

05,11

Структурные, магнитные, электронные и термодинамические свойства сплавов Гейслера Pd_2MnZ ($Z = Ga, Ge, As$): исследование *ab initio*

© О.Н. Мирошкина^{1,2}, М.А. Загребин^{1,3,4}, В.В. Соколовский^{1,3}, В.Д. Бучельников^{1,3}

¹ Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

² ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

⁴ Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

E-mail: miroshkina.on@yandex.ru

Представлены результаты исследования структурных, электронных, магнитных и термодинамических свойств серии сплавов Гейслера Pd_2MnZ ($Z = Ga, Ge, As$), полученные с помощью первопринципных методов и метода Монте-Карло. Установлено, что стабильное мартенситное состояние возможно для сплавов Pd_2MnGa и Pd_2MnAs . Значение равновесного параметра решетки рассматриваемой серии сплавов возрастает с увеличением числа валентных электронов на атом (e/a). Используя информацию о вычислении параметров обменного взаимодействия и суммарных магнитных моментов, рассчитана температура Кюри сплавов Pd_2MnZ ($Z = Ga, Ge, As$).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 17-72-20022 (*ab initio* и Монте-Карло вычисления) и РФФИ 14-22-00279 (расчеты термодинамических свойств).

DOI: 10.21883/FTT.2018.06.45987.20M

1. Введение

Сплавы Гейслера представляют собой тройные интерметаллические соединения со структурой аустенитной фазы типа $L2_1$ и общей формулой X_2YZ , где X, Y являются переходными металлами, Z — элементы III–V групп периодической системы Менделеева. Данные сплавы представляют большой интерес для научного сообщества благодаря наличию в них ряда уникальных эффектов, таких как эффект памяти формы, сверхэластичность и сверхупругость, гигантские магнитокалорический эффект, магнитосопротивление, магнитодеформация и др. Перечисленные эффекты связаны со структурными и магнитными превращениями [1–4].

На сегодняшний день в литературе имеется мало информации о свойствах Pd_2Mn -содержащих сплавов. Тем не менее, существует ряд работ, посвященных экспериментальным исследованиям характеристик данных соединений [5–9]. В работе [6] авторы исследовали влияние гидростатического давления на температуру Кюри. Исследование атомной и магнитной структуры представлено в [7]. Например, авторы обнаружили, что Pd_2MnGe обладает преимущественно неупорядоченной структурой $L2_1$ -типа со следующей концентрацией атомов в подрешетках Pd и Mn: $0.98 Pd + 0.02 Mn$ — подрешетка Pd, $0.96 Mn + 0.04 Pd$ — подрешетка Mn. Кроме того, влияние структурного беспорядка на магнитные свойства сплавов Pd_2MnGe , Pd_2MnSn , Pd_2MnSb исследовано в работе [8]. Авторами работы [9] на основе

колориметрических измерений энтальпии формирования Pd_2Mn -содержащих сплавов показано, что сплавы Pd_2MnGa и Pd_2MnGe обладают устойчивой гейслеровской структурой.

Теоретические исследования Pd_2Mn -содержащих сплавов проведены в работах [10–12]. Работа [10] посвящена вычислению равновесных параметров кристаллических решеток и магнитных моментов сплавов Pd_2MnGa и Pd_2MnGe . Следует отметить, что на сегодняшний момент нет практически никакой информации о свойствах соединения Pd_2MnAs .

В связи с этим перед нами возникла задача теоретического исследования структурных, магнитных и термодинамических свойств сплавов Гейслера Pd_2MnZ ($Z = Ga, Ge, As$) и сравнения полученных результатов с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными.

2. Детали вычислений

На первом этапе выполнены расчеты основного состояния с использованием программного пакета VASP [13,14]. С его помощью производилась геометрическая оптимизация расчетной ячейки, в результате которой определялись равновесные значения энергии, параметра решетки, а также возможность тетрагональных искажений. В качестве обменно-корреляционного потенциала выбрано приближение обобщенного гради-

ента (General gradient approximation — GGA) в формулировке Пердью–Бурке–Эрнзерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof — PBE) [15]. Псевдопотенциалы взяты со следующими электронными конфигурациями: Pd ($4p^6 4d^9 5s^1$), Mn ($3p^6 3d^6 4s^1$), Ga ($3d^1 4s^2 4p^1$), Ge ($3d^1 4s^2 4p^2$), As ($4s^2 4p^3$). Кинетическая энергия обрезания составляла 400 eV, кинетическая энергия обрезания плоских волн — 800 eV. Выбор точек обратной решетки (k-точек) осуществлялся автоматически при помощи метода Монкхорста–Пака на сетке $12 \times 12 \times 12$ [16].

