

ELECTRONIC STRUCTURE AND PROPERTIES

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.30.+h, 72.25.-b, 72.60.+g, 78.70.En, 85.75.-d

Атомный состав, структура и электронное строение сплавов Гейслера $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0, 1$)

В. Н. Уваров, Н. В. Уваров

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

С помощью зонных расчётов в модели FLAPW (the full-potential linearized augmented-plane-wave) получены полные и парциальные атомные электронные состояния, атомные заряды и магнитные моменты в сплавах $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0, 1$). Обнаружено, что в них сильно поляризованные $3d$ -электроны атомов кобальта формируют преимущественно валентную полосу, тогда как состояния той же симметрии со слабой поляризацией электронов титана, в основном, определяют строение зоны вакантных состояний. Показано, что переход от сплава TiCoSn к сплаву TiCo_2Sn сопровождается ростом зарядов, энергий связи атомов и увеличением их ковалентного взаимодействия. Сплав Гейслера типа TiCo_2Sn является полуметаллом (half-metallic) со стопроцентной поляризацией фермиевских электронов, тогда как сплав второго типа принадлежит к традиционным металлам.

Ключевые слова: зонные расчёты, сплавы Гейслера, электронное строение, магнитные моменты, поляризованные электронные состояния, спинтроника.

За допомогою зонних розрахунків у моделі FLAPW (the full potential linearized augmented-plane-wave) одержано повні та парціальні атомні електронні стани, атомні заряди і магнітні моменти в сплавах $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0, 1$). Виявлено, що в них сильно поляризовані $3d$ -електрони атомів кобаль-

Corresponding author: Viktor Nikolaevich Uvarov
E-mail: uvarov@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, NAS of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: V. N. Uvarov and N. V. Uvarov, Atomic Composition, Structure and Electronic Constitution of Heusler Alloys $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0, 1$), *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 10: 1261–1272 (in Russian) (2019), DOI: [10.15407/mfint.41.10.1261](https://doi.org/10.15407/mfint.41.10.1261).

ту формують переважно валентну смугу, тоді як стани тієї ж симетрії зі слабкою поляризацією електронів титану, в основному, визначають будову зони вакантних станів. Показано, що перехід від сплаву TiCoSn до сплаву TiCo_2Sn супроводжується зростанням зарядів, енергій зв'язку атомів і збільшенням їх ковалентної взаємодії. Сплав Гейслера типу TiCo_2Sn є напівметалом (half-metallic) зі стовідсотковою поляризацією ферміївських електронів, тоді як сплав другого типу належить до традиційних металів.

Ключові слова: зонні розрахунки, сплави Гейслера, електронна будова, магнітні моменти, поляризовані електронні стани, спинтроніка.

Full and partial atomic electron states, atomic charges and magnetic moments in $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ alloys ($x = 0, 1$) are obtained using zone calculations in the FLAPW (the full-potential linearized augmented-plane-wave) model. As found, the strongly polarized $3d$ electrons of cobalt atoms form mainly a valence band, whereas the states of the same symmetry with weak polarization of titanium electrons mainly determine the structure of the vacant state zone. As shown, the transition from alloy TiCoSn to alloy TiCo_2Sn is accompanied by the growth of charges and cohesive energies of atoms and increase their covalent interaction. The Heusler alloy of TiCo_2Sn type is a half-metal with one hundred percent polarization of Fermi electrons, while the alloy of the second type belongs to the traditional metals.

Key words: zone calculations, Heusler alloys, electronic constitution, magnetic moments, polarized electronic states, spintronics.

