# 02 Электронно-дырочные димеры в "родительской" фазе квази—2D-купратов

© А.С. Москвин, Ю.Д. Панов

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия E-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 15 апреля 2019 г. В окончательной редакции 22 апреля 2019 г. Принята к публикации 24 апреля 2019 г.

Показано, что наряду с высокой ионной поляризуемостью и близостью к "поляризационной катастрофе" важнейшей особенностью родительских купратов типа La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, предопределяющей их необычное поведение при неизовалентном замещении, является неустойчивость относительно переноса заряда с формированием системы метастабильных дипольно-активных "мотт-хаббардовских" экситонов — электронно-дырочных (EH) димеров. Неизовалентное замещение смещает фазовое равновесие в сторону конденсации EH-димеров и формирования неоднородной EH-жидкости, в простейшей модели эквивалентной системе композитных бозонов. Для эффективного описания электронного состояния допированных купратов предлагается использовать S = 1 псевдоспиновый формализм, который позволяет рассмотреть принципиально новые зарядовые состояния типа RVB-фазы Андерсона. Рекомбинация EH-димеров при критически малом значении энергии локальных и нелокальных корреляций приводит к переходу системы в ферми-жидкостное состояние.

Ключевые слова: купраты, электронная структура, электронно-дырочные димеры.

DOI: 10.21883/FTT.2019.09.48097.27N

#### 1. Введение

Природа высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) и других аномальных свойств квази–2D-купратов типа  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ , так или иначе, связана со специфическими свойствами "родительской" фазы. Замечательной особенностью родительских купратов типа  $La_2CuO_4$ ,  $YBa_2Cu_3O_6$  является высокая ионная поляризуемость, а также аномально большие значения диэлектрических констант [1,2]. В простейшей изотропной модели диэлектрическая проницаемость ионного кристалла содержит фактор "усиления"

$$\left[1-\frac{4\pi}{3}\sum_i n_i\alpha_i\right]^{-1}$$

где  $n_i$  — плотность,  $\alpha_i$  — поляризуемость ионов. Поляризационный фактор  $S = \frac{4\pi}{3} \sum_i n_i \alpha_i$  (refractivity sum) для родительских купратов близок к единице [2], что означает их близость к "поляризационной катастрофе". Такие системы неустойчивы относительно перехода в новое состояние с конденсацией локальных или коллективных низкоэнергетических возбуждений типа однородного или "зарождающегося" (incipient) ферроэлектрика, перехода изолятор — металл, различных вариантов зарядового упорядочения. Конкретный вариант зависит от характера низкоэнергетических возбуждений, конкуренции различных степеней свободы и соответствующих параметров порядка. Основным кандидатом в родительских купратах являются зарядово-нейтральные, но дипольно-активные "мотт-хаббардовские" экситоны с