Расчетная ячейка обладает кубической структурой $L2_1$ -типа с пространственной группой $Fm-3m$ (№ 225). В данной решетке атомы расположены в следующих позициях Вайкоффа: атомы Ga, Ge и As — в позиции $4a$ (0, 0, 0), атомы Pd — в позиции $8c$ (1/4, 1/4, 1/4), атомы Mn — в позиции $4b$ (1/2, 1/2, 1/2). Геометрическая оптимизация расчетной ячейки, в результате которой определялись равновесные значения энергии, параметра решетки, а также возможность тетрагональных искажений, выполнена путем электронной релаксации. С целью выявления наличия стабильного мартенситного состояния выполнены расчеты полной энергии в зависимости от тетрагонального искажения (e/a) кубического кристалла. При этом полагалось пренебрежительно малое изменение объема между кубической и тетрагональной фазами: $V_0 = a_0^2 \approx a^2 c$.

На втором этапе, используя равновесные параметры решетки аустенитной фазы, с помощью программного пакета SPR-KKR [17] проведены расчеты параметров обменного взаимодействия J_{ij} и плотностей электронных состояний. Вычисления выполнены с использованием приближения атомных сфер, расширение углового момента выбрано как $l_{\max} = 3$, k-сетка имеет размерность $45 \times 45 \times 45$.

Третий этап исследования связан с моделированием температурных зависимостей намагниченности, используя вычисленные параметры обменного взаимодействия в модели Гейзенберга в комбинации с классическим методом Монте-Карло [18]. Моделирование методом Монте-Карло выполнено на модельной трехмерной решетке с периодическими граничными условиями и использованием алгоритма Метрополиса [18]. Модельная решетка содержит 1098 атомов Pd, 1099 атомов Mn и 1728 атомов Z-элемента. Выбор независимых спиновых переменных $\{S_i^x, S_i^y, S_i^z\}$ реализован в соответствии с вероятностью перехода $W = \min\{1; \exp(-\Delta H/k_B T)\}$.

В качестве единицы времени принят один шаг Монте-Карло, включающий N попыток изменения спиновых переменных, где N — число всех атомов в решетке. Число шагов Монте-Карло, приходящихся на один шаг по температуре, составило 5×10^5 , тогда как число шагов для установления термического равновесия в системе — 10^4 .

Заключительный этап исследования связан с расчетами термодинамических свойств (температура Дебая, теплоемкость, коэффициент теплового расширения) сплавов Гейслера Pd_2MnZ ($Z = Ga, Ge, As$) в рамках

квазигармонической модели Дебая, используя полученные зависимости полной энергии от параметра кристаллической решетки.

Согласно модели Дебая, свободная энергия при постоянном давлении без учета электронной и магнитной части определяется следующим выражением:

$$F(V, T) = E(V) + F_{\text{lat}}(V, T), \quad (1)$$

где $E(V)$ — полная энергия системы при $T = 0$ К, $F_{\text{lat}}(V, T)$ — решеточный вклад в свободную энергию, определенный следующим образом [19,20]:

$$F_{\text{vib}}(V, T) = nk_B T \times \left[\frac{9}{8} \frac{\theta_D}{T} + 3 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\theta_D}{T} \right) \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right], \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, θ_D — температура Дебая, $D(\theta_D/T)$ — интеграл Дебая.

Для определения температуры Дебая используется модель Дебая с изотропным приближением [19]

$$\theta_D = \hbar(6\pi^2 V^{1/3} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{BN_A}{M}}, \quad (3)$$

где V — молекулярный объем, M — молекулярная масса соединения, n — число атомов на формульную единицу, B — модуль всестороннего сжатия, N_A — число Авогадро, $f(\sigma)$ — масштабирующая функция [21,22], зависящая от коэффициента Пуассона σ изотропного твердого тела. Масштабирующая функция определяется следующим образом [19,20]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{1+\sigma}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}. \quad (4)$$

Значение коэффициента Пуассона было взято $\sigma = 0.25$ согласно работе [23].

Модуль всестороннего сжатия вычислен как

$$B \approx B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right). \quad (5)$$

Теплоемкость при постоянном объеме C_{lat} и коэффициент теплового расширения α записываются следующим образом:

$$C_{\text{lat}} = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] - \frac{\frac{3\theta_D}{T}}{\exp \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - 1}, \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_{\text{lat}}}{BV}, \quad (7)$$

где γ — параметр Грюнайзена, определяемый выражением

$$\gamma = \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V}. \quad (8)$$

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные свойства. В данном разделе представлены результаты вычислений структурных свойств, полученные с помощью первопринципных расчетов.

