

## ELECTRONIC STRUCTURE AND PROPERTIES

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.30.+h, 75.76.+j

### Атомный состав и электронное строение сплавов Гейслера $MeMnSb$ ( $Me = Ni, Pd, Pt$ )

В. Н. Уваров, Н. В. Уваров, М. В. Немошкаленко

*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) получена информация об энергетических, зарядовых и спиновых характеристиках сплавов  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ). Установлено, что за счёт роста ковалентности взаимодействий атомов энергии когезии возрастают в последовательности сплавов  $PdMnSb \rightarrow NiMnSb \rightarrow PtMnSb$ , а сами сплавы ферромагнитно упорядочены с повышенной локализацией магнитных моментов на атомах марганца. Обнаружено, что основной вклад в формирование магнитных моментов сплавов вносят  $3d$ -электроны атомов марганца. При этом доминирующую роль выполняют электроны его  $t_{2g}$ - и, в меньшей мере,  $e_g$ -орбиталей. Вклады же  $s$ -,  $p$ -электронов марганца и электронов других атомов в формирование магнитных моментов сплавов оказываются малыми.

**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) отримано інформацію про енергетичні, зарядові та спинові характеристики стопів  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ). Встановлено, що за рахунок зростання ковалентності взаємодій атомів енергії когезії зростають у послідовності стопів  $PdMnSb \rightarrow NiMnSb \rightarrow PtMnSb$ , а самі стопи ферромагнітно впорядковані з підвищеною локалізацією магне-

Corresponding author: Viktor Mykolayovych Uvarov  
E-mail: [uvarov@imp.kiev.ua](mailto:uvarov@imp.kiev.ua)

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

Citation: V. N. Uvarov, N. V. Uvarov, and M. V. Nemoshkalenko, Atomic Composition and Electronic Structure of Hausler Alloys  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ), *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41, No. 11: 1409–1419 (2019) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.41.11.1409](https://doi.org/10.15407/mfint.41.11.1409).

тних моментів на атомах марганцю. Виявлено, що основний внесок у формування магнетних моментів стопів вносять  $3d$ -електрони атомів марганцю. При цьому домінуючу роль виконують електрони його  $t_{2g}$ - і, в меншій мірі,  $e_g$ -орбіталей. Вклади ж  $s$ -,  $p$ -електронів марганцю і електронів інших атомів у формування магнетних моментів стопів виявляються малими.

**Ключові слова:** зонні розрахунки, стопи Гейслера, електронна будова, магнетні моменти, поляризовані електронні стани, спінтроніка.

Using zone calculations in the FLAPW (the full-potential linearized augmented plane waves) model information on the energy, charge and spin characteristics of  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ) alloys is obtained. As established, the cohesive energies increase in the sequence of alloys  $PdMnSb \rightarrow NiMnSb \rightarrow PtMnSb$  due to the growth of atoms' interactions covalency, and the alloys are ferromagnetically ordered with increased localization of the magnetic moments on the manganese atoms. As found, the main contribution to the formation of magnetic moments of alloys is made by  $3d$  electrons of manganese atoms with a dominant role of  $t_{2g}$  electrons and less contribution of  $e_g$ -orbitals. The contributions of  $s$ - and  $p$ -electrons of manganese and electrons of other atoms to the formation of magnetic moments of alloys are small.

**Key words:** band structure calculations, Hausler alloys, band structure, magnetic moments, polarized band-structure state, spintronics.

(Получено 25 июля 2019 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллиды XYZ с X и Y катионами и Z анионами в кристаллических решётках 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 удаётся реализовать топологические изоляторы и так называемое полуметаллическое (half-metallic) состояние твёрдого тела со стопроцентно нескомпенсированной спиновой плотностью зонных электронов на уровне Ферми, что является важным свойством, необходимым в технологиях создания материалов устройств спинтроники [1]. Среди первых исследованных соединений Гейслера были фазы с  $L2_1$ -структурой, состоящей из четырёх взаимопроникающих друг в друга гранецентрированных кубических решёток [2]. Позднее были открыты фазы с вакансиями в одной из упомянутых подрешёток, так называемые  $C1_b$ -структуры [3],

получившие название половинных Гейслеровских соединений (half-Heusler alloys). В свою очередь, первые из упомянутых фаз были отнесены к полным фазам Гейслера (full-Heusler alloys).

