05

Магнитные свойства Fe-Ge с малым содержанием атомов Ge: первопринципное моделирование

© М.А. Загребин[1,2], И.А. Маркович[2], М.В. Матюнина[1], О.О. Павлухина[1]

[1] Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия
[2] Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
Челябинск, Россия

E-mail: miczag@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 сентября 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 12 ноября 2025 г.

В работе методами теории функционала плотности исследованы магнитные свойства неупорядоченной фазы $A2$ сплавов $Fe_{100-x}Ge_x$. Полученное в работе распределение параметров магнитного обменного взаимодействия J_{ij} демонстрирует нелинейное поведение. Наибольшее ферромагнитное взаимодействие в первой координационной сфере составляет ≈ 23.3 meV. В третьей и четвертой координационных сферах наблюдается антиферромагнитное обменное взаимодействие, которое достигает значения ≈ -2.5 meV. Температуры магнитного перехода, рассчитанные с использованием приближения молекулярного поля на основании экспериментальных значений a и параметров a_0, рассчитанных в рамках теории функционала плотности, показывают наличие концентрационного интервала $4 \le x \le 8$ at.% в котором T_C возрастает. Сечение распределения рассчитанных значений температуры Кюри показывает, что для исследуемых сплавов Fe-Ge при параметрах решетки менее 2.74 и более 2.94 Å возможно построить зависимость $T_C(x)$, удовлетворяющую экспериментальной.

Ключевые слова: сплавы Fe-Ge, теория функционала плотности, обменное взаимодействие, температура Кюри.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62153.4k-25

1. Введение

Интерес научного сообщества к исследованию и разработке многофункциональных материалов на основе железа постоянно растет. Спрос на экологически чистые материалы делает эти сплавы особенно привлекательными. Уникальное сочетание механических, магнитных, электрических характеристик сплавов Fe-Me (Me = Al, Ga, Ge) с высокими значениями магнитострикции в малых магнитных полях [1,2] вызывает особый интерес исследователей и делает их перспективными для создания датчиков и актуаторов и других магнитомеханических устройствах. Способность преобразовывать магнитную энергию в механическую и наоборот позволяет использовать данные сплавы в промышленности, энергетике, автомобильной технике и других областях. Таким образом, исследования сплавов Fe-Me (Me=Al, Ga, Ge) остаются актуальными как с точки зрения фундаментальной науки, так и практического применения, что подтверждается постоянным ростом числа публикаций в этой области.

Экспериментальные исследования показывают, что на фазовых диаграммах систем $Fe_{100-x}Me_x$ (Me = Al, Ga, Ge) в диапазоне концентраций от 0 до 10 at.% обнаруживается присутствие неупорядоченной ОЦК структуры $A2$ (группа симметрии № 229, Im-3m, прототип α-Fe). При этом наблюдается схожее поведение температуры Кюри. В однофазной области $A2$ отмечается постепенное снижение температуры Кюри T_C, которое становится более резким при формировании структуры $D0_3$. Это сопровождается появлением двухфазной области, что влияет на магнитные характеристики материала [3].

Комплексный подход с использованием вычислений *ab initio* и моделирования методом Монте-Карло при расчете температуры Кюри, представленный в работах [4–7], показал интересную особенность получаемых результатов. В области концентраций $x > 12$ at.% наблюдается нисходящее поведение зависимости кривых $T_C(x)$ в сплавах $Fe_{100-x}Al_x$, $Fe_{100-x}Ga_x$, и $Fe_{100-x}Ge_x$. Однако в области меньшей концентрации поведение экспериментальной кривой воспроизвести не удается: исследования показывают противоположную тенденцию — температура Кюри возрастает с изменением концентрации Me = Al, Ga, Ge от нуля до 12 at.%. Авторы объясняют данное поведение усилением обменного взаимодействия J_{ij} между атомами железа, а также увеличением магнитного момента атомов Fe μ_{Fe}. Таким образом, полученные результаты указывают на сложную взаимосвязь между структурой, составом и магнитными свойствами сплавов $Fe_{100-x}Me_x$ (Me = Al, Ga, Ge), что открывает новые перспективы для фундаментального исследования механизмов формирования магнитных свойств в этих материалах.

