

ИССЛЕДОВАНИЕ *ab initio* МАГНИТНЫХ, МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ LaPbTSbO_6 ($T = \text{Fe, Co, Ni}$)

*В. С. Жандун**, *В. И. Зиненко*

*Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 23 августа 2017 г.

В рамках подхода *ab initio*, реализованного в пакете VASP, проведено исследование корреляции между магнитными, электронными, поляризационными и оптическими свойствами, с одной стороны, и структурным упорядочением катионов, с другой стороны, в двойных перовскитах LaPbTSbO_6 ($T = \text{Fe, Co, Ni}$). Были рассмотрены два типа упорядочения катионов: одновременное слоистое (LL) и шахматное (RR) упорядочение обоих катионов. Упорядочения этих двух типов выбраны из-за их значимости, а именно: упорядочение RR является одним из наиболее реализуемых типов катионного упорядочения в двойных перовскитах, а соединение со слоистым упорядочением можно рассматривать как гетероструктуру, состоящую из периодически чередующихся слоев магнитный металл/немагнитный металл, и представляет интерес для экспериментального синтеза и исследования. Получено, что тип упорядочения катионов в соединениях с $T = \text{Fe, Ni}$ кардинально меняет магнитные и/или электронные свойства соединения. Кроме того, получено, что низкосимметричные стабильные фазы при обоих типах упорядочения катионов являются полярными, и проведена оценка величины спонтанной поляризации.

DOI: 10.7868/S0044451017120161

1. ВВЕДЕНИЕ

Современный прогресс в технологиях выращивания объемных кристаллов и тонких пленок привел к росту интереса к поиску и созданию новых перспективных материалов. Одним из направлений является поиск новых материалов с возможностью применения их магнитных, оптических и магнитоэлектрических свойств. Одними из наиболее перспективных материалов с такими свойствами являются перовскитоподобные соединения, в частности, двойные перовскиты $\text{AABV}'\text{O}_6$. Соединения со структурой перовскита относятся к классу функциональных материалов из-за широкого разнообразия физических свойств, которыми они могут обладать в зависимости от состава и структуры. Исследования электронных, магнитных, сегнетоэлектрических и магнитоэлектрических свойств таких

соединений привлекают значительный экспериментальный и теоретический научный интерес [1–5]. Большой интерес представляют, в частности, двойные перовскиты с магнитными ионами на *A*- и/или *B*-позициях [6–10] в связи с возможностью появления в них новых магнитных и магнитоэлектрических свойств по сравнению с соединениями с простой структурой перовскита. Различные типы упорядочения катионов могут приводить к изменению свойств в этих соединениях. Наиболее распространенным упорядочением является упорядочение катионов *B* и *B'* в структуре NaCl (шахматное упорядочение катионов). Однако одновременное упорядочение катионов *A*, *A'* и *B*, *B'* может привести к новым функциональным свойствам [11]. Более того, одновременное упорядочение катионов *A* и *B* интересно с точки зрения поиска новых гетероструктур с перспективными для применения свойствами в современной электронике. Помимо прикладного значения соединения со структурой двойного перовскита представляют интерес также и с точки зрения фундаментальной физики. Так, например, интересны физические механизмы, ответственные за

* E-mail: jvc@iph.krasn.ru

возникновение тех или иных физических свойств, и их связь со структурой и составом. Хотя большинство экспериментально синтезированных двойных перовскитов $AA'BB'O_6$, полностью разупорядчено или имеет место только упорядочение катионов на позициях B , расчет *ab initio* позволяет предсказать свойства гипотетических упорядоченных соединений, которые, как правило, отличаются от свойств разупорядоченных соединений и, что не менее важно, выявить влияние типа упорядочения катионов на физические свойства.

Недавно двойные перовскиты $LaPbTSbO_6$ (где $T = Mn, Fe, Ni$) были независимо синтезированы и изучены двумя экспериментальными группами [1, 2]. Экспериментально синтезированные соединения имеют беспорядок по катионам A и шахматное упорядочение катионов B . Авторы установили, что все соединения обладают неполярной группой симметрии $P2_1/n$ и являются антиферромагнитными диэлектриками с температурами Нееля порядка 10 К. В работе [12] в рамках подхода *ab initio* были исследованы магнитные и сегнетоэлектрические свойства двойных перовскитов $LaPbTSbO_6$ (где $T = Mn, Fe, Co, Ni$) в гипотетической упорядоченной структуре с наиболее предпочтительным упорядочением катионов: слоистым упорядочением катионов A и A' и шахматным упорядочением катионов B и B' . Получено, что такое упорядочение катионов приводит к возникновению низкосимметричной полярной фазы $P2_1$ при одновременной конденсации наиболее нестабильных мод колебаний кристаллической решетки. Таким образом, было показано, что при определенном упорядочении катионов в данных соединениях возможно возникновение спонтанной поляризации наряду с наличием антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов, что позволяет говорить о влиянии упорядочения катионов на магнитоэлектрические свойства в двойных перовскитах данного состава.

В настоящей работе приводятся результаты расчетов *ab initio* структурных, магнитных, электронных и оптических свойств упорядоченных двойных перовскитов $LaPbTSbO_6$ (где $T = Co, Fe, Ni$) в двух структурных конфигурациях, соответствующих разному типу одновременного упорядочения катионов. Данное исследование призвано выяснить связь между структурным упорядочением катионов и магнитными, электронными, оптическими и магнитоэлектрическими свойствами и дать прогноз свойств, интересных для применения в электронике и спинтронике.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Все расчеты были выполнены с помощью основанного на теории функционала плотности пакета VASP для расчетов *ab initio*. Для расчета использовались псевдопотенциалы для присоединенных плоских волн (PAW), в которых использовался обменно-корреляционный функционал Пердью–Берка–Эрнсхорфа (PBE) с учетом приближения обобщенного градиента (GGA) [13, 14]. Для магнитных ионов использовалась следующая конфигурация валентных электронов: $3p64s24d6$ для иона Fe, $3p64s24d7$ для иона Co, $3p64s24d8$ для иона Ni. Для расчета основного состояния использовался подход GGA + U в приближении Дударева [15], где $U' = U - J$ выбиралось равным 4–6 эВ для магнитных ионов. Все расчеты были выполнены для спинполяризованных состояний. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось на сетке Монкхорста–Пака [16] $6 \times 6 \times 4$ с использованием метода тетраэдров. Энергия отсечения плоской волны составляла 500 эВ. Оптимизация параметров решетки и координат атомов выполнялась до тех пор, пока силы на атомах не станут меньше 0.02 эВ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [17, 18], в двойных перовскитах $AA'BB'O_6$ существуют три возможных типа упорядочения катионов на позициях A или B . Наиболее распространенным типом является шахматное упорядочение катионов (R) вдоль направления [111] элементарной ячейки перовскита. Кроме того, катионы могут быть упорядочены вдоль направления [001], это так называемое слоистое упорядочение катионов (L), и наиболее редко встречающееся столбчатое упорядочение (C), где катионы упорядочиваются вдоль направления [110].

