

## Исследование микроскопических механизмов устойчивости зарядовоупорядоченной фазы $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$

© А.Ю. Захаров, А.Е. Никифоров, В.А. Сморгалов

Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: Anton.Zaharov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 24 января 2000 г.)

В рамках приближения парных потенциалов и оболочечной модели проведено компьютерное моделирование зарядовоупорядоченной фазы кристалла  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ , связанной с чередованием в шахматном порядке ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  в перовскитных слоях. Установлено, что эта фаза стабильна и что при ее формировании само перераспределение зарядов играет меньшую роль в понижении полной энергии кристалла, чем подстройка кристаллической структуры под это перераспределение, в которую наибольший вклад вносит релаксация структуры слоев  $\text{NiO}_2$ . Понижение полной энергии происходит за счет дальнедействующего кулоновского взаимодействия, в котором доминирующим является притяжение между ионами  $\text{Ni}^{3+}$  и ионами кислорода в слоях  $\text{NiO}_2$ .

Последние несколько лет кристалл  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  вызывает к себе повышенный интерес. Первоначально это было связано с предположением о возможности существования таких степеней допирования данного никелата, при которых он был бы сверхпроводником. Подобные надежды главным образом опирались на то обстоятельство, что  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  изоструктурен купрату  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , который является сверхпроводящим материалом в широком диапазоне составов. Однако эти ожидания не оправдались. Несмотря на то, что оба чистых материала  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  — это антиферромагнитные диэлектрики, неизоэлектронное легирование которых стронцием приводит к инжекции дырок в перовскитные слои  $\text{MeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}$ ), у этих двух кристаллов есть также и значительные различия. Так, ион  $\text{Ni}^{2+}$  обладает высокоспиновой конфигурацией  $3d^8$  со спином  $S = 1$  и ширина энергетической щели в никелатах составляет  $4\text{eV}$  [1]. В купратах спин иона  $\text{Cu}^{2+}$  равен  $1/2$  и запрещенная зона вдвое уже [2]. Вследствие этого  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  становится сверхпроводником уже при  $x > 0.05$ , тогда как в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  дырки формируют локализованные поляронные состояния в слоях  $\text{NiO}_2$  и соединение остается диэлектриком вплоть до  $x \approx 1$  [3]. Такая трактовка транспортных свойств  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ , основанная на поляронной модели, находит хорошее экспериментальное подтверждение. В частности, наблюдаются инфракрасные [4,5] и другие аномалии [6], обусловленные взаимодействием "дышащих" колебательных мод с дырками.

В экспериментах по дифракции электронов на  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $x = 1/3$ ) [7] вокруг каждого фундаментального брэгговского отражения был обнаружен ряд сателлитных пятен. Эти сверхрешеточные пятна появляются только при температурах ниже  $T_{\text{CO}} \approx 220\text{K}$  и их положения в рамках пространственной группы  $D_{4h}^{17}$  задаются волновыми векторами  $\mathbf{q}_1 = (1, \pm\delta, 0)$  и  $\mathbf{q}_2 = (\pm\delta, 1, 0)$ , которые связаны с двумя различными сверхструктурными доменами. Измерения показали, что величина  $\delta$  близ-

ка к рациональному значению  $1/3$ . Это обстоятельство дало право полагать, что в рассматриваемом материале имеет место структурный фазовый переход, приводящий к утроению элементарной ячейки в обоих направлениях, лежащих в плоскости перовскитных слоев. Исследование электрических свойств выявило, что данный фазовый переход сопровождается ростом плоскостного удельного сопротивления [3,8]. Как следствие, была высказана гипотеза, связывающая изменение симметрии с локализацией дырок, при которой они образуют в слоях  $\text{NiO}_2$  некоторую пространственную упорядоченную периодическую структуру, получившую название зарядово- или поляронноупорядоченной [7]. Происхождение последнего термина обязано факту формирования в месте локализации дырки полярона, состоящего из иона никеля и четырех окружающих его плоскостных кислорода. Из-за того, что в прямом пространстве в зарядовоупорядоченной фазе поляроны выстраиваются в полосы, подобные структуры также называют страйпами.