В данной работе проводится анализ влияния параметра кристаллической решетки и концентрации немагнитных атомов Ge на обменное взаимодействие, а также температуру Кюри структуры $A2$ сплава $Fe_{100-x}Ge_x$ при помощи первопринципного моделирования.

2. Детали вычислений

Для моделирования магнитных свойств в системе $Fe_{100-x}Ge_x$ ($0 \le x \le 14$ at.%.) был использован метод функций Грина Корринги-Кона-Ростокера, реализованный в программном пакете SPRKKR (a Spin Polarized Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker code) [8]. В работе исследовалась разупорядоченная структура $A2$. Для данной фазы атомы Fe и Ge распределяются случайным образом в позиции Уайкова $2a$ (0, 0, 0). Для создания нестехиометрических составов использовалось одноузельное приближение когерентного потенциала (Coherent potential approximation — CPA), которое позволяет построить усредненный потенциал для узла решетки, занятого несколькими типами атомов [8]. Следует отметить, что данное приближение успешно описывает свойства многих композиционно неупорядоченных (нестехиометрических) сплавов.

На первом этапе были выполнены расчеты постоянных магнитного обменного взаимодействия Гейзенберга J_{ij} в формулировке А. Лихтенштейна и др. [9]. Расчеты включали использование спин-поляризованного скалярно-релятивистского гамильтониана Дирака с обрезанием орбитального момента $l_{\max} = 2$. Для проведения как самосогласованных вычислений, так и вычислений J_{ij}, было сгенерировано 4495 k-точек сеткой размером $57 \times 57 \times 57$. Учет взаимодействий выполнен вплоть до 49 координационной сферы и ограничен значением, кратным 6 параметрам решетки. Для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение в формулировке Пердью, Берка, Эрнцерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof — PBE) [10]. Полученные постоянные магнитного обменного взаимодействия были использованы для оценки температуры Кюри T_C в приближении молекулярного поля [11]. Параметр кристаллической решетки изменялся в диапазоне $2.7 \le a \le 3.0$ Å.

3. Результаты и обсуждение

На первом этапе расчет параметров магнитного обменного взаимодействия был выполнен для структуры $A2$ сплава $Fe_{98}Ge_2$ при экспериментальном значении параметра решетки $a_{\exp} = 2.87$ Å [12]. На рис. 1 представлены значения J_{ij} между атомами Fe в зависимости от расстояния между атомами (в единицах параметра кристаллической решетки). Обменное взаимодействие между парами атомов Ge-Ge и Fe-Ge не превышает значения 0.1 meV и исключено из рассмотрения. Как

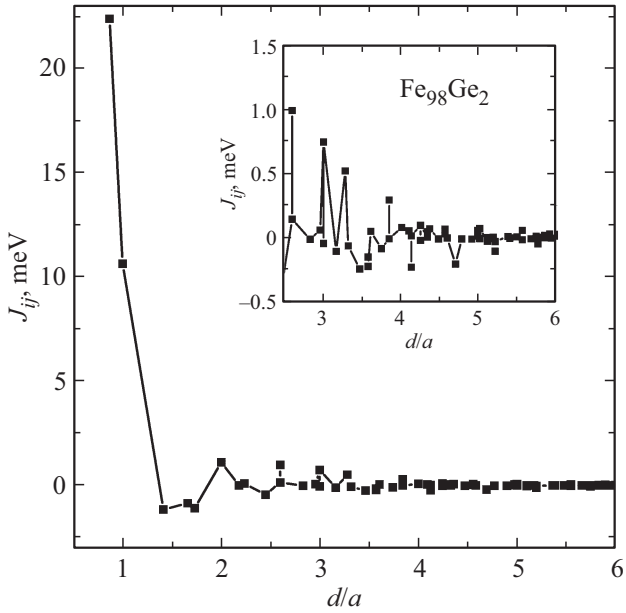


Рис. 1. Постоянные магнитного обменного взаимодействия J_{ij} в зависимости от расстояния, вычисленные с использованием экспериментального значения параметра кристаллической решетки $a_{\exp} = 2.87$ Å [12]. На вставке представлена область $d/a > 2.5$ в укрупнённом по вертикали масштабе.

можно видеть из рисунка J_{ij} демонстрируют осциллирующее, затухающее поведение. Наибольшие ФМ взаимодействие наблюдается в первой координационной сфере атомов Fe и составляет ≈ 22.3 meV. Далее рассмотрим, как изменяются значения J_{ij} в зависимости от параметра кристаллической решетки и концентрации атомов Ge.

