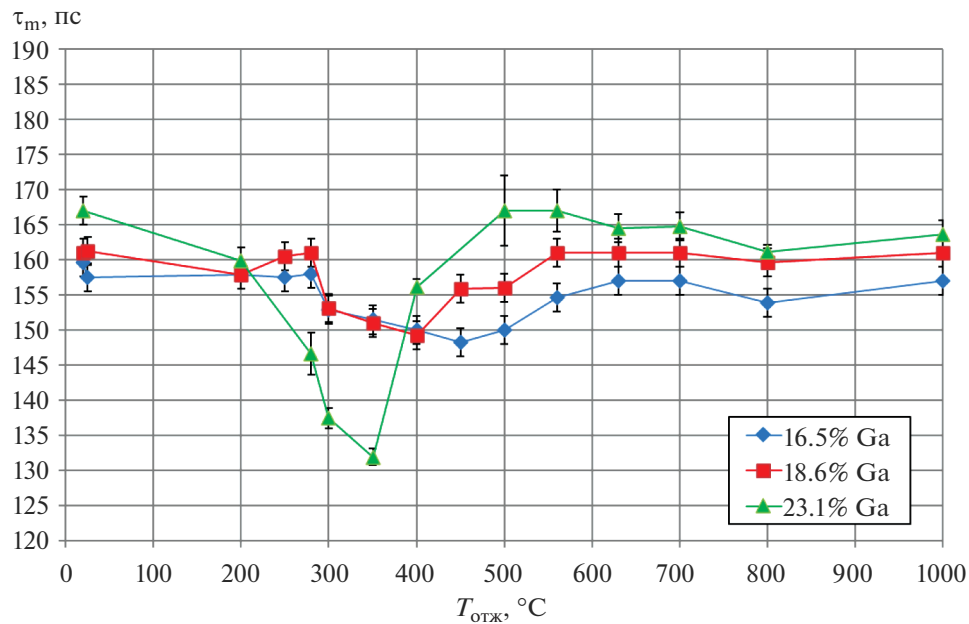


Рис. 1. Изменение среднего времени жизни τ_m при повышении температуры отжига Fe–Ga сплавов с закалкой в воду при содержании Ga от 16.5 до 23.1%.

зависимость наблюдалась и для образцов после отжига при 700, 800°C и повторном отжиге 1000°C.

Отсутствие короткоживущей компоненты в спектрах времени жизни позитронов для этих образцов позволяет утверждать, что все позитроны аннигилируют из связанного состояния в дефектах вакансионного типа. Так как структура решетки сплавов при $T_{отж} > 700^\circ\text{C}$ остается неизменной, и времена жизни позитронов при разных температурах практически совпадают, мы считаем, что все позитроны аннигилируют из захваченного состояния в вакансиях, концентрация которых выше, чем порог насыщения $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ ат}^{-1}$. Время жизни позитронов в вакансиях в этом случае равно их среднему времени жизни. Следовательно, время жизни позитронов в вакансиях зависит от содержания Ga в сплаве.

Результаты рентгеноструктурного анализа (XRD) и дифракции нейтронов показывают, что при данных температурах отжига образцы имеют ОЦК структуру типа A2 или B2. Поэтому размер структурной ячейки в этих сплавах одинаковый, но число атомов Ga в ближайшем окружении вакансии носит случайный характер и может меняться от 0 до 8. В среднем число атомов Ga, декорирующих вакансию, выше в сплавах с более высоким содержанием галлия. Так как время жизни позитрона обратно пропорционально концентрации электронов в области локализации позитрона, попробуем оценить, как меняется электронная плотность в вакансии при увеличении числа атомов Ga в ее ближайшем окружении.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

2.1. Оценка времени жизни позитронов в решетке (τ_{bulk}) сплава $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$

Как известно, изменение числа позитронов N_{e^+} , находящихся в бездефектном материале, описывается дифференциальным уравнением:

$$dN_{e^+} = -\lambda_{bulk} N_{e^+} dt,$$

где λ_{bulk} — скорость аннигиляции термализованного позитрона в бездефектной решетке материала. Скорость аннигиляции пропорциональна концентрации электронов n_e и равна:

$$\lambda_{bulk} = \sigma_{e^+e^-}^{ann} v_{e^+} n_e, \quad (1)$$

где $\sigma_{e^+e^-}^{ann}$ — сечение аннигиляции электрона и термализованного позитрона, усредненное по всем электронам атома, а v_{e^+} — тепловая скорость позитрона. Это выражения можно записать также:

$$\lambda_{bulk} = \pi r_0^2 p_{e^+e^-}^{ann} v_{e^+} n_e, \quad (2)$$

где r_0 — классический радиус позитрона, а $p_{e^+e^-}^{ann}$ — вероятность аннигиляции позитрона с каким-либо одним электроном, но усредненная по всем электронам, находящимся в объеме $\pi r_0^2 v_{e^+}$ в единицу времени.

