

# ОСОБЕННОСТИ СПИНОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И СПИНОВЫХ СТРУКТУР В ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ МАГНЕТИКАХ

А. С. Москвин <sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина  
620083, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Институт физики металлов им. М. Н. Михеева  
Уральского отделения Российской академии наук  
620180, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 24 сентября 2024 г.,  
после переработки 27 ноября 2024 г.  
Принята к публикации 28 ноября 2024 г.

В рамках модели зарядовых триплетов, предложенной для описания зарядового диспропорционирования в ян-теллеровских магнетиках рассмотрена роль двухчастичного переноса заряда в формировании спин-зарядовой структуры на примере ортоникелатов  $RNiO_3$  и ортоманганитов  $RMnO_3$  ( $R$  — редкая земля или иттрий). Показано, что в общем случае спиновая зависимость гамильтониана двухчастичного переноса, или «бозонного» двойного обмена не может быть сведена к эффективному спин-гамильтониану Гейзенберга, а спин-зарядовая структура ян-теллеровских магнетиков определяется в результате минимизации энергии двойного обмена, сверхобмена и энергии спин-независимых нелокальных корреляций. Необычная магнитная структура ортоникелатов, определяемая «странным» вектором распространения  $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/2)$  с сосуществованием ферро- и антиферромагнитных связей, является следствием конкуренции двухчастичного переноса, стабилизирующего ферромагнитную  $F$ -фазу, и сверхобменного взаимодействия  $Ni^{2+}-O^{2-}-Ni^{2+}$ , стабилизирующую антиферромагнитную фазу  $G$ -типа. Анализ спиновой структуры электронно-дырочных центров в  $RMnO_3$  указывает на ферромагнитный металлический характер диспропорционированной фазы в  $LaMnO_3$  и тенденцию к формированию спиральных структур в зарядово-диспропорционированной фазе более «тяжелых» манганитов.

DOI: 10.31857/S0044451025030125

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ортоникелаты  $RNiO_3$  и ортоманганиты  $RMnO_3$  ( $R$  — редкая земля или иттрий) демонстрируют чрезвычайно необычные электрические и магнитные свойства, представляющие большой интерес как с фундаментальной, так и прикладной технологической точки зрения. Они относятся к широкому классу ян-теллеровских (Jahn–Teller, JT) магнетиков [1–4] — соединений на основе ян-теллеровских  $3d$ -ионов группы железа и  $4d$ -ионов группы палладия с конфигурациями типа  $t_{2g}^{n_1}e_g^{n_2}$  в высокосимметричном октаэдрическом, кубическом или тетраэдрическом окружении и с орбитальным  $E_g$ -дублетом в основном состоянии. Это

соединения на основе тетракомплексов с конфигурацией  $d^1$  ( $Ti^{3+}, V^{4+}$ ) и высокоспиновой (HS) конфигурацией  $d^6$  ( $Fe^{2+}, Co^{3+}$ ), октакомплексы с HS-конфигурацией  $d^4$  ( $Mn^{3+}, Fe^{4+}, Ru^{4+}$ ), с низкоспиновой (LS) конфигурацией  $d^7$  ( $Co^{2+}, Ni^{3+}, Pd^{3+}$ ), а также октакомплексы с конфигурацией  $d^9$  ( $Cu^{2+}, Ni^{1+}, Ag^{2+}$ ) (см. табл. 1)<sup>1)</sup>. Класс JT-магнетиков включает в себя большое количество перспективных материалов, 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 набор ферропниктидов ( $FePn$ ) и феррохалькогенидов ( $FeCh$ ), ортоникелат  $RNiO_3$ , купрат  $KCuF_3$ , квазидвумерные купрат  $La_2CuO_4$  и никелаты  $RNiO_2$ , соединения на основе серебра ( $AgO, AgF_2$ ).

\* E-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

<sup>1)</sup> По сравнению с аналогичной таблицей из работы [4] расширен список JT-систем.

В отличие от магнетиков на основе ионов  $S$ -типа, т. е. ионов с полностью или наполовину заполненными  $t_{2g}$ - и/или  $e_g$ -оболочками с октаконфигурациями

$$t_{2g}^3 (\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}), t_{2g}^6 (\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}), \\ t_{2g}^3 e_g^2 (\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}), t_{2g}^6 e_g^2 (\text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{3+})$$

или тетраконфигурациями

$$e_g^2 (\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{4+}, \text{Mn}^{5+}), \\ e_g^2 t_{2g}^3 (\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{4+}), e_g^4 t_{2g}^3 (\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+})$$

и орбитально невырожденным основным состоянием в высокосимметричном окружении, где мы имеем дело с единственной спиновой степенью свободы, для JT-магнетиков мы вынуждены учитывать еще и орбитальную, и зарядовую степени свободы, что, с одной стороны, приводит к огромному разнообразию свойств JT-магнетиков, а с другой стороны, серьезно усложняет их теоретический анализ. JT-магнетики обладают богатым спектром уникальных свойств от различных типов магнитного и зарядового упорядочения до переходов типа изолятор–квазиметалл (bad metal) и сверхпроводимости. Так, недавно были обнаружены сверхпроводящие свойства в никелатах со смешанной валентностью  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  [5–7].

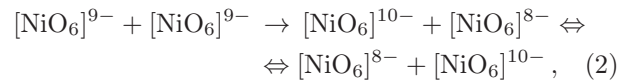
Все JT-конфигурации  $d$ -ионов включают один  $e_g$ -электрон или одну  $e_g$ -дырку сверх устойчивых, полностью или наполовину заполненных, оболочек. В этом смысле они похожи на конфигурации многочисленного семейства ионов с одним  $ns$ -электроном сверх заполненных оболочек, например  $6s$ -электроном в  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Tl}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{4+}$ . Эти ионные конфигурации являются неустойчивыми относительно реакции диспропорционирования или даже несуществующими (missing oxidation states [8]). Так, в  $\text{BaBiO}_3$  вместо номинальной валентности  $4+$  висмут предпочитает устойчивые валентные состояния  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  с полностью заполненными оболочками. Однако в отличие от ионов с  $ns$ -электронами для JT-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-JT-диспропорционирования [4], приводящим к формированию системы электронных и дырочных центров  $S$ -типа с орбитально невырожденным основным состоянием [3, 4], эквивалентной системе эффективных композитных спин-синглетных или спин-триплетных бозонов (см. столбец 4 в табл. 1) в немагнитной («однозонные» JT-магнетики), или магнитной («двухзонные» JT-магнетики) решетке (см. столбец 5 в табл. 1).

Как правило, снятие орбитального  $E$ -вырождения в высокосимметричной «материнской» фазе JT-магнетиков, связанное с обычным эффектом Яна–Теллера, приводит к образованию низкосимметричной диэлектрической антиферромагнитной ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{KCuF}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ) или ферромагнитной ( $\text{CsMnF}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CuF}_4$ ) фазы с орбитальным порядком (ОО-изолятор). Устойчивость JT-фазы определяется как большой величиной энергии JT-стабилизации [1, 2], так и сильной вибронной редукцией интегралов одночастичного переноса.

Анти-JT-симметричное  $d$ - $d$ -диспропорционирование по схеме

$$3d^n + 3d^n \rightarrow 3d^{n+1} + 3d^{n-1} \Leftrightarrow 3d^{n-1} + 3d^{n+1}, \quad (1)$$

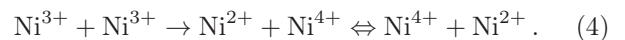
предполагающее образование системы электронных  $d^{n+1}$  и дырочных  $d^{n-1}$  центров, отличающихся парой электронов/дырок, является альтернативным и конкурирующим механизмом снятия орбитального вырождения в JT-магнетиках [3, 4, 9–13]. Очевидно, что в системах с сильной  $d$ - $p$ -гибридизацией (ковалентность катион–анион) реакция диспропорционирования (1) должна быть записана на «кластерном» языке, например, как для кластеров  $\text{NiO}_6$  в ортоникелатах  $\text{RNiO}_3$ ,



вместо

$$d^7 + d^7 \rightarrow d^8 + d^6 \Leftrightarrow d^6 + d^8 \quad (3)$$

или



Кластерный формализм фактически является обобщением теории поля лигандов, в котором одночастичные состояния описываются как молекулярные орбитали — линейные комбинации атомных  $nd$ -орбиталей катиона и  $2p$ -орбиталей лигандов. Этот подход автоматически учитывает локальную точечную симметрию катиона и обобщает известный и до сих пор популярный атомно-молекулярный подход (см., например, [14]), в котором кластеры описываются комбинацией следующих атомных состояний:

$$[\text{NiO}_6]^{9-} : 3d^7, \quad 3d^8 \underline{L}, \quad 3d^9 \underline{L}^2;$$

$$[\text{NiO}_6]^{10-} : 3d^8, \quad 3d^9 \underline{L}, \quad 3d^{10} \underline{L}^2;$$

$$[\text{NiO}_6]^{8-} : 3d^6, \quad 3d^7 \underline{L}, \quad 3d^8 \underline{L}^2,$$

Таблица 1. JT-магнетики с конфигурациями  $3d^n$  и  $4d^n$

JT-конфигурации JT-ионы	Симм.	LS/HS	Эфф. комп. бозон	Решетка	Примеры JT-магнетиков
$3d^1(e_g^1); ^2E$ Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup> , Cr <sup>5+</sup>	тетра	—	$e_g^2; ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{1g}$ $S = 0$	$\beta$ -Sr <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> (Sr,Ba) <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
$3d^3(e_g^3); ^2E$ V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup>	тетра	LS	$e_g^2; ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{1g}$ $S = 0$	Ba <sub>2</sub> VGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
$3d^4(t_{2g}^3e_g^1); ^5E$ Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Fe <sup>4+</sup>	окта	HS	$e_g^2; ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{2g}$ $S = 3/2$	CrO, CrF <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> (Ca,Sr,Ba)FeO <sub>3</sub> (Ca,Sr,Ba) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> RMnO <sub>3</sub> , LaMn <sub>7</sub> O <sub>12</sub> (Li,K,Na,Rb,Cs,Tl,NH <sub>4</sub> )MnF <sub>4</sub>
$4d^4(t_{2g}^3e_g^1); ^5E$ Ru <sup>4+</sup>	окта	HS	$e_g^2; ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{2g}$ $S = 3/2$	(Ca,Sr) <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> (Ca,Sr)RuO <sub>3</sub> , RuO <sub>2</sub> (Ca,Sr) <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
$3d^6(e_g^3t_{2g}^3); ^5E$ Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	тетра	HS	$e_g^2; ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{2g}$ $S = 3/2$	FePn, FeCh, Na <sub>5</sub> CoO <sub>4</sub>
$3d^7(t_{2g}^6e_g^1); ^2E$ Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>3+</sup>	окта	LS	$e_g^2; ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{1g}$ $S = 0$	RNiO <sub>3</sub> , La <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Li,Na,Ag)NiO <sub>2</sub>
$3d^9(t_{2g}^6e_g^3); ^2E$ Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>+</sup>	окта	—	$e_g^2; ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{1g}$ $S = 0$	CuF <sub>2</sub> , KCuF <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub>
$4d^9(t_{2g}^6e_g^3); ^2E$ Pd <sup>+</sup> , Ag <sup>2+</sup>	окта	—	$e_g^2; ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{1g}$ $S = 0$	AgO (Ag <sup>1+</sup> Ag <sup>3+</sup> O <sub>2</sub> )
$3d^9(t_{2g}^6e_g^3); ^2B_{1g}$ Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>+</sup>	окта* квадр.	—	$\underline{b}_{1g}^2; ^1A_{1g}$ $s = 0$	$A_{1g}$ $S = 0$	CuO, La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> HTSC cuprates, RNiO <sub>2</sub> ,
$4d^9(t_{2g}^6e_g^3); ^2B_{1g}$ Pd <sup>+</sup> , Ag <sup>2+</sup>	окта* квадр.	—	$\underline{b}_{1g}^2; ^1A_{1g}$ $s = 0$	$A_{1g}$ $S = 0$	AgF <sub>2</sub> , KAgF <sub>3</sub> Cs <sub>2</sub> AgF <sub>4</sub> , LaPdO <sub>2</sub>

Примечания:  $s$  — спин эффективного композитного бозона;  $S$  — спин узлов решетки, по которой движутся композитные бозоны; octa\* — существенно искаженный октаэдр; подчеркивание снизу указывает на дырочное состояние.