переносом заряда. Минимальная энергия, необходимая для рождения такой электронно-дырочной (EH) пары путем прямого франк-кондоновского (FC) оптического перехода с переносом заряда в родительских купратах, то есть оптическая щель, составляет  $E_{\rm gap}^{\rm opt} \approx 1.5 - 2.0 \, {\rm eV}.$ Фактически это энергия образования нестабильного экситона с переносом заряда, или ЕН-димера, как своеобразного кванта реакции диспропорционирования. Эффекты электрон-решеточной релаксации приводят либо к его распаду с ЕН-рекомбинацией, либо к образованию метастабильного ЕН-димера, устойчивость которого поддерживается локальной деформацией решетки и электронной поляризацией окружения. Энергия метастабильного ЕН-димера определяет "адиабатическую" или "термическую" щель с переносом заряда, которая может существенно отличаться от оптической щели [3,4]. К сожалению, экспериментальная информация об энергии релаксации в родительских купратах крайне скудна. Так, высокотемпературные холловские измерения позволили оценить энергию образования пары несвязанных электронных и дырочных носителей в родительском купрате  $La_2CuO_4$  [5]:  $U_{th} = 0.89 \text{ eV}$ . Измерения химических потенциалов дырок и электронов в Y<sub>0.38</sub>La<sub>0.62</sub>Ba<sub>1.74</sub>La<sub>0.26</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>v</sub> (YLBLCO) [6] дают для этой энергии величину порядка 0.8 eV. Это означает, что минимальная энергия  $E_{\rm gap}^{\rm th}$  образования связанных в ЕН-димере электронных и дырочных центров должна быть существенно меньше 0.9 eV, что указывает на неустойчивость родительских купратов относительно переноса заряда с образованием устойчивых ЕН-димеров. Эта энергия может быть идентифицирована как низкоэнергетический край слабой "не-франк-кондоновской" (NFC) полосы, отчетливо видимой в среднем ИК-диапазоне 0.4-1.0 eV (MIRполоса) во всех родительских купратах и в определенном смысле являющейся их "визитной карточкой" [3]. С учетом  $E_{\rm gap}^{\rm th} \approx 0.4\,{\rm eV}$  мы получаем для энергии связи электронных и дырочных центров в La2CuO4 величину  $V_{\rm EH} \approx 0.5 \, {\rm eV}$ . Нужно отметить, что на краю достаточно широкой MIR-полосы в купратах обнаруживается узкий пик, связанный с двухмагнонным (2М) поглощением. Кстати, подобный двухмагнонный пик является единственной в MIR-диапазоне спектральной особенностью изоструктурного купратам антиферромагнетика La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> [7], что подчеркивает уникальность купратов как систем, неустойчивых относительно переноса заряда и формирования устойчивых ЕН-димеров — низкоэнергетических зарядовых (но нейтральных!) возбуждений. Эта неустойчивость является результатом сильного электронно-колебательного взаимодействия, которое является важным "участником" формирования необычных свойств купратов. Близость энергий спиновых и зарядовых возбуждений в родительских купратах свидетельствует о конкуренции соответствующих степеней свободы в "борьбе" за основное состояние.

В данной работе мы рассматриваем свойства ЕН-димеров, их роль в формировании необычного нормального и сверхпроводящего состояния купратов, а также "нечастичный" (unparticle) S = 1 псевдоспиновый формализм описания зарядовых состояний.

#### 2. ЕН-димеры в родительских купратах

Устойчивые ЕН-димеры, или "мотт-хаббардовсие" d-d-экситоны с переносом заряда, в родительских купратах представляют собой связанные электронный  $[CuO_4]^{7-}$  и дырочный  $[CuO_4]^{5-}$  центры, соответствующие кластеру CuO<sub>4</sub> с полностью заполненными Cu 3*d*- и О 2*p*-оболочками, или вакуумному состоянию для дырок  $|0\rangle$ , и двухдырочной конфигурации  $|2\rangle$  кластера CuO<sub>4</sub> с основным жанг-райсовским (Zhang-Rice) синглетом. Дублет  $|02\rangle$ ,  $|20\rangle$  расщепляется благодаря резонансной реакции двухчастичного переноса  $|02\rangle \leftrightarrow |20\rangle$ . Новые суперпозиции

$$|\pm
angle=rac{1}{\sqrt{2}}=\left(|02
angle\pm|20
angle
ight)$$

с энергией  $E_{\pm} = U_{\text{th}} - V_{\text{EH}} \pm |t_{\text{B}}|$  образуют димеры *S*-(|+)) и P- (|-)) типа, где  $U_{\text{th}}$  — энергия образования пары несвязанных электронных и дырочных носителей,  $V_{\text{EH}}$  — энергия связи электронных и дырочных центров в родительском купрате. Величина эффективного интеграла двухчастичного переноса  $t_{\text{B}} = \langle 20|H|02 \rangle$ , определяющего S-P-расщепление, играет принципиальную роль в "судьбе" родительских купратов. Дело в том, что этот интеграл фактически является интегралом переноса локального композитного бозона, образуемого парой





**Рис. 1.** Спектр ЕН-димера в родительском купрате с учетом электростатического ЕН-взаимодействия и двухчастичного переноса.



**Рис. 2.** Сплошные кривые — спектр фотоиндуцированного поглощения La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> при 15 K и энергии фотонов накачки 2.54 eV [8]. Пунктирная кривая — спектр фотоиндуцированного поглощения La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> при 4.2 K и энергии фотонов накачки 2.7 eV [9].

частиц, электронов или дырок, локализованных на одном кластере CuO<sub>4</sub> и формально различающих электронный и дырочный центры.