На рис. 2 представлено распределение постоянных магнитного обменного взаимодействия серии сплавов $Fe_{100-x}Ge_x$. от значения кристаллической решетки и концентрации атомов Ge для первых четырех координационных сфер (на расстоянии $\sqrt{3}/2a$ — рис. 2, a, на расстоянии a — рис. 2, b, на расстоянии $\sqrt{2}a$ — рис. 2, c и на расстоянии $\sqrt{11}/2a$ — рис. 2, d).

Распределение J_{ij} имеет нелинейное поведение. Между ближайшими атомами Fe (рис. 2, a) в зависимости от концентрации Ge изменение составляет не более 6.5 meV, от ≈ 18.5 meV для чистого Fe до ≈ 25 meV в случае $Fe_{86}Ge_{14}$. Отметим, что такое увеличение соответствует области параметров решетки $a = 2.85-2.86$ Å, близких к экспериментальному значению. В области значений $a \le 2.72$ Å J_{ij} демонстрируют слабую зависимость от концентрации Ge, изменяясь на 2 meV ($\approx 21- \approx 23$ meV), в то время как в области значений $a \ge 2.92$ — изменение J_{ij} составляет более 4 meV ($\approx 20- \approx 24.5$ meV).

Во второй координационной сфере (на расстоянии a, рис. 2, b) распределение обменных параметров отличается и можно выделить две области на распределении в зависимости от параметра кристаллической решетки. В первой области с малыми значениями параметров