где  $\underline{\phantom{x}}$  означает дырку на лиганде. Кластерная модель предполагает замену катион-анионной системы решеткой, в узлах которой локализованы кластеры типа NiO<sub>6</sub> (Ni<sup>2+,3+,4+</sup>-центры), электронная структура которых эффективно учитывает  $p$ - $d$ -ковалентность.

Обратим особое внимание на правую часть соотношений (1)–(4), указывающую на возможность реализации как классического диспропорционирования с формированием центров с определенным зарядом оболочки (центра)  $n \pm 1$ , так и квантового диспропорционирования с формированием квантовых су-

перпозиций  $n \pm 1$ -центров с неопределенной валентностью и средним зарядом  $n$ , соответствующим «родительским» центрам. Электронные ( $n + 1$ ) и дырочные ( $n - 1$ ) центры отличаются на пару электронов/дырок — эффективный композитный бозон.

Все JT-магнетики можно условно разделить на «одно-» и «двухзонные». В однозонных JT-магнетиках с конфигурациями  $d^1$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  и  $d^9$  эффективные электронные ( $d^1$ ,  $d^7$ ) или дырочные ( $d^3$ ,  $d^9$ ) композитные бозоны движутся в решетке центров с полностью заполненными оболочками, а в двухзонных JT-магнетиках ( $d^4$ ,  $d^6$ ) решет-

ка включает центры с наполовину заполненной  $t_{2g}$ -подоболочкой и спином  $S = 3/2$ .

Основная информация о JT-ионах или, точнее, о JT-центрах — электронная конфигурация, симметрия окружения, LS-HS-характер многоэлектронной конфигурации, оптимальные конфигурации и спин композитного бозона, а также орбитальное состояние и локальный спин решетки, образующиеся в результате анти-JT-диспропорционирования, примеры реальных JT-магнетиков, приведены в табл. 1. Отметим, что во всех случаях полное диспропорционирование приводит к системе композитных бозонов с концентрацией 0.5, или полузаполнению.

Необычные свойства широкого класса JT-магнетиков с различной кристаллической и электронной структурой, с необычным зарядовым и магнитным порядком можно объяснить в рамках единого сценария [4]. Анти-JT-диспропорционирование во всех этих JT-магнетиках приводит к образованию системы эффективных локальных композитных спин-синглетных или спин-триплетных, электронных или дырочных  $S$ -бозонов, «движущихся» по магнитной или немагнитной решетке, которые могут находиться в различных локализованных или делокализованных, магнитных или немагнитных фазовых состояниях, включая нетрадиционный зарядовый или спин-зарядовый порядок, спин-синглетное (купраты, никелаты) или спин-триплетное (манганиты, FePn/Ch, рутенаты) сверхпроводящее состояние. Все JT-магнетики являются сильнокоррелированными системами в том смысле, что они не могут быть адекватно описаны в рамках методов, основанных на теории функционала плотности (DFT) (или их гибридных расширений типа LDA+U), так что для корректного описания свойств таких материалов требуется выход за пределы DFT-методов (см., например, работы [15, 16]).

К сожалению, типичный подход к анализу электронной и спиновой структуры JT-магнетиков предполагает реализацию в них кооперативного JT-упорядочения. Во многом это связано с популярностью широко известной пионерской работы Кугеля и Хомского [1], заложивших теоретические основы описания орбитально-структурного и спинового порядка в JT-магнетиках, устойчивых относительно переноса заряда, с большими проблемами описания в рамках *ab initio* DFT-подходов, а также и субъективного «неприятия» диспропорционирования как некоторого чисто химического явления, тем более что экспериментально факт анти-JT-диспропорционирования установлен

достаточно надежно всего лишь в нескольких группах JT-магнетиков. Прежде всего это ферраты  $(Ca, Sr)FeO_3$ , ортоникелаты  $RNiO_3$ , окись серебра  $AgO$ , но если в ферратах решающими являются неоспоримые данные эффекта Мёссбауэра [17], то в отношении никелатов до сих пор делаются попытки описания в рамках традиционных JT-фаз [18]. Неустойчивость относительно переноса заряда не обязательно подразумевает основное зарядово-диспропорционированное (charge disproportionated, CD) состояние JT-магнетика — CD-фазу. Так, в манганите  $LaMnO_3$  основное состояние соответствует кооперативному JT-упорядочению с антиферромагнитной структурой  $A$ -типа, но как многочисленные экспериментальные данные, так и теоретический анализ [12, 19] свидетельствуют о конкуренции JT-фазы и CD-фазы в «борьбе» за основное состояние.

Современные представления о диспропорционированном состоянии, как правило, ограничиваются представлением о классической системе электронных и дырочных центров типа  $Ni^{2+}$  и  $Ni^{4+}$  либо  $Ni^{3\pm\delta}$  в ортоникелатах как результате отрицательных значений параметра локальных корреляций  $U$  (negative- $U$  model) без какого-либо анализа принципиальной роли нелокальных корреляций и двухчастичного (бозонного) переноса в формировании электронной и, что особенно важно, магнитной структуры.

В данной работе на примере однозонных JT-магнетиков  $RNiO_3$  и двухзонных JT-магнетиков  $RMnO_3$  рассмотрены основные зарядовые и спиновые взаимодействия, прежде всего спин-зависимый перенос эффективных композитных бозонов, и специфические особенности формирования спиновой структуры в системах с анти-JT-диспропорционированием.

В разд. 2 и 3 мы обсуждаем модель зарядовых триплетов, псевдоспиновый формализм и эффективный гамильтониан CD-фазы JT-магнетиков. Разделы 4 и 5 посвящены анализу спиновых взаимодействий и спиновой структуры ортоникелатов  $RNiO_3$  и ортоманганитов  $RMnO_3$  соответственно. Краткие выводы представлены в разд. 6.

## 2. МОДЕЛЬ ЗАРЯДОВЫХ ТРИПЛЕТОВ: ПСЕВДОСПИНОВЫЙ ФОРМАЛИЗМ

Следуя замечательной идее Райса и Снеддона [20], развитой нами для 2D-купратов и других JT-магнетиков [3, 4, 13, 21, 22], мы предлагаем обоб-

ценную модель эффективных зарядовых триплетов для описания электронной структуры и фазовых диаграмм JT-магнетиков типа  $RNiO_3$  или  $RMnO_3$ , которая предполагает рассмотрение некоторой высокосимметричной «родительской» конфигурации с идеальными октаэдрами  $NiO_6$  или  $MnO_6$ , низкоэнергетическое состояние которой образовано зарядовым триплетом  $[NiO_6]^{10-,9-,8-}$  (номинально  $Ni^{2+,3+,4+}$ ) или  $[MnO_6]^{10-,9-,8-}$  (номинально  $Mn^{2+,3+,4+}$ ) с различными спиновыми и орбитальными основными состояниями. Мы связываем три зарядовых состояния кластера  $NiO_6$  или  $MnO_6$  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 JT-магнетиков в «координатном» представлении. Псевдоспиновая, спиновая и орбитальная структуры трех зарядовых центров  $NiO_6$  и  $MnO_6$  в ортосиликатах  $RNiO_3$  и ортоманганитах  $RMnO_3$  представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

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

$$\begin{aligned} \Sigma_0 &= \Sigma_z; \\ \Sigma_{\pm} &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\Sigma_x \pm i\Sigma_y); \\ &\Sigma_z^2; \quad \Sigma_{\pm}^2; \\ T_{\pm} &= \frac{1}{2}\{\Sigma_z, \Sigma_{\pm}\}. \end{aligned}$$

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

$$P_0 = (1 - \Sigma_z^2), \quad P_{\pm} = \frac{1}{2}\Sigma_z^2(1 \pm \Sigma_z)$$

являются фактически операторами проектирования на зарядовые состояния с псевдоспиновой проекцией  $M = 0, \pm 1$  соответственно, а средние  $\langle P_0 \rangle, \langle P_{\pm} \rangle$  — это фактически локальные плотности для соответствующих зарядовых состояний.

Операторы  $\Sigma_{\pm}$  и  $T_{\pm}$  изменяют проекцию псевдоспина на  $\pm 1$ . Оператор  $\Sigma_{\pm}^2$  изменяет проекцию псевдоспина на  $\pm 2$ , поэтому его можно рассматривать как оператор рождения/уничтожения 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, в частности для никелатов, до «псевдоспин-орбитально-спинового октета»

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

включающего JT-спин-орбитальный кватреть  $|10; E_g \mu; \frac{1}{2} \nu\rangle$  с  $M = 0$  и спин-зарядовый кватреть с  $M = \pm 1$ , включающий синглет

$$|1 + 1; A_{1g} 0; 00\rangle$$

и триплет

$$|1 - 1; A_{2g} 0; 1m\rangle,$$

где

$$\mu = 0, 2, \quad \nu = \pm \frac{1}{2}, \quad m = 0, \pm 1,$$

$$|E_g 0\rangle \propto d_{z^2}, \quad |E_g 2\rangle \propto d_{x^2-y^2},$$

$\Gamma = A_{1g}, A_{2g}, E_g$  — неприводимое представление точечной группы  $O_h$ . Будем рассматривать JT-магнетик в общем случае как систему таких «октетов». Такой подход позволяет в наиболее общем виде учесть эффекты конкуренции различных степеней свободы.

### 3. ЭФФЕКТИВНЫЙ ГАМИЛЬТОНИАН СИСТЕМЫ ЗАРЯДОВЫХ ТРИПЛЕТОВ

#### 3.1. Атомный предел: зарядовые корреляции, классическое диспропорционирование

Результат конкуренции между эффектом Яна-Теллера с орбитальным упорядочением и анти-JT-диспропорционированием определяется прежде всего эффектами локальных и нелокальных зарядовых корреляций. Эффективный гамильтониан локальных зарядовых корреляций

$$\hat{H}_{loc} = \frac{U}{2} \sum_i \hat{\Sigma}_{iz}^2 \quad (5)$$

— 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  $[NiO_6]^{9-}$ , соответствующих проекции псевдоспина  $M = 0$ , тогда как отрицательные значения  $U < 0$



**Таблица 2.** Псевдоспиновая, спиновая и орбитальная структуры трех зарядовых центров NiO<sub>6</sub> в ортоникелатах RNiO<sub>3</sub>

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

**Таблица 3.** Псевдоспиновая, спиновая и орбитальная структуры трех зарядовых центров MnO<sub>6</sub> в ортоманганитах RMnO<sub>3</sub>

$d$ -центр	Ион	Кластер	Проекция псевдоспина	Спин	Орбитальное состояние
$d^5$	Mn <sup>2+</sup>	[MnO <sub>6</sub> ] <sup>10-</sup>	$M = -1$	$S = 5/2$	$A_{1g}$
$d^4$	Mn <sup>3+</sup>	[MnO <sub>6</sub> ] <sup>9-</sup>	$M = 0$	$S = 1/2$	$E_g$
$d^3$	Mn <sup>4+</sup>	[MnO <sub>6</sub> ] <sup>8-</sup>	$M = +1$	$S = 3/2$	$A_{2g}$

стабилизируют диспропорционированную систему спин-зарядовых центров типа [NiO<sub>6</sub>]<sup>10-,8-</sup>, соответствующих проекции псевдоспина  $M = \pm 1$ .