Независимые экспериментальные данные для различных купратов указывают на величину  $t_B \approx 0.1 \text{ eV}$  [3,4], близкую, как и следовало ожидать, к величине обменного интеграла в родительском купрате. Интересно, что формально ЕН-димеры можно рассматривать как центры с отрицательной энергией корреляции U (negative-U centers). На рис. 1 для иллюстрации представлена энергетическая структура изолированной пары ближайших центров CuO<sub>4</sub> с учетом переноса заряда, связи электронного и дырочного центров, а также изотропного обмена центров [CuO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup> (номинально Cu<sup>2+</sup>-центров) со спином 1/2, как в родительском купрате, так и, предположительно, при относительно небольшом электронном или дырочном допировании.

ЕН-димеры проявляются в различных оптических свойствах родительских купратов, в частности, в спектрах фотоиндуцированного поглощения.

На рис. 2 представлены спектры фотоиндуцированного поглощения La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> при 15К и энергии фотонов накачки 2.54 eV [8], а также при 4.2 К и энергии фотонов накачки 2.7 eV [9]. Пик при 0.5 eV может быть естественным образом связан с фотодиссоциацией ЕН-димеров, в то время как высокоэнергетический пик при 1.4 eV может быть связан с фоторекомбинацией ЕН-димеров, то есть обратным переходом с переносом заряда и аннигиляцией ЕН-пары. Пик при 0.2 eV приписывается S-P-переходу в фотоиндуцированных ЕН-димерах. Подобные, хотя и относительно слабые пики, наблюдаются практически во всех родительских купратах [3,4], свидетельствуя о существовании в них небольшой концентрации устойчивых ЕН-димеров. Огромная величина электрического дипольного момента S–P-перехода:  $d_{SP} = |\langle S|d|P \rangle| \approx 2eR_{\rm CuCu} \approx 8e~(R_{\rm CuCu})$ в ангстремах) указывает на важную роль S-P-дублета в нелинейной оптике родительских купратов, в частности, в электроотражении, двухфотонном поглощении и генерации третьей гармоники. Принципиально важное значение для купратов приобретает аномально высокая электрическая поляризуемость ЕН-димеров, которые можно рассматривать как зародыши новой высокополяризуемой фазы, переход в которую "поляризационнонеустойчивой" родительской фазы может быть либо спонтанным, либо индуцированным, например, неизовалентным замещением.

### 3. ЕН-димеры и особенности допированных купратов

При конечных температурах родительские купраты представляют собой системы с малой концентрацией метастабильных ЕН-димеров, гигантская электрическая поляризуемость которых, действительно приводит к аномальному поведению купратов при неизовалентном замещении в системах типа La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>,  $Nd_{2-x}Ce_{x}CuO_{4}$ ,  $YBa_{2}Cu_{3}O_{6+x}$  и  $La_{2}CuO_{4+\delta}$ , сопровождаемом появлением неоднородного электрического потенциала и электронным или дырочным допированием. Рост концентрации центров примесного электрического потенциала сопровождается конденсацией и ростом концентрации ЕН-димеров, обеспечивающих эффективную экранировку примесного потенциала, с одновременным ростом энергии электрон-решеточной релаксации и резким понижением как энергии переноса заряда, так и энергии связи V<sub>EH</sub> электронных и дырочных центров в ЕН-димерах. Так, по данным высокотемпературных холловских измерений [5] энергия образования пары несвязанных электронных и дырочных носителей Uth резко падает с 0.89 до 0.53 eV при замещении всего лишь 1% трехвалентных ионов La<sup>3+</sup> двухвалентными ионами Sr<sup>2+</sup> в родительском купрате La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и продолжает резко падать при дальнейшем росте допирования. На рис. 3 представлена зависимость энергии образования несвязанных электронов и дырок от уровня допирования в



Рис. 3. Модельная "фазовая диаграмма" купрата La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>. Зависимость энергии ЕН-связи в димере V<sub>ЕН</sub> от уровня допирования показана по данным [11] и [3] (V<sub>EH</sub> при x = 0). Пунктирной линией показана зависимость концентрации носителей от уровня допирования со скачком точке ЕН-рекомбинации. Для сравнения приведены в соответствующие зависимости темепературы Нееля и температуры сверхпроводящего перехода.

