

НЕТРАДИЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДА ИЗОЛЯТОР–КВАЗИМЕТАЛЛ В ОРТОНИКЕЛАТАХ $RNiO_3$

*А. С. Москвин*¹

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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, описываемого в рамках $U-t$ -модели Хаббарда. В отличие от традиционного подхода мы ассоциируем переход Мотта с разрушением зарядово-диспропорционированной CD-фазы никелатов, типичной для JT-магнетиков, неустойчивых относительно переноса заряда. В рамках модели зарядовых триплетов, предложенной для описания CD-фазы, рассмотрены основные взаимодействия, отвечающие как за переход Мотта, так и за все основные особенности электронной структуры и фазовых диаграмм никелатов. В приближении эффективного поля рассмотрен простейший атомный предел, $U-V$ -модель, которая позволяет объяснить принципиальные особенности перехода изолятор–квазиметалл в никелатах.

The insulator–quasimetal (bad metal) transition observed in Jahn–Teller (JT) magnets orthornickelates $RNiO_3$ (R = rare earth or yttrium Y) is considered to be a canonical example of the Mott transition described within the framework of the $U-t$ Hubbard model. In contrast to the traditional approach, we associate the Mott transition with the destruction of the charge-disproportionated CD phase of nickelates, which is typical of JT magnets unstable with respect to charge transfer. Within the framework of the charge triplet model proposed to describe the CD phase, we consider the main interactions responsible both for the Mott transition and for all the main features of the electronic structure and phase diagrams of nickelates. The simplest atomic limit, $U-V$ model, is considered in the effective field approximation, which allows us to explain the principal features of the insulator–quasimetal transition in nickelates.

PACS: 71.27.+a; 71.30.+h

ВВЕДЕНИЕ

Ортоникелаты $RNiO_3$ являются ян-теллеровскими магнетиками [1], в которых двукратное орбитальное E -вырождение JT-центров Ni^{3+} снимается не за счет кооперативного JT-упорядочения, а за счет зарядового диспропорционирования (CD). Фазовая диаграмма никелатов включает высокотемпературный переход «квазиметалл»

¹E-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

(bad metal) – CD-изолятор, сопровождаемый заметными структурными искажениями, и низкотемпературный переход парамагнетик–антиферромагнетик с необычной магнитной структурой, описываемой вектором $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/2)$ [2, 3].

Интерес к никелатам связан прежде всего с переходом квазиметалл–изолятор, который считается каноническим примером моттовского MIT-перехода (metal-insulator transition), традиционно рассматриваемого в рамках U - t -модели Хаббарда с использованием метода сильной связи (tight binding) и расчетов, основанных на теории функционала плотности (DFT) [4]. Однако все JT-магнетики являются сильнокоррелированными системами в том смысле, что они не могут быть адекватно описаны в рамках DFT-методов и их гибридных расширений типа LDA+U, так что для корректного описания свойств таких материалов требуется выход как за пределы DFT-методов, так и модели Хаббарда. Мы ассоциируем спонтанный переход никелатов в «металлоподобное» состояние с разрушением зарядового порядка CD-фазы и переходом в неупорядоченную NO-фазу со смешанной валентностью. В работе кратко рассмотрены основные взаимодействия, ответственные за формирование электронной структуры, фазовых диаграмм и фазового перехода изолятор–квазиметалл в нетрадиционной модели зарядовых триплетов, предложенной ранее [1, 5–8] для описания электронной структуры JT-магнетиков, неустойчивых относительно реакции диспропорционирования.

1. ЭФФЕКТИВНЫЙ ГАМИЛЬТОНИАН МОДЕЛЬНОГО НИКЕЛАТА

В рамках модели низкоэнергетическая электронная структура ортоникелатов формируется системой зарядовых триплетов $[\text{NiO}_6]^{10-,9-,8-}$ (номинально $\text{Ni}^{2+,3+,4+}$) с различными спиновыми и орбитальными основными состояниями (таблица). Три зарядовых состояния кластера NiO_6 связываются с тремя проекциями псевдоспина $\Sigma = 1$, и для описания зарядовых степеней свободы в «координатном» представлении используется известная спиновая алгебра и методы, хорошо зарекомендовавшие себя для спиновых магнетиков.