На рис. 1, *a* показана зависимость полной энергии от параметра решетки для рассматриваемых сплавов. Отметим, что равновесные параметры решетки были получены с помощью уравнения состояния Бирча–Мурнагана и имеют следующие значения: Pd₂MnGa — 6.212 Å, Pd₂MnGe — 6.237 Å, Pd₂MnAs — 6.301 Å. Видно, что значения равновесных параметров решетки сплавов Pd₂MnGa ($e/a = 7.50$), Pd₂MnGe ($e/a = 7.75$), Pd₂MnAs ($e/a = 8.00$) возрастают с увеличением числа валентных электронов на атом (e/a), что, возможно, обусловлено увеличением радиуса Z -элемента. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с теоретическими данными работы [10]. Экспериментальные значения равновесных параметров решетки для Pd₂MnGa и Pd₂MnGe равны соответственно 6.180 и 6.174 Å [22].

Для того чтобы исследовать возможность мартенситных превращений в рассматриваемых сплавах, были выполнены расчеты полной энергии систем от степени

Таблица 1. Вычисленные параметры кристаллических решеток (a_0), степени тетрагональных искажений (c/a), модули всестороннего сжатия (B), температуры Дебая (θ_D) и параметры Грюнайзена (γ) сплавов Pd₂MnZ ($Z = \text{Ga, Ge, As}$). Здесь e/a — число валентных электронов на атом

Сплав	e/a	a_0 (Å)	c/a	B (GPa)	θ_D (K)	γ
Pd ₂ MnGa	7.50	6.212	1.3	140.0	401.85	2.82
Pd ₂ MnGe	7.75	6.237	—	130.3	386.70	3.04
Pd ₂ MnAs	8.00	6.301	1.35	129.0	385.60	2.45

тетрагональности c/a . Разница полных энергий искаженной и кубической фаз как функция степени тетрагональности c/a для сплавов Pd₂MnZ ($Z = \text{Ga, Ge, As}$) представлена на рис. 1, *b*. Величина $\Delta E = 0$ соответствует равновесной энергии аустенитной фазы каждого сплава. Видно, что для сплавов Pd₂MnGa и Pd₂MnAs может быть реализовано стабильное мартенситное состояние при значении степени тетрагональности $c/a = 1.30$ и 1.35 соответственно, в то время как для сплава Pd₂MnGe фазовый переход не наблюдается ввиду отсутствия энергетического минимума кривой $E(c/a)$ при $c/a \neq 1$. Из рисунка можно заключить, что у сплавов Pd₂MnGa и Pd₂MnAs практически одинаковое значение величины ΔE в соответствующих мартенситных фазах, что указывает на близкие температуры мартенситного перехода согласно условию $\Delta E \approx k_B T_m$, где T_m — температура мартенситного перехода.

Вычисленные структурные свойства сплавов Pd₂MnZ ($Z = \text{Ga, Ge, As}$) представлены в табл. 1. Анализируя приведенные в табл. 1 модули всестороннего сжатия, можно увидеть, что наибольшая величина B соответствует сплаву Pd₂MnGa, равновесный параметр решетки которого наименьший, в то время как наименьшая величина модуля всестороннего сжатия — у сплава с наибольшим параметром решетки Pd₂MnAs. Данные результаты демонстрируют обратно пропорциональное поведение величин a_0 и B и хорошо согласуются с соотношением между модулем всестороннего сжатия и параметром решетки (объемом ячейки) [24].

3.2. Электронные свойства. Полные и частичные плотности электронных состояний представлены на рис. 2. Из рисунков можно видеть, что 3d-состояния атомов Mn с проекцией спина „вверх“ полностью заняты, в то время как основная часть 3d-состояний атомов Mn с проекцией спина „вниз“ лежит выше уровня Ферми. Для сплава Pd₂MnAs наблюдается квази-полуметаллическое поведение, которое заключается в наличии незанятой зоны для электронов с проекцией спина „вниз“. Также анализ плотностей электронных состояний показывает относительный сдвиг уровня Ферми в область более высоких энергий в последовательности Ga–Ge–As, которая возникает из-за увеличения числа валентных электронов в этой серии. Характер плотностей электронных состояний аналогичный полу-

