

01,09

Влияние примеси меди и кобальта на электронную структуру и оптические спектры интерметаллида PrNi_5

© Ю.В. Князев¹, А.В. Лукоянов^{1,2}, Ю.И. Кузьмин¹, А.Г. Кучин¹

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 апреля 2014 г.)

Исследованы электронная структура и оптические свойства интерметаллического соединения PrNi_5 , а также их эволюция в процессе замещения никеля атомами меди или кобальта. Проведены расчеты зонных спектров изучаемых соединений в приближении локальной спиновой плотности с поправкой на сильные межэлектронные взаимодействия в $4f$ -оболочке редкоземельного иона (метод LSDA + U). На основе результатов расчетов плотностей электронных состояний интерпретированы дисперсионные зависимости оптической проводимости в области межзонного поглощения света.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-02-00256 и фонда Династия. При проведении работ был использован суперкомпьютер „Уран“ ИММ УрО РАН.

1. Введение

Известно, что физические свойства интерметаллических соединений $R\text{Ni}_5$ (где R — редкоземельный металл (РЗМ)), существенно трансформируются при замещении никеля атомами других p - или d -металлов вследствие изменения параметров электронной структуры, обменного взаимодействия и кристаллического поля [1–4]. В отдельных случаях изменения в концентрационных зависимостях электронных, магнитных и кристаллических параметров могут содействовать улучшению функциональных свойств подобных сплавов, что создает возможности их практического применения. Так, например, легирование является одним из факторов, влияющих на магнетокалорический эффект [5,6], а также на способность данных интерметаллидов к абсорбции атомарного водорода [7,8]. Ряд исследований [9–11] указывает на прямую корреляцию между аномальным поведением различных физических характеристик этих соединений с трансформацией их электронной структуры, вызванной процессом замещения.

Существенные изменения концентрационных зависимостей электронных и магнитных характеристик были найдены в системах псевдобинарных твердых растворов $\text{PrNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ [12,13] и $\text{PrNi}_{5-x}\text{Co}_x$ [5,14] при увеличении содержания примеси атомов Cu и Co. Рост числа атомов замещения приводит к немонотонному поведению спонтанного магнитного момента, магнитной восприимчивости, температуры Кюри, а также структурных и электронных параметров. Исходное бинарное соединение PrNi_5 является парамагнитным при всех температурах вследствие полного „замораживания“ магнитного момента иона Pr кристаллическим полем. В то же время даже при малых концентрациях меди

или кобальта, частично замещающих атомы никеля, в данном соединении возникает ферромагнитное (ФМ) состояние [12–14]. Причиной такого магнитного перехода является увеличение восприимчивости $3d$ -зоны с ростом концентрации x , приводящее к усилению обменных взаимодействий. Магнитная фазовая диаграмма показывает [15], что в соединениях $\text{PrNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ФМ состояние существует при низких температурах (максимальное значение температуры Кюри $T_C = 3.5$ К при $x = 1.2$). В твердых растворах $\text{PrNi}_{5-x}\text{Co}_x$ температуры ФМ перехода являются более высокими и, кроме того, обнаружен резкий рост T_C с ~ 60 К до ~ 540 К при изменении концентрации в интервале $x = 1.95–3$ [4]. Сочетание высоких температур упорядочения и большой магнитострикции в данной системе делает ее перспективной к использованию в качестве материала для магнитного охлаждения [5,14].

Дополнительную информацию об особенностях эволюции электронной структуры тройных соединений на основе PrNi_5 при замещении никеля атомами Cu или Co могут предоставить совместные исследования их энергетических спектров и оптических свойств. В настоящей работе для изучения электронных характеристик соединений $\text{PrNi}_{5-x}(\text{Cu},\text{Co})_x$ ($x = 0, 1, 2$) используются LSDA + U расчеты зонной структуры и измерения частотных зависимостей оптических постоянных. На основе вычисленных плотностей электронных состояний интерпретируются главные структурные особенности дисперсионной зависимости межзонной оптической проводимости. Расчеты и эксперимент позволяют определить основные параметры электронных спектров исследуемых соединений на расстоянии нескольких электрон-вольт от уровня Ферми E_F и их трансформацию при изменении числа атомов замещения.

