

05

Конкуренция орбитальных, зарядовых и спиновых степеней свободы в ян-теллеровских магнетиках

© А.С. Москвин

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия
Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия
E-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2024 г.

Принята к публикации 8 мая 2024 г.

Ян-теллеровские (ЯТ) магнетики — соединения на основе ян-теллеровских $3d$ - и $4d$ -ионов с конфигурациями типа $t_{2g}^{n_1} e_g^{n_2}$ в высокосимметричном окружении и с основным орбитальным E -дублетом — характеризуются конкуренцией различных электронных степеней свободы при сильном электрон-решеточном взаимодействии. В настоящей работе мы представляем обобщенную модель эффективных зарядовых триплетов, позволяющую в рамках единого подхода и в наиболее общем виде учитывать зарядовые, спиновые, орбитальные и решеточные степени свободы для так называемых однозонных ЯТ-магнетиков типа редкоземельных никелатов $RNiO_3$.

Ключевые слова: ян-теллеровские магнетики, модель зарядовых триплетов, эффективный спин-псевдоспин-орбитальный гамильтониан, электронно-колебательное взаимодействие.

DOI: 10.61011/FTT.2024.06.58242.15NN

1. Введение

К ян-теллеровским (ЯТ) магнетикам мы относим соединения на основе ян-теллеровских $3d$ - и $4d$ -ионов с конфигурациями типа $t_{2g}^{n_1} e_g^{n_2}$ в высокосимметричном октаэдрическом, кубическом или тетраэдрическом окружении и с основным орбитальным E -дублетом [1–5]. Это соединения на основе тетра-комплексов с конфигурацией d^1 (Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+}), низкоспиновой (LS) конфигурацией d^3 (V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+}), высокоспиновой (HS) конфигурацией d^6 (Fe^{2+} , Co^{3+}), окта-комплексы с HS-конфигурацией d^4 (Cr^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{4+} , Ru^{4+}), LS-конфигурацией d^7 (Co^{2+} , Ni^{3+} , Pd^{3+}), а также окта-комплексы с конфигурацией d^9 (Cu^{2+} , Ni^{1+} , Pd^{1+} , Ag^{2+}) [2–5] (см. табл. 1).

Все ЯТ-конфигурации d -ионов включают один e_g -электрон или одну e_g -дырку сверх устойчивых, полностью или наполовину заполненных, оболочек. В этом смысле они похожи на конфигурации многочисленного семейства ионов с одним ns -электроном сверх заполненных оболочек, например $6s$ -электроном в Hg^+ , Tl^{2+} , Pb^{3+} , Bi^{4+} . Эти ионные конфигурации являются неустойчивыми относительно реакции диспропорционирования, или даже несуществующими (missing oxidation states [6]). Так, в $BaBiO_3$ вместо номинальной валентности $4+$ висмут предпочитает устойчивые валентные состояния Bi^{3+} и Bi^{5+} с полностью заполненными оболочками. Однако, в отличие от ионов с ns -электронами для ЯТ-ионов мы имеем дело с орбитальным вырождением для e_g -электронов/дырок, а значит, возможностью конкуренции между эффектом Яна–Теллера, приводящим к

орбитальному упорядочению [1], и эффектом анти-ЯТ-диспропорционирования, приводящим к формированию системы электронных и дырочных центров S -типа с орбитально невырожденным основным состоянием [2–5], эквивалентной системе эффективных композитных спин-синглетных или спин-триплетных бозонов в немагнитной, или магнитной решетке (см. табл. 1).