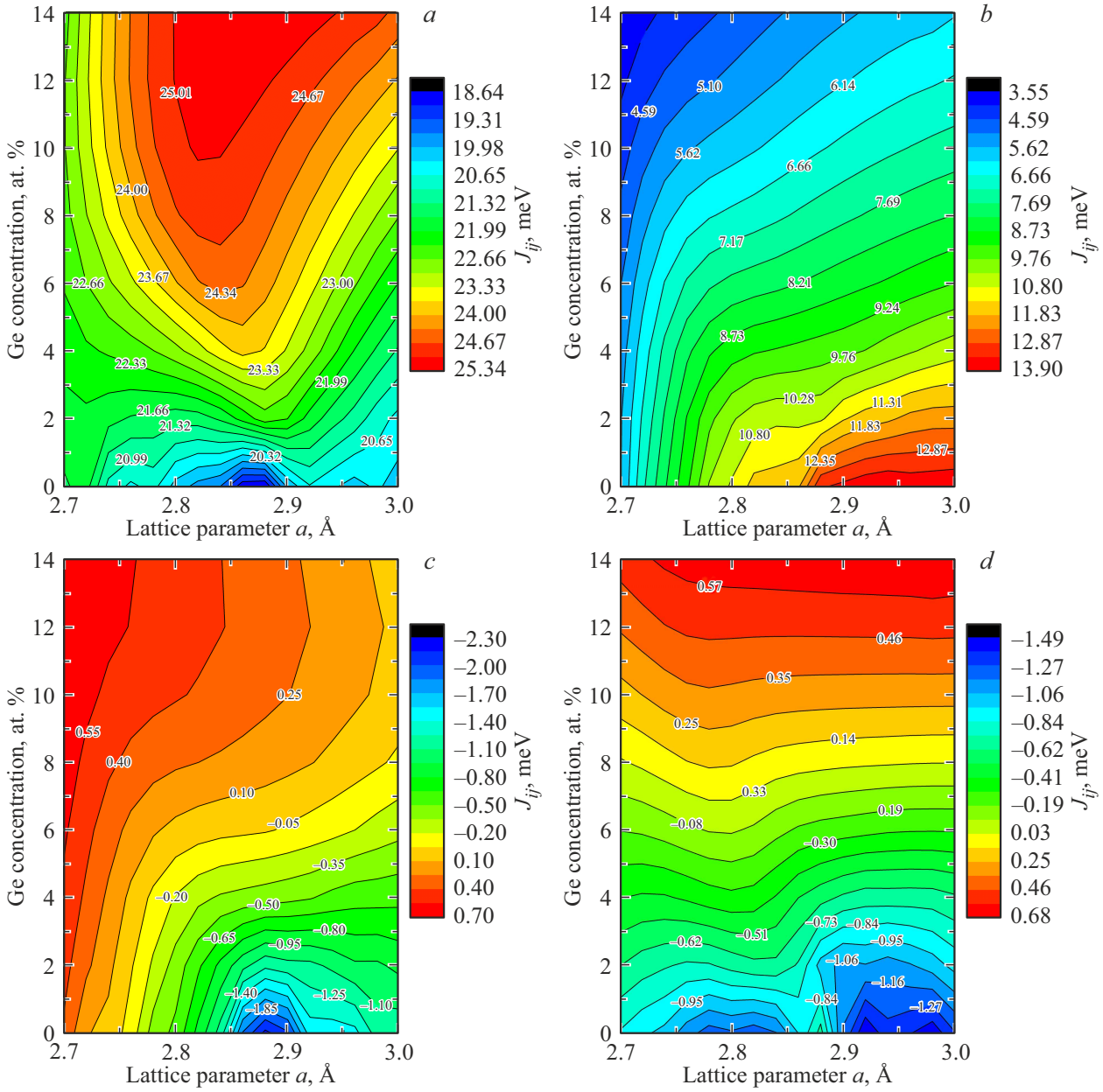


Рис. 2. Распределение постоянной магнитного обменного взаимодействия сплавов $Fe_{100-x}Ge_x$ между атомами Fe в зависимости от параметра кристаллической решетки a и содержания Ge x в (a) первой, (b) второй, (c) третьей и (d) четвертой координационных сферах.

решетки ($a \leq 2.82$ Å) J_{ij} слабо изменяются с ростом концентрации Ge, увеличиваясь практически линейно с увеличением параметра кристаллической решетки при фиксированной концентрации Ge в сплаве. В этой области значения параметров изменяются от ≈ 4.5 до ≈ 10.5 meV. Вторая область на рис. 2, b характеризуется уменьшением магнитного обмена при увеличении концентрации Ge при неизменных значениях параметра a и фиксированной концентрации Ge в сплаве. В этой области изменение параметров магнитного обменного взаимодействия наблюдается от ≈ 6.0 до ≈ 14.0 meV.

В случае взаимодействия между атомами Fe, находящимися на расстоянии $\sqrt{2}a$ (рис. 2, c, третья координационная сфера) на распределении наблюдается область антиферромагнитного взаимодействия. Данная область наблюдается для параметров решетки $2.8 \leq a \leq 3.0$ Å, и концентрационном диапазоне $0 \leq x \leq 8$ at.%. В целом, можно отметить слабое (не более 3 meV) изменение постоянных магнитного обменного взаимодействия в третьей координационной сфере.

Область антиферромагнитного обмена также наблюдается и на распределении параметров магнитного обменного взаимодействия между атомами Fe, на рас-

стоянии $\sqrt{11}/2a$ (рис. 2, *d*, четвертая координационная сфера). В этом случае можно выделить две области на распределении. В первой области, при концентрации Ge ≤ 8 at.% во всем рассматриваемом интервале параметров кристаллической решетки наблюдается обменное взаимодействие не менее -1.5 meV. При концентрациях Ge, также для всех параметров кристаллической решетки обменное взаимодействие является ферромагнитным со значениями не более 0.6 meV.

В работах [5–7,13–15] авторы показали, что при моделировании методом Монте-Карло расчетные значения температуры Кюри существенно зависят от величины J_{ij}. Учитывая этот факт в настоящей работе был проведен анализ влияния величины параметра кристаллической решетки и концентрации немагнитных атомов в сплавах $Fe_{100-x}Ge_x$ на величину температуры Кюри.

Приведенные на рис. 3 значения T_C от параметра кристаллической решетки и концентрации атомов Ge получены в приближении молекулярного поля, которое, как показывают результаты работ [4,13] дает завышенные значения по сравнению с экспериментальными значениями, однако позволяет качественно повторить наблюдаемые экспериментально тренды [4,16].