Одновременное упорядочение катионов A и B приводит к девяти возможным типам упорядоченных структур [11, 17]. В настоящей работе мы рассмотрим два типа упорядоченных структур: одновременное шахматное упорядочение катионов A и B (RR) и одновременное слоистое упорядочение обоих катионов (LR). Нужно заметить, что второй вариант упорядочения редко встречается в природе (примеры соединений с таким упорядочением даны в работе [17]), однако такое упорядочение отвечает образованию гетероструктуры с чередующимися слоями магнитных и немагнитных катионов, что представляет интерес с точки зрения создания но-

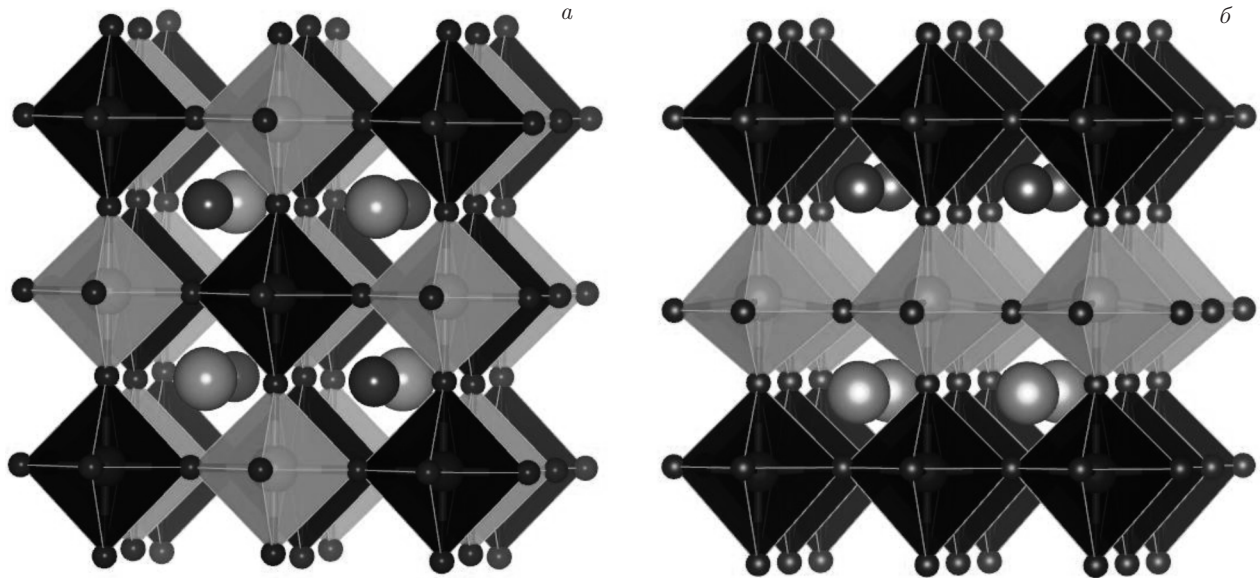


Рис. 1. Структура высокосимметричной фазы: *a* — шахматное упорядочение катионов; *b* — слоистое упорядочение катионов. Темные октаэдры — TO_6 , светлые октаэдры — SbO_6 . Темные шары — Pb, светлые шары — La

вого материала с заданными свойствами, отличающимися от свойств объемных кристаллов.

Высокосимметричные фазы рассмотренных упорядоченных структур двойных перовскитов показаны на рис. 1. Для расчета была использована увеличенная в восемь раз суперячейка $2a \times 2a \times 2a$ (a — параметр решетки перовскита), содержащая 40 атомов. Для нахождения основного магнитного состояния были рассмотрены несколько магнитных конфигураций: ферромагнитная (F) и три антиферромагнитные конфигурации (A, C, G). Схематическое изображение рассмотренных антиферромагнитных структур приведено на рис. 2. Для каждого типа магнитного упорядочения была проведена полная оптимизация решетки, включающая оптимизацию параметров решетки и координат атомов. Оптимизированные параметры решетки приведены в табл. 1. Основным результатом оптимизации атомов в решетке является смещение ионов кислорода, образующих октаэдры вокруг атомов переходного металла и сурьмы, в направлении атомов сурьмы. Так, например, в структуре с упорядочением катионов RR расстояние Sb–O составляет в среднем 1.98 \AA , тогда как расстояние T–O равно примерно 2.1 \AA . В случае структуры с LL-упорядочением те же самые расстояния составляют соответственно 2.05 \AA и 2.15 \AA . Также при слоистом упорядочении катионов наблюдается смещение ионов кислорода, образующих кислородный октаэдр, из плоскости центрального атома в направлении к ионам La.

Таблица 1. Равновесные параметры решетки (*a*) и величины магнитных моментов на атомах переходных металлов (μ)

	LaPbFeSbO_6		LaPbCoSbO_6		LaPbNiSbO_6	
	RR	LL	RR	LL	RR	LL
$a, \text{ \AA}$	3.99	4.04	4.00	3.98	4.01	3.98
μ, μ_B	3.75	3.68	2.73	2.73	1.78	1.77

Полученные энергии структур и магнитные моменты приведены в табл. 1 и 2.

Как следует из табл. 2, в LaPbNiSbO_6 вне зависимости от упорядочения катионов реализуется ферромагнитная фаза, а в LaPbCoSbO_6 — антиферромагнитные G - и A -фазы соответственно для шахматного и слоистого упорядочений катионов. Однако, в соединении LaPbFeSbO_6 тип магнитного порядка зависит от упорядочения катионов: в случае шахматного упорядочения катионов более выгодным является антиферромагнитная G -фаза, а слоистое упорядочение катионов приводит к реализации ферромагнитного состояния. Следует отметить, что ранее подобная связь структуры и магнитных свойств была получена в LaPbMnSbO_6 [19].