Эффективный гамильтониан нелокальных зарядовых корреляций

$$\hat{H}_{nloc} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \hat{\Sigma}_{iz} \hat{\Sigma}_{jz} \quad (6)$$

— 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 «антиферро»-упорядочением  $G$ -типа электронных [NiO<sub>6</sub>]<sup>10-</sup> ( $M = -1$ ) и дырочных [NiO<sub>6</sub>]<sup>8-</sup> ( $M = +1$ ) 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  $V > V_{cr}$ , где в приближении молекулярного поля

$$V_{cr} = \frac{U}{z} = \frac{1}{6} U$$

( $z$  — число ближайших соседей).

### 3.2. Двухчастичный перенос: квантовое диспропорционирование, бозонный двойной обмен

Актуальное зарядовое, а во многом и магнитное упорядочение в CD-фазе JT-магнетиков определя-

ется конкуренцией нелокальных корреляций (6) и двухчастичного переноса

$$\hat{H}_{tr}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} t_{ij}^b \left( \hat{\Sigma}_{i+}^2 \hat{\Sigma}_{j-}^2 + \hat{\Sigma}_{i-}^2 \hat{\Sigma}_{j+}^2 \right), \quad (7)$$

— переноса эффективных электронных/дырочных спин-триплетных композитных бозонов с конфигурацией  $e_g^2; {}^3A_{1g}/e_g^2; {}^3A_{1g}$  и интегралом переноса  $t_{ij}^b$ . Вводя операторы рождения  $\hat{B}_\mu^\dagger$  и уничтожения  $\hat{B}_\mu$  эффективного композитного бозона и явно выделяя спиновую компоненту  $\mu = 0, \pm 1$ , перепишем гамильтониан  $\hat{H}_{tr}^{(2)}$  в виде

$$\hat{H}_{tr}^{(2)} = - \sum_{i \neq j, \mu} t_{ij}^b \hat{B}_{i\mu}^\dagger \hat{B}_{j\mu}. \quad (8)$$

«Квантовый» оператор переноса  $\hat{H}_{tr}^{(2)}$ , в отличие от «классических» корреляционных вкладов (5) и (6), не сохраняет проекцию локального псевдоспина  $\Sigma_{iz}$ , т.е. локальное зарядовое состояние. Другими словами, этот оператор, не меняя проекции полного псевдоспина (полного заряда), приводит к переносу зарядовой плотности со смешиванием локальных зарядовых состояний с проекциями псевдоспина  $M = \pm 1$ , к появлению неопределенности зарядового состояния кластеров NiO<sub>6</sub> со средним зарядом (валентностью) [NiO<sub>6</sub>]<sup>9±δ</sup> (Ni<sup>3±δ</sup>) — формированию CD<sub>q</sub>-фазы квантового диспропорционирования. Действительно, учет двухчастичного переноса в приближении молекулярного поля приводит к формированию локальных квантовых суперпозиций

$$|\delta\rangle = \cos \alpha | + 1 \rangle + \sin \alpha | - 1 \rangle, \quad (9)$$

где  $\delta = \langle \Sigma_z \rangle = \cos 2\alpha$ . Естественно, что квантовые суперпозиции (9) при  $|\delta| < 1$  принципиально отли-

чаются от классических состояний с соответствующей зарядовой плотностью. Так, при  $\delta = 0$  мы имеем дело с суперпозицией состояний типа  $Ni^{2+}$  и  $Ni^{4+}$ , а не с состоянием типа  $Ni^{3+}$ . Для различения классических и квантовых состояний с формально одинаковой величиной  $\delta$  можно использовать величину локального параметра порядка  $\langle \Sigma_z^2 \rangle$ , равного единице для любых суперпозиций (9) и равного нулю для состояния типа  $Ni^{3+}$ , соответствующего проекции зарядового псевдospина  $M = 0$ .

Перенос эффективного локального композитного спин-триплетного бозона соответствует переносу не только зарядовой, но и спиновой плотности с сохранением проекции обычного спина, но появлением неопределенности величины локального спина, так что оператор  $\hat{H}_{tr}^{(2)}$  является фактически и «нетрадиционным» спиновым оператором, с которым, по аналогии с традиционным двойным обменом [23–25] можно связать «бозонный» двойной обмен. Однако эта спиновая зависимость нетривиальна. Гамильтониан, инициирующий перенос, является бесспиновым, что позволяет в полуклассическом приближении [24, 26] представить гамильтониан  $\hat{H}_{tr}^{(2)}$  как

$$\hat{H}_{tr}^{(2)} = - \sum_{i \neq j, \mu} t_{ij}^b S_{ij} \hat{B}_i^\dagger \hat{B}_j, \quad (10)$$

где  $S_{ij}$  — интеграл перекрытия спиновых функций в единой системе координат, зависящий от взаимной ориентации спиновых/магнитных моментов  $\mathbf{S}_i$  и  $\mathbf{S}_j$ . Фактор  $S_{ij}$  очевидно максимален при параллельной ориентации магнитных моментов соседних узлов, что традиционно связывают с ферромагнитным характером двойного обмена и попытками ввести эффективный спин-гамильтониан типа Гейзенберга. Однако гамильтониан переноса не допускает разделение зарядовых и спиновых степеней свободы, а появление квантовой неопределенности величины локального спина с локальной спиновой плотностью в суперпозициях (9),

$$\rho_s = \sin^2 \alpha = \frac{1 \pm |\delta|}{2}, \quad (11)$$

указывает на принципиальную невозможность сопоставить оператору переноса эффективный спин-гамильтониан, как это часто делается в теории традиционного («одночастичного») двойного обмена [23–26].

Обратим внимание на соотношение матричных элементов, точнее, средних значений операторов нелокальных корреляций и бозонного переноса в со-

стоянии  $|\delta_1 \delta_2\rangle$  пары ближайших центров, описываемых квантовыми суперпозициями (9):

$$\langle \delta_1 \delta_2 | \hat{H}_{nloc} | \delta_1 \delta_2 \rangle = V \cos 2\alpha_1 \cos 2\alpha_2, \quad (12)$$

$$\langle \delta_1 \delta_2 | \hat{H}_{tr}^{(2)} | \delta_1 \delta_2 \rangle = -\frac{1}{2} t^b S_{12} \sin 2\alpha_1 \sin 2\alpha_2. \quad (13)$$

Если в первом случае минимум ( $-V$ ) реализуется только для классического диспропорционирования ( $\alpha_1 = 0, \alpha_2 = \pi/2$  или наоборот  $\alpha_2 = 0, \alpha_1 = \pi/2$ ), то во втором случае минимум ( $-\frac{1}{2} t^b$ ) реализуется для предельно квантовых суперпозиций с  $\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/4$ , но  $S_{12} = 1$ , т.е. при ферромагнитной ориентации спинов. Кстати, наличие спинового фактора  $S_{12}$  указывает на существенную редукцию энергии бозонного переноса в спин-парамагнитной фазе.

Очевидно, что простейшая классическая модель магнитной структуры JT-магнетиков с конкуренцией традиционного сверхобмена и бозонного двойного обмена должна представлять решетку магнитных моментов с величиной  $0 \leq \mu \leq 2\mu_B$  ( $3\mu_B \leq \mu \leq 5\mu_B$ ) в однозонных (двухзонных) JT-магнетиках, ориентация и реальная величина которых определяется из условия минимума полной энергии, включая и бесспиновые локальные и нелокальные корреляции, а также условия спин-зарядовой кинематики. К сожалению, пока даже эта классическая задача с тремя параметрами локального порядка — углом  $\alpha$ , определяющим квантовую суперпозицию (9), и углами  $\theta, \phi$  ориентации локального магнитного момента, далека от решения.

В отличие и от заряд-зарядового взаимодействия  $\hat{H}_{nloc}$  (6) двухчастичный перенос стабилизирует квантовую CDq-фазу типа волны спин-зарядовой плотности. Таким образом, характер зарядово-диспропорционированного состояния JT-магнетика будет определяться CO–CDq-конкуренцией, т.е. конкуренцией двух двухцентровых взаимодействий — потенциальной энергии  $\hat{H}_{nloc}$  (6) и кинетической энергии композитных бозонов  $\hat{H}_{tr}^{(2)}$ .

Действительно, в CO-фазе двухчастичный перенос «не работает» и, наоборот, в предельно квантовом случае  $\delta = 0$  вклад нелокальных корреляций выключается. Более того, результатом этой конкуренции является появление фазового перехода CO–CDq. Предварительные расчеты в рамках теории эффективного поля показывают наличие высокотемпературного перехода NO–CO (квазиметалл–классическая диспропорционированная фаза) и при дальнейшем понижении температуры перехода CO–CDq из классической в квантовую

диспропорционированную фазу. Скорее всего, переход CO–CDq совпадает с антиферромагнитным переходом.

Двухчастичный перенос (7), (8) во всех JT-магнетиках может быть реализован через два последовательных одночастичных процесса с переносом  $e_g$ -электрона следующим образом:

$$d_1^{n+1} + d_2^{n-1} \xrightarrow{e_g} d_1^n + d_2^n \xrightarrow{e_g} d_1^{n-1} + d_2^{n+1},$$

поэтому интеграл переноса композитного бозона  $t^b$  может быть оценен как

$$t^b = t_{e_g e_g}^2 / U \approx J_{kin}(e_g e_g), \quad (14)$$

где  $t_{e_g e_g}$  — интеграл одночастичного переноса для электрона  $e_g$ ,  $U$  — средняя энергия переноса. Это означает, что двухчастичный бозонный интеграл переноса может быть непосредственно связан с кинетическим  $e_g$ -вкладом  $J_{kin}(e_g e_g)$  в обменный интеграл Гейзенберга. И  $t^b$ , и  $J_{kin}(e_g e_g)$  фактически определяются одночастичным механизмом переноса второго порядка.

