

02

## Анти-ян-теллеровское диспропорционирование и перспективы спин-триплетной сверхпроводимости в соединениях $d$ -элементов

© А.С. Москвин, Ю.Д. Панов

Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2023 г.

Принята к публикации 11 мая 2023 г.

Показано, что необычные свойства широкого класса материалов на основе ян-теллеровских  $3d$ - и  $4d$ -ионов с различной кристаллической и электронной структурой, от квазидвумерных нетрадиционных сверхпроводников (купраты, никелаты, ферропниктиды/халькогениды, рутенат  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ), манганитов с локальной сверхпроводимостью до 3D-ферратов  $(\text{CaSr})\text{FeO}_3$ , никелатов  $\text{RNiO}_3$  и оксида серебра  $\text{AgO}$  с необычным зарядовым и магнитным порядком могут быть объяснены в рамках единого сценария. Свойства этих материалов так или иначе связаны с неустойчивостью их высокосимметричных ян-теллеровских „прародителей“ с основным орбитальным  $E$ -состоянием к переносу заряда с анти-ян-теллеровским диспропорционированием и образованием системы эффективных локальных композитных спин-синглетных или спин-триплетных, электронных или дырочных бозонов, движущихся в немагнитной или магнитной решетке. Эти необычные системы характеризуются чрезвычайно богатым набором фазовых состояний от немагнитных и магнитных изоляторов до необычного металлического и сверхпроводящего состояний.

**Ключевые слова:** эффект Яна-Теллера, диспропорционирование, локальные бозоны, спин-триплетная сверхпроводимость.

DOI: 10.21883/FTT.2023.07.55833.37H

### 1. Введение

Исследование спин-триплетной сверхпроводимости (STS) имеет фундаментальное научно-практическое значение, прежде всего потому, что с одной стороны формирование  $S = 1$  сверхпроводящих носителей принципиально не может быть объяснено в рамках традиционной теории Бардина–Купера–Шриффера (BCS), а с другой стороны в спин-триплетных сверхпроводниках могут быть реализованы связанные майорановские состояния, которые можно использовать в топологических квантовых вычислениях. Однако на сегодняшний день фактически нет ни единой теории STS, ни твердотельных материалов с достоверно установленной STS. Даже в рутенате стронция  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , многие годы считавшегося образцовым примером первого STS материала, спиновая природа сверхпроводящих носителей остается предметом горячих дискуссий (см. обзорную статью [1]). Ранее в работе [2] одного из авторов был предложен механизм формирования системы спин-триплетных композитных бозонов в результате так называемого „анти-ян-теллеровского“ диспропорционирования в соединениях на основе номинально ян-теллеровских  $3d$ -ионов, или ян-теллеровских магнетиков. Этот механизм указывал, в частности, на спин-триплетную сверхпроводимость ферропниктидов и феррохалькогенидов, предсказанную еще в 2008 г. [3]. За прошедшие годы получены новые результаты исследования ян-теллеровских магнетиков на основе как  $3d$ -, так и  $4d$ -ионов, прежде всего рутенатов,

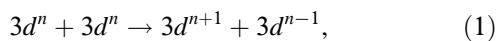
а также новые аргументы как за, так и против спин-триплетной сверхпроводимости. В настоящей работе мы развиваем модель „анти-ян-теллеровского“ диспропорционирования на более широкий, чем в работе [2], класс ян-теллеровских магнетиков, включая  $4d$ -магнетики (рутенаты, соединения серебра) и 2D-никелаты  $\text{RNiO}_2$ , и показываем, что все они могут быть описаны в рамках единого сценария. В разделе II мы представляем класс ян-теллеровских магнетиков и их эволюцию в результате конкуренции энергии ян-теллеровской стабилизации и  $d$ - $d$ -диспропорционирования. В разделе III рассматриваются возможные фазовые состояния ян-теллеровских магнетиков. В разделе IV кратко описаны эффективные гамильтонианы системы спин-триплетных бозонов в немагнитных и магнитных решетках. Краткое заключение дано в разделе V.