2. Расчет электронной структуры

Расчеты электронных спектров соединений $\text{PrNi}_{5-x}(\text{Cu},\text{Co})_x$ были проведены для гексагональной кристаллической структуры типа CaCu_5 с пространственной группой симметрии $P6/mmm$. Параметры кристаллической решетки составили: PrNi_5 : $a = 4.958 \text{ \AA}$, $c = 3.980 \text{ \AA}$, PrNi_4Cu : $a = 4.979 \text{ \AA}$, $c = 4.001 \text{ \AA}$, PrNi_3Cu_2 : $a = 5.005 \text{ \AA}$, $c = 4.027 \text{ \AA}$, PrNi_4Co : $a = 4.983 \text{ \AA}$, $c = 3.994 \text{ \AA}$, PrNi_3Co_2 : $a = 5.011 \text{ \AA}$, $c = 4.01 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка PrNi_5 содержит одну формульную единицу с одним атомом празеодима в кристаллографической позиции (1a) (0, 0, 0). Атомы переходных металлов располагаются в позициях двух типов: (2c) (1/3, 2/3, 0) и (3g) (1/2, 0, 1/2). При моделировании сплавов с медью и кобальтом для рассмотренных концентраций примесей в отдельных самосогласованных расчетах учитывались все возможные конфигурации замещения атомов никеля атомами меди или кобальта в элементарной ячейке. Полученные плотности электронных состояний затем усреднялись с соответствующими весами конфигураций.

Для учета сильных электрон-электронных взаимодействий между $4f$ -электронами атомов Pr в приближении локальной электронной спиновой плотности в работе использовался метод LSDA + U [16] в пакете программ ТВ-LMTO-ASA [17]. Базис линейаризованных маффин-тин орбиталей, используемый в данном пакете совместно с приближением атомных сфер, включал $6s$, $6p$, $5d$ и $4f$ -состояния Pr и $4s$, $4p$ и $3d$ -состояния Ni, Cu или Co. Радиус атомной сферы Pr составлял 3.7 а.е., а для атомов переходных металлов в обеих позициях (2c) и (3g) — 2.6 а.е. Интегрирование в обратном пространстве осуществлялось по сетке k -точек с полным числом $10 \times 10 \times 10 = 1000$. Для $4f$ -электронов Pr кулоновское взаимодействие учитывалось с параметрами прямого $U = 3.8 \text{ eV}$ и обменного $J = 0.6 \text{ eV}$ взаимодействий. В расчетах задавалось ферромагнитное упорядочение магнитных моментов в соответствии с экспериментальными данными для $\text{PrNi}_{5-x}(\text{Cu},\text{Co})_x$ [13,14]. Спин-орбитальное взаимодействие не учитывалось. Во всех составах величина магнитного момента ионов Pr составила порядка $2\mu_B$, ионов Ni — менее $0.2\mu_B$ с понижением до нулевых значений в сплавах с медью и увеличением до $0.3\mu_B$ в сплавах с кобальтом. В последних магнитный момент иона Co ориентирован параллельно моменту Pr и составляет $1.0\text{--}1.2\mu_B$. Присутствие немагнитной примеси замещения (Cu) привело к уменьшению полного магнитного момента с $3\mu_B$ в PrNi_5 до $\sim 2\mu_B$ для обоих рассчитанных соединений с медью. И наоборот, замещение ионов никеля магнитными ионами кобальта привело к повышению полного магнитного момента до $4.2\mu_B$ в PrNi_4Co и $5.3\mu_B$ в PrNi_3Co_2 . Появление магнитных моментов ионов кобальта в $3d$ -подрешетке PrNi_5 приводит к усилению обменных взаимодействий, что дает вклад в увеличение температуры Кюри [18,19].