Многочисленные экспериментальные работы показали, что в отличие от сверхпроводимости зарядовое упорядочение является более универсальным свойством слоистых перовскитов. Оно наблюдается как при различных степенях легирования  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ , например, при  $x = 1/8, 1/4$  и  $1/2$  [7,9], так и в купратах ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$   $x = 1/8$ ) [10] и в манганатах. В последнем случае температура перехода в зарядовоупорядоченную фазу для однослоевого соединения  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_4$  составляет  $T_{\text{CO}} \approx 230$  [11], а для двухслоевого  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  —  $T_{\text{CO}} = 210\text{K}$  [12]. Таким образом, изучение феномена зарядового упорядочения стало одной из ключевых областей в сфере исследования оксидов со структурой слоистого перовскита. На пути понимания этого явления очевидна необходимость решения двух фундаментальных проблем.

Во-первых, до сих пор остается невыясненным, на каких ионах происходит локализация дырок: либо это ионы металла ( $\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$ ), либо — ионы кислорода. Основная

трудность состоит в отсутствие очевидных, легкоинтерпретируемых экспериментальных результатов, на основе которых было бы возможно различать эти две ситуации. Поэтому существует потребность получения подобной информации теоретически, в частности, используя различные методы компьютерного моделирования. Такие расчеты были проведены, например, в рамках неоднородного приближения Хартри–Фока для двумерной системы типа "перовскитный слой" [13]. Кроме предсказания характерных черт спектрального поведения для обоих вариантов локализации дырки по результатам моделирования был сделан важный вывод о сильном влиянии электрон-фононного взаимодействия на стабилизацию состояния локализованной дырки: при слабой электрон-решеточной связи энергетически выгоднее чтобы дырка находилась на ионах кислорода, в противном случае — на ионах металла. В этой связи следует отметить эксперименты [9] по определению полной фононной плотности  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ , результаты которых указывают на наличие сильного электрон-решеточного взаимодействия в этом материале.

Второй ключевой вопрос, который становится в работах по зарядовому упорядочению, состоит в определении микроскопических механизмов, ответственных за создание поляронов и их пространственное упорядочение. Теоретические исследования показали, что поляронные состояния формируются благодаря балансу между дальнедействующим кулоновским отталкиванием дырок с одной стороны и короткодействующими взаимодействиями между ионами кристалла с другой [14–18]. В качестве последних могут выступать, например, электрон-решеточные взаимодействия или, как в манганатах, орбитальное упорядочение в подрешетке  $3d$ -ионов, приводящее к ян-теллеровским искажениям, стабилизирующим поляронные состояния [19].

Таким образом, видно, что на данном этапе изучения зарядового упорядочения в слоистых перовскитах накопился ряд вопросов, требующих теоретического решения. Часть этих вопросов носит принципиальный характер, так как без ответа на них невозможно и дальнейшее экспериментальное исследование рассматриваемого явления. Поэтому развитие теоретических аспектов физической картины зарядового упорядочения в настоящий момент является актуальной задачей.