### 2. Ян-теллеровские магнетики

К ян-теллеровским (ЯТ) магнетикам мы относим соединения на основе ян-теллеровских  $3d$ - и  $4d$ -ионов с конфигурациями типа  $t_{2g}^{n_1} e_g^{n_2}$  в высокосимметричном октаэдрическом, кубическом или тетраэдрическом окружении и с основным орбитальным  $E$ -дублетом [2]. Это соединения на основе тетра-комплексов с конфигурацией  $d^1$  ( $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ) и высокоспиновой (HS) конфигурацией  $d^6$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ), окта-комплексы с HS-конфигурацией  $d^4$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ), низкоспиновой (LS)

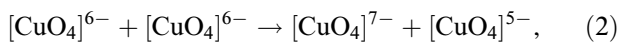
конфигурацией  $d^7$  ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{3+}$ ), а также октакомплексы с конфигурацией  $d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{1+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ) (см. таблицу). В класс ЯТ-магнетиков попадает большое число перспективных материалов, находящихся в центре внимания современной физики конденсированного состояния, таких как манганиты  $\text{RMnO}_3$ , ферраты  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{FeO}_3$ , рутенаты  $\text{RuO}_2$ ,  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{RuO}_3$ ,  $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{RuO}_4$ , широкий ряд ферропниктидов ( $\text{FePn}$ ) и феррохалькогенидов ( $\text{FeCh}$ ), 3D-никелаты  $\text{RNiO}_3$ , 3D-купрат  $\text{KCuF}_3$ , 2D-купраты  $(\text{La}_2\text{CuO}_4, \dots)$  и никелаты  $\text{RNiO}_2$ , соединения на основе серебра ( $\text{AgO}$ ,  $\text{AgF}_2$ ) (см. таблицу). Эти материалы обладают богатым спектром уникальных свойств от различных типов магнитного и зарядового упорядочения до переходов металл-изоляторы и сверхпроводимости.

Снятие орбитального вырождения в ЯТ-магнетиках может быть связано как со спецификой кристаллической структуры, как, например, в „безапексных“ 2D-купратах ( $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ) и никелатах  $\text{RNiO}_2$ , так и с эффектом Яна-Теллера, как правило приводящим к формированию в них фазы антиферромагнитного изолятора (см., например,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{KCuF}_3$ ). Конкурирующим механизмом снятия орбитального вырождения в рассматриваемых выше ЯТ-магнетиках является „анти-ян-теллеровское“  $d-d$ -диспропорционирование по схеме

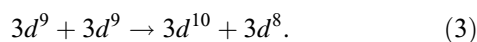


предполагающей формирование системы связанных или относительно свободных электронных  $3d^{n+1}$  и дырочных  $3d^{n-1}$  центров, отличающихся парой электронов/дырок. Формально электронный/дырочный центр можно представить как дырочный/электронный центр с локализованной на центре парой электронов/дырок  $3d^2/3d^2$ . Другими словами, диспропорционированную систему формально можно представить как систему локальных спин-синглетных или спин-триплетных композитных электронных/дырочных бозонов, „движущихся“ по решетке дырочных/электронных центров. Отметим, что энергия диспропорционирования формально совпадает с энергией локальных корреляций  $U$ .

Очевидно, что в системах с сильной  $d-p$ -гибридизацией (ковалентностью катион-анион) реакцию диспропорционирования (1) нужно записывать на „кластерном“ языке, например как для кластеров  $\text{CuO}_4$  в  $\text{CuO}_2$  плоскостях купратов



вместо



В любом случае „симметричное“  $d-d$ -диспропорционирование в отличие от „асимметричного“ „одноцентрового“  $d-p$ -диспропорционирования [4] имеет двухцентровый характер, хотя и может включать  $d-p$ -перенос между кластерами.

Связанные электронный и дырочный центры образуют электронно-дырочный (ЕН) димер, характерный

сильной связью со специфической колебательной модой расширения/сжатия соседних кластеров (half-breathing, or breathing mode). Отметим, что метастабильные ЕН-димеры могут формироваться и в результате конденсации „молт-хаббардовских“  $d-d$ -экситонов с переносом заряда.

