07

Переход классическое-квантовое диспропорционирование и магнитное упорядочение в никелатах $RNiO_3$

© А.С. Москвин [1,2], Ю.Д. Панов [1]

[1] Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия
[2] Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 6 марта 2025 г.
В окончательной редакции 6 марта 2025 г.
Принята к публикации 5 мая 2025 г.

Переход изолятор-квазиметалл (bad metal), наблюдаемый в ян-теллеровских (JT) магнетиках ортоникелатах $RNiO_3$ (R = редкая земля, или иттрий Y) считается каноническим примером моттовского перехода, традиционно описываемого в рамках U-t-модели Хаббарда. Однако реально диэлектрическая фаза никелатов представляет результат зарядового диспропорционирования (CD) с формированием системы спин-триплетных (S = 1) электронных $[NiO_6]^{10-}$ и бесспиновых (S = 0) дырочных $[NiO_6]^{8-}$ центров, эквивалентную системе эффективных спин-триплетных композитных бозонов, движущихся в немагнитной решетке. Эффективный гамильтониан CD-фазы включает учет локальных (U) и нелокальных (V) корреляций, переноса композитных бозонов (t_b). В рамках приближения эффективного поля нами показано существование двух типов CD-фаз — высокотемпературной классической парамагнитной CO-фазы зарядового упорядочения электронных и дырочных центров, и низкотемпературной магнитной квантовой CDq-фазы с переносом зарядовой и спиновой плотности между электронными и дырочными центрами, „неопределенной валентностью“ $[NiO_6]^{(9\pm\delta)-}$ $(0 \le \delta \le 1)$ и спиновой плотностью $(1 \pm \delta)/2$ NiO_6-центров. В классической CO фазе спин-триплетные электронные центры окружены ближайшими немагнитными дырочными центрами, что „выключает“ сильное сверхобменное взаимодействие ближайших соседей. Магнитное упорядочение в квантовой CDq-фазе определяется сильным традиционным сверхобменом и необычным механизмом бозонного двойного обмена.

Ключевые слова: никелаты, диспропорционирование, композитные бозоны, бозонный двойной обмен.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60963.27HH-25

1. Введение

Никелаты $RNiO_3$ (R = редкая земля или иттрий Y) демонстрируют крайне необычные электрические и магнитные свойства, прежде всего это слабо выраженный переход первого рода металл-изолятор (MIT), наблюдаемый в орторомбических $RNiO_3$ (R = Lu, ..., Pr) при охлаждении ниже T_{MIT} в диапазоне от 130 K для Pr до $\sim 550-600$ K для тяжелых редких земель [1–3]. Эта электрическая особенность открывает широкие возможности для создания термочувствительных и резистивных переключателей и других устройств, включая нейронно-спиновую логику и резистивную память с произвольным доступом [2]. На протяжении более трех десятилетий природа MIT в никелатах является своеобразным вызовом физике конденсированных сред. Традиционный подход к описанию фазового перехода с резким изменением величины и температурной зависимости сопротивления в никелатах предполагает реализацию спонтанного фазового перехода порядок-порядок „металл-изолятор“ из высокотемпературной фазы когерентной Ферми-жидкости в низкотемпературную диэлектрическую фазу с зарядовым упорядочением. Типичной теоретической моделью MIT является модель Хаббарда [4], в простейшем варианте описываемая гамильтонианом

$$\hat{H}_{Hub} = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (\hat{c}^{\dagger}_{i,\sigma} \hat{c}_{j,\sigma} + h.c.) + \frac{U}{2} \sum_i \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma}, \quad (1)$$

в котором учитывается одночастичная кинетическая энергия, определяемая эффективным интегралом переноса t и локальные корреляции, определяемые эффективным параметром U. Как правило, интегралы переноса находятся в рамках приближения сильной связи (tight-binding) с использованием расчетной схемы DFT (density functional theory), а U рассматривается как подгоночный параметр для d-электронов. При достаточно большой величине U в сравнении с шириной зоны $W \approx 2zt$ (z — число ближайших соседей), то есть при сильных корреляциях, возможен переход „металл-изолятор“. Такой переход при определенной конечной величине U получил название перехода, контролируемого шириной зоны (bandwidth control (BC)-MIT) [4].

Несмотря на огромную популярность модели Хаббарда и традиционных зонных DFT-подходов к описанию перехода „металл-изолятор“, предполагающих тот или иной учет локальных корреляций для некоторой

Псевдоспиновая, спиновая и орбитальная структура трех зарядовых центров NiO_6 в ортоникелатах $RNiO_3$

d-центр	Ион	Кластер	Проекция псевдоспина	Спин	Орб. состояние
d^8	Ni^{2+}	$[NiO_6]^{10-}$	$M = -1$	$S = 1$	$t_{2g}^6 e_g^2;\ ^3A_{2g}$
d^7	Ni^{3+}	$[NiO_6]^{9-}$	$M = 0$	$S = 1/2$	$t_{2g}^6 e_g^1;\ ^2E_g$
d^6	Ni^{4+}	$[NiO_6]^{8-}$	$M = +1$	$S = 0$	$t_{2g}^6;\ ^1A_{1g}$

„родительской“ металлической ферми-жидкостной фазы, они не дают адекватного описания реальной ситуации в никелатах. Утверждения многих авторов, что ортоникелаты $RNiO_3$ являются идеальными кандидатами для изучения MIT, контролируемого шириной зоны, на наш взгляд, ошибочны. Действительно, высокотемпературная проводящая „металлоподобная“ фаза в ЯТ-магнетиках принципиально отличается от традиционных металлов — чрезвычайно низкая плотность носителей, большая эффективная масса носителей и малая диффузионная способность, малая DC проводимость с нетипичной температурной зависимостью, нарушение критерия Мотта-Иоффе-Регеля, некогерентный характер динамики носителей заряда, наблюдаемое изменение концентрации и знака носителей с изменением температуры, явные признаки прыжковой поляронной проводимости, температурно-зависимый парамагнетизм, обнаружение электронных/дырочных центров, типичных для низкотемпературной диспропорционированной фазы [4,6–16], что дало основание для общего термина „плохой“ (bad) или странный (strange) металл. Явление проводимости таких квазиметаллов считается одной из центральных проблем в физике конденсированных сред.

В низкотемпературной диэлектрической фазе ортоникелаты демонстрируют более или менее четкие признаки зарядового и структурного диспропорционирования (charge and bond disproportionation) с двумя типами Ni центров, соответствующих чередующимся большим и малым NiO_6-октаэдрам, а также магнитный фазовый переход к неизвестной ранее для перовскитных $3d$-соединений антиферромагнитной структуре, определяемой в орторомбических координатах вектором распространения $\mathbf{Q}_{AFM} = (1/2, 0, 1/2)$ [1,2].

Сегодня мало кто сомневается в том, что низкотемпературная диэлектрическая фаза никелатов является результатом зарядового диспропорционирования (CD), однако вопрос о структуре CD-фазы, ключевых взаимодействиях и эффективном гамильтониане остается открытым. В данной работе в рамках модели зарядовых триплетов и псевдоспинового $\Sigma = 1$ формализма мы рассматриваем минимальную „зарядовую“ модель ортоникелатов [17,18] и показываем, что учет локальных и нелокальных корреляций, а также двухчастичного переноса позволяет объяснить природу MIT, структуру CD-фазы и известную фазовую T-R диаграмму ортоникелатов $RNiO_3$.

2. Модель зарядовых триплетов

Следуя замечательной идее Райса и Снеддона [19], развитой нами для двумерных купратов и других JT-магнетиков [20–24], мы предлагаем обобщенную модель эффективных зарядовых триплетов для описания электронной структуры и фазовых диаграмм $RNiO_3$, которая предполагает рассмотрение некоторой высокосимметричной „родительской“ конфигурации с идеальными октаэдрами NiO_6, низкоэнергетическое состояние которых образовано зарядовым триплетом $[NiO_6]^{10-,9-,8-}$ (номинально $Ni^{2+,3+,4+}$) с различными спиновыми и орбитальными основными состояниями. Мы связываем три зарядовых состояния кластера NiO_6 с тремя проекциями псевдоспина $\Sigma = 1$ и используем известную спиновую алгебру и другие методы, хорошо зарекомендовавшие себя для спиновых магнетиков, для описания зарядовых степеней свободы никелатов в „координатном“ представлении вместо традиционного для моделей на основе DFT **k**-представления. Псевдоспиновая, спиновая и орбитальная структура зарядовых NiO_6-центров в никелатах представлена в таблице. В простейшем приближении ниже мы пренебрегаем как возможным различием d-p-структуры одночастичных t_{2g}- и e_g-состояний для разных компонент зарядового триплета, так и вкладом неактивной полностью заполненной t_{2g}^6-оболочки с $S = 0$ в различные спиновые и орбитальные взаимодействия.