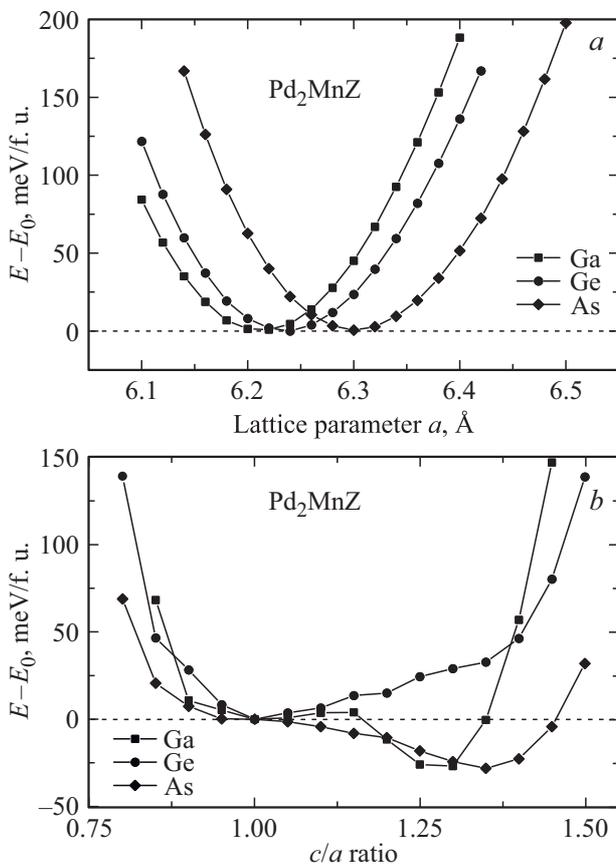


Рис. 1. Зависимость полной энергии системы от (*a*) параметра решетки и (*b*) степени тетрагональности для сплавов Pd₂MnZ ($Z = \text{Ga, Ge, As}$).

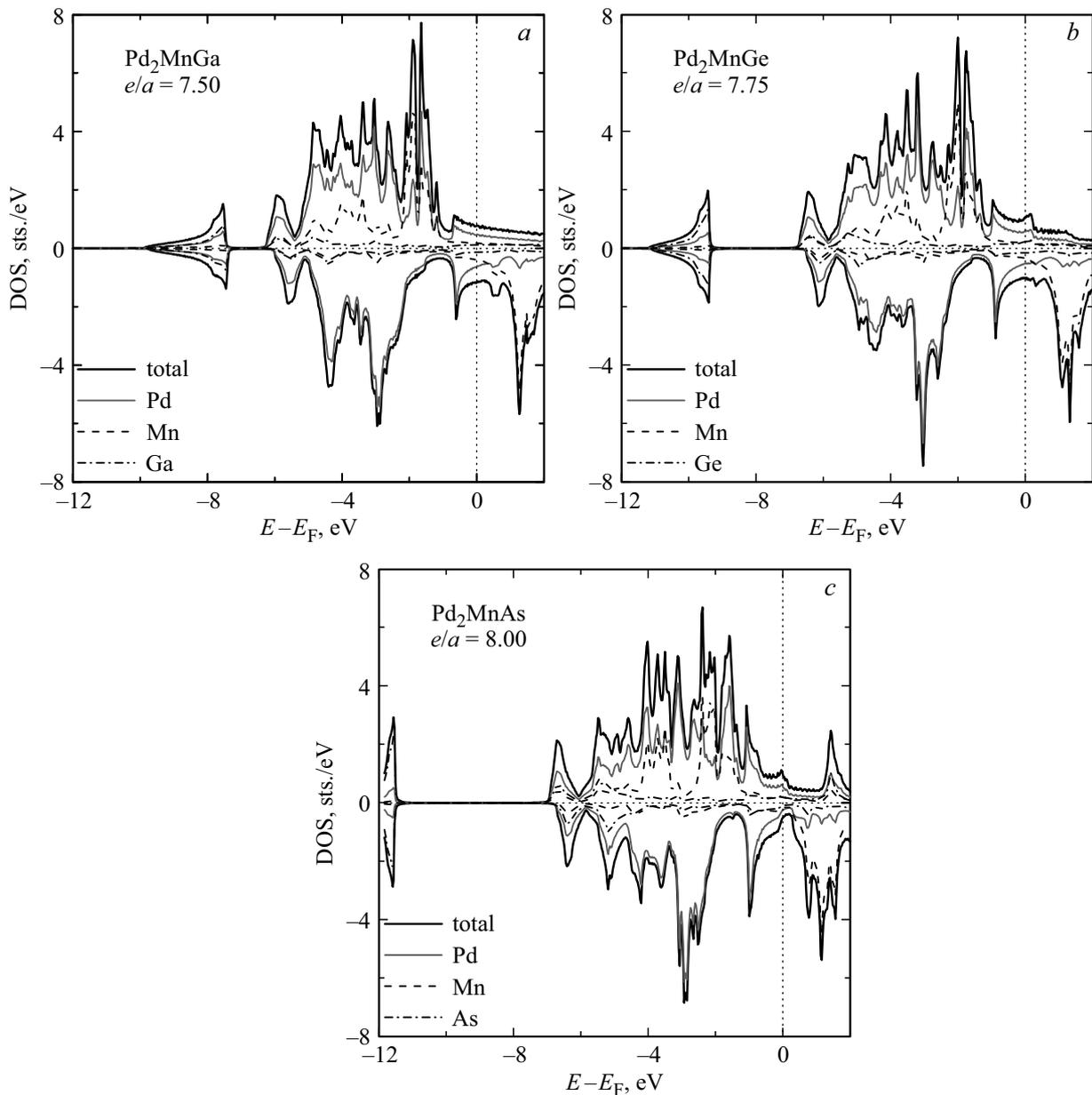


Рис. 2. Полные и парциальные плотности электронных состояний сплавов (а) Pd_2MnGa , (б) Pd_2MnGe и (с) Pd_2MnAs .