Антиферромагнитный кинетический обменный вклад в  $J(e_g e_g)$ , связанный с переносом  $e_g$ -электрона на частично заполненную  $e_g$ -оболочку, может быть записан следующим образом [4, 27, 28]:

$$J(e_g e_g) = \frac{(t_{ss} + t_{\sigma\sigma} \cos \theta)^2}{2U}, \quad (15)$$

где  $\theta$  — угол сверхобменной связи катион-анион-катион,  $t_{\sigma\sigma} \gg t_{ss}$  — положительно определенные интегралы одночастичного  $d$ - $d$ -переноса с участием  $\sigma$ - или  $s$ -связи соответственно. Угловая зависимость обменного интеграла  $J(e_g e_g)$ , полученная с использованием данных для ряда ортоферритов  $RFeO_3$  и ортохромитов  $RCrO_3$  (см., например, работы [27, 28]), представлена на рис. 1. Прежде всего обратим внимание на относительно большую величину  $J(e_g e_g)$ , а также на то, что с учетом известных данных по углам связи  $\theta$  в ортоникелатах [29, 30] 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  $\text{LuNiO}_3$  к  $\text{LaNiO}_3$ . Кстати, использование популярного приближения

$$J(e_g e_g) \propto \cos^2 \theta \quad (16)$$

дает в том же интервале углов  $\theta$  рост интеграла  $J(e_g e_g)$  всего лишь на 20%.

Еще раз подчеркнем, что полученные выше результаты, в частности оценка величины интеграла переноса эффективного композитного бозона и ведущего вклада в сверхобменное взаимодействие, универсальны для CD-фазы всех JT-магнетиков.

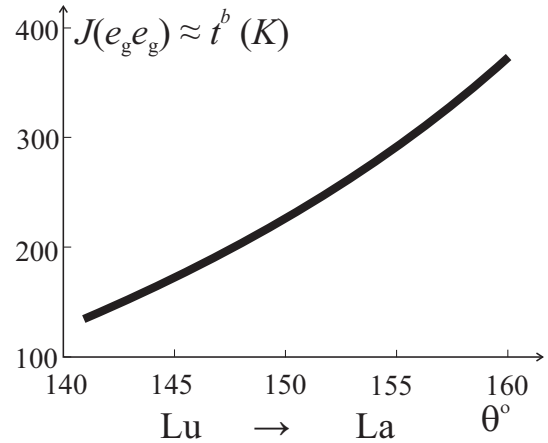


Рис. 1. Угловая зависимость обменного интеграла  $J(e_g e_g) \approx t^b$

#### 4. ОСОБЕННОСТИ СПИНОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ОРТОНИКЕЛАТАХ $\text{RNiO}_3$

В орторомбических соединениях  $\text{RNiO}_3$  ( $R = \text{Pr}, \dots, \text{Lu}$ ) происходит фазовый переход первого рода квазиметалл–изолятор (bad metal–insulator) в зарядово-упорядоченное диэлектрическое состояние при охлаждении ниже  $T_{MIT}$  в диапазоне от 130 К для  $\text{Pr}$  до 550–600 К для тяжелых редких земель [29–31]. Всем им присущи более или менее четкие признаки зарядового диспропорционирования с двумя типами  $\text{Ni}$ -центров, соответствующих чередующимся большим  $[\text{NiO}_6]^{10-}$  ( $\text{Ni}^{2+}$ -центр) и малым  $[\text{NiO}_6]^{8-}$  ( $\text{Ni}^{4+}$ -центр) октаэдрам. При низких температурах в ортоникелатах происходит магнитный фазовый переход к неизвестной ранее для перовскитных  $3d$ -соединений антиферромагнитной структуре, определяемой в орторомбических координатах вектором распространения  $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/2)$  [29, 31], что свидетельствует о необычном сосуществовании ферро- и антиферромагнитных связей. Вообще говоря, упорядочение  $(1/2, 0, 1/2)$ , или  $(1/4, 1/4, 1/4)$  в псевдокубических координатах предполагает три возможные магнитные структуры, из которых две коллинеарные и одна неколлинеарная [29, 32], однако, к сожалению, сегодня отсутствуют надежные достоверные экспериментальные данные о магнитной структуре ортоникелатов, что связано и с отсутствием высококачественных монокристаллов, и с неоднозначностью данных как магнитной нейтронографии, так и локальных методов типа резонансного рассеяния рентгеновских лучей (polarized resonant X-ray scattering, RXS) [33–35]. Более того, RXS-данные [34] для тонких пленок  $\text{NdNiO}_3$  раз-



личной толщины показали близость энергий коллинеарных и неколлинеарной магнитных структур типа  $(1/4, 1/4, 1/4)$ . Кстати, неколлинеарный спиновый порядок в никелатах проявляет киральные свойства [35] и потенциально может приводить к появлению спин-зависимого ферроэлектричества, однако эти системы остаются сравнительно мало исследованными как потенциальные мультиферроики [32, 36, 37]. Обратим внимание на обнаруженные в работе [33] проявления эффектов магнитной анизотропии и слабого ферромагнетизма в  $\text{NdNiO}_3$ , типичные для многих  $3d$ -перовскитов.

В рамках предлагаемой нами модели зарядовых триплетов мы приходим к необходимости принципиального пересмотра традиционного подхода к описанию перехода металл–изолятор в JT-магнетиках. В ортоникелатах спонтанный переход квазиметалл–изолятор связывается с переходом NO–CO из неупорядоченного квазиметаллического (bad metal) состояния в классическую диспропорционированную фазу CO с зарядовым упорядочением  $G$ -типа и последующим фазовым переходом CO–CDq в фазу квантового диспропорционирования CDq. С магнитной точки зрения классическая фаза CO в простейшей модели представляет парамагнетик с упорядочением  $G$ -типа магнитных ( $S = 1$ )  $\text{Ni}^{2+}$ -центров и немагнитных  $\text{Ni}^{4+}$ -центров с «выключенным» сверхобменом ближайших соседей. Переход CO–CDq сопровождается перераспределением как зарядовой, так и спиновой плотности с «включением» ферромагнитного механизма бозонного двойного обмена и антиферромагнитного сверхобмена ближайших соседей, конкуренция которых приводит к формированию необычного магнитного порядка с вектором распространения  $\mathbf{k} = (1/4, 1/4, 1/4)$  в псевдокубических координатах с сосуществованием ферро- и антиферромагнитных связей.

Эффективный спин-гамильтониан JT-магнетика в общем случае имеет сложную структуру. Многие особенности спиновых взаимодействий JT-центров рассмотрены в известной работе Кугеля и Хомского [1]. Ниже мы рассмотрим вклад в эффективный спин-гамильтониан JT-магнетика  $\text{RNiO}_3$  зарядовых спин-триплетных состояний  $[\text{NiO}_6]^{10-}$  (номинально  $\text{Ni}^{2+}$ ), соответствующий компоненте  $M = -1$  зарядового псевдоспина, в CO-фазе, который можно представить как

$$\hat{H}_{spin}^{eff} = \hat{P}_{-1} \hat{H}_{spin} \hat{P}_{-1}, \quad (17)$$

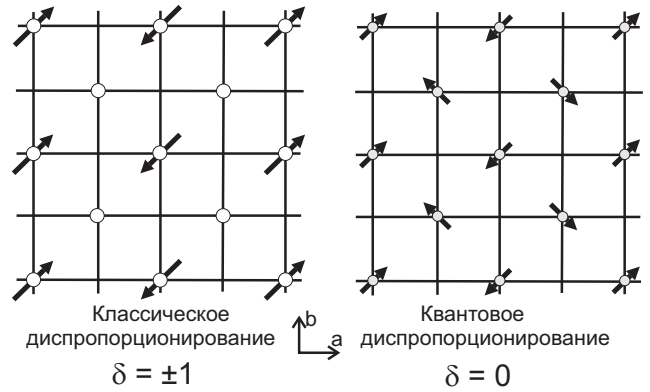


Рис. 2. Иллюстрация возможных магнитных структур с  $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/2)$  в ортоникелатах: слева — модельный никелат с классическим зарядовым диспропорционированием; справа — модельный никелат с квантовым зарядовым диспропорционированием

где

$$\begin{aligned} \hat{H}_{spin} = & \sum_{i>j} J_{ij} (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j) + \sum_{i>j} j_{ij} (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j)^2 + \\ & + \sum_{i>j} \mathbf{d}_{ij} \cdot [\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j] + K_{SIA} \sum_i (\mathbf{m}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i) (\mathbf{n}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i) + \\ & + V_{TIA} - \sum_i (\mathbf{h} \cdot \hat{\mathbf{S}}_i), \quad (18) \end{aligned}$$

где  $J_{ij}$  и  $j_{ij}$  — билинейный и биквадратичный изотропные обменные интегралы соответственно,  $\mathbf{d}_{ij}$  — вектор Дзялошинского,  $K_{SIA}$  — константа анизотропии,  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{n}$  — единичные векторы, определяющие две характеристические оси одноионной анизотропии второго порядка,  $V_{TIA}$  — двухионная симметричная билинейная и биквадратичная анизотропия,  $\mathbf{h}$  — внешнее поле. Обратим особое внимание на роль антисимметричного обмена Дзялошинского–Мория в ортоникелатах, приводящего к слабому ферромагнетизму в антиферромагнитной фазе либо к киральным спиральным структурам в ферромагнитной фазе.

Казалось бы, что большая величина сверхобменного интеграла  $J(e_g e_g) = J(\text{Ni}^{2+} \text{Ni}^{2+})$  для ближайших соседей в структуре ортоникелатов предполагает высокие температуры Нееля антиферромагнитного упорядочения. Действительно, в пренебрежении зарядовыми взаимодействиями — локальными и нелокальными корреляциями и двухчастичным переносом — в полностью диспропорционированной фазе  $\text{LaNiO}_3$  с 50-процентными концентрациями магнитных  $\text{Ni}^{2+}$ -центров ( $S = 1$ ) и немагнитных  $\text{Ni}^{4+}$ -центров, соответствующей разбавленному

антиферромагнетику  $G$ -типа, для температуры Нееля в приближении молекулярного поля получим

$$T_N \approx \frac{1}{2} \frac{zS(S+1)}{3} J = 2J \approx 600 \text{ К.}$$

Очевидно, что реализации антиферромагнитного спинового упорядочения  $G$ -типа со столь высокой температурой Нееля «мешают» сильные зарядовые взаимодействия, приводящие либо к классическому зарядовому  $CO$ -упорядочению  $G$ -типа, либо к более сложному квантовому зарядовому порядку —  $CDq$ -фазе квантового диспропорционирования. Классический зарядовый порядок  $G$ -типа соответствует распределению параметра  $\delta = \pm 1$  по подрешеткам, т. е. упорядоченной системе магнитных  $Ni^{2+}$ -центров ( $S = 1$ ), окруженных ближайшими немагнитными  $Ni^{4+}$ -центрами, что приводит к полному «выключению» сильного сверхобменного взаимодействия ближайших соседей. Иллюстрация «плоского» варианта структуры  $(1/2, 0, 1/2)$  для модельного никелата с классическим зарядовым диспропорционированием представлена на рис. 2 (левая панель). Однако эти выводы не согласуются с данными магнитной нейтронографии [38–40], свидетельствующими о перераспределении спиновой, а значит, и зарядовой плотности в никелатах между подрешетками с формированием локальных зарядовых состояний со смешанной валентностью типа  $[NiO_6]^{(9-\delta)-}$ , или упрощенно  $Ni^{3-\delta}$  ( $-1 \leq \delta \leq +1$ ), представляющих локальные квантовые суперпозиции (9) и являющихся результатом учета парного переноса, или переноса эффективных композитных бозонов.