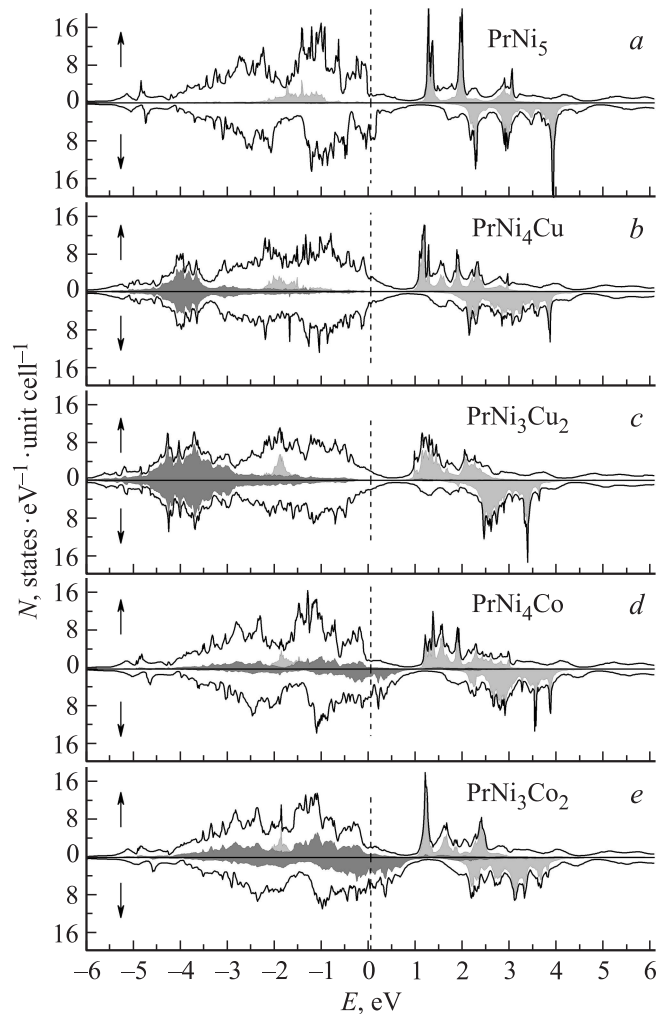


Рис. 1. Плотности электронных состояний соединений $\text{PrNi}_{5-x}(\text{Cu},\text{Co})_x$ ($x = 0, 1, 2$) для двух направлений спина: вверх (стрелка вверх) и вниз (стрелка вниз). Полные — сплошные линии. Парциальные для $4f$ -зоны Pr — светло-серые области, для $3d$ -зон Cu и Co — темно-серые области.

На рис. 1 приведены полные и парциальные плотности электронных состояний $N(E)$ сплавов $\text{PrNi}_{5-x}(\text{Cu},\text{Co})_x$ ($x = 0, 1, 2$) для двух направлений спина (\uparrow) и (\downarrow). Электронные состояния до энергии $\sim 4.5 \text{ eV}$ ниже уровня Ферми связаны главным образом с $3d$ -зонами Ni и (Cu, Co), формирующими энергетические полосы, которые по своей форме почти идентичны для обеих спиновых проекций. Светло-серые области, характеризующиеся острыми максимумами, показывают парциальные плотности пустых и заполненных $4f$ -состояний празеодима, расположенных соответственно выше ($1\text{--}4 \text{ eV}$) и ниже ($1\text{--}2 \text{ eV}$) уровня Ферми. Темно-серые области на рис. 1 соответствуют заполненным $3d$ -состояниям меди и кобальта. Обращает внимание различный характер локализации этих зон в спектрах $N(E)$. Полностью заполненная $3d$ -зона меди располагается компактно в интервале $\sim (3\text{--}5) \text{ eV}$ ниже E_F , где наблюдается образова-

ние новой структуры, состоящей из группы максимумов. Увеличение содержания меди (рис. 1, *b, c*) приводит к росту интенсивности и протяженности данной структуры. Рассчитанное значение энергии локализации примесной $3d$ -зоны Cu с центром вблизи 4 eV близко по величине к полученному ранее для других соединений подобного типа, где никель замещается атомами меди [20–22]. В свою очередь, частично заполненная $3d$ -зона кобальта в соединениях $R\text{Ni}_{5-x}\text{Co}_x$ является довольно широкой и отличается существенной спиновой поляризацией, характерной для значительного магнитного момента, полученного в данных расчетах. Соответствующий вклад в $N(E)$ от $3d$ -состояний Co растянут по энергии от 1 до -5 eV (рис. 1, *d, e*). С ростом содержания атомов Cu и Co происходит также некоторая трансформация спектрального профиля $N(E)$ ниже E_F , состоящая в том, что в тройных соединениях широкий минимум при $-1.3 - -2\text{ eV}$ между двумя группами пиков проявился менее выразительно, чем в исходном PrNi_5 .

Полная плотность электронных состояний бинарного соединения, представленная на рис. 1, *a*, в целом соответствует ранее рассчитанной в ограниченном интервале энергий $-4 < E_F < 1\text{ eV}$ методом FLAPW без учета локализованных $4f$ -состояний празеодима [23]. Отметим также, что полученная $N(E)$ для тройного соединения PrNi_4Cu (рис. 1, *b*) хорошо согласуется с экспериментальным рентгеновским фотоэмиссионным спектром данного интерметаллида [24]. Локализация, интенсивность и ширина основных структурных особенностей этого спектра, связанных с $3d$ -состояниями никеля и меди ниже E_F , близки к значениям, полученным в нашем расчете.

