

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

FR 8900915

CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE SACLAY

CEA-CONF --9672

Service de Documentation

F91191 GIF SUR YVETTE CEDEX

L6

STRUCTURE ELECTRONIQUE ET LIAISON CHIMIQUE DES OXYDES  
SUPRACONDUCTEURS A HAUTE  $T_c$

GUPTA R.P.

CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91 - Gif-sur-Yvette (FR).  
Dept. de Technologie

GUPTA M.

Paris-11 Univ., 91 - Orsay (FR)

Communication présentée à : Meeting on high temperature ceramic superconductors

Caen (FR)

13-14 Sep 1988

GUPTA Michèle  
 Professeur, Institut des Sciences des Matériaux  
 Université Paris Sud  
 Bâtiment 415  
 91405 ORSAY

GUPTA Raju P.  
 Ingénieur, C.E.A. Saclay  
 Section de Recherches de Métallurgie Physique  
 91191 Gif sur Yvette Cedex

## RESUME

Les résultats des calculs de la structure électronique du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  sont discutés et comparés à ceux obtenus pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Une analyse de la contribution des différents sites atomiques à la densité d'états montre que les états au niveau de Fermi,  $E_F$ , ont un fort caractère bidimensionnel dû aux plans  $\text{CuO}_2$ . En outre, pour le composé au bismuth, la contribution des plans Bi-O est substantielle à  $E_F$ . Les éléments Y et Ba dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  et Ca et Sr dans  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  se comportent essentiellement comme des donneurs d'électrons, les densités d'états correspondantes sont très faibles à  $E_F$ . Une analyse des états de charge des différents atomes est présentée. Le rôle respectif des plans  $\text{CuO}_2$ , des chaînes Cu-O et des plans Bi-O sur les propriétés au niveau de Fermi est discuté.

## I. INTRODUCTION

Depuis la découverte des nouveaux supraconducteurs à haute température critique de la famille La-Ba-Cu-O par Bednorz et Müller [1], avec une  $T_c \sim 30$  K, un effort intensif a été consacré à la fois à la compréhension des mécanismes responsables de la supraconductivité à haute  $T_c$  et à la recherche de nouveaux matériaux à température critique plus élevée. Après la découverte de Bednorz et Müller, le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $T_c \sim 90$  K) a été isolé [2] et plus récemment des composés au bismuth [3] et au thallium [4] avec des  $T_c \sim 85$  K et 125 K ont été préparés. Tous ces composés ont un point commun, la présence de plans  $\text{CuO}_2$ . Très récemment toutefois, un nouveau composé sans cuivre  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_{3-y}$  a été préparé et est supraconducteur avec une  $T_c \sim 30$  K [5].

La connaissance de la structure électronique de ces systèmes est vitale pour la compréhension des mécanismes et pour la recherche de nouveaux matériaux puisque la température de transition ainsi que de nombreuses propriétés sont contrôlées par les électrons de la surface de Fermi. Dans cet article, nous discutons la structure électronique de deux cuprates supraconducteurs  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  et  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . Il a été généralement admis que la présence d'ions  $\text{Cu}^{3+}$  est nécessaire à la supraconductivité à haute  $T_c$  et que les composés contenant des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont non-métalliques et non supraconducteurs. Ainsi, dans un modèle purement ionique, le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  contient deux ions  $\text{Cu}^{2+}$  et un ion  $\text{Cu}^{3+}$  par maille. Si on étend le raisonnement au composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  en supposant que le bismuth est trivalent, on obtient la valence + 2 pour Cu. Donc ce composé devrait être isolant et non supraconducteur. Il est donc intéressant de comprendre

## SUMMARY

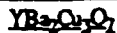
Results of the band structure calculations for the compound  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  are discussed and compared to those obtained for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . An analysis of the contribution of the densities of states at the different atomic sites shows that the states at the Fermi energy,  $E_F$ , have a strong bidimensional character due to the  $\text{CuO}_2$  planes. Moreover, for the bismuth compound, the contribution of the Bi-O planes at  $E_F$  is substantial. The elements Y and Ba in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , Ca and Sr in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  act essentially as electron donors, the corresponding densities of states at  $E_F$  are very small. An analysis of the electronic charge at the different atomic sites is presented. The respective roles of the  $\text{CuO}_2$  planes, Cu-O chains and Bi-O planes on the electronic properties at the Fermi level are discussed.

pourquoi ce composé est métallique et supraconducteur avec une  $T_c \sim 85$  K. Nous discuterons la notion de valence de Cu et la question du nombre de trous sur les sites de l'oxygène.

