Письма в ЖЭТФ, том 100, вып. 6, с. 423 – 428 © 2014 г. 25 сентября

Индуцированный давлением переход антиферромагнетик–ферромагнетик и изменение спинового состояния Co в $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$

Д. П. Козленко, А. В. Руткаускас, Н. Т. Данг[+1)], Н. О. Голосова, С. Е. Кичанов[2)], Л. С. Дубровинский[*], Х. П. Лиерманн[× 1)], В. Моргенрот[○ 1)], Б. Н. Савенко

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

[+]*Institute of Research and Development, Duy Tan University, 550000 Da Nang, Vietnam*

[*]*Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany*

[×]*Deutsches Elektronen Synchrotron, D-22607 Hamburg, Germany*

[○]*Institute of Geosciences, University of Frankfurt, D-60438 Frankfurt, Germany*

Поступила в редакцию 11 августа 2014 г.

Кристаллическая и магнитная структуры анион-дефицитного кобальтита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ исследованы методами рентгеновской и нейтронной дифракции при высоких давлениях до 30 и 6 ГПа соответственно. При $P \approx 3$ ГПа в этом соединении наблюдается структурный переход из кубической фазы симметрии $P\mathrm{m}\bar{3}\mathrm{m}$ в тетрагональную фазу симметрии $P4/\mathrm{mmm}$. Он сопровождается изменением основного антиферромагнитного (АФМ) состояния G-типа на ферромагнитное (ФМ), связанным с изменением электронной конфигурации ионов кобальта Co^{3+}. Обсуждаются возможные механизмы наблюдаемого магнитного фазового перехода и роль сверхобменных взаимодействий между ионами Co^{3+} в различных спиновых состояниях в формировании магнитных свойств. Изменение магнитного состояния $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ под давлением существенно отличается от родственных стехиометрических соединений $La_{0.5}A_{0.5}CoO_{3.0}$ (A = Sr, Ca), в которых формируется основное ФМ-состояние, а знак барической зависимости температуры Кюри зависит от типа элемента A.

DOI: 10.7868/S0370274X14180064

1. Введение. В последнее время исследования сложных оксидов кобальта привлекают широкий научный интерес. Это связано со значительным разнообразием физических свойств, обнаруженных в данных материалах, включающим изменение спиновых состояний ионов кобальта, фазовые переходы диэлектрик–металл, эффект гигантского магнетосопротивления, различные типы орбитальных, зарядовых и магнитных упорядочений [1–4]. В отличие от манганитов или купратов кобальтиты обладают уникальной особенностью – возможностью изменения спинового состояния ионов Co^{3+} при вариации термодинамических параметров (температуры, давления) даже в сравнительно небольших пределах. Так, в зависимости от баланса сопоставимых по величине внутриатомной обменной энергии J_H и энергии расщепления кристаллического поля $\triangle_{CF}$ могут быть реализованы немагнитное низкоспиновое (LS, t_{2g}^6, $S = 0$) и магнитные промежуточно-спиновое (IS, $t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) и высокоспиновое (HS, $t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) состояния [1, 5–7].

В перовскитных кобальтитах $RCoO_3$ (где R – редкоземельный элемент) вызванные температурой изменения спинового состояния из LS в IS (HS) приводят к изменению основного состояния из низкотемпературного немагнитного в высокотемпературное парамагнитное при $T \approx (100-800)$ K (для R = La–Y), которое сопровождается переходом полупроводник–металл при температурах $T = (500-820)$ K [1, 5–7].