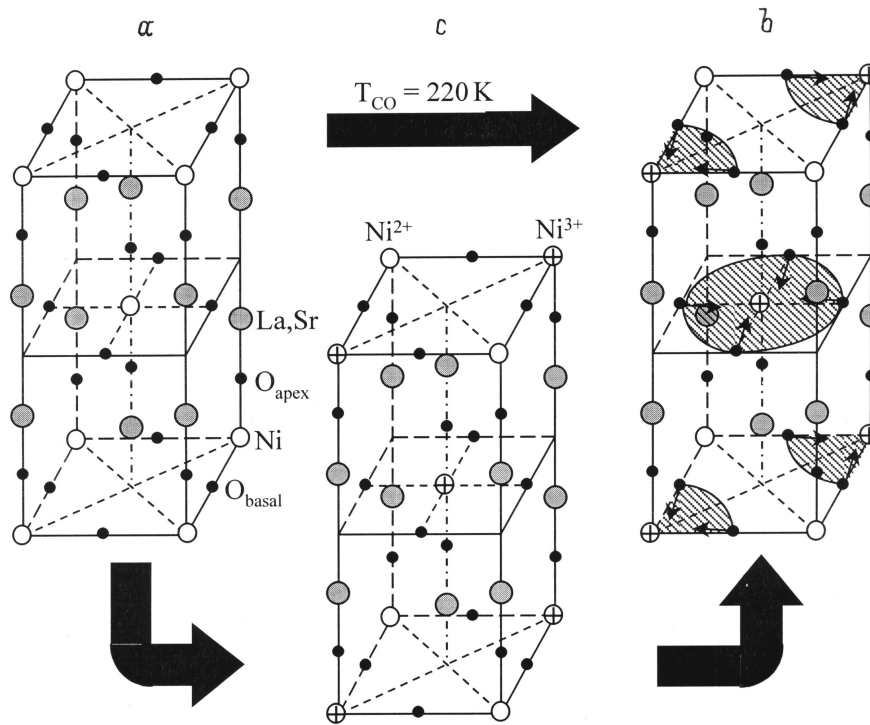
Эта работа посвящена моделированию перехода кристалла  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$  из высокотемпературной тетрагональной (НТТ) фазы в зарядовоупорядоченную (СО) фазу. Исследование преследовало следующие цели. Во-первых, дать теоретическое подтверждение возможности существования зарядового упорядочения в слоистых перовскитах, доказать его устойчивость. Во-вторых, показать, что такое перераспределение заряда прямо или косвенно приводит к понижению полной энергии системы. И, в-третьих, попытаться найти микроскопические причины, лежащие в основе явления зарядового упорядочения в никелатах.

## 1. Структура высокотемпературной тетрагональной и зарядовоупорядоченной фаз

Соединение  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$  — это однослойный перовскит. Его базовое строение можно представить как упаковку слоев  $\text{NiO}_2$  и  $(\text{La},\text{Sr})\text{O}$ , причем чередование их в упаковке такое, что между ближайшими слоями  $\text{NiO}_2$  находятся два слоя  $(\text{La},\text{Sr})\text{O}$  (рис. 1). Характерным элементом такой структуры являются октаэдры  $\text{NiO}_6$ , деформация которых отражает любое изменение симметрии кристалла. Последнее может иметь разнообразную природу. В частности, структурные отличия НТТ- и СО-фаз являются следствием принципиально различных способов распределения дырок в этих фазах.

Так, при степени легирования стронцием  $x = 1/2$  в рассматриваемом кристалле на каждые две формульные единицы приходится одна дырка. Опираясь на выводы теоретической работы [13] и результаты эксперимента [9], мы предполагаем, что она локализуется на ионах никеля. В высокотемпературной тетрагональной фазе эта дырка между ионами никеля распределена равномерно. В результате все ионы никеля в кристалле оказываются одинаково заряженными (+2.5) и, как следствие, симметрично эквивалентны (рис. 1, а). В зарядовоупорядоченной фазе приходящаяся на два иона никеля дырка (формульная единица содержит один ион никеля) полностью локализуется на одном из них. Таким образом, появляются два типа ионов никеля, отличающихся величиной заряда (+3 и +2). Эти ионы содержатся в кристалле в равных количествах и распределены по объему не хаотически, а чередуются внутри перовскитных слоев в шахматном порядке. При этом, очевидно, элементарная ячейка удваивается в каждом из двух направлений, задающих плоскость слоев  $\text{NiO}_2$ . Подобная структура была предложена в работе [7] и четверть ее элементарной ячейки приведена на рис. 1, b.

Для моделирования эффектов легирования стронцием использовался следующий подход. Мы считали, что в обеих фазах стронций по объему кристалла распределен хаотически. Поэтому вместо подрешетки лантана, в которой часть ионов  $\text{La}^{3+}$  замещена ионами стронция  $\text{Sr}^{2+}$ , можно ввести однородную решетку некоего эффективного иона ( $\text{La}_{1.5}, \text{Sr}_{0.5}$ ) (см. далее). Такой способ учета допирования кристалла позволяет сохранить дальний порядок и провести симметричный анализ фаз. Из последнего было определено, что НТТ- и СО-фазы описываются соответственно симморфными группами симметрии  $D_{4h}^{17}$  и  $D_{2h}^{19}$ . Основное различие между этими пространственными группами заключается в том, что в  $D_{4h}^{17}$  плоскостные кислороды  $\text{O}_{\text{basal}}$  фиксированы в положениях  $(\pm 1/2, \pm 1/2, 0)$ , а в  $D_{2h}^{19}$  для этих ионов разрешены смещения в плоскости  $\text{NiO}_2$ . Кроме того, занимающие в  $D_{4h}^{17}$  одну позицию, вершинные ионы  $\text{O}_{\text{apex}}$  кислорода в  $D_{2h}^{19}$  разделяются на две позиции: на атомы, расположенные на одной оси с ионами  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$