Формально, локальный псевдоспин $\Sigma = 1$ подразумевает восемь (три „дипольных“ и пять „квадрупольных“) независимых операторов и соответствующих параметров локального зарядового порядка. В неприводимых компонентах это

$$\Sigma_0 = \Sigma_z;\ \Sigma_\pm = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\Sigma_x \pm i\Sigma_y);$$

$$\Sigma_z^2;\ \Sigma_\pm^2;\ T_\pm = \frac{1}{2}\,\{\Sigma_z, \Sigma_\pm\}.$$

Величина $n_{e_g} = 1 - \langle\hat{\Sigma}_z\rangle$ — локальное среднее число e_g-электронов, $\Delta n = \langle\hat{\Sigma}_z\rangle$ определяет отклонение от половинного заполнения. Операторы $P_0 = (1 - \Sigma_z^2)$; $P_\pm = \frac{1}{2}\Sigma_z^2(1 \pm \Sigma_z)$ фактически являются проекционными операторами на зарядовые состояния с псевдоспиновой проекцией $M = 0, \pm 1$ соответственно, а средние $\langle P_0\rangle$, $\langle P_\pm\rangle$ фактически являются локальными плотностями для соответствующих зарядовых состояний.

Операторы $\Sigma_\pm$ и $T_\pm$ изменяют проекцию псевдоспина на ± 1. Операторы $\Sigma_\pm^2$ изменяют псевдоспиновую

проекцию на ± 2, поэтому их можно рассматривать как операторы рождения/уничтожения для эффективного композитного бозона. Соответствующие локальные средние $\langle \Sigma_\pm \rangle$, $\langle T_\pm \rangle$, $\langle \Sigma_\pm^2 \rangle$ будут описывать различные варианты „недиагонального“ зарядового порядка, в частности, когерентные металлические и сверхпроводящие состояния.

Учитывая спиновые и орбитальные состояния для зарядовых компонент, мы должны расширить локальное гильбертово пространство до „псевдоспин-орбитально-спинового октета“

$$|\Sigma M;\, \Gamma\mu;\, Sm\rangle = |1M;\, \Gamma\mu;\, Sm\rangle,$$

($\Gamma = A_{1g}, A_{2g}, E_g$ — неприводимое представление локальной точечной группы), включающего спин-орбитальный JT квартет $|10;\, E_g\mu;\, \frac{1}{2}\nu\rangle$ с $\mathrm{M} = 0$ и спин-зарядовый квартет с $\mathrm{M} = \pm 1$, включающий синглет $|1+1;\, A_{1g}0;\, 00\rangle$ и триплет $|1-1;\, A_{2g}0;\, 1m\rangle$, 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 рассмотреть низкоэнергетическую физику для никелатов, образованных системой таких октетов. Такой подход позволяет в самом общем виде учесть эффекты конкуренции различных степеней свободы.

3. Эффективный модельный гамильтониан никелата

Описание ортоникелата как системы псевдоспин-орбитально-спиновых октетов является чрезвычайно сложной задачей. На практике мы вынуждены делать дополнительные упрощения, основываясь на существующих экспериментальных данных. В рамках минимальной модели мы сосредоточимся на рассмотрении только единственной актуальной зарядовой степени свободы, пренебрегая электрон-решеточным и сверхобменным взаимодействиями, а также эффектами вибронно-редуцированного одночастичного транспорта. В этом приближении локальная структура октетов будет сведена к четырехкратно вырожденному JT уровню с $M = 0$, синглету с $M = +1$ и спиновому триплету с $M = -1$. Предположение о „неактивности“ ян-теллеровского квартета основано на отсутствии в никелатах как ниже, так и выше температуры MIT-перехода, сколь-нибудь значительных следов ян-теллеровских искажений октаэдров NiO_6 и орбитального упорядочения [25], что неявно указывает на эффект „анти-ян-теллеровского“ диспропорционирования в основном состоянии никелатов [26]. Это обстоятельство позволяет пренебречь расщеплениями ян-теллеровских спин-орбитальных квартетов с $\mathrm{M} = 0$, то есть фактически пренебречь „ян-теллеровской физикой“. С учетом всех приближений эффективный гамильтониан, описывающий актуальную зарядовую степень свободы, может быть представлен в виде суммы трех основных вкладов

$$\hat{H} = \hat{H}_{loc} + \hat{H}_{nloc} + \hat{H}_{tr}^{(2)}, \tag{2}$$

включающей потенциальную энергию локальных и нелокальных корреляций и энергию двухчастичного переноса — кинетическую энергию эффективных композитных бозонов. Эта минимальная модель может рассматриваться как некое „нулевое“ приближение, учитывающее ведущую зарядовую степень свободы.

Эффективный гамильтониан системы невзаимодействующих центров NiO_6 включает только локальные корреляции

$$\hat{H}_{loc} = \frac{U}{2}\sum_i \hat{\Sigma}_{iz}^2 \tag{3}$$

— аналог одноионной аксиальной спиновой анизотропии, описывающей эффекты „начального“ псевдоспинового расщепления. Положительные значения параметра локальных корреляций $U > 0$ стабилизируют спин-орбитальный JT квартет $|10;\, E_g\mu;\, \frac{1}{2}\nu\rangle$, который представляет собой $[NiO_6]^{9-}$-центры, соответствующие псевдоспиновой проекции $M = 0$, тогда как отрицательные значения $U < 0$ стабилизируют диспропорционированную систему спин-зарядовых $[NiO_6]^{10-,8-}$-центров, соответствующих псевдоспиновой проекции $M = \pm 1$. В соответствии с экспериментальными данными о наблюдении JT-эффекта для хорошо изолированных ионов Ni^{3+} в $LaAlO_3; Ni^{3+}$ [27,28] ниже мы выбираем положительный знак для параметра U в никелатах. Однако при положительном значении U диспропорционирование возможно только при достаточно большом значении экранированного кулоновского межцентрового взаимодействия, или нелокальных корреляций, описываемых эффективным гамильтонианом

$$\hat{H}_{nloc} = \frac{1}{2}V\sum_{i\neq j}\hat{\Sigma}_{iz}\hat{\Sigma}_{jz}, \tag{4}$$

— аналогом двухионной спиновой анизотропии, или изинговского обмена. Нелокальные корреляции являются движущей силой классического диспропорционирования („site-centered“ зарядовый порядок, или CO-фаза) с G-типом упорядочения спин-триплетных электронных и бесспиновых дырочных центров, что, при учете только nn-взаимодействий ближайших соседей, соответствует парамагнитной фазе.

Эффективный гамильтониан двухчастичного переноса

$$\hat{H}_{tr}^{(2)} = -\frac{1}{2}t_b\sum_{i\neq j}\left(\hat{\Sigma}_{i+}^2\hat{\Sigma}_{j-}^2 + \hat{\Sigma}_{i-}^2\hat{\Sigma}_{j+}^2\right) \tag{5}$$

эквивалентен гамильтониану переноса эффективных композитных двухэлектронных спин-триплетных бозонов с конфигурацией $e_g^2; {}^3A_{2g}$ и интегралом переноса t_b.