Произведение $\pi r_0^2 v_{e^+}$ — константа, не зависящая от вещества. Величину $p_{e^+e^-}^{ann} n_e$ можем рассмат-

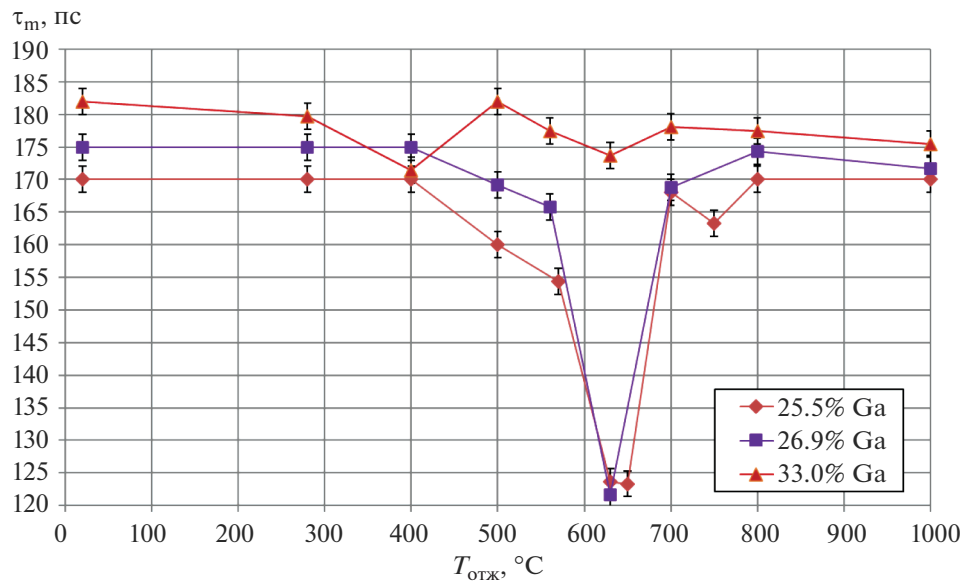


Рис. 2. Изменение среднего времени жизни τ_m при повышении температуры отжига Fe–Ga сплавов с закалкой в воду при содержании Ga от 25.5 до 33.0%

ривать как эффективную концентрацию электронов в решетке, аннигилирующих с термализованными позитронами. Учитывая, что $n_e = Zn_{at}$ и, обозначив $Z_{eff} = p_{e^+e^-}^{ann} Z$

$$\lambda_{bulk} = \pi r_0^2 v_{e^+} p_{e^+e^-}^{ann} Zn_{at} = \pi r_0^2 v_{e^+} Z_{eff} n_{at}. \quad (3)$$

Отсюда эффективное число аннигилирующих электронов, приходящееся на один атом Z_{eff} , можно вычислить через экспериментально определяемое время жизни позитрона в решетке τ_{bulk} :

$$Z_{eff} = \frac{\lambda_{bulk}}{\pi r_0^2 v_{e^+} n_{at}} = \frac{1/\tau_{bulk}}{\pi r_0^2 v_{e^+} \left(\frac{\rho}{A} N_A \right)}, \quad (4)$$

где ρ , A и N_A — соответственно плотность, молярная масса и число Авогадро.

Сравним эффективное число аннигилирующих электронов в атомах Fe и Ga. Подставив в формулу (4) значения для Fe ($\tau_{bulk}^{Fe} = 0.11$ нс, $\rho^{Fe} = 7.8$ г/см³, $A^{Fe} = 55.6$ г/моль) и Ga ($\tau_{bulk}^{Ga} = 0.197$ нс, $\rho^{Ga} = 5.9$ г/см³, $A^{Ga} = 69.7$ г/моль), получим, что один атом галлия дает меньше электронов, участвующих в аннигиляции позитронов, чем атом железа:

$$\frac{Z_{eff}^{Fe}}{Z_{eff}^{Ga}} = \frac{\tau_{bulk}^{Ga} \rho^{Ga} A^{Fe}}{\tau_{bulk}^{Fe} \rho^{Fe} A^{Ga}} = 1.09. \quad (5)$$

Следовательно, увеличение доли галлия должно приводить к снижению эффективной элек-

тронной плотности Fe–Ga сплава и, следовательно, к увеличению времени жизни позитрона.

Для сплава Fe–Ga скорость аннигиляции:

$$\lambda_{bulk}^{Fe-Ga} = \pi r_0^2 v_{e^+} \left(Z_{eff}^{Fe} n_{сплав}^{Fe} + Z_{eff}^{Ga} n_{сплав}^{Ga} \right), \quad (6)$$

где $n_{сплав}^{Fe}$ и $n_{сплав}^{Ga}$ — концентрация атомов Fe и Ga в сплаве. Учитывая (3), получим выражение для скорости аннигиляции:

$$\lambda_{bulk}^{Fe-Ga} = \left(\lambda_{bulk}^{Fe} \frac{n_{сплав}^{Fe}}{n_{чистый Fe}} + \lambda_{bulk}^{Ga} \frac{n_{сплав}^{Ga}}{n_{чистый Ga}} \right). \quad (7)$$

Концентрацию атомов в сплаве можно оценить, разделив число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку, на объем этой ячейки. На каждую ОЦК ячейку (элементарный объем α^3) приходится по два атома и, следовательно, полная концентрация атомов в сплаве будет равна $n_{сплав} = \frac{2}{\alpha^3}$.

Концентрации атомов Fe и Ga равны соответственно:

$$n_{сплав}^{Fe} = \frac{2(1-\delta_{Ga})}{\alpha^3} \text{ и } n_{сплав}^{Ga} = \frac{2\delta_{Ga}}{\alpha^3}, \quad (8)$$

где δ_{Ga} — доля атомов Ga в решетке.