С учетом спиновых состояний матричный элемент оператора двухчастичного переноса будет пропорционален интегралу перекрытия спиновых состояний  $\langle \chi(1) | \chi(2) \rangle$ , который в простейшем случае можно связать с взаимной ориентацией спинов  $\mathbf{S}_1$  и  $\mathbf{S}_2$ :

$$\langle \chi_{11}(\mathbf{S}_1 \parallel \mathbf{z}_1) | \chi_{11}(\mathbf{S}_2 \parallel \mathbf{z}_2) \rangle.$$

В локальной системе координат с осью  $\mathbf{z}$ , направленной вдоль соответствующего спинового момента, спиновые функции  $\chi(1)$  и  $\chi(2)$  имеют вид  $\chi_{11}(\mathbf{S}_1 \parallel \mathbf{z}_1)$  и  $\chi_{11}(\mathbf{S}_2 \parallel \mathbf{z}_2)$  ( $S = 1$ ,  $M_S = 1$ ) соответственно. Используя преобразования поворота для перехода к единой системе координат в интеграле

перекрытия спиновых функций, получим

$$\begin{aligned} \langle \chi_{11}(\mathbf{S}_1 \parallel \mathbf{z}_1) | \chi_{11}(\mathbf{S}_2 \parallel \mathbf{z}_2) \rangle &= \\ &= \sum_{M'} D_{1M'}^1(\omega_{12}) \langle \chi_{11}(1) | \chi_{1M'}(2) \rangle = \\ &= \sum_{M'} D_{1M'}^1(0, \theta_{12}, 0) \delta_{1M'} = \\ &= D_{11}^1(0, \theta_{12}, 0) = d_{11}^1(\theta_{12}) = \\ &= \frac{1 + \cos \theta_{12}}{2} = \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad (19) \end{aligned}$$

где  $D_{1M'}^1(\omega_{12})$  — функции Вигнера [41],  $\omega_{12}$  — углы Эйлера, определяющие преобразование поворота между локальными системами узлов 1 и 2. Обратим внимание на появление углового фактора  $\cos^2(\theta/2)$ , отличного от традиционного для двойного обмена фактора  $\cos(\theta/2)$  [24, 25]. Строго говоря, в единой системе координат фактор  $S_{ij}$  будет зависеть от полярных и азимутальных углов векторов  $\mathbf{S}_i$  и  $\mathbf{S}_j$ :

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \sum_M \langle \chi_{1M}(i) | \chi_{1M}(j) \rangle = \\ &= \sum_M D_{1M}^{1*}(\phi_i, \theta_i, 0) D_{1M}^1(\phi_j, \theta_j, 0), \quad (20) \end{aligned}$$

где  $\theta_i$  и  $\phi_i$  ( $\theta_j$  и  $\phi_j$ ) — полярный и азимутальный углы вектора спина на узле  $i$  ( $j$ ).

Иллюстрация «плоского» варианта неколлинеарной структуры  $(1/2, 0, 1/2)$  для модельного никелата с полным квантовым зарядовым диспропорционированием ( $\delta = 0$ ) представлена на рис. 2 (правая панель).

Двухчастичный транспорт в немагнитной решетке стабилизирует объемную ферромагнитную  $F$ -фазу с энергией, сравнимой с энергией объемной антиферромагнитной фазы  $G$ -типа, что следует из близких величин интеграла переноса  $t^b$  и обменного интеграла  $J(e_g e_g)$ . Таким образом, реальная магнитная структура  $(1/2, 0, 1/2)$ , наблюдаемая во всех ортоникелатах  $RNiO_3$ , является результатом своеобразной  $F$ – $G$ -конкуренции ферромагнитного упорядочения  $F$ -типа и антиферромагнитного упорядочения  $G$ -типа. Близкие энергии двух фаз позволяют оценить температуру Нееля в ортоникелатах  $Rg$  и  $Nd$  с полным квантовым диспропорционированием ( $\delta = 0$ , спиновая плотность  $\rho_s = 1/2$ ) как

$$T_N \approx \frac{1}{4} \frac{zS(S+1)}{3} J = J \approx 300 \text{ К,}$$

что вполне согласуется с данными работы [29] (см. в ней рис. 10). Выбор «ферромагнитной» оси  $b$  связан, скорее всего, с особенностями структурной чувствительности параметров  $t^b$  и  $J(e_g e_g)$ . Постоянство

характера магнитной структуры по всему ряду ортоникелатов  $\text{RNiO}_3$  связано с близкой угловой зависимостью параметров  $t^b$  и  $J(e_g e_g)$ .

## 5. ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И СПИНОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В CD-ФАЗЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОМАНГАНИТОВ

Несмотря на то, что на протяжении многих десятилетий редкоземельные ортоманганиты  $\text{RMnO}_3$  и особенно системы с неизовалентным замещением (дырочным допированием) типа  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  являются предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований, природа формирования электронной и магнитной структур, колоссального магнитосопротивления манганитов остается предметом дискуссий. Во многом это объясняется тем, что в самом популярном манганите  $\text{LaMnO}_3$  сосуществуют несколько анти- и ферромагнитных фаз [42]. Фазовое расслоение сегодня считается одним из основных механизмов, определяющих необычные свойства манганитов [19]. Однако вопрос о электронной структуре конкурирующих фаз, кроме основной низкотемпературной орбитально упорядоченной диэлектрической фазы с кооперативным JT-упорядочением, сопровождаемым антиферромагнитным упорядочением А-типа (А-AFM), остается открытым.

На наш взгляд, ортоманганиты являются JT-магнетиками, неустойчивыми относительно переноса заряда и перехода в диспропорционированное состояние, так что CD- и CDq-фазы являются главными конкурентами А-AFM-фазы в «борьбе» за основное состояние в манганитах [12].

Высокотемпературная неупорядоченная зарядово-диспропорционированная квазиметаллическая фаза была постулирована на основе экспериментальных данных для  $\text{LaMnO}_3$  разными авторами [43–45]. При понижении температуры наблюдается фазовый переход первого рода при  $T = T_{JT}$  ( $T_{JT} \approx 750$  К) к низкотемпературной А-AFM-фазе ниже  $T_N$  ( $T_N \approx 140$  К) [12, 42, 43]. На рис. 3 представлены температурные зависимости относительных объемов  $f_{CD}$  и  $1 - f_{CD}$  этих фаз, построенные нами [12] по данным резонансного рассеяния рентгеновских лучей [46, 47]. Неизовалентное замещение и/или нестехиометрия, оптическая накачка приводят к росту диспропорционированной фазы, и таким манганитам наряду с металлическим ферромагнетизмом с колоссальным магнитосопротивлением присущи многие свойства,

характерные даже для локальной спин-триплетной сверхпроводимости [12, 48–53].

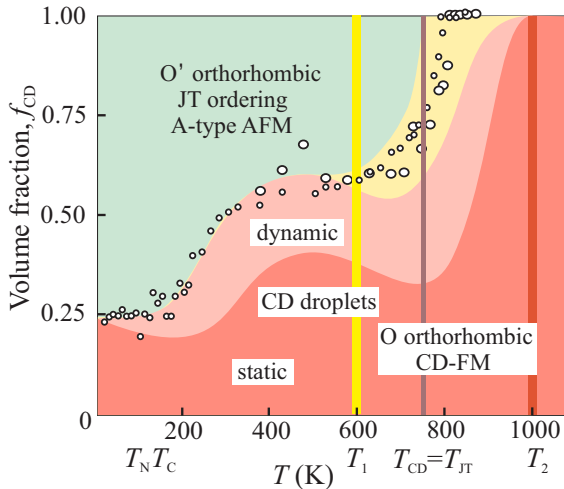
Отличительные признаки высокотемпературных диспропорционированных фаз обнаружены и в других манганитах, таких как  $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$  [54],  $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$  [55]. Кроме того, орторомбические редкоземельные манганиты  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Tb}$ ) характеризуются неколлинеарными спин-спиральными структурами и образуют «модельное семейство» систем со спин-индуцируемым ферроэлектричеством [37].

Пример  $\text{LaMnO}_3$  показывает необходимость тщательного анализа всех возможных механизмов формирования электронной и спиновой структуры JT-магнетиков с использованием теоретических подходов, выходящих за рамки *ab initio* методик, не дающих физически прозрачных адекватных представлений о конкуренции зарядовых, орбитальных, спиновых и решеточных степеней свободы.

Как отмечено во Введении, авторы большинства работ недооценивают тот факт, что ортоманганиты являются JT-магнетиками, неустойчивыми относительно переноса заряда [56] с формированием классических или квантовых диспропорционированных фаз. Ниже мы рассмотрим особенности спиновых взаимодействий и спиновых структур в диспропорционированном состоянии ортоманганитов. Отметим, что этот анализ применим и для изоструктурных манганитам ферратам типа  $\text{CaFeO}_3$  с изоэлектронной манганитам  $3d$ -подсистемой (см. табл. 1).

### 5.1. Классическое диспропорционирование в ортоманганитах

В атомном пределе без учета эффектов двухчастичного (бозонного) транспорта диспропорционированная CD-фаза JT-магнетиков типа ортоманганитов  $\text{RMnO}_3$  или ферратов  $\text{CaFeO}_3$  на основе  $d^4$ -конфигураций представляет собой систему электронных  $\text{Mn}^{2+}$ - или  $\text{Fe}^{3+}$ -центров  $S$ -типа с конфигурацией  $d^5$  и спином  $S=5/2$  и дырочных  $\text{Mn}^{4+}$ - или  $\text{Fe}^{5+}$ -центров  $S$ -типа с конфигурацией  $d^3$  и спином  $S=3/2$ . Формально эти системы изоструктурны и изоэлектронны смешанным ортоферритам-ортохромитам типа  $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ , известным как антиферромагнетик  $G$ -типа с конкурирующими знаками векторов Дзялошинского Fe–Fe, Cr–Cr и Fe–Cr — слабые ферромагнетика [28, 57]. Эти материалы обладают целым комплексом удивительных магнитных свойств — точками температурной компенсации, явлением отрицательного намагничивания и об-



**Рис. 3.** Схематическая фазовая диаграмма  $T$ - $f_{CD}$  манганита  $\text{LaMnO}_3$ ,  $f_{CD}$  — объемная доля диспропорционированной CD-фазы. Маленькими и большими кружками показаны экспериментальные данные из работ [46, 47], преобразованные в результирующую объемную долю статических и динамических областей CD-фазы. Различным цветом указаны JT-фаза антиферромагнитного изолятора (A-AFM), фаза орбитального ближнего порядка вблизи  $T_{JT}$ , области динамической и статической CD-фаз (детали, в частности характерные температуры, см. в работе [12])

менного смещения (exchange bias effect), спиновой переориентацией [28, 58, 59]. Температура Нееля для  $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ , которая по разным данным находится вблизи 300 К, может служить хорошей оценкой и для CD-фазы в ортоманганитах и ферратах с углом сверхобменной связи катион–анион–катион, близкой к средней для  $\text{YFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  ( $\langle \theta \rangle \approx 144^\circ$ ).

### 5.2. Квантовое диспропорционирование в ортоманганитах: бозонный двойной обмен

Традиционный двойной обмен, индуцируемый переносом электрона (дырки), исторически был введен Зинером [23] и развит в работах Андерсона и Хасегавы [24] и де Жена [25] для объяснения появления ферромагнетизма в ортоманганитах с неизовалентным допированием.

