

Экситоны с переносом заряда в ВТСП купратах и никелатах

© А.С. Москвин

Уральский федеральный университет,
620083, Екатеринбург, Россия
Институт физики металлов Уральского отделения РАН,
Екатеринбург, Россия
e-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

Поступила в редакцию 09.11.2022 г.
В окончательной редакции 13.01.2023 г.
Принята к публикации 06.02.2023 г.

Анализ оптических свойств соединений на основе $3d$ -элементов позволяет получать ценную информацию об электронной структуре основного состояния и низкоэнергетических возбуждениях. Так, мы показываем, что анализ $d-d$ -экситонов с переносом заряда в диэлектрической антиферромагнитной фазе купратов и метастабильных низкоэнергетических электронно-дырочных ЕН-димеров как результата их эволюции, с учетом электрон-решеточной релаксации, оказывается весьма плодотворным не только для описания линейных и нелинейных оптических свойств и фотоиндуцированных эффектов, но и для разработки перспективной модели зарядовых триплетов для описания низкоэнергетической электронной структуры и фазовых $T-x$ -диаграмм активных CuO_2 -плоскостей в купратах типа $T\text{-La}_2\text{CuO}_4$ или $T'\text{-Nd}_2\text{CuO}_4$, а также NiO_2 -плоскостей в никелатах типа RNiO_2 и их эволюции при изменении основных энергетических параметров.

Ключевые слова: купраты, никелаты, экситоны с переносом заряда, электронно-дырочные димеры, зарядовые триплеты.

DOI: 10.21883/OS.2023.04.55553.70-22

1. Введение

С открытием в начале 1986 г. высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в допированных купратах на основе La_2CuO_4 [1] резко возрос интерес к теоретическому и экспериментальному исследованию широкого класса квазидвумерных купратов и других сильнокоррелированных магнитных систем на основе $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -металлов с аномальным поведением зарядовой подсистемы. Собственно, именно с тех пор сам термин „сильнокоррелированные системы“ стал обозначать новое направление в физике конденсированного состояния и магнетизма, появился термин „новый магнетизм“ (novel magnetism). За последние тридцать пять лет не только класс ВТСП-купратов был существенно расширен и „увенчан“ ртутным купратом $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+x}$ с критической температурой 133 К, но и было обнаружено немало новых соединений на основе переходных элементов с уникальными физическими свойствами, ставших в центре внимания исследовательского сообщества. Среди них — новые сверхпроводники, такие как рутенат стронция Sr_2RuO_4 , возможно первый твердотельный спин-триплетный сверхпроводник, изоэлектронные и изоструктурные купратам $2D$ -никелаты на основе RNiO_2 , а также большой класс сверхпроводников на основе железа (ферропниктиды FePn и феррохалькогениды FeCh), системы с колоссальным магнитосопротивлением — манганиты на основе LaMnO_3 , системы с необычными переходами металл-изолятор типа $3D$ -

никелатов RNiO_3 , ферратов AFeO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Реально все эти „новые“ системы являются сильнокоррелированными по отношению к типичным слабокоррелированным системам типа простых металлов, но по величине локальных корреляций они очевидно уступают многочисленному семейству „старых“ спин-магнитных систем на основе переходных металлов типа оксидов $\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, различных ферритов, являющихся как правило слабоанизотропными спиновыми магнитными изоляторами. Именно это „промежуточное“ положение обуславливает уникальные свойства новых систем, указывающие на сильную конкуренцию спиновой, орбитальной, зарядовой и решеточной степеней свободы. В частности, все эти системы проявляют неустойчивость к переносу заряда, диспропорционированию и смешанной валентности, сопровождаемых сильными решеточными флуктуациями. Сегодня отсутствует консенсус относительно теоретической модели, позволяющей в рамках единого сценария описать разнообразие статических и динамических фазовых состояний новых систем.

В настоящей работе мы показываем как анализ оптических свойств, прежде всего переходов с переносом заряда (СТ), может внести если не решающий, то принципиально важный вклад в выяснение природы необычных свойств новых сильнокоррелированных соединений на основе $3d$ -металлов. В статье обсуждается роль СТ-экситонов $d-d$ -типа и электронно-дырочных (ЕН) димеров как результата релаксации экситонов в формировании экзотических нормальных и

ВТСП-состояний „старых“ квази-2D-купратов и „новых“ квази-2D-никелатов. В разд. 2 кратко рассматриваются некоторые особенности кристаллической и электронной структуры купратов и никелатов, делается вывод о возможности их описания в рамках единого сценария. Раздел 3 посвящен $d-d$ -экситонам с переносом заряда в диэлектрической антиферромагнитной фазе „родительских“ купратов/никелатов и их эволюции на примере купратов. Большое внимание уделяется проявлению экситонов и ЕН-димеров в различных оптических эффектах. В разд. 4 показана роль ЕН-димеров в формировании необычных фазовых состояний как родительских, так и допированных купратов/никелатов, а также в разработке перспективной модели зарядовых триплетов, приводятся эффективный гамильтониан и типичные фазовые диаграммы плоскостей $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$. Краткое заключение представлено в разд. 5.

2. Квазидвумерные купраты и никелаты с ионной конфигурацией $3d^9$

Недавнее открытие сверхпроводимости в квазидвумерных редкоземельных никелатах RNiO_2 ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Pr}, \text{La}$) с дырочным допированием [2–5] (см. также обзорные статьи [6–8]) бросило новый вызов „сверхпроводниковому“ сообществу. Эти никелаты являются интригующими аналогами ВТСП-купратов из-за формально одинаковых электронных конфигураций ($3d^9$) $3d$ -ионов и сходной кристаллической структуры плоскостей NiO_2 и CuO_2 , что, казалось бы, позволяет рассматривать квази-2D-купраты и никелаты с единой точки зрения. Прежде всего это должно относиться к купратам с идеальной T' -структурой, в которых кластеры CuO_4 , как и NiO_4 в никелатах, не имеют апексных ионов кислорода. Однако в реальных объемных образцах T' -купратов, например Nd_2CuO_4 , трудно избавиться от малой концентрации „паразитного“ апексного кислорода. Добиться максимальной близости к идеальной T' -структуре удастся только в тонких пленках Nd_2CuO_4 [9], свойства которых удивительным образом принципиально отличаются от объемных образцов. Так, если для объемных образцов родительского Nd_2CuO_4 характерно основное антиферромагнитное диэлектрическое состояние (AFMI), то тонкие пленки Nd_2CuO_4 являются сверхпроводниками с критической температурой порядка 30 К и полным отсутствием признаков магнитного порядка [9]. Аналогичная ситуация наблюдается и в квази-2D никелатах, где сверхпроводимость обнаружена только в тонких пленках, тогда как объемные (bulk) образцы являются скорее диэлектриками без дальнего магнитного порядка [10]. Как и в T' -купратах ответственными за такое поведение могут служить „паразитные“ апексные атомы кислорода, полное устранение которых вряд ли возможно при „топотактильном“ методе получения образцов квази-2D никелатов [6–8,10]. Эти удивительные эффекты

радикального изменения свойств при переходе „тонкая пленка–объемный образец“ в купратах и никелатах с T' -структурой свидетельствует не только о важной роли даже малой доли „дефектного“ апексного кислорода, но и прямо указывает на близость свободных энергий диэлектрической и сверхпроводящей фаз и неустойчивость купратов и никелатов относительно зарядовых флуктуаций. Более того, история сверхпроводимости в „безапексных“ купратах и никелатах с T' -структурой, включая обнаружение сверхпроводимости в номинально недопированных системах Nd_2CuO_4 [9] и LaNiO_2 [4], заставляет пересмотреть само понятие „родительского“ (parent) соединения, которое по-прежнему чаще всего ассоциируется с нелегированным стехиометрическим составом с основным антиферромагнитным диэлектрическим AFMI-состоянием, типичным только для купратов с T -структурой.

Ниже под „родительским“ будем понимать купрат или никелат с дырочным половинным заполнением плоскостных центров CuO_4 (NiO_4), который в зависимости от параметров локальных и нелокальных корреляций, интегралов переноса, обменных интегралов, а также „внешнего“ кристаллического поля, формируемого внеплоскостным окружением, может иметь различное основное состояние — антиферромагнитный изолятор (AFMI), необычный бозе-сверхпроводник (BS), ферми-металл (FL) или немагнитный изолятор с зарядовым упорядочением (CO) [11–16]. Очевидно, эти фазы будут различаться не только электронными, но и решеточными степенями свободы, взаимодействие которых обеспечивает минимум полной свободной энергии. Кроме того, конкуренция нескольких возможных фаз с близкими энергиями будет приводить к фазовому расслоению, которое будет оказывать существенное влияние на наблюдаемые физические свойства.