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

d -центр	Ион	Кластер	Проекция псевдоспина	Спин	Орбитальное состояние
d^8	Ni^{2+}	$[\text{NiO}_6]^{10-}$	$M = -1$	$S = 1$	A_{2g}
d^7	Ni^{3+}	$[\text{NiO}_6]^{9-}$	$M = 0$	$S = 1/2$	E_g
d^6	Ni^{4+}	$[\text{NiO}_6]^{8-}$	$M = +1$	$S = 0$	A_{1g}

Формально локальный псевдоспин $\Sigma = 1$ предполагает наличие восьми (трех «дипольных» и пяти «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 $n_{e_g} = 1 - \langle \hat{\Sigma}_z \rangle$ — среднее число e_g -электронов на узле, а среднее $\Delta n = \langle \hat{\Sigma}_z \rangle$ определяет отклонение от «половинного» заполнения. Операторы Σ_{\pm} и T_{\pm} изменяют проекцию псевдоспина на ± 1 . Оператор Σ_{\pm}^2 изменяет проекцию псевдоспина на ± 2 , поэтому его можно рассматривать как оператор рождения/уничтожения эффективно-го 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.

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

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

включающего ян-теллеровский спин-орбитальный квартет $|10; E_g \mu; (1/2)\nu\rangle$ с $M = 0$ и спин-зарядовый квартет с $M = \pm 1$, включающий синглет $|1 + 1; A_{1g} 0; 00\rangle$ и триплет $|1 - 1; A_{2g} 0; 1m\rangle$, где $\mu = 0, 2$, $\nu = \pm(1/2)$, $m = 0, \pm 1$ ($|E_g 0\rangle \propto d_{z^2}$; $|E_g 2\rangle \propto d_{x^2-y^2}$), и рассматривать JT-магнетик в общем случае как систему таких «октетов», что позволяет в наиболее общем виде учесть эффекты конкуренции различных степеней свободы.

Для описания основных особенностей CD-фазы никелатов необходимо учитывать целый ряд актуальных взаимодействий, включая локальные и нелокальные корреляции, двухчастичный перенос, сверхобмен и электрон-решеточные взаимодействия с эффективным гамильтонианом

$$\hat{H}_{\text{CD}} = \hat{H}_{\text{loc}} + \hat{H}_{\text{nloc}} + \hat{H}_{\text{tr}}^{(2)} + \hat{H}_{\text{spin}} + \hat{H}_{e-l}. \quad (1)$$

Эффективный гамильтониан локальных зарядовых корреляций

$$\hat{H}_{\text{loc}} = \frac{U}{2} \sum_i \hat{\Sigma}_{iz}^2 \quad (2)$$

— аналог одноионной аксиальной спиновой анизотропии — описывает эффекты «затравочного» псевдоспинового расщепления. Положительные значения параметра локальных корреляций $U > 0$ стабилизируют систему JT-центров, т.е. центров типа $[\text{NiO}_6]^{9-}$, соответствующих проекции псевдоспина $M = 0$, тогда как отрицательные значения $U < 0$ стабилизируют диспропорционированную систему спин-зарядовых центров типа $[\text{NiO}_6]^{10-,8-}$, соответствующих проекции псевдоспина $M = \pm 1$.

Эффективный гамильтониан нелокальных зарядовых корреляций

$$\hat{H}_{\text{nloc}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \hat{\Sigma}_{iz} \hat{\Sigma}_{jz} \quad (3)$$

— аналог двухионной спиновой анизотропии, или изинговского обмена — вносит, возможно, основной вклад в стабилизацию CD-фазы в ее классическом варианте зарядового упорядочения (CO). Действительно, в простейшем случае короткодействующего nn -взаимодействия с очевидно положительным знаком параметра нелокальных корреляций $V_{nn} > 0$ оператор \hat{H}_{nloc} непосредственно стабилизирует CO-фазу с упорядочением G -типа электронных $[\text{NiO}_6]^{10-}$ ($M = -1$) и дырочных $[\text{NiO}_6]^{8-}$ ($M = +1$) центров. При положительном знаке параметра локальных корреляций $U > 0$ формирование классического зарядового порядка в идеализированном кубическом перовските

с учетом взаимодействия только ближайших соседей происходит при $V > V_{\text{cr}}$, где в приближении молекулярного поля $V_{\text{cr}} = U/z = (1/6)U$ (z — число ближайших соседей).