Как видно из рис. 3 для рассматриваемой системы на распределении можно выделить 3 области. В первой области ($a \leq 2.74$ Å) наблюдается нисходящее поведение температуры Кюри. Во второй области ($2.74 \leq a \leq 2.94$ Å) наблюдается максимум температуры Кюри в концентрационном интервале $2 \leq x \leq 4$ at.%. В этом случае концентрационная зависимость температуры Кюри не совпадает с наблюдаемой нисходящим поведением температуры Кюри, наблюдаемым экспериментально [12]. В третьей области ($a \geq 2.94$ Å) также наблюдается нисходящее поведение температуры Кюри. На рис. 3 показаны сечения $T_C(x)$, соответствующие экспериментальным значениям параметра кристаллической решетки [12] и параметрам кристаллической решетки, полученным при помощи *ab initio* геометрической оптимизации кристаллической решетки [7]. Отметим, что данные сечения лежат во второй области распределения температуры Кюри.

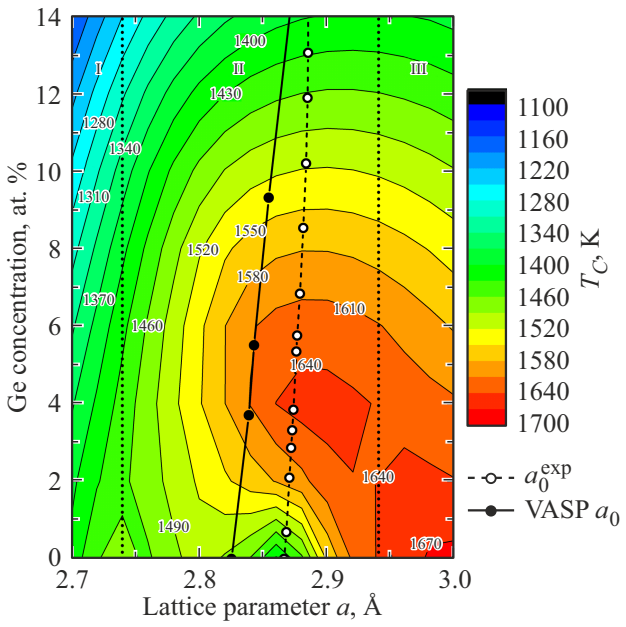


Рис. 3. Распределение температуры Кюри сплавов $Fe_{100-x}Ge_x$, в зависимости от параметра кристаллической решетки a и содержания Ge x.

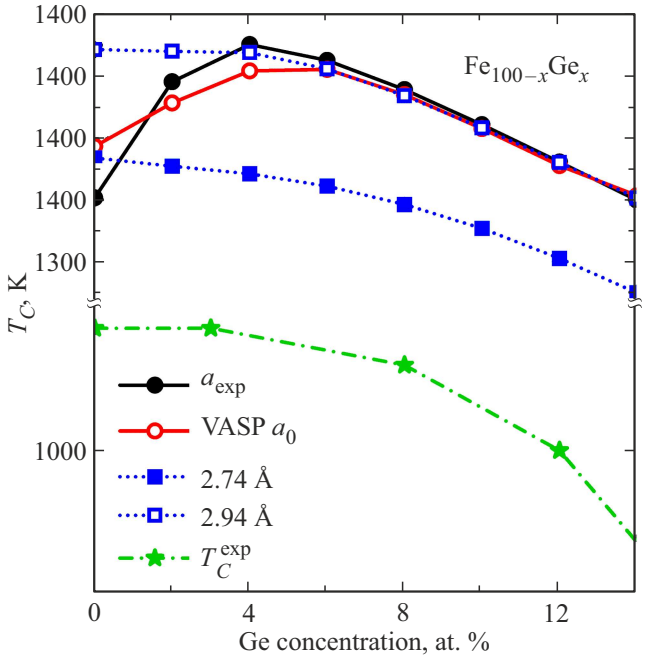


Рис. 4. Рассчитанные значения температуры Кюри сплавов $Fe_{100-x}Ge_x$, полученные при экспериментальных, теоретических (из *ab initio* геометрической оптимизации) параметрах кристаллической решетки, а также при параметрах 2.74, 2.94 Å, вместе с экспериментальными значениями температуры Кюри. Экспериментальные данные взяты из работы [12].

Для наглядности на рис. 4 приведены температуры Кюри в зависимости от концентрации атомов Ge вдоль экспериментальных и теоретических зависимостей параметров решетки (рис. 3), а также температуры Кюри при параметрах кристаллической решетки 2.74 и 2.94 Å.