Подставляя выражение (8) в (7) получим:

$$\lambda_{bulk}^{Fe-Ga} = \frac{2}{\alpha^3} \left(\lambda_{bulk}^{Fe} \frac{(1-\delta_{Ga})}{n_{чистый Fe}} + \lambda_{bulk}^{Ga} \frac{\delta_{Ga}}{n_{чистый Ga}} \right). \quad (9)$$

И далее, учитывая (3), получим выражение для времени жизни позитронов в Fe–Ga сплаве:

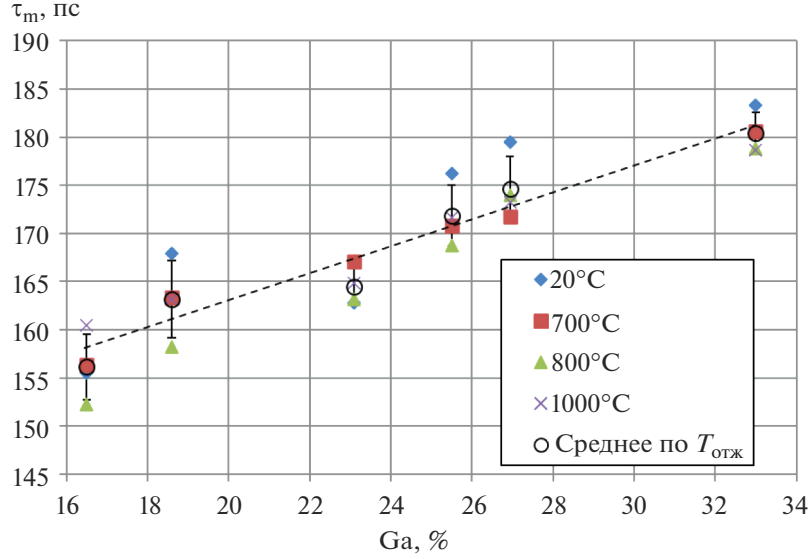


Рис. 3. Зависимость среднего времени жизни τ_m от содержания (ат. %) Ga в Fe–Ga сплавах при $T_{отж} \geq 700^\circ\text{C}$.

$$\tau_{\text{bulk}}^{\text{Fe-Ga}} = \frac{\alpha^3}{2} N_A \cdot \left(\frac{1}{\tau_{\text{bulk}}^{\text{Fe}} \rho_{\text{Fe}}} (1 - \delta_{\text{Ga}}) + \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}^{\text{Ga}} \rho_{\text{Ga}}} \delta_{\text{Ga}} \right)^{-1} \quad (9)$$

Для Fe_3Ga с решеткой типа A2 ($\delta_{\text{Ga}} = 0.25$, $\alpha = 2.91 \cdot 10^{-8}$ см) получим время жизни позитронов в решетке сплава $\tau_{\text{Fe}_3\text{Ga}}^{\text{bulk}} = 118$ пс.

Аналогичный расчет для сплава Fe_3Al дает $\tau_{\text{Fe}_3\text{Al}}^{\text{bulk}} = 115$ пс, в то время как экспериментально определенное τ^{bulk} для Fe_3Al равно ~ 112 пс [10].

Поэтому полученную на основе формулы (9) оценку для Fe_3Ga также можно считать завышенной на 2–3 пс.

2.2. Оценка времени жизни позитрона в вакансиях (τ_V) сплава $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$

Аналогичный подход можно использовать для оценки времени жизни позитрона в моновакансиях ОЦК решетки Fe–Ga сплавов на основе времени жизни в моновакансиях чистого α -железа. Скорость аннигиляции в вакансии λ_V пропорциональна электронной плотности n_e в области локализации позитрона, которая, в свою очередь, определяется количеством электронов Z_{eff} в окружающих ее атомах, способных аннигилировать с позитроном:

$$\lambda_V = g_V n_e, \quad (10)$$

где g_V — коэффициент пропорциональности, определяемый геометрией каждого типа вакансий.

Можно предположить, что для вакансий в ОЦК решетках чистого α -железа и сплава Fe–Ga коэффициент g_V примерно одинаков. Тогда изменение времени жизни позитрона целиком определяется изменением электронной плотности в вакансии, связанной с изменением постоянной решетки и типа окружающих вакансию атомов.

Основной вклад в электронную плотность вакансии дают атомы ближайшего окружения. В ОЦК решетке $N_{\text{ат.окр.}} = 8$. Когда все атомы одинаковые, как в решетке α -Fe, вклад каждого атома ближайшего окружения в плотность электронов, участвующих в аннигиляции в вакансии, равен:

$$n_e^{\text{Fe}} = \frac{n_e}{N_{\text{ат.окр.}}} = \frac{\lambda_V^{\text{Fe}}}{g_V N_{\text{ат.окр.}}} = \frac{1}{8 \tau_V^{\text{Fe}} g_V}, \quad (11)$$

где $\tau_V^{\text{Fe}} = 175$ пс — экспериментально измеренное время жизни позитронов в вакансиях α -Fe [1].