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, с прекрасными обзорами [1, 4, 5]. В них, как и в серии, им подобных публикаций, чаще всего рассматриваются структурные, оптические, магнитные, магнитооптические, кинетические и ряд других свойств фаз Гейслера. Причём упомянутые исследования и обсуждение их результатов по преимуществу касаются в основном какого-то одного из упомянутых типов фаз Гейслера, например, half-Heusler-соединений [6–11]. Известна серия работ, посвящённых зонным расчётам последних [3, 12–15]. Здесь рассматривается энергетическая зонная структура, магнитные моменты на атомах и в примитивных кристаллических ячейках, приводятся доказательства принадлежности того или иного соединения к ряду полуметаллов (half-metallic), рассматриваются эффекты влияния атомных замещений и образования атомных разупорядочений на характеристики электронной структуры изучаемых соединений. В качестве замечания к материалам обозначенных работ можно отметить в недостаточной мере проясненными вопросы о влиянии на электронную структуру атомного состава соединений. С точки зрения зонных расчётов удобной модельной системой этого плана является ряд сплавов  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ), у которых элементы Ni, Pd и Pt принадлежат к одной группе периодической системы с десятью валентными  $d$ - и  $s$ -электронами с последовательно возрастающим главным квантовым числом  $n$ . Кроме того, все эти сплавы кристаллизуются в основном в кубической сингонии с пространственной группой симметрии  $F-43m$  (федоровская группа № 216), что снимает тем самым вопрос о влиянии изменений пространственной структуры на электронное строение упомянутых соединений. Применительно к этим сплавам в цитируемых выше работах отсутствуют сравнительные данные об энергиях связи их атомов (когезионная энергия), структуре электронных состояний, изменениях спиновых состояний атомов, задающих их и решёточные магнитные моменты, вкладе в формирование этих моментов парциальных электронных состояний. Поиску ответов на обозначенные вопросы и посвящена настоящая работа.

## 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЁТОВ

В работе проведены зонные расчёты электронного строения сплавов Гейслера  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ) с использованием структурных

данных, заимствованных из работ [9, 11, 16], полученных при комнатных температурах. Расчёты выполнены в рамках теории DFT (density functional theory) с использованием FLAPW-модели (the full-potential linearized augmented plane wave) [17] с градиентной аппроксимацией электронной плотности (GGA—generalized gradient approximation) в форме [18]. Для расчёта характеристик электронной структуры использован спин-поляризованный вариант FLAPW-метода [19].

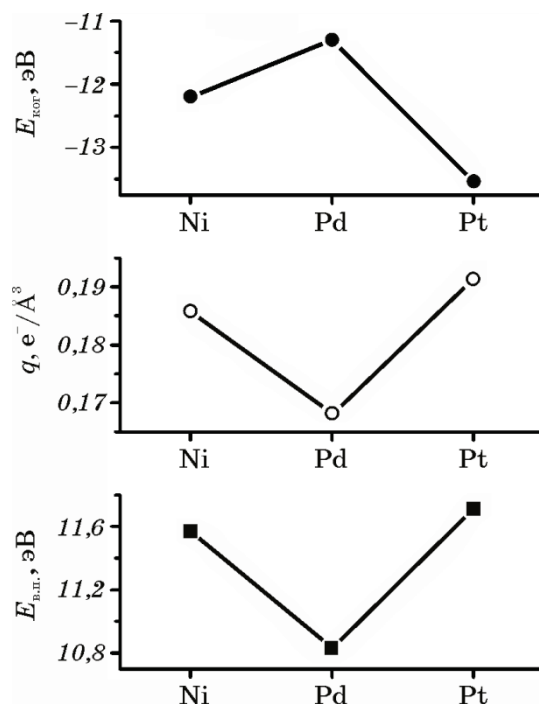
Радиусы МТ (muffin-tin)-атомных сфер выбирались из соображения минимизации размеров межсферной области  $\Pi$  в сплаве NiMnSb, обладающем наименьшим объёмом элементарной ячейки. Для всех фаз и всех атомов в них эти радиусы ( $R_{mt}$ ) составили 2,18 а.е. — (1 а.е. =  $5,2918 \cdot 10^{-11}$  м). При расчётах характеристик электронного строения фаз обсуждаемых соединений использовалось 165 точек в неприводимых частях их зон Бриллюэна. Для аппроксимации волновых функций  $d$ -электронов всех атомов использованы APW +  $l_0$ -базисы, для волновых функций остальных валентных электронов базисы LAPW [19]. Размер базисного набора определялся заданием произведения  $R_{mt}K_{\max} = 7,0$  ( $K_{\max}$  — максимальное значение вектора обратной решётки). 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, удалённых друг от друга на «бесконечность». Последние определялись согласно рекомендациям [20].