При замещении редкоземельного элемента R щелочноземельным элементом A в кобальтитах $R_{1-x}A_xCoO_3$ наблюдается стабилизация основного ферромагнитного (ФМ) состояния для $x > 0.18$ [8, 9]. Более сложные и интересные физические явления были обнаружены в анион-дефицитных оксидах кобальта $R_{0.5}A_{0.5}CoO_{3-\delta}$. К ним относятся фазовые переходы диэлектрик–металл, сопровождающиеся изменением спинового состояния ионов

[1)] N. T. Dang, L. S. Dubrovinsky, H.-P. Liermann, W. Morgenroth

[2)] e-mail: denk@nf.jinr.ru

Co^{3+}, эффект гигантского магнетосопротивления, магнитные фазовые переходы [1–4]. Подобные соединения могут быть получены в двух различных формах [1–4]. Разупорядоченная форма характеризуется перовскитной структурой с трехмерной сеткой октаэдров CoO_6, содержащих кислородные вакансии. Структурно упорядоченная форма имеет химическую формулу $RBaCo_2O_{5+\delta}$ (что эквивалентно $R_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.5+\delta/2}$ и демонстрирует наличие чередующихся слоев кислородных октаэдров CoO_6 и кислородно-дефицитных пирамид CoO_5). Разнообразие физических явлений, наблюдаемых в анион-дефицитных оксидах кобальта, связано со сложными корреляциями между спиновыми, зарядовыми, решеточными и орбитальными степенями свободы ионов Co^{3+} в кислородном окружении различной геометрии, а механизмы их формирования остаются малоизученными. Удобными модельными системами для изучения роли конкретных факторов, определяющих свойства анион-дефицитных кобальтитов, являются соединения $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ с немагнитным редкоземельным ионом и простой перовскитной кубической структурой. В них обнаружены эффект гигантского магнетосопротивления и изменение основного магнитного состояния с ферромагнитного (ФМ) на антиферромагнитное (АФМ) для $\delta > 0.1$ [10, 11]. Результаты недавних экспериментальных исследований показывают, что характер магнитного состояние анион-дефицитных оксидов кобальта может изменяться при воздействии высокого давления [12]. Однако структурные механизмы наблюдаемых явлений и их взаимосвязь с изменением спиновых состояний ионов Co^{3+} остаются неясными. В данной работе кристаллическая и магнитная структуры разупорядоченного анион-дефицитного оксида кобальта $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ исследованы методами рентгеновской и нейтронной дифракции при высоких давлениях до 30 и 5 ГПа соответственно.

Описание эксперимента. Керамические образцы $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ были получены стандартным методом твердофазного синтеза [13].

Эксперименты по рентгеновской дифракции в диапазоне давлений 0–30 ГПа при комнатной температуре выполнялись на Extreme Conditions Beamline (ECB) [14] на источнике синхротронного излучения 3-го поколения PETRA-III (DESY, Германия). Длина волны рентгеновского излучения в эксперименте составляла $\lambda = 0.2911(8)$ Å. Для регистрации дифрактограмм использовался плоский детектор на основе сцинтиллятора ScI (XRD 1621) PerkinElmer, расположенный на расстоянии 402.33 мм от образца. Полученные двумерные изображения были преобразованы в дифракционные спектры с помощью программы FIT2D [15]. Для получения высоких давлений использовалась камера с алмазными наковальнями BX90 [16], имеющими диаметр рабочей поверхности 250 мкм. Образец помещался в рениевую гаскету толщиной 30 мкм с диаметром отверстия 120 мкм. В качестве передающей давление среды использовался неон. Величина давления в камере измерялась по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.05 ГПа.

Эксперименты по нейтронной дифракции в диапазоне давлений 0–6 ГПа и температур 10–290 К проводились на дифрактометре ДН-12 [17] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высоких давлений с сапфировыми наковальнями [18]. Разрешение дифрактометра при угле рассеяния 90° составляет $\triangle d/d = 0.015$. Анализ экспериментальных данных проводился методом Ритвельда с помощью программ MRIA (кристаллическая структура) [19] и FullProf (магнитная структура) [13].