ченным зависимостям для других Pd_2Mn -содержащих сплавов [11,12].

3.3. Магнитные свойства. Рассмотрим результаты расчетов параметров обменного взаимодействия J_{ij} для сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$), представленные на рис. 3. Обменные взаимодействия с участием атомов Z очень малы вследствие малости магнитного момента Z -элемента и не приведены на рисунке. Следует отметить, что положительные значения J_{ij} соответствуют ферромагнитному (ФМ) характеру взаимодействия, а отрицательные — антиферромагнитному (АФМ). Видно, что для всех рассматриваемых сплавов серии Pd_2MnZ взаимодействие между атомами Mn-Pd демонстрирует приблизительно одинаковую величину, близкую к

нулю. Взаимодействие между атомами Mn-Mn имеет АФМ-характер между ближайшими соседями в первой координационной сфере для Pd_2MnGa , затем приобретает ФМ-характер и плавно возрастает с увеличением числа валентных электронов на атом. В свою очередь взаимодействия в шестой и четвертой координационных сферах уменьшаются для Pd_2MnGa и Pd_2MnGe соответственно. Взаимодействие в четвертой координационной сфере значительно меньше для Pd_2MnAs .

В табл. 2 представлены полные и поэлементные магнитные моменты для исследуемых сплавов. Установлено, что величина полного магнитного момента наименьшая для сплава Pd_2MnGa и возрастает с увеличением числа валентных электронов на атом e/a .