При расчётах средних значений пространственных электронных плотностей  $q$  в межсферных областях  $\Pi$  использованы их объёмы в кубических ангстремах и суммарные заряды электронов, локализованные в них.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из важнейших сравнительных характеристик при исследовании рядов соединений являются энергии связи их атомов. Эти энергии для изучаемых сплавов рассчитаны в настоящей работе и представлены в виде графиков на рис. 1. Здесь же приведены и данные, относящиеся к усреднённым пространственным плотностям ( $q$ ) электронов, располагающихся в их межатомных областях, а также количественные изменения ширины валентных полос ( $E_{\text{в.п.}}$ ). Вполне понятно [21], что повышение значений  $q$  и  $E_{\text{в.п.}}$  свидетельствует о росте ковалентности межатомных связей. По этой причине становится объяснимым и симбатный «ход» обеих кривых, отобра-



**Рис. 1.** Энергии связи ( $E_{корг}$ ) атомов, усреднённая электронная плотность в межатомном пространстве ( $q$ ,  $e^-$  — заряд электрона), ширины валентных полос ( $E_{в.п.}$ ) сплавов  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ).

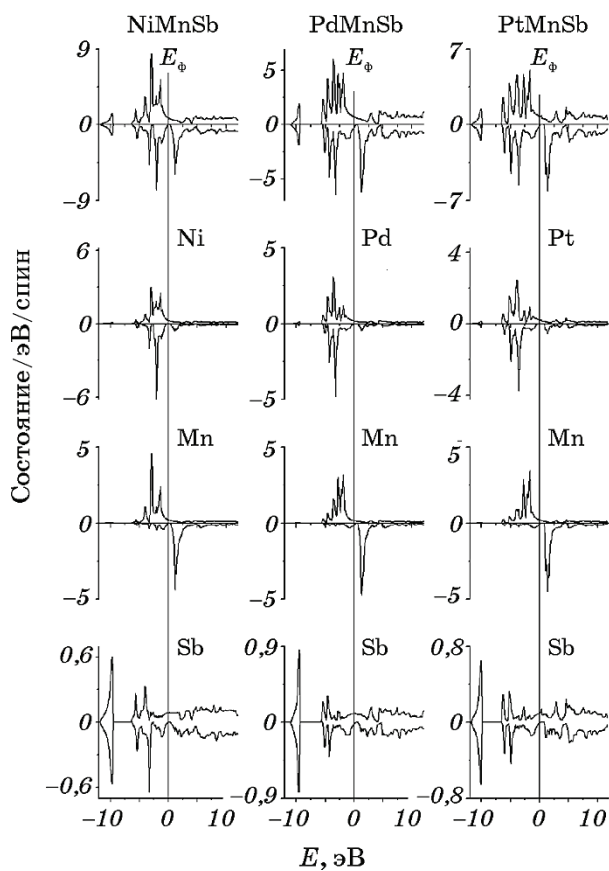
**Fig. 1.** The binding energy ( $E_{корг}$ ) atoms, the average electron density in the interatomic space ( $q$ ,  $e^-$ —electron charge), the width of the valence bands ( $E_{в.п.}$ ) alloys  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ).

жающих зависимость упомянутых величин от атомного состава сплавов. Из приведенных данных следует, что обе характеристики изменяются противоположным образом по отношению к энергиям связи атомов в сплавах  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ). Наибольшей энергией связи атомов при этом характеризуется сплав с платиной, а наименьшим значением  $E_{корг}$  соединение с палладием, тогда как в фазе с никелем этой характеристике соответствует промежуточное значение. Упомянутая зависимость коррелирует со степенью ковалентности межатомных связей, отображаемой значениями  $q$  и  $E_{в.п.}$ , эта степень максимальна для фазы с платиной, минимальна для сплава с палладием и является промежуточной для сплава с никелем.

Дополнительная информация о природе химических связей в исследуемых сплавах может быть получена при рассмотрении энергетической структуры их валентных полос и зон вакантных состояний. Соответствующие данные в виде кривых, отображающих

плотности электронных состояний, приведены на рис. 2.