Так как решетка чистого Ga не является ОЦК структурой, геометрический фактор для вакансий может существенно отличаться от g_V в ОЦК решетке Fe–Ga сплава. Поэтому для оценки вклада атомов Ga в электронную плотность вакансии n_e^{Ga} мы воспользуемся отношением $Z_{\text{eff}}^{\text{Fe}}/Z_{\text{eff}}^{\text{Ga}} \approx 1.09$, полученным при расчете τ_{bulk} . Хотя это соотношение было получено для свободных термализованных позитронов, можно ожидать, что пропорция сохраняется и для позитронов, захваченных в вакансии и $n_e^{\text{Fe}}/n_e^{\text{Ga}} = Z_{\text{eff}}^{\text{Fe}}/Z_{\text{eff}}^{\text{Ga}}$.

Так как в α -Fe параметр ОЦК решетки $\alpha_{\alpha\text{-Fe}} = 2.866$ Å, а в сплаве $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ — $\alpha_{\text{Fe}_3\text{Ga}} \approx 2.91$ Å, полученное значение плотности n_e^{Fe} для атома Fe

в решетке $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ нужно скорректировать на изменение объема ОЦК ячейки. Тогда для бинарного сплава скорость аннигиляции позитронов, захваченных в вакансии λ_V , будет равна:

$$\lambda_V = g_V \frac{\alpha_{\text{Fe}}^3}{\alpha_{\text{FeGa}}^3} (N_{\text{Fe}} n_e^{\text{Fe}} + N_{\text{Ga}} n_e^{\text{Ga}}), \quad (12)$$

где N_{Fe} и N_{Ga} – число атомов Fe и Ga в ближайшем окружении вакансии. С учетом (11) и того, что полное число атомов в ближайшем окружении равно 8, получим:

$$\lambda_V = \frac{\alpha_{\text{Fe}}^3}{\alpha_{\text{FeGa}}^3} \left(\frac{8 - N_{\text{Ga}}}{8\tau_V^{\text{Fe}}} + \frac{1.09N_{\text{Ga}}}{8\tau_V^{\text{Fe}}} \right). \quad (13)$$

Тогда для времени жизни позитрона в вакансии сплава Fe–Ga зависимость от числа атомов Ga в ближайшем окружении выглядит следующим образом:

$$\tau_V = \frac{\alpha_{\text{FeGa}}^3}{\alpha_{\text{Fe}}^3} \frac{\tau_V^{\text{Fe}}}{1 - 0.011N_{\text{Ga}}}. \quad (14)$$

В табл. 2 приведены результаты вычислений по формуле (14) для N_{Ga} от 0 до 8.

Полученные оценки показывают, что время жизни позитронов в вакансиях (τ_V) Fe–Ga сплава и при увеличении числа атомов N_{Ga} в ближайшем окружении должно увеличиваться от 183 пс ($N_{\text{Ga}} = 0$) до 198 пс ($N_{\text{Ga}} = 8$), т.к. атом Ga дает меньше электронов, аннигилирующих с позитроном, чем атом Fe на ~9%. Оценка $\tau_V = 183$ пс ($N_{\text{Ga}} = 0$) превышает время жизни в вакансиях чистого $\alpha\text{-Fe}$ (~175 пс), что связано с большим объемом элементарной ячейки в Fe–Ga сплаве.

2.3. Оценка скорости захвата позитронов при равновероятном распределении вакансий по ячейкам ОЦК решетки

Для неупорядоченной фазы A2 можно оценить вероятности разных конфигураций ближайшего окружения вакансии из 8 атомов, включающих различное число атомов Ga. Если в неупорядоченной структуре A2 атом Ga может занимать любой узел решетки с равной вероятностью, то число атомов Ga в ближайшем окружении этого узла N_{Ga} подчиняется биномиальному распределению:

$$p(N_{\text{Ga}}) = (\delta_{\text{Ga}})^N (1 - \delta_{\text{Ga}})^{8-N} C_8^N, \quad (15)$$

где δ_{Ga} – доля Ga в Fe–Ga сплаве, а $C_8^N = \frac{8!}{N!(8-N)!}$ – число сочетаний в ячейке из 8 атомов по N .

Если вакансии могут занимать любой узел решетки с одинаковой вероятностью, то распределение атомов Ga в их ближайшем окружении так-

же будет биномиальным. На каждую ОЦК ячейку приходится по два атома, поэтому концентрация таких ячеек равна $n_{\text{ат}}/2$. На основе распределения (15) можно оценить концентрацию конфигураций с различным числом атомов Ga $n(N_{\text{Ga}})$:

$$n(N_{\text{Ga}}) = p(N_{\text{Ga}}) n_{\text{ат}}/2, \quad (16)$$

где $n_{\text{ат}} = 2/(\alpha_{\text{Fe}_3\text{Ga}})^3 = 8.1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – концентрация атомов в сплаве.

Зная вероятность возникновения конфигурации из N_{Ga} атомов для разных долей Ga в Fe–Ga сплаве в фазе A2 (формула 15) и время жизни позитронов в вакансии, окруженной N_{Ga} атомами (табл. 3), можно оценить средневзвешенное время жизни в вакансиях $\bar{\tau}_V$:

$$\bar{\tau}_V(\delta_{\text{Ga}}) = \sum_{N_{\text{Ga}}=0}^{N_{\text{Ga}}=8} p(\delta_{\text{Ga}})_{N_{\text{Ga}}} \tau_V(N_{\text{Ga}}). \quad (17)$$

Результаты расчетов по формуле (17) приведены в табл. 4, из которых следует, что средневзвешенное время жизни в вакансиях $\bar{\tau}_V$ должно изменяться от 186 пс (16.5% Ga) до 188 пс (33.0% Ga).