 $La_{2-x}Sr_{x}CuO_{4}$  по данным работ [3,5,10,11]. Горьков и Тейтельбаум [11] связывают энергию V<sub>EH</sub> с характерной температурой Т\*, определяющей не совсем четко определенные границы "псевдощелевой" фазы [12], однако на наш взгляд существует, как минимум два "кандидата" на характерную энергию псевдощели —  $E_{\rm gap}^{\rm th}$  и  $V_{\rm EH}$ , что вполне согласуется с экспериментально наблюдаемым "дублетом" температур псевдощели Т\* [12]. Очевидно, что эффект экранировки локальных и нелокальных корреляций — потенциальных электростатических энергий  $U_{\rm th}$  и  $V_{\rm EH}$ , не должен приводить к существенному влиянию на параметры кинетической энергии типа интегралов двухчастичного переноса t<sub>B</sub>. Рост концентрации ЕН-димеров, сопровождаемый резким понижением энергии связи электронных и дырочных центров, приводит к их разрушению с образованием своеобразной сильнокоррелированной электронно-дырочной ЕН-жидкости. ЕН-жидкость в традиционных полупроводниках типа Ge, представляет собой двухкомпонентную ферми-жидкость, тогда как ЕН-жидкость в купратах представляет собой систему сильнокоррелированных электронных и дырочных центров, в простейшей модели эквивалентную бозе-жидкости [3] с возможностью формирования сверхпроводящего бозе-эйнштейновского конденсата при некоторой критической величине допирования. Реальная ситуация в допированных купратах с экранированными параметрами  $U_{\text{th}}$  и  $V_{\text{EH}}$  предполагает рассмотрение "бозон-фермионной" системы CuO<sub>4</sub>-центров в CuO<sub>2</sub>-плоскостях, которые могут находиться в трех близких по энергии различных валентных зарядовых состояниях: [CuO<sub>4</sub>]<sup>7-,6-,5-</sup> (номинально Cu<sup>1+,2+,3+</sup>). Этот зарядовый триплет можно формально связать с тремя состояниями псевдоспина S = 1 (M = -1, 0, +1 соответственно) и использовать известные методы описания спиновых систем [3,13].

## Эффективный S = 1 псевдоспиновый гамильтониан купрата

Псевдоспиновый формализм для системы многоэлектронных центров со смешанной валентностью представляет собой пример "нечастичного" (unparticle) описания, наиболее эффективного в случае сильнокоррелированных систем. Спиновая алгебра S = 1 ( $M_S = 0, \pm 1$ ) включает восемь независимых операторов (три дипольных и пять квадрупольных)

$$S_z, S_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (S_x \pm i S_y); \ S_z^2; \ T_{\pm} = \{S_z, S_{\pm}\}; \ S_{\pm}^2.$$
 (1)

Операторы повышения/понижения  $S_{\pm}$  и  $T_{\pm}$  меняют проекцию псевдоспина на  $\pm 1$ 

$$egin{aligned} &\langle 0|S_{\pm}|\mp1
angle = \langle \pm1|S_{\pm}|0
angle = \mp1; \ &\langle 0|T_{\pm}|\mp1
angle = -\langle \pm1|T_{\pm}|0
angle = +1, \end{aligned}$$

то есть фактически являются операторами рождения/уничтожения электрона/дырки в многочастичном атомном состоянии. Удобнее использовать комбинированные операторы

$$P_{\pm} = \frac{1}{2} \left( S_{\pm} + T_{\pm} \right); \quad N_{\pm} = \frac{1}{2} \left( S_{\pm} - T_{\pm} \right),$$