Как ни странно, отсутствие дальнего магнитного порядка в квази-2D-никелатах до сих пор рассматривается как указание на отличную от купратов природу сверхпроводимости. В связи с этим появилась и достаточно широко дискутируется идея о специфической роли $5d$ -оболочек ионов $\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$, базирующаяся в основном на неоднозначных результатах теоретических расчетов [6–8,17], но так и не получившая убедительного экспериментального подтверждения практически в единственной работе [18] по интерпретации спектров XAS (X-ray absorption spectroscopy) и RIXS (resonant inelastic X-ray scattering). В настоящее время вопрос о роли $5d$ -орбиталей R-иона остается дискуссионным [8].

Ряд авторов (см. [17], а также обзорные статьи [7,8] и ссылки в них), ссылаясь на упрощенную классификацию изоляторов Заанена–Саватского–Аллена (ZSA, [19]) указывают на тенденцию „родительских“ никелатов к мотт-халбардовскому (MH) диэлектрическому упорядочению, в отличие от „родительских“ купратов, рассматриваемых как изоляторы с переносом заряда (CT). Однако ZSA-классификация [19] оперирует с „плохо определенными“ атомными $2p$ - и $3d$ -состояниями с „плохо

определенными“ величинами U и Δ_{pd} . Более адекватная классификация должна быть основана либо на кластерном подходе [20], либо на прямых экспериментальных данных о природе фундаментальной полосы поглощения или оптической щели переноса заряда: для СТ-изоляторов она связана с $p-d$ -переходами, фактически локализованными в пределах кластеров типа CuO_4 или NiO_4 , тогда как для МН-изоляторов она связана с так называемыми $d-d$ -переходами с переносом заряда, локализованными как минимум на паре соседних кластеров. В этом смысле родительские T -купраты являются МН-изоляторами (см. ниже).

Таким образом, на наш взгляд, нет принципиальных качественных отличий электронной структуры никелатов и купратов, прежде всего купратов с T' -структурой. Необычные свойства купратов и никелатов являются результатом „конкуренции“ различных параметров, управляющих основным состоянием плоскостей CuO_2 (NiO_2). Так, если для подавляющего большинства родительских купратов наблюдается антиферромагнитная диэлектрическая фаза, соответствующая пределу сильных локальных корреляций, то в родительских никелатах RNiO_2 эта фаза не обнаружена, что можно связать с меньшей величиной или даже сменой знака параметра локальных корреляций. Тем не менее ниже мы показываем, что немагнитные фазы никелатов также как и купратов можно рассматривать как результат эволюции некоторой, хотя и гипотетической AFMI-фазы.

3. $d-d$ -экситоны с переносом заряда и их эволюция в родительских AFMI-купратах

Кластерные модели зарекомендовали себя как надежные рабочие методы для сильнокоррелированных соединений переходных и редкоземельных металлов. Они имеют давнюю и заслуженную историю применений в оптической и электронной спектроскопии, магнетизме и магнитном резонансе. Именно кластерные модели позволяют с единых позиций дать адекватное описание различных разрешенных и „запрещенных“ оптических переходов в диэлектрической фазе сильнокоррелированных систем на основе d -элементов.

Кластерная модель, являющаяся обобщением и усовершенствованием моделей кристаллического поля и поля лигандов, дает физически ясную картину сложной электронной структуры и энергетического спектра, так же как и возможность численного моделирования. В отличие от популярного, но примитивного „атомного“ подхода, оперирующего конфигурациями типа d^9 , d^9L , d^9L^2 , где L — дырка на лиганде кислорода, кластерный подход, учитывая правильную локальную симметрию и $p-d$ -ковалентность, позволяет дать адекватное описание многоэлектронных конфигураций кластеров, а значит и корреляционных эффектов, электронно-колебательного

взаимодействия, а также относительно слабых взаимодействий, таких как спин-орбитальное и обменное взаимодействия. В определенном смысле кластерные расчеты дают лучшее описание полной электронной структуры непроводящих $3d$ -оксидов, чем зонные расчеты [20].

Основными центрами формирования кристаллической и электронной структуры плоскостей $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ в купратах/никелатах являются кластеры $\text{CuO}_4/\text{NiO}_4$ с наиболее сильной в ряду $3d$ -оксидов $p-d$ -ковалентностью. Электронная плотность в зарядовых центрах $[\text{CuO}_4]^{5-,6-,7-}$ и $[\text{NiO}_4]^{6-,7-,8-}$ в разной степени распределена между центральным катионом и лигандами, так что они всего лишь номинально связываются с ионами $\text{Cu}^{3+,2+,1+}$ и $\text{Ni}^{2+,1+,0}$, что особенно показательно для „неправдоподобных“ валентных состояний типа Cu^{3+} или $\text{Ni}^{1+,0}$.

Детальный анализ оптических и EELS (electron energy loss spectra) спектров различных купратов [21–25] показал, что наиболее интенсивные низкоэнергетические полосы поглощения с максимумами при ≈ 2 eV в купратах с T -структурой и при ≈ 1.5 eV в купратах с T' -структурой (объемные образцы), формирующие фундаментальную полосу поглощения, связаны с межцентровыми $d-d$ -переходами с переносом заряда и формированием так называемых $d-d$ -экситонов с переносом заряда, что типично для МН-изоляторов. Спектры реальной и мнимой частей диэлектрической функции ϵ_{xx} для T - La_2CuO_4 и T' - Nd_2CuO_4 [23] с разложением на лоренцианы (рис. 1) хорошо иллюстрируют соответствующие экситонные пики. Таким образом, минимальная энергия, необходимая для рождения электронно-дырочной пары путем прямого франк-кондоновского (FC) оптического перехода с переносом заряда в родительских купратах, т.е. оптическая щель, составляет $E_{\text{gap}}^{\text{opt}} \approx 1.5-2$ eV.

$d-d$ -СТ-экситоны в купратах можно представить как связанные бесспиновый электронный $[\text{CuO}_4]^{7-}$ и бесспиновый дырочный $[\text{CuO}_4]^{5-}$ центры, соответствующие кластеру CuO_4 с полностью заполненными $\text{Cu } 3d$ - и $\text{O } 2p$ -оболочками или вакуумному состоянию для дырок $|0\rangle$, и двухдырочной конфигурации $|2\rangle$ кластера CuO_4 с основным жанг-райсовским (Zhang-Rice [26]) синглетом. Дублет $|02\rangle$, $|20\rangle$ расщепляется благодаря резонансной реакции двухчастичного переноса $|02\rangle \leftrightarrow |20\rangle$. Новые суперпозиции

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|02\rangle + |20\rangle)$$

с энергией $E_{\pm} = U - V_{\text{EH}} \pm |t_B|$ образуют димеры S - ($|+\rangle$) и P - ($|-\rangle$) типа, где U — энергия образования пары несвязанных электронных и дырочных носителей или эффективный параметр локальных корреляций, V_{EH} — энергия связи электронных и дырочных центров в родительском купрате или эффективный параметр нелокальных корреляций. Величина эффективного интеграла

двухчастичного переноса $t_B = \langle 20|H|02 \rangle$, определяющего S - P -расщепление, играет принципиальную роль в формировании необычного сверхпроводящего состояния купратов. Этот интеграл фактически является интегралом переноса эффективного локального спин-синглетного композитного бозона, образуемого парой дырок, локализованных на одном кластере CuO_4 и формально различающих электронный и дырочный центры [16]. Фактически такой локальный бозон существует только как неделимая часть дырочного ZR-центра $[\text{CuO}_4]^{5-}$ (номинально Cu^{3+}). Независимые экспериментальные данные для различных купратов указывают на величину $t_B \approx 0.1 \text{ eV}$ [12], близкую, как и следовало ожидать, к величине обменного интеграла в родительском купрате. Все три параметра, U , V_{EH} и t_B будут играть принципиальную роль в формировании различных фазовых состояний купратов.