Легко видеть, что оптимальные условия для бозонной сверхпроводимости, индуцированной диспропорционированием, ожидаются для родительских  $3d^n$  систем с переносом  $e_g$ -электрона/дырки и  $3d^{n\pm 1}$ -конфигурациями, которые соответствуют максимально устойчивым пустым, заполненным или наполовину заполненным  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -оболочкам. Действительно, только в этом случае возможно образование локальных композитных бозонов с конфигурацией  $e_g^2 : {}^3A_{2g}$  с основным орбитально невырожденным состоянием, то есть состоянием  $S$ -типа, движущихся в решетке центров также с основным состоянием  $S$ -типа, что позволяет минимизировать эффект вибронной редукции и избежать локализации. Именно  $e_g$ -электроны/дырки могут обеспечить максимальную величину интеграла переноса бозона за счет участия сильнейших катион-анионных  $\sigma$ -связей. Величина интеграла переноса зависит от параметров ковалентности связи катион-анион. Таким образом, системы, оптимальные для сверхпроводимости, обусловленной диспропорционированием, следует искать, например, среди оксидов, а не фторидов, так как  $d-p$ -ковалентность значительно сильнее в оксидах, чем во фторидах. И, наконец, в полном соответствии с концепцией Хирша о дырочной сверхпроводимости [5,6] дырочные композитные бозоны следует считать оптимальными для ВТСП.

Оптимальные конфигурации и спин композитного бозона, а также орбитальное состояние и локальный спин решетки, образуемых в результате анти-ЯТ-диспропорционирования в ЯТ-магнетиках с конфигурацией  $3d^n$ , а также и некоторых  $4d$  ЯТ-конфигураций, приведены в таблице. В последнем столбце таблицы приведены примеры популярных  $3d$ - и  $4d$ -соединений, свойства которых, так или иначе, подтверждают выводы нашей модели. Среди всех систем с возможностью бозонной сверхпроводимости, индуцированной анти-ЯТ-диспропорционированием, представленных в таблице, объемная сверхпроводимость надежно установлена только в 2D-купратах/никелатах, ферропниктидах/халькогенидах и рутенатах  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  и  $\text{RuO}_2$  [7,8]. Многочисленные экспериментальные и теоретические работы [9–15] показывают, что  $\text{LaMnO}_3$  и замещенные составы обнаруживают свойства, типичные для проявления локальной спин-триплетной сверхпроводимости. Диспропорционирование твердо установлено в ферратах  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{FeO}_3$ , 3D-никелате  $\text{RNiO}_3$ , окисле серебра  $\text{AgO}$ .

Обратим внимание на предсказываемую спин-триплетную сверхпроводимость как результат анти-ЯТ диспропорционирования только для ЯТ-магнетиков с высокосимметричным (октаэдрическим, тетраэдрическим), хотя и искаженным, окружением. В связи с этим отметим

Ян-теллеровские  $3d^n$ - и  $4d^n$ -системы, оптимальные для формирования сверхпроводимости, индуцируемой „анти-ЯТ“ диспропорционированием. В последнем столбце представлены примеры реальных соединений

ЯТ-конф. ЯТ-ионы	Сим.	LS/HS	Локальный бозон	Решетка	Примеры соединений
$3d^1 (e_g^1) : ^2E$ $Ti^{3+}, V^{4+}$	тетра	—	$e_g^2 : ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{1g}$ $S = 0$	?
$3d^4 (t_{2g}^3 e_g^1) : ^5E$ $Mn^{3+}, Fe^{4+}$	окта	HS	$e_g^2 : ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{2g}$ $S = 3/2$	(Ca,Sr)FeO <sub>3</sub> RMnO <sub>3</sub>
$4d^4 (t_{2g}^3 e_g^1) : ^5E$ $Ru^{4+}$	окта	HS	$e_g^2 : ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{2g}$ $S = 3/2$	RuO <sub>2</sub> (Ca,Sr) <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> (Ca,Sr)RuO <sub>3</sub>
$3d^6 (e_g^3 t_{2g}^3) : ^5E$ $Fe^{2+}, Co^{3+}$	тетра	HS	$e_g^2 : ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{1g}$ $S = 3/2$	FePn, FeCh
$3d^7 (t_{2g}^6 e_g^1) : ^2E$ $Co^{II+}, Ni^{III+}$	окта	LS	$e_g^2 : ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{1g}$ $S = 0$	RNiO <sub>3</sub> AgNiO <sub>2</sub>
$3d^9 (t_{2g}^6 e_g^3) : ^2E$ $Cu^{2+}, Ni^+$	окта	—	$e_g^2 : ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{1g}$ $S = 0$	KCuF <sub>3</sub> K <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub>
$4d^9 (t_{2g}^6 e_g^3) : ^2E$ $Ag^{2+}$	окта	—	$e_g^2 : ^3A_{2g}$ $s = 1$	$A_{1g}$ $S = 0$	AgO
$3d^9 (t_{2g}^6 e_g^3) : ^2B_{1g}$ $Cu^{2+}, Ni^+$	окта* квадр	—	$b_{1g}^2 : ^1A_{1g}$ $s = 0$	$A_{1g}$ $S = 0$	HTSC cuprates CuO, RNiO <sub>2</sub>
$4d^9 (t_{2g}^6 e_g^3) : ^2B_{1g}$ $Ag^{2+}$	квадр	—	$b_{1g}^2 : ^1A_{1g}$ $s = 0$	$A_{1g}$ $S = 0$	AgF <sub>2</sub>