Введя операторы рождения/уничтожения $\hat{B}_\mu^\dagger/\hat{B}_\mu$ для эффективного композитного бозона и выбрав спиновую компоненту $\mu = 0, \pm 1$, мы перепишем гамильтониан $\hat{H}_{tr}^{(2)}$ следующим образом

$$\hat{H}_{tr}^{(2)} = -t_b\sum_{i\neq j,\mu}\hat{B}_{i\mu}^\dagger\hat{B}_{j\mu}. \tag{6}$$

В отличие от классических корреляционных вкладов (3) и (4) квантовый оператор переноса $\hat{H}_{tr}^{(2)}$ не сохраняет проекцию локального псевдоспина Σ_{iz}, то есть локального зарядового состояния. В приближении молекулярного поля этот оператор приводит к образованию локальных квантовых суперпозиций [17,18]

$$|\alpha\rangle = \cos\alpha\,|+1\rangle + \sin\alpha\,|-1\rangle, \tag{7}$$

где $\langle\Sigma_z\rangle = \cos 2\alpha = \delta$. Естественно, что квантовые суперпозиции (7) при $|\delta| < 1$ принципиально отличаются от классических состояний с соответствующей плотностью заряда. Так, при $\delta = 0$ мы имеем дело с локальной суперпозицией Ni^{2+}- и Ni^{4+}-центров, а не с Ni^{3+}-центром. Для различения классических и квантовых состояний с формально одинаковым значением δ мы можем использовать значение параметра локального порядка $\langle\Sigma_z^2\rangle$, равное единице для любой суперпозиции (7) и равное нулю для Ni^{3+}-центра, соответствующего псевдоспиновой проекции $M = 0$.

Учет двухчастичного транспорта приводит к переносу зарядовой плотности со смешиванием локальных зарядовых состояний с проекциями псевдоспинов $M = \pm 1$, появлению неопределенности зарядового состояния кластеров NiO_6 со средним зарядом (валентностью) $[NiO_6]^{(9\pm\delta)-}$ $(Ni^{3\pm\delta})$ и образованию фазы квантового диспропорционирования CDq.

Перенос эффективного локального композитного спин-триплетного бозона соответствует переносу не только зарядовой, но и спиновой плотности с сохранением проекции обычного спина, но с появлением неопределенности значения локального спина, так что оператор $\hat{H}_{tr}^{(2)}$ по сути также является нетрадиционным спиновым оператором, или бозонным двойным обменом по аналогии с традиционным двойным обменом Зинера [29–31]. Однако эта спиновая зависимость нетривиальна. Гамильтониан, инициирующий транспорт, бесспиновый, что позволяет представить $\hat{H}_{tr}^{(2)}$ в полуклассическом приближении [30,32] как

$$\hat{H}_{tr}^{(2)} = -t_b \sum_{i\neq j} S_{ij}\hat{B}_i^\dagger \hat{B}_j, \tag{8}$$

где S_{ij} — интеграл перекрывания спиновых функций в общей системе координат, который в простейшем случае может быть выражен через угол θ_{ij} между спиновыми/магнитными моментами $\mathbf{S}_i$ и $\mathbf{S}_j$ [17]:

$$S_{ij} = \cos^2\frac{\theta_{ij}}{2}. \tag{9}$$

Фактор S_{ij} явно максимален для ферромагнитной ориентации магнитных моментов соседних узлов, что традиционно связывают с ферромагнитной природой двойного обмена и попытками ввести эффективный спиновый гамильтониан гейзенберговского типа. Однако гамильтониан переноса не позволяет разделить зарядовые и спиновые степени свободы. Появление квантовой неопределенности значения локального спина с локальной спиновой плотностью в суперпозициях (7)

$$\rho_s = \sin^2\alpha = \frac{1 \pm |\delta|}{2} \tag{10}$$

указывает на принципиальную невозможность связать оператор переноса с эффективным спиновым гамильтонианом, как это часто делается в теории традиционного („одночастичного“) двойного обмена Зинера [29–32].

Таким образом, в отличие от нелокальных корреляций, двухчастичный, или бозонный, перенос является движущей силой формирования квантовой ферромагнитной CDq-фазы со средними, но квантово-механически неопределенными значениями заряда и спина для NiO_6-центров, описываемых квантовыми суперпозициями (7).

Возможно, наиболее интригующей особенностью квантового транспорта композитных спин-триплетных бозонов в фазе CDq является перспектива формирования уникальных фазовых состояний, таких как спин-триплетная сверхпроводимость или „суперсолид“ (supersolid) [33]. В этой связи отметим недавнее обнаружение сверхпроводящих свойств в смешанновалентных никелатах $La_3Ni_2O_7$ [34].

4. Теория эффективного поля

Модель зарядовых триплетов и псевдоспиновый формализм указывают на возможность описания зарядовых состояний в никелатах, как впрочем и в других JT-магнетиках, с использованием методов, хорошо известных в теории спиновых магнетиков, прежде всего, простой теории эффективного поля (EF) — обобщения теории среднего поля — которая является хорошей отправной точкой для физически ясного полуколичественного описания сильно коррелированных систем.

В приближении эффективного поля точно учитываются все локальные (одноцентровые) взаимодействия, а все межцентровые взаимодействия учитываются в рамках теории среднего (молекулярного) поля (MFA), типичного для описания „классических“ сильнокоррелированных спин-магнитных систем.

В предположения существования в CO-фазе ортоникелата двух взаимопроникающих подрешеток (A и B) мы вводим два параметра зарядового порядка ферро- и антиферро-типа соответственно:

$$\Delta n = \frac{1}{2}\left(\langle\hat{\Sigma}_{zA}\rangle + \langle\hat{\Sigma}_{zB}\rangle\right)$$

(Δn — отклонение от половинного заполнения) и

$$l = \frac{1}{2}\left(\langle\hat{\Sigma}_{zA}\rangle - \langle\hat{\Sigma}_{zB}\rangle\right),$$

где $\langle\hat{\Sigma}_{zA,B}\rangle$ — параметры локального порядка $\langle\hat{\Sigma}_z\rangle$ для подрешеток A, B.

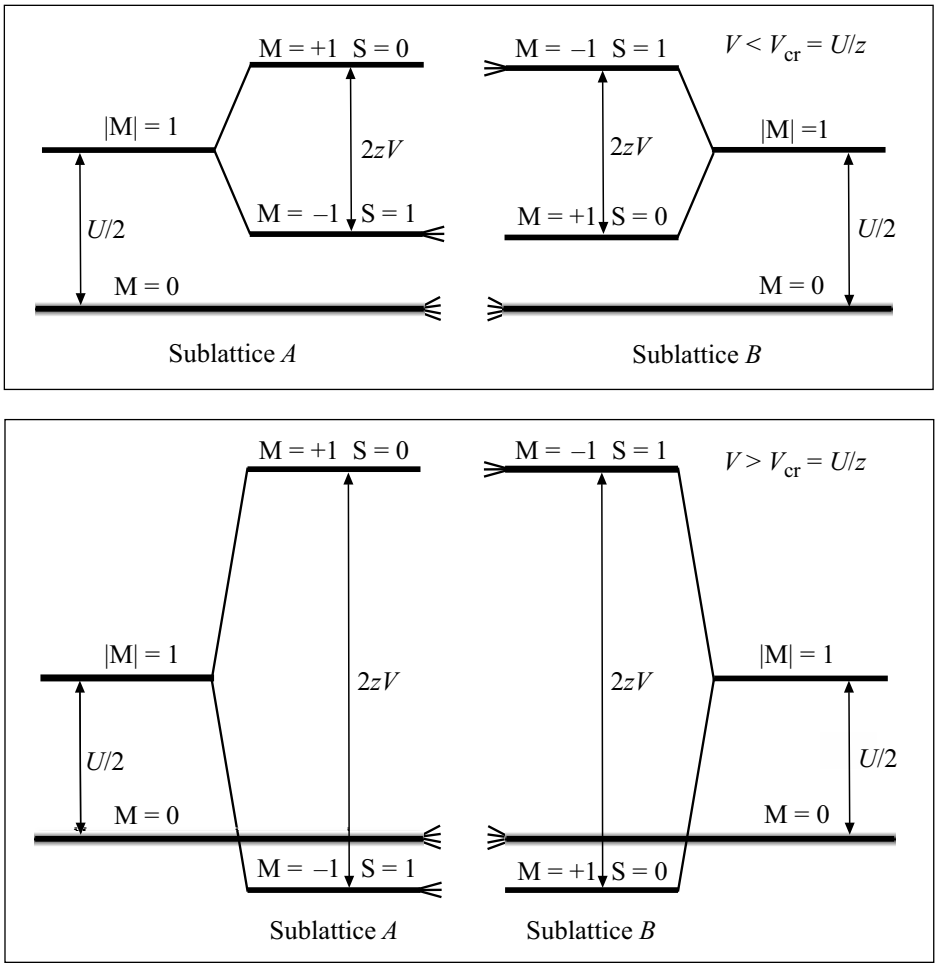

Рис. 1. Схема энергетического спектра октетов кластеров NiO_6 в двух подрешетках модельного ортоникелата в основном состоянии: верхняя панель $V < V_{cr}$, нижняя панель $V > V_{cr}$.