Следует отметить, что приведенные оценки справедливы только в случае, когда все конфигурации ближайшего окружения вакансии одинаково стабильны при комнатной температуре, что, по-видимому, не так. В работе [10] было показано, что в сплаве Fe–Al, имеющем схожую структуру со сплавами Fe–Ga, после закалки преимущественно реализуются конфигурации вакансионных ячеек с большим числом атомов Al в ближайшем окружении. После закалки такие вакансионные комплексы $V-n\text{Al}$ ($n > 6$) остаются стабильными, а остальные вакансионные дефекты оказываются подвижными при комнатной температуре и уходят на границы зерен или перераспределяются в пользу комплексов с большим числом атомов Al.

Можно ожидать, что и в сплавах Fe–Ga будут преобладать вакансионные комплексы с большим числом атомов Ga. Тогда среднее время жизни должно быть больше 190 пс. Однако полученные экспериментальные данные показали, что время жизни позитронов в вакансиях имеет гораздо более низкие значения, а также изменяется в достаточно широком диапазоне: от ~157 пс (16.5% Ga) до ~182 пс (33.0% Ga). Поэтому необходимо рассмотреть другие объяснения заниженного времени жизни позитронов в вакансиях Fe–Ga сплава.

2.4. Вакансионно-примесная модель захвата с генерацией вакансий в ячейках с большим N_{Ga}

Наиболее простым объяснением было бы уменьшение среднего времени жизни позитронов по модели захвата, когда часть позитронов анниги-

лирует из захваченного состояния в вакансии, а другая часть с меньшим временем жизни — из свободного состояния в решетке. Однако, модель захвата требует наличия в спектрах времени жизни позитронов короткой компоненты с временем жизни от 25 до 5 пс и интенсивностями от 22 до 5% при изменении концентрации Ga от 16.5 до 33.0%. А, как уже было отмечено выше, данная компонента в спектрах не наблюдается.

Другое объяснение снижения времени жизни позитронов связано с образованием вакансионно-примесных комплексов с атомами междоузельного углерода, кислорода или азота. В работах [11, 12] на примере железа и вольфрама показано, что включение таких междоузельных примесей в состав вакансионно-примесных комплексов снижает время жизни позитронов в моновакансиях на 15–25 пс. Для получения Fe–Ga сплавов использовалось технически чистое железо 005ЖР с массовой долей углерода $5 \cdot 10^{-5}$. Если содержание углерода в Ga мало по сравнению с железом, то концентрация углерода в сплаве Fe₃Ga составит 0.015 ат. % (или $1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), что соизмеримо с ожидаемой концентрацией закалочных вакансий (плотность термодинамических вакансий при 700°C $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

Если так же, как и в железе, вакансии и междоузельный углерод подвижны в решетке Fe–Ga сплава при комнатной температуре, и углерод имеет положительную энергию связи с вакансиями, то образование вакансионно-углеродных (VC) комплексов — это диффузионно-контролируемый процесс. При фиксированной температуре возникает термодинамическое равновесие. Равновесный уровень комплексов VC определяется энергией связи VC комплекса и скоростью диффузии вакансий и углерода. В железе энергия связи $E_{VC}^b \approx 2 \text{ эВ}$, атомы углерода подвижны при температуре больше 350 K, а диссоциация VC комплексов начинается при 490 K. При комнатной температуре вакансии имеют высокую подвижность, а скорость распада VC комплексов крайне мала. Если эти условия сохраняются и в Fe–Ga сплавах, то равновесная концентрация VC комплексов при комнатной температуре будет близка к концентрации либо вакансий, либо углерода: $n_{VC} \approx \min(n_V, n_C)$. При избытке углерода возможно образование комплексов с двумя атомами углерода VC₂, но в чистом железе такие комплексы не являются центрами захвата позитронов. Если энергия образования вакансий E_V^f в Fe₃Ga не больше 0.72 эВ, концентрацию вакансионно-примесных комплексов для всех наших образцов можно принять $n_{VC} \sim n_C$. Для сравнения, энергия формирования вакансий железа, рассчитанная в ра-

Таблица 2. Время жизни позитронов τ_V в вакансиях Fe–Ga сплава в зависимости от числа атомов N_{Ga} в ближайшем окружении из 8 атомов

N_{Ga}	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$\tau_V, \text{пс}$	183	185	187	188	190	192	194	196	198

Таблица 3. Средневзвешенное время жизни позитронов в вакансиях железа ($\bar{\tau}_V$) Fe–Ga сплава

$\delta_{Ga}, \%$	16.5	18.6	23.1	25.5	26.9	33.0
$\bar{\tau}_V, \text{пс}$	186.0	186.3	186.9	187.1	188.1	188.0

боте [13], для Ni₂FeGa сплава $E_V^f = 0.72 \text{ эВ}$, а в сплаве Fe₃Al $E_V^f = 0.87 \text{ эВ}$.

Таким образом, можно предположить, что после закалки все вакансии либо захватывают атом C (VC комплекс), либо занимают место в окружении достаточно большого числа атомов Ga (комплексы V–7Ga или V–8Ga), либо уходят на стоки (например, границы зерен). Концентрация VC комплексов с низким временем жизни во всех сплавах примерно $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а концентрация комплексов V–7/8Ga существенно зависит от доли Ga в сплаве. Если углерода не хватает для декорирования всех вакансий, то среднее время жизни позитрона будет расти пропорционально доле не занятых углеродом вакансий.