Интересно, что с помощью алгебры Рака (Racah) спиновый фактор  $S_{ij}$  в выражении для интеграла переноса (8) частицы со спином  $s$ , движущейся в магнитной матрице с локальными спинами  $S$  можно представить в единой форме в представлении полного спина пары  $\mathbf{S}_t = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j + s$  [24, 41]:

$$S_{ij} = \langle S_i, sS_j(S'_j), S_t M | S_i s(S'_i), S_j, S'_t M' \rangle = \delta_{S_t, S'_t} \delta_{M, M'} (-1)^{S_i + S'_j + S_t} [S'_i, S'_j]^{1/2} \times \begin{Bmatrix} S_i & s & S'_i \\ S_j & S_t & S'_j \end{Bmatrix}, \quad (21)$$

где  $[a, b] = (2a + 1)(2b + 1)$ ,  $\begin{Bmatrix} S_i & s & S'_i \\ S_j & S_t & S'_j \end{Bmatrix}$  —  $6j$ -символ. При  $S'_j = S_j + s$  это выражение воспроизводит известный результат работы Андерсона и Хасегавы [24]. Кстати, в рамках теории традиционного двойного обмена для ортоманганитов с дырочным допированием при  $s = 1/2$ ,  $S_i = S_j = S$ ,  $S'_i = S'_j = S - 1/2$  получим результат Андерсона и Хасегавы [24]

$$S_{ij} = \frac{S_t + 1/2}{2S + 1}, \quad (22)$$

что по величине и знаку отличается от результата

$$S_{ij} = (-1)^{2S - S_t - 1/2} \frac{S_t + 1/2}{2S}, \quad (23)$$

приведенного в известной работе [26].

В отличие от однозонных JT-магнетиков на основе конфигураций  $d^1$ ,  $d^7$  и  $d^9$ , в которых эффективный спин-триплетный композитный бозон движется в немагнитной решетке, в двухзонных магнетиках на основе конфигураций  $d^4$  и  $d^6$  спин-триплетный бозон движется в магнитной решетке со спинами  $S = 3/2$ , что существенно усложняет анализ возможных магнитных структур. Так, спин-гамильтониан  $\mathcal{H}_s$  двухзонных JT-магнетиков будет иметь сложный вид даже с учетом только билинейного спин-спинового изотропного обмена:

$$\mathcal{H}_s = \sum_{i>j} J_{ij}^{ll} (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j) + \sum_{i>j} J_{ij}^{bb} (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j) + \sum_{i>j} J_{ij}^{bl} (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j) + \sum_i J_{ii}^{bl} (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i), \quad (24)$$

где мы предполагаем локализованную  $t_{2g}$ -подоболочку. Первый член описывает обменное взаимодействие спинов  $S = 3/2$  решетки, второй — обменное взаимодействие между спин-триплетными бозонами, третий и четвертый — обмен между бозонами и спинами решетки, а последний член фактически описывает внутриатомный хундовский обмен. Для выполнения правила Хунда необходимо, чтобы обменный интеграл  $J_{ii}^{bl}$  был относительно большим и ферромагнитным.

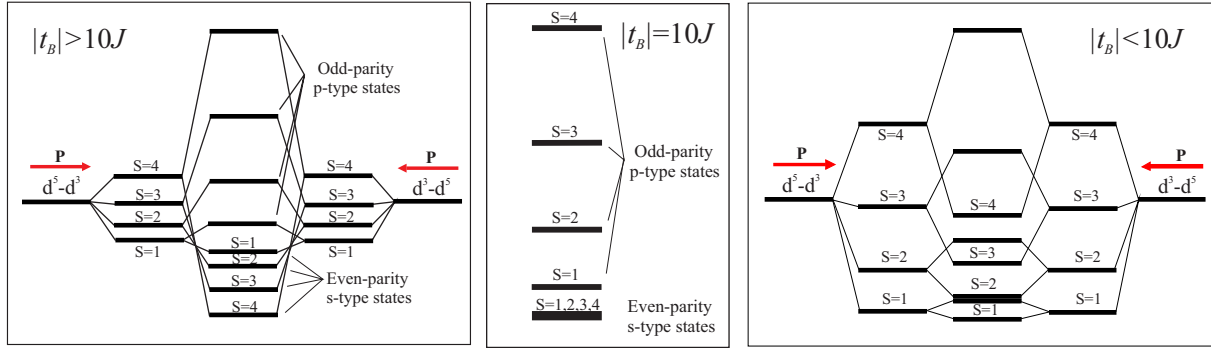


Рис. 4. Спиновая структура ЕН-димера с пошаговым включением одно- и двухчастичного переноса заряда. Стрелки указывают на электрический дипольный момент для «затраповочных» димерных конфигураций

Однако для анализа влияния двухчастичного (бозонного) переноса на спиновую структуру двухзонных JT-магнетиков мы воспользуемся предложенной Андерсоном [24] методикой и рассмотрим спиновую структуру электронно-дырочного (ЕН) димера в манганитах — пару  $Mn^{2+}-Mn^{4+}$ -центров, связанных как обычным сверхобменным  $d^5-d^3$ -взаимодействием, так и двухчастичным переносом типа



Суммарный спиновый момент этих ЕН-димеров равен  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ , где  $\mathbf{S}_1$  ( $S_1 = 5/2$ ) и  $\mathbf{S}_2$  ( $S_2 = 3/2$ ) — спины конфигураций  $d^5$  и  $d^3$  соответственно, поэтому величина суммарного спина  $S$  принимает значения 1, 2, 3, 4. В простейшем приближении спиновая структура ЕН-димера в атомном пределе будет определяться изотропной сверхобменной связью

$$V_{ex} = J(d^5 d^3) (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2), \quad (25)$$

где  $J(d^5 d^3)$  — сверхобменный интеграл  $d^5-d^3$  ( $d^3-d^5$ ). Спиновая структура оператора двухчастичного переноса определяется матричным элементом (21) при  $s = 1$ ,  $S_i = S_j = 3/2$ ,  $S'_i = S'_j = 5/2$ :

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{5}{2} \frac{3}{2}; SM \left| \hat{H}_{tr}^{(2)} \right| \frac{3}{2} \frac{5}{2}; SM \right\rangle = \\ & = -t^b(S) = -\frac{1}{20} S(S+1) t^b, \quad (26) \end{aligned}$$

где  $t^b(S)$  — эффективный спин-зависимый интеграл переноса композитного бозона,  $t^b > 0$  — бесспиновый интеграл переноса. Используя это выражение, мы можем ввести эффективную спин-операторную форму для оператора переноса бозона следующим образом:

$$\hat{H}_B^{eff} = -\frac{t^b}{20} [2(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2) + S_1(S_1+1) + S_2(S_2+1)], \quad (27)$$

что представляется принципиальным как для качественного, так и для количественного анализа влияния эффектов переноса бозонов на спиновую структуру CD-фазы двухзонных JT-магнетиков. Вклад бозонного двойного обмена формально соответствует ферромагнитной обменной связи с эффективным обменным интегралом  $J_B = -\frac{1}{10} |t^b|$ . Эффективный интеграл переноса композитного бозона сильно зависит от спинового состояния электронно-дырочной пары, уменьшаясь в десять раз при изменении полного спина пары от  $S = 4$  до  $S = 1$ . В частности, мы приходим к сильному, почти двукратному, подавлению эффективного интеграла переноса в парамагнитной фазе по сравнению с его максимальным значением  $t^b$  для ферромагнитного упорядочения ( $S = 4$ ).

Обычный гейзенберговский обмен  $d^5-d^3$  ( $d^3-d^5$ ) и нетрадиционный вклад двухчастичного бозонного переноса, или бозонного двойного обмена, могут быть легко диагонализированы в представлении суммарного спина ЕН-димера  $\hat{\mathbf{S}}$  так, что для энергии ЕН-димера получаем

$$E_S = \frac{J(d^5 d^3)}{2} \left[ S(S+1) - \frac{25}{2} \right] \mp \frac{1}{20} S(S+1) t^b, \quad (28)$$

где « $\mp$ » соответствует двум квантовым суперпозициям  $|\pm\rangle$ , записанным в спиновом представлении следующим образом:

$$|SM\rangle_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \frac{5}{2} \frac{3}{2}; SM \right\rangle \pm \left| \frac{3}{2} \frac{5}{2}; SM \right\rangle \right), \quad (29)$$

с  $S$ - и  $P$ -типом симметрии соответственно.

Энергетический спектр ЕН-димера представлен на рис. 4 [4]. Прежде всего отметим, что, благодаря появлению  $S$ - и  $P$ -мод, этот спектр существенно отличается от спектров, типичных для обменно-



связанных пар. Суммарный эффект гейзенберговского обмена и бозонного двойного обмена приводит к стабилизации высокоспинового  $S = 4$  (ферромагнитного) состояния ЕН-димера при условии  $t^b > 10J$  (см. левую панель на рис. 4) и низкоспинового  $S = 1$  (ферримагнитного) состояния в случае  $t^b < 10J$  (см. правую панель на рис. 4). Спиновые состояния с промежуточными значениями  $S = 2, 3$  соответствуют классическому неколлинеарному упорядочению. Интересно, что для  $t^b = 10J$  энергия состояний димера  $S$ -типа не зависит от величины полного спина, так что мы приходим к удивительному результату 24-кратного ( $\sum_{S=1}^{S=4} (2S+1)$ ) вырождения основного состояния изолированного димера (см. центральную панель на рис. 4).

Для оценки величин  $t^b$  и  $J(d^5d^3)$  и их зависимости от параметров кристаллической структуры мы можем обратиться к результатам комплексного теоретического и экспериментального анализа различных интегралов сверхобмена в ортоферритах  $RFeO_3$ , ортохромитах  $RCrO_3$  и ортоферритах-ортохромитах  $RFe_{1-x}Cr_xO_3$  с ионами  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  с электронными конфигурациями  $d^5$  и  $d^3$  соответственно [27, 28, 60]. Эти перовскиты изоструктурны со многими JT-магнетиками, включая  $(Ca, Sr, Ba)FeO_3$ ,  $RMnO_3$ ,  $(Ca, Sr, Ba)RuO_3$ .

Для интеграла переноса композитного бозона  $t^b$  воспользуемся соотношениями (14)–(16) и данными рис. 1. Сверхобменный интеграл  $d^5-d^3$  представляет результат конкуренции антиферромагнитного и ферромагнитного вкладов [27, 28]:

$$J_{FeCr} = J(d^5d^3) = \frac{2}{15} \left( \frac{t_{\sigma\pi}^2}{U} \sin^2 \theta + \frac{t_{\pi\pi}^2}{U} (2 - \sin^2 \theta) \right) - \frac{\Delta E(35)}{10U} \left[ \frac{(t_{ss} + t_{\sigma\sigma} \cos \theta)^2}{U} + \frac{t_{\sigma\pi}^2}{U} \sin^2 \theta \right]. \quad (30)$$

Здесь  $\theta$  — угол связи катион–анион–катион,  $t_{\sigma\sigma} > t_{\pi\sigma} > t_{\pi\pi} > t_{ss}$  — положительно определенные интегралы  $d-d$ -переноса,  $U$  — средняя энергия переноса (эффективная корреляционная энергия),  $\Delta E(35)$  — разность энергий термов  ${}^3E_g$  и  ${}^5E_g$  конфигурации  $t_{2g}^3e_g$ .