Как можно видеть, учет как экспериментальных, так и теоретических значений a_0 при расчете T_C не позволяет получить зависимости, соответствующую экспериментальной $T_C(x)$. Из рисунка видно, что максимум температуры Кюри соответствует концентрационному интервалу $4 \leq x \leq 8$ at.%. Температура Кюри до этого интервала увеличивается, и уменьшается после него. При параметрах решетки 2.74 и 2.94 Å температуры Кюри изменяется от большего к меньшему с ростом концентрации легированного элемента и будет иметь качественное согласие с экспериментальной зависимостью.

4. Заключение

Таким образом, в данной работе с помощью методов теории функционала плотности проведено исследование магнитных свойств неупорядоченной фазы $A2$ сплавов $Fe_{100-x}Ge_x$ $(0 \leq x \leq 14\,\text{at.}\%)$.

Полученное в работе распределение постоянных J_{ij} имеет нелинейное поведение. Наибольшее взаимодействие наблюдается между ближайшими атомами Fe является ферромагнитным и составляет $\approx 24\,\text{meV}$. Во второй координационной сфере сохраняется ферромагнитное взаимодействие между атомами Fe и значения J_{ij} изменяются в пределах $4-14\,\text{meV}$. В третьей и четвертой координационных сферах наблюдается антиферромагнитное обменное взаимодействие, которое достигает значения $\approx -2.5\,\text{meV}$. Оценка температуры Кюри с помощью приближения молекулярного поля дает завышенные значения по сравнению с экспериментальными результатами. Температуры Кюри, полученные при экспериментальных параметрах кристаллической решетки имеют концентрационные зависимости отличные от наблюдаемых экспериментально, а именно имеют максимум температуры Кюри в концентрационном интервале $4 \leq x \leq 8\,\text{at.}\%$. На полученных распределениях температуры Кюри в зависимости от постоянной кристаллической решетки и содержания Ge в сплавах $Fe_{100-x}Ge_x$ возможно получить концентрационные зависимости, которые качественно описывают убывающее поведение $T_C(x)$, наблюдаемое экспериментально. Проведенное исследование показывает, что величина температуры Кюри находится в сложной нелинейной зависимости как от постоянной решетки кристаллической структуры, так и от параметров магнитного обменного взаимодействия.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № 075-00186-25-00.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] I.S. Golovin, V.V. Palacheva, A.K. Mohamed, A.M. Balagurov. Phys. Met. Metallogr., **121**, 851 (2020).
[2] A.E. Clark, K.B. Hathaway, M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, T.A. Lograsso, V.M. Keppens, G. Petculescu, R.A. Taylor. J. Appl. Phys., **93**, *10*, 8621 (2003).
[3] A.M. Balagurov, I.S. Golovin. Phys.-Usp., **64**, 702 (2021).
[4] M.A. Zagrebin, M.V. Matyunina, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov. J. Phys. Conf., **1389**, 012087 (2019).
[5] M.A. Zagrebin, M.V. Matyunina, A.B. Koshkin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov. J. Magn. Magn. Mater., **557**, 169437 (2022).
[6] M.A. Zagrebin, M.V. Matyunina, Yu.S. Tarasova, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov. J. Supercond. Nov. Magn., **38**, 136 (2025).
[7] O.O. Pavlukhina, M.V. Matyunina, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, I.S. Zotov. J. Supercond. Nov. Magn., **38**, 157 (2025).
[8] H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár. Rep. Prog. Phys., **74**, 096501 (2011).
[9] A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, V.A. Gubanov. J. Magn. Magn. Mater., **67**, *1*, 65 (1987).
[10] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
[11] P.W. Anderson. Solid State Phys., **14**, 99 (1963).
[12] I.S. Golovin, H. Neuhäuser, H.-R. Sinning, C. Siemers. Intermet., **18**, *5*. 913 (2010).
[13] M.A. Zagrebin, M.V. Matyunina, O.N. Miroshkina, O.O. Pavlukhina, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov. Phase Transit., **93**, *1*, 43 (2020).
[14] M.V. Matyunina, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov. Phys. B: Condens. Matter., **580**, 411934 (2020).
[15] M.V. Matyunina, V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov. Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal, **5**, *4(2)*, 580 (2020).
[16] A.B. Koshkin, M.A. Zagrebin, M.V. Matyunina, V.D. Buchelnikov. Materials. Technologies. Design, **3**, *4(6)*, 20 (2021).

Редактор Т.Н. Василевская