Вообще говоря, d - d -экситон представляет собой достаточно стабильное образование с „длиной“ порядка 8 \AA , что особенно хорошо видно в линейном и нелинейном оптическом откликах для 1D-купратов [27–33]. Квази-1D купраты типа Sr_2CuO_3 с кластерами CuO_4 , связанными через один общий анион (corner-sharing), являются удобными объектами для наблюдения и разделения вкладов внутрицентровых (p - d) и межцентровых (d - d) переходов с переносом заряда особенно методом спектроскопии электронных потерь с угловым разрешением, позволяющим исследовать не только поляризацию, но еще и дисперсию экситонов [21,22,33].

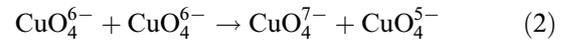
В отличие от P -экситона S -экситон является дипольно-запрещенным и соответствует так называемому двухфотонному состоянию. Однако эти два экситона имеют очень сильную дипольную связь с аномально большим значением матричного элемента дипольного момента:

$$d = |\langle S|\hat{\mathbf{d}}|P \rangle| \approx 2eR_{\text{CuCu}} \approx 8e \text{ \AA}. \quad (1)$$

Это указывает на очень важную роль, которую играет S - P -дублет в нелинейной оптике, в частности в эффектах двухфотонного поглощения и генерации третьей гармоники [27,28]. Действительно, квазиодномерные диэлектрические купраты Sr_2CuO_3 и Ca_2CuO_3 с центрами CuO_4 , связанными общим ионом кислорода (corner sharing) проявляют аномально большие оптические нелинейности третьего порядка, как показывает электроотражение [29,30], генерация третьей гармоники [31], двухфотонное поглощение [27,32]. Модельная подгонка нелинейно-оптических особенностей, наблюдаемых вблизи 2 eV в Sr_2CuO_3 , дает $E_P = 1.74 \text{ eV}$, $E_S = 1.92 \text{ eV}$, $\langle S|x|P \rangle = 10.5 \text{ \AA}$ [32] (или $\approx 8 \text{ \AA}$ [29]). Несмотря на некоторые расхождения в разных работах [29,30,32], эти параметры согласуются как с теоретическими ожиданиями, так и с данными, полученными в других независимых измерениях. Другими словами, нелинейно-оптические измерения позволяют надежно оценить как эффективную „длину“ двухцентрового d - d -СТ-экситона,

так и величину интеграла переноса композитного бозона $t_B = \frac{1}{2}(E_S - E_P) \approx 0.1 \text{ eV}$.

d - d -СТ-экситоны можно рассматривать как своеобразный результат фотоиндуцированного диспропорционирования



с энергией диспропорционирования или оптической щелью переноса заряда порядка 1.5 - 2.0 eV . Эта, на первый взгляд, относительно небольшая величина энергии переноса тем не менее рассматривалась как аргумент против ряда механизмов ВТСП в купратах, в частности модели отрицательных U (negative- U model) [34]. Однако в формировании и эволюции основного состояния диэлектрического купрата принимают участие не короткоживущие фотоиндуцированные d - d -СТ-экситоны, а низкоэнергетические метастабильные зарядовые возбуждения над основным состоянием, связанные электронно-дырочные пары или ЕН-димеры d - d -типа, являющиеся прямым аналогом самозахваченных (self-trapped) в результате электрон-решеточной релаксации d - d -СТ-экситонов. Строго говоря, понятие ЕН-димера несколько шире, чем самозахваченного d - d -СТ-экситона, но ниже, для упрощения, мы будем считать их полными аналогами. В отличие от оптической щели переноса заряда энергия образования ЕН-димера, термическая U_{th} или адиабатическая щель может быть как малой положительной, так и теоретически даже отрицательной величиной. Более того, (мета)стабильный ЕН-димер всегда можно рассматривать как систему с отрицательной энергией диспропорционирования, т.е. как центр с отрицательной энергией локальных корреляций (negative- U center). Устойчивость ЕН-димера как поляроноподобного центра поддерживается электрон-решеточным взаимодействием со специфической (half-breathing) модой смещений общего для электронного и дырочного центров иона кислорода. Отметим, что формирование низкоэнергетических ЕН-димеров d - d -типа характерно для МН-изоляторов, тогда как для СТ-изоляторов будут характерны ЕН-димеры p - d -типа, названные В. Вихниным вибронными экситонами с переносом заряда (charge transfer vibronic excitons, СТВЕ [35]).

Для иллюстрации эффектов электрон-решеточной релаксации и эволюции d - d -СТ-экситонов на нижней панели рис. 1 представлены упрощенные кривые потенциальной энергии для электронно-колебательной или псевдо-ян-теллеровской „11-02-20–задачи“ в предположении единственной активной локальной конформационной моды (half-breathing mode) Q как без учета (рис. 1, a), так и с учетом эффектов переноса заряда (рис. 1, b, c, d). Стрелками указаны прямые франк-кондоновские FC-переходы с переносом заряда и энергией U_{opt} , идущие в условиях „замороженной“ решетки, фото-рекомбинационный переход, а также слабые „не-франк-кондоновские“ NFC-переходы с энергией U_{th} , конечное состояние которых соответствует релаксированной решетке.

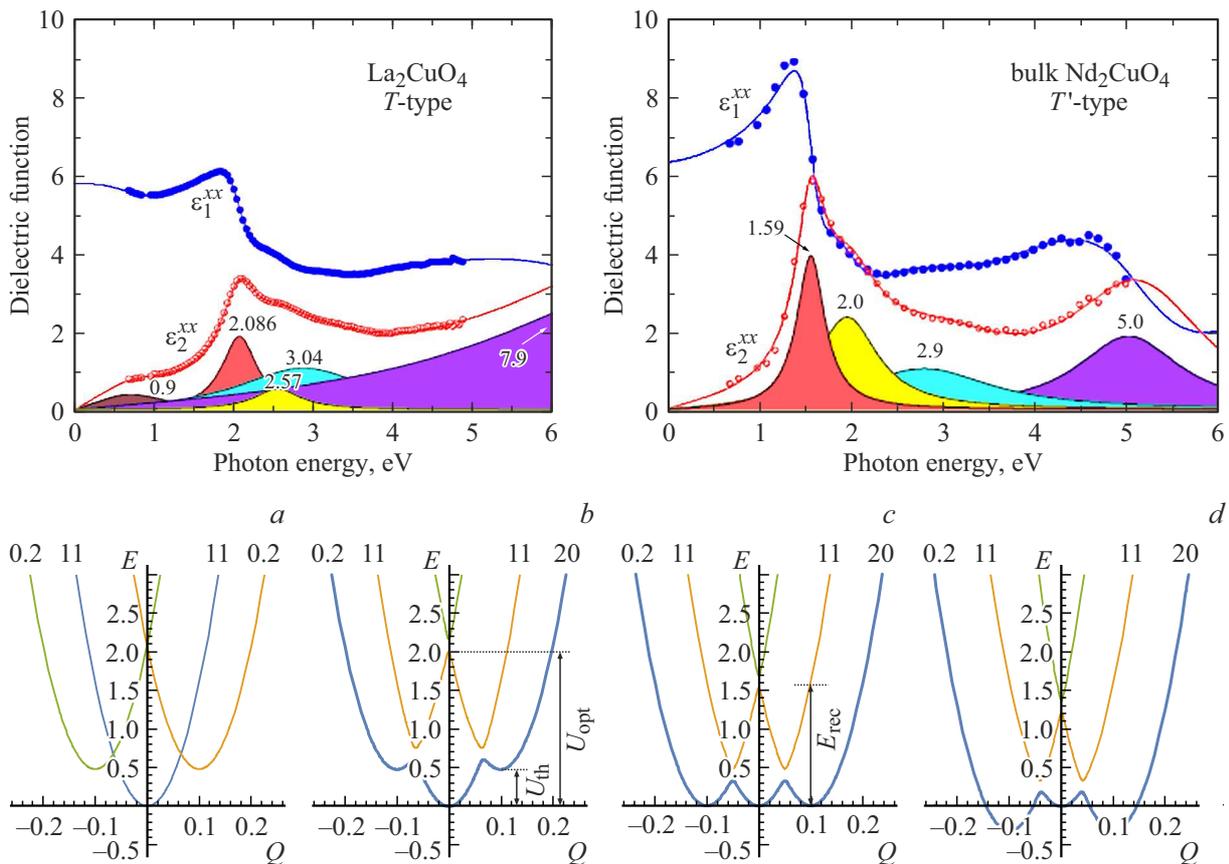


Рис. 1. Верхняя панель: спектры диэлектрической функции для $T\text{-La}_2\text{CuO}_4$ и $T'\text{-Nd}_2\text{CuO}_4$ [23]. Нижняя панель — упрощенные кривые потенциальной энергии для „11-02-20-задачи“: *a* — кривые адиабатического потенциала для „родительской“ пары $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ — (11) и ЕН-димеров (20 и 02); *b* — кривые адиабатического потенциала для пары с учетом влияния одно- и двухчастичного транспорта, оптической щели переноса заряда U_{opt} соответствует энергия франк-кондоновского (FC) СТ-перехода, а тепловой или адиабатической щели U_{th} соответствует энергия не-франк-кондоновского (NFC) СТ-перехода. Кривые на рис. *c* и *d* иллюстрируют результат формального понижения величины U_{opt} .