Полные плотности электронных состояний исследуемых сплавов для обеих спиновых ориентаций представляют собой сложные структуры, заметно изменяющиеся с их атомным составом. Для спиновых состояний, ориентированных вниз, характерна низкая плотность состояний на уровне Ферми, а для фазы с никелем она и вовсе становится нулевой. Эти обстоятельства свидетельствуют о том, что сплав с никелем является типичным полуметаллом типа half-metallic, тогда как оставшиеся являются обычными металлами с высокими степенями поляризации электронных состояний на уровне Ферми. Из обсуждаемого рисунка следует, что полные плотности состояний сплавов являются результатом гибридизации пол-



**Рис. 2.** Полная (total) плотность и полные атомные плотности состояний сплавов  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ).

**Fig. 2.** Total density (total) and total atomic densities of states of alloys  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ).

ных атомных электронных состояний со значительным участием в ней состояний от атомов металлов. Вклады от атомов сурьмы оказываются незначительными, формирующими в основном область глубоко ( $\sim -5 - -10$  эВ) лежащих квазиословных состояний, генетически связанных с  $5s$ -электронами сурьмы. Малые плотности электронов от атомов сурьмы сугобо в области валентных состояний ( $0 - -5$  эВ) могут свидетельствовать о том, что они в решётках сплавов в основном удерживаются за счёт ионных связей. Преимущественная локализация электронных состояний атомов металлов в этой энергетической области, высокая степень их гибридизации указывает на то, что атомы металлов в исследуемых сплавах связаны между собой в основном ковалентными взаимодействиями.

Обращает на себя внимание несоответствия, как форм, так и значений электронных плотностей, отвечающих разноспиновым направлениям. Это свидетельствует о поляризации электронных состояний и в первую очередь она в наибольшей степени проявляется на состояниях атомов марганца и в целом на полных электронных состояниях самих сплавов. Упомянутые поляризации приводят к появлению магнитных моментов в сплавах, числовые значения которых рассчитаны в настоящей работе и сведены в таблицу. Наименьшие значения магнитных моментов, имеющие отрицательный знак, сосредоточены на атомах сурьмы. Магнитные моменты других структурных фрагментов имеют положительные знаки, что свидетельствует о предпосылках реализации в исследуемых сплавах ферромагнитного типа упорядочения.

Магнитные и нейтронографические измерения сплава с никелем действительно указывают на ферромагнитный тип упорядочения с его критической температурой перехода в парамагнитное состояние при  $T_c = 760$  К [8]. Об этом же свидетельствуют и результаты работы [22], в которой для критической температуры зафиксировано близкое значение  $T_c = 750$  К. Из обсуждаемых данных, приведенных в

**ТАБЛИЦА.** Магнитные моменты (в магнетонах Бора —  $\mu_B$ ) на атомах, в примитивной ячейке и в области между МТ-сферами (область II) сплавов  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ).

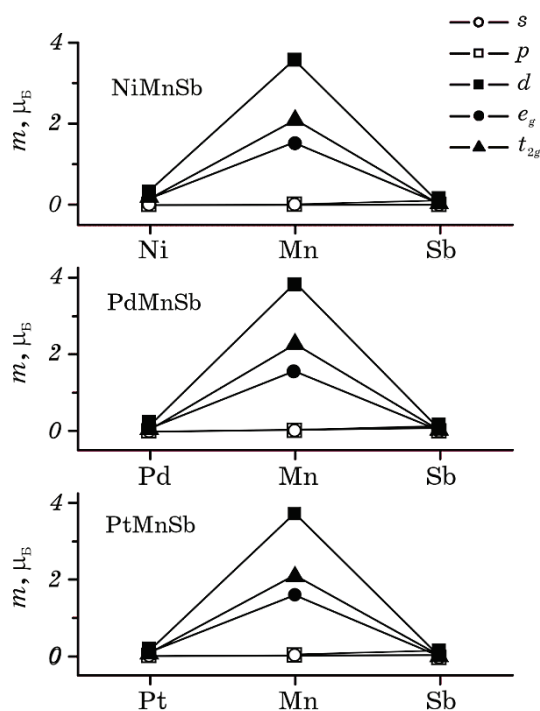
**TABLE.** Magnetic moments (in Boron magnetons— $\mu_B$ ) on atoms, in a primitive cell and in the region between МТ-spheres (region II) of  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ) alloys.

Сплав \ Фрагмент	Металл	Mn	Sb	Ячейка	II
NiMnSb	0,26673	3,62301	-0,04431	4,00047	0,15503
PdMnSb	0,10825	3,89437	-0,06091	4,10449	0,16278
PtMnSb	0,12724	3,76989	-0,04623	4,00914	0,15824

таблице, следует, что наибольшие магнитные моменты для упомянутого сплава локализованы на атомах марганца, тогда как их значения на атомах металлов и в межсферной областях сравнительно малы. Неплохим экспериментальным подтверждением этого положения являются в частности данные, содержащиеся в тех же работах [8, 22] — здесь для магнитного момента на атомах марганца получены значения соответственно 4,0 и 3,85 единиц магнетона Бора.