особое положение в таблице систем с конфигурацией  $d^9$ , прежде всего купратов.

Ион  $Cu^{2+}$  в октаэдрических комплексах характеризуется максимально сильной ЯТ-связью и является самой популярной, почти „школьной“ иллюстрацией эффекта Яна-Теллера. Следствием этого эффекта является формирование диэлектрического состояния квантового антиферромагнетика, например, в  $KCuF_3$  и  $La_2CuO_4$ . Однако, в отличие от фторида, в  $La_2CuO_4$  ЯТ-искажение приводит к формированию  $CuO_2$ -плоскостей с „перовскитной“ конфигурацией  $CuO_4$ -кластеров с основным состоянием  $e_g$ -дырки  $b_{1g} \propto d_{x^2-y^2}$ , которое обеспечивает канал сильной  $\sigma$ -связи для переноса дырки в плоскости  $CuO_2$  и диспропорционирования (2) с образованием спин-синглетных и орбитально невырожденных ( $^1A_{1g}$ ) электронного  $[CuO_4]^{7-}$  (аналог иона  $Cu^+$ ) и жанг-райсовского (ZR) дырочного  $[CuO_4]^{5-}$  (аналог иона  $Cu^{3+}$ ) центров.

Анализ многочисленных экспериментальных данных показывает, что система  $CuO_4$ -центров в  $CuO_2$ -плоскостях, формируемая либо за счет ЯТ-эффекта как в  $La_2CuO_4$  и других купратах с структурой, либо за счет специфической кристаллохимии, как в „безапексных“ купратах с  $T'$ -структурой, оказывается неустойчивой по отношению к переносу заряда и диспропорционированию.

В рамках модели зарядовых триплетов [16–22] полное диспропорционирование в плоскости  $CuO_2$  приводит к формированию системы дырочных и электронных центров, гамильтониан которой эквивалентен гамильтониану системы эффективных дырочных спин-синглетных композитных бозонов на немагнитной решетке, образованной электронными центрами  $[CuO_4]^{7-}$ . Такие бозоны, естественно, не являются обычными квазичастицами, а представляют собой неделимую часть дырочного ZR-центра.

В работах [21,22] указано на отсутствие принципиальных качественных отличий электронной структуры „безапексных“ никелатов  $RNiO_2$  и купратов, прежде всего купратов с  $T'$ -структурой. Необычные свойства купратов и никелатов являются результатом „конкуренции“ различных параметров, управляющих основным состоянием  $CuO_2$  ( $NiO_2$ )-плоскостей. 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. Нами предложено [21,22] под „родительским“ понимать купрат или никелат с дырочным половинным заполнением

плоскостных центров  $\text{CuO}_4$  ( $\text{NiO}_4$ ), 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). 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. В частности, так называемая псевдощелевая фаза купратов представляет собой область фазового расслоения AFMI-CO-BS-FL [21].

Модель анти-ЯТ-диспропорционирования предсказывает возможность „серебряного пути“ к сверхпроводимости в системах на основе  $\text{Ag}^{2+}(4d^9)$ , то есть  $4d$ -аналога  $\text{Cu}^{2+}$ . Наиболее вероятный кандидат, фторид серебра  $\text{AgF}_2$  [23–25], также известный как  $\alpha$ - $\text{AgF}_2$ , является отличным аналогом купрата с удивительно близкими электронными параметрами к  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , но с большей деформацией (buckling) плоскостей  $\text{AgF}_2$ . Однако этот фторид является скошенным антиферромагнитным изолятором, хотя и близким к неустойчивости с переносом заряда. В экспериментальных исследованиях [26] сообщается об обнаружении метастабильной диспропорционированной диамагнитной фазы  $\beta$ - $\text{AgF}_2$ , интерпретируемой как зарядово-упорядоченное соединение  $\text{Ag}^{1+}\text{Ag}^{3+}\text{F}_4$ , который быстро трансформируется в структуру  $\alpha$ - $\text{AgF}_2$ .