3. Результаты и обсуждение

Метод, использованный для приготовления исследуемых соединений $\text{PrNi}_{5-x}(\text{Cu,Co})_x$ ($x = 0, 1, 2$), описан в работе [13]. Однофазность гексагональной структуры типа CaCu_5 подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Параметры решетки приведены выше. Спектральные характеристики сплавов — показатели преломления $n(\lambda)$ и поглощения $k(\lambda)$ — измерялись эллипсометрическим методом в интервале длин волн $\lambda = 0.22 - 16\ \mu\text{m}$ ($0.078 - 5.64\text{ eV}$). Зеркальные отражающие поверхности образцов 14-го класса чистоты приготовлены механическим полированием на мелкодисперсных алмазных пастах. На рис. 2 представлены зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для бинарного PrNi_5 и тройных соединений PrNi_3Cu_2 и PrNi_3Co_2 . (Для соединений с $x = 1$ поведение соответствующих кривых носит сходный характер). Почти во всем диапазоне длин волн за исключением коротковолнового интервала $\lambda \leq 1.6\ \mu\text{m}$ численные значения этих характеристик монотонно растут. Видно, что для них выполняется соотношение $k > n$, характерное для металлоподобных сред. Измеренные параметры n и k позволяют определить целый ряд

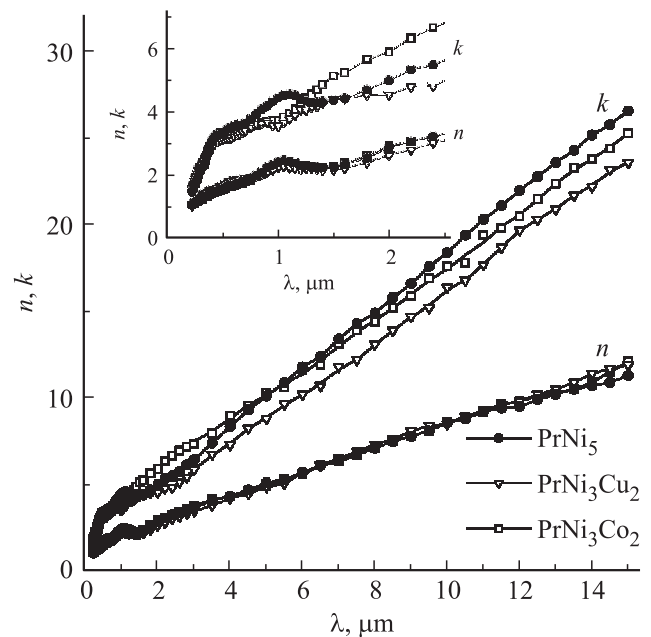


Рис. 2. Зависимость показателя преломления n и коэффициента поглощения k соединений PrNi_5 , PrNi_3Cu_2 и PrNi_3Co_2 от длины волны падающего света. На вставке показан коротковолновый диапазон.

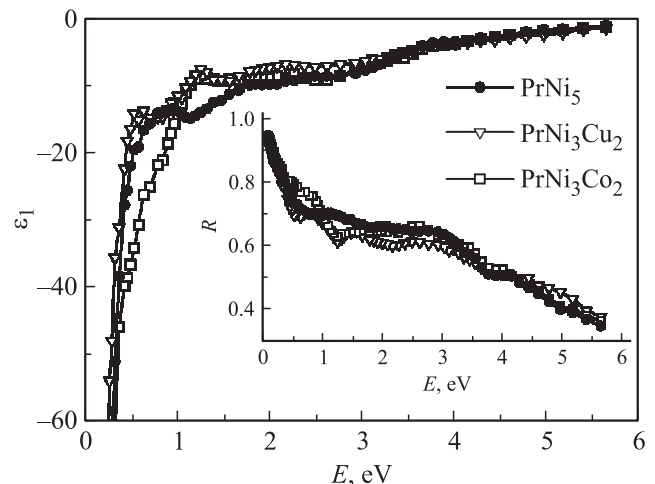


Рис. 3. Энергетическая зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ_1 и отражательной способности R (вставка) соединений PrNi_5 , PrNi_3Cu_2 и PrNi_3Co_2 .