Появление „бистабильности“ с устойчивыми ЕН-димерами, которые могут конкурировать с „родительской“ конфигурацией |11> ($[\text{CuO}_4]^{6-} + [\text{CuO}_4]^{6-}$) в „борьбе“ за основное состояние, является принципиальной особенностью купратов.

Рисунки 1, *a*, *b* описывают ситуацию, типичную для родительских антиферромагнитных диэлектрических T -купратов с $U_{\text{opt}} \approx 2.0 \text{ eV}$, $U_{\text{th}} \approx 0.5 \text{ eV}$, когда энергетически выгодными являются магнитные $s = 1/2$ центры $[\text{CuO}_4]^{6-}$. Рис. 1, *c* иллюстрирует драматический эффект влияния относительно небольшого понижения величины U_{opt} с $\sim 2 \text{ eV}$ до $\sim 1.5 \text{ eV}$, либо в результате влияния изменения внеплоскостного („out-of-plane stuff“) окружения, либо благодаря экранировке локальных корреляций в результате допирования, при котором U_{th} становится близкой к нулю или даже малой отрицательной, так что система становится неустойчивой по отношению к диспропорционированию $11 \rightarrow 20$ (02) с возможностью принципиальной смены основного АФМИ-состояния на новые состояния, инициированные системой ЕН-димеров, а возможно, и на ферми-жидкостное состояние.

Вообще говоря, в этом случае все три компоненты зарядового триплетта $[\text{CuO}_4]^{5-,6-,7-}$ нужно рассматривать на одинаковых основаниях. Эта уникальная ситуация „квазивырождения“ предсказывается для родительских купратов с T' -структурой без „апексного“ кислорода. Действительно, оптические эллипсомерметрические измерения [23] для монокристаллов родительских диэлектрических антиферромагнитных купратов $T'\text{-R}_2\text{CuO}_4$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) указывают на величину $U_{\text{opt}} \approx 1.54\text{-}1.59 \text{ eV}$, что примерно на 0.5 eV меньше, чем в $T\text{-La}_2\text{CuO}_4$ (рис. 1).

При дальнейшем понижении оптической щели переноса заряда U_{opt} (рис. 1, *d*) мы переходим в режим существенно отрицательных значений U_{th} , режим полного диспропорционирования, когда основное состояние CuO_2 -плоскостей будет формироваться системой как связанных (ЕН-димеры), так и отдельных электронных и дырочных центров, т.е. немагнитным зарядовым дублетом $[\text{CuO}_4]^{5-,7-}$.

В соответствии с рис. 1 можно утверждать, что в родительских купратах с T -структурой при относительно малой положительной величине U_{th} „борьбу“ за

основное состояние все-таки выигрывает диэлектрическая AFMI-фаза. В родительских купратах с T' -структурой величина U_{th} , по-видимому, близка к нулю, что приводит к критической близости свободных энергий диэлектрической AFMI-фазы и фаз, формируемых системой электронных и дырочных центров, в частности сверхпроводящей фазы. Очевидно, что родительские T' -купраты находятся непосредственно вблизи порога диспропорционирования и перехода к системе ЕН-димеров. Диэлектрическое AFMI-состояние в объемных образцах этих купратов стабилизируется остаточным „апексным“ кислородом, который не удается полностью удалить [9]. Усовершенствование техники осаждения и отжига позволило получить тонкие пленки родительских T' -купратов R_2CuO_4 ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) практически без „апексного“ кислорода, которые являются металлическими при высоких температурах и сверхпроводящими при температурах ≤ 30 К [9]. Другими словами, в купратах с идеальной T' -структурой возможна реализация режима отрицательных значений параметра локальных корреляций U („negative- U “ regime).

Очевидно, что фазовые диаграммы „безапексных“ никелатов также можно объяснить в предположении малых отрицательных U_{th} , при которых диэлектрическая фаза с дальним AFMI-порядком становится энергетически невыгодной, хотя ее „следы“ будут наблюдаться в форме развитых антиферромагнитных флуктуаций [36].

К сожалению, экспериментальная информация об эффективных параметрах локальных и нелокальных корреляций U_{th} и V_{EH} крайне скудна. Так, высокотемпературные холловские измерения позволили оценить энергию образования пары несвязанных электронных и дырочных носителей в родительском T -купрате La_2CuO_4 [37]: $\Delta_{EH} = U_{th} + V_{EH} = 0.89$ eV. Измерения химических потенциалов дырок и электронов в $Y_{0.38}La_{0.62}Ba_{1.74}La_{0.26}Cu_3O_y$ (YLBCO) [38] дают для этой энергии величину порядка 0.8 eV. Это означает, что энергия U_{th} образования связанных в ЕН-димере электронных и дырочных центров должна быть существенно меньше 0.8–0.9 eV, что указывает на неустойчивость родительских купратов относительно переноса заряда с образованием устойчивых ЕН-димеров. Эта энергия может быть идентифицирована как низкоэнергетический край слабой NFC-полосы, отчетливо видимой в среднем ИК диапазоне 0.4–1.0 eV (mid-infrared region, MIR-полоса) во всех родительских купратах [39–41] и в определенном смысле являющейся их „визитной карточкой“. С учетом величины $U_{th} \approx 0.4$ eV, что подтверждается различными экспериментальными данными [12,42–44], мы получаем для энергии связи электронных и дырочных центров в La_2CuO_4 величину $V_{EH} \approx 0.5$ eV. Обратим внимание на данные работы [45], согласно которым энергия образования пары не связанных электронных и дырочных носителей в родительском T' -купрате Nd_2CuO_4 составляет всего 0.5 eV, что предполагает, как и следовало ожидать, величину U_{th} , близкую к нулю.

Нужно отметить, что на краю достаточно широкой MIR-полосы в T -купратах обнаруживается узкий пик, связанный с двухмагنونным (2M) поглощением, формируемым при перевороте спинов соседних центров. В спин-волновом приближении эта энергия оценивается как $E_{2M} = 2.73 J \approx 0.3-0.4$ eV [39]. Кстати, подобный двухмагنونный пик является единственной в MIR-диапазоне спектральной особенностью изоструктурного купрата антиферромагнетика La_2NiO_4 [39], что подчеркивает уникальность купратов как систем, неустойчивых относительно переноса заряда и формирования устойчивых ЕН-димеров, а также близость энергий зарядовых (но нейтральных!) и магнитных возбуждений.

Важным аргументом в пользу существования метастабильных ЕН-димеров в родительских купратах является обнаружение относительно слабых, но отчетливых пиков в оптической проводимости $Sr_2CuO_2Cl_2$ [46] и $YBa_2Cu_3O_6$ [41] при $E = 1570$ cm^{-1} (0.195 eV) и $E \approx 1600$ cm^{-1} (0.2 eV) соответственно, что может быть однозначно связано с S - P -переходами в ЕН-димерах. Эти данные дают независимую оценку величины интеграла переноса композитного бозона $t_B \approx 0.1$ eV.

ЕН-димеры проявляются в различных оптических свойствах родительских купратов. Так, в спектрах фотоиндуцированного поглощения La_2CuO_4 наблюдаются две отчетливые особенности при 0.5 и 1.4 eV [47], которые естественным образом приписываются фотодиссоциации и фоторекомбинации для фотоиндуцированных ЕН-димеров соответственно [12,42,25]. Аналогичные эффекты наблюдались в Nd_2CuO_4 [48], $YBa_2Cu_3O_{6.2}$ [49], $Sr_2CuO_2Cl_2$ [50].