**Рис. 1.** Структуры высокотемпературной тетрагональной НТТ (а), зарядовоупорядоченной СО (б) и pseudo-НТТ (с) фаз кристалла  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ .

соответственно. Такое же разделение происходит и в подрешетке эффективных ионов, при этом заселенность стронцием обеих новых позиций полагается одинаковой.

Сам переход из высокотемпературной тетрагональной фазы в зарядовоупорядоченную рассматривался следующим образом. Как следует из изложенного выше материала, в СО-фазе существуют две подрешетки ионов никеля, отличающиеся только величиной заряда этих ионов. Несмотря на то, что в НТТ-фазе все ионы никеля эквивалентны, их тоже номинально можно разделить на две аналогичные подрешетки. Тогда переход между исследуемыми фазами заключается в перетекании заряда из одной подрешетки в другую. Этому перераспределению заряда сопутствует подстройка кристаллической структуры. В качестве параметра, меняющегося при переходе, выбрана величина  $\Delta$ , определяемая как доля дырки, приходящаяся на наиболее заряженный ион никеля. Значение этого параметра равно 0.5 в НТТ-фазе и лежит в диапазоне  $0.5 > \Delta \geq 0.1$  для СО-фазы.

## 2. Модельное выражение для энергии кристалла

Все неизвестные структурные параметры (постоянные решетки, смещения остовов и оболочек ионов) рассматривались нами как переменные, от которых зависит полная энергия кристалла. Их оптимальные значения определялись путем численной минимизации последней. В расчетах использовался традиционный подход к

моделированию ионных диэлектриков — приближение парных потенциалов и оболочечная модель [20]. Полная энергия кристалла в этом случае находится как сумма только парных взаимодействий ионов, его составляющих. Энергия пары  $i$ -го и  $j$ -го ионов  $V_{ij}$  тогда записывается как

$$V_{ij} = Z_i Z_j / r + U_{ij}, \quad (1)$$

где  $Z_i, Z_j$  — заряды ионов. Первое слагаемое в (1) соответствует энергии взаимодействия пары ионов, рассматриваемых как точечные заряды. Соответствующая решеточная сумма вычислялась методом Эвальда. Второе слагаемое  $U_{ij}$  содержит близкодействующие квантово-механические вклады и электростатические поправки, учитывающие отличия классического кулоновского взаимодействия ионов от взаимодействия точечных зарядов.

В представленной работе квантово-механические вклады аппроксимируются потенциалом Борна–Майера  $g_{ij}$ , который рассматривается как функция расстояния между оболочками, а не между остовами ионов. Мы также включили в потенциал близкодействующий член, описывающий эффекты взаимопроникновения (или экранировки) электронных плотностей взаимодействующих ионов  $f_{ij}$ . Несмотря на то, что  $\text{Ni}^{3+}$  является янтеллеровским ионом, мы не учитываем многочастичный вклад в энергию, считая его пренебрежимо малым по сравнению с парными взаимодействиями. Также по причине малости отбрасываем и обменное взаимодействие магнитных ионов никеля.