спектральных функций, характеризующих оптический отклик среды, в том числе диэлектрическую проницаемость $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$, отражательную способность R , а также наиболее чувствительный параметр — оптическую проводимость $\sigma(\omega) = \epsilon_2\omega/4\pi$. Характер дисперсии оптических постоянных, наблюдаемый на рис. 2, приводит к тому, что при всех λ действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_1 является отрицательной, а отражательная способность R возрастает с убыванием энергии световой волны (рис. 3).

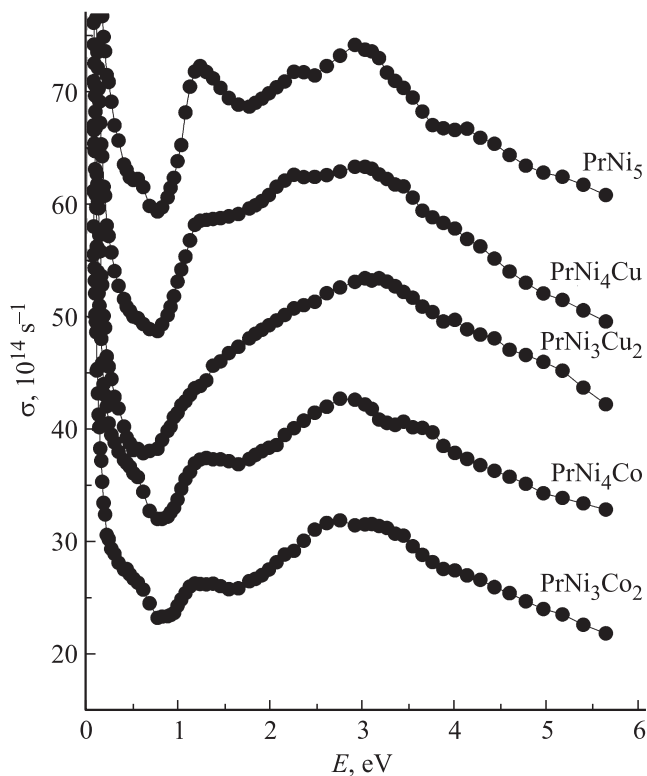


Рис. 4. Дисперсия оптической проводимости соединений $\text{PrNi}_{5-x}(\text{Cu}, \text{Co})_x$. Кривые сдвинуты по оси ординат относительно друг друга на 10 единиц.

Экспериментальные спектры оптической проводимости для соединений $\text{PrNi}_{5-x}(\text{Cu}, \text{Co})_x$ представлены на рис. 4. Вид частотной дисперсии всех зависимостей $\sigma(\omega)$ свидетельствует о наличии двух интервалов, соответствующих различным типам возбуждения электронов электромагнитной волной: внутри- и межзонного. В низкоэнергетическом интервале наблюдается резкий рост оптической проводимости ($\sigma \sim \omega^{-2}$), указывающий на проявление друдевского механизма взаимодействия. С увеличением частоты света преобладает механизм квантового поглощения, сопровождающийся межзонами электронными переходами. Видно, что ширина абсорбционной полосы почти одинакова для всех соединений, тогда как ее структура заметно трансформируется при изменении типа и количества примеси. Так, максимум в спектре $\sigma(\omega)$ бинарного сплава, расположенный при энергии 1.2 eV (верхняя кривая), становится менее интенсивным в PrNi_4Cu и отсутствует на соответствующей кривой для PrNi_3Cu_2 . В свою очередь, спектральный профиль $\sigma(\omega)$ соединений $\text{PrNi}_{5-x}\text{Co}_x$, характеризующийся менее выразительными структурами, чем исходный бинарный сплав, подвержен существенно меньшей модификации при изменении количества примеси.

Характер частотной зависимости приведенных на рис. 4 спектров оптической проводимости в области квантового поглощения, а также их трансформация в процессе легирования атомами меди или кобальта опре-