В класс ЯТ-магнетиков попадает большое число перспективных материалов с конкуренцией орбитальных, спиновых и зарядовых степеней свободы, находящихся в центре внимания современной физики конденсированного состояния, таких как манганиты $RMnO_3$, ферраты $(Ca, Sr)FeO_3$, рутенаты RuO_2 , $(Ca, Sr)RuO_3$, $(Ca, Sr)_2RuO_4$, широкий ряд ферропниктидов ($FePn$) и феррохалькогенидов ($FeCh$), $3D$ -никелаты $RNiO_3$, $3D$ -купрат $KCuF_3$, $2D$ -купраты (La_2CuO_4, \dots) и никелаты $RNiO_2$, соединения на основе серебра (AgO , AgF_2), рутено-купраты $RuSr_2GdCu_2O_8 \dots$ [1–5] (см. табл. 1). Эти материалы обладают богатым спектром уникальных свойств от различных типов орбитального [1], спинового, зарядового, а также спин-зарядового упорядочения, необычного металлического поведения („strange, bad metal“), до переходов металл-изолятор и „экзотической“ спин-триплетной сверхпроводимости [2–5]. Ряд ЯТ-магнетиков либо являются мультиферроиками ($RMnO_3$, CuO [7,8]), либо рассматриваются как перспективные мультиферроики ($RNiO_3$ [9]).

Модель анти-ЯТ диспропорционирования предсказывает спин-триплетную сверхпроводимость в рутенатах Sr_2RuO_4 и RuO_2 , ферропниктидах/халькогенидах $FePn/FeCh$, манганите $LaMnO_3$, хотя в большинстве

Таблица 1. Примеры ян-теллеровских $3d^n$ - и $4d^n$ -конфигураций и ионов с указанием локальной симметрии, структуры эффективного композитного бозона и соответствующей решетки, формируемых в результате реакции анти-ян-теллеровского диспропорционирования. В последнем столбце представлены примеры реальных ЯТ-магнетиков

ЯТ-конфигурация ЯТ-ионы	Симм.	LS/HS	Композитный бозон	Решетка	Примеры соединений
$3d^1(e_g^1): ^2E$ Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{5+}	Тетра	—	$e_g^2: ^3A_{2g}$ $s = 1$	A_{1g} $S = 0$	β - Sr_2VO_4 (Sr,Ba) $_3Cr_2O_8$
$3d^3(e_g^3): ^2E$ V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	Тетра	LS	$e_g^2: ^3A_{2g}$ $s = 1$	A_{1g} $S = 0$	$Ba_2VGe_2O_7$ (?)
$3d^4(t_{2g}^3 e_g^1): ^5E$ $Cr^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{4+}$	Окта	HS	$e_g^2: ^3A_{2g}$ $s = 1$	A_{2g} $S = 3/2$	CrO, CrF_2 Sr_2FeO_4 (Ca,Sr,Ba) FeO_3 (Ca,Sr,Ba) $_3Fe_2O_7$ $RMnO_3, LaMn_7O_{12}$
$4d^4(t_{2g}^3 e_g^1): ^5E$ Ru^{4+}	Окта	HS	$e_g^2: ^3A_{2g}$ $s = 1$	A_{2g} $S = 3/2$	(Ca,Sr) $_2RuO_4$ (Ca,Sr) RuO_3, RuO_2 (Ca,Sr) $_3Ru_2O_7$
$3d^6(e_g^3 t_{2g}^3): ^5E$ Fe^{2+}, Co^{3+}	Тетра	HS	$e_g^2: ^3A_{2g}$ $s = 1$	A_{1g} $S = 3/2$	$FePn, FeCh, Na_5CoO_4$
$3d^7(t_{2g}^6 e_g^1): ^2E$ Co^{2+}, Ni^{3+}	Окта	LS	$e_g^2: ^3A_{2g}$ $s = 1$	A_{1g} $S = 0$	$RNiO_3$ (Li,Na,Ag) NiO_2
$3d^9(t_{2g}^6 e_g^3): ^2E$ Cu^{2+}, Ni^{+}	Окта	—	$e_g^2: ^3A_{2g}$ $s = 1$	A_{1g} $S = 0$	$CuF_2, KCuF_3, K_2CuF_4$
$4d^9(t_{2g}^6 e_g^3): ^2E$ Pd^{+}, Ag^{2+}	Окта	—	$e_g^2: ^3A_{2g}$ $s = 1$	A_{1g} $S = 0$	AgO ($Ag^1 + Ag^{3+}O_2$)
$3d^9(t_{2g}^6 e_g^3): ^2B_{1g}$ Cu^{2+}, Ni^{+}	Окта* квадр	—	$t_{1g}^2: ^1A_{1g}$ $s = 0$	A_{1g} $S = 0$	HTSC cuprates $CuO, RNiO_2$
$4d^9(t_{2g}^6 e_g^3): ^2B_{1g}$ Pd^{+}, Ag^{2+}	квадр	—	$t_{1g}^2: ^1A_{1g}$ $s = 0$	A_{1g} $S = 0$	$AgF_2, KAgF_3$ $Cs_2AgF_4, LaPdO_2$ (?)