Les cuprates supraconducteurs sont caractérisés par la présence de plans  $(\text{CuO}_2)^{2-}$ . Les interactions dominantes dans le plan s'établissent entre les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  du cuivre et les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  des atomes d'oxygène. Ces interactions donnent naissance à des orbitales  $\sigma$  liantes et antiliantes, la largeur totale des bandes correspondantes est de l'ordre de 8 eV. La bande antiliante est à demi-remplie et l'énergie de Fermi est située exactement au milieu de la bande. La surface de Fermi est carrée et présente de fortes propriétés de nesting [6, 7]. Ceci conduit à une instabilité électronique de type onde de densité de spin et dans ce cas, le composé est non-métallique et antiferromagnétique. Un débat est ouvert sur la possibilité d'expliquer l'existence de l'état isolant antiferromagnétique à l'aide de l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale pour le traitement des corrélations électroniques. Mises à part les interactions de type  $\sigma$  discutées précédemment, les autres interactions orbitales jouent un rôle moins important, en particulier au niveau de Fermi. Elles donnent naissance à des états en milieu de bande, éloignés du niveau de Fermi. Les composés sont métalliques et supraconducteurs quand ils sont dopés, soit chimiquement, soit en modifiant la stoechiométrie en oxygène.

Discutons tout d'abord la structure électronique du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

## II. STRUCTURE ELECTRONIQUE DU COMPOSE



La structure cristallographique a été déterminée par diffraction de neutrons [8]. La maille élémentaire est représentée sur la Fig. 1. Ce composé comporte deux types de sites de cuivre, un site noté  $\text{Cu}_1$  et deux sites notés  $\text{Cu}_2$ . Les atomes d'oxygène sont absents dans les plans de l'yttrium et le long de l'axe  $-a$  des plans  $\text{Cu}_1$ . Les atomes  $\text{Cu}_2$  ont une coordination pyramidale avec les atomes d'oxygène alors que les atomes  $\text{Cu}_1$  ont une configuration de plan carré. Les atomes d'oxygène désignés par  $\text{O}_6$  forment un pont entre les atomes  $\text{Cu}_1$  et  $\text{Cu}_2$ . Toutefois la distance  $\text{Cu}_2 - \text{O}_6$  est  $\sim 20\%$  plus grande que la distance moyenne  $\text{Cu}-\text{O}$  dans la maille. Ceci rend les interactions  $\text{Cu}_2-\text{O}_6$  relativement faibles et l'on peut donc considérer que les atomes  $\text{Cu}_2$  et les atomes d'oxygène  $\text{O}_1$  et  $\text{O}_2$  des plans (a, b) forment une structure bidimensionnelle avec une configuration locale de plan carré. On remarque que la distance  $\text{Cu}_1-\text{O}_6$  est plus courte que la distance  $\text{Cu}_1-\text{O}_4$  le long de l'axe  $-b$ , donc les atomes  $\text{Cu}_1$  qui forment les chaînes  $(\text{CuO}_3)^{3-}$  le long de l'axe  $-b$  ont localement une configuration voisine de celle de plan carré.

La densité d'états totale pour ce composé est représentée sur la Fig. 2. Nos calculs ont été réalisés en utilisant la méthode des liaisons fortes par récursion [9] sur des agrégats d'environ 2000 atomes. Les énergies sont relatives à l'énergie de Fermi,  $E_F$ . Comme indiqué précédemment,  $E_F$  coupe la partie antilienne des états  $\text{Cu}-\text{O}$ . Nous obtenons une densité d'états au niveau de Fermi,  $N(E_F) = 2,91$  états/eV-maille [10], une valeur en bon accord avec d'autres calculs ab-initio [11]. La valeur de  $N(E_F)$  est plutôt faible pour un supraconducteur à haute  $T_c$ . Si on associe cette densité d'états uniquement aux atomes de cuivre, ceci correspondrait à une valeur moyenne de 0,97 états/eV-atome Cu, valeur trois fois plus forte que la valeur de 0,29 états/eV-atome Cu dans le cuivre métallique. Toutefois, comme indiqué plus bas, cette assignation de la densité d'états n'est pas correcte puisqu'une fraction non négligeable de  $N(E_F)$  provient des états  $p$  des atomes d'oxygène.