Гамильтониан двухчастичного переноса

$$\hat{H}_{\text{tr}}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} t_{ij}^b \left(\hat{\Sigma}_{i+}^2 \hat{\Sigma}_{j-}^2 + \hat{\Sigma}_{i-}^2 \hat{\Sigma}_{j+}^2 \right) \quad (4)$$

фактически сводится к оператору переноса эффективного спин-триплетного композитного бозона с конфигурацией e_g^2 , ${}^3A_{1g}$ с интегралом переноса t_{ij}^b . Вводя операторы рождения \hat{B}_{μ}^{\dagger} и уничтожения \hat{B}_{μ} эффективного композитного бозона и явно выделяя спиновую компоненту $\mu = 0, \pm 1$, перепишем гамильтониан $\hat{H}_{\text{tr}}^{(2)}$ в виде

$$\hat{H}_{\text{tr}}^{(2)} = - \sum_{i \neq j, \mu} t_{ij}^b \hat{B}_{i\mu}^{\dagger} \hat{B}_{j\mu}. \quad (5)$$

«Квантовый» оператор переноса $\hat{H}_{\text{tr}}^{(2)}$, в отличие от «классических» корреляционных вкладов (2) и (3), не сохраняет проекцию локального псевдospина Σ_{iz} , т. е. локальное зарядовое состояние. Другими словами, этот оператор, не меняя проекции полного псевдospина (полного заряда), приводит к переносу зарядовой плотности со смешиванием локальных зарядовых состояний с проекциями псевдospина $M = \pm 1$ и неопределенности зарядового состояния кластеров NiO_6 со средним зарядом (валентностью) $[\text{NiO}_6]^{9 \pm \delta}$ ($\text{Ni}^{3 \pm \delta}$), т. е. стабилизирует квантовую CD-фазу типа волны зарядовой плотности. Перенос эффективного локального композитного спин-триплетного бозона соответствует переносу не только зарядовой, но и спиновой плотности с сохранением проекции обычного спина, так что оператор $\hat{H}_{\text{tr}}^{(2)}$ является фактически и «нетрадиционным» спиновым оператором, стабилизирующим ферромагнитное состояние.

Интеграл переноса композитного бозона может быть непосредственно связан с кинетическим e_g -вкладом $J_{\text{kin}}(e_g e_g)$ в сверхобменный интеграл $\text{Ni}^{2+}\text{-O-Ni}^{2+}$, причем в простейшем приближении можно пользоваться соотношением

$$t_b \propto J_{\text{kin}}(e_g e_g) \propto \cos^2 \theta, \quad (6)$$

где θ — угол сверхобменной связи катион–анион–катион. Обратим внимание, прежде всего, на относительно большую величину $J(e_g e_g)$, а также на то, что с учетом известных данных по углам связи θ в ортоникелатах [2] обменный интеграл $J(e_g e_g)$, а значит, и интеграл переноса эффективного композитного бозона t_b , будут расти как минимум в два раза при переходе от LuNiO_3 к LaNiO_3 .

Эффективный спин-гамильтониан RNiO_3 определяется $S = 1$ состояниями центра $[\text{NiO}_6]^{10-}$ (номинально Ni^{2+}), соответствующего компоненте $M = -1$ зарядового псевдospина

$$\hat{H}_{\text{spin}} = \sum_{i > j} J_{ij} (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j) + \sum_{i > j} j_{ij} (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j)^2 + \sum_{i > j} \mathbf{d}_{ij} [\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j] + V_{\text{an}}, \quad (7)$$

где J_{ij} и j_{ij} — билинейный и биквадратичный изотропные обменные интегралы соответственно; \mathbf{d}_{ij} — вектор Дзялошинского; V_{an} — энергия анизотропии. Необычная

магнитная структура никелатов $(1/2, 0, 1/2)$ является результатом конкуренции антиферромагнитного сверхобмена $\text{Ni}^{2+}\text{--Ni}^{2+}$ и ферромагнитного вклада двухчастичного переноса.