В отличие от антиферромагнитного изолятора  $\text{Cu}^{2+}\text{O}$ , его серебряный  $4d$ -аналог  $\text{Ag}^{2+}\text{O}$  представляет собой диамагнитный полупроводник с диспропорционированной  $\text{Ag}$ -подрешеткой, химическую формулу которого часто записывают как  $\text{Ag}^{1+}\text{Ag}^{3+}\text{O}_2$  с коллинеарными связями  $\text{O}-\text{Ag}^{1+}(4d^{10})-\text{O}$  и плоскоквадратными связями  $\text{Ag}^{3+}(4d^8)\text{O}_4$  [27,28]. При этом кластер  $[\text{AgO}_4]^{5-}$ , как и центр  $[\text{CuO}_4]^{5-}$  в купратах, находится в немагнитном состоянии типа синглета Жанга–Райса.

### 3. Фазовые состояния ян-теллеровских магнетиков, неустойчивых относительно переноса заряда

Большое количество экспериментальных данных многолетнего исследования различных свойств широкого класса 2D-купратов и никелатов, а также результаты теоретического моделирования фазовых диаграмм в модели зарядовых триплетов [21] дают важную информацию о возможных фазовых состояниях ЯТ-магнетиков, неустойчивых относительно переноса заряда.

Тот или иной дальний порядок в ЯТ-магнетиках начинает формироваться при высоких температурах в неупорядоченной фазе, для которой характерна конкуренция электронно-колебательного взаимодействия, спиновых и зарядовых флуктуаций в „борьбе“ за низкотемпературное основное состояние. Локальное ЯТ-взаимодействие ведет к стабилизации низкосимметричных диэлектрических магнитных структур. Низкоэнергетические зарядовые флуктуации типа реакции локального анти-ЯТ-диспропорционирования (1) в зависимости от соотношения между параметрами локальных и нелокальных корреляций, интегралов одно- и двухчастичного переноса, а также параметров электронно-колебательного взаимодействия со специфической для электронно-дырочных пар (breathing, or half-breathing) модой могут приводить к формированию самых различных фаз от зарядового (CO) и спин-зарядового упорядочения, коллинеарного и неколлинеарного магнитного упорядочения, когерентной металлической ферми-жидкостной FL-фазы, фазы бозонной сверхпроводимости (BS), а также и специфической квантовой ЕН-димерной фазы [21,29].

С учетом сосуществования одно- и двухчастичного транспорта высокотемпературная неупорядоченная фаза для таких систем будет представлять собой своеобразный „бозон-фермионный суп“ [30], или „странный“ металл с  $T$ -линейной зависимостью сопротивления и нарушением критерия Иоффе–Регеля. Действительно, фаза „странного“ металла характерна практически для всех рассматриваемых в таблице материалов.

Анти-ян-теллеровское диспропорционирование в „двухзонных“ системах высокоспиновых окта-центров с конфигурацией  $3d^4$ ,  $4d^4$  или тетраэдрических ЯТ-центров с конфигурацией  $3d^6$ ,  $4d^6$  предсказывает необычные фазы с сосуществованием системы делокализованных эффективных спин-триплетных бозонов с конфигурацией  $e_g^2 : ^3A_{2g}$ , движущихся в магнитной решетке с локализованными спинами  $S = 3/2$  или  $S = 5/2$ , конфигураций  $t_{2g}^3$  или  $e_g^2 t_{2g}^3$  соответственно (см. таблицу), хотя это не исключает и существование необычных фаз с локализованными спин-триплетными бозонами и делокализованными  $t_{2g}$ -электронами (см. обзор [31]).