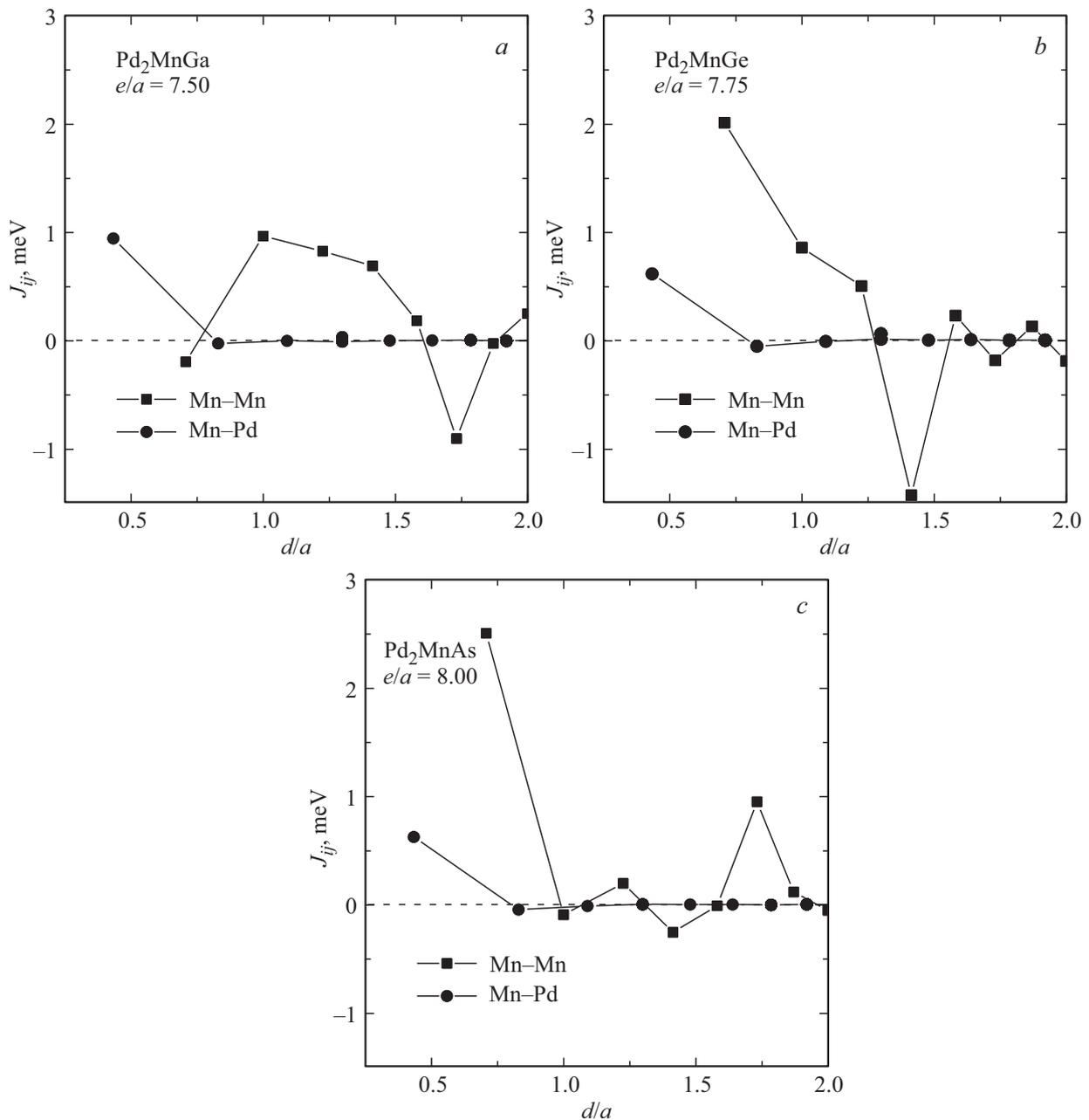


Рис. 3. Параметры обменного взаимодействия сплавов (a) Pd₂MnGa, (b) Pd₂MnGe и (c) Pd₂MnAs как функция расстояния (d/a) между взаимодействующими атомами i и j . Здесь a — равновесный параметр решетки.

Таблица 2. Вычисленные магнитные моменты (μ^{tot}) сплавов Pd₂MnZ ($Z = \text{Ga, Ge, As}$) и сравнение с теоретическими данными ($\mu_{\text{theor}}^{\text{tot}}$) [10]. Здесь e/a — число валентных электронов на атом

Сплав	μ^{Pd} ($\mu_B/\text{f.u.}$)	μ^{Mn} ($\mu_B/\text{f.u.}$)	μ^Z ($\mu_B/\text{f.u.}$)	μ^{tot} ($\mu_B/\text{f.u.}$)	$\mu_{\text{theor}}^{\text{tot}}$ ($\mu^B/\text{f.u.}$)
Pd ₂ MnGa	0.09	4.00	-0.07	4.12	4.13
Pd ₂ MnGe	0.08	4.03	0.06	4.14	4.13
Pd ₂ MnAs	0.10	4.13	-0.06	4.27	—

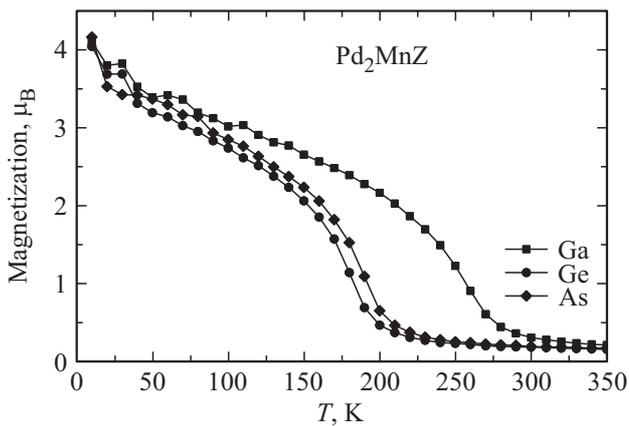


Рис. 4. Кривые намагниченности сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) как функция от температуры.

Отмеченные выше параметры обменного взаимодействия для сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) далее были использованы для моделирования температурных зависимостей намагниченности, представленных на рис. 4. Из данных зависимостей была оценена температура Кюри. Можно видеть, что во всех случаях имеет место ферро-парамагнитный переход в аустенитной фазе. Температура Кюри сплава Pd_2MnGa близка к комнатной и равна 255 К. Это значение является наибольшим, что может быть связано с ФМ взаимодействием Mn–Mn во второй, третьей, четвертой и пятой координационных сферах и ФМ взаимодействием Mn–Pd. Вычисленная температура Кюри сплава Гейслера Pd_2MnAs равна 198 К. Самое низкое значение температуры Кюри найдено для сплава Pd_2MnGe и составляет 183 К. Этот факт можно объяснить наибольшим из всех АФМ вкладом во взаимодействие между атомами Mn в четвертой координационной сфере. Отметим, что экспериментальное значение температуры Кюри Pd_2MnGe составляет 170 К [25] и является близким к полученному в данной работе значению.

3.4. Термодинамические свойства. Термодинамика является одним из ключевых компонентов для материаловедения и инженерии. Температура Дебая является одним из фундаментальных параметров. Данная величина тесно связана с множеством физических свойств твердых тел, такими как, например, удельная теплоемкость и температура плавления. Известно, что при температурах ниже температуры Дебая квантово-механические эффекты сильно влияют на термодинамические свойства твердых тел, в то время как при температурах выше температуры Дебая ими можно пренебречь [26]. Тепловые свойства указанных соединений определялись для диапазона температур от абсолютного нуля до комнатных (0–300 К) при нулевом давлении.