Afin de mieux comprendre la nature des interactions chimiques nous avons décomposé les densités d'états sur les différents sites atomiques. Sur la Fig. 3, la colonne de gauche correspond aux atomes des plans  $\text{CuO}_2$  et la colonne de droite aux atomes des chaînes  $\text{CuO}_3$ . Nous remarquons que les densités d'états partielles sur les sites des chaînes sont beaucoup plus faibles que sur les sites des plans. Les états  $p$  de l'oxygène ne sont pas entièrement remplis et nous obtenons des trous à la fois dans les états  $d$  du cuivre et dans les états  $p$  des oxygènes. Ceci apparaît clairement dans la Table I où sont indiqués les densités d'états et le nombre d'électrons sur les différents sites atomiques. Nous obtenons une valeur de la densité d'états à  $E_F$  de 1,11 états/eV par plan  $\text{CuO}_2$ . Les résultats du Tableau I montrent que les atomes de cuivre des chaînes et des plans ont essentiellement la même charge ; celle-ci est sensiblement différente de la valeur attendue dans le cadre d'un modèle ionique. Donc, à strictement parler, il est difficile de faire une distinction entre ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{3+}$ , et le modèle ionique n'est pas correct. Il est plus approprié de raisonner en terme de caractère mixte iono-covalent. L'état de valence  $\text{Cu}^{2+}$  n'est pas localisé sur le site  $\text{Cu}_2$  mais est partagé entre  $\text{Cu}_2$  et les atomes d'oxygène des plans  $\text{CuO}_2$  désignés par  $\text{O}_1$  et  $\text{O}_2$ . De façon analogue, l'état de valence  $\text{Cu}^{3+}$  n'est pas associé au seul site  $\text{Cu}_1$  mais est partagé par le site  $\text{Cu}_1$  et les

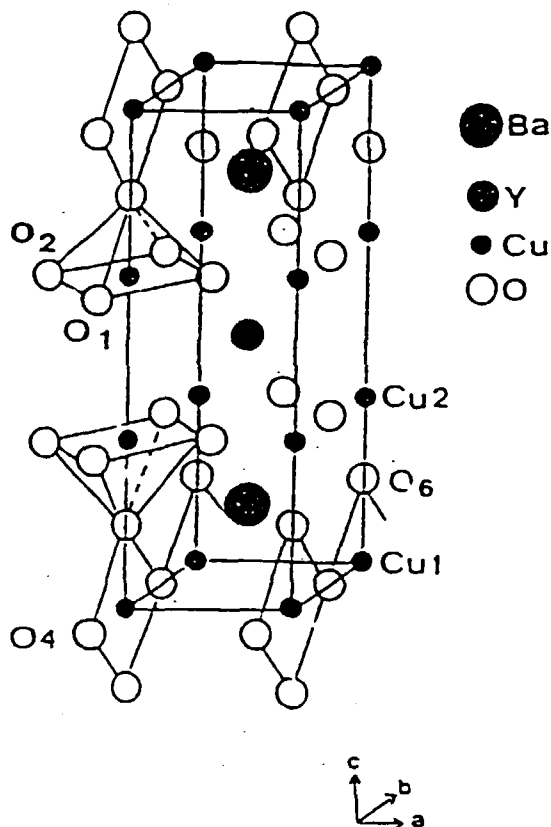


Figure 1 : La maille élémentaire orthorhombique de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

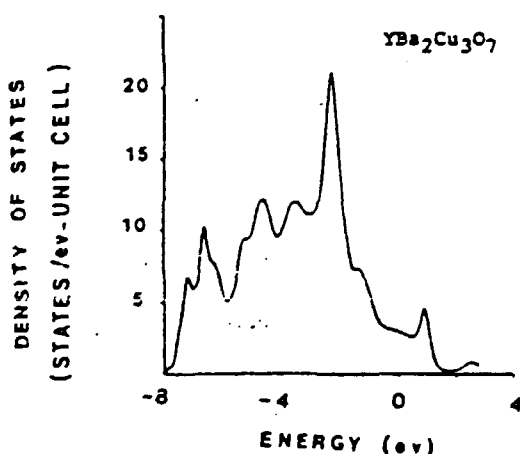


Figure 2 : Densité d'états totale de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (états/eV-maille). Le zéro des énergies est l'énergie de Fermi.