Таким образом, конечное модельное выражение для энергии кристалла имеет следующий вид:

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i \neq j} \left( Z_i Z_j / r + g_{ij}(|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{l}_i + \mathbf{l}_j|) + f_{ij}(r) + U_{ij}^{\text{pol}} \right), \quad (2)$$

где

$$g_{ij}(r) = C_{ij} \exp(-D_{ij}r) - \lambda_{ij}/r, \quad (3)$$

$$f_{ij}(r) = -A_{ij} \exp(-B_{ij}r)/r, \quad (4)$$

$$U_{ij}^{\text{pol}} = \frac{X_i X_j}{r} + \frac{Y_i X_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{l}_i|} + \frac{X_i Y_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{l}_j|} + \frac{Y_i Y_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{l}_i + \mathbf{l}_j|} - \frac{Z_i Z_j}{r} + \frac{1}{2} K_i l_i^2 + \frac{1}{2} K_j l_j^2. \quad (5)$$

Здесь  $X_i$ ,  $Y_i$  — заряды остова и оболочки  $i$ -го иона,  $\mathbf{l}_i$  — сдвиг оболочки  $i$ -го иона по отношению к его остову,  $K_i$  — упругая постоянная оболочечной модели,  $r = |\mathbf{r}_{ij}|$  — расстояние между остовами  $i$ -го и  $j$ -го ионов. Присутствующие в этих формулах константы  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$ ,  $D_{ij}$  и  $\lambda_{ij}$  являются параметрами потенциалов, они были определены нами ранее [21,22]. Следует заметить, что мы пренебрегли отличием ближнедействующих потенциалов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$ .

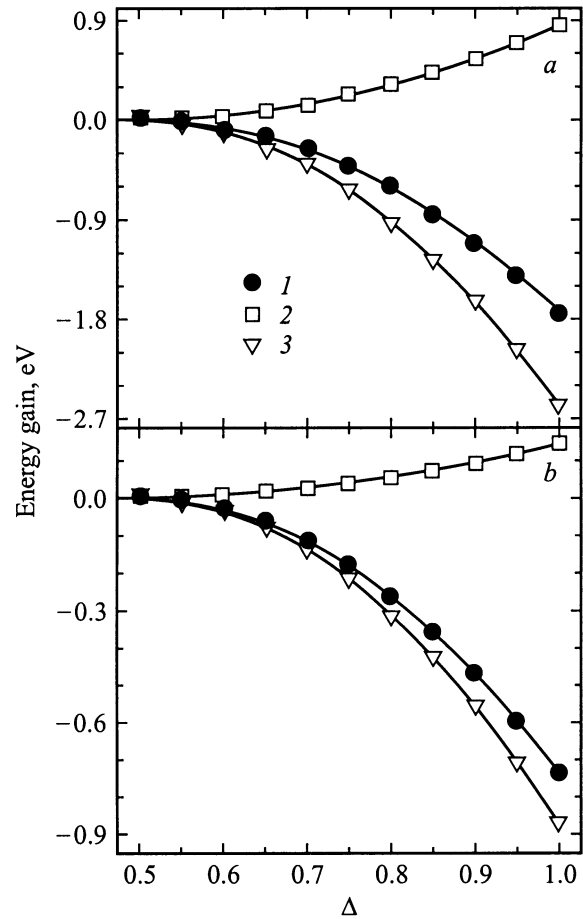
Как было отмечено выше, разупорядоченная подрешетка, состоящая из ионов лантана и стронция, при моделировании заменяется однородной подрешеткой некоторого иона А. Потенциалы парных взаимодействий для этого иона берутся как сумма соответствующих потенциалов для лантана и стронция, взятых с весами, пропорциональными концентрации стронция  $x$ . Например, экранировочный потенциал взаимодействия иона А с ионом  $\text{O}^{2-}$  вычисляется как

$$f_{A-\text{O}}(r) = \frac{(2-x)f_{\text{La-O}}(r) + x f_{\text{Sr-O}}(r)}{2} = -\frac{1}{2} \left\{ (2-x)A_{\text{La-O}} \exp(-B_{\text{La-O}}r)/r + x A_{\text{Sr-O}} \exp(-B_{\text{Sr-O}}r)/r \right\}. \quad (6)$$

Для определения устойчивости структуры, полученной из минимизации полной энергии, проводились расчеты динамики решетки. В частности, вычислялись значения квадратов частот фононных мод. По наличию или отсутствию среди них отрицательных величин делался вывод о соответственно неустойчивости или устойчивости кристалла. Мы планируем привести полученные результаты в полном объеме в следующей статье.