Электронные свойства исследуемых соединений также обнаруживают зависимость от типа упорядочения катионов. На рис. 3 показано сравнение пол-

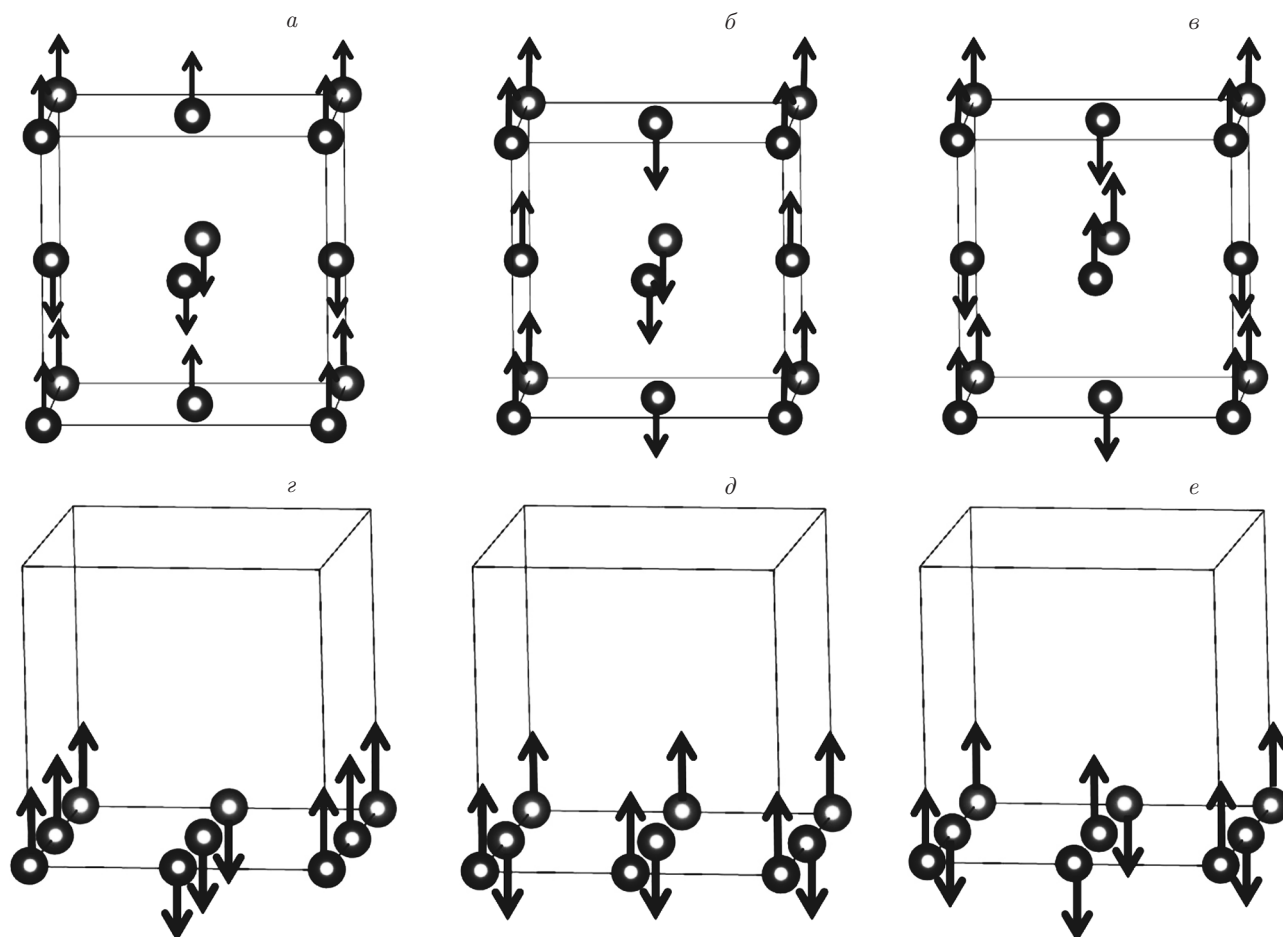


Рис. 2. Схематическое изображение различных магнитных конфигураций при шахматном упорядочении катионов: *a* — *A*-тип, *b* — *C*-тип, *v* — *G*-тип; при слоистом упорядочении катионов: *z* — *A*-тип, *d* — *C*-тип, *e* — *G*-тип. Показаны только атомы переходного металла

Таблица 2. Полные энергии различных магнитных структур (эВ) при различных типах структурного упорядочения катионов

Магнитная структура	LaPbFeSbO ₆		LaPbCoSbO ₆		LaPbNiSbO ₆	
	RR	LL	RR	LL	RR	LL
<i>F</i>	-260.739	-264.657	-253.548	-258.972	-253.315	-253.562
<i>A</i>	-257.000	-264.047	-250.037	-259.142	-244.970	-248.735
<i>C</i>	-257.530	-257.961	-251.202	-258.658	-248.032	-248.564
<i>G</i>	-265.601	-258.164	-258.100	-258.933	-252.645	-249.195

ных и частичных плотностей электронных состояний (DOS) для обоих типов упорядоченных структур, а на рис. 4 — частичная плотность *d*-электронов переходных металлов.

В обеих упорядоченных структурах основной вклад в заполнение состояний ниже уровня Ферми возникает от *d*-электронов переходного металла (как *t2g*, так и *eg*) и *p*-электронов O, что приводит к