Однако, что кажется еще более удивительным, наша простая модель дает убедительные предсказания сверхпроводимости и ее особенностей в квазидвумерных ферропниктидах/халькогенидах и рутенатах  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  и  $\text{RuO}_2$ , различающихся как электронным строением активных центров, и, особенно в случае  $\text{FePn}$  и  $\text{FeCh}$ , в локальной кристаллической структуре. В обоих случаях модель предсказывает бозонную спин-триплетную сверхпроводимость дырочного типа в  $\text{FePn}/\text{FeCh}$  с достаточно высокими  $T_c$  и электронную в  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  с очень низкими  $T_c$ , кстати, в согласии с идеями Хирша о дырочной природе ВТСП [5,6]. Кстати, наша модель предполагает, что сверхпроводящие носители в соединениях  $\text{FePn}/\text{Ch}$  состоят из  $e_g$ -дырок, а не из  $t_{2g}$ -электронов, как предсказывает одноэлектронная

многоорбитальная зонная модель [32]. Спин-триплетная природа сверхпроводящих носителей в FePn/FeCh была предложена еще в 2008 г. [3,33] и подтверждена рядом экспериментальных фактов [34–36], хотя экспериментальные данные противоречивы [37,38]. В этой связи обратим внимание на основную современную методику определения спина сверхпроводящих носителей — измерение спиновой восприимчивости путем измерения сдвига Найта [31]. Считается, что спины в триплетном сверхпроводнике должны поляризоваться во внешнем магнитном поле, как и свободные спины в обычном металле. Таким образом, в такой системе можно ожидать, что спиновая восприимчивость и сдвиг Найта не должны иметь особенности в  $T_c$ . Спиновая анизотропия может подавить это для одних направлений, но не для других. В спин-синглетном сверхпроводнике магнитная восприимчивость обращается в нуль при  $T \rightarrow 0$ . Таким образом, для спин-синглетной сверхпроводимости можно ожидать уменьшения однородной спиновой восприимчивости ниже  $T_c$ , хотя качественно то же самое может происходить для определенных компонент триплета, хотя исчезающую восприимчивость часто трудно определить из-за фонового ван-Флекковского вклада. Однако такая методика не учитывает сложного характера спиновых взаимодействий и спиновой структуры спин-триплетного сверхпроводника.

Сверхпроводящее состояние, как одно из возможных основных состояний ЯТ-магнетиков, может конкурировать с нормальным ферми-жидкостным состоянием, зарядовым порядком, волной спин-зарядовой плотности, коллинеарным или неколлинеарным магнитным порядком, а также специфическими квантовыми фазами. Многообразии конкурирующих фаз однозначно указывает на важную роль эффектов фазового расслоения [21,39], которые необходимо учитывать в первую очередь при анализе экспериментальных данных.

#### 4. Эффективный гамильтониан системы спин-триплетных композитных бозонов

В отличие от спин-синглетных бозонов эффективный спин-гамильтониан системы спин-триплетных композитных бозонов содержит целый ряд дополнительных слагаемых, включая в общем случае обычное магнито-дипольное взаимодействие  $V_{md}$ , анизотропное бозон-бозонное билинейное и биквадратичное обменное взаимодействие, одноионную спиновую анизотропию второго порядка. Однако для системы  $s = 1$  бозонов в магнитной решетке в эффективном спин-гамильтониане появляются дополнительные слагаемые локального и нелокального спин-спинового взаимодействия бозонов с магнитной решеткой. Строго говоря, для описания диспропорционированных систем необходимо учитывать электрон-решеточное взаимодействие, прежде всего с

так называемой „half-breathing“ модой, но ниже мы рассмотрим эффективный гамильтониан спин-триплетных бозонов в приближении „замороженной“ решетки.

##### 4.1. Немагнитная решетка

Как видно из таблицы анти-ян-теллеровское диспропорционирование в системе тетраэдрических ЯТ-центров с конфигурацией  $3d^1, 4d^1$ , низкоспиновых окта-центров с конфигурацией  $3d^7, 4d^7$  или окта-центров с конфигурацией  $3d^9, 4d^9$  приводит к формированию системы эффективных спин-триплетных бозонов с полонным заполнением, движущихся в немагнитной решетке. Гамильтониан такой системы представим в виде

$$\mathcal{H} = - \sum_{i>j,v} t_{ij} (\hat{B}_{iv}^\dagger \hat{B}_{jv} + \hat{B}_{iv} \hat{B}_{jv}^\dagger) + V \sum_{i>j,v,v'} n_{iv} n_{jv'} - \sum_{i,v} \mu_v n_{iv} + \mathcal{H}_s, \quad (4)$$