Эффективный гамильтониан линейного электрон-решеточного взаимодействия в CD-фазе никелатов

$$\hat{H}_{e-1} = - \sum_i \left(\frac{a}{2} \hat{\Sigma}_{iz}^2 - g \hat{\Sigma}_{iz} \right) Q_i^{A_{1g}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Delta V_{ij} (Q_i^{A_{1g}}, Q_j^{A_{1g}}, \theta_{ij}) \hat{\Sigma}_{iz} \hat{\Sigma}_{jz} \quad (8)$$

описывает взаимодействие с локальной полносимметричной (breathing) модой смещений для зарядовых состояний с проекцией псевдоспина $M = \pm 1$. Константа электрон-решеточного взаимодействия a определяет эффект изменения объема элементарной ячейки при переходе квазиметалл–изолятор, тогда как константа g отвечает за понижение симметрии $Pbnm\text{--}P2_1/n$ с формированием различного объема кластеров $[\text{NiO}_6]^{10-}$ и $[\text{NiO}_6]^{8-}$ в CD-фазе (bond disproportionation) [2, 3]. Строго говоря, вклад в оба эффекта вносит и нелокальное электрон-решеточное взаимодействие — второе слагаемое в (8).

2. ПЕРЕХОД ИЗОЛЯТОР–КВАЗИМЕТАЛЛ CD–NO В АТОМНОМ ПРЕДЕЛЕ: $U\text{--}V$ -МОДЕЛЬ

Описание ортоникелата как системы псевдоспин-орбитально-спиновых октетов является чрезвычайно сложной задачей. На практике мы вынуждены делать дополнительные упрощения, основываясь, прежде всего, на существующих экспериментальных данных. Для всех ортоникелатов RNiO_3 , за исключением, возможно, LaNiO_3 , CD-фаза энергетически устойчива, энергия переноса заряда (энергия рекомбинации электронно-дырочной пары, или обратной реакции диспропорционирования) достаточно велика ($\geq 0,6$ эВ в NdNiO_3 и SmNiO_3 [9]) и существенно превышает характерные энергии ян-теллеровской стабилизации, обменных и орбитальных взаимодействий, типичных для JT-фаз. Более того, в ортоникелатах, как ниже, так и выше температуры ИМТ-перехода, не обнаружено сколь-нибудь значительных следов ян-теллеровских искажений октаэдров NiO_6 и орбитального упорядочения. В действительности искажения E -типа октаэдров NiO_6 сопоставимы с таковыми для изоструктурных ортоферритов RFeO_3 и ортохромитов RCrO_3 с ионами S-типа Fe^{3+} и Cr^{3+} . Это обстоятельство позволяет пренебречь расщеплениями ян-теллеровских спин-орбитальных кватретов с $M = 0$. Более того, для упрощения мы пренебрежем и спиновым упорядочением в CO-фазе, другими словами, будем считать, что спин-зарядовые кватреты с $M = \pm 1$ расщеплены на синглет $|1+1; A_{1g}0; 00\rangle$ и триплет $|1-1; A_{1g}0; 1m\rangle$. Таким образом, мы выделяем актуальной единственную зарядовую степень свободы. Мы начнем с рассмотрения задачи для идеального кубического перовскита с учетом взаимодействия только ближайших соседей.

Эта минимальная модель может рассматриваться как некое «нулевое» приближение, учитывающее ведущую классическую зарядовую степень свободы. В атомном пределе с pn -взаимодействием и с единственным параметром локального порядка $\langle \hat{\Sigma}_z \rangle$ мы рассматриваем только две фазы — классическую диэлектрическую

фазу зарядового упорядочения СО и неупорядоченную фазу NO, ассоциируемую нами с состоянием квазиметалла. Температура перехода СО–NO будет определяться конкуренцией параметров локальных и нелокальных корреляций, U и $V_{nn} = V$ соответственно. Несмотря на очевидные упрощения, мы считаем, что атомный предел как минимальная (toy) модель может, тем не менее, дать важную информацию о самом происхождении и особенностях фазового перехода изолятор–квазиметалл (IbMT) в ортоникелатах.

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 ясно-го полуколичественного описания сильнокоррелированных 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 [10].

Мы начинаем с предположения о существовании в СО-фазе ортоникелата двух взаимопроникающих решеток (A и B), ограничивая анализ двухподрешеточными решениями для фаз с одним ненулевым локальным параметром порядка. В этом случае мы вводим два параметра зарядового порядка ферро- и антиферро-типа соответственно:

$$\langle \hat{\Sigma}_z^\pm \rangle = \frac{1}{2} (\langle \hat{\Sigma}_{zA} \rangle \pm \langle \hat{\Sigma}_{zB} \rangle), \quad (9)$$

где $\langle \hat{\Sigma}_{zA,B} \rangle$ — параметры локального порядка $\langle \hat{\Sigma}_z \rangle$ для подрешеток A, B . Соответствующие параметры зарядового порядка ферро- и антиферро-типа будут обозначаться ниже как

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

(Δn — отклонение от половинного заполнения) и

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

соответственно.