4. ЕН-димеры, зарядовые триплеты и фазовая диаграмма купратов и никелатов

Принципиально важное значение для купратов приобретает аномально высокая электрическая поляризуемость ЕН-димеров, которые можно рассматривать как зародыши новой высокополяризуемой фазы, переход в которую „поляризационно-неустойчивой“ родительской фазы может быть либо спонтанным, либо индуцированным, например, неизовалентным замещением.

Для области высоких температур в купратах и никелатах характерна конкуренция магнитных и зарядовых флуктуаций в „борьбе“ за низкотемпературное основное состояние. С относительно простым ближним магнитным порядком в родительских купратах и никелатах с единственной характерной энергией J (J — обменный интеграл) связано формирование с понижением температуры антиферромагнитного неелевского состояния, тогда как зарядовые флуктуации, в зависимости от соотношения между параметрами локальных и нелокальных корреляций, интегралов одно- и двухчастичного переноса, а также параметров электронно-колебательного взаимодействия, могут приводить к формирова-

нию немагнитной диэлектрической фазы или зарядового упорядочения (CO), когерентной металлической фермижидкостной FL-фазы, фазы бозонной сверхпроводимости (BS), а также и специфической ЕН-димерной фазы [11–16]. В La_2CuO_4 с T -структурой эту борьбу выигрывают магнитные флуктуации, формирующие антиферромагнитную диэлектрическую фазу. Аналогичная ситуация наблюдается в объемных образцах Nd_2CuO_4 с неустрашимо малым содержанием апексных ионов кислорода, тогда как в тонких пленках Nd_2CuO_4 с почти идеальной безапексной T' -структурой „победа“ остается за зарядовыми флуктуациями типа ЕН-димеров, являющихся центрами формирования основного немагнитного сверхпроводящего состояния с $T_c \approx 30$ К [9]. Дальний магнитный порядок отсутствует и в „родительских“ никелатах RNiO_2 , а зарядовая подсистема проявляет сложное поведение от диэлектрического, слабо диэлектрического (weakly insulating) и металлического до сверхпроводящего при неизовалентном допировании. Так, температурная зависимость сопротивления в LaNiO_2 указывает на металлическое состояние при высоких температурах с „диэлектрическим ростом“ сопротивления (upturn) при низких температурах, что типично для купрата La_2CuO_4 при малом дырочном допировании [51].

При конечных температурах родительские купраты представляют собой системы с малой концентрацией метастабильных ЕН-димеров, гигантская электрическая поляризуемость которых приводит к аномальному поведению купратов при неизовалентном замещении в системах типа $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, сопровождаемом появлением неоднородного электрического потенциала и электронным или дырочным допированием. Рост концентрации центров примесного электрического потенциала при неизовалентном замещении сопровождается конденсацией и ростом концентрации ЕН-димеров, обеспечивающих эффективную экранировку примесного потенциала. Об этом свидетельствуют, в частности, данные [46] измерений инфракрасных спектров купратов $\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ в широкой области дырочного допирования $0 < p < 0.18$ [46]. При $p = 0.005$ во всех образцах наблюдался относительно слабый узкий пик при ≈ 0.2 eV, который может быть однозначно приписан S - P -переходам в изолированных ЕН-димерах с энергией $\approx 2|t_B|$. Одним из наиболее ярких свидетельств в пользу резкого роста концентрации немагнитных ЕН-димеров при неизовалентном замещении в родительских купратах являются данные исследований ЯМР в нулевом поле на ядрах меди в $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [52]. Удивительно что замещение всего лишь одного иона Y^{3+} на Ca^{2+} приводило к появлению примерно 50 неактивных в ЯМР, т.е. немагнитных, ионов меди.

В пользу особой роли d - d -СТ-экситонов и ЕН-димеров говорит наблюдение эффектов нестационарной (transient) и „замороженной“ (persistent) фотопроводимости с использованием как видимого света, так и

различных лазеров (аргонового, криптонового, гелий-неонового), а также фотоиндуцированной сверхпроводимости в диэлектрических купратах систем 123 и 214 вблизи перехода в сверхпроводящее состояние [53–55]. Очевидно, что фотоиндуцированный рост концентрации ЕН-димеров, а не просто фотовозбуждение дополнительных мобильных дырок [53–55], способно естественным образом объяснить эти эффекты.

Одновременно с ростом концентрации ЕН-димеров наблюдается резкое понижение энергии связи электронных и дырочных центров в ЕН-димерах. Так, по данным высокотемпературных холловских измерений [37] энергия образования пары несвязанных электронных и дырочных носителей Δ_{EH} резко падает с 0.89 до 0.53 eV при замещении всего лишь 1% трехвалентных ионов La^{3+} двухвалентными ионами Sr^{2+} в родительском купрате La_2CuO_4 и продолжает резко падать при дальнейшем росте допирования. Очевидно, что этот эффект обязан сильной экранировке параметров локальных (U_{th}) и нелокальных (V_{EH}) корреляций в ЕН-димерах [43,44], приводящей к подавлению AFMI-фазы и смещению фазового равновесия в сторону системы сильнокоррелированных электронных и дырочных центров, эквивалентную бозе-жидкости [11–16] с возможностью формирования сверхпроводящего бозе-эйнштейновского конденсата при некоторой критической величине допирования. Дальний антиферромагнитный порядок в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ разрушается уже при $x \approx 0.02$ с переходом в фазу „спинового стекла“.

Таким образом, реальная ситуация как в родительских, так и в допированных купратах/никелатах предполагает рассмотрение системы $\text{CuO}_4/\text{NiO}_4$ -центров в плоскостях $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$, которые могут находиться в трёх близких по энергии различных валентных зарядовых состояниях: $\text{CuO}_4^{7-6-5-}/\text{NiO}_4^{8-7-6-}$. Этот зарядовый триплет, следуя Райсу и Снеддону [56], можно формально связать с тремя состояниями псевдоспина $S = 1$ с проекциями $M_S = -1$, $M_S = 0$, $M_S = +1$ соответственно. В модели „зарядовых триплетов“ [11–16,57] для описания „физики низких энергий“ мы ограничиваемся учетом нижних орбитальных синглетных состояний компонент триплета (A_{1g} , B_{1g} , A_{1g} соответственно [15,16]). В отличие от бесспиновых электронных ($\text{CuO}_4^{7-}/\text{NiO}_4^{8-}$) и, предположительно, „жанг-райсовских“ дырочных ($\text{CuO}_4^{5-}/\text{NiO}_4^{6-}$) центров для „родительских“ центров ($\text{CuO}_4^{6-}/\text{NiO}_4^{7-}$) обычный спин $s = 1/2$, так что мы расширяем локальное гильбертово пространство модели зарядовых триплетов от псевдоспинового триплета до спин-псевдоспинового квартета $|SM_S\mu\rangle$ состояний: $|1100\rangle$, $|1-100\rangle$, $|10\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle$, $|10\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle$.

Эффективный спин-псевдоспиновый гамильтониан модели зарядовых триплетов включает основные взаимодействия: локальные и нелокальные корреляции, три типа коррелированного одночастичного переноса, двухчастичный (бозонный) перенос, а также гейзенберговский спиновый обмен.

Как и для обычных спин-магнитных систем мы можем „отинтегрировать“ высокоэнергетические степени свободы и после проектирования на выбранные локальные спин-псевдоспиновые кватерты $|SMs\mu\rangle$ получить эффективный спин-псевдоспиновый гамильтониан плоскости $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ купрата/никелата в виде [11–16]

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{pot}} + \hat{H}_{\text{kin}}^{(1)} + \hat{H}_{\text{kin}}^{(2)} + \hat{H}_{\text{ex}}, \quad (3)$$

$$\hat{H}_{\text{pot}} = \sum_i (\Delta S_{iz}^2 - \mu S_{iz}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} S_{iz} S_{jz}, \quad (4)$$

$$\hat{H}_{\text{kin}}^{(1)} = - \sum_{i < j} \sum_v [t_{ij}^p \hat{P}_{i+}^v \hat{P}_{j-}^v + t_{ij}^n \hat{N}_{i+}^v \hat{N}_{j-}^v + \frac{1}{2} t_{ij}^{pn} (\hat{P}_{i+}^v \hat{N}_{j-}^v + \hat{P}_{i-}^v \hat{N}_{j+}^v) + h.c.], \quad (5)$$

$$\hat{H}_{\text{kin}}^{(2)} = - \sum_{i < j} t_{ij}^b (\hat{S}_{i+}^2 \hat{S}_{j-}^2 + \hat{S}_{i-}^2 \hat{S}_{j+}^2), \quad (6)$$

$$\hat{H}_{\text{ex}} = \frac{1}{4} \sum_{i < j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (7)$$