(Получено 28 марта 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения XYZ с X и Y катионами и Z анионами в их кристаллических решетках порождают широкую серию так называемых сплавов (фаз) Гейслера. Электроположительные элементы чаще всего представимы здесь переходными металлами или редкими землями, тогда как электроотрицательные — металлоидами или металлами второй половины периодической таблицы такими как: Si, Sn, Sb, Al, Pb, Bi и др. Упомянутые фазы обладают комплексом магнитных, кинетических, оптических, магнитооптических, сверхпроводящих и других важных свойств. В системе обсуждаемых соединений удастся реализовать топологические изоляторы и так называемое полуметаллическое (half-metallic) состояние твердого тела с нескомпенсированной спиновой плотностью зонных электронов на уровне Ферми — важным свойством, необходимым в технологиях создания материалов устройств спинтроники. Наиболее распространенная среди этих сплавов кубическая модификация чаще всего рассматривается в виде проникающих друг в друга четырех гранецентрированных кристаллических решеток α , β , γ , δ

(рис. 1). В случае заполнения всех атомных позиций реализуются полные фазы Гейслера с атомным составом вида AB_2C , если же в положении δ с единичной вероятностью возникает вакансия, то образуются так называемые половинные сплавы Гейслера (half-Heusler compound) сорта ABC, где A и B — металлы, а C — металлоиды.

Ввиду широкой возможности использования таких фаз в науке и в современной технике исследованию самых разнообразных их свойств посвящена обширная литература. Состояние таких исследований, их широту и глубину можно оценить, познакомившись, например, со все еще актуальным обзором Т. Graf [2]. В нем, как и в серии ему подобных публикаций, чаще всего рассматриваются структурные, оптические, магнитные, кинетические, электронные и ряд других свойств фаз Гейслера. При этом упомянутые исследования и обсуждение их результатов по преимуществу касаются, в основном, какого-то одного из упомянутых типов фаз Гейслера. Системные же исследования трансформации свойств этих сплавов, сопровождающих переход $\text{ABC} \rightarrow \text{AB}_2\text{C}$, все еще остаются неполными: в них, как правило, рассматриваются изменения только одной или нескольких измеряемых характеристик.

На наш взгляд одной из причин такого состояния дел являются такие изменения структурных параметров, при которых не представляется возможным правильно описать изменения, например, зарядовых состояний атомов при переходе от половинных к полным фазам Гейслера. В связи с этим представляется важным выбор сре-

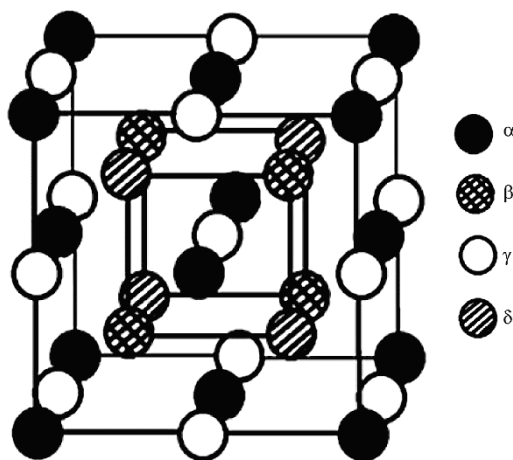


Рис. 1. Элементарная ячейка, сформированная четырьмя взаимопроникающими ГЦК-подрешетками: α , β , γ , δ [2].

Fig. 1. Lattice cell formed by four interpenetrating f.c.c. sublattices: α , β , γ , δ [2].

ди обсуждаемых АВ и АВ₂С сплавов, близких по симметрии и значениям параметров их элементарных ячеек. К такой паре можно отнести сплавы TiCo_{2-x}Sn ($x = 0, 1$). Оба они кристаллизуются в кубической сингонии с федоровскими группами № 216 симметрии $F\bar{4}3m$ ($x = 1$) и № 225 $Fm\bar{3}m$ ($x = 0$) [3–6] и демонстрируют металлическую проводимость [4] при температурах, превышающих 25 К [6]. При этом, согласно результатов квантово-механических расчетов [7], отсутствие зоны запрещенных состояний в энергетическом спектре $E(k)$ оказывается характерным для обеих спиновых ориентаций электронов в TiCo₂Sn, тогда как данные по низкотемпературным измерениям магнитной восприимчивости сплава TiCoSn позволили авторам работы [5] сделать заключение о том, что в спектре состояний электронов со спинами, направленными вниз, присутствует энергетическая щель. Последнее обстоятельство позволяет отнести оксид TiCoSn к полуметаллам (half-metallic).