Начнем с приближения молекулярного поля для билинейного гамильтониана нелокальных зарядовых корреляций:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \hat{\Sigma}_{zi} \hat{\Sigma}_{zj} &\simeq \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} 2V_{ij} \hat{\Sigma}_{zi} \langle \hat{\Sigma}_{zj} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \langle \hat{\Sigma}_{zi} \rangle \langle \hat{\Sigma}_{zj} \rangle = \\ &= - \sum_i h_i \hat{\Sigma}_{zi} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \langle \hat{\Sigma}_{zi} \rangle \langle \hat{\Sigma}_{zj} \rangle, \quad (10) \end{aligned}$$

где

$$h_i = - \sum_{j \neq i} V_{ij} \langle \hat{\Sigma}_{zj} \rangle \quad (11)$$

— молекулярное поле. Последний член в (10) полностью зависит от псевдоспиновых средних и не влияет на статистические свойства системы, хотя и должен учитываться в свободной энергии. Таким образом, эффективный гамильтониан может быть представлен как сумма одноцентровых вкладов. В двухподрешеточном (*A* и *B*) приближении

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{c=1}^{N/2} \mathcal{H}_c, \quad \mathcal{H}_c = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B, \quad (12)$$

где без учета электрон-решеточного взаимодействия

$$\mathcal{H}_\alpha = \frac{U}{2} \hat{\Sigma}_{z\alpha}^2 - h_\alpha \hat{\Sigma}_{z\alpha}, \quad (13)$$

$\alpha = A, B$,

$$h_{A,B} = -zV \langle \hat{\Sigma}_{zB,A} \rangle \quad (14)$$

— молекулярные поля; $z = 6$ — число ближайших соседей; V — среднее значение V_{nn} . На рис. 1 представлен энергетический спектр октетов кластеров NiO_6 в двух подрешетках модельного ортоникелата в основном состоянии при $U > 0$. Обратим

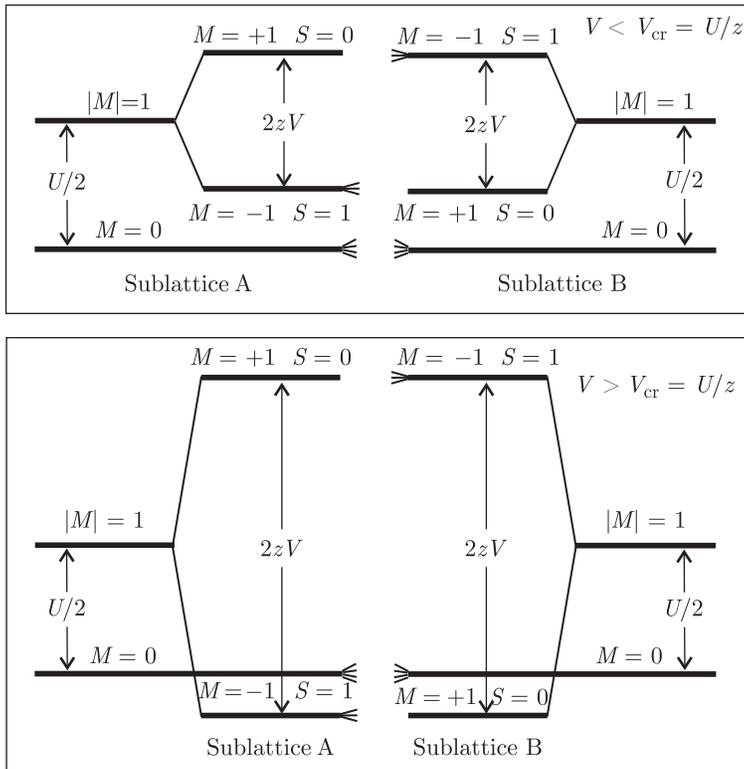


Рис. 1. Схема энергетического спектра октетов кластеров NiO_6 в двух подрешетках модельного ортоникелата в основном состоянии: сверху — $V < V_{cr}$, снизу — $V > V_{cr}$