Температурные зависимости модулей всестороннего сжатия сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) представлены на рис. 5, а. Видно схожее поведение модуля всесторон-

него сжатия для всех составов, а именно практически линейное его уменьшение с повышением температуры начиная с 50 К. Из температурных зависимостей также видно, что величина модуля упругости уменьшается с ростом концентрации e/a . На рис. 5, б изображены температурные зависимости температуры Дебая для рассматриваемых сплавов. Из рисунка следует, что пове-

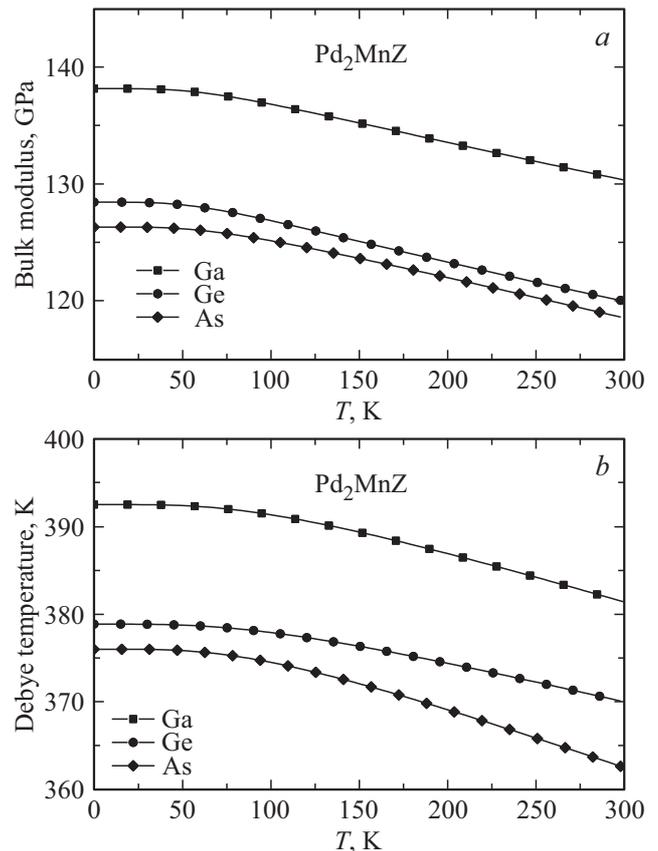


Рис. 5. Зависимость (а) модуля всестороннего сжатия B и (б) температуры Дебая θ_D сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) от температуры.

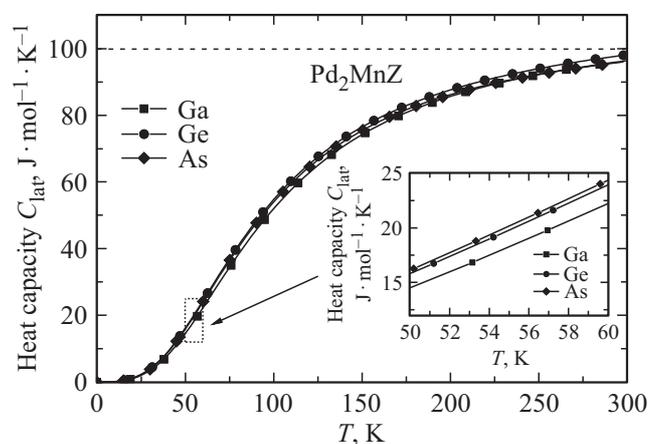


Рис. 6. Зависимость теплоемкости C_{lat} сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) от температуры.

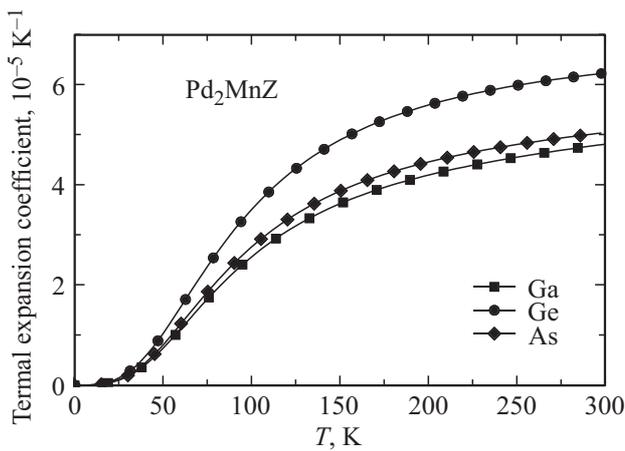


Рис. 7. Зависимость коэффициента теплового расширения α сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) от температуры.

дение температур Дебая аналогично поведению модуля всестороннего сжатия.

На рис. 6 приведены температурные зависимости решеточного вклада в полную теплоемкость для сплавов серии Pd_2MnZ . Видно, что при сравнительно низких температурах теплоемкость пропорциональна T^3 , а при приближении значений температур к комнатным — стремится к пределу Дюлонга—Пти, постоянному для всех твердых тел [27]. На вставке рис. 6 приведено поведение температурной зависимости теплоемкости в более узком температурном интервале, которое демонстрирует влияние температуры Дебая на смещение кривой теплоемкости в область низких температур, что согласуется с теорией Дебая.