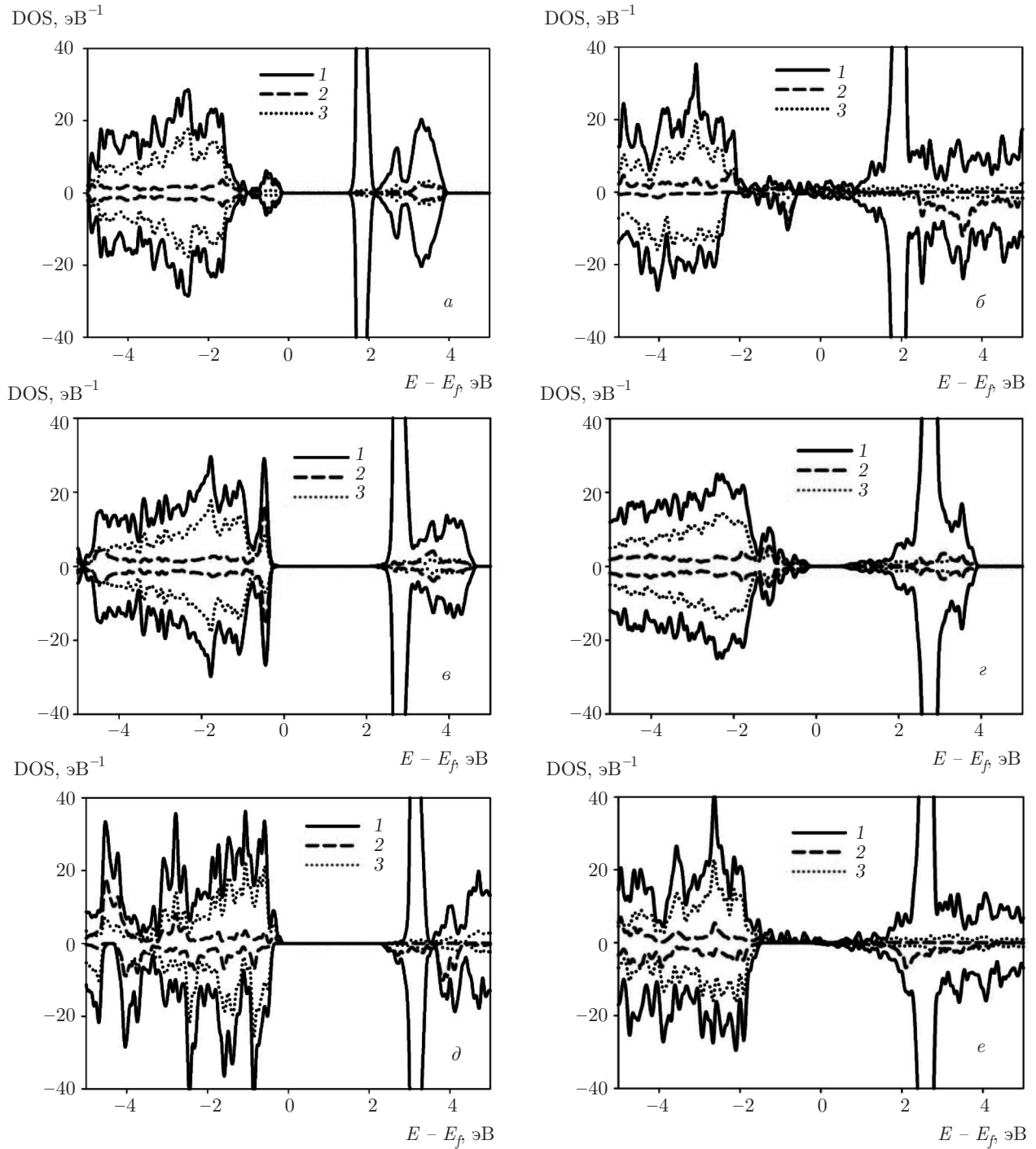


Рис. 3. Частичные плотности состояний d -электронов переходных металлов: a — LaPbFeSbO_6 в структуре с шахматным упорядочением катионов; b — LaPbFeSbO_6 в структуре со слоистым упорядочением катионов; c — LaPbCoSbO_6 в структуре с шахматным упорядочением катионов; d — LaPbCoSbO_6 в структуре со слоистым упорядочением катионов; e — LaPbNiSbO_6 в структуре с шахматным упорядочением катионов; f — LaPbNiSbO_6 в структуре со слоистым упорядочением катионов; кривые 1 соответствуют полной плотности состояний; 2 — d -состояниям атомов переходных металлов; 3 — p -состояниям атомов кислорода

Таблица 3. Рассчитанные константы обменного взаимодействия между первыми (J_1) и вторыми соседями (J_2)

	LaPbFeSbO ₆		LaPbCoSbO ₆		LaPbNiSbO ₆	
	RR	LL	RR	LL	RR	LL
J_1 , эВ	0.027	0.0203	0.065	0.00122	0.012	0.152
J_2 , эВ	-0.252	0.201	-0.240	-0.0060	0.061	0.0630

Таблица 4. Частоты нестабильных мод в центре зоны Бриллюэна (см⁻¹)

LaPbFeSbO ₆		LaPbCoSbO ₆		LaPbNiSbO ₆	
RR	LL	RR	LL	RR	LL
220i (A_{1u})	218i (A_{1u})	235i (A_{1u})	246i (E_g)	219i (E_g)	201i (A_{1u})
219i (E_g)	143i (E_g)	219i (E_g)	141i (A_{1u})	187i (E_u)	132i (E_g)
147i (A_{1u})	111i (A_{1u})	158i (E_u)	119i (A_{1u})	139i (A_{1u})	112i (A_{1u})
136i (E_u)	75i (E_u)	123i (A_{1u})	65i (E_u)	125i (E_g)	82i (E_u)
132i (E_g)	57i (E_g)	114i (E_g)	52i (E_g)	98i (A_{1u})	47i (E_g)

сильной гибридизации между d - и p -орбиталями соответственно переходного металла и кислорода. Такая гибридизация вблизи уровня Ферми интересна, в частности, как причина появления полярного искажения обеих структур, которое будет обсуждаться ниже. Однако если в плотности состояний всех соединений с шахматным упорядочением обоих катионов имеется энергетическая щель, величина которой варьируется от 1.8 до 2.3 эВ в зависимости от магнитного катиона B , то соединения со слоистым упорядочением обоих катионов демонстрируют кроме диэлектрических свойств (LaPbCoSbO₆), также и металлические (LaPbFeSbO₆ и LaPbNiSbO₆). Проводимость в LaPbFeSbO₆ и LaPbNiSbO₆ при слоистом упорядочении катионов составляет соответственно 0.003 МСм/м и 0.001 МСм/м. Кроме того, как видно на рис. 4, распределение d -электронов по энергиям зависит от упорядочения катионов. Так, например, при изменении магнитного порядка, вследствие упорядочения катионов в LaPbFeSbO₆, происходит перераспределение электронной плотности. В LaPbNiSbO₆ и LaPbCoSbO₆, где тип магнитного порядка не изменяется при разном упорядочении катионов, основные изменения связаны со сдвигом электронной плотности. Особенно это выражено в LaPbNiSbO₆, где плотность электронных состояний d -электронов сдвигается на уровень Ферми, создавая металлическую проводимость.