Полученные результаты и обсуждение. Рентгеновские дифракционные спектры кобальтита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$, измеренные при различных давлениях при комнатной температуре, представлены на рис. 1. При нормальных условиях данное соединение имеет кубическую структуру перовскита с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ и параметр элементарной ячейки $a = 3.958(1)$ Å, что хорошо

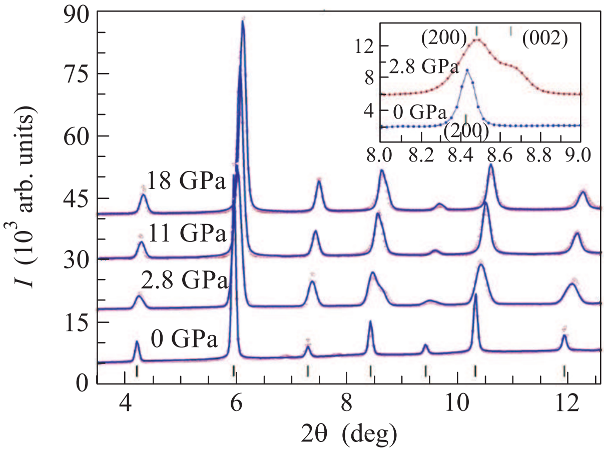

Рис. 1. Участки рентгеновских дифракционных спектров $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$, полученных при различных давлениях при комнатной температуре и обработанных с помощью метода Ритвельда. Показаны экспериментальные точки и рассчитанные профили, а также положения структурных рефлексов при $P = 0$ ГПа. На вставке представлено расщепление пика (200) при структурном фазовом переходе

согласуется с ранее полученными данными [10, 20]. При давлении $P = 2.8$ ГПа наблюдается расщепление структурных пиков (200) и (220) на углах рассеяния $2\theta = 8.5°$ и $12.0°$, что указывает на тетрагональное искажение исходной кубической решетки. Интенсивности компонент этих пиков соотносятся примерно как 2:1. Следовательно, параметры тетрагональной ячейки имеют соотношение $c < a$. Анализ дифракционных спектров методом Ритвельда показал, что при высоком давлении соединение $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ имеет тетрагональную структуру симметрии $P4/mmm$. Похожая тетрагональная фаза, но с другим типом тетрагонального искажения, $c > a$, наблюдалась и для стехиометрического аналога $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3$ при низких температурах и нормальном давлении [20]. Сжимаемость параметров тетрагональной ячейки $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ носит анизотропный характер (рис. 2). При увеличении

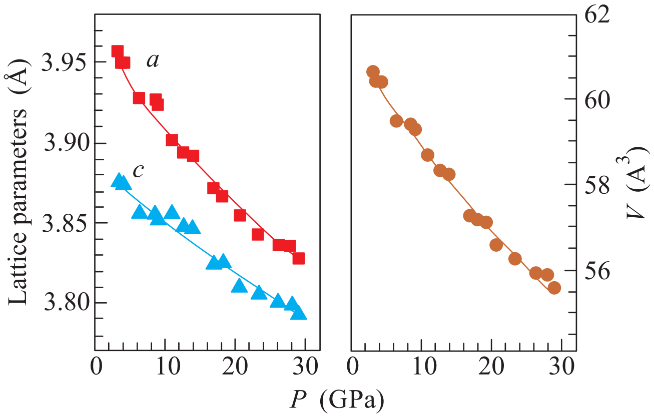

Рис. 2. Барические зависимости параметров (слева) и объема элементарной ячейки $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ (справа), интерполированного уравнением Берча–Мурнагана. Ошибки не превышают размеров символов

давления соотношение параметров c/a изменяется от 0.979 до 0.991, что эквивалентно увеличению соотношения $l_{(\text{Co-O})c}/l_{(\text{Co-O})ab}$ длин лежащей вдоль оси c и ориентированной в плоскости (ab) связей Co–O.

Зависимость объема элементарной ячейки от давления интерполировалась уравнением состояния Бёрча–Мурнагана [21]:

$$P = \frac{3}{2}B_0(x^{-7/3} - x^{-5/3})\left[1 + \frac{3}{4}(B' - 4)(x^{-2/3} - 1)\right], \tag{1}$$

где $x = V/V_0$ – относительное изменение объема элементарной ячейки, V_0 – объем элементарной ячейки при $P = 0$ ГПа, B_0 и B' – модуль всестороннего сжатия $B_0 = -V(dP/dV)_T$ и его производная по давлению $B' = (dB_0/dP)_T$. Рассчитанная с использованием фиксированных значений $B' = 4$ и $V_0 = 61.3(7)$ Å величина модуля всестороннего сжатия $B_0 = 235(5)$ ГПа больше аналогичных величин $B_0 = 165$ и 146 ГПа для соединений $LaCoO_3$ и $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ соответственно [6, 22]. Это можно объяснить отсутствием углового наклона кислородных октаэдров в тетрагональной структуре $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ в отличие от ромбоэдрических структур $LaCoO_3$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$. В результате сжатие решетки происходит только за счет сокращения межатомных связей.