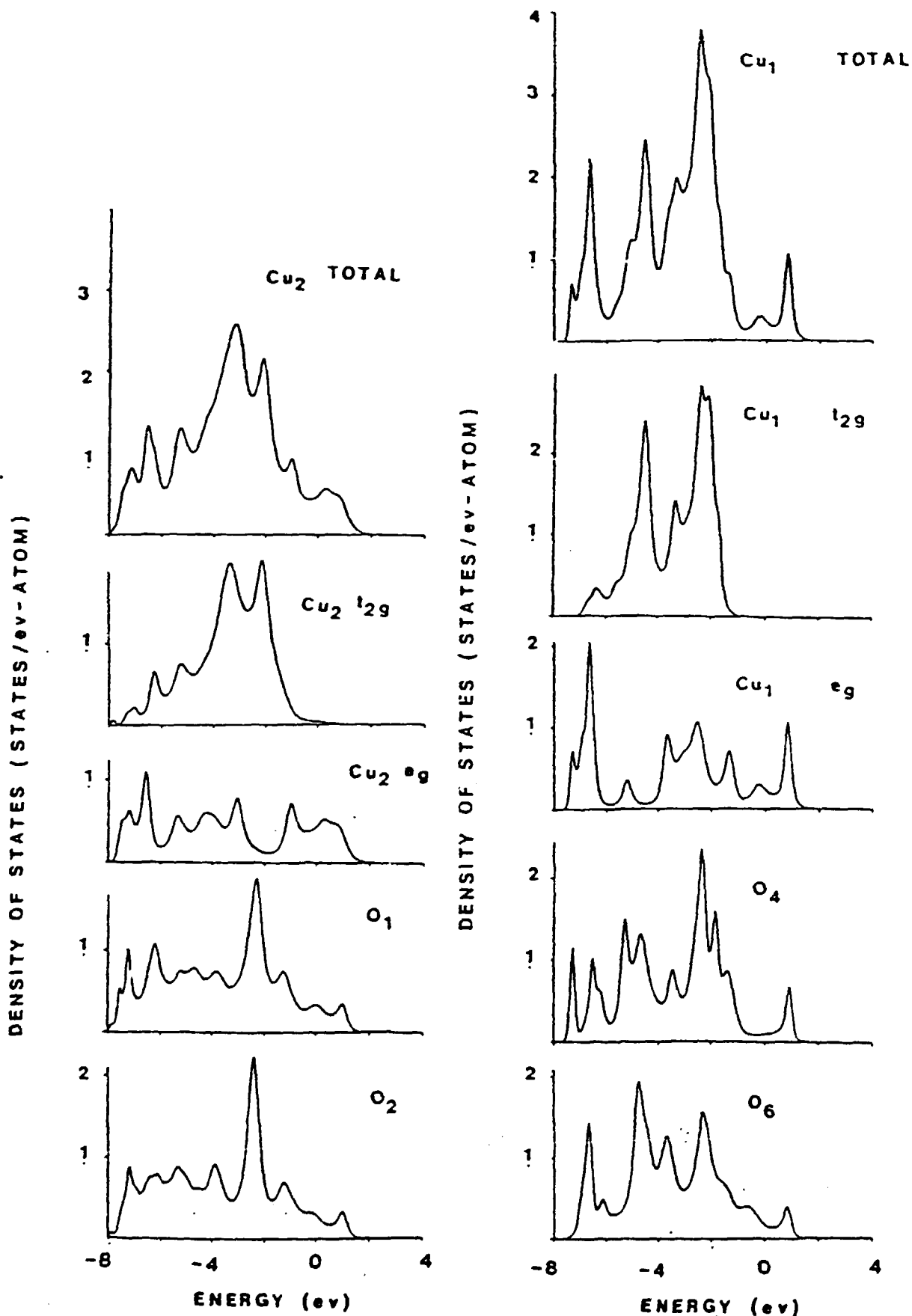


Figure 3 : Densités d'états locales de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (états/eV-atome) décomposées sur les différents sites atomiques :  $\text{Cu}_2$  et ses atomes d'oxygène voisins (colonne de gauche) ;  $\text{Cu}_1$  et ses atomes d'oxygène voisins (colonne de droite). Le zéro des énergies est l'énergie de Fermi.