Оба этих вывода о характере проводимости обсуждаемых сплавов оказываются либо в недостаточной степени воспроизведенными в других литературных источниках, либо экспериментально слабо обоснованными. Что касается магнитных свойств обеих фаз, то в них возможна реализация магнитоупорядоченного состояния с локализацией магнитных моментов на атомах кобальта [4–7]: ферромагнетизм сплава TiCo₂Sn реализуется при критических температурах (T_c), меньших 370 К; для фазы TiCoSn — $T_c = 135$ К [4, 6], а по данным работы [5] $T_c = 143$ К. Что касается результатов, относящихся к строению как зоны заполненных состояний, так и зоны вакантных состояний, то согласно квантово-механических расчетов в модели SAPW [7] для фазы TiCo₂Sn показано, что Со d -состояния, в основном, являются занятыми, тогда как Ti d -состояния преимущественно остаются свободными. Исходя из этого краткого обзора, можно сделать вывод о том, что в рамках единого и систематического подхода до сих пор остаются не исследованными целый ряд сравнительных характеристик электронного строения упомянутых сплавов. Так, например, отсутствует исчерпывающая, относящаяся к обеим фазам, информация об их энергетических характеристиках, зарядовых и спиновых состояниях атомов в их составе, о характере межатомных химических связей, о строении валентных полос и полос проводимости. И, что самое важное, остается во многих отношениях открытым вопрос о взаимосвязи всех перечисленных характеристик с особенностями пространственного строения самих сплавов TiCo_{2-x}Sn ($x = 0, 1$). Поиску ответов на обозначенные проблемы и посвящена настоящая работа.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

В работе проведены зонные расчеты электронного строения сплавов

Гейслера $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0, 1$) с использованием структурных данных, заимствованных из работ [4, 6]. Расчеты выполнены в рамках теории DFT (density functional theory) с использованием FLAPW (the full-potential linearized augmented-plane-wave) модели [8] с градиентной аппроксимацией электронной плотности (GGA — generalized gradient approximation) в форме [9]. Для расчета характеристик электронной структуры использован спин-поляризованный вариант FLAPW-метода [10].

Радиусы МТ (muffin-tin) атомных сфер выбирались из соображения минимизации размеров межсферной области Π в сплаве TiCoSn , обладающем наименьшим объемом элементарной ячейки. Для всех пространственных конфигураций и всех атомов эти радиусы составили 2,18 Å. При расчетах характеристик электронного строения обеих фаз обсуждаемых соединений использовалось 165 точек в неприводимых частях их зон Бриллюэна. Для аппроксимации волновых функций $3d$ -электронов всех атомов использованы APW+lo-базисы, для волновых функций остальных валентных электронов базисы LAPW [10]. Размер базисного набора определялся заданием произведения $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 7$. При выборе максимального орбитального квантового числа для парциальных волн внутри МТ-сфер использовано значение $l = 10$ и $l = 4$ в вычислениях non-muffin-tin матричных элементов.

Значения энергий связи вычислялись в виде разностей полных энергий атомов, образующих примитивные ячейки самих сплавов, и сумм полных энергий составляющих их атомов, удаленных друг от друга на «бесконечность». Последние определялись согласно рекомендациям [11].