где для операторов рождения/уничтожения композитных бозонов  $\hat{B}_{iv}^\dagger/\hat{B}_{iv}$ , независимо от спиновой компоненты  $v = 0, \pm 1$ , выполняются перестановочные антикоммутиационные соотношения Ферми на одном узле и коммутационные соотношения Бозе для различных узлов

$$\{\hat{B}_i, B_i^\dagger\} = 1, \quad [\hat{B}_i, \hat{B}_j^\dagger] = 1. \quad (5)$$

Антикоммутиационные соотношения Ферми можно переписать в виде

$$[\hat{B}_i, \hat{B}_i^\dagger] = 1 - 2\hat{B}_i^\dagger \hat{B}_i = 1 - 2\hat{N}_i. \quad (6)$$

В целом эти соотношения исключают двукратное заполнение узла бозонами. Для интеграла спин-независимого переноса бозона можно использовать стандартную подстановку Пайерлса

$$t_{ij} \rightarrow t_{ij} e^{i(\Phi_j - \Phi_i)}, \quad (7)$$

причем

$$(\Phi_j - \Phi_i) = -\frac{q}{\hbar c} \int_{R_i}^{R_j} \mathbf{A}(r) d\mathbf{l}, \quad (8)$$

где  $\mathbf{A}$  — векторный потенциал однородного магнитного поля, интегрирование идет по линии, связывающей узлы  $i$  и  $j$ . Второе слагаемое в (4) описывает межузельные корреляции ( $V$ ), одинаковые для разных проекций спина бозона. Химический потенциал  $\mu$  вводится для фиксации концентрации бозонов  $n = \frac{1}{N} \sum_{iv} \langle \hat{n}_{iv} \rangle$ . Спин-гамильтониан  $\mathcal{H}_s$  системы спин-триплетных бозонов представим в виде

$$\mathcal{H}_s = V_{md} + \sum_{i>j} J_{ij} (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j) + \sum_{i>j} j_{ij} (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j)^2 + K \sum_i (\mathbf{m}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i)(\mathbf{n}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i) - \sum_i (\mathbf{h} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i) \dots, \quad (9)$$

где мы выделили только несколько характерных слагаемых,  $J_{ij}$  и  $j_{ij}$  — интегралы билинейного и биквадратичного изотропного обмена соответственно,  $K$  —

константа, а  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{n}$  — единичные векторы, определяющие в общем случае две характерные оси одноионной анизотропии второго порядка,  $\mathbf{h}$  — внешнее поле.

#### 4.2. Магнитная решетка и двойной обмен

Однако анти-ян-теллеровское диспропорционирование в системе высокоспиновых окта-центров с конфигурацией  $3d^4$ ,  $4d^4$  или тетраэдрических ЯТ-центров с конфигурацией  $3d^6$ ,  $4d^6$  приводит к формированию системы эффективных спин-триплетных бозонов с конфигурацией  $e_g^2 : ^3A_{2g}$ , движущихся в магнитной решетке с локализованными спинами  $S = 3/2$  конфигураций  $t_{2g}^3$  (см. таблицу). Эффективный гамильтониан такой системы также можно представить в виде (4), но спин-гамильтониан  $\mathcal{H}$  будет иметь значительно более сложную структуру. С учетом только спин-спинового изотропного обмена его можно представить как

$$\mathcal{H}_s = \sum_{i>j} J_{ij}^l (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j) + \sum_{i>j} J_{ij}^{bb} (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j) + \sum_{i \neq j} J_{ij}^{bl} (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j) + \sum_i J_{ii}^{bl} (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i), \quad (10)$$

где первое слагаемое описывает обмен „решеточных“ спинов, второе слагаемое — обменное взаимодействие между спин-триплетными бозонами, третье и четвертое слагаемое описывают обмен между бозонами и решеточными спинами, причем последнее слагаемое фактически описывает внутриатомный хундовский обмен. Для выполнения правила Хунда необходимо положить обменный интеграл  $J_{ii}^{bl}$  большим ферромагнитным. С учетом переноса спин-триплетных бозонов мы приходим фактически к Бозе-аналогу простейшей модели двойного обмена [9].