Считая, что коэффициент захвата позитронов всеми вакансиями примерно одинаковый, их время жизни можно оценить как средневзвешенное:

$$\tau_{\text{avg}} = (\tau_V n_V + \bar{\tau}_{VC} n_{VC}) / (n_V + n_{VC}),$$

где $\bar{\tau}_{VC}$ — среднее время жизни в углеродно-вакансионных комплексах; n_{VC} — число углеродно-вакансионных комплексов; τ_V и n_V — соответственно, время жизни и концентрация вакансий без углерода, окруженных 7–8 атомами Ga.

При определении n_{VC} следует также учесть, что концентрация углерода уменьшается при увеличении доли Ga в сплаве.

В силу случайного расположения углерода в решетке возможно образование VC комплексов с любым количеством атомов Ga в ближайшем окружении. Хотя энергия формирования таких комплексов будет различна, для оценки будем считать их образование равновероятным. Тогда распределение атомов галлия в ближайшем окружении VC будет совпадать с биномиальным распределением (13). Поэтому среднее время жизни позитрона в VC комплексах можно оценить по формуле, аналогичной выражению (15):

$$\bar{\tau}_{VC}(\delta_{Ga}) = \sum_{N_{Ga}=0}^{N_{Ga}=8} p(\delta_{Ga})_{N_{Ga}} \tau_{VC}(N_{Ga}).$$

Здесь $\tau_{VC}(N_{Ga}) = \tau_V(N_{Ga}) - \Delta\tau_C$, где значения $\tau_V(N_{Ga})$ приведены в табл. 4, а $\Delta\tau_C$ — уменьшение времени жизни в вакансии за счет внедрения атома углерода — является варьируемым параметром модели.

Время жизни позитронов в вакансиях может снижаться также из-за уменьшения свободного объема вакансии в связи с внутренней релаксацией ближайших соседних атомов Ga в направлении вакансии. Этот фактор может быть весьма существенным. Так в работе [5] время жизни в вакансии для Fe₃Al вместо ожидаемых 192 пс с учетом релаксации было получено $\tau_2 \approx 182$ пс. Поэтому значение времени жизни в вакансиях без углерода следует брать как $\tau_V = \tau_V(N_{Ga} = 7/8) - \Delta\tau_r$, где $\Delta\tau_r$ характеризует отличие релаксации в вакансии с 7 или 8-ю атомами Ga в ближайшем окружении от релаксации в чистом железе (оценка τ_V в табл. 4 сделана на основе экспериментального времени жизни в релаксировавшей вакансии Fe).

Данная модель содержит три основных варьируемых параметра:

- 1) число атомов Ga, стабилизирующих V–*n*Ga комплекс при комнатной температуре;
- 2) изменение времени жизни позитронов в VC комплексах, равное $\Delta\tau_C$;
- 3) величина релаксации вакансий с *n* атомами Ga в ближайшем окружении, равная $\Delta\tau_r$.

Предложенная модель позволяет описать экспериментальную зависимость (рис. 3) при $\Delta\tau_C = 25$ пс и $\Delta\tau_r = 15$ пс при условии, что комплексы V–7/8Ga являются неподвижными.

3. ОСНОВНЫЕ ВЫВООДЫ

На основании полученных результатов и предложенной модели можно сделать следующие выводы:

1. Стабильность вакансионных дефектов при комнатной температуре в сплавах Fe_{1–*x*}Ga_{*x*} после закалки обеспечивается ближайшим окружением из большого числа атомов Ga ($N_{Ga} > 6$), а декорирование вакансий междоузельными атомами углерода увеличивает энергию активации такого комплекса и снижает наблюдаемое время жизни позитронов в вакансиях.

2. При 1000°C все сплавы находятся в неупорядоченном состоянии с ОЦК решеткой, число термодинамических вакансий достаточно велико ($\sim 10^{-3}–10^{-4}$), и все атомы в решетке весьма подвижны. Поэтому число атомов Ga распределяется по ячейкам решетки в соответствии с биноми-

нальным распределением. Наибольшей энергией связи обладают комплексы с большим числом атомов Ga. При закалке в воду комплексы с $N_{Ga} > 6$ фиксируются и при температурах отжига ниже 300°C остаются неподвижными. Комплексы с $N_{Ga} < 6$ оказываются подвижными при комнатной температуре и уходят на границы зерен либо декорируются атомами C.

3. При закалке в воду от 1000°C сплавы с низким содержанием Ga остаются в неупорядоченной A2 фазе, где N_{Ga} в ближайшем окружении подчиняется биномиальному распределению. Сплавы с составом, близком к стехиометрическому, для Fe₃Ga успевают частично перейти в упорядоченную фазу D0₃, где $N_{Ga} = 2$, а сплав с 33% Ga формирует структуру B2 с ОЦК решеткой, в которой при стехиометрическом составе было бы $N_{Ga} = 8$.