деляются реальным строением энергетических спектров исследуемых соединений. Поэтому представляет интерес сравнить полученные экспериментальные межзонные оптические проводимости $\sigma_{ib}(\omega)$ с теоретическими зависимостями, определяемыми из плотности электронных состояний. Расчет $\sigma_{ib}(\omega)$, отвечающих взаимно противоположным направлениям спина, выполнен на основе сверток полных $N_{\uparrow}(E)$ и $N_{\downarrow}(E)$ при условии равной вероятности прямых и непрямых электронных переходов в соответствии с методом [25]. Поскольку общая картина межзонного оптического поглощения в ферромагнетиках представляет собой суперпозицию вкладов от электронных возбуждений в обеих спиновых подсистемах, была рассчитана суммарная зависимость $\sigma_{in}(\omega) = \sigma_{\downarrow} + \sigma_{\uparrow}$, представленная на рис. 5 в произвольных единицах. На этом же рисунке для всех соединений приведены экспериментальные межзонные проводимости $\sigma_{ib}(\omega) = \sigma(\omega) - \sigma_D(\omega)$, полученные вычитанием друдевских вкладов из опытных спектров. На рис. 5 также показаны рассчитанные парциальные вклады в $\sigma_{ib}(\omega)$ от квантовых переходов с участием электронов 4*f*-зоны Pr и 3*d*-зон Cu и Co. Дисперсия каждого из таких вкладов носит индивидуальный характер. В частности, обращает внимание различный вид рассчитанных частотных зависимостей, связанных с примесными состояниями меди и кобальта. Если в соединениях $\text{PrNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ вклад 3*d*-электронов меди в спектр $\sigma_{\text{Mz}}(\omega)$ проявляется в виде широкой протяженной полосы, интенсивность которой плавно возрастает при увеличении энергии, то в системе $\text{PrNi}_{5-x}\text{Co}_x$ структура подобной полосы, связанной с 3*d*-зоной кобальта, немонотонна, а ее интенсивность проявляет тенденцию к росту в противоположном направлении.

Сравнение показывает, что для всех исследуемых соединений расчеты межзонных оптических проводимостей на базе полных плотностей состояний, полученных в рамках LSDA + U метода, не противоречат экспериментальным спектрам. В целом теоретические $\sigma_{ib}(\omega)$ качественно воспроизводят основные особенности опытных кривых, а также характер их трансформации с ростом числа атомов замещения. Обращает внимание сходство структуры спектров $\sigma_{ib}(\omega)$, определяемых из полных $N(E)$, с зависимостями, представляющими только парциальные вклады 4*f*-электронов Pr, что указывает на существенную роль 4*f*-зоны в формировании квантового поглощения в исследуемых соединениях. Такая особенность формирования спектров межзонного возбуждения в данных сплавах контрастирует с ситуацией, наблюдаемой в спектрах поглощения изоструктурных интерметаллидов на основе тяжелых РЗМ. В последних, как установлено [20–22], вклад переходов с участием 4*f*-состояний очень мал, а квантовое поглощение света в данном интервале энергий связано, главным образом, с электронными переходами между широкими 3*d*-зонами Ni.

Следует отметить, что в экспериментальных спектрах межзонной оптической проводимости соединений

PrNi_4Cu и PrNi_3Cu_2 , приведенных на рис. 5, не идентифицируются особенности, связанные с $3d$ -электронами Cu, несмотря на то, что в плотностях состояний (рис. 1) соответствующие зоны представлены интенсивными максимумами. Это связано с тем, что парциальный вклад таких переходов в $\sigma_{\text{МЗ}}(\omega)$ имеет вид бесструктурной протяженной полосы, распределенной в широкой области энергий. Подобный характер спектрального распределения межзонных возбуждений с участием $3d$ -зоны меди также резко отличается от на-