Участки нейтронных дифракционных спектров $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$, измеренных при различных давлениях при низкой температуре ($T = 10$ K), представлены на рис. 3. При нормальном давлении и темпе-

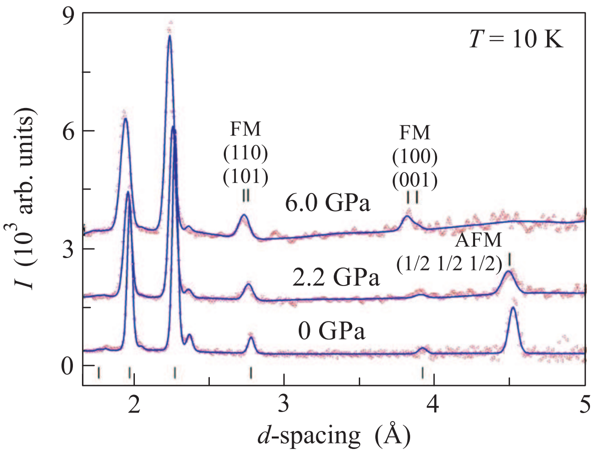

Рис. 3. Нейтронные дифракционные спектры $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$, полученные при различных давлениях при $T = 10$ K, обработанные по методу Ритвельда. Характерные магнитные пики исходной АФМ-фазы G-типа и индуцированной давлением ФМ-фазы обозначены как AFM и FM соответственно. Вертикальными штрихами показаны рассчитанные положения структурных пиков кубической фазы при нормальном давлении

ратурах ниже $T_N \approx 215$ K наблюдается появление магнитного рефлекса (1/2 1/2 1/2) при 4.51 Å, характерного для АФМ-состояния G-типа с магнитной подрешеткой $2a\times2a\times2a$. Рассчитанное значение упорядоченного магнитного момента ионов кобальта $\mu_{\text{AFM}} = 1.60(5)\,\mu_B$ при $T = 10$ K оказывается меньше, чем ожидаемое для ионов Co^{3+}, находящихся только в состояниях HS ($S = 2$) или IS ($S = 1$). Это указывает на присутствие заметного количества ионов кобальта в немагнитном LS-состоянии. При увеличении давления в области 0–5 ГПа наблюдается значительное уменьшение интенсивности магнитного пика (1/2 1/2 1/2). При более высоких давлениях наблюдается его полное исчезновение. Одновременно при $P > 5$ ГПа зафиксировано появление магнитного вклада в структурные пики (100) и (220) (рис. 3). Данное поведение указывает на изменение типа магнитного упорядочения в $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ с АФМ G-типа на ФМ под давлением. Из анализа температурных зависимостей упорядоченного магнитного момента Co (рис. 4) была рассчитана температура Кюри для ФМ-фазы. При $P = 6$ ГПа она составила $T_C = 158(5)$ К. Также был определен барический коэффициент температуры Нееля для исходной АФМ-фазы G-типа: $dT_N/dP = -12$ К/ГПа. Величина магнитного момента Co для ФМ-фазы составила $\mu_{FM} = 1.05(8)\,\mu_B$ при $P = 6$ ГПа и $T = 10$ К. Это примерно на 35 % меньше значения для АФМ-состояния при нормальном давлении. Последнее указывает на увеличение концентрации ионов Co^{3+} в LS-состоянии при высоком давлении. Ранее подобное изменение спиновых состояний ионов Co^{3+} из магнитного HS (IS) в немагнитное LS при высоком давлении наблюдалось в стехиометрических кобальтитах $LaCoO_3$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($x = 0.18{-}0.3$) и в нестехиометрическом соединении $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.62}$ [6, 22, 23].