В приближении молекулярного поля для билинейного гамильтониана нелокальных зарядовых корреляций:

$$\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} V_{ij}\hat{\Sigma}_{zi}\hat{\Sigma}_{zj} \simeq \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} 2V_{ij}\hat{\Sigma}_{zi}\langle\hat{\Sigma}_{zj}\rangle - \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} V_{ij}\langle\hat{\Sigma}_{zi}\rangle\langle\hat{\Sigma}_{zj}\rangle$$

$$= -\sum_{i} h_i\hat{\Sigma}_{zi} - \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} V_{ij}\langle\hat{\Sigma}_{zi}\rangle\langle\hat{\Sigma}_{zj}\rangle, \tag{11}$$

где

$$h_i = -\sum_{j\neq i} V_{ij}\langle\hat{\Sigma}_{zj}\rangle \tag{12}$$

— молекулярное поле. Последний „неоператорный“ член в (11), полностью зависящий от псевдоспиновых средних, тем не менее должен учитываться как в спектре октетов, так и в свободной энергии.

Эффективный гамильтониан может быть представлен как сумма одноцентровых вкладов

$$\mathscr{H}_0 = \sum_{c=1}^{N/2} \mathscr{H}_c, , \mathscr{H}_c = \mathscr{H}_A + \mathscr{H}_B, \tag{13}$$

где

$$\mathscr{H}_\alpha = \frac{U}{2}\hat{\Sigma}_{z\alpha}^2 - h_\alpha\hat{\Sigma}_{z\alpha}, \tag{14}$$

$\alpha = A, B$,

$$h_{A,B} = -zV\langle\hat{\Sigma}_{zB,A}\rangle \tag{15}$$

— молекулярные поля в приближении ближайших соседей, $z = 6$ — число ближайших соседей.

Интересно, что гамильтониан $\mathscr{H}_\alpha$ напоминает гамильтониан спинового $S = 1$ центра с аксиальной одноионной анизотропией типа „легкая плоскость“ во внешнем поле, направленном вдоль оси симметрии.

На рис. 1 представлен модельный энергетический спектр октетов Ni-центров в двух подрешетках модельного никелата в атомном пределе при $U > 0$. Очевидно, что при $V < V_{cr} = U/z$, где z — координационное число ($= 6$ для кубического перовскита) основное состояние Ni-центров соответствует JT квартету (см. верхнюю панель), а при $V > V_{cr}$ основное состояние Ni-центров соответствует классической „диспропорционированной“ конфигурации CO с электронным(дырочным) центрами в A(B) подрешетке (см. нижнюю панель). Спектр на

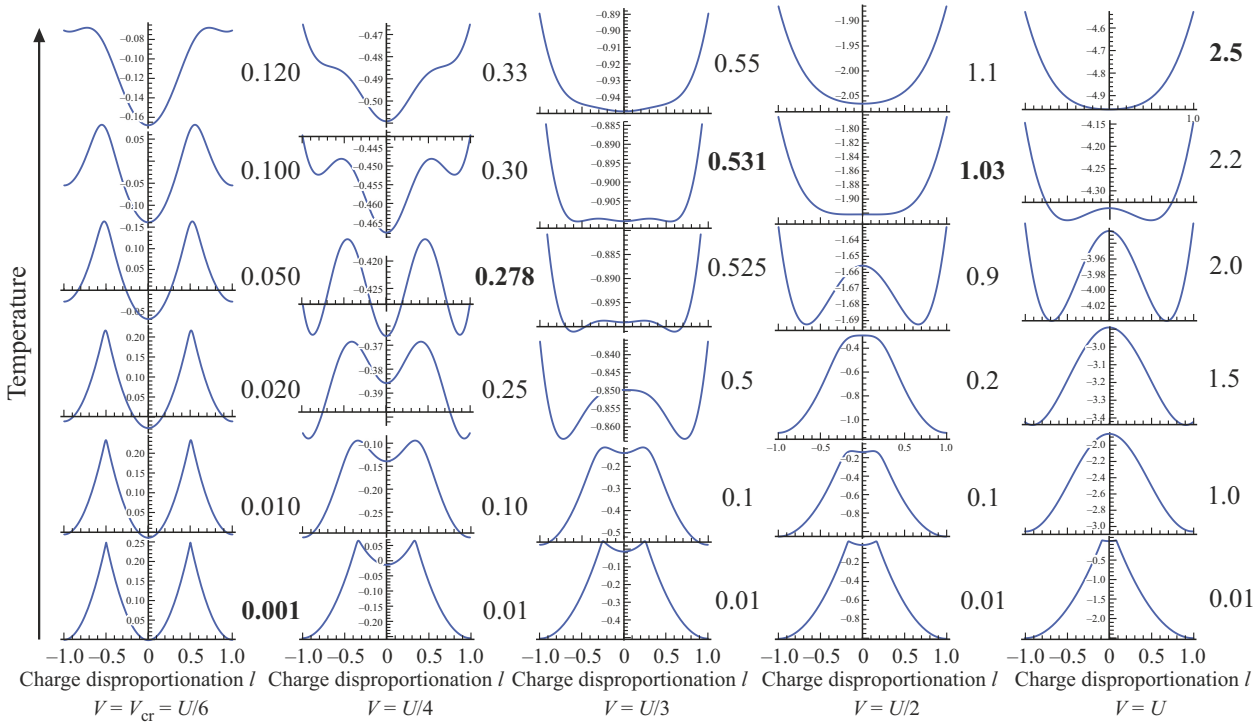

Рис. 2. Зависимость свободной энергии модельного никелата (в расчете на один узел) от параметра порядка l при различных температурах и различных соотношениях между параметрами локальных и нелокальных корреляций.

рис. 1 позволяет найти энергии одночастичного и двухчастичного оптических переходов с переносом заряда в CO фазе никелатов ($\Delta_1 = zV - U$ и $\Delta_2 = 4zV$ соответственно) и оценить параметры локальной и нелокальной корреляции. К сожалению, имеющиеся оптические данные для никелатов [35] крайне скудны.

Функция распределения октета имеет вид

$$Z_c = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\mathcal{H}_c}\right) = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\mathcal{H}_A}\right)\ \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta\mathcal{H}_B}\right) = Z_A Z_B,$$

где $\beta = 1/k_B T$,

$$Z_{A,B} = 4 + e^{-\frac{1}{2}\beta U}\left(3e^{-\beta h_{A,B}} + e^{\beta h_{A,B}}\right) \qquad (16)$$

Свободная энергия в расчете на один центр принимает вид

$$f = -\frac{1}{2\beta}\left(\ln Z_A + \ln Z_B\right) - \frac{1}{2}zV(\Delta n^2 - l^2). \qquad (17)$$

Минимизируя свободную энергию можно получить уравнения для определения величин параметров порядка.