Расчет величин констант обменного взаимодействия J_1 и J_2 (соответственно между ближайшими

соседями и вторыми соседями) проводился с использованием классического гамильтониана Гейзенберга в виде

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j,$$

где J_{ij} — константа обменного взаимодействия между i -м и j -м узлами, а S_i и S_j — эффективные значения спина соответственно на i -м и j -м узлах. Соответствующие уравнения, используемые для определения обменных констант при разных типах упорядочения катионов, имеют вид

$$E_F = -48J_1 - 24j_2 + E_0,$$

$$E_A = 16J_1 - 24j_2 + E_0,$$

$$E_G = 16J_1 - 8j_2 + E_0$$

при шахматном упорядочении катионов и

$$E_F = -16J_1 - 16j_2 + E_0,$$

$$E_A = 16j_2 + E_0,$$

$$E_G = 16J_1 - 16j_2 + E_0$$

при слоистом упорядочении катионов. Здесь E_0 — энергия парамагнитной фазы, а F , A и G — энергии магнитных конфигураций из табл. 2. Рассчитанные значения параметров обменного взаимодействия приведены в табл. 3.

Из таблицы следует, что во всех случаях константа J_1 способствует ферромагнитному упорядочению магнитных моментов, однако в тех соединени-

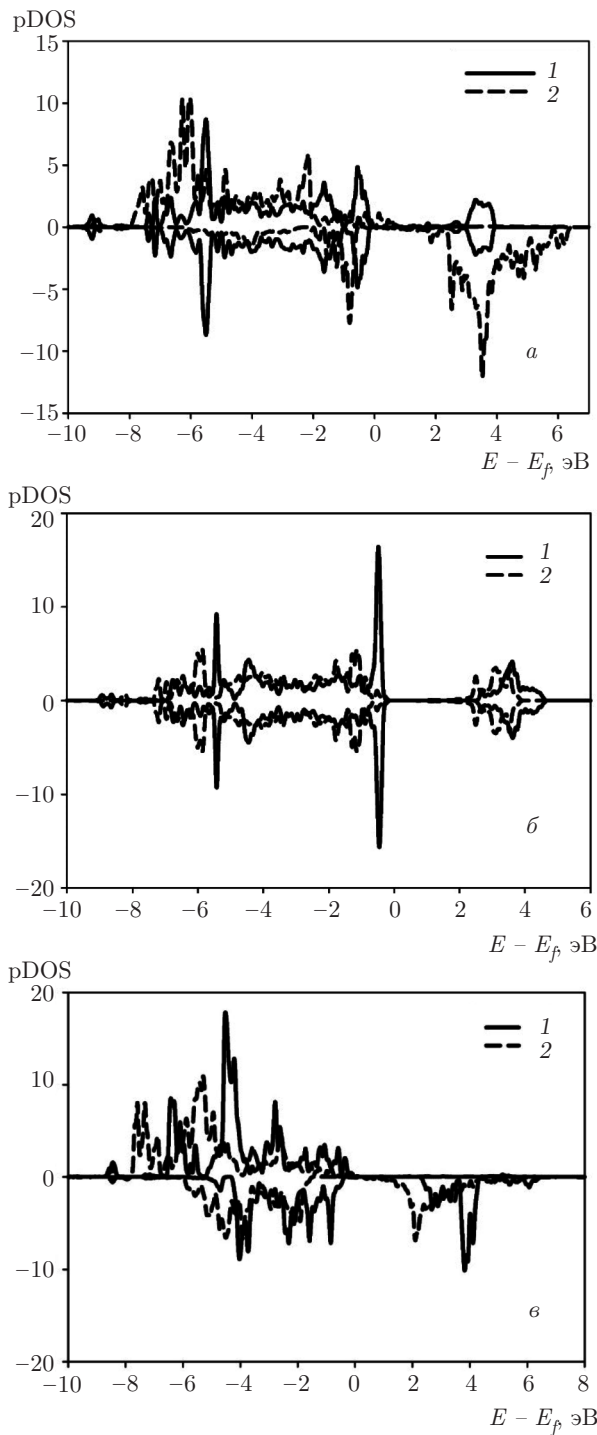


Рис. 4. Частичные плотности состояний *d*-электронов переходных металлов: *a* — LaPbFeSbO₆; *b* — LaPbCoSbO₆; *c* — LaPbNiSbO₆; кривые 1 — в структуре с шахматным упорядочением катионов, 2 — в структуре со слоистым упорядочением катионов

Таблица 5. Значения спонтанной поляризации в низкосимметричной фазе (*P*)

	LaPbFeSbO ₆	LaPbCoSbO ₆	LaPbNiSbO ₆
	RR	LL	RR
<i>P</i> , мкКл/см ²	23	33	27

ях, где реализуется антиферромагнитное упорядочение, определяющей является константа J_2 , способствующая возникновению антиферромагнитной конфигурации магнитных моментов, при этом ее величина в несколько раз больше, чем ферромагнитная константа J_1 .

Для исследования неустойчивости решетки высокосимметричной фазы был проведен расчет частот фононных колебаний, который показал сильную неустойчивость структуры относительно искажений решетки: в спектре колебаний кристаллической решетки имеется несколько неустойчивых мод колебания (частоты «мягких» мод колебания в центре зоны Бриллюэна показаны в табл. 4).

Детальный симметричный анализ неустойчивых мод колебаний для двойного перовскита с различным типом катионного упорядочения и анализ низкосимметричных структур были проведены в работе [11]. Поэтому в настоящей работе мы приводим только конечный результат. Для нахождения низкосимметричных структур, соответствующих основному состоянию, высокосимметричные фазы были искажены по комбинации собственных векторов наиболее неустойчивых мод колебания и выполнена полная оптимизация полученных структур. В результате были получены стабильные низкосимметричные структуры, обладающие полярной группой симметрии $R3$ и Pa , для упорядочения соответственно катионов RR и LL.

Искажение структуры в низкосимметричной фазе по сравнению с высокосимметричной мало, и дальнейшие расчеты показали лишь незначительные различия в поведении электронных, магнитных и оптических свойств между высоко- и низкосимметричными фазами, поэтому результаты, полученные для высокосимметричных фаз, а именно зависимость магнитных и электронных свойств соединений от состава и упорядочения катионов, сохраняются.