где операторы фермиевского типа \hat{P}_{\pm}^v и \hat{N}_{\pm}^v , связанные с псевдоспиновыми операторами повышения/понижения \hat{S}_{\pm} и $\hat{T}_{\pm} = \{\hat{S}_z, \hat{S}_{\pm}\}$ и подчиняющиеся антикоммутиационным перестановочным соотношениям, меняют как локальное зарядовое (псевдоспиновое), так и спиновое состояния, действуя следующим образом:

$$\hat{P}_{+}^v |10; \frac{1}{2} - \nu\rangle = |11; 00\rangle, \quad \hat{P}_{-}^v |11; 00\rangle = |10; \frac{1}{2} - \nu\rangle,$$

$$\hat{N}_{+}^v |1 - 1; 00\rangle = |10; \frac{1}{2} \nu\rangle, \quad \hat{N}_{-}^v |10; \frac{1}{2} \nu\rangle = |1 - 1; 00\rangle,$$

$\sigma = 2\hat{P}_0 s$, $\hat{P}_0 = 1 - \hat{S}_z^2$ — оператор локальной спиновой плотности. Операторы повышения/понижения \hat{S}_{\pm}^2 меняют проекцию псевдоспина на ± 2 и описывают переходы „электронный \leftrightarrow дырочный“ центры, т.е. являются операторами рождения/уничтожения дырочной пары как эффективного локального композитного бозона. Среднее

$$\Psi = \langle S_{\pm}^2 \rangle = \frac{1}{2} (\langle S_x^2 - S_y^2 \rangle \pm i \langle \{S_x, S_y\} \rangle)$$

может служить d -симметричным параметром локального сверхпроводящего порядка.

Первое слагаемое в \hat{H}_{pot} описывает локальные корреляционные эффекты ($2\Delta = U$), во втором слагаемом μ — химический потенциал, последний член описывает нелокальные межузельные корреляции. Гамильтониан $\hat{H}_{\text{kin}}^{(1)}$ описывает три типа „одночастичного“ коррелированного переноса, а гамильтониан $\hat{H}_{\text{kin}}^{(2)}$ — „двухчастичный“ транспорт или перенос эффективных композитных бозонов.

В гамильтониане (3) мы фактически ограничились приближением „замороженной решетки“, тогда как, строго говоря, этот гамильтониан должен включать не только электронно-колебательное взаимодействие, но и

примесный потенциал в купратах/никелатах с неизовалентным замещением в целом играющий важную роль в формировании неоднородного электронного состояния.

Используя хорошо зарекомендовавшую себя для спиновых магнетиков теорию эффективного поля (EFT), которая сочетает приближение молекулярного поля (MFA) с точным учетом локальных корреляций, вариационный подход (VA), основанный на неравенстве Боголюбова для большого потенциала, и модель Кэрона-Прагга (Caron-Pratt) для локального координатного описания ферми-жидкостной FL-фазы [58], нам удалось численно рассчитать фазовые диаграммы полной спин-псевдоспиновой системы для плоскостей $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ в рамках упрощенной модели (не зависящие от допирования параметры, две подрешетки, приближение ближайших соседей,...) [15,16]. Для иллюстрации на рис. 2 показан ряд фазовых 2D-EFT-диаграмм, рассчитанных с постоянными значениями параметров эффективного спин-псевдоспинового гамильтониана [14–16]. На верхней панели (a)–(d) показаны фазовые диаграммы в предположении наличия основных однородных фаз NO, AFMI, BS, CO, FL без учета эффектов фазового расслоения.

Фазовая диаграмма, представленная на рис. 2, a, рассчитана для достаточно произвольно выбранных параметров (вставка на рис. 2, a), но с их соотношением, приводящим к полному подавлению фаз AFMI и CO в пользу фаз BS и FL, которые формируют основное состояние плоскостей $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ при $0 \leq n \leq 0.16$ и $n > 0.16$ соответственно. Такие фазовые диаграммы без следов дальнего AFMI- и CO-упорядочения оказываются типичными для купратов с идеальной или почти идеальной T' -структурой [9], а также, возможно, и никелатов, в структуре которых также отсутствует апексный кислород [2]. Хотя при выбранных значениях параметров гамильтониана AFMI-фаза энергетически и невыгодна, но ее энергия мало отличается от энергии BS- и FL-фаз, так что малейшее увеличение значения обменного интеграла на 1% или соответствующее уменьшение остальных параметров достаточно для восстановления фазы AFMI, хотя и в небольшой области $T - n$ фазовой диаграммы (рис. 2, b). Естественно, что при дальнейшем увеличении обменного интеграла область AFMI-фазы увеличивается вплоть до BS-AFMI-трансформации основного состояния для родительского состава (рис. 2, c). Таким образом, относительно небольшое изменение параметров может радикально изменить фазовую диаграмму. Интересно, что аналогичный эффект подавления/восстановления фазы AFMI наблюдается в T' -купратах при малейшем изменении концентрации нестехиометрического апексного кислорода [9], сопровождающегося соответствующим изменением внешнего потенциала для CuO_2 -плоскостей. При двукратном уменьшении параметра локальных корреляций $\Delta = U/2$ с относительно небольшим изменением остальных параметров основное EFT-состояние модельной плоскости

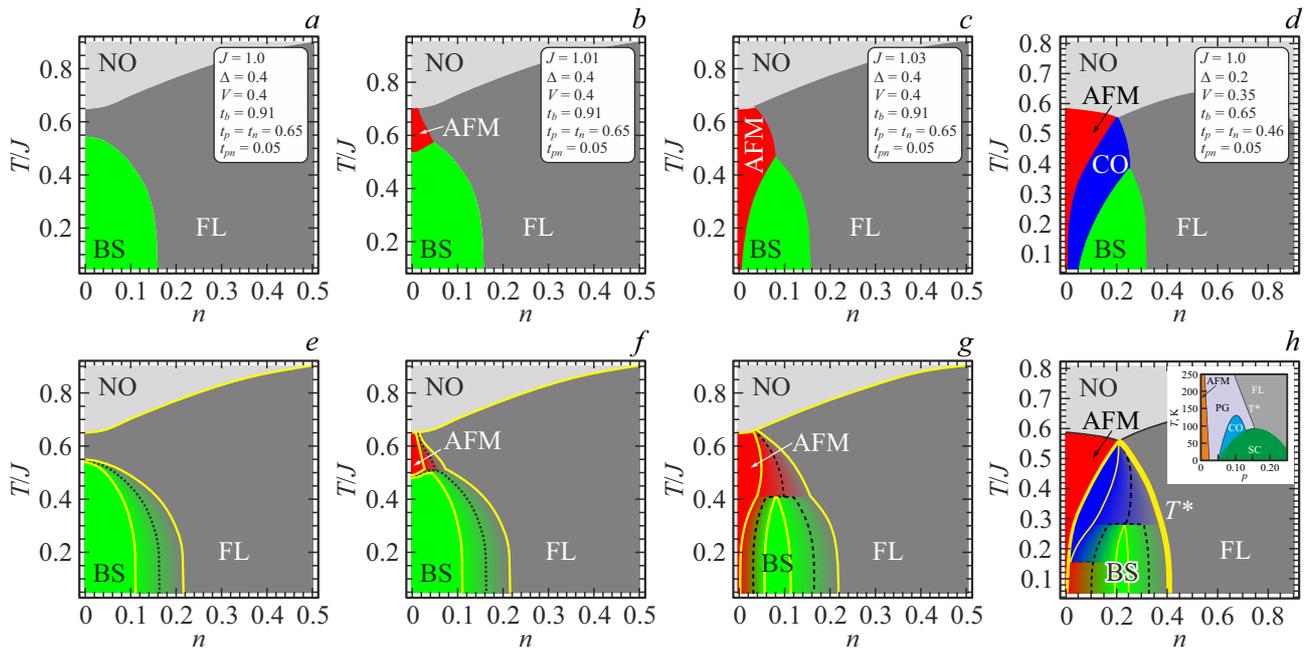


Рис. 2. Модельные фазовые T - n -диаграммы дырочно-допированных плоскостей $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ в купратах/никелатах, рассчитанные в приближении эффективного поля ($n = p$ для дырочного допирования) с постоянными значениями параметров гамильтониана: J — обменный интеграл, $\Delta = U/2$ — параметр локальных корреляций, V — параметр нелокальных корреляций, t_p, t_n, t_{pn} — три независимых интеграла коррелированного одночастичного переноса, t_b — эффективный интеграл переноса композитного бозона (см. вставки) в предположении конкуренции между „монофазами“ NO (неупорядоченная), AFMI, BS, FL, CO [16]. На верхней панели (a)–(d) показаны фазовые диаграммы в предположении наличия основных однородных фаз без учета возможного сосуществования двух соседних фаз. Границы между фазами представляют линии равенства свободных энергий. На нижней панели (e)–(h) показаны фазовые диаграммы с учетом разделения фаз, рассчитанные с помощью построения Максвелла. Штриховые кривые на (e)–(h) указывают линию равных объемных долей двух соседних фаз, желтые кривые на (e)–(h) представляют линии фазовых переходов „третьего“ рода, ограничивающие области с предельной 100%-объемной долей одной из фаз.