3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных расчетов обнаружено существенное различие в значениях энергий связи атомов в исследуемых сплавах: в случае TiCoSn эта энергия составила 13,545 эВ, для TiCo_2Sn — 21,767 эВ. Превышение энергии связи атомов в полном сплаве Гейслера более чем на 8 эВ свидетельствует о том, что появление дополнительных атомов кобальта в вакансиях сплава TiCoSn существенно стабилизирует производимую фазу TiCo_2Sn . Качественным подтверждением этого вывода может также служить характер расщепления электронных состояний в спектрах плотностей состояний, приведенных на рис. 2 и 3. Видно, что как энергетическая протяженность плотностей электронных состояний, так и характер их расщеплений в сплаве TiCo_2Sn заметным образом превосходят аналогичные характеристики для сплава TiCoSn . Согласно общим представлениям о химических межатомных связях [12] оба упомянутых факта указывают на усиление ковалентности взаимодей-

ствий атомов в полном сплаве Гейслера, что и сказалось на упомянутом росте его энергии связи.

Рассмотрим более подробно спектры электронных состояний, изображенные на обсуждаемых рис. 2 и 3. Во-первых, как полные, так и парциальные электронные состояния с ориентацией их спинов вниз в полном сплаве Гейслера TiCo_2Sn демонстрируют свои нулевые значения на уровне Ферми. Это позволяет отнести сплав такого типа к полуметаллам (half-metallic) со стопроцентной поляризацией фермиевских электронов, тогда как сплав второго типа демонстрирует обычные металлические свойства.

Во-вторых, в обеих фазах состояния атомов кобальта и титана, в основном, и формируют как валентную полосу, так и полосу вакантных состояний — вклады состояний от атомов олова незначительны в формировании полос. Последнее обстоятельство указывает на то, что в образовании ковалентных связей атомы олова принимают ограниченное участие и их роль сводится в передаче своих электронов в общую зону состояний по механизму ионной состав-

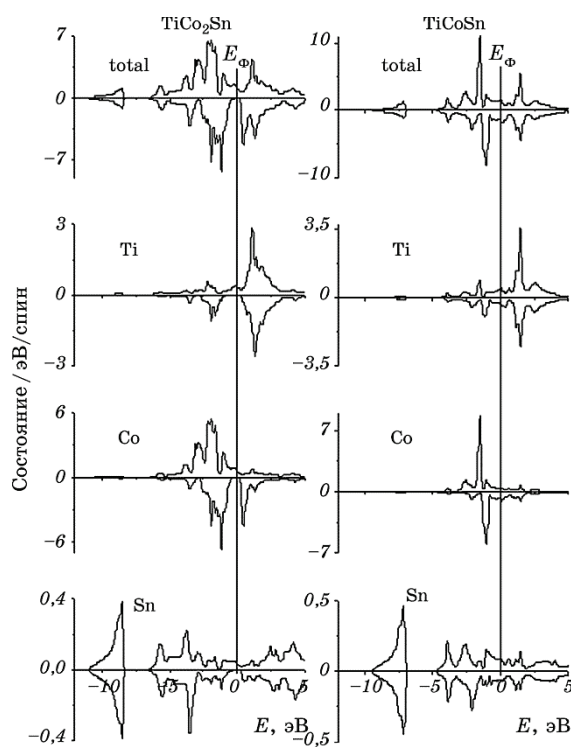


Рис. 2. Полная плотность и полные атомные плотности состояний сплавов $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0, 1$).

Fig. 2. Total density and total atomic densities of states of $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0, 1$).

ляющей.

В-третьих, как видно из рис. 3, парциальные s -, p -состояния атомов титана и кобальта и, в особенности, d -состояния олова вносят весьма малые вклады в формирование заполненных и вакантных состояний в обоих типах сплавов. Основная роль принадлежит в этом d -состояниям атомов металлов, которые по отдельности, в основном, и формируют валентную полосу (состояния атомов кобальта) и полосу незанятых состояний (атомы титана). Обращает на себя внимание (рис. 2, 3) несоответствие форм распределений электронных состояний, относящихся к разноспиновым ориентациям электронов. Это указывает на поляризацию электронов, что должно проявиться на магнитных моментах как самих атомов, так и в целом на значениях магнитных моментов всей ячейки сплавов (см. ниже). Эти моменты должны достигнуть максимальных значений