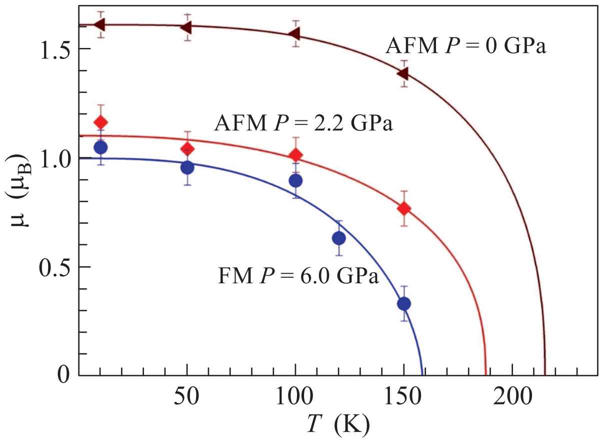

Рис. 4. Температурная зависимость упорядоченных магнитных моментов Co для АФМ и ФМ фаз при различных давлениях. Сплошные линии–интерполяция экспериментальных данных функцией $\mu/\mu_0 \sim [1 - (T/T_{FM(AFM)})^\alpha]^\beta$

Изменение магнитного состояния $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ под давлением существенно отличается от поведения родственных стехиометрических соединений $La_{0.5}A_{0.5}CoO_3$ (A = Sr, Ca), в которых формируется основное ФМ-состояние, а знак барической зависимости температуры Кюри определяется типом элемента A [22, 24]. Полученные экспериментальные данные позволяют обсудить возможные механизмы возникновения ферромагнитного состояния в кобальтите при высоком давлении. В предположении о равномерном распределении кислородных вакансий в объеме образца локальную структуру $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ можно представить как неупорядоченную систему, состоящую из ионов Co как в октаэдрическом (60 %), так и в пирамидальном (40 %) кислородном окружении. В локальном структурном масштабе это аналогично слоистой структуре упорядоченных кобальтитов $RBaCo_2O_{5.5}$. Для них было установлено, что при нормальном давлении ионы Co^{3+} в пирамидальном кислородном окружении (CoO_5) находятся в HS-состоянии, а в октаэдрическом окружении (CoO_6) – в LS-состоянии [25]. С учетом указанного выше процентного соотношения распределения ионов Co^{3+} в высокоспиновом (пирамидальные позиции) и низкоспиновом (октаэдрические позиции) состояниях и небольшого количества (10 %) ионов Co^{4+}, предположительно имеющих низкоспиновое состояние ($S = 1/2$), можно оценить величину магнитного момента Co: $\mu_{calc} = 1.54\,\mu_B$. Эта величина очень близка к экспериментальному значению $1.6(1)\,\mu_B$. Таким образом, формирование АФМ-состояния G-типа в кубической решетке $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ при нормальном давлении осуществляется через сверхобменное взаимодействие между ближайшими соседними ионами Co^{3+} в высокоспиновом HS-состоянии. Характерной особенностью магнитного упорядочения G-типа является наличие антиферромагнитных взаимодействий между ближайшими соседями и ферромагнитных взаимодействий между следующими за ближайшими соседями Co (рис. 5). Структурное разупорядочение ионов Co^{3+} в магнитном (HS) и немагнитном (LS) состояниях (рис. 5) приводит к усилению магнитной фрустрации и понижению температуры Нееля по сравнению с упорядоченным $LaBaCo_2O_{5.5}$ ($T_N = 260$ К) [11].