внимание, что с учетом «неоператорного» слагаемого в гамильтониане нелокальных корреляций (последний член в (10)) энергия «диспропорционированных» состояний октета с $|M| = 1$ должна быть увеличена на $(1/2)zV$. Таким образом, основное состояние октетов соответствует ян-теллеровской конфигурации при $zV < U$ и классической «диспропорционированной» конфигурации СО при $zV > U$, в которой центры $M = +1$ (кластер $[\text{NiO}_6]^{8-}$ со спином $S = 0$) и $M = -1$ (кластер $[\text{NiO}_6]^{10-}$ со спином $S = 1$) занимают соответствующие подрешетки. При $zV = U$ энергии конфигураций совпадают. Интересно, что гамильтониан \mathcal{H}_α напоминает гамильтониан спинового $S = 1$ центра с аксиальной одноионной анизотропией типа «легкая плоскость» во внешнем поле, направленном вдоль оси симметрии.

Функция распределения октета имеет вид

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

где $\beta = 1/k_B T$,

$$Z_{A,B} = 4 + \exp\left(-\frac{1}{2}\beta U\right) \left(3e^{-\beta h_{A,B}} + e^{\beta h_{A,B}}\right). \quad (15)$$

Свободная энергия в расчете на один центр принимает вид

$$f = -\frac{1}{2\beta}(\ln Z_A + \ln Z_B) - \frac{1}{2}zV(\Delta n^2 - l^2). \quad (16)$$

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

Принципиально в отличие от традиционного «металлического» подхода к описанию перехода металл–изолятор, в котором температура перехода T_{MIT} фактически определяется соотношением между параметром локальной корреляции U и интегралом одночастичного переноса t_{nn} , или шириной зоны $W \approx 2zt_{nn}$ [4, 11], в «диэлектрическом» подходе температура T_{CO} перехода СО–НО, т. е. перехода изолятор–квазиметалл, в атомном пределе определяется соотношением между параметрами локальной и нелокальной корреляции U и V_{nn} соответственно.

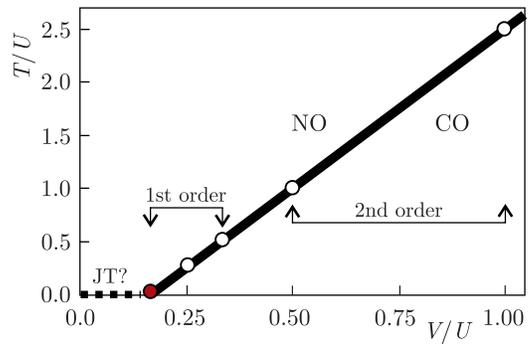
Проведенный нами расчет зависимости свободной энергии от параметра порядка l для различных температур и различных значений параметра V в единицах $U > 0$ показывает, что:

а) переход СО–НО реализуется только при $V \geq V_{\text{cr}} = U/z = (1/6)U$, так что при $V = V_{\text{cr}}$ и $T = 0$ свободные энергии упорядоченной и неупорядоченной фаз совпадают, температура перехода обращается в нуль, $T_{\text{CO-NO}} = 0$. При $V \leq V_{\text{cr}}$ возможна реализация ян-теллеровского кооперативного упорядочения;

б) при $V \geq V_{\text{cr}}$ температура перехода СО–НО растет линейно с ростом параметра нелокальных корреляций V (рис. 2), причем зависимость свободной энергии от параметра порядка l при $V_{\text{cr}} \leq V \leq (1/3)U$ типична для фазовых переходов первого рода, а при $V \geq (1/2)U$ типична для фазовых переходов второго рода. В переходной области значений $(1/3)U \leq V \leq (1/2)U$ наблюдаются особенности, типичные как для фазового перехода первого, так и второго рода;

в) высокотемпературная неупорядоченная фаза НО оказывается устойчивой во всем температурном диапазоне вплоть до самых низких температур. В то же вре-

Рис. 2. Зависимость температуры перехода CO–NO от параметра нелокальных корреляций в атомном пределе модели (T – V -фазовая диаграмма)



мя низкотемпературная диэлектрическая зарядово-упорядоченная фаза CO становится устойчивой значительно выше критической температуры T_{CO} перехода CO–NO — 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 [12].