которые описывают переходы  $\operatorname{Cu}^{2+} \leftrightarrow \operatorname{Cu}^{3+}$  и  $\operatorname{Cu}^{2+} \leftrightarrow \operatorname{Cu}^{1+}$  соответственно. Операторы повышения/понижения  $S_{\pm}^2$  меняют проекцию псевдоспина на  $\pm 2$  и описывают переходы  $\operatorname{Cu}^{1+} \leftrightarrow \operatorname{Cu}^{3+}$ . Узельный недиагональный параметр порядка  $\langle S_{\pm}^2 \rangle$  отличен от нуля только если на узле имеется квантовая суперпозиция  $\operatorname{Cu}^{1+} \leftrightarrow \operatorname{Cu}^{3+}$ . Оператор  $S_{\pm}^2$  ( $S_{\pm}^2$ ) создает на узле дырочную (электронную) пару, или эффективный локальный композитный бозон, с кинематическим ограничением ( $S_{\pm}^2$ )<sup>2</sup> = 0, что подчеркивает его природу как "жесткого" (hard-core) бозона. Среднее

$$\Psi = \langle S_{\pm}^2 
angle = rac{1}{2} \langle S_x^2 - S_y^2 
angle \pm i \langle \{S_x, S_y\} 
angle$$

служит *d*-симметричным параметром локального сверхпроводящего порядка. Эффективный S = 1 псевдоспиновый гамильтониан системы зарядовых триплетов в купратах, который коммутирует с *z*-компонентой полного псевдоспина  $\sum S_{iz}$ 

и, таким образом, сохраняет полный заряд системы, представим как сумму потенциальной и кинетической энергий:

$$H = H_{\text{pot}} + H_{\text{kin}}^{(1)} + H_{\text{kin}}^{(2)},$$

$$H_{\text{pot}} = \sum_{i} (\Delta S_{iz}^{2} - \mu S_{iz}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} S_{iz} S_{jz}, \quad (3)$$

$$H_{\text{kin}}^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left[ t^{p} P_{i+} P_{j-} + t^{n} N_{i+} N_{j-} + \frac{1}{2} t^{pn} (P_{i+} N_{j-} + N_{i+} P_{j-}) + \text{h.c.} \right], \quad (4)$$

$$H_{\text{kin}}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} t_{ij}^{b} (S_{i+}^{2} S_{j-}^{2} + S_{i-}^{2} S_{j+}^{2}).$$

За исключением некоторых слагаемых, неинвариантных относительно обращения времени в (4), этот гамильтониан представляет один из наиболее общих анизотропных S = 1 спин-гамильтонианов. Первое слагаемое в (3), или "одноионная анизотропия", описывает корреляционные эффекты плотность-плотность на узлах  $(2\Delta = U)$ . Второе слагаемое может быть связано с псевдомагнитным полем вдоль оси О<sub>z</sub>, или с химическим потенциалом относительно добавления новых частиц. Последний член в (3) описывает межузельные взаимодействия (корреляции) типа плотность-плотность. Гамильтониан (4) (XY-анизотропия) описывает три типа "одночастичного" коррелированного переноса, а гамильтониан (5) (биквадратичная двухцентровая анизотропия) — "двухчастичный" транспорт, или перенос композитных бозонов. Эффективный гамильтониан Н описывает многообразие типов "диагонального" и "недиагонального" зарядового порядка от диэлектрической фазы родительского купрата (аналог квантового парамагнетика), волн зарядовой (псевдоспиновой) плотности, сверхпроводимости. Отметим, что псевдоспиновый формализм позволяет естественным образом обобщить метод RVB (resonating valence bonds) Андерсона [14] на описание специфического квантового зарядового упорядочения в купратах типа псевдоспиновой жидкости.

На рис. З представлена модельная "фазовая диаграмма" купрата  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . Зависимость энергии ЕН-связи в димере  $V_{\rm EH}$  от уровня допирования приведена согласно работ данным [11] и [3] ( $V_{\rm EH}$  при x = 0). Рекомбинация ЕН-димеров при критически малом значении энергии локальных и нелокальных корреляций приводит к переходу системы в ферми-жидкостное состояние при  $x = x_c \approx 0.25$  с резким ростом концентрации дырочных носителей от  $n_h = x_c$  до  $n_h = 1 + x_c$ . Зависимость  $n_h(x)$  показана пунктирной линией. Для сравнения на рисунке приведены соответствующие зависимости температуры Нееля и температуры сверхпроводящего перехода.