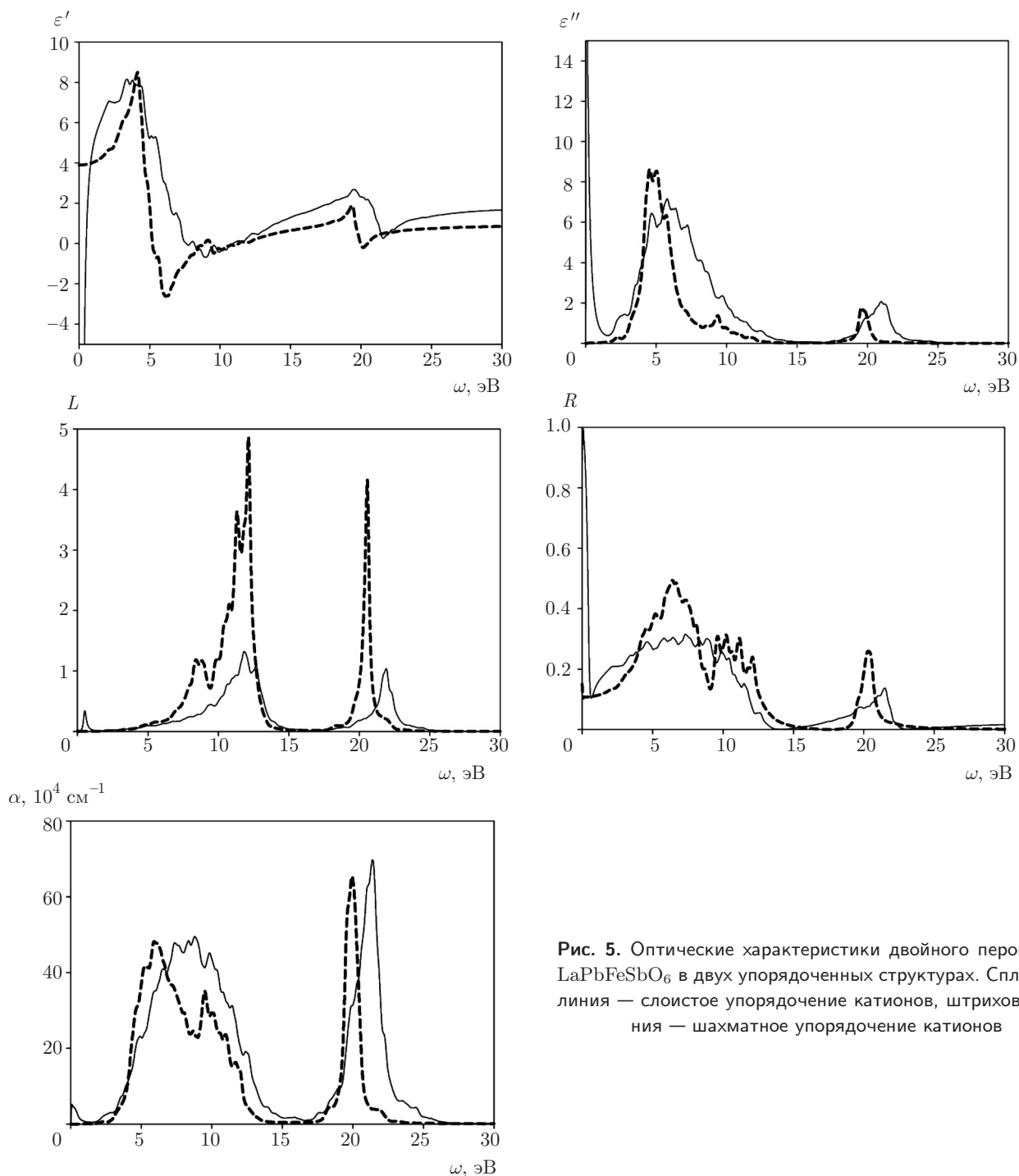


Рис. 5. Оптические характеристики двойного перовскита LaPbFeSbO_6 в двух упорядоченных структурах. Сплошная линия — слоистое упорядочение катионов, штриховая линия — шахматное упорядочение катионов

В полярной фазе была рассчитана величина спонтанной поляризации по формуле

$$P_\alpha = \frac{1}{V} \sum Z_{\alpha\beta} u_\beta,$$

где $Z_{\alpha\beta}$ — динамические заряды Борна, u_β — смещение ионов в низкосимметричной фазе относительно высокосимметричной. Полученные величины для соединений-диэлектриков приведены в табл. 5.

Таким образом, наличие в двойных перовскитах LaPbTFeSbO_6 ($T = \text{Fe, Co, Ni}$) спонтанной поляризации совместно с магнитным порядком позволяет ожидать наличия в них магнитоэлектрического эффекта. Может показаться странным наличие полярных искажений в соединении с металлическими свойствами, однако недавно авторы работ [20–22] показали наличие сегнетоэлектрических искажений в металлическом соединении LiOsO_3 .