известных „кандидатов“ ($Ca(Sr)FeO_3, RNiO_3, AgO$) реализуется тот или иной спин-зарядовый порядок [2–5]. Модель, в частности, предполагает, что сверхпроводящие носители в соединениях $FePn/FeCh$ состоят из e_g -дырок, а не из t_{2g} -электронов [2–5,10], как предсказывает одноэлектронная мульти-орбитальная зонная модель. Наиболее оптимальные условия для ВТСП с бесспиновыми локальными бозонами и бесспиновой решеткой могут быть достигнуты только для низкосимметричных квазидвумерных d^9 -систем, таких как 2D-купраты и никелаты.

В работах [11–20] для описания электронной структуры и фазовых диаграмм квазидвумерных купратов типа $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ была предложена и развита модель зарядовых триплетов, в рамках которой удалось смоделировать сложные фазовые диаграммы CuO_2 -плоскостей, являющиеся результатом конкуренции ферми-металлического и антиферромагнитного диэлектрического состояния, зарядового упорядочения и спин-синглетной бозонной сверхпроводимости.

В данной работе мы представляем обобщенную модель эффективных зарядовых триплетов, позволяющую в наиболее общем виде учитывать конкуренцию зарядовых, спиновых, орбитальных и решеточных степеней свободы для так называемых однозонных ЯТ-магнетиков [3] типа редкоземельных никелатов $RNiO_3$ (R — редкая земля или иттрий) [21].

2. Модель зарядовых триплетов: $\Sigma = 1$ псевдоспиновый формализм

Обобщенная модель эффективных зарядовых триплетов предполагает рассмотрение некоторой высокосимметричной „прародительской“ конфигурации ЯТ-магнетика типа $RNiO_3$ с идеальными октаэдрами NiO_6 , низкоэнергетическое состояние которой формируется зарядовым триплетом $[NiO_6]^{10-,9-,8-}$ (номинально $Ni^{2+,3+,4+}$) с различными спиновыми и орбитальными основными состояниями (см. табл. 2). В соответствии с идеей Райса–Снеддона, предложенной для описания

Таблица 2. Псевдоспиновая, спиновая и орбитальная структура трех зарядовых центров NiO₆ в ортоникелатах RNiO₃.

<i>d</i> -center	Nominal	Cluster	Charge $\Sigma = 1$ pseudospin projection	Conventional spin	Orbital state
Electron (d^8)	Ni ²⁺	[NiO ₆] ¹⁰⁻	$M_S = -1$	1	A_{2g}
Parent (d^7)	Ni ³⁺	[NiO ₆] ⁹⁻	$M_S = 0$	1/2	E_g
Hole (d^6)	Ni ⁴⁺	[NiO ₆] ⁸⁻	$M_S = +1$	0	A_{1g}

трех зарядовых состояний $Vi^{3+,4+,5+}$ в $BaBiO_3$ [22], и развитой в работах [11–20] для ВТСП купратов, три зарядовых состояния кластера NiO₆ мы связываем с тремя проекциями псевдоспина $\Sigma = 1$ и используем известные соотношения спиновой алгебры для описания зарядовой степени свободы.