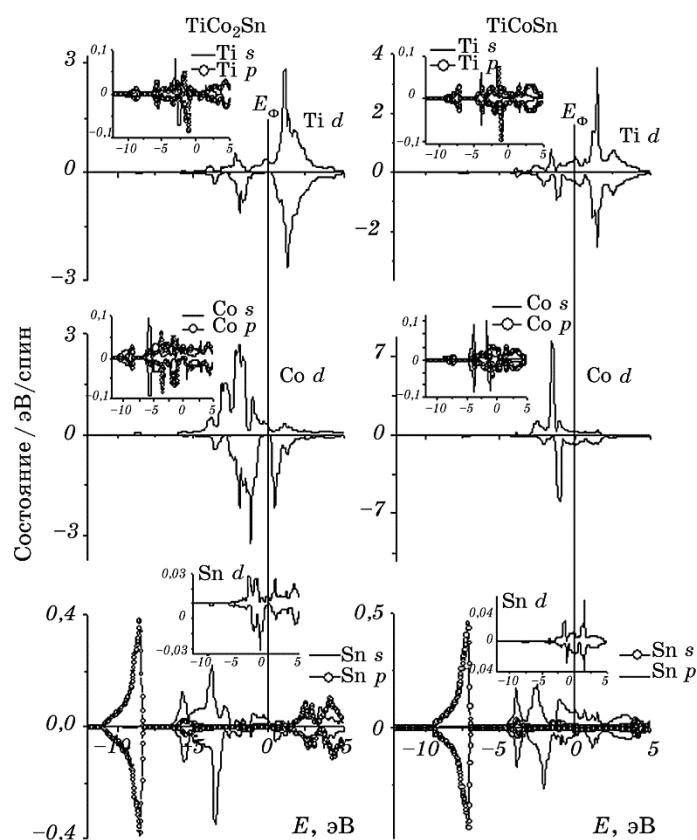


Рис. 3. Парциальные плотности состояний атомов в сплавах $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x=0, 1$).

Fig. 3. Partial densities of atomic states in $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x=0, 1$) alloys.

на атомах кобальта, d -состояния которых оказались в наибольшей степени поляризованными (рис. 3).

Фиксация радиусов атомных сфер в расчетной процедуре позволяет адекватным образом проанализировать и сравнить зарядовые состояния атомов в обеих исследуемых фазах сплавов. Соответствующие данные приведены на рис. 4. В качестве поясняющего замечания отметим, что в рассмотрение зарядовых состояний на обсуждаемом рисунке включены квазиистовные $Ti\ 3s^2$ -, $3p^6$ -, $Co\ 3p^6$ - и $Sn\ 4p^6$ -, $4d^{10}$ -электроны. Видно, что переход к полному сплаву Гейслера связан с повышением как полных, так и парциальных зарядов на всех атомах. При этом для атомов металлов упомянутый зарядоперенос, в основном, связан с их $3d$ -электронами. В нем участвуют электроны обеих e_g - и t_{2g} -орбиталей. Судя по наклону прямых, соединяющих крайние точки, отображающие заряды, для атомов кобальта в указанном процессе превалируют e_g -, тогда как