4. В сплавах Fe_{83.5}Ga_{16.5} и Fe_{81.4}Ga_{18.6} не хватает Ga для формирования полноценной фазы D0₃, и эти сплавы при всех температурах отжига имеют неупорядоченную структуру A2, в которой присутствуют стохастические флуктуации числа атомов Ga в ячейках кристаллической решетки. В процессе закалки вакансии связываются в комплексы с 7–8 атомами Ga, а также захватывают междоузельный углерод. Статистические оценки показывают, что концентрация таких комплексов может быть на уровне $4 \cdot 10^{-4}$ ат⁻¹. Небольшой объем фазы D0₃, образующейся, вероятно, в виде нанодоменов, приводит к относительно небольшому снижению концентрации вакансий при температурах 300–400°C до уровня $\sim 10^{-5}$ ат⁻¹.

5. Для сплавов с составом, близком к стехиометрическому, переход из A2 в D0₃ происходит при температурах выше 300°C, когда происходит активация VC комплексов, и подвижность вакансий позволяет атомам Ga достаточно быстро диффундировать по решетке, чтобы занять энергетически более выгодную конфигурацию. В решетке D0₃ в ближайшем окружении вакансии находится всего два атома Ga, что, по-видимому, недостаточно для стабилизации вакансий даже при комнатной температуре. Поэтому в процессе отжига все вакансии в упорядоченной фазе уходят на границы зерен. В результате в сплаве Fe_{76.9}Ga_{23.1}, перешедшем в D0₃ фазу, концентрация вакансий резко снижается до уровня $\sim 10^{-6}$ ат⁻¹. При 400°C в Fe_{76.9}Ga_{23.1} начинается фазовый переход D0₃ → L1₂, и концентрация вакансий снова увеличивается, что связано, по-видимому, с генерацией структурных вакансий на границах некогерентных фаз. При 500°C концентрация этих вакансий достигает максимума. При 650°C происходит обратный переход L1₂ → D0₃, но, видимо, неполный, и условия для генерации высокой концентрации термодинамических вакансий сохраняются. При температуре отжига 700°C образец переходит в неупорядочен-

ную фазу A2, в которой также наблюдается высокая концентрация термодинамических вакансий.

6. Даже при небольшом превышении доли Ga над стехиометрическим составом, как в $\text{Fe}_{74.5}\text{Ga}_{25.5}$, концентрация вакансий в фазе D0₃ остается высокой ($>2 \cdot 10^{-4} \text{ ат}^{-1}$), что говорит о формировании VC комплексов с более чем шестью атомами Ga в ближайшем окружении, т.е. избыточные атомы Ga распределяются по ячейкам решетки D0₃ не случайным образом, а группируются вокруг вакансий.

7. Отжиг вакансионных комплексов в структуре L1₂ можно наблюдать на примере сплава $\text{Fe}_{74.5}\text{Ga}_{25.5}$. При температуре 500°C образец переходит в фазу L1₂. В ГЦК решетке естественное число атомов Ga в ближайшем окружении атома Fe равно 4. В следующем по близости положении находятся восемь атомов Fe, т.е. можно считать, что максимальное число ближних атомов равно 12. Если предположить случайное распределение избыточных атомов Ga по ячейкам, можно оценить концентрацию ячеек с различным числом атомов Ga по биномиальному распределению. Так как избыток Ga в данном сплаве по сравнению со стехиометрическим составом совсем небольшой, его не хватает на создание достаточного количества флуктуаций Ga в ближайшем окружении вакансий. Если бы комплексы вакансий с 6 атомами Ga удерживали вакансию на месте, мы наблюдали бы концентрацию вакансий порядка $7 \cdot 10^{-4} \text{ ат}^{-1}$. Комплексов с $N_{\text{Ga}} = 7$ может быть уже только на 2 порядка меньше ($7 \cdot 10^{-6} \text{ ат}^{-1}$). Возможно поэтому большинство вакансий остаются подвижными и постепенно отжигаются при температурах 500 и 560°C. В эксперименте мы наблюдаем снижение концентрации вакансий до уровня $10^{-5} - 10^{-6} \text{ ат}^{-1}$.

8. В сплавах с содержанием Ga 26.9% число вакансионных комплексов с $N_{\text{Ga}} = 7$ может быть уже порядка $4 \cdot 10^{-4} \text{ ат}^{-1}$. Возможно, именно этим и объясняется высокая концентрация вакансий вплоть до 560°C.

9. При отжиге образцов $\text{Fe}_{74.5}\text{Ga}_{25.5}$ и $\text{Fe}_{73.1}\text{Ga}_{26.9}$ при температуре 620°C сплавы переходят в фазу D019 с тетрагональной решеткой. При этом концентрация вакансий становится меньше, чем 10^{-6} ат^{-1} .

10. При температурах больше 700°C сплавы переходят в неупорядоченную фазу A2 с ОЦК решеткой, где стохастические флуктуации захватывают при остывании термически равновесные вакансии и создают значительное ($>2 \cdot 10^{-4} \text{ ат}^{-1}$) количество вакансионных комплексов с более чем шестью атомами Ga в ближайшем окружении.