Прежде всего отметим, что формально локальный псевдоспин $\Sigma = 1$ предполагает наличие восьми (три „дипольных“ и пять „квадрупольных“) независимых операторов и соответствующих локальных параметров зарядового порядка (в неприводимых компонентах):

$$\hat{\Sigma}_0 = \hat{\Sigma}_z; \quad \hat{\Sigma}_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\Sigma}_x \pm i\hat{\Sigma}_y); \quad \hat{\Sigma}_z^2; \quad \hat{\Sigma}_{\pm}^2; \quad \hat{T}_{\pm} = \frac{1}{2} \{ \hat{\Sigma}_z, \hat{\Sigma}_{\pm} \}. \quad (1)$$

Операторы

$$\hat{P}_0 = (1 - \hat{\Sigma}_z^2); \quad \hat{P}_{\pm} = \frac{1}{2} \hat{\Sigma}_z (1 \pm \hat{\Sigma}_z) \quad (2)$$

фактически являются операторами проектирования на зарядовые состояния с проекцией псевдоспина $M = 0, \pm 1$ соответственно, а средние $\langle \hat{P}_0 \rangle$, $\langle \hat{P}_{\pm} \rangle$ фактически представляют собой локальные плотности соответствующих зарядовых состояний.

Операторы $\hat{\Sigma}_{\pm}$ и \hat{T}_{\pm} изменяют проекцию псевдоспина на ± 1 . Оператор $\hat{\Sigma}_{\pm}^2$ изменяет проекцию псевдоспина на ± 2 , так что его можно рассматривать как оператор рождения/уничтожения композитного бозона. Соответствующие локальные средние $\langle \hat{\Sigma}_{\pm} \rangle$, $\langle \hat{T}_{\pm} \rangle$, $\langle \hat{\Sigma}_{\pm}^2 \rangle$ будут описывать различные варианты „недиагонального“ зарядового порядка, в частности, когерентное металлическое и сверхпроводящее состояния.

С учетом спиновых и орбитальных состояний для зарядовых компонент мы должны расширить локальное гильбертово пространство до „псевдоспин-орбитально-спинового октета“ $|1M; \Gamma\mu; Sm\rangle$ ($|10; E_g\mu; \frac{1}{2}\nu\rangle$; $|1-1; A_{1g}0; 1m\rangle$; $|1+1; A_{1g}0; 00\rangle$), где $\mu = 0, 2$, $\nu = \pm \frac{1}{2}$, $m = 0, \pm 1$ ($|E_g 0\rangle \propto d_{z^2}$, $|E_g 2\rangle \propto d_{x^2-y^2}$) и рассматривать ЯТ-магнетик в общем случае как систему таких „октетов“. Такой подход позволит в наиболее общем виде учесть эффекты конкуренции различных степеней свободы.

3. Эффективный гамильтониан ЯТ-магнетика: „атомный“ предел

В простейшем „атомном“ пределе мы пренебрегаем эффектами одно- и двухчастичного переноса заряда, так что эффективный гамильтониан ЯТ-магнетика примет вид

$$\hat{H}_{at} = \hat{H}_{ch} + \hat{H}_{el-lat} + H_{lat} + \hat{H}_{spin}^{eff}, \quad (3)$$

где

$$\hat{H}_{ch} = \Delta \sum_i \hat{\Sigma}_{iz}^2 + \sum_{i>j} V_{ij} \hat{\Sigma}_{iz} \hat{\Sigma}_{jz} - \mu \sum_i \hat{\Sigma}_{iz} \quad (4)$$

— эффективный гамильтониан зарядовых взаимодействий (локальные и нелокальные корреляции), μ — химический потенциал, определяемый из условия постоянства величины $\sum_i \langle \hat{\Sigma}_{iz} \rangle$, в частности условия электронейтральности. Величина и знак параметра $\Delta = \frac{1}{2}U$, где U — эффективный параметр локальных корреляций, имеют принципиальное значение для ЯТ-магнетика. Большие положительные значения U делают диспропорционирование энергетически невыгодным и стабилизируют ЯТ-центр, приводя к локальному/кооперативному ЯТ упорядочению с орбитальным порядком (ОО) и, как правило, к состоянию магнитного изолятора. Большие отрицательные значения U (negative- U model) делают анти-ЯТ-диспропорционирование энергетически выгодным, приводя к формированию системы электронных и дырочных центров с широким набором возможных фазовых состояний.