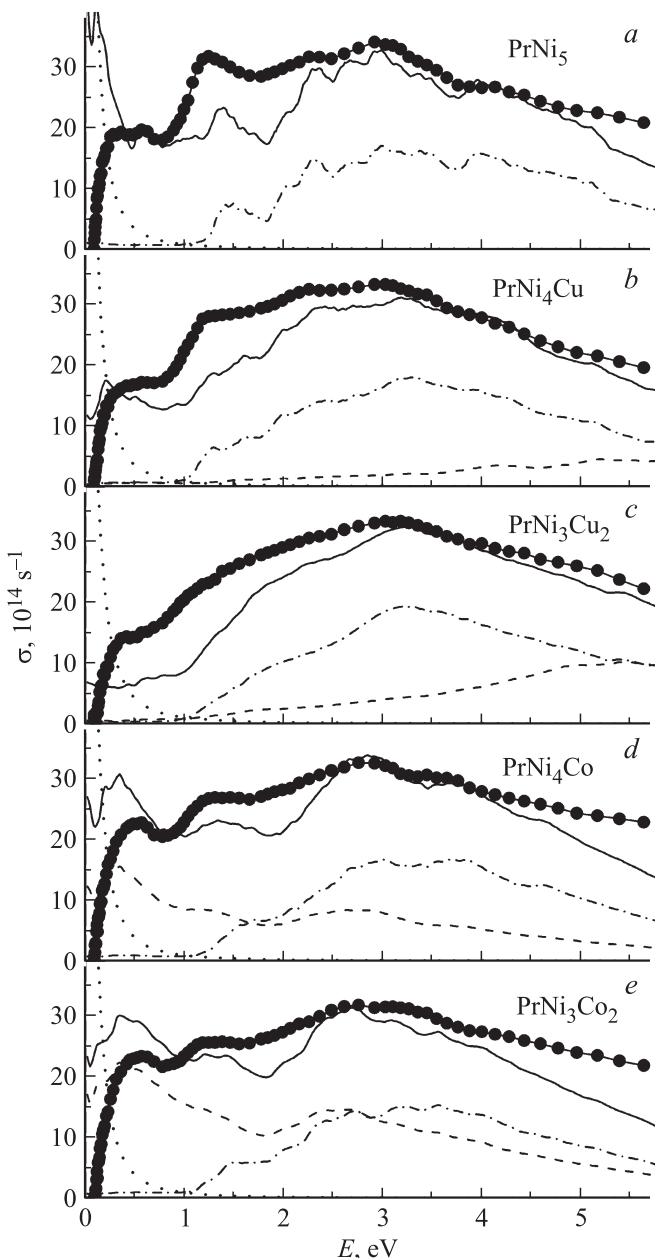


Рис. 5. Спектры межзонной оптической проводимости соединений $\text{PrNi}_{5-x}(\text{Cu},\text{Co})_x$. Кружки — эксперимент. Сплошные кривые — расчет из полных плотностей состояний. Пунктирные линии — друдевский вклад. Штрихпунктирные и штриховые линии — парциальные вклады переходов с участием $4f$ -зон Pr и $3d$ -зон Cu и Co соответственно.

блюдаемого в соединениях семейства $\text{RNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ (R — тяжелые РЗМ), в спектрах межзонной проводимости которых при замещении Ni атомами Cu формируется новая интенсивная полоса квантового поглощения с максимумом вблизи 4eV [20–22]. Природа возникновения данной полосы идентифицируется с переходами из $3d$ -зоны Cu в $3d$ -зону Ni, реализуемыми в обеих спиновых подзонах. Что касается соединений PrNi_4Co и PrNi_3Co_2 , то широкие максимумы, наблюдаемые на опытных зависимостях $\sigma_{ib}(\omega)$ при энергиях, близких к 0.5 , 1.2 и 2.8eV , могут формироваться переходами с участием $3d$ -электронов Co, соответствуя структурным особенностям их парциальных вкладов (рис. 5, *d, e*).

На рис. 5 обращает внимание более гладкий характер частотных зависимостей экспериментальных $\sigma_{\text{МЗ}}(\omega)$ по сравнению с теоретическими. К такому сглаживанию спектра может приводить эффект наложения парциальных вкладов в оптическую проводимость от большого числа переходов с разным временем жизни возбужденного состояния. Качественный характер расчета $\sigma_{ib}(\omega)$, проведенный без учета матричных элементов межзонных переходов, также влияет на то, что в структурных деталях опытных и теоретических кривых нет полной идентичности. Например, в эксперименте не зафиксирован низкоэнергетический ($E < 0.5\text{eV}$) подъем в межзонной проводимости бинарного PrNi_5 , а также ряд мелких структур в спектрах тройных соединений, которые предсказаны в расчете.

4. Заключение

Исследована эволюция электронной структуры и оптических свойств соединений $\text{PrNi}_{5-x}(\text{Cu},\text{Co})_x$ ($x = 0, 1, 2$), происходящая при замещении никеля атомами меди или кобальта. Представлены спин-поляризованные энергетические зависимости полных и парциальных плотностей электронных состояний, рассчитанных методом $\text{LSDA} + \text{U}$ с учетом сильных взаимодействий в $4f$ -оболочке ионов празеодима. Определена природа электронных состояний, участвующих в формировании спектров межзонного оптического поглощения в энергетическом интервале $E_{\text{F}} \pm 6\text{eV}$. Показано, что характер частотных зависимостей оптических проводимостей в области квантового поглощения света находит удовлетворительное объяснение в рамках проведенного расчета плотностей состояний. Основные структурные особенности кривых $\sigma_{ib}(\omega)$ исследуемых соединений связаны с межзонными переходами между $3d$ -состояниями Ni и Cu(Co) и $4f$ -состояниями Pr в обеих (\uparrow и \downarrow) энергетических зонах.