На рис. 5 показана зависимость интегралов сверхобмена  $J_{FeCr} = J(d^5d^3)$  и  $|J_B| = \frac{1}{10}t^b$  от угла сверхобменной связи катион–анион–катион, характерного для ортоферритов и ортохромитов. Пустые прямоугольники для  $J(d^5d^3)$  воспроизводят экспериментальные данные [60] с учетом ошибок измерения обменных интегралов и средних значений углов сверхобменных связей. Данные рис. 5 предсказыва-

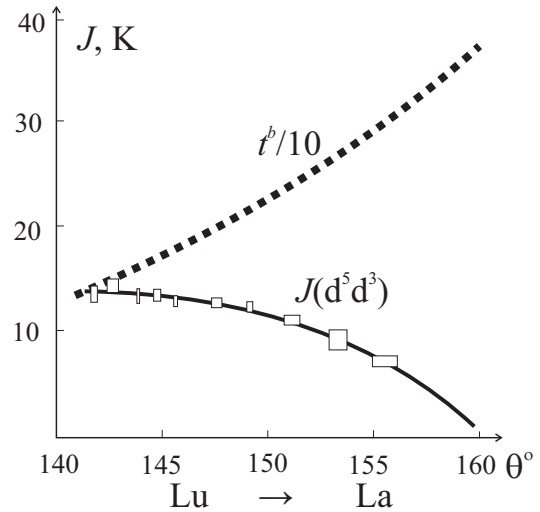


Рис. 5. Угловые зависимости  $J(d^5d^3)$  и  $\frac{1}{10}t^b$ , которые определяют эффективный интеграл  $J_{eff} = J(d^5d^3) - \frac{1}{10}t^b$

ют смену знака для  $J_{FeCr}$  при  $\theta_{cr} \approx 160-170^\circ$ . Другими словами, сверхобменная связь  $t_{2g}^3e_g^2 - O^{2-} - t_{2g}^3$  становится ферромагнитной при  $\theta \geq \theta_{cr}$ . Кривая на рис. 5, описывающая величину  $\frac{1}{10}t^b$ , рассчитана на основе соотношения (15) и угловой зависимости  $J(e_g e_g) \approx t^b$  с количественными оценками, основанными на анализе полного набора экспериментальных данных по величине обменных параметров для ортоферритов и ортохромитов [27, 28, 60] (см. рис. 1).

В отличие от сверхобменного интеграла  $J(d^5d^3)$  величина эффективного интеграла двойного бозонного обмена  $\frac{1}{10}t^b$  быстро убывает с уменьшением угла связи  $\theta$ , так что при  $\theta_{cr} \approx 142^\circ$  мы приходим к компенсации ферро- и антиферромагнитных вкладов в эффективный параметр обмена  $J_{eff} = J(d^5d^3) - \frac{1}{10}t^b$  с вырождением  $S = 1, 2, 3, 4$  и драматической трансформацией  $S = 4 \rightarrow S = 1$  спинового основного состояния с десятикратным уменьшением эффективного интеграла переноса композитного бозона (см. (26)).

Результаты анализа угловой зависимости параметров  $J(d^5d^3)$  и  $t^b$ , представленные на рис. 5, могут быть использованы для анализа спиновой структуры ЕН-димеров в двухзонных JT-магнитах со структурой перовскита, таких как манганиты, ферраты и рутенаты (см. табл. 1).

Так, например, для сверхобменной геометрии, характерной для  $LaMnO_3$  [42] с углом связи  $Mn-O-Mn$   $\theta \approx 160^\circ$ , мы находим  $J(d^5d^3) \approx 0$  К и  $J(e_g e_g) \approx t^b \approx 350$  К. Другими словами, для эффективного обменного интеграла  $J_{eff}$  мы приходим к довольно большой величине:

$J_{eff} = J(d^5 d^3) - 0.1t^b \approx -35$  К. Эти данные однозначно указывают на доминирующий ферромагнитный вклад механизма бозонного двойного обмена с основным ферромагнитным состоянием со спином  $S = 4$  для ЕН-димера и максимальным «нередуцированным» значением интеграла переноса композитного бозона в CD-фазе  $\text{LaMnO}_3$ . Для углов сверхобменной связи  $\theta \approx 145\text{--}143^\circ$ , характерных для возможной CD-фазы тяжелых редкоземельных манганитов  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Tb, Dy, Ho, Y, Er}$ ) [42], отношение между  $t^b \approx 150$  К и  $J(d^5 d^3) \approx 14$  К [60] приближается к критическому:  $t^b = 10 J(d^5 d^3)$ , что свидетельствует о дестабилизации ферромагнитного состояния для ЕН-димеров и формировании сильнофрустрированной системы с конкуренцией ферро- и антиферромагнитных взаимодействий.

В целом структурный фактор играет важную роль для стабилизации того или иного спинового состояния CD-фазы двухзонных JT-магнетиков, а также и величины эффективного интеграла переноса, а значит, эффективной массы композитного бозона. Мы полагаем, что изменение (уменьшение) угла сверхобменной связи катион–анион–катион с подавлением ферромагнитного взаимодействия и металлических свойств может быть основной причиной сильного эффекта замещения Sr на Ca в JT-магнетиках, таких как  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  и  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ян-теллеровские магнетики являются одними из наиболее сложных объектов физики конденсированного состояния с конкуренцией зарядовых, орбитальных, спиновых и решеточных степеней свободы, что отличает их от популярных и достаточно простых спиновых магнетиков типа ферритов с единственной спиновой степенью свободы. Во многих JT-магнетиках, неустойчивых относительно переноса заряда, формируется зарядово-диспропорционированная CD-фаза, формально эквивалентная системе эффективных композитных спин-триплетных бозонов, описание которой проводится нами в рамках модели зарядовых триплетов и псевдоспинового формализма с учетом эффектов локальных ( $\hat{H}_{loc}$ ) и нелокальных ( $\hat{H}_{nloc}$ ) корреляций, двухчастичного (бозонного) переноса ( $\hat{H}_{tr}^{(2)}$ ) и традиционного сверхобмена ( $U-V-t^b-J$ -модель). В рамках модели зарядовых триплетов

мы приходим к необходимости принципиального пересмотра традиционного подхода к описанию перехода металл–изолятор в JT-магнетиках. Так, в ортоникелатах спонтанный переход квазиметалл–изолятор связывается с переходом NO–CO из неупорядоченного квазиметаллического состояния (bad metal) в классическую диспропорционированную фазу CO с зарядовым упорядочением G-типа и последующим фазовым переходом CO–CDq в фазу квантового диспропорционирования CDq, критические температуры которых определяются конкуренцией между основными зарядовыми взаимодействиями. Принципиальной особенностью JT-магнетиков с двухчастичным (бозонным) переносом является невозможность разделения зарядовых и спиновых степеней свободы. В общем случае спиновая зависимость гамильтониана двухчастичного переноса, или «бозонного» двойного обмена не может быть сведена к эффективному спин-гамильтониану Гейзенберга, а спин-зарядовая структура JT-магнетиков определяется в результате минимизации энергии двойного обмена, сверхобмена и энергии спин-независимых нелокальных корреляций. Необычная магнитная структура ортоникелатов, определяемая «странным» вектором распространения  $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/2)$  с сосуществованием ферро- и антиферромагнитных связей, является следствием конкуренции двухчастичного переноса, стабилизирующего ферромагнитную F-фазу, и сверхобменного взаимодействия  $\text{Ni}^{2+}\text{--O}^{2-}\text{--Ni}^{2+}$ , стабилизирующего антиферромагнитную фазу G-типа. Учет антисимметричного обмена Дзялошинского–Мория позволяет объяснить наблюдаемые в ортоникелатах эффекты слабого ферромагнетизма и киральности. Анализ спиновой структуры электронно-дырочных центров в манганитах  $\text{RMnO}_3$  указывает на ферромагнитный металлический характер диспропорционированной фазы в  $\text{LaMnO}_3$  и тенденцию к формированию спиральных структур в CD-фазе более «тяжелых» манганитов. Результаты работы могут быть использованы для анализа спиновых взаимодействий в других перовскитных JT-магнетиках, в частности ферратах типа  $(\text{Ca,Sr})\text{FeO}_3$  и рутенатах типа  $\text{SrRuO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  и  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

**Благодарности.** Автор выражает благодарность Ю. Д. Панову за плодотворные дискуссии.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект FEUZ-2023-0017).

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *Эффект Яна–Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов*, УФН **136**, 621 (1982) [K. I. Kugel, D. I. Khomskii, *The Jahn–Teller Effect and Magnetism: Transition Metal Compounds*, Physics-Uspekhi **25**, 231 (1982)], doi:10.1070/PU1982v025n04ABEH004537.
2. D. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge Univ. Press (2014).
3. A. S. Moskvin, *Perspectives of Disproportionation Driven Superconductivity in Strongly Correlated 3d Compounds*, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 085601 (2013), doi:10.1088/0953-8984/25/8/085601.
4. A. Moskvin, *Jahn–Teller Magnets*, Magnetochemistry **9**, 224 (2023), doi:10.3390/magnetochemistry9110224.
5. H. Sun, M. Huo, X. Hu et al., *Signatures of Superconductivity Near 80 K in a Nickelate Under High Pressure*, Nature **621**, 493 (2023), doi:10.1038/s41586-023-06408-7.
6. Jun Hou, Peng-Tao Yang, Zi-Yi Liu et al., *Emergence of High-Temperature Superconducting Phase in  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  Crystals*, Chin. Phys. Lett. **40**, 117302 (2023), doi:10.1088/0256-307X/40/11/117302.
7. Y. Zhang, D. Su, Y. Huang et al., *High-Temperature Superconductivity with Zero Resistance and Strange-Metal Behaviour in  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\Delta}$* , Nat. Phys. **20**, 1269 (2024), doi:10.1038/s41567-024-02515-y.
8. H. Katayama-Yoshida, K. Kusakabe, H. Kizaki, and A. Nakanishi, *General Rule and Materials Design of Negative Effective  $U$  System for High- $T_c$  Superconductivity*, Appl. Phys. Express **1**, 081703 (2008), doi:10.1143/APEX.1.081703.
9. A. S. Moskvin, *Pseudo-Jahn–Teller Centers and Phase Separation in the Strongly Correlated Oxides With Nonisovalent Substitution: Cuprates and Manganites*, Physica B **252**, 186 (1998).
10. A. S. Moskvin, *Charge States of Strongly Correlated 3d Oxides: From Typical Insulator to Unconventional Electron-Hole Bose Liquid*, Low Temp. Phys. **33**, 234 (2007).
11. I. I. Mazin, D. I. Khomskii, R. Lengsdor et al., *Charge Ordering as Alternative to Jahn–Teller Distortion*, Phys. Rev. Lett. **98**, 176406 (2007), doi:10.1103/PhysRevLett.98.176406.
12. A. S. Moskvin, *Disproportionation and Electronic Phase Separation in Parent Manganite  $\text{LaMnO}_3$* , Phys. Rev. B **79**, 115102 (2009), doi:10.1103/PhysRevB.79.115102.
13. A. S. Moskvin, *True Charge Transfer Gap in Parent Insulating Cuprates*, Phys. Rev. B **84**, 075116 (2011).
14. R. J. Green, M. W. Haverkort, and G. A. Sawatzky, *Bond Disproportionation and Dynamical Charge Fluctuations in the Perovskite Rare-Earth Nickelates*, Phys. Rev. B **94**, 195127 (2016).
15. А. С. Москвин, *Приближают ли нас методы DFT,  $L(S)DA$ ,  $LDA+U$ ,  $LDA+DMFT$ ... к правильному описанию оптического отклика для сильнокоррелированных систем? Опт. и спектр.* **121**, 515 (2016) [A. S. Moskvin, *DFT,  $L(S)DA$ ,  $LDA+U$ ,  $LDA+DMFT$ , Whether We Do Approach to a Proper Description of Optical Response for Strongly Correlated Systems?* Opt. and Spectrosc. **121**, 467 (2016)], doi:10.1134/S0030400X16100167.
16. O. I. Mal'yi and A. Zunger, *False Metals, Real Insulators, and Degenerate Gapped Metals*, Appl. Phys. Rev. **7**, 041310 (2020), doi:10.1063/5.0015322.
17. M. Takano, N. Nakanishi, Y. Takeda, S. Naka, and T. Takada, *Charge Disproportionation in  $\text{CaFeO}_3$  Studied With the Mössbauer Effect*, Materials Res. Bull. **12**, 923 (1977), doi:10.1016/0025-5408(77)90104-0.
18. A. Subedi, O. E. Peil, and A. Georges, *Low-Energy Description of the Metal-Insulator Transition in the Rare-Earth Nickelates*, Phys. Rev. B **91**, 075128 (2015).
19. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role of Phase Separation*, Phys. Rep. **344**, 1 (2001), doi:10.1016/S0370-1573(00)00121-6.
20. T. M. Rice and L. Sneddon, *Real-Space and  $K$ -Space Electron Pairing in  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$* , Phys. Rev. Lett. **47**, 689 (1981).