5. Переход CO-NO в модельном никелате: атомный предел

Для иллюстрации рассмотрим простейший атомный предел минимальной модели никелата, в котором переход CO-NO изолятор–металл и фазовая диаграмма будут определяться всего лишь единственным параметром — отношением V/U параметров нелокальных и локальных корреляций. На рис. 2 приведена зависимость свободной энергии $f(l)$ от параметра порядка l для различных температур и различных значений параметра V в единицах $U > 0$. На рис. 3 представлена фазовая диаграмма T-V модельного никелата в атомном пределе (U-V-модель). Здесь линия $T(V)$ разделяет низкотемпературную диэлектрическую CO-фазу с классическим зарядовым диспропорционированием и высокотемпературную

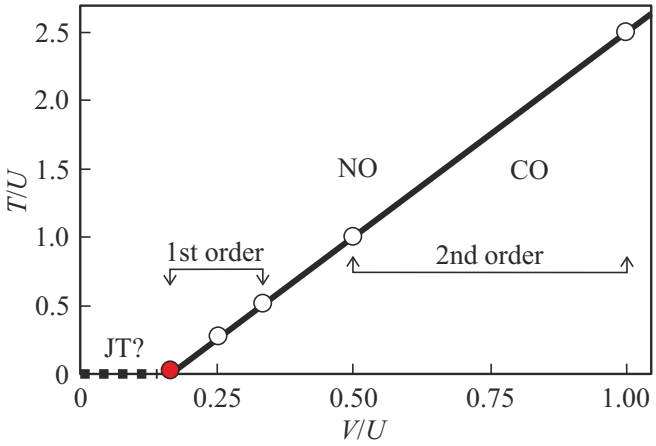

Рис. 3. Зависимость температуры перехода CO-NO от параметра нелокальных корреляций в атомном пределе модели (T-V-фазовая диаграмма).

неупорядоченную NO-фазу, которую мы связываем с квази-металлической фазой.

Переход CO-NO реализуется только при $V > V_{cr} = \frac{1}{z}U = \frac{1}{6}U$, так что при $V = V_{cr}$ и $T = 0$ свободные энергии фаз CO и NO совпадают, температура перехода обращается в нуль, $T_{\mathrm{CO}} = 0$. При $V < V_{cr}$ может быть реализовано кооперативное JT упорядочение. При $V > V_{cr}$ температура перехода CO-NO растет почти линейно с увеличением параметра V. Анализ зависимости $f(l)$ показывает, что при $V_{cr} < V \leq \frac{1}{3}U$ она характерна для фазовых переходов первого рода, а при $V \geq \frac{1}{2}U$ — для фазовых переходов второго рода. В промежуточной области $\frac{1}{3}U < V < \frac{1}{2}U$ наблюдаются особенности, характерные как для фазовых переходов второго, так и первого рода. Высокотемпературная NO-фаза стабильна во всем температурном диапазоне вплоть до самых низких температур. В то же время низкотемпературная диэлектрическая CO-фаза становится стабильной значительно выше критической температуры T_{CO}, то есть максимальной температуры, при которой свободные энергии фаз NO и CO совпадают.

Особенности сосуществования неупорядоченной NO и упорядоченной CO фаз указывают на фазовое расслоение как типичное состояние модельного ортоникелата, что автоматически объясняет уникальную чувствительность ортоникелатов к нестехиометрии, форме образца (bulk/film), реальному и химическому давлению, изотопическому замещению [6].

Удивительно, но рассматриваемая нами простая чисто электронная U-V модель позволяет описать ряд фундаментальных особенностей спонтанного перехода изолятор–квазиметалл, ассоциируемого нами с переходом CO-NO „плавления“ диэлектрической фазы CO в ортоникелатах. Так, „первородный“ характер перехода легко объясняется в предположении относительно небольших значений параметра нелокальных корреляций $\frac{1}{6}U \leq V \leq \frac{1}{3}U$. Универсальный характер фазового расслоения в никелатах [36–39], типичный для сильнокоррелированных систем [40], естественно связывается с широкой температурной областью сосуществования „квазиметаллической“ NO-фазы и диэлектрической CO-фазы. Характер изменения температуры перехода в ряду редкоземельных ортоникелатов легко связать с изменением параметра нелокальных корреляций. Действительно, увеличение угда сверхобменной связи Ni-O-Ni и соответствующее увеличение расстояния Ni-Ni в ряду $\mathrm{LuNiO_3}-\mathrm{LaNiO_3}$ приводит к уменьшению параметра нелокальной корреляции V и, в соответствии с предсказаниями чисто электронной модели, к понижению температуры перехода изолятор–металл, что и наблюдается экспериментально (см., например, [1–3,41]). Не исключено, что в $\mathrm{LaNiO_3}$ (LNO) величина параметра нелокальных корреляций становится близкой к критической, так что основное состояние в этом никелате может представлять собой результат фазового расслоения — квазиметаллическую неупорядоченную NO-фазу сосуществующую с CO-фазой. Действительно, данные нейтрон-дифракции показывают, что при приближении к 0 K, кристаллическая симметрия LNO становится двухподрешеточной и локально моноклинной [42]. Это говорит о том, что, несмотря на металличность, система очень близка к диэлектрическому состоянию с зарядовым диспропорционированием и моноклинной глобальной структурой. В целом это объясняет ряд аномальных свойств LNO, в частности, наблюдение как сильного парамагнетизма, так и антиферромагнитных корреляций [42–45]. Авторы работы [46] предположили, что LNO является квантово-критическим металлом, близким к антиферромагнитной квантовой критической точке (QCP). Более того, согласно данным работы [44] в монокристаллах $\mathrm{LaNiO_3}$ обнаружено довольно редкое для оксидов переходных металлов сочетание металлических свойств и антиферромагнитного упорядочения с относительно высокой температурой Нееля: $T_N = 157$ K и $\mathbf{Q}_{AFM} = (1/2, 0, 1/2)$, типичным для всего ряда ортоникелатов.

Минимальная модель спонтанного NO-CO-перехода, то есть модель формирования дальнего CO-упорядочения при понижении температуры предполагает формирование ближнего порядка, фактически электронно-дырочных (EH) центров, при температурах, существенно превышающих T_{CO}. Эти EH-центры, относительно устойчивые благодаря сильному электрон-решеточному взаимодействию, образуют своеобразные биполяроны, являющиеся „зародышами“ низкотемпературной диспропорционированной CO-фазы. Таким образом, эволюция NO-фазы в нашей модели включает несколько стадий от полностью разупорядоченной системы „октетов“ со смешанной валентностью $\mathrm{NiO_6}$-центров типа Дебая–Хюккеля и сильно экранированными кулоновскими взаимодействиями, до невырожденного „биполяронного газа“, „биполяронной жидкости“ и, наконец, ее конденсации в упорядоченную диспропорционированную CO-фазу при $T = T_{CO}$. Именно этот сценарий, предложенный Н.Ф. Моттом много лет назад для высокотемпературной квазиметаллической фазы в $\mathrm{VO_2}$ [5], подтверждается в многочисленных экспериментах для ортоникелатов, прежде всего данными [14,16].

В заключении раздела снова отметим аналогию модельного гамильтониана локальных и нелокальных корреляций с гамильтонианом изинговского антиферромагнетика со спином $S = 1$ с сильной одноосной одноионной анизотропией типа „легкая плоскость“ во внешнем поле, направленном вдоль оси симметрии.

6. Учет двухчастичного переноса и формирование фазы CDq квантового диспропорционирования

Основной отличительной особенностью атомного предела является полная определенность локального заря-

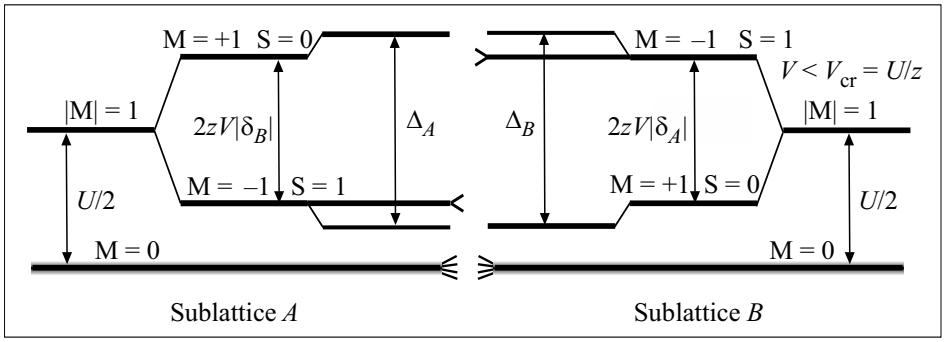

Рис. 4. Схема энергетического спектра октетов кластеров NiO_6 в двух подрешетках модельного ортоникелата в основном состоянии с учетом эффекта парного переноса при $V < V_{cr}$.