Tableau I:  $YBa_2Cu_3O_7$

Décomposition de la densité d'états au niveau de Fermi du composé  $YBa_2Cu_3O_7$  sur les différents sites atomiques,  $n(E_F)$ , (états/eV-atomes), et nombre d'électrons,  $n$ , (électrons p pour les atomes d'oxygène et électrons d pour les autres sites). Les notations sont celles de la Fig. 1.

Sites atomiques	$n(E_F)$	$n$
Cu <sub>1</sub>	0.23	9.45
Cu <sub>2</sub>	0.48	9.36
Y	0.01	0.42
Ba	0.00	0.19
O <sub>1</sub>	0.33	5.51
O <sub>2</sub>	0.30	5.55
O <sub>4</sub>	0.09	5.61
O <sub>6</sub>	0.18	5.65

atomes d'oxygène voisins désignés par O<sub>4</sub> et O<sub>6</sub>. Les résultats du Tableau I montrent que la bande antiliante associée aux plans CuO<sub>2</sub> est moins qu'à demi-remplie et celle associée aux unités CuO<sub>3</sub> des chaînes linéaires est presque entièrement vide. En fait, nous trouvons que approximativement 0,6 électrons sont transférés des plans CuO<sub>2</sub> vers les unités CuO<sub>3</sub> des chaînes. Si nous adoptons ce point de vue, le rôle des chaînes apparaît analogue à celui d'un dopage chimique agissant sur les plans CuO<sub>2</sub> dans les composés de la famille

$La_{2-x}Ba_xCuO_4$ . Toutefois, les chaînes CuO<sub>3</sub> du composé  $YBa_2Cu_3O_7$  ne sont pas uniquement des donneurs d'électrons inertes. Leur structure électronique est fortement liée à celle des plans CuO<sub>2</sub> et ces chaînes peuvent également jouer un rôle plus subtil dans l'existence de la supraconductivité à haute T<sub>c</sub>.

Nous remarquons également, dans le Tableau I que les sites Y et Ba ont une densité d'états quasiment nulle au niveau de Fermi et que ces sites se comportent essentiellement comme des donneurs d'électrons dans le réseau. Le fait que la densité d'états de Y au voisinage de E<sub>F</sub> est négligeable a des conséquences importantes. Ceci suggère que lorsque l'yttrium est remplacé par un ion de terre rare magnétique, il n'y a pas de possibilité de couplage entre les électrons 4f des différents sites atomiques de terre rare, par l'intermédiaire d'une interaction d'échange indirecte de type RKKY (Ruderman - Kittel - Kasuya - Yoshida) mettant en jeu les électrons de conduction au voisinage de E<sub>F</sub>. Les moments magnétiques des électrons 4f ne peuvent donc pas détruire la supraconductivité qui est contrôlée par les électrons au niveau de Fermi. Le couplage entre électrons 4f sur les différents sites atomiques et l'ordre magnétique est toutefois possible par l'intermédiaire d'excitations virtuelles entre états occupés en dessous de E<sub>F</sub> et états vides. On s'attend à ce que ce couplage soit faible. Nos résultats sont donc compatibles à la fois avec l'existence d'un ordre magnétique dans les composés où Y est substitué par une terre rare, et avec la persistance de la supraconductivité dans ces systèmes.