21. A. Moskvin and Y. Panov, *Effective-Field Theory for Model High- $T_c$  Cuprates*, *Condens. Matter* **6**, 24 (2021), doi:10.3390/condmat6030024.
22. A. S. Moskvin and Yu. D. Panov, *Model of Charge Triplets for High- $T_c$  Cuprates*, *J. Magn. Magn. Mater.* **550**, 169004 (2022), doi:10.1016/j.jmmm.2021.169004.
23. C. Zener, *Interaction between the d-Shell in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
24. P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Considerations on Double Exchange*, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955), doi:10.1103/physrev.100.675.
25. P. G. de Gennes, *Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals*, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
26. E. Müller-Hartmann and E. Dagotto, *Electronic Hamiltonian for Transition-Metal Oxide Compounds*, *Phys. Rev. B* **54**, R6819 (1996).
27. A. Moskvin, *Structure-Property Relationships for Weak Ferromagnetic Perovskites*, *Magnetochemistry* **7**, 111 (2021), doi:10.3390/magnetochemistry7080111.
28. А. С. Москвин, *Взаимодействие Дзялошинского и обменно-релятивистские эффекты в ортоферритах*, *ЖЭТФ* **159**, 607 (2021) [A. S. Moskvin, *Dzyaloshinskii Interaction and Exchange-Relativistic Effects in Orthoferrites*, *JETP* **132**, 517 (2021)], doi:10.1134/S1063776121040245.
29. M. L. Medarde, *Structural, Magnetic and Electronic Properties of  $RNiO_3$  Perovskites ( $R = \text{Rare Earth}$ )*, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1679 (1997).
30. Y. M. Klein, M. Kozłowski, A. Linden et al.,  *$ReNiO_3$  Single Crystals ( $Re = \text{Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Lu}$ ) Grown From Molten Salts Under 2000 Bar of Oxygen Gas Pressure*, *Crystal Growth Des.* **21**, 4230 (2021), doi:10.1021/acs.cgd.1c00474.
31. M. Hepting, *The Rare-Earth Nickelates*, in *Ordering Phenomena in Rare-Earth Nickelate Heterostructures*, Springer Theses, Springer, Cham (2017), doi:10.1007/978-3-319-60531-9-2.
32. G. Giovannetti, S. Kumar, D. Khomskii, S. Picozzi, and J. van den Brink, *Multiferroicity in Rare-Earth Nickelates  $RNiO_3$* , *Phys. Rev. Lett.* **103**, 156401 (2009).
33. D. Kumar, K. P. Rajeev, J. A. Alonso, and M. J. Martinez-Lope, *Spin-Canted Magnetism and Decoupling of Charge and Spin Ordering in  $NdNiO_3$* , *Phys. Rev. B* **88**, 014410 (2013).
34. M. Hepting, R. J. Green, Z. Zhong et al., *Complex Magnetic Order in Nickelate Slabs*, *Nat. Phys.* **14**, 1097 (2018), doi:10.1038/s41567-018-0218-5.
35. J. Li, R. J. Green, C. Dominguez et al., *Signatures of Polarized Chiral Spin Disproportionation in Rare Earth Nickelates*, *Nat. Commun.* **15**, 7427 (2024), doi:10.1038/s41467-024-51576-3.
36. N. Ortiz Hernandez, E. Skoropata, H. Ueda et al., *Magnetoelectric Effect in Multiferroic Nickelate Perovskite  $YNiO_3$* , *Commun. Mater.* **5**, 154 (2024), doi:10.1038/s43246-024-00604-2.
37. E. Bousquet and A. Cano, *Non-Collinear Magnetism and Multiferroicity: The Perovskite Case*, *Phys. Sci. Rev.* **8**, 479 (2023), doi:10.1515/psr-2019-0071.
38. J. L. Garcia-Muñoz, J. Rodriguez-Carvajal, and P. Lacorre, *Neutron-Diffraction Study of the Magnetic-Ordering in the Insulating Regime of the Perovskites  $RNiO_3$  ( $R = \text{Pr and Nd}$ )*, *Phys. Rev. B* **50**, 978 (1994), doi:10.1103/PhysRevB.50.978.
39. J. Rodriguez-Carvajal, S. Rosenkranz, M. Medarde et al., *Neutron-Diffraction Study of the Magnetic and Orbital Ordering in  $^{154}\text{SmNiO}_3$  and  $^{153}\text{EuNiO}_3$* , *Phys. Rev. B* **57**, 456 (1998).
40. M. T. Fernandez-Diaz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope et al., *Magnetic Structure of the  $HoNiO_3$  Perovskite*, *Phys. Rev. B* **64**, 144417 (2001), doi:10.1103/PhysRevB.64.144417.
41. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Изд-во Наука, Ленинград (1975); D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapore (1988).
42. Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn et al., *Structure and Magnetic Order in Undoped Lanthanum Manganite*, *Phys. Rev. B* **55**, 14987 (1997), doi:10.1103/PhysRevB.55.14987.



43. J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, *Paramagnetic Phase in Single-Crystal  $\text{LaMnO}_3$* , Phys. Rev. B **60**, R15002 (1999), doi:10.1103/PhysRevB.60.R15002.
44. R. Raffaele, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, and P. E. Parris, *Transport Anomalies in the High-Temperature Hopping Conductivity and Thermopower of Sr-Doped  $\text{La}(\text{Cr},\text{Mn})\text{O}_3$* , Phys. Rev. B **43**, 7991 (1991), doi:10.1103/PhysRevB.43.7991.
45. J. A. M. Van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, *The Defect Chemistry of  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ : 4. Defect Model for  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$* , J. Sol. St. Chem. **110**, 109 (1994), doi:10.1006/JSSC.1994.1143.
46. Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs et al., *Resonant X-Ray Scattering From Orbital Ordering in  $\text{LaMnO}_3$* , Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
47. M. v. Zimmermann, C. S. Nelson, Y.-J. Kim et al., *Resonant X-Ray-Scattering Study of Octahedral Tilt Ordering in  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$* , Phys. Rev. B **64**, 064411 (2001).
48. Kim Yong-Jihn, *P-Wave Pairing and Colossal Magnetoresistance in Manganese Oxides*, Mod. Phys. Lett. B **12**, 507 (1998), doi:10.1142/S0217984998000615.
49. V. N. Krivoruchko, *Local Spin-Triplet Superconductivity in Half-Metallic Manganites: A Perspective Platform for High-Temperature Topological Superconductivity*, Low Temp. Phys. **47**, 901 (2021), doi:10.1063/1.0006560.
50. V. Markovich, I. Fita, A. Wisniewski et al., *Metastable Diamagnetic Response of 20 nm  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  Particles*, Phys. Rev. B **77**, 014423 (2008), doi:10.1103/PhysRevB.77.014423.
51. M. Kasai, T. Ohno, Y. Kauke et al., *Current-Voltage Characteristics of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_z/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Trilayered Type Junctions*, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L2219 (1990), doi 10.1143/JJAP.29.L2219.
52. А. В. Митин, Г. М. Кузьмичева, С. И. Новикова, *Сложные оксиды на основе марганца со структурой перовскита и производной от нее*, Ж. неорг. химии **42**, 1953 (1997) [A. V. Mitin, G. M. Kuz'micheva, and S. I. Novikova, *Mixed Oxides of Manganese with Perovskite and Perovskite-related Structures*, Russian J. Inorg. Chem. **42**, 1791 (1997)], doi:10.1002/CHIN.199814029.
53. R. Nath, A. K. Raychaudhuri, Ya. M. Mukovskii et al., *Electric Field Driven Destabilization of the Insulating State in Nominally Pure  $\text{LaMnO}_3$* , J. Phys.: Condens. Matter **25**, 155605 (2013), doi:10.1088/0953-8984/25/15/155605.
54. R. Cabassi, F. Bolzoni, E. Gilioli et al., *Jahn-Teller-Induced Crossover of the Paramagnetic Response in the Singly Valent  $E_g$  System  $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$* , Phys. Rev. B **81**, 214412 (2010), doi:10.1103/PhysRevB.81.214412.
55. S. Schaile, H.-A. Krug von Nidda, J. Deisenhofer et al., *Korringa-Like Relaxation in the High-Temperature Phase of A-Site Ordered  $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$* , Phys. Rev. B **85**, 205121 (2012), doi:10.1103/PhysRevB.85.205121.
56. T. Hotta and E. Dagotto, *Theory of Manganites*, in *Colossal Magnetoresistive Manganites*, ed. by T. Chatterji, Springer, Dordrecht (2004), doi:10.1007/978-94-015-1244-2-5.
57. А. М. Кадомцева, А. С. Москвин, И. Г. Бострем, Б. М. Ванклин, Н. А. Хафизова, *Природа аномальных магнитных свойств ферритов-хромитов иттрия*, ЖЭТФ **72**, 2286 (1977) [A. M. Kadomtseva, A. S. Moskvin, I. G. Bostrem et al., *Nature of the Anomalous Magnetic Properties of Yttrium Ferrite Chromites*, Sov. Phys. JETP **45**, 1202 (1977)].
58. I. Fita, V. Markovich, A. S. Moskvin et al., *Reversed Exchange-Bias Effect Associated With Magnetization Reversal in the Weak Ferrimagnet  $\text{LuFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$* , Phys. Rev. B **97**, 104416 (2018).
59. Е. В. Васинович, А. С. Москвин, *Слабые ферри-магнетики типа  $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ : отрицательная намагниченность и спиновая переориентация*, ФТТ **66**, 888 (2024) [E. V. Vasinovich and A. S. Moskvin, *Weak Ferrimagnets of the  $\text{YFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  Type: Negative Magnetization and Spin Reorientation*, Phys. Solid State **66**, 858 (2024)], doi: 10.61011/PSS.2024.06.58699.17НН.
60. А. С. Москвин, N. S. Ovanesyan, and V. A. Trukhtanov, *Angular Dependence of the Superexchange Interaction  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$* , Hyperfine Interactions **1**, 265 (1975), doi:10.1007/BF01022459.