дового состояния кластеров NiO_6, или проекции псевдоспина Σ_z. При этом основное состояние двухподрешеточной модели при $V > V_{cr}$ напоминает неелевское состояние спинового антиферромагнетика G-типа и формируется системой центров $[NiO_6]^{10-}$ $(\langle\Sigma_z\rangle = -1)$ в одной подрешетке и центров $[NiO_6]^{8-}$ $(\langle\Sigma_z\rangle = +1)$ в другой подрешетке со спином $S = 1$ и $S = 0$ соответственно. Однако эти выводы не согласуются с данными магнитной нейтронографии [17–19], свидетельствующими о перераспределении спиновой, а значит и зарядовой плотности между подрешетками с формированием локальных зарядовых состояний со смешанной валентностью типа $[NiO_6]^{(9-\delta)-}$, или упрощенно $Ni^{3-\delta}$ $(-1 \le \delta \le +1)$, представляющих локальные квантовые суперпозиции (7).

В отличии от атомного предела с фактически классическим эффектом нелокальных межцентровых корреляций введение молекулярного поля для описания квантового эффекта переноса заряда (квантового туннелирования) кажется более грубым приближением, но, как мы надеемся, не лишенным потенциала качественных и полуколичественных предсказаний. В рамках MFA представим гамильтониан $\hat{H}^{(2)}_{tr}$ переноса с некоторой фиксированной компонентой традиционного спина как

$$\hat{H}^{(2)}_{tr} = -\sum_{i\neq j} t^b_{ij}\left(\hat{\Sigma}^2_{i+}\langle\hat{\Sigma}^2_{j-}\rangle + \hat{\Sigma}^2_{i-}\langle\hat{\Sigma}^2_{j+}\rangle\right) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} t^b_{ij}\left(\langle\hat{\Sigma}^2_{i+}\rangle\langle\hat{\Sigma}^2_{j-}\rangle + \langle\hat{\Sigma}^2_{i-}\rangle\langle\hat{\Sigma}^2_{j+}\rangle\right), \quad (18)$$

где для квантовомеханических средних

$$\langle\hat{\Sigma}^2_{i\pm}\rangle = \langle\alpha|\hat{\Sigma}^2_{i\pm}|\alpha\rangle = \frac{1}{2}\sin 2\alpha = \frac{1}{2}\sqrt{(1-\delta^2)}. \quad (19)$$

В соответствии с теорией эффективного поля для двухподрешеточной модели операторную часть гамильтониана (18) включаем в гамильтониан $\mathscr{H}_\alpha$ (14), что приводит к модификации энергетического спектра октетов из двух подрешеток, представленного на рис. 4, где

$$\Delta_{A,B} = 2z\sqrt{V^2\delta^2_{B,A} + t^2_b(1-\delta^2_{B,A})} = 2z\sqrt{V^2\cos^2(2\alpha_{B,A}) + t^2_b\sin^2(2\alpha_{B,A})}, \quad (20)$$

а t_b — интеграл переноса для ближайших соседей.

Для функций распределения $Z_{A,B}$ октетов в подрешетках получаем

$$Z_{A,B} = 4 + e^{-\frac{1}{2}\beta U}\left(2e^{-\beta h_{A,B}} + 2\cosh\frac{\Delta_{A,B}}{2}\right) \quad (21)$$

Свободная энергия в расчете на один центр принимает вид

$$f = -\frac{1}{2\beta}(\ln Z_A + \ln Z_B) + \frac{1}{2}zVl^2 + \frac{1}{4}zt(1-l^2). \quad (22)$$

Включение наряду с локальными и нелокальными корреляциями квантового эффекта переноса композитного бозона $\hat{H}^{(2)}_{tr}$ (U-V-t_b-модель) приводит к фундаментальной перестройке как основного состояния, фазовых переходов, так и температурной фазовой диаграммы никелатов. При достаточно малых значениях интеграла переноса t_b по сравнению с параметром V температурный диапазон существования фазы CDq оказывается малым, так что небольшое повышение температуры приводит к фазовому переходу CDq-CO в классическую диспропорционированную фазу с последующим переходом CO-NO в квази-металлическую фазу NO. Однако конкуренция потенциальной и кинетической энергии эффективных композитных бозонов, то есть нелокальных корреляций и двухчастичного переноса, приводит к неожиданному эффекту. С ростом значения интеграла переноса бозонов температура T_{CDq} перехода CDq-CO сначала медленно растет, будучи близкой к нулю, а затем при некотором критическом значении t^s_b начинает резко расти, в то время как температура T_{CO} перехода CO-NO в квази-металлическую фазу, т. е. температура перехода изолятор-металл, сначала медленно растет, достигает максимума, затем при $t_b \approx t^s_b$ начинает резко падать, и при некотором критическом значении t^*_b температуры

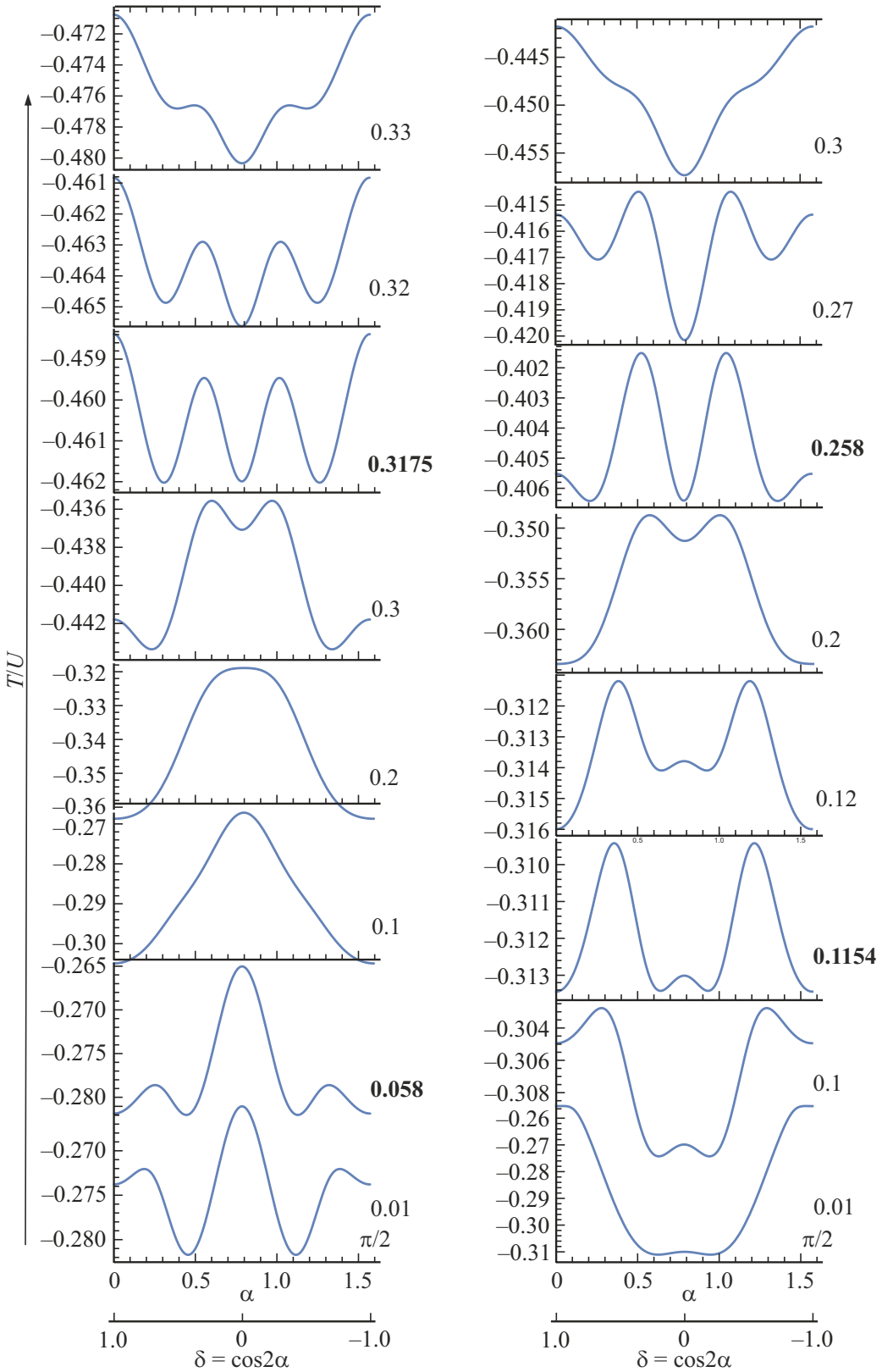

Рис. 5. Зависимость свободной энергии модельного никелата от параметра порядка l при различных температурах при $V = 0.25U$, $t_b = 0.17U$ (слева) и $t_b = 0.1U$ (справа). Жирным отмечены температуры переходов CDq-CO и CO-NO соответственно.