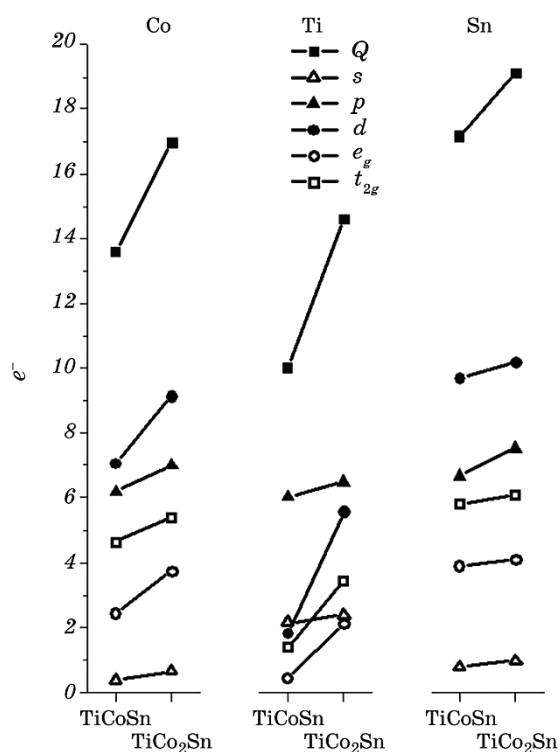


Рис. 4. Полные (Q) и парциальные, обозначенные латинскими буквами (на вставке), атомные заряды в сплавах $TiCo_{2-x}Sn$ ($x = 0, 1$) в единицах заряда электрона (e^-).

Fig. 4. Full (Q) and partial, indicated by Latin letters (on the insert), atomic charges in alloys $TiCo_{2-x}Sn$ ($x = 0, 1$) in units of electron charge (e^-).

для атомов титана t_{2g} -орбитали. Накачка электронов в $4p$ -оболочки атомов металлов и, особенно, в $5p$ - (и даже $5d$ -) оболочку олова оказывается тоже заметной. В свою очередь приток s -электронов на все атомы в составе сплава TiCo_2Sn оказывается незначительным. Каковы же вклады парциальных электронных состояний в формирование магнитных моментов на атомах обеих фаз обсуждаемых сплавов?

Отмеченная выше поляризация электронных состояний сказывается на магнитных характеристиках фрагментов, входящих в состав исследуемых сплавов, которые приведены в табл. 1. Повышенная степень поляризации $3d$ -электронов (рис. 3) атомов кобальта, действительно, как это видно из обсуждаемой таблицы, приводит к преимущественной локализации магнитных моментов на атомах кобальта в обеих фазах сплавов. При этом значения локальных моментов на атомах кобальта, приведенные в таблице, для сплава TiCo_2Sn оказываются весьма близкими к экспериментально зарегистрированным в работе [7], в которой для магнитных моментов на атомах кобальта получено значение $(1,03 \pm 0,1)\mu_B$. В цитируемой работе также упомянуто, что магнитный момент, приходящийся на примитивную ячейку обсуждаемого сплава, достигает $(1,93 \pm 0,07)\mu_B$, что также фактически совпадает с приведенным в таблице значением для ячейки обсуждаемого сплава. Кроме того, там же упоминается, что локальные магнитные моменты на атомах титана близки к нулевым значениям. Совпадение рассчитанных в настоящей работе значений магнитных моментов на фрагментах сплава TiCo_2Sn с экспериментально определенными свидетельствует о хорошем качестве проведенных в настоящей работе расчетов.

Что касается сплава TiCoSn , то для него разброс в значениях магнитных моментов на атомах кобальта, полученных, например, в работе [6], достаточно велик — сообщается о том, что в процессе магнитного упорядочения при температуре 135 К насыщение магнитного момента на атомах кобальта приводит к значению магнитного

ТАБЛИЦА 1. Магнитные моменты (в магнетонах Бора μ_B) на атомах, в примитивной ячейке и в области между МТ-сферами (область II) сплавов $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0, 1$).

TABLE 1. Magnetic moments (in Boron magnetons μ_B) on atoms, in a primitive cell and in the region between MT-spheres (region II) of $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0, 1$) alloys.