### III - STRUCTURE ELECTRONIQUE DU COMPOSÉ



Nous avons étudié la structure électronique du composé  $Bi_2Sr_2CaCu_3O_8$ , souvent appelé phase 2212, qui est l'un des systèmes à haute T<sub>c</sub> récemment découvert par Maeda et al. [3]. Pour des raisons de simplicité, nous avons

utilisé la maille tétragonale centrée représentée sur la Fig. 4 dont les paramètres ont été proposés par Tarascon et al. [12]. Cette structure est caractérisée par l'existence de doubles plans CuO<sub>2</sub> et de doubles plans BiO. Les plans CuO<sub>2</sub> sont séparés par des couches de calcium tandis que des plans SrO sont intercalés entre les plans CuO<sub>2</sub> et les plans BiO. Pour le calcul nous avons utilisé un agrégat d'environ 4000 atomes. La densité d'états totale de  $Bi_2Sr_2CaCu_3O_8$  ainsi que la densité d'états locale de type -d au site du cuivre et de type -p aux sites des oxygènes et du bismuth sont représentées sur la Fig. 5. La valeur de la densité d'états totale à E<sub>F</sub>,  $N(E_F) = 3,11$  états/eV-maille, est modeste et du même ordre de grandeur que celle calculée pour  $YBa_2Cu_3O_7$ . Pour l'oxyde 2212, comme pour  $YBa_2Cu_3O_7$  la Fig. 5 montre que le niveau de Fermi coupe la partie antiliante des états d de Cu et p des oxygènes des plans CuO<sub>2</sub>. En outre, nous obtenons (voir Fig. 5) à l'énergie de Fermi, une contribution substantielle des états 6p de Bi et 2p de l'oxygène des plans BiO. La Fig. 5 montre que la contribution à E<sub>F</sub> des atomes d'oxygène des plans SrO est beaucoup plus faible que celle des autres atomes d'oxygène, ces oxygènes pontants assurent un faible couplage entre plans CuO<sub>2</sub> et plans BiO. Nous remarquons que, malgré l'importance des états 6p de Bi à E<sub>F</sub>, la majorité de ces états sont situés entre 2 et 3 eV au dessus de E<sub>F</sub>. La contribution des états liants 6p de Bi et des états 2p de l'oxygène des plans BiO, observée entre - 2 eV et - 7 eV (voir Fig. 5) est beaucoup plus faible. Les valeurs des densités d'états à l'énergie de Fermi ainsi que l'analyse de la charge des composés 2212 sont présentées dans le Tableau II. La contribution à E<sub>F</sub> de Sr

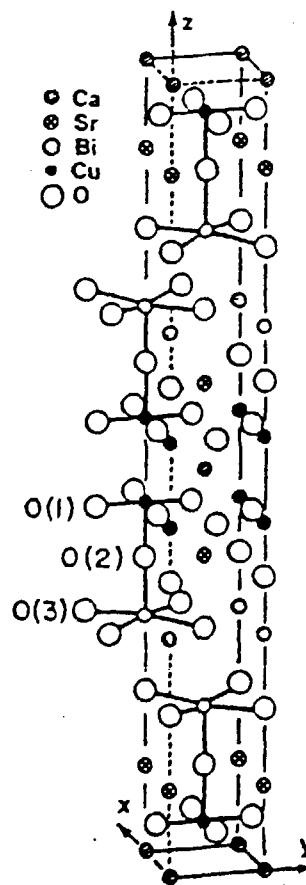


Figure 4 : La maille élémentaire tétragonale centrée de  $Bi_2Sr_2CaCu_3O_8$  d'après Tarascon et al.