Эксперименты показали, что сплавам с палладием так же присущ ферромагнетизм с критической температурой фазового перехода  $T_c = 500$  К [6], с локализацией магнитного момента в  $3,95 \mu_B$  на атомах марганца [23].

Данные по нейтронной дифракции и магнитометрии [7, 8] на качественном уровне подтверждают полученные в настоящей работе результаты: сплав с платиной является ферромагнетиком ( $T_c = 572$  К) с локализацией наибольшего магнитного момента на атомах марганца. Наблюдается количественное расхождение в значениях указанного магнитного момента, приведенного в обсуждаемой таблице, с



**Рис. 3.** Парциальные вклады электронных состояний в формирование магнитных моментов ( $m$ ) на атомах в сплавах  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ).

**Fig. 3.** Partial contributions of electronic states to the formation of magnetic moments ( $m$ ) on atoms in  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ) alloys.



полученными в эксперименте — здесь [8] для этого магнитного момента получено значение в  $4,02 \mu_B$ .

В цитируемых выше экспериментальных работах отмечается, что эффективный магнитный момент примитивных ячеек рассматриваемых сплавов близок к 4,0 единицам магнетона Бора. Такое же значение получено и в настоящей работе, что свидетельствует о хорошем качестве проведенных расчётов.

Полезно рассмотреть вопрос о том, в какой степени те или иные электронные состояния участвуют в формировании магнитных моментов на атомах обсуждаемых сплавов? Соответствующие данные в наглядной форме отображены на рис. 3. Отсюда видно, что определяющие вклады в формирование магнитных моментов в сплавах отведено  $3d$ -электронам атомов марганца. При этом доминирующую роль при этом выполняют электроны его  $t_{2g}$  — и в меньшей мере  $e_g$ -орбиталей. Вклады  $s$ ,  $p$ -электронов марганца оказываются пренебрежимо малыми. В полной мере это можно отнести и к электронам всех симметрий других атомов металлов и сурьмы во всех типах сплавов.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Энергии связей (когезионные энергии) атомов возрастают в последовательности сплавов  $PdMnSb \rightarrow NiMnSb \rightarrow PtMnSb$  за счёт роста ковалентности взаимодействий атомов. Атомы сурьмы в решётках сплавов в основном удерживаются за счёт ионных связей, тогда как атомы металлов в исследуемых сплавах связаны между собой в основном ковалентными взаимодействиями.
2. В серии сплавов  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ) фаза с никелем является типичным полуметаллом типа half-metallic, тогда как сплавы с палладием и платиной являются обычными металлами с высокими степенями поляризации электронных состояний на уровне Ферми.
3. Сплавы  $MeMnSb$  ( $Me = Ni, Pd, Pt$ ) ферромагнитно упорядочены, с повышенным уровнем локализации магнитных моментов на атомах марганца. Основной вклад в формирование магнитных моментов сплавов вносят  $3d$ -электроны атомов марганца. При этом доминирующую роль выполняют электроны его  $t_{2g}$ -, и в меньшей мере  $e_g$ -орбиталей. Вклады же  $s$ -,  $p$ -электронов марганца и электронов других атомов в формирование магнитных моментов сплавов малы.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart S.P. Parkin, *Prog. Solid State Chem.*, **39**, Iss. 1: 1 (2011).
2. G. E. Bacon and J. S. Plant, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **1**, No. 4: 524 (1971).