Сплав \ Фрагмент	Co	Ti	Sn	Ячейка	II
TiCoSn	0,83466	-0,10867	0,00348	0,68653	-0,09087
TiCo ₂ Sn	1,05927	-0,03325	0,00559	2,00001	-0,04294

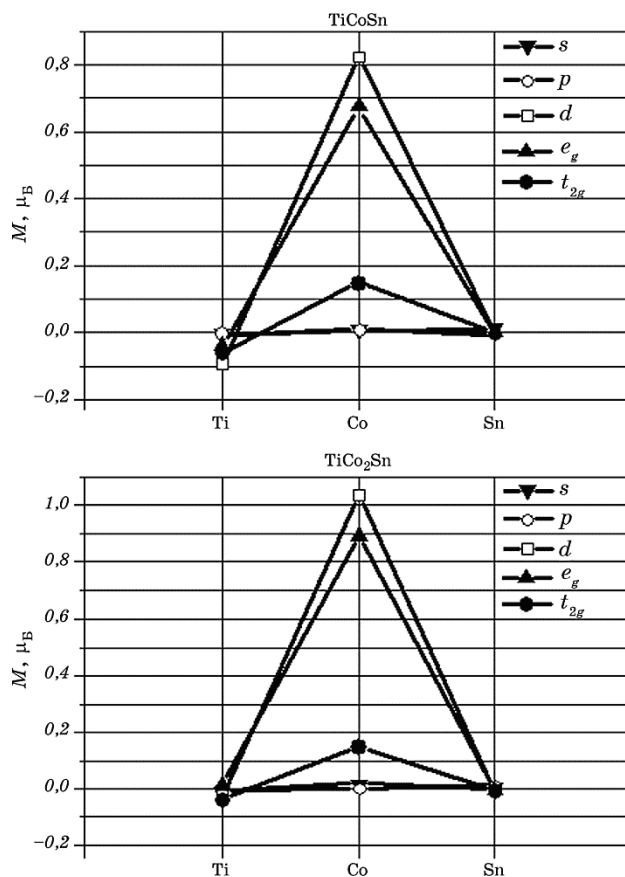


Рис. 5. Парциальные вклады электронных состояний в формирование магнитных моментов (M) на атомах в сплавах $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0, 1$).

Fig. 5. Partial contributions of electronic states to the formation of magnetic moments (M) on atoms in $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0, 1$) alloys.

момента в $0,35\mu_B$, а изменения эффективного магнитного момента на кобальте простираются от значения $1,35\mu_B$ до значения $1,1\mu_B$ для атомов кобальта, растворенных в сплаве TiNiSn .

Что касается значений магнитных моментов на остальных фрагментах кристаллической решетки обоих сплавов, то согласно данным, приведенным в обсуждаемой таблице, они весьма незначительны. Полезно рассмотреть вопрос о том, в какой степени те или иные электронные состояния участвуют в формировании магнитных моментов на атомах обеих фаз обсуждаемых сплавов? Соответствующие данные в наглядной форме отображены на рис. 5. Отсюда видно, что определяющие вклады в формирование магнитных моментов на атомах обоих сплавов отведено $3d$ -электронам атомов ко-

бальта. При этом доминирующую роль играют электроны его e_g - и, в меньшей мере, t_{2g} -орбиталей. Вклады Co s -, p -электронов оказываются пренебрежимо малыми. В полной мере этот же вывод можно отнести и к электронам всех симметрий в случае атомов титана и олова в обоих типах сплавов.

4. ВЫВОДЫ

1. Переход от половинного сплава Гейслера TiCoSn к полному сплаву Гейслера TiCo_2Sn сопровождается увеличением энергий связи атомов вследствие роста степени их ковалентного взаимодействия. Полный сплав Гейслера TiCo_2Sn является полуметаллом (half-metallic) со стопроцентной поляризацией фермиевских электронов, тогда как сплав второго типа принадлежит к традиционным металлам.

2. В обоих сплавах $\text{TiCo}_{2-x}\text{Sn}$ ($x = 0, 1$) сильно поляризованные $3d$ -электроны атомов кобальта формируют преимущественно валентную полосу, тогда как состояния той же симметрии со слабой поляризацией электронов титана, в основном, определяют строение зоны вакантных состояний; вклады состояний от атомов олова незначительны в общей структуре обеих энергетических полос.