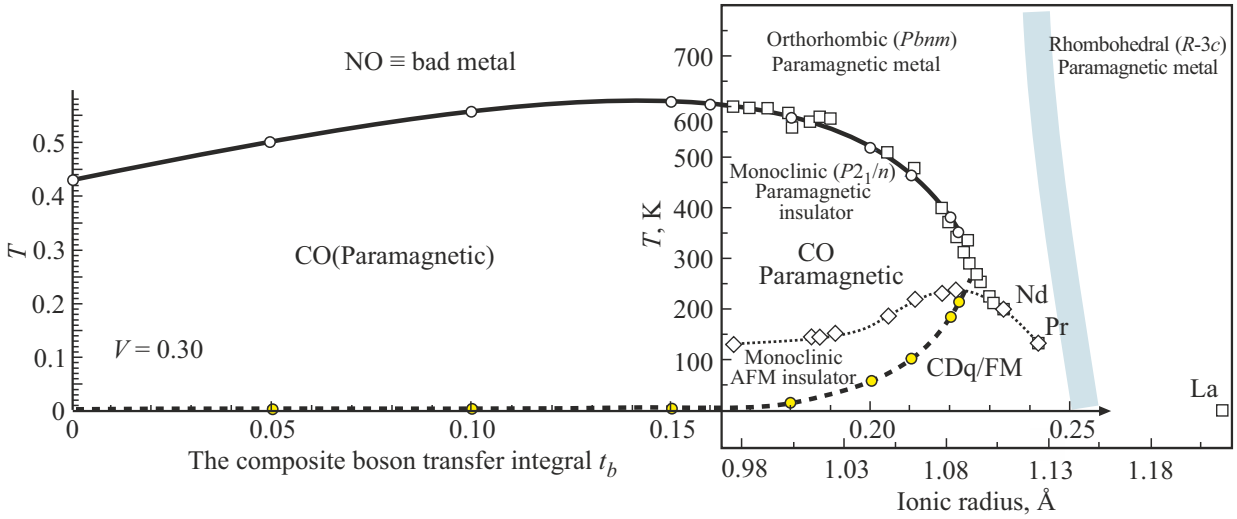

Рис. 6. Модельная T-t_b-фазовая диаграмма для никелатов. Зависимость критических температур переходов CDq-CO (заполненные кружки и жирная пунктирная линия) и CO-NO (пустые кружки и сплошная жирная линия) от величины интеграла переноса композитного бозона t_b и сравнение с экспериментальными данными по T_{MIT} (квадраты) и T_{N} (ромбы и пунктирная линия) с указанием кристаллической, электронной и магнитной структуры для различных ортоникелатов $\mathrm{RNiO_3}$ [3]. Кривые проведены на глаз, T, V и t_b указаны в единицах U.

T_{CO} и T_{CDq} становятся равными, а при $t_b > t_b^*$ выживает только фаза CDq. Параметр $|\delta|$, определяющий локальные квантовые суперпозиции (7), слабо растет с увеличением t_b на широком интервале, оставаясь близким к 1, а затем при $t_b \sim t_b^s$ начинает резко падать, обращаясь в ноль при $t_b \sim t_b^*$.

Все эти особенности хорошо иллюстрирует рис. 6, где представлена фазовая T-t_b диаграмма при $V = 0.30U$, соответствующем области слабо выраженных переходов первого порядка CO-NO. При простейшем предположении о линейной зависимости интеграла t_b от ионного радиуса R-ионов в диапазоне его реальных значений для ортоникелатов зависимость $T(t_b)$ прекрасно воспроизводит R-зависимость температур переходов парамагнитный изолятор — квази-металл для ортоникелатов $\mathrm{RNiO_3}$ с $T_{\mathrm{MIT}} \neq T_{\mathrm{N}}$ $(\mathrm{R} = \mathrm{Lu}, \ldots, \mathrm{Sm})$ [3] при $U \approx 1000\,\mathrm{K}$, что немедленно приводит к $V \approx 300\,\mathrm{K}$. В этом случае значение интеграла переноса бозонов меняется с $t_b \approx 165\,\mathrm{K}$, соответствующего $\mathrm{LuNiO_3}$, на $t_b = t_b^* \approx 225\,\mathrm{K}$, примерно соответствующее $\mathrm{SmNiO_3}$, что находится в хорошем качественном и количественном согласии с теоретическими предсказаниями [18].

При $t_b > t_b^*$ наша модель, в согласии с экспериментом, указывает на фундаментальное изменение характера MIT от $\mathrm{NO} \to$ классическая парамагнитная CO-фаза к $\mathrm{NO} \to$ квантовая магнитная CDq-фаза. Однако наблюдаемая сложная неколлинеарная антиферромагнитная структура $\mathbf{Q}_{AFM} = (1/2, 0, 1/2)$ [1,2] в этой фазе и необычная зависимость $T_{\mathrm{MIT}}(\mathrm{R}) = T_{\mathrm{N}}(\mathrm{R})$ для $\mathrm{R} = \mathrm{Nd}$, Pr и близких составов указывают на ограниченность минимальной чисто зарядовой модели и необходимость учета весьма необычной конкуренции ферромагнитного бозонного двойного обмена и антиферромагнитного сверхобмена, то есть перехода к U-V-t_b-J-модели. Более реалистичная модель должна также учитывать заметное уменьшение значения параметра нелокальных корреляций V в ряду $\mathrm{LuNiO_3} - \mathrm{LaNiO_3}$.

7. Заключение

Мы представили новый чисто электронный сценарий перехода изолятор — квази-металл в никелатах $\mathrm{RNiO_3}$, основанный на минимальной U-V-t_b-модели, учитывающей единственную зарядовую степень свободы в рамках модели зарядовых триплетов, псевдоспинового формализма и теории эффективного поля, что обеспечивает физически ясное и математически тривиальное описание, характерное для традиционных спин-магнитных систем. Несмотря на простоту модели, она воспроизводит основные особенности T-R-фазовой диаграммы для $\mathrm{RNiO_3}$ при физически обоснованных оценках параметров U-V-t_b-модели. Высокотемпературная квази-металлическая фаза связана с неупорядоченной смешанно-валентной NO-фазой системы зарядовых триплетов, а диэлектрическая диспропорционированная CD-фаза включает низкотемпературную квантовую ферромагнитную CDq-фазу и высокотемпературную классическую парамагнитную (в модели ближайших соседей!) CO-фазу, разделенных фазовым переходом CDq-CO $(\mathrm{R} = \mathrm{Lu}, \ldots, \mathrm{Sm})$, или только магнитную CDq-фазу $(\mathrm{R} = \mathrm{Nd}, \mathrm{Pr})$. Для детального описания квантовой CDq-фазы необходимо выйти за рамки чисто зарядовой модели, учитывая необычную конкуренцию ферромагнитного бозонного двойного обмена и антиферромагнитного сверхобмена $\mathrm{Ni^{2+}}$-$\mathrm{O^{2-}}$-$\mathrm{Ni^{2+}}$. Развитый нами псевдоспиновый формализм позволяет эффективно учесть

электронно-решеточное взаимодействие, прежде всего важнейший вклад так называемой „дыхательной“ моды локальных искажений центров NiO_6 и биполяронные эффекты, а также другие проявления важной роли электрон-решеточной связи, экспериментально наблюдаемые в никелатах [2].