### 5. Конкуренция зарядовой и спиновой степеней свободы в купратах

Псевдоспиновое описание зарядовой степени свободы соответствует "диэлектрическому" сценарию физики купратов (см., например, [2]), в рамках которого мы пренебрегаем спиновой степенью свободы подобно приближению Хартри в отличии от приближения Хартри–Фока. Сверхобменное взаимодействие  $Cu^{2+}-Cu^{2+}$  мы можем учесть, включив в  $\hat{H}$  спингамильтониан Гейзенберга в виде

$$H_{ex} = \sum_{\langle ij \rangle} \hat{J}_{ij}(s_i s_j), \tag{6}$$

где  $J_{ij}$  фактически является псевдоспиновым оператором

$$\hat{J}_{ij} = \hat{P}_i J_{ij} \hat{P}_j, \tag{7}$$

где  $J_{ij}$  — обычный сверхобменный интеграл,  $\hat{P}_i = (1 - S_{iz}^2)$  — оператор проектирования на псевдоспиновое состояние M = 0, то есть Cu<sup>2+</sup>.

Наряду с "диэлектрическим" остается популярным и "магнитный" сценарий ВТСП купратов, предполагающий ведущую роль спиновой степени свободы (см., например, [15]). Так, в ряде купратов, например, в системе  $(Ca_x La_{1-x})(Ba_{1.75-x} La_{0.25+x})Cu_3O_y$  установлена корреляция между величиной обменных интегралов и максимальной T<sub>c</sub> [16], что рассматривается важным аргументом в пользу "магнитного" сценария. Абсолютно иная ситуация наблюдается для ряда изоструктурных купратов RBa<sub>2-*x*</sub>Sr<sub>*x*</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>*y*</sub> (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb), где обнаружена антикорреляция T<sub>c max</sub> с величинами обменных интегралов [2], но корреляция между Т<sub>с тах</sub> и величиной поляризационного фактора  $S = \frac{4\pi}{3} \sum n_i \alpha_i$ , что прямо указывает на диэлектрический сценарий ВТСП. Однако, наличие корреляции между максимальным значением Т<sub>с</sub> и величиной обменного интеграла, а тем более, величиной  $T_N$ , не является аргументом в пользу "магнитного" сценария ВТСП. Дело в том, что в простейшей модели "замороженной" решетки обменный интеграл J фактически совпадает с интегралом переноса композитного бозона t<sub>в</sub>, так что в модели ЕН-жидкости с ростом J естественно ожидать и роста  $T_c$ . Однако реальная ситуация выглядит сложнее. Температура сверхпроводящего перехода в модельной ЕН-жидкости определяется конкуренцией кинетической и потенциальной энергий, в простейшем приближении определяемых интегралом переноса композитного бозона t<sub>В</sub> и параметрами  $U_{\rm th}$  и  $V_{\rm EH}$  соответственно. Таким образом, в купратах типа  $(Ca_x La_{1-x})(Ba_{1.75-x} La_{0.25+x})Cu_3O_v$  корреляция T<sub>с max</sub> с J [16] просто отражает естественную корреляцию  $T_{c \max}$  с  $t_{\rm B}$  тогда как в купратах  ${\rm RBa}_{2-x}{\rm Sr}_x{\rm Cu}_3{\rm O}_y$ преобладание кинетического вклада в формирование сверхпроводимости с ростом  $T_{c \max}$  достигается за счет эффективного подавления потенциального вклада. Действительно, рост диэлектрической постоянной приводит к большей экранировке электростатики, понижению  $U_{\rm th}$ и  $V_{\rm EH}$  с соответствующим ростом  $T_{c\,max}$ . Таким образом, обе группы результатов могут быть объяснены в рамках "диэлектрического" сценария. Фактически, спиновая степень свободы в модели ЕН-жидкости играет, скорее всего, "паразитную" роль, приводя к редукции кинетической энергии композитных бозонов, а значит и  $T_{c\,max}$ .