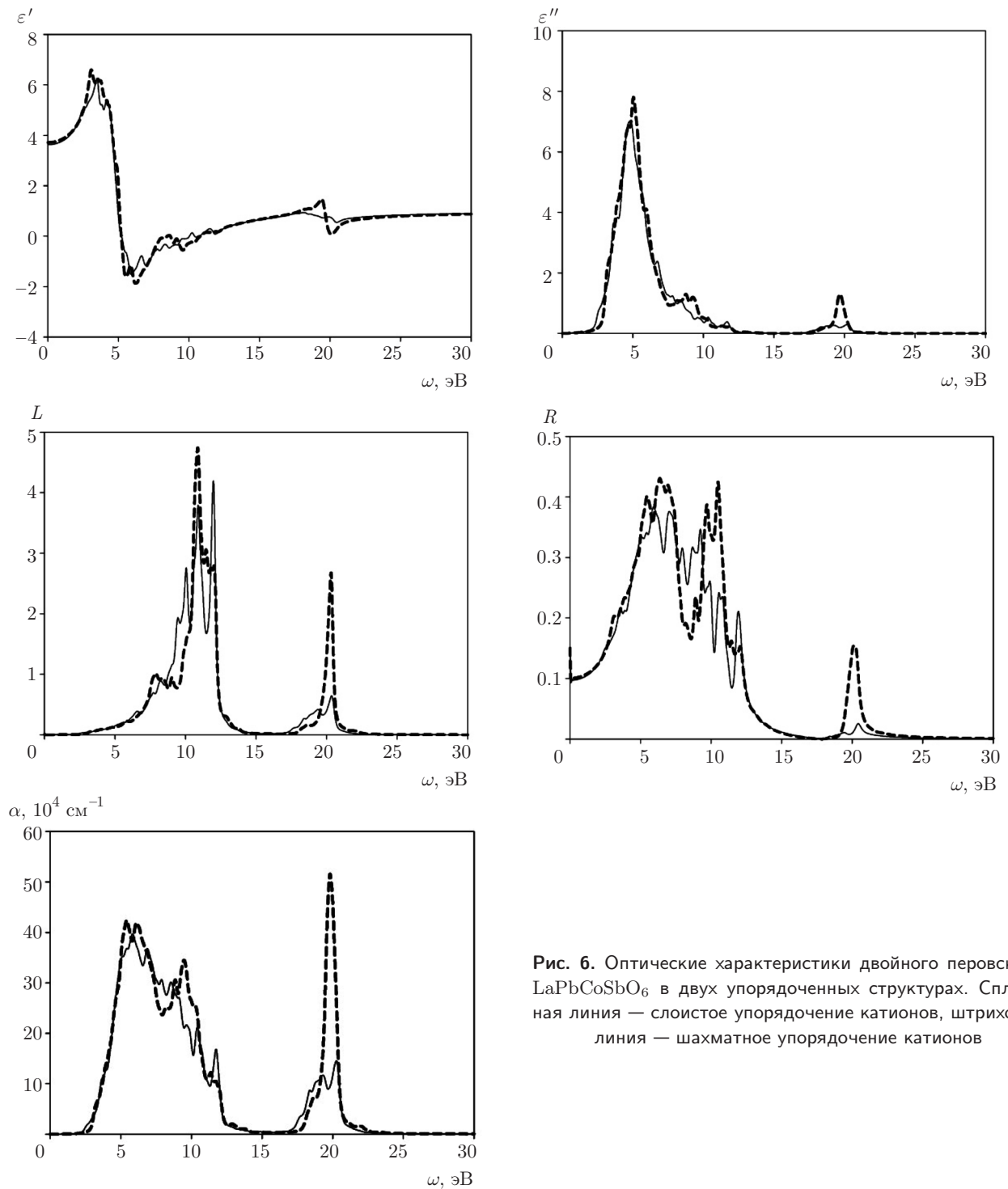


Рис. 6. Оптические характеристики двойного перовскита LaPbCoSbO_6 в двух упорядоченных структурах. Сплошная линия — слоистое упорядочение катионов, штриховая линия — шахматное упорядочение катионов

В заключительной части работы приведены рассчитанные оптические свойства двойных перовскитов LaPbTbSbO_6 в двух упорядоченных структурах. Оптические свойства вещества могут быть описаны дисперсионной зависимостью диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$. Знание вещественной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической функции позволяет вычислить различные оптические характеристики

такие как показатель преломления (n), коэффициент экстинкции (k), функцию потерь (L), коэффициент поглощения (α) и коэффициент отражения (R). Действительные и мнимые части диэлектрической функции были получены в рамках расчета *ab initio*, а остальные оптические характеристики вычислены с помощью выражений (1)–(5):