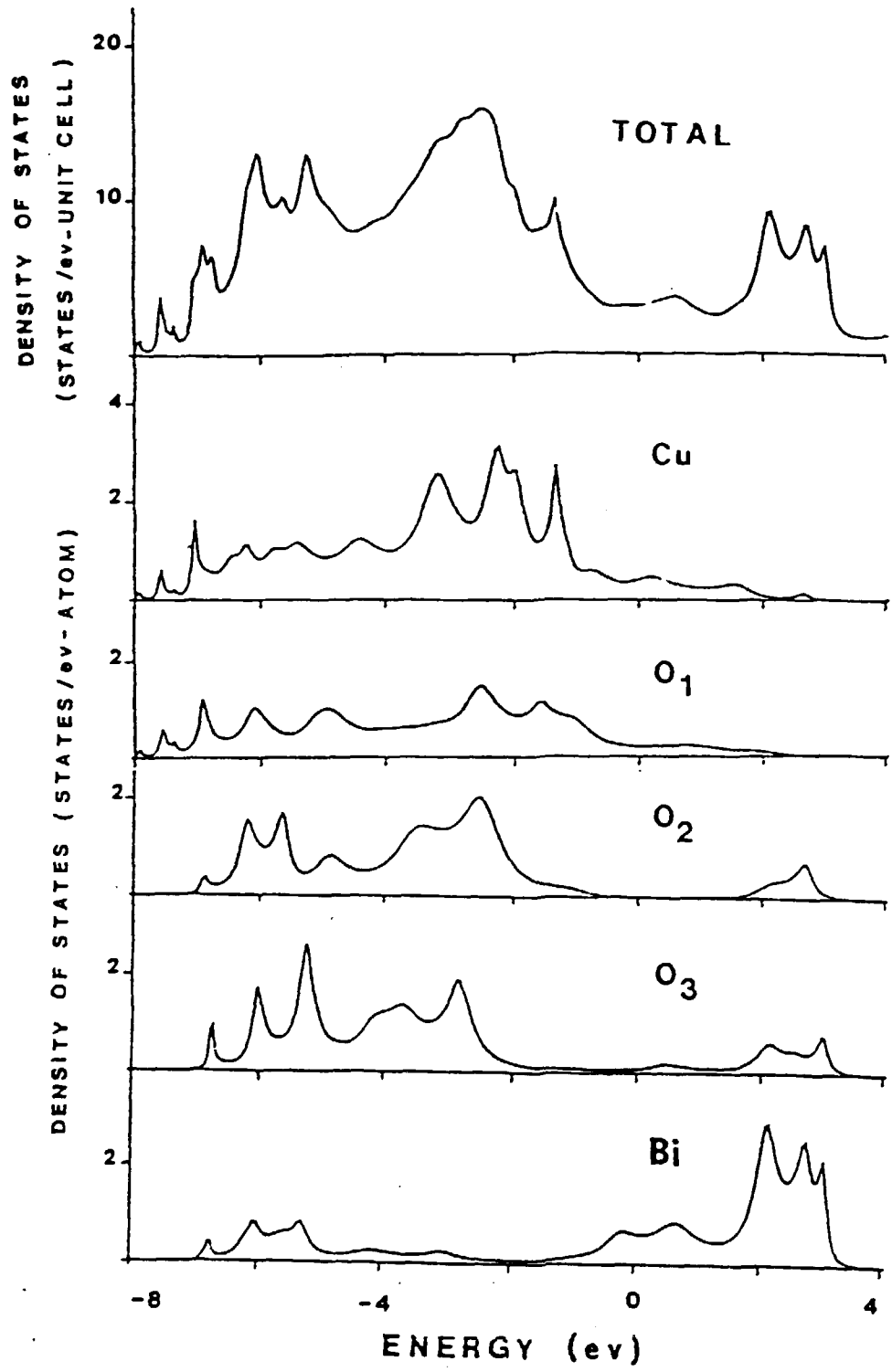


Figure 5 : Densité d'états totale de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (états/eV-maille) et densités d'états locales décomposées sur les différents sites atomiques (états/eV-atome) : O<sub>1</sub> est l'oxygène des plans  $\text{CuO}_2$ , O<sub>2</sub> celui des plans  $\text{BiO}$  et O<sub>3</sub> est l'oxygène pontant comme indiqué sur la Figure 4.

Tableau II :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 

Décomposition de la densité d'états au niveau de Fermi du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  sur les différents sites atomiques,  $n(E_F)$ , (états/eV-atomes), et nombre d'électrons,  $n$ , (électrons p pour les atomes d'oxygène et de bismuth et électrons d pour les autres sites). Les notations sont celles de la Fig. 4