Эффективный гамильтониан линейного электрон-решеточного взаимодействия включает два принципиально важных вклада для зарядовых состояний с проекцией псевдоспина $M = 0$, т.е. для ЯТ-центра, и $M = \pm 1$, то есть для электронного/дырочного центров соответственно

$$H_{el-lat} = V_E \sum_i \hat{P}_0 (\hat{v}_i^E Q_i^E) \hat{P}_0 + a \sum_i (\hat{\Sigma}_{iz}^2 + \lambda \hat{\Sigma}_{iz}) Q_i^{A_{1g}}, \quad (5)$$

где первое слагаемое — ян-теллеровский вклад взаимодействия с локальной модой смещений Q^E ($Q^{E0} \propto d_{z^2}$, $Q^{E2} \propto d_{x^2-y^2}$), V_E — константа ЯТ-взаимодействия, а матрицы \hat{v}^{E0} , \hat{v}^{E2} на базисе состояний $|E_g 0\rangle$ и $|E_g 2\rangle$ совпадают с матрицами Паули $\hat{\sigma}_z$ и $\hat{\sigma}_x$ соответственно [1]. Второе слагаемое в (5) — взаимодействие с

локальной полносимметричной (breathing) модой смещений для зарядовых состояний с проекцией псевдоспина $M = \pm 1$, a и λ — константы электрон-решеточного взаимодействия. Именно взаимодействие с локальной полносимметричной модой позволяет объяснить как механизм, так и особенности перехода металл-изолятор в ортоникелатах $RNiO_3$ [23]. Естественно, что учет электрон-решеточного взаимодействия требует включения в гамильтониан ЯТ-магнетика и упругой энергии

$$H_{lat} = \frac{1}{2} \sum_{i\Gamma v} K_{\Gamma} (Q_i^{\Gamma v})^2 + \dots, \quad (6)$$

где мы выделили только локальный вклад. Очевидно, что энергия ЯТ-стабилизации [1]

$$E_{JT} = \frac{V_E^2}{2K_E} \quad (7)$$

является важнейшим энергетическим фактором стабилизации ЯТ-центра в решетке.

Эффективный спин-гамильтониан ЯТ-магнетика в общем случае имеет сложную структуру. Многие особенности спиновых взаимодействий ЯТ-центров рассмотрены в известной работе Кугеля и Хомского [1]. Ниже мы рассмотрим вклад в эффективный спин-гамильтониан ЯТ-магнетика $RNiO_3$ зарядовых спин-триплетных состояний $[NiO_6]^{10-}$ (номинально Ni^{2+}), соответствующий компоненте $M = -1$ зарядового псевдоспина, который можно представить как

$$\tilde{H}_{spin}^{eff} = \hat{P}_{-1} \tilde{H}_{spin} \hat{P}_{-1}, \quad (8)$$

где \hat{P}_{-1} — соответствующий оператор проектирования, а спин-гамильтониан

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{spin} = & V_{md} + \sum_{i>j} J_{ij} (\hat{S}_i \hat{S}_j) + \sum_{i>j} j_{ij} (\hat{S}_i \hat{S}_j)^2 \\ & + K \sum_i (\mathbf{m}_i \hat{S}_i) (\mathbf{n}_i \hat{S}_i) - \sum_i (\mathbf{h} \hat{S}_i) \end{aligned} \quad (9)$$

включает типичные слагаемые, V_{md} — магнитодипольное взаимодействие, J_{ij} и j_{ij} — интегралы билинейного и биквадратичного изотропного обмена соответственно, K — константа одноионной анизотропии, а \mathbf{m} и \mathbf{n} — единичные векторы, определяющие в общем случае две характерные оси одноионной анизотропии второго порядка, \mathbf{h} — внешнее поле [3–5].