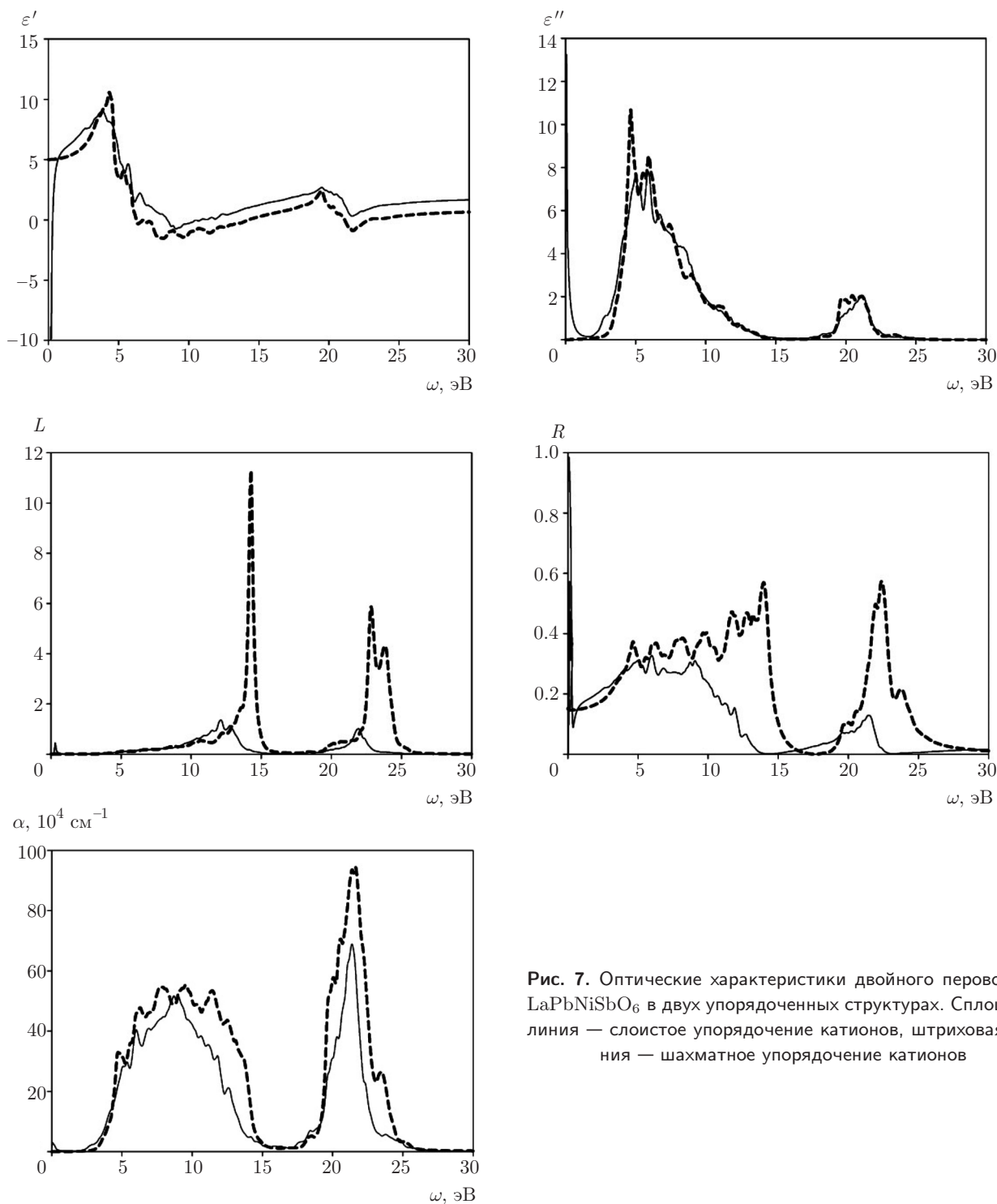


Рис. 7. Оптические характеристики двойного перовскита LaPbNiSbO_6 в двух упорядоченных структурах. Сплошная линия — слоистое упорядочение катионов, штриховая линия — шахматное упорядочение катионов

$$n = \sqrt{\frac{|\varepsilon| + \varepsilon'}{2}}, \tag{1}$$

$$k = \sqrt{\frac{|\varepsilon| - \varepsilon'}{2}}, \tag{2}$$

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}, \tag{3}$$

$$L = \frac{\varepsilon''}{|\varepsilon|}, \tag{4}$$

$$\alpha = \frac{2wk}{c}. \tag{5}$$

Полученные результаты представлены на рис. 5–7.

Отметим, что вне зависимости от упорядочения катионов качественно оптические спектры мало различаются: число, и положение пиков сохраняется. Различия наблюдаются только в интенсивности и размытости пиков. Так, например, в LaPbFeSbO_6 , который при шахматном упорядочении является диэлектриком, а при слоистом — металлом, пики при слоистом упорядочении оказываются более размыты и обладают меньшей интенсивностью. Характерной особенностью оптических спектров является наличие большого пика в мнимой части диэлектрической функции при энергии порядка 5 эВ для всех соединений с разным типом упорядочения катионов, что связано с качественно схожей энергетической зависимостью плотности электронных состояний для всех соединений.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках теории функционала плотности, реализованной в пакете VASP, были выполнены расчеты *ab initio* поляризационных, магнитных, электронных и оптических свойств гипотетических упорядоченных двойных перовскитов LaPbTSbO_6 ($T = \text{Fe, Co, Ni}$). Рассмотрены две упорядоченные структурные конфигурации с одновременным упорядочением катионов A и B : слоистое упорядочение и шахматное упорядочение. Упорядочение первого типа привлекает интерес из-за наличия чередующихся слоев немагнитный металл/магнитный металл, оно может быть реализовано в виде гетероструктуры. Расчет показал наличие связи структуры и состава упорядоченных двойных перовскитов LaPbTSbO_6 с их поляризационными, магнитными, электронными и оптическими свойствами. Так, например, если LaPbCoSbO_6 при шахматном и слоистом упорядочении обоих катионов A и B является антиферромагнитным диэлектриком, то LaPbFeSbO_6 и LaPbNiSbO_6 при слоистом упорядочении проявляют ферромагнитные и металлические свойства, а при шахматном упорядочении первый является антиферромагнитным диэлектриком, а второй — ферромагнитным диэлектриком. Таким образом, вариация состава и структуры позволяет создавать материал с нужными для приложений в электронике и спинтронике свойствами. Также получено наличие низкосимметричной полярной фазы во всех рассмотренных соединениях, связанной с конденсацией наиболее нестабильных мод колебания, и оценена величина спонтанной поляризации в полярной фазе, которая составила значение порядка 20 мкКл/м².

Мы полагаем, что полученные результаты будут интересны как с фундаментальной, так и с прикладной (например, в спинтронике) точек зрения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности (проект № 16-42-243035), РФФИ (грант № 15-02-00340). Расчеты проводились с компьютерными ресурсами НКР «Курчатовский институт» (ui2.computing.kiae.ru).

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Bai, L. Han, X. Liu, X. Deng, X. Wu, C. Yao, Q. Liang, J. Meng, and J. Meng, *J. Sol. St. Chem.* **217**, 64 (2014).
2. D. G. Franco, R. E. Carbonio, and G. Nieva, *IEEE Trans. Magn.* **49**, 4594 (2013).
3. G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, and A. Delin, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032513 (2005).
4. D. Stoeffler and C. Etz, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 11291 (2006).
5. S. Gong, P. Chen, and B. G. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* **349**, 74 (2014).
6. D. A. Landínez Téllez, D. P. Llamasa, C. E. Deluque Toro, Arles V. Gil Rebaza, and J. Roa-Rojas, *J. Molec. Struct.* **1034**, 233 (2013).
7. D. Serrate, J. M. De Teresa, and M. R. Ibarra, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 023201 (2007).
8. Y. Fujioka, J. Frantti, and M. Kakihana, *J. Phys. Chem. B* **110**, 777 (2006).
9. Y. Zhang and V. Ji, *J. Phys. Chem. Sol.* **73**, 1116 (2012).
10. Q. Zhanga, G. H. Raoa, Y. G. Xiaoa, H. Z. Dongb, G. Y. Liua, Y. Zhanga, and J. K. Lianga, *Physica B* **381**, 233 (2006).
11. N. G. Zamkova, V. S. Zhandun, and V. I. Zinenko, *Phys. Stat. Sol. (b)* **250**, 1888 (2013).
12. V. S. Zhandun and V. I. Zinenko, *Phys. Sol. St.* **57**, 987 (2015).
13. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
14. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

15. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
16. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
17. G. King and P. M. Woodward, *J. Mater. Chem.* **20**, 5785 (2010).
18. T. Fukushima, A. Stroppa, S. Picozza, and J. M. Perez-Mato, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 12186 (2011).
19. V. S. Zhandun and V. I. Zinenko, *J. Alloys Comp.* **671**, 184 (2016).
20. H. J. Xiang, *Phys. Rev. B* **90**, 094108 (2014).
21. Youguo Shi, Yanfeng Guo, Xia Wang, Andrew J. Princep, Dmitry Khalyavin et al., *Nature Mater.* **12**, 1024 (2013).
22. G. Giovannetti and M. Capone, *Phys. Rev. B* **90**, 195113 (2014).