$\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ может демонстрировать серию последовательных преобразований AFMI–CO–BS–FL с отклонением от половинного заполнения (рис. 2, d), удивительным образом напоминая ситуацию в реальных купратах с дырочным допированием (вставка на рис. 2, h).

Однако численная реализация построения Максвелла показывает, что минимум свободной энергии в области сосуществования фаз AFMI-FL, AFMI-BS, CO-BS, CO-FL и BS-FL, разделенных линиями фазовых переходов первого рода, соответствует фазовому расслоению (PS – phase separation). Фазовые диаграммы с учетом разделения фаз, представленные на нижней панели рис. 2, указывают на более сложный характер трансформации фазовых состояний в модельных купратах/никелатах. В частности, это касается проявления перколяционных эффектов, включая перколяционный характер сверхпроводящего перехода, эффектов локальной сверхпроводимости, целой серии характерных температур, линий фазовых переходов „третьего рода“, ограничивающих области с предельной 100% объемной долей одной из фаз. Загадочная псевдощелевая фаза оказывается ничем иным как PS-состоянием AFMI-FL-CO-BS, ограниченным линией фазового перехода третьего рода $T^*(n)$ (температура псевдощели), которая отделяет бесщеле-

вую 100% металлическую FL фазу от „щелевых“ фаз AFMI, CO, BS (рис. 2, h).

Фазовые диаграммы, представленные на рис. 2, убедительно показывают, что основное состояние и фазовые T - n -диаграммы модельного купрата/никелата, вообще говоря, определяются соотношением между величинами всех параметров, характеризующих локальные и нелокальные корреляции, одно- и двухчастичный транспорт, спиновый обмен.

В согласии с выводами работы [59] мы можем утверждать, что металлическая FL-фаза в купратах/никелатах отвечает за многие необычные свойства нормального состояния (квантовые осцилляции, „ферми-арки“, особенности спектров фотоэмиссии углового разрешения ARPES, ...), но не имеет прямого отношения к формированию сверхпроводящего состояния. Высокотемпературная сверхпроводимость в купратах/никелатах не имеет отношения к „спариванию“ допированных носителей, а является следствием конденсации эффективных композитных бозонов.

Электронно-дырочная природа сверхпроводящей фазы купратов проявляется, в частности, в экспериментах по исследованию эффекта оптического разрушения „куперовских пар“ (CPB — Cooper pair breaking [60,61]).

На это указывает достаточно резкий СВР-резонанс при 1.5 eV в оптическом спектре сверхпроводящей системы 123, который естественно связать не с существованием антиферромагнитных областей в сверхпроводящей фазе [61], а с рекомбинацией электронно-дырочных центров, разрушающей бозонную сверхпроводимость. С этим же эффектом можно связать и данные термомодуляционной спектроскопии (TMS) [62]. Достаточно большая энергия рекомбинации определяет устойчивость сверхпроводящей фазы по отношению к ее превращению в исходную диэлектрическую антиферромагнитную фазу.

5. Заключение

Концепция $d-d$ -экситонов с переносом заряда в диэлектрической антиферромагнитной фазе купратов и метастабильных низкоэнергетических ЕН-димеров как результата их эволюции, с учетом электрон-решеточной релаксации, оказывается весьма плодотворной не только для описания линейных и нелинейных оптических свойств и фотоиндуцированных эффектов, но и для разработки перспективной модели зарядовых триплетов для описания низкоэнергетической электронной структуры активных плоскостей CuO_2 или NiO_2 и ее эволюции как при допировании, так и изменении основных энергетических параметров.

Анализ эффективного спин-псевдоспинового гамильтониана системы зарядовых триплетов в рамках теории эффективного поля указывает на возможность описания фазовых диаграмм, типичных как для купратов с T - или T' -структурой, так и для никелатов типа RNiO_2 . Среди принципиальных выводов модели зарядовых триплетов отметим:

– металлическая FL-фаза в купратах/никелатах отвечает за многие необычные свойства нормального состояния, но не имеет прямого отношения к формированию сверхпроводящего состояния;

– высокотемпературная сверхпроводимость в купратах/никелатах является следствием конденсации эффективных композитных бозонов и не имеет отношения к „спариванию“ допированных носителей;

– псевдощелевая фаза в купратах является областью фазового расслоения AFMI-FL-CO-BS, ограниченной линией фазового перехода „третьего“ рода.

Благодарности

Автор выражает признательность доценту Ю.Д. Панову и профессору Р.В. Писареву, сотрудничество с которыми сделало возможным написание этой работы.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации, проект № FEUZ-2023-0017.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Z. Phys. B*, **64**, 189 (1986). DOI: 10.1007/BF01303701
- [2] D. Li, K. Lee, B.Y. Wang *et al.* *Nature (London)*, **572**, 624 (2019). DOI: 10.1038/s41586-019-1496-5
- [3] M. Osada, Bai Yang Wang, B. Goodge, Kyuho Lee, Hyeok Yoon, K. Sakuma, Danfeng Li, M. Miura, L. Kourkoutis, H. Hwang. *Nano Lett.*, **20**, 5735–5740 (2020). DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c01392
- [4] M. Osada, B.Y. Wang, B.H. Goodge, S.P. Harvey, K. Lee, D. Li, L.F. Kourkoutis, H.Y. Hwang. *Adv. Mater.*, **33(45)**, e2104083 (2021). DOI: 10.1002/adma.202104083.
- [5] S.W. Zeng, C.J. Li, L.E. Chow, Y. Cao, Z.T. Zhang, C.S. Tang, X.M. Yin, Z.S. Lim, J.X. Hu, P. Yang, A. Ariando. *Sci. Adv.*, **8**, eabl9927 (2022).
- [6] A.S. Botana, F. Bernardini, A. Cano. *JETP*, **132**, 618–627 (2021). DOI: 10.1134/S1063776121040026
- [7] Yaoyao Ji, Junhua Liu, Lin Li *et al.* *J. Appl. Phys.*, **130**, 060901 (2021). DOI: 10.1063/5.0056328
- [8] Yusuke Nomura, Ryotaro Arita. *Rep. Prog. Phys.*, **85** 052501 (2022). DOI: 10.1088/1361-6633/ac5a60
- [9] M. Naito, Y. Krockenberger, A. Ikeda, H. Yamamoto. *Physica C*, **523**, 28 (2016). DOI: 10.1016/j.physc.2016.02.012
- [10] Li, Q., He, C., Si, J. *et al.* *Commun Mater.*, **1**, 16 (2020). DOI: 10.1038/s43246-020-0018-1
- [11] A.S. Moskvin. *ФНТ*, **33**, 314–327 (2007). [*Low Temp. Phys.* **33**, 234 (2007)]. DOI: 10.1063/1.2719961.
- [12] A.S. Moskvin. *Phys. Rev. B*, **84**, 075116 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.075116
- [13] A.S. Moskvin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**, 085601 (2013). DOI: 10.1088/0953-8984/25/8/085601
- [14] A.S. Moskvin, Y.D. Panov. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **32**, 61 (2019). DOI: 10.1007/s10948-018-4896-0
- [15] A. Moskvin, Y. Panov. *Condens. Matter*, **6**, 24 (2021). DOI: 10.3390/condmat6030024
- [16] A.S. Moskvin, Yu.D. Panov. *JMMM*, **550**, 169004 (2022). DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.169004
- [17] G.A. Sawatzky. *Nature*, **572**, 592–593 (2019). DOI: 10.1038/d41586-019-02518-3
- [18] M. Hepting, D. Li, C.J. Jia *et al.* *Nature Materials*, **19**, 381–385 (2020). DOI: 10.1038/s41563-019-0585-z
- [19] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 418 (1985). DOI: 10.1103/PhysRevLett.55.418
- [20] А.С. Москвин. *Опт. и спектр.*, **121**, 515 (2016). [A.S. Moskvin. *Opt. Spectrosc.*, **121**, 467 (2016). DOI: 10.1134/S0030400X16100167].
- [21] A.S. Moskvin, R. Neudert, M. Knupfer. *J. Fink, R. Hayn. Phys. Rev. B*, **65**, 180512(R) (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.180512
- [22] A.S. Moskvin, J. Málek, M. Knupfer, R. Neudert, J. Fink, R. Hayn, S.-L. Drechsler, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 037001 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.037001
- [23] R.V. Pisarev, V.V. Pavlov, A.M. Kalashnikova, A.S. Moskvin. *Phys. Rev. B*, **82**, 224502 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.224502