3. I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B*, **66**: 134428 (2002).
4. Claudia Felser, Gerhard H. Fecher, and Benjamin Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, Iss. 5: 668 (2007).
5. I. Galanakis and P. H. Dederichs, Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys. In: Half-metallic Alloys. Lecture Notes in Physics (Eds. I. Galanakis and P. H. Dederichs), vol. **676** (Berlin, Heidelberg: Springer: 2005).
6. M. J. Otto, R. A. M. van Woerden, P. J. van der Valk, J. Wijngaard, C. F. van Bruggen, C. Haas, and K. H. J. Buschow, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**, No. 13: 2341 (1989).
7. M. J. Otto, H. Feil, R. A. M. Van Woerden, J. Wijngaard, P. J. Van Der Valk, C. F. Van Bruggen, and C. Haas, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70**, Iss. 1–3: 33 (1987).
8. R. B. Helmholdt, R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **43**, Iss. 3: 249 (1984).
9. K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Mater.*, **38**, Iss. 1: 1 (1983).
10. P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1**, Iss. 15–18, Part 1: 473 (1980).
11. K. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jap.*, **28**, No. 2: 302 (1970).
12. B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **17**, No. 33: 5037 (2005).
13. D. Jung, H.-J. Koo, and M.-H. Whangbo, *J. Mol. Struct.*, **527**, Iss. 1–3: 113 (2000).
14. D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess, and W. H. Butler, *Phys. Rev. B*, **60**, Iss. 19: 13237 (1999).
15. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, Iss. 25: 2024 (1983).
16. A. Szytula, *Acta Phys. Pol. A*, **43**, No. 6: 787 (1973).
17. David J. Singh and Lars Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic: 2006).
18. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, Iss. 18: 3865 (1996).
19. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology and Institute of Materials Chemistry: Vienna, Austria: 2019).
20. [http://www.wien2k.at/reg\\_user/faq/](http://www.wien2k.at/reg_user/faq/)
21. Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер, *Теория валентности* (Москва: Мир: 1968).
22. A. Szytula, Ž. Dimitrijević, J. Todorović, A. Kołodziejczyk, J. Szelag, and A. Wanic, *phys. status solidi (a)*, **9**, Iss. 1: 97 (1972).
23. A. Kimura, S. Suga, T. Shishidou, S. Imada, T. Muro, S. Y. Park, T. Miyahara, T. Kaneko, and T. Kanomata, *Phys. Rev. B*, **56**, Iss. 10: 6021 (1997).

## REFERENCES

1. Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart S.P. Parkin, *Prog. Solid State Chem.*, **39**, Iss. 1: 1 (2011).

2. G. E. Bacon and J. S. Plant, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **1**, No. 4: 524 (1971).
3. I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B*, **66**: 134428 (2002).
4. Claudia Felser, Gerhard H. Fecher, and Benjamin Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, Iss. 5: 668 (2007).
5. I. Galanakis and P. H. Dederichs, Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys. In: *Half-metallic Alloys. Lecture Notes in Physics* (Eds. I. Galanakis and P. H. Dederichs), vol. **676** (Berlin, Heidelberg: Springer: 2005).
6. M. J. Otto, R. A. M. van Woerden, P. J. van der Valk, J. Wijngaard, C. F. van Bruggen, C. Haas, and K. H. J. Buschow, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**, No. 13: 2341 (1989).
7. M. J. Otto, H. Feil, R. A. M. Van Woerden, J. Wijngaard, P. J. Van Der Valk, C. F. Van Bruggen, and C. Haas, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70**, Iss. 1–3: 33 (1987).
8. R. B. Helmholdt, R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **43**, Iss. 3: 249 (1984).
9. K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Mater.*, **38**, Iss. 1: 1 (1983).
10. P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1**, Iss. 15–18, Part 1: 473 (1980).
11. K. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jap.*, **28**, No. 2: 302 (1970).
12. B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **17**, No. 33: 5037 (2005).
13. D. Jung, H.-J. Koo, and M.-H. Whangbo, *J. Mol. Struct.*, **527**, Iss. 1–3: 113 (2000).
14. D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess, and W. H. Butler, *Phys. Rev. B*, **60**, Iss. 19: 13237 (1999).
15. R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, Iss. 25: 2024 (1983).
16. A. Szytula, *Acta Phys. Pol. A*, **43**, No. 6: 787 (1973).
17. David J. Singh and Lars Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Kluwer Academic: 2006).
18. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, Iss. 18: 3865 (1996).
19. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology and Institute of Materials Chemistry: Vienna, Austria: 2019).
20. [http://www.wien2k.at/reg\\_user/faq/](http://www.wien2k.at/reg_user/faq/)
21. Dzh. Marrel, S. Kettl, and Dzh. Tedder, *Teoriya Valentnosti* (Moscow: Mir: 1968) (in Russian).
22. A. Szytula, Ž. Dimitrijević, J. Todorović, A. Kołodziejczyk, J. Szlag, and A. Wanic, *phys. status solidi (a)*, **9**, Iss. 1: 97 (1972).
23. A. Kimura, S. Suga, T. Shishidou, S. Imada, T. Muro, S. Y. Park, T. Miyahara, T. Kaneko, and T. Kanomata, *Phys. Rev. B*, **56**, Iss. 10: 6021 (1997).