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 $(1/6)U \leq V \leq (1/3)U$. Универсальный характер фазового расслоения в никелатах [13–16], типичный для сильнокоррелированных систем [17], 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 угла сверхобменной связи Ni–O–Ni и соответствующее увеличение расстояния Ni–Ni в ряду LuNiO_3 – LaNiO_3 приводит к уменьшению параметра нелокальной корреляции V_{nn} и, в соответствии с предсказаниями чисто электронной модели, к понижению температуры перехода изолятор–металл, что и наблюдается экспериментально (см., например, [18]). Не исключено, что в 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 К кристаллическая симметрия LNO становится двухподрешеточной и локально моноклинной [19]. 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 [19–22]. Авторы работы [23]

предположили, что LNO является квантово-критическим металлом, близким к антиферромагнитной квантовой критической точке (QCP). Более того, согласно данным работы [21] в монокристаллах LaNiO_3 обнаружено довольно редкое для оксидов переходных металлов сочетание металлических свойств и антиферромагнитного упорядочения с относительно высокой температурой Нееля: $T_N = 157$ К и $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/2)$, типичным для всего ряда ортоникелатов.

Минимальная модель спонтанного NO–CO-перехода, т. е. 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 биполярны, 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 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 фазы в VO_2 [11], подтверждается в многочисленных экспериментах для ортоникелатов, прежде всего данными [24, 25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что проблема перехода металл–изолятор (MIT) многие десятилетия остается одной из наиболее актуальных в физике конденсированных сред, ее решение далеко от завершения. В традиционном подходе к описанию MIT в рамках модели Хаббарда или различных вариантов теории функционала плотности (DFT) переход рассматривается как результат учета локальных корреляций для высокотемпературной типично металлической когерентной ферми-жидкостной фазы. Однако многочисленные экспериментальные данные для соединений на основе d -ионов, в частности, ян-теллеровских магнетиков типа ортоникелатов, указывают на принципиальное отличие этой «металлоподобной» фазы от типичных металлов, что подтверждает предположение Мотта [11], высказанное им более полувека назад: «Thus I postulate that the high-temperature phase may be interpreted as a nondegenerate gas of small polarons interacting through very weak Coulomb forces, but which would condense in some way, at a low enough temperature». На наш взгляд, этот факт требует изменения парадигмы с перехода металл–изолятор (MIT) с понижением температуры на переход изолятор–квазиметалл (IbMT) с повышением температуры, т. е. как переход с разрушением (плавлением) того или иного диэлектрического зарядового порядка. В ортоникелатах IbMT ассоциируется с разрушением низкотемпературного зарядового порядка (CO) и переходом CO–NO в неупорядоченное «металлоподобное» состояние (bad metal). Нами дан краткий обзор актуальных взаимодействий, определяющих низкоэнергетическую электронную структуру диспропорционированной фазы ортоникелатов. В рамках простейшего атомного предела модели зарядовых триплетов показано, что температура перехода определяется не соотношением между параметром

локальных корреляций U и шириной «несуществующей» зоны W , как в традиционной U - t -модели MIT, а соотношением между параметрами локальных U - и нелокальных V -корреляций (U - V -модель).

Удивительно, но рассматриваемая нами простая чисто электронная модель позволяет описать ряд фундаментальных особенностей спонтанного перехода изолятор–квазиметалл, ассоциируемого нами с переходом CO–NO «плавления» диэлектрической диспропорционированной фазы CO в ортоникелатах, прежде всего его «первородный» характер, тенденцию к фазовому расслоению, характер изменения температуры перехода в ряду редкоземельных ортоникелатов.