Наблюдаемое уменьшение магнитного момента Co на 35 % в диапазоне давлений 0–6 ГПа указывает на изменение спинового состояния ионов кобальта Co^{3+} в пирамидальном окружении кислорода с высокоспинового (HS) на низкоспиновое (LS). Данный эффект, имеющий место на фоне тетрагонального искажения кристаллической решетки, будет вызывать подавление АФМ сверхобменных взаимодействий между ближайшими соседями и усиление роли ФМ-взаимодействий между следующими за ближайшими соседями, а также Co^{3+}(HS)–Co^{3+}(LS)–Co^{3+}(HS) ФМ-взаимодействий в формировании магнитных свойств. Изменение баланса между этими конкурирующими взаимодействиями в поль-

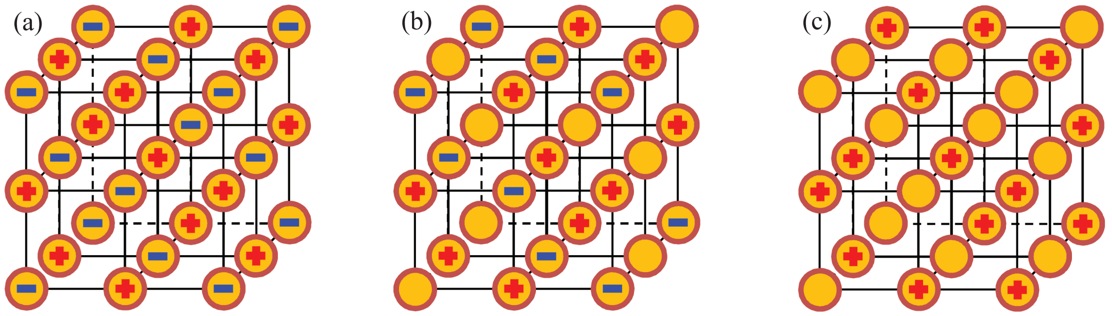

Рис. 5. Схематическое представление идеальной магнитной АФМ-структуры G-типа (a) и реальных АФМ (b) и ФМ (c) структур, формируемых в $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$. Знаки "+" и "−" обозначают параллельно и антипараллельно направленные магнитные моменты ионов Co^{3+} (HS). Пустые кружки соответствуют немагнитным ионам Co^{3+} (LS)

зу ферромагнитных и является возможной причиной индуцированного давлением ферромагнитного состояния в $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ (рис. 5). Отметим, что вклад от сверхобменных взаимодействий Co^{3+}(HS)–Co^{3+}(LS)–Co^{3+}(HS) считается определяющим для появления ФМ-состояния в тонких пленках $LaCoO_3$ с тетрагональными структурными искажениями [26], сходными с обнаруженными в $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$ при высоком давлении.

Следует отметить, что наши экспериментальные данные не могут однозначно исключить возможность альтернативного спинового перехода HS–IS ионов Co^{3+} под давлением и формирование основного ФМ-состояния за счет динамического кооперативного эффекта Яна–Теллера подобно системе $LaMn_{1-x}Ga_xO_3$ ($x \sim 0.5$–0.6) [27], в которой электронная конфигурация ионов Mn^{3+} аналогична Co^{3+} (IS). Для однозначного разделения двух вышеописанных механизмов магнитного перехода требуется проведение дополнительных XAS- и XMCD-экспериментов под давлением.

Заключение. Результаты настоящей работы показывают, что действие высокого давления вызывает фазовый переход антиферромагнетик–ферромагнетик в разупорядоченном анион-дефицитном соединении $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.8}$. Данный переход обусловлен конкурирующим характером АФМ и ФМ сверхобменных взаимодействий между ближайшими и следующими за ближайшими соседями, баланс которых контролируется стабилизацией немагнитного низкоспинового состояния ионов Co^{3+}, сопровождающейся тетрагональным искажением кристаллической структуры. Наблюдаемые изменения магнитного состояния указывают на важную роль магнитных взаимодействий между следующими за ближайшими соседями ионов Co^{3+}, в том числе находящимся в различных спиновых состояниях, в формировании магнитных свойств анион-дефицитных кобальтитов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ # 14-02-90051-Бел-а, а также BMBF (Германия), проект 05K10RFA. Авторы выражают благодарность проф. И.О. Троянчуку (НПЦ НАНБ по материаловедению, Минск, Беларусь) за предоставление образца для исследования и полезные обсуждения.