11. Сплав $\text{Fe}_{67.0}\text{Ga}_{33.0}$ при любых температурах отжига содержит значительную долю фазы B2 с

ОЦК решеткой, где один атом Fe окружен 8 атомами Ga, и возможная концентрация вакансионных комплексов с более чем семью атомами всегда больше, чем $2 \cdot 10^{-3} \text{ ат}^{-1}$. Поэтому в данном образце вакансии малоподвижны, и их концентрация не опускается ниже максимального наблюдаемого предела $2 \cdot 10^{-3} \text{ ат}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы упорядочения в сплавах Fe–Ga с содержанием Ga от 16.5 до 33.0 ат. % были исследованы методом измерения времени жизни позитронов (PALS) в сочетании с рентгеноструктурным анализом и нейтронной дифракцией. После закалки образцов от 1000°C в воду при изменении концентрации Ga от 16.5% до 33.0% время жизни позитронов в дефектах вакансионного типа меняется от ~157 пс до ~182 пс. В работе приведены результаты исследования динамики дефектов вакансионного типа при фазовых переходах при различных температурах отжига сплавов в диапазоне от 200°C до 800°C.

Отсутствие короткой компоненты в спектре времени жизни свидетельствует о высокой концентрации вакансий (не менее $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) во всех образцах, что позволило дать верхнюю оценку энергии образования вакансий в сплавах Fe–Ga: $E_V^f = 0.72 \text{ эВ}$.

Для объяснения полученных результатов предложена вакансионно-примесная модель, предполагающая наличие в образцах Fe–Ga сплава после закалки двух типов вакансионных дефектов, являющихся центрами захвата позитронов: вакансионно-углеродные комплексы с относительно низким временем жизни позитронов и вакансии, окруженные большим числом атомов Ga (комплексы V–7Ga или V–8Ga) с временем жизни позитронов порядка 187 пс.

Вакансионно-примесная модель позволила оценить смещение времени жизни в вакансии из-за внедрения атома углерода $\Delta\tau_c = 25 \text{ пс}$, а также сделать предположение о более высокой степени релаксации решетки в области вакансии в случае большого числа атомов Ga (7–8 атомов) в ее ближайшем окружении ($\Delta\tau_r = 15 \text{ пс}$).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам Национального университета науки и технологии “МИСИС” (Москва) профессору, д.ф.-м.н. Головину Игорю Станиславовичу и к.т.н. Палачевой Валерии Валерьевне за изготовление серий образцов и обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена в рамках финансирования государственного задания НИЦ “Курчатовский инсти-

тут”. Экспериментальная часть работы осуществлена при поддержке и с использованием оборудования Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>; НИЦ “Курчатовский институт”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Clark A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M., Lograsso T.A., Schlagel D.L. // IEEE Trans. Magn. 2000. V. 36. P. 3238.
2. Atulasimha J., Flatau A.B. // Smart Mater. Struct. 2011. V. 20. P. 043001.
3. Srisukhumbowornchai N., Guruswamy S. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 5680.
4. Golovin I.S., Dubov L.Yu., Funtikov Yu.V., Palacheva V.V., Cifre J., Hamana D. // Phys. Met. Mater. Sci. 2015. V. 46. P. 1131–1139.
5. Čížek J., Lukáč F., Melikhova O., Procházka I., Kužel R. // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 4068–4078.
6. Hautojarvi P., Corbel C. // Proc. Int. School of Physics “Enrico Fermi”. Dupasquier A., Mills A.P. (Eds.). 1995. P. 491.
7. Giebel D. and Kansy J. // Phys. Procedia. 2012. V. 35. P. 122.
8. Brandt W. // Appl. Phys. 1974. V. 5. P. 1.
9. Melikhova O., Čížek J., Kuriplach J., Procházka I., Lukáč F., Cieslar M., Anwand W., Brauer G. // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 265. P. 012016.
10. Melikhova O., Cizek J., Kuriplach J., Prochazka I., Cieslar M., Anwand W., Brauer G. // Intermetallics. 2010. V. 18. P. 592–598.
11. Yabuuchi A., Tanaka M., Kinomura A. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 24.
12. Dubov L.Yu., Shtotsky Yu.V., Akmalova Yu.A., Funtikov Yu.V., Palacheva V.V., Golovin I.S. // Mater. Lett. 2016. V. 171. P. 46–49.
13. Press M.R., Khanna S.N., Jena P., Puska M.J. // Z. Phys. B: Cond. Matter. 1990. V. 81 (2). P. 281–289.

Positron Diagnostics of Fe–Ga Alloys

L. Yu. Dubov^{1, 2}, Yu. V. Shtotsky^{1, 2}, O. V. Ilyukhina¹, Yu. A. Akmalova²,
L. I. Budaeva¹, and S. V. Stepanov^{1, 2, *}

¹National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: stepanov@itep.ru

Received April 11, 2025; revised July 31, 2025; accepted August 2, 2025

Abstract—In the present work we study dynamics of vacancy-type defects in Fe–Ga alloys (galphenols) with gallium content ranging from 16.5 to 33.0%. At the beginning, a brief overview of the basic properties and crystal structure of Fe–Ga alloys is presented. Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS), Neutron Diffraction and X-Ray Diffraction (XRD) methods show a high degree of correlation in changes in the positron lifetime and phase composition of the samples. A comparison of positron data and the results of structural analysis reveal notably different behaviour of defects ordering in alloys with gallium content x higher and lower than 25%. All the alloys quenched at 1000°C demonstrate high concentration of iron monovacancies ($>2 \times 10^{-4} \text{ at}^{-1}$), and positron lifetime linearly grows from ~160 ps at $x = 16.5\%$ to ~180 ps at $x = 33.0\%$ (tangent 1.5 ps/1%Ga). The observed changes of the positron lifetime correlate with phase composition of the samples.

Keywords: galphenols, vacancy complexes, positron lifetime