Автор выражает благодарность Ю. Д. Панову за стимулирующие дискуссии. Работа выполнена при поддержке проекта FEUZ-2023-0017 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moskvin A.* Jahn–Teller Magnets // *Magnetochem.* 2023. V. 9. P. 224.
2. *Medarde M.* Structural, Magnetic and Electronic Properties of Perovskites (R = Rare Earth) // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997. V. 9. P. 1679–1707.
3. *Catalano S., Gibert M., Fowlie J., Íñiguez J., Triscone J. M., Kreisel J.* Rare-Earth Nickelates RNiO₃: Thin Films and Heterostructures // *Rep. Prog. Phys.* 2018. V. 81, No. 4. P. 046501.
4. *Imada M., Fujimori A., Tokura Y.* Metal–Insulator Transitions // *Rev. Mod. Phys.* 1998. V. 70. P. 1039–1263.
5. *Moskvin A. S.* True Charge-Transfer Gap in Parent Insulating Cuprates // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84, No. 7. P. 075116.
6. *Moskvin A. S.* Perspectives of Disproportionation Driven Superconductivity in Strongly Correlated 3d Compounds // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2013. V. 25. P. 085601.
7. *Moskvin A., Panov Y.* Effective-Field Theory for Model High- T_c Cuprates // *Condens. Matter.* 2021. V. 6. P. 24.
8. *Moskvin A. S., Panov Yu. D.* Model of Charge Triplets for High- T_c Cuprates // *JMMM.* 2022. V. 550. P. 169004.
9. *Ruppen J., Teyssier J., Peil O. E. et al.* Optical Spectroscopy and the Nature of the Insulating State of Rare-Earth Nickelates // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. P. 55145.
10. *Kapcia K., Robaszkiewicz S., Micnas R.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012. V. 24. P. 215601.
11. *Mott N. F.* Metal–Insulator Transition // *Rev. Mod. Phys.* 1968. V. 40. P. 677.
12. *Medarde M., Lacorre P., Conder K., Fauth F., Furrer A.* Giant ¹⁶O–¹⁸O Isotope Effect on the Metal–Insulator Transition of RNiO₃ Perovskites (R = Rare Earth) // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 2397.
13. *Preziosi D., Lopez-Mir L., Li X. et al.* Direct Mapping of Phase Separation across the Metal–Insulator Transition of NdNiO₃ // *Nano Lett.* 2018. V. 18. P. 2226.
14. *Post K. W., McLeod A. S., Hepting M. et al.* Coexisting First- and Second-Order Electronic Phase Transitions in a Correlated Oxide // *Nat. Phys.* 2019. V. 14. P. 1056–1061.
15. *Lee J. H., Trier F., Cornelissen T. et al.* Imaging and Harnessing Percolation at the Metal–Insulator Transition of NdNiO₃ Nanogaps // *Nano Lett.* 2019. V. 19. P. 7801–7805; doi: 10.1021/acs.nanolett.9b02815.
16. *del Valle J., Rocco R., Domínguez C. et al.* Dynamics of the Electrically Induced Insulator-to-Metal Transition in Rare-Earth Nickelates // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 104. P. 165141.

17. *Khomskii D.* Phase Separation, Percolation and Giant Isotope Effect in Manganites // *Phys. B: Condens. Matter.* 2000. V. 280. P. 325–330.
18. *Klein Y. M., Kozłowski M., Linden A. et al.* RENiO₃ Single Crystals (RE = Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Lu) Grown from Molten Salts under 2000 Bar of Oxygen Gas Pressure // *Crystal Growth and Design.* 2021. V. 21. P. 4230–4241.
19. *Li B., Louca D., Yano S. et al.* Insulating Pockets in Metallic LaNiO₃ // *Adv. Electron. Mater.* 2015. V. 2. P. 1500261.
20. *Scherwitz R., Gariglio S., Gabay M. et al.* Metal–Insulator Transition in Ultrathin LaNiO₃ Films // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. P. 246403.
21. *Guo H., Li Z. W., Zhao L. et al.* Antiferromagnetic Correlations in the Metallic Strongly Correlated Transition Metal Oxide LaNiO₃ // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 43.
22. *Subedi A.* Breathing Distortions in the Metallic, Antiferromagnetic Phase of LaNiO₃ // *SciPost Phys.* 2018. V. 5. P. 020.
23. *Liu C., Humbert V. F. C., Bretz-Sullivan T. M. et al.* Observation of an Antiferromagnetic Quantum Critical Point in High-Purity LaNiO₃ // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 1402.
24. *Garcia-Munoz J. L., Mortimer R., Llobet A. et al.* μ SR Study of Short-Range Charge Order in YNiO₃ above the Monoclinic-Orthorhombic Transition // *Phys. B: Condens. Matter.* 2006. V. 374. P. 87–90.
25. *Shamblin J., Heres M., Zhou H. et al.* Experimental Evidence for Bipolaron Condensation as a Mechanism for the Metal–Insulator Transition in Rare-Earth Nickelates // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 86.

Получено 31 октября 2024 г.