- [24] A.S. Moskvina. *Optical Materials*, **90**, 244–251, (2019). DOI: 10.1016/j.optmat.2019.02.033
- [25] A.C. Москвин. *ФТТ*, **61**, 809–816 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47572.26F
- [26] F.C. Zhang, T.M. Rice. *Phys. Rev. B*, **37**, 3759 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.37.3759
- [27] T. Ogasawara, M. Ashida, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, Y. Tokura, H. Ghosh, A. Shukla, S. Mazumdar, M. Kuwata-Gonokami. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2204 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.2204
- [28] A. Schülzgen, Y. Kawabe, E. Hanamura, A. Yamanaka, P.-A. Blanche, J. Lee, H. Sato, M. Naito, N.T. Dan, S. Uchida, Y. Tanabe, N. Peyghambarian. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 3164 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.3164
- [29] H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, Y. Tokura. *Nature*, **405**, 929 (2000). DOI: 10.1038/35016036
- [30] M. Ono, K. Miura, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, Y. Taguchi, Y. Tokura, M. Yamashita, H. Okamoto. *Phys. Rev. B*, **70**, 085101 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.085101
- [31] H. Kishida, M. Ono, K. Miura, H. Okamoto, M. Izumi, T. Manako, M. Kawasaki, Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Tohyama, K. Tsutsui, S. Maekawa. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 177401 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.177401
- [32] A. Maeda, M. Ono, H. Kishida, T. Manako, A. Sawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, H. Okamoto. *Phys. Rev. B*, **70**, 125117 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.125117
- [33] M. Knupfer, J. Fink, S.-L. Drechsler, R. Hayn, J. Malek, A.S. Moskvina. *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.*, **137–140**, 469–473 (2004). DOI: 10.1016/j.elspec.2004.02.080
- [34] J. B. Goodenough. *J. Supercond.*, **13**, 793 (2000). DOI: 10.1023/A:1007890920990
- [35] В.С. Вихнин, С. Каппхан. *ФТТ*, **40**, 907–909 (1998); V.S. Vikhnin, R.I. Eglitis, E.A. Kotomin *et al.*, *MRS Online Proceedings Library* 677, 415 (2001). DOI: 10.1557/PROC-677-AA.4.15
- [36] H. Lu, M. Rossi, A. Nag, M. Osada, D.F. Li, K. Lee, B.Y. Wang, M. Garcia-Fernandez, S. Agrestini, Z.X. Shen, E.M. Been, B. Moritz, T.P. Devereaux, J. Zaanen, H.Y. Hwang, Ke-Jin Zhou, W.S. Lee. *Science*, **373**, 213–216 (2021). DOI: 10.1126/science.abd7726
- [37] S. Ono, Seiki Komiya, Yoichi Ando. *Phys. Rev. B*, **75**, 024515 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.024515
- [38] M. Ikeda, M. Takizawa, T. Yoshida, A. Fujimori, Kouji Segawa, Yoichi Ando. *Phys. Rev. B*, **82**, 020503(R) (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.020503
- [39] M.A. Kastner, R.J. Birgeneau, G. Shirane, Y. Endoh. *Rev. Mod. Phys.*, **70**, 897 (1998). DOI: 10.1103/RevModPhys.70.897
- [40] J.D. Perkins, R.J. Birgeneau, J.M. Graybeal *et al.* *Phys. Rev. B*, **58**, 9390 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.58.9390
- [41] M. Grüninger, D. van der Marel, A. Damascelli, A. Erb, T. Nunner, T. Kopp. *Phys. Rev. B*, **62**, 12422 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.62.12422
- [42] A.C. Москвин, Ю.Д. Панов. *ФТТ*, **61**, 1603 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.09.48097.27N
- [43] L.P. Gor'kov, G.B. Teitelbaum. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 247003 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.247003
- [44] L.P. Gor'kov, G.B. Teitelbaum. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **108**, 12009 (2008).
- [45] T. Xiang, H.G. Luo, D.H. Lu, K.M. Shen, Z.X. Shen. *Phys. Rev. B*, **79**, 014524 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.014524
- [46] D. Nicoletti, P. Di Pietro, O. Limaj, P. Calvani, U. Schade, S. Ono, Yoichi Ando, S. Lupi. *New J. Phys.*, **13**, 123009 (2011). DOI: 10.1088/1367-2630/13/12/123009
- [47] J.M. Ginder, M.G. Roe, Y. Song, R.P. McCall, J.R. Gaines, E. Ehrenfreund. *Phys. Rev. B*, **37**, 7506–7509 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.37.7506
- [48] Y.H. Kim, S.-W. Cheong, Z. Fisk. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2227 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevLett.67.2227
- [49] K. Matsuda, I. Hirabayashi, K. Kawamoto, T. Nabatame, T. Tokizaki, A. Nakamura, *Phys. Rev. B*, **50**, 4097–4101 (1994). DOI: 10.1103/PhysRevB.50.4097
- [50] J.S. Dodge, A.B. Schumacher, L.L. Miller, D.S. Chemla, arXiv:0910.5048v1. DOI: 10.48550/arXiv.0910.5048
- [51] Pascal Puphal, Björn Wehinger, Jürgen Nuss, Kathrin Küster, Ulrich Starke, Gaston Garbarino, Bernhard Keimer, Masahiko Isobe, Matthias Hepting, arXiv:2209.12787. DOI: 10.48550/arXiv.2209.12787
- [52] P. Mendels, H. Alloul. *Physica C*, **156**, 355 (1988). DOI: 10.1016/0921-4534(88)90757-5
- [53] G. Yu, A.J. Heeger, G. Stucky, N. Herron, E.M. McCarron. *Solid State Commun.*, **72**, 345 (1989). DOI: 10.1016/0038-1098(89)90115-4
- [54] Tineke Thio, R.J. Birgeneau, A. Cassanho, M.A. Kastner. *Phys. Rev. B*, **42**, 10800(R) (1990). DOI: 10.1103/PhysRevB.42.10800
- [55] V.I. Kudinov, I.L. Chaplygin, A.I. Kirilyuk, N.M. Kreines, R. Laiho, E. Lähderanta, C. Ayache. *Phys. Rev. B*, **47**, 9017 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevB.47.9017
- [56] T.M. Rice, L. Sneddon. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 689 (1981). DOI: 10.1103/PhysRevLett.47.689
- [57] A.S. Moskvina. *ЖЭТФ*, **148**, 549–563 (2015). DOI: 10.1134/S1063776115090095
- [58] L.G. Caron, G.W. Pratt. *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 802 (1968). DOI: 10.1103/RevModPhys.40.802
- [59] D. Pelc, P. Popcevic, M. Pozek, M. Greven, N. Barišić. *Science Advances*, **5**, eaau4538 (2019). DOI: 10.1126/sciadv.aau4538
- [60] Y.G. Zhao, Eric Li, Tom Wu *et al.* *Phys. Rev. B*, **63**, 132507 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.63.132507
- [61] Eric Li, R.P. Sharma, S.B. Ogale *et al.* *Phys. Rev. B*, **65**, 184519 (2002); *Phys. Rev. B*, **66**, 134520 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.184519
- [62] M.J. Holcomb, C.L. Perry, J.P. Collman, W.A. Little. *Phys. Rev. B*, **53**, 6734 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.53.6734