Рис. 7 иллюстрирует результаты расчетов коэффициента теплового расширения α как функции температуры для исследуемых соединений. Отметим, что коэффициент теплового расширения характеризует стремление вещества к изменению объема в ответ на изменение температуры. Из рис. 7 следует, что при низких температурах коэффициент α уменьшается с понижением температуры пропорционально кубу температуры, стремясь, как и теплоемкость, к нулю при абсолютном нуле. При приближении к комнатным температурам зависимость ослабевает. Наибольший коэффициент теплового расширения обнаружен для Pd_2MnGe , что, вероятно, обусловлено наибольшим коэффициентом Грюнайна.

4. Заключение

В данной работе представлено исследование структурных, электронных, магнитных и термодинамических свойств сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$), основанное на комбинации первопринципных методов и методов Монте-Карло. Первопринципные вычисления выполнены с помощью программных пакетов VASP и SPR-KKR.

Установлено, что равновесные параметры решетки рассматриваемых сплавов возрастают с увеличением числа валентных электронов на атом (e/a). Исследование возможности тетрагональных искажений показало, что стабильное мартенситное состояние может быть реализовано для сплавов Pd_2MnGa и Pd_2MnAs . Величина полного магнитного момента сплавов Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) возрастает с увеличением числа валентных электронов на атом. Температуру Кюри, близкую к комнатной, имеет только соединение Pd_2MnGa .

Для всех сплавов серии Pd_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) исследована зависимость температуры Дебая, теплоемкости и коэффициента теплового расширения от температуры. Поведение температурных зависимостей модулей всестороннего сжатия и температур Дебая демонстрирует схожий характер. Наибольший коэффициент теплового расширения обнаружен для Pd_2MnGe , что может быть обусловлено наибольшим из всех рассматриваемых коэффициентом Грюнайна.

Мы полагаем, что Pd_2Mn -содержащие сплавы могут представлять интерес для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований.

Список литературы

- [1] P. Entel, V.D. Buchelnikov, V.V. Khovailo, A.T. Zayak, W.A. Adeagbo, M.E. Gruner, H.C. Herper, E.F. Wassermann. *J. Phys. D* **39**, 865 (2006).
- [2] V.D. Buchelnikov, A.N. Vasiliev, V.V. Koledov, S.V. Taskaev, V.V. Khovaylo, V.G. Shavrov. *Phys.-Usp.* **49**, 871 (2006).
- [3] P. Entel, M. E. Gruner, A. Dannenberg. *Mater. Sci. Forum* **635**, 3 (2010).
- [4] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak. *Philos. Mag. B* **49**, 295 (1984).
- [5] M. Wuttig, L. Liu, K. Tsuchiya, R.D. James. *J. Appl. Phys.* **87**, 4707 (2000).
- [6] K. Shirakawa, T. Kanomata, T. Kaneko. *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 421 (1987).
- [7] M.G. Natera, M.R.L.N. Murthy, R.J. Begum, N.S.S. Murthy. *Phys. Status Solidi A* **3**, 959 (1970).
- [8] A.W. Carbonari, R.N. Saxena, J. Mestnik-Filho, G.A. Cabrera-Pasca, M.N. Rao, J.R.B. Oliveira, M.A. Rizzuto. *J. Appl. Phys.* **99**, 08J104 (2006).
- [9] M. Yin, P. Nash. *Intermetallics* **58**, 15 (2015).
- [10] M. Gilleßen, R. Dronskowski. *J. Comput. Chem.* **30**, 1290 (2009).
- [11] J. Kübler, A.R. William, C.B. Sommers. *Phys. Rev. B* **28**, 1745 (1983).
- [12] E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, P. Bruno. *Phys. Rev. B* **77**, 064417 (2008).
- [13] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [14] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Enzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13** 5188 (1976).
- [17] H. Ebert, D. Kodderitzsch, J. Minar. *Rep. Prog. Phys.* **74**, 096501 (2011).

- [18] D.P. Landau, K. Binder. A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics (Cambridge University Press, Cambridge 2005). 432 p.
- [19] M.A. Blanco, A.M. Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco. *J. Mol. Struct.* **368**, 245 (1996).
- [20] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A.M. Pendás, *Phys. Rev. B* **66**, 144112 (2002).
- [21] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A.M. Pendás. *J. Phys. Chem.* **102**, 1595(1998).
- [22] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo. *Phys. Rev. B* **63**, 094107 (2001).
- [23] J. Li, Zh. Zhang, Yu. Sun, J. Zhang, G. Zhou, H. Luo, G. Liu. *Physica B* **409**, 35 (2013).
- [24] M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **32**, 7988 (1985).
- [25] P.J. Webster [PhD thesis]. University of Sheffield, Sheffield, England (1968).
- [26] P. Debye. *Ann. Phys.* **39**, 789 (1912).
- [27] A.T. Petit, P.L. Dulong. *Ann. Chim. Phys.* **10**, 395 (1819).