1. B. Raveau and M. M. Seikh, *Complex Cobalt Oxides: from Crystal Chemistry to Physics*, Wiley-VCH, Verlag (2012).
2. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **71**, 1421 (1997).
3. A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii, G. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **93**, 026401 (2004).
4. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak, and M. Baran, Phys. Rev. Lett. **80**, 3380 (1998).
5. M. A. Señarís-Rodríguez and J. B. Goodenough, J. Sol. State Chem. **116**, 224 (1995).
6. D. P. Kozlenko, N. O. Golosova, Z. Jirák, L. S. Dubrovinsky, B. N. Savenko, M. G. Tucker, Y. Le Godec, and V. P. Glazkov, Phys. Rev.B **75**, 064422 (2007).
7. K. Knížek, Z. Jirák, J. Hejtmánek, M. Veverka, M. Maryško, G. Maris, and T. T. M. Palstra, Eur. Phys. J. B **47**, 213 (2005).
8. M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, J. Baier, M. Cwik, K. Berggold, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, and T. Lorenz, Phys. Rev. B **69**, 094417 (2004).
9. J. Wu and C. Leighton, Phys. Rev. B **67**, 174408 (2003).
10. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, D. V. Karpinsky, and V. A. Sirenko, Low. Temp. Phys. **38**, 662 (2012).
11. E.-L. Rautama, V. Caignaert, P. H. Boullay, A. K. Kundu, V. Pralong, M. Karppinen, C. Ritter, and B. Raveau, Chem. Mater **21**, 102 (2009).

12. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, V. Sikolenko, V. Efimov, C. Ritter, T. Hansen, and D. M. Tobbens, Eur. Phys. J. B **86**, 435 (2013).
13. J. Rodríguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
14. H.-P. Liermann, W. Morgenroth, A. Ehnes, A. Berhauser, B. Winkler, H. Franz, and E. Weckert, J. Phys.: Conf. Ser **215**, 012029 (2010).
15. A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Hausermann, High Press. Res. **14**, 235 (1996).
16. I. Kantor, V. Prakapenka, A. Kantor, P. Dera, A. Kurnosov, S. Sinogeikin, N. Dubrovinskaia, and L. Dubrovinsky, Rev. Sci. Instrum. **83**, 125102 (2012).
17. V. L. Aksenov, A. M. Balagurov, V. P. Glazkov et al., Physica B **265**, 258 (1999).
18. V. P. Glazkov and I. N. Goncharenko, Fizika i Tekhnika Vysokih Davlenij (in Russian) **1**, 56 (1991).
19. V. B. Zlokazov and V. V. Chernyshev, J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).
20. F. Fauth, E. Suard, and V. Caignaert, Phys. Rev.B **65**, 060401 (2001).
21. F. J. Birch, J. Geophys. Res. **91**, 4949 (1986).
22. N. O. Golosova, D. P. Kozlenko, V. I. Voronin, and B. N. Savenko, Phys. Solid State **48**, 48 (2006).
23. N. O. Golosova, D. P. Kozlenko, L. S. Dubrovinsky, O. A. Drozhzhin, S. Ya. Istomin, and B. N. Savenko, Phys. Rev. B **79**, 104431 (2009).
24. Н. О. Голосова, Д. П. Козленко, Е. В. Лукин, Б. Н. Савенко, Письма в ЖЭТФ **92**, 114 (2010).
25. M. García-Fernández, V. Scagnoli, U. Staub, A. M. Mulders, M. Janousch, Y. Bodenthin, D. Mester, B. D. Patterson, A. Mirone, Y. Tanaka, T. Nakamura, S. Greiner, Y. Huang, and K. Conder, Phys. Rev. B **78**, 054424 (2008).
26. H. Hsu, P. Blaha, and R. M. Wentzcovitch, Phys. Rev. B **85**, 140404 (2012).
27. J. Blasco, J. García, J. Campo, M. C. Sánchez, and G. Subías, Phys. Rev. B **66**, 174431 (2002).