В целом эффективный гамильтониан модели зарядовых триплетов (3)–(9) может служить основой как для квантовомеханического, так и классического описания ЯТ-магнетиков типа ортоникелатов с применением методов типичных для традиционных спин-магнитных систем, в частности, теории эффективного поля [16,17].

4. Заключение

Для описания электронной структуры однозонных ЯТ-магнетиков типа редкоземельных никелатов $RNiO_3$ нами

предложена обобщенная модель эффективных зарядовых триплетов, в рамках которой NiO -подрешетка рассматривается как система „псевдоспин-орбитально-спиновых октетов“. Эффективный гамильтониан модели может служить основой как для квантовомеханического, так и классического описания низкоэнергетических состояний и фазовых диаграмм ЯТ-магнетиков в рамках единого подхода, в наиболее общем виде учитывающего зарядовые, спиновые, орбитальные и решеточные степени свободы.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке проекта FEUZ-2023-0017 Министерства образования и науки Российской Федерации

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. УФН **136**, 621 (1982).
- [2] A.S. Moskvina. J. Phys.: Condens. Matter **25**, 085601 (2013).
- [3] A.S. Moskvina. Magnetochemistry **9**, 224 (2023).
- [4] А.С. Москвин, Ю.Д. Панов. ФТТ **65**, 1129 (2023).
- [5] A.S. Moskvina. Ferroelectrics **618**, 1179 (2024).
- [6] Hiroshi Katayama-Yoshida, Koichi Kusakabe, Hidetoshi Kizaki, Akitaka Nakanishi. Appl. PHYS. EXP. Jpn Soc. Appl. Phys. **1**, 8, 081703 (2008).
- [7] E. Bousquet, A. Cano. Phys. Sci. Rev. **8**, 479 (2023).
- [8] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, A.P. Ramirez. Nature Mater. **7**, 291 (2008).
- [9] G. Giovannetti, S. Kumar, D. Khomskii S. Picozz, J. van den Brink. Phys. Rev. Lett. **103**, 156401 (2009).
- [10] A.S. Moskvina, I.L. Avvakumov. Proc. III Int. Conf. „Fundamental Problems of High-Temperature Superconductivity“. Moscow, Zvenigorod (13–17 October 2008). 215 p.
- [11] A.S. Moskvina. Phys. Rev. B **79**, 115102 (2009).
- [12] A.S. Moskvina. Phys. Rev. B **84**, 075116 (2011).
- [13] A.S. Moskvina, Y.D. Panov. J. Supercond. Nov. Magn. **32**, 61 (2019).
- [14] А.С. Москвин, Ю.Д. Панов. ФТТ **61**, 1603 (2019).
- [15] A.S. Moskvina. Phys. Met. Metallogr. **120**, 1252 (2019).
- [16] A. Moskvina, Y. Panov. Condens. Matter **6**, 24 (2021).
- [17] A.S. Moskvina, Yu.D. Panov. JMMM **550**, 169004 (2022).
- [18] А.С. Москвин. Оптика и спектроскопия **131**, 491 (2023).
- [19] А.С. Москвин, Ю.Д. Панов. ФТТ **62**, 1390 (2020).
- [20] A.S. Moskvina, Yu.D. Panov. J. Phys.: Conf. Ser. **2164**, 012014 (2022).
- [21] M. Hepting. The Rare-Earth Nickelates. In: Ordering Phenomena in Rare-Earth Nickelate Heterostructures. Springer Theses. Springer, Cham. (2017).
- [22] T.M. Rice, L. Sneddon. Phys. Rev. Lett. **47**, 689 (1981).
- [23] A.B. Georgescu, A.J. Millis. Commun. Phys. **5**, 135 (2022).

Редактор Т.Н. Василевская