3. Переход к полному сплаву Гейслера связан с повышением как полных, так и парциальных зарядов на всех атомах. При этом для атомов металлов упомянутый зарядоперенос, в основном, связан с их $3d$ -электронами. В нем участвуют электроны обеих e_g - и t_{2g} -орбиталей: для атомов кобальта в указанном процессе преобладают e_g -, а для атомов титана — t_{2g} -орбитали. Накачка электронов в $4p$ -оболочки атомов металлов и, особенно, в $5p$ - (и даже $5d$ -) оболочку олова оказывается тоже заметной. В свою очередь приток s -электронов для всех атомов в составе сплава TiCo_2Sn оказывается незначительным.

4. Повышенная степень поляризации $3d$ -электронов атомов кобальта приводит к преимущественной локализации магнитных моментов на атомах кобальта в обоих фазах сплавов. При этом доминирующую роль играют электроны его e_g - и, в меньшей мере, t_{2g} -орбиталей. Вклады Co s -, p -электронов в магнитные моменты оказываются пренебрежимо малыми. В полной мере это заключение можно отнести и к электронам всех симметрий в атомах титана и олова.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. Bacon and J. S. Plant, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **1**, No. 4: 524 (1971).
2. T. Graf, C. Felser, and Stuart S. P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry*, **39**, Iss. 1: 1 (2011).

3. Р. В. Сколоздра, Ю. В. Стадник, Е. Э. Стародынова, *Український фізичний журнал*, **31**, № 8: 1258 (1986).
4. Р. В. Сколоздра, Ю. В. Стадник, Ю. К. Гореленко, Е. Э. Терлецкая, *Фізика твердого тела*, **32**, № 9: 2650 (1990).
5. R. Kuentzler, R. Clad, G. Schmerber, and Y. Dossman, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104–107**, Part 3: 1976 (1992).
6. J. Pierre, R. V. Skolozdra, Yu. K. Gorelenko, and M. Kouacou, *J. Magn. Magn. Mater.*, **134**, Iss. 1: 95 (1994).
7. S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, and J. Ishida, *Phys. F: Met. Phys.*, **12**, No. 6: 1111 (1982).
8. D. Singh, *Plane Waves, Psedopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic: 1994).
9. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
10. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Techn. Universität: 2001)
11. http://www.wien2k.at/reg_user/faq
12. Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер, *Теория валентности* (Москва: Мир: 1968).

REFERENCES

1. G. E. Bacon and J. S. Plant, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **1**, No. 4: 524 (1971).
2. T. Graf, C. Felsner, and Stuart S. P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry*, **39**, Iss. 1: 1 (2011).
3. R. V. Skolozdra, Yu. V. Stadnik, and E. E. Starodynova, *Ukrayins'kyy Fizychnyy Zhurnal*, **31**, No. 8: 1258 (1986) (in Russian).
4. R. V. Skolozdra, Yu. V. Stadnyk, Yu. K. Gorelenko, and E. E. Terletskaaya, *Fizika Tverdogo Tela*, **32**, No. 9: 2650 (1990) (in Russian).
5. R. Kuentzler, R. Clad, G. Schmerber, and Y. Dossman, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104–107**, Part 3: 1976 (1992).
6. J. Pierre, R. V. Skolozdra, Yu. K. Gorelenko, and M. Kouacou, *J. Magn. Magn. Mater.*, **134**, Iss. 1: 95 (1994).
7. S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, and J. Ishida, *Phys. F: Met. Phys.*, **12**, No. 6: 1111 (1982).
8. D. Singh, *Plane Waves, Psedopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic: 1994).
9. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
10. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Techn. Universität: 2001)
11. http://www.wien2k.at/reg_user/faq
12. J. Marrel, S. Kettl, and J. Tedder, *Teoriya Valentnosti* [Valence Theory] (Moscow: Mir: 1968) (in Russian).