Список литературы

- [1] J.B. Yang, C.Y. Tai, G.K. Marasinghe, G.D. Waddill, O.A. Pringle, W.J. James, Y. Kong. Phys. Rev. B **63**, 014 407 (2000).

- [2] R. Lizárraga, A. Bergman, T. Björkman, H.-P. Liu, Y. Andersson, T. Gustafsson, A.G. Kuchin, A.S. Ermolenko, L. Nordström, O. Eriksson. *Phys. Rev. B* **74**, 094419 (2006).
- [3] A. Bajorek, G. Chełkowska, B. Andrzejewski. *J. Alloys Comp.* **509**, 578 (2011).
- [4] E. Burzo, S.G. Chiuzbăian, M. Neumann, L. Chioncel. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 8057 (2002).
- [5] D.L. Rocco, J.S. Amaral, J.V. Leitão, V.S. Amaral, M.S. Reis, S. Das, R.P. Fernandes, J.P. Araújo, A.M. Pereira, P.B. Tavares, N.V. Martins, A.A. Coelho. *J. Phys. D* **42**, 055002 (2009).
- [6] A. Bajorek, A. Chrobak, G. Chełkowska, M. Kwiecień-Grudziecka. *J. Alloys Comp.* **494**, 22 (2010).
- [7] Ž. Blažina, B. Šorgić, A. Drašner. *J. Matter. Sci. Lett.* **16**, 1683 (1997).
- [8] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 1121 (2007).
- [9] E. Burzo, S.G. Chiuzbăian, M. Neumann, M. Valeanu, L. Chioncel, I. Creanga. *J. Appl. Phys.* **92**, 7362 (2002).
- [10] T. Toliński, A. Kowalczyk, G. Chełkowska, M. Pugaczowa-Michalska, B. Andrzejewski, V. Ivanov, A. Szewczyk, M. Gutowska. *Phys. Rev. B* **70**, 064413 (2004).
- [11] R.J. Zhang, Y.M. Wang, M.Q. Lu, D.S. Xu, K. Yang. *Acta Mater.* **53**, 3445 (2005).
- [12] A.G. Kuchin, A.S. Ermolenko, V.I. Khrabrov, G.M. Makarova, E.V. Belozerov. *J. Magn. Magn. Mater.* **159**, L309 (1996).
- [13] A.G. Kuchin, A.S. Ermolenko, Yu.A. Kulikov, V.I. Khrabrov, E.V. Rosenfeld, G.M. Makarova, T.P. Lapina, Ye.V. Belozerov. *J. Magn. Magn. Mater.* **303**, 119 (2006).
- [14] D.L. Rocco, J.S. Amaral, J.V. Leitão, V.S. Amaral, M.S. Reis, R.P. Fernandes, A.M. Pereira, J.P. Araújo, N.V. Martins, P.B. Tavares, A.A. Coelho. *Phys. Rev. B* **79**, 014428 (2009).
- [15] А.С. Ермоленко, А.В. Королев, Г.В. Иванова. *ФММ* **109**, 387 (2010).
- [16] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 767 (1997).
- [17] O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [18] A.V. Lukoyanov, A. Haldar, A. Das, A.K. Nayak, K.G. Suresh, A.K. Nigam. *J. Appl. Phys.* **109**, 07E152 (2011).
- [19] A.V. Lukoyanov, E.E. Kokorina, M.V. Medvedev, I.A. Nekrasov. *Phys. Rev. B* **80**, 104409 (2009).
- [20] I.A. Nekrasov, E.E. Kokorina, V.A. Galkin, Yu.I. Kuz'min, Yu.V. Knyazev, A.G. Kuchin. *Physica B* **407**, 3600 (2012).
- [21] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. *Phys. Status Solidi B* **249**, 824 (2012).
- [22] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. *J. Alloys Comp.* **509**, 5238 (2011).
- [23] K. Krug, K. Winzer, M. Reiffers, J. Kuneš, P. Novák, F. Kayzel. *Eur. Phys. J. B* **18**, 595 (2000).
- [24] T. Toliński, G. Chełkowska, A. Hoser, A. Kowalczyk. *J. Alloys Comp.* **442**, 286 (2007).
- [25] C.N. Berglund, W.E. Spicer. *Phys. Rev.* **136**, A1044 (1964).