#### 6. Заключение

Кроме высокой ионной поляризуемости и аномально больших значений диэлектрических констант, родительские купраты типа La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> характеризуются неустойчивостью относительно переноса заряда с формированием системы метастабильных дипольно-активных "моттхаббардовских" экситонов — электронно-дырочных (ЕН) димеров. Неизовалентное замещение в таких купратах смещает фазовое равновесие в сторону конденсации ЕН-димеров и формирования неоднородной ЕН-жидкости, в простейшей модели эквивалентной системе композитных бозонов — пар электронов/дырок, различающих бесспиновые электронный [CuO<sub>4</sub>]<sup>7-</sup> и дырочный [CuO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> центры. Для эффективного описания системы трех многоэлектронных зарядовых центров [CuO<sub>4</sub>]<sup>7-,6-,5-</sup> в допированных купратах предлагается использовать "нечастичный" S = 1 псевдоспиновый формализм, который позволяет с единых позиций рассмотреть большое многообразие фазовых состояний, включая принципиально новые зарядовые состояния типа RVB-фазы Андерсона — квантовую псевдоспиновую ЕН-жидкость. Рекомбинация ЕН-димеров при критически малом значении энергии локальных и нелокальных корреляций приводит к переходу системы в фермижидкостное состояние. В La2-xSrxCuO4 такой переход реализуется при  $x \approx 0.25$  и характеризуется резким увеличением концентрации дырочных носителей.

В рамках модели зарядовых триплетов купраты попадают в универсальный класс (псевдо)спиновых 2D-систем, для которых необходимым элементом термодинамического описания являются различные неоднородные структуры, домены и доменные стенки, топологические дефекты типа вихрей, скирмионов, характеризуемые пространственно-неоднородным распределением псевдоспиновой плотности [17]. В частности, они включают области филаментарной и локальной сверхпроводимости, существующие и при температурах, существенно превышающих  $T_c$ .

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Программы 211 Правительства Российской Федерации, соглашение № 02.А03.21.0006, и проектов № 2277 и № 5719 Министерства Образования и Науки Российской Федерации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- D. Reagor, E. Ahrens, S.W. Cheong, A. Migliori, Z. Fisk. Phys. Rev. Lett. 62, 2048 (1989).
- [2] B.P.P. Mallett, T. Wolf, E. Gilioli, F. Licci, G.V.M. Williams, A.B. Kaiser, N.W. Ashcroft, N. Suresh, J.L. Tallon. Phys. Rev. Lett. 111, 237001 (2013).
- [3] A.S. Moskvin. Phys. Rev. B 84, 075116 (2011).
- [4] А.С. Москвин. ФТТ 61, 809 (2019).
- [5] S. Ono, S. Komiya, Y. Ando. Phys. Rev. B 75, 024515 (2007).
- [6] M. Ikeda, M. Takizawa, T. Yoshida, A. Fujimori, K. Segawa, Y. Ando. Phys. Rev. B 82, 020503(R) (2010).
- M.A. Kastner, R.J. Birgeneau, G. Shirane, Y. Endoh. Rev. Mod. Phys. 70, 897 (1998); M. Grüninger, J. Münzel, A. Gaymann, A. Zibold, H.P. Geserich, T. Kopp. Europhys. Lett. 35, 55 (1996).
- [8] J.M. Ginder, M.G. Roe, Y. Song, R.P. McCall, J.R. Gaines, E. Ehrenfreund, A.J. Epstein. Phys. Rev. B 37, 7506 (1988).
- [9] Y.H. Kim, S.-W. Cheong, Z. Fisk. Phys. Rev. Lett. 67, 2227 (1991).
- [10] Y. Ando, Y. Kurita, S. Komiya, S. Ono, K. Segawa. Phys. Rev. Lett. 92, 197001 (2004).
- [11] L.P. Gorkov, G.B. Teitelbaum. Phys. Rev. Lett. 97, 247003 (2006); J. Phys.: Conf. Ser. 108, 12009 (2008).
- [12] T. Honma, P.H. Hor. Phys. Rev. B 77, 184520 (2008).
- [13] A.S. Moskvin. J. Phys.: Conf. Ser. 592, 012076 (2015);
   ЖЭТФ, 121, 549 (2015).
- [14] P.W. Anderson. Science. 235, 1196 (1987).
- [15] D.J. Scalapino. Rev. Mod. Phys. 84, 1383 (2012).
- [16] D. Wulferding, M. Shay, G. Drachuck, R. Ofer, G. Bazalitsky, Z. Salman, P. Lemmens, A. Keren. Phys. Rev. B 90, 104511 (2014).
- [17] A.S. Moskvin, Yu.D. Panov. J. Supercond. Nov. Magn. 32, 61 (2019).

Редактор Ю.Э. Китаев