### 3. Результаты моделирования и их анализ

Вычисленные значения полной энергии для НТТ- и СО-фаз равны соответственно  $-166.7$  и  $-168.5$  eV в расчете на одну формальную единицу. Следовательно, за-



**Рис. 2.** Зависимость приращения полной энергии (кружки) и ее короткодействующей (квадраты) и долгодействующей (треугольники) составляющих от параметра  $\Delta$  для переходов НТТ  $\rightarrow$  СО (а) и НТТ  $\rightarrow$  pseudo-НТТ (б).

рядовоупорядоченная фаза энергетически выгодней высокотемпературной тетрагональной. Кроме того, динамические расчеты подтвердили устойчивость СО-фазы.

Для разделения механизмов, непосредственно связанных с перераспределением зарядов между никелевыми подрешетками и с релаксацией кристаллической структуры, под это перераспределение была введена модельная pseudo-НТТ-фаза, в которой структурные параметры выбираются равными равновесным структурным параметрам НТТ-фазы, а распределение зарядов такое же, как в СО-фазе. Очевидно, что разность полных энергий НТТ- и pseudo-НТТ-фаз целиком связана с перераспределением зарядов, тогда как разность полных энергий pseudo-НТТ- и СО-фаз — с подстройкой структуры под это перераспределение.

На рис. 2 приведены зависимости приращения полной энергии, а также ее долгодействующей (кулоновской) и короткодействующей составляющих от параметра  $\Delta$  (см. раздел 1) для переходов НТТ  $\rightarrow$  СО и НТТ  $\rightarrow$  pseudo-НТТ. Уменьшение полной энергии в первом случае составляет примерно 1.74 eV, а во втором —

**Таблица 1.** Изменение полной энергии  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$  относительно pseudo-НТТ-фазы при введении дополнительных степеней свободы

Степени свободы	$E_{\text{tot}} - R_{\text{tot}}^{\text{pseudo НТТ}}, \text{eV}$
НТТ	0.74
pseudo-НТТ	0.0
pseudo-НТТ с разрешенной релаксацией структуры в направлении, перпендикулярном слоям $\text{NiO}_2$	-0.354
pseudo-НТТ с разрешенной релаксацией структуры в плоскости слоев $\text{NiO}_2$	-0.98
СО	-1.00

Примечание. Все значения приведены в расчете на формальную единицу.

**Таблица 2.** Изменение энергии кулоновского взаимодействия между различными подрешетками для перехода НТТ → СО

Подрешетка A	Подрешетка B	$E_{AB}^{\text{Coulomb}}(\text{НТТ}) - E_{AB}^{\text{Coulomb}}(\text{СО}), \text{eV}$
$\text{Ni}^{3+}$	$\text{O}_{\text{basal}}^{2-}$	-8.3
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{O}_{\text{basal}}^{2-}$	5.5
$\text{Ni}^{3+}$	$\text{Ni}^{3+}$	-4.7
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	3.86
$\text{Ni}^{3+}$	$\text{O}_{\text{apex}}^{2-}$	3.86
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{O}_{\text{apex}}^{2-}$	-1.52

Примечание. Приведенные в таблице заряды ионов никеля соответствуют СО-фазе. В НТТ-фазе все ионы никеля имеют заряд +2.5. Все значения приведены в расчете на одну формальную единицу.

0.74 eV. Следовательно, подстройка структуры снижает энергию кристалла сильнее, чем перераспределение зарядов как таковое. Действительно, в первом случае энергия падает на 1.00 eV, а во втором — на 0.74 eV. Исследования также показали, что релаксация структуры слоев  $\text{NiO}_2$  дает большее понижение энергии, чем релаксация кристалла в направлении, перпендикулярном им. Эти результаты отражены в табл. 1.

Исследовав то, как изменяются величины всех учтенных в модели взаимодействий в процессе перехода в зарядоупорядоченную фазу, мы выяснили, что понижение полной энергии происходит главным образом за счет кулоновского дальнедействующего взаимодействия (рис. 2, a). Причем доминирующим является не взаимодействие ионов  $\text{Ni}^{3+}$ , связанное со стремлением дырок оттолкнуться на оптимальные расстояния, а взаимодействие между подрешетками  $\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{O}_{\text{basal}}^{2-}$ , приводящее к формированию поляронов (см. табл. 2).