Site atomique	$n(E_F)$	$n$
Cu	0.414	9.293
O <sub>1</sub>	0.206	5.468
O <sub>2</sub>	0.014	5.376
O <sub>3</sub>	0.082	5.012
Bi	0.628	1.953
Sr	0.004	0.300
Ca	0.003	0.260

et Ca est quasiment nulle et ces systèmes sont fortement ioniques. Les plans de calcium peuvent être considérés comme pratiquement isolants. Nos résultats montrent que le composé 2212 a un fort caractère bidimensionnel dû aux plans  $\text{CuO}_2$  et  $\text{BiO}$ . La contribution à  $E_F$  des états 6p de Bi est substantielle comme on peut le voir dans le Tableau II. On peut remarquer que contrairement aux résultats de structure de bandes obtenus par la méthode LAPW [13] qui prennent seulement en compte dans l'analyse de la charge, les états à l'intérieur des sphères de muffin-tin, notre calcul prend en compte la totalité des états ceci explique que notre valeur de la densité d'états 6p de Bi à  $E_F$  soit plus forte, car ces états ont une grande extension spatiale. Notre calcul suggère une forte anisotropie du composé 2212, la densité d'états sur le site de l'oxygène pontant ( $\text{O}_2$ ) situé sur l'axe -c est beaucoup plus faible que celle de l'oxygène pontant du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Les résultats du Tableau II montrent que les bandes antiliantes des plans  $\text{CuO}_2$  sont moins qu'à demi-remplies et que les bandes  $\text{BiO}$  se comportent comme un réservoir d'électrons comme les chaînes  $\text{CuO}$  du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . En accord avec d'autres calculs nous trouvons que  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  se comportent comme des matériaux auto-dopés. En effet, dans ces systèmes la bande antiliante des plans  $\text{CuO}_2$  est moins qu'à demi-remplie car les états associés aux plans  $\text{BiO}$  et chaînes  $\text{CuO}$  respectivement contiennent des électrons. Le même effet de bande antiliante moins qu'à demi-remplie est obtenu par dopage chimique dans le composé  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x(\text{Ba}_2)\text{CuO}_4$ .

#### IV - CONCLUSIONS

Nous avons montré que, en dépit de la valeur formelle +2 du cuivre dans le composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , la position du niveau de Fermi est comparable à celle du système  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . En effet, les plans  $\text{Bi-O}$  ou les chaînes  $\text{Cu-O}$  respectivement dans les composés  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  jouent le rôle de réservoir d'électrons et conduisent à une situation de bande antiliante moins qu'à demi-remplie pour les plans  $\text{CuO}_2$ . Cette position de  $E_F$ , proche d'une situation conduisant à une instabilité électronique pourrait jouer un rôle important dans le mécanisme de supraconductivité à haute  $T_c$ . Il est à noter qu'une situation semblable est obtenue par dopage chimique dans le composé supraconducteur sans cuivre ( $T_c \sim 30$  K),  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  [14].

1. J.G. Bednorz and K.A. Muller, Z. Phys. B. **64**, 189 (1986)
2. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987)
3. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, J. Appl. Phys. Lett. **27**, L 209 (1988)
4. Z.Z. Sheng, A.M. Hermann, A. El Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta and R.J. Matson, Phys. Rev. Lett. **60**, 937 (1988)
5. L.F. Mattheiss, E.M. Gyorgy and D.W. Johnson Jr, Phys. Rev. B **37**, 3745 (1988)  
R.J. Cava et al., Nature **332**, 814 (1988)
6. J. Friedel, J. Physique **48**, 1787 (1987)
7. J. Labbé et J. Bok, Europhys. Lett. **3**, 1225 (1987)
8. J.J. Capponi et al., Europhys. Lett. **3**, 1301 (1987)
9. R. Haydock, V. Heine and M.J. Kelly, Solid State Phys. **35**, 1 (1980)
10. R.P. Gupta and M. Gupta, J. Phys. C **20**, L 1021 (1987)
11. L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Solid State Comm. **63**, 395 (1987); S. Massida, J. Yu, A.J. Freeman and D.D. Koelling, Phys. Lett. **122**, 198 (1987)
12. J.M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B.G. Bagley, L.H. Greene, W.R. Mc Kinnon, G.W. Hall, M. Giroud and D.M. Huang, Phys. Rev. B **37**, 9382 (1988)
13. M.S. Hybertsen and L.F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. **60**, 1661 (1988)  
S. Massida, Y. Yu and A.J. Freeman, Physica C **152**, 251 (1988)
14. L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **60**, 2681 (1988)