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта FEUZ-2023-0017.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M.L. Medarde. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1679 (1997).
[2] S. Catalano, M. Gibert, J. Fowlie, J. Iniguez, J.-M. Triscone, J. Kreisel. Rep. Prog. Phys. **81**, 046501 (2018).
[3] D.J. Gawryluk, Y.M. Klein, T. Shang, D. Sheptyakov, L. Keller, N. Casati, Ph. Lacorre, M.T. Fernandez-Diaz, J. Rodriguez-Carvajal, M. Medarde. Phys. Rev. B **100**, 205137 (2019).
[4] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura. Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
[5] N.F. Mott. Rev. Mod. Phys. **40**, 677 (1968).
[6] M. Medarde, P. Lacorre, K. Conder, F. Fauth, A. Furrer. Phys. Rev. Lett. **80**, 2397 (1998).
[7] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, B. Dabrowski. Phys. Rev. Lett. **94**, 226602 (2005).
[8] M. Tyunina, M. Savinov, O. Pacherova, A. Dejneka. Sci Rep **13**, 12493 (2023).
[9] R. Jaramillo, S. Ha, D. Silevitch, S. Ramanathan. Nature Phys **10**, 304 (2014).
[10] S.D. Ha, R. Jaramillo, D.M. Silevitch, F. Schoofs, K. Kerman, J.D. Baniecki, S. Ramanathan. Phys. Rev. B **87**, 125150 (2013).
[11] A.J. Hauser, E. Mikheev, N.E. Moreno, T.A. Cain, J. Hwang, J.Y. Zhang, S. Stemmer. Appl. Phys. Lett. **103**, 182105 (2013).
[12] S.K. Ojha, S. Ray, T. Das, S. Middey, S. Sarkar, P. Mahadevan, Z. Wang, Y. Zhu, X. Liu, M. Kareev, J. Chakhalian. Phys. Rev. B **99**, 235153 (2019).
[13] A. Stupakov, T. Kocourek, O. Pacherova, G. Suchaneck, A. Dejneka, M. Tyunina. Appl. Phys. Lett. **124**, 102103 (2024).
[14] J.L. Garcia-Munoz, R. Mortimer, A. Llobet, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, S.P. Cottrell. Physica B Condensed Matter **374**, 87 (2006).
[15] C. Piamonteze, H.C.N. Tolentino, A.Y. Ramos, N.E. Massa, J.A. Alonso, M.J. Martí nez-Lope, M.T. Casais. Phys. Rev. B **71**, 012104 (2005).
[16] J. Shamblin, M. Heres, H. Zhou, J. Sangoro, M. Lang, J. Neuefeind, J.A. Alonso, S. Johnston. Nat Commun. **9**, 86 (2018).
[17] А.С. Москвин. ЖЭТФ **167**, *3*, 412 (2025).
[18] А.С. Москвин. Письма в ЖЭТФ **121**, *6*, 431 (2025).
[19] T.M. Rice, L. Sneddon. Phys. Rev. Lett. **47**, 689 (1981).
[20] A.S. Moskvin. J. Phys.: Condens. Matter, **25**, 085601 (2013).
[21] A. Moskvin. Magnetochemistry, **9**, 224 (2023).
[22] A.S. Moskvin. Phys. Rev. B **84**, 075116 (2011).
[23] A. Moskvin, Y. Panov. Condens. Matter, **6**, 24 (2021).
[24] A.S. Moskvin, Yu.D. Panov. JMMM **550**, 169004 (2022).
[25] V. Scagnoli, U. Staub, A.M. Mulders, M. Janousch, G.I. Meijer, G. Hammerl, J.M. Tonnerre, N. Stojic. Phys. Rev. B **73**, 100409(R) (2006).
[26] I.I. Mazin, D.I. Khomskii, R. Lengsdor, J.A. Alonso, W.G. Marshall, R.M. Ibberson, A. Podlesnyak, M.J. Martínez-Lope, M.M. Abd-Elmeguid. Phys. Rev. Lett. **98**, 176406 (2007).
[27] Т.А. Иванова, В.Е. Петрашень, Н.В. Чежина, Ю.В. Яблоков. ФТТ **44**, 1407 (2002) [T. Ivanova, V. Petrashen, N. Chezhina, Y. Yablokov. Phys. Solid State **44**, 1468 (2002)].
[28] M.N. Sanz-Ortiz, F.O. Rodriguez, J. Rodriguez, G. Demazeau. J. Phys.: Condens. Matter **23**, 415501 (2011).
[29] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
[30] P.W. Anderson, H. Hasegawa. Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
[31] P.G. de Gennes. Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
[32] E. Müller-Hartmann, E. Dagotto. Phys. Rev. B **54**, R6819 (1996).
[33] R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz. Rev. Mod. Phys. **62**, 113 (1990).
[34] H. Sun, M. Huo, X. Hu J. Li, Z. Liu, Y. Han, L. Tang, Z. Mao, P. Yang, B. Wang, J. Cheng, D.-X. Yao, G.-M. Zhang, M. Wang. Nature **621**, 493 (2023).
[35] J. Ruppen, J. Teyssier, O.E. Peil, S. Catalano, M. Gibert, J. Mravlje, J. Triscone, A. Georges, D. van der Marel. Phys. Rev. B **92**, 155145 (2015).
[36] D. Preziosi, L. Lopez-Mir, X. Li, T. Cornelissen, J.H. Lee, F. Trier, K. Bouzehouane, S. Valencia, A. Gloter, A. Barthelemy, M. Bibes. Nano Lett. **18**, 2226 (2018).
[37] K.W. Post, A.S. McLeod, M. Hepting, M. Bluschke, Y. Wang, G. Cristiani, G. Logvenov, A. Charnukha, G.X. Ni, P. Radhakrishnan, M. Minola, A. Pasupathy, A.V. Boris, E. Benckiser, K.A. Dahmen, E.W. Carlson, B. Keimer, D.N. Basov. Nat. Phys. **14**, 1056 (2018).
[38] J.H. Lee, F. Trier, T. Cornelissen, D. Preziosi, K. Bouzehouane, S. Fusil, S. Valencia, M. Bibes. Nano Letters **19**, 7801 (2019).
[39] J. del Valle, R. Rocco, C. Dominguez, J. Fowlie, S. Gariglio, M.J. Rozenberg, J.-M. Triscone. Phys. Rev. B **104**, 165141 (2021).
[40] D. Khomskii. Physica B: Condensed Matter **280**, 325 (2000),
[41] Y.M. Klein, M. Kozlowski, A. Linden, P. Lacorre, M. Medarde. Crystal Growth and Design **21**, 4230 (2021).
[42] B. Li, D. Louca, S. Yano, L.G. Marshall, J. Zhou, J.B. Goodenough. Adv. Electron. Mater. **2**, 1500261 (2015),
[43] R. Scherwitz, S. Gariglio, M. Gabay, P. Zubko, M. Gibert, J.-M. Triscone. Phys. Rev. Lett. **106**, 246403 (2011).
[44] H. Guo, Z.W. Li, L. Zhao, Z. Hu, C.F. Chang, C.Y. Kuo, W. Schmidt, A. Piovano, T.W. Pi, O. Sobolev, D.I. Khomskii, L.H. Tjeng, A.C. Komarek. Nat. Commun. **9**, 43 (2018).
[45] A. Subedi. SciPost Phys. **5**, 020 (2018).
[46] C. Liu, V.F.C. Humbert, T.M. Bretz-Sullivan, G. Wang, D. Hong, F. Wrobel, J. Zhang, J.D. Hoffman, J.E. Pearson, J.S. Jiang, C. Chang, A. Suslov, N. Mason, M.R. Norman, A. Bhattacharya. Nat. Commun. **11**, 1402 (2020).
[47] J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, P. Lacorre. Phys Rev B **50**, 978 (1994).
[48] J. Rodriguez-Carvajal, S. Rosenkranz, M. Medarde, P. Lacorre, M.T. Fernandez-Diaz, F. Fauth, V. Trounov. Phys. Rev. B **57**, 456 (1998).
[49] M.T. Fernandez-Diaz, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, J.L. Garcia-Munoz. Phys Rev B **64**, 144417 (2001).

Редактор Т.Н. Василевская