Подводя итоги, кратко перечислим основные выводы. Из приведенного в рамках подхода парных потенциалов компьютерного моделирования зарядоупорядоченной фазы  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ , связанной с чисто двумерным чередованием в перовскитных плоскостях ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  в шахматном порядке, стало ясно, что эта структура стабильна и энергетически выгодней высокотемператур-

ной тетрагональной фазы, и что при фазовом переходе НТТ → СО-подстройка структуры под перераспределение дырки по никелевой подрешетке дает больший выигрыш в энергии, чем само перераспределение. При этом релаксация структуры плоскостей  $\text{NiO}_2$  понижает энергию сильнее, чем релаксация кристалла в направлении, перпендикулярном этим слоям. И, наконец, как показали расчеты, основным взаимодействием, понижающим полную энергию системы, является кулоновское взаимодействие  $\text{Ni}^{3+} - \text{O}_{\text{basal}}^{2-}$ , ответственное за формирование поляронов.

## Список литературы

- [1] T. Ido, K. Magoshi, H. Eisaki, S. Uchida. Phys. Rev. **B44**, 21, 12094 (1991).
- [2] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, A. Arima, Y. Tokura, S. Tajima. Phys. Rev. **B43**, 10-A, 7942 (1991).
- [3] R.J. Cava, B. Batlogg, T.T. Krajewski, W.F. Peek, jr., A.P. Ramirez, L.W. Rupp, jr. Phys. Rev. **B43**, 1, 1229 (1991).
- [4] N. Ogita, S. Takanashi, M. Udagawa, K. Ohbayashi. J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 8, 3009 (1992).
- [5] X.X. Bi, P.C. Eklund. Phys. Rev. Lett. **70**, 17, 2625 (1992).
- [6] J. Gopalakrishnan, G. Colson, B. Reuter. J. Solid State Chem. **22**, 1, 145 (1977).
- [7] C.H. Chen, S.-W. Cheong, A.S. Cooper. Phys. Rev. Lett. **71**, 15, 2461 (1993).
- [8] Y. Takeda, R. Kanno, M. Sakano, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, H. Akinaga, H. Takita, J.B. Goodenough. Mater. Res. Bull. **25**, 1, 293 (1990).
- [9] R.J. McQueeney, J.L. Sarrao, R. Osborn. Phys. Rev. **B60**, 1, 80 (1999).
- [10] J.M. Tranquada, B.Y. Hwang, C.H. Chen, B. Batlogg, L.W. Rupp, jr., S.A. Carter. Phys. Rev. **B49**, 10, 7088 (1994).
- [11] Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura. Phys. Rev. **B51**, 5, 3297 (1995).
- [12] J.Q. Li, Y. Matsumi, T. Kimura, Y. Tokura. Phys. Rev. **B57**, 6, 3205 (1998).
- [13] Y.-S. Yi, Z.-G. Yu, A.R. Bishop, J.T. Gammel. Phys. Rev. **B58**, 1, 503 (1997).
- [14] J. Zaanen, O. Gunnarsson. Phys. Rev. **B40**, 10, 7391 (1989).
- [15] V.J. Emery, S.A. Kivelson, H.Q. Lin. Phys. Rev. Lett. **64**, 4, 475 (1990).
- [16] K. Yonemitsu, A.R. Bishop, J. Lorenzana. Phys. Rev. **B47**, 18, 12059 (1993).
- [17] J. Zaanen, P.B. Littlewood. Phys. Rev. **B50**, 10, 7222 (1994).
- [18] V.I. Anisimov, M.A. Korotin, J. Zaanen, O.K. Andersen. Phys. Rev. Lett. **68**, 345 (1992).
- [19] Y. Moritomo, A. Nakamura, S. Mori, N. Yamamoto, K. Ohoyama, M. Ohashi. Phys. Rev. **B56**, 23, 14879 (1997).
- [20] Computer Simulation of Solids / Ed. by C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt. Berlin (1982). 320 p.
- [21] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. ФТТ **39**, 6, 1094 (1997).
- [22] А.Ю. Захаров, А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. ФТТ **41**, 6, 1096 (1999).