#### 5. Заключение

Необычные свойства широкого класса материалов на основе ян-теллеровских  $3d$ - и  $4d$ -ионов с различной кристаллической и электронной структурой, от квазидвумерных нетрадиционных сверхпроводников (купраты, никелаты, ферропниктиды/халькогениды, рутенат  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ), манганитов с локальной сверхпроводимостью до 3D-ферратов  $(\text{CaSr})\text{FeO}_3$ , никелатов  $\text{RNiO}_3$  и оксида серебра  $\text{AgO}$  с необычным зарядовым и магнитным порядком могут быть объяснены в рамках единого сценария, предполагающего их неустойчивость относительно анти-ян-теллеровского диспропорционирования. Особенностью этих систем является формирование эффективных локальных композитных спин-синглетных или спин-триплетных, электронных или дырочных бозонов  $S$ -типа, движущихся в немагнитной или магнитной решетке, что приводит к чрезвычайно богатому набору фазовых состояний от немагнитных и магнитных изоляторов до

необычного металлического и сверхпроводящего состояний. Модель анти-ЯТ диспропорционирования предсказывает спин-триплетную сверхпроводимость в рутенатах  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  и  $\text{RuO}_2$ , ферропниктидах/халькогенидах  $\text{FePn/FeCh}$ , манганите  $\text{LaMnO}_3$ , хотя в большинстве известных „кандидатов“ ( $\text{Ca(Sr)FeO}_3$ ,  $\text{RNiO}_3$ ,  $\text{AgO}$ ) реализуется тот или иной спин-зарядовый порядок. Модель предполагает, что сверхпроводящие носители в соединениях  $\text{FePn/FeCh}$  состоят из  $e_g$ -дырок, а не из  $t_{2g}$ -электронов, как предсказывает одноэлектронная мульти-орбитальная зонная модель. Наиболее оптимальные условия для ВТСП с бесспиновыми локальными бозонами и бесспиновой решеткой могут быть достигнуты только для низкосимметричных квазидвумерных  $d^9$ -систем, таких как 2D-купраты и никелаты. Эффективные гамильтонианы для спин-триплетных композитных бозонов в немагнитной и магнитной решетках имеют сложную спиновую структуру, учет которой необходим при интерпретации экспериментов по определению спина сверхпроводящих носителей.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке проекта FEUZ-2023-0017 Министерства образования и науки Российской Федерации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] A.J. Leggett, Y. Liu. *J. Supercond. Nov. Magn.* **34**, 1647 (2021).
- [2] A.S. Moskvina. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 085601 (2013).
- [3] A.S. Moskvina, I.L. Avvakumov. *Proc. III Int. Conf. „Fundamental Problems of High-Temperature Superconductivity“* (Moscow, Zvenigorod, 13–17 October 2008) p. 215.
- [4] S. Mazumdar. *Phys. Rev. B* **98**, 205153 (2018). [*Phys. Rev. Res.* **2**, 023382 (2020)]
- [5] J.E. Hirsch. *Proc. SPIE 10105. Oxide-based Materials and Devices VIII*, 101051V (7 March 2017).
- [6] J.E. Hirsch, F. Marsiglio. *Physica C* **564**, 29 (2019).
- [7] J.P. Ruf, H. Paik, N.J. Schreiber, H.P. Nair, L. Miao, J.K. Kawasaki, J.N. Nelson, B.D. Faeth, Y. Lee, B.H. Goodge, B. Pamuk, C.J. Fennie, L.F. Kourkoutis, D.G. Schlom, K.M. Shen. *Nature Commun.* **12**, 59 (2021).
- [8] M. Uchida, T. Nomoto, M. Musashi, R. Arita, M. Kawasaki. *Phys. Rev. Lett.* **125**, 147001 (2020).
- [9] A.S. Moskvina. *Phys. Rev. B* **79**, 115102 (2009).
- [10] Kim Yong-Jihn. *Mod. Phys. Lett. B* **12**, 507 (1998).
- [11] V.N. Krivoruchko. *Low Temp. Phys.* **47**, 901 (2021).
- [12] V. Markovich, I. Fita, A. Wisniewski, R. Puzniak, D. Mogilyansky, L. Titelman, L. Vradman, M. Herskowitz, G. Gorodetsky. *Phys. Rev. B* **77**, 014423 (2008).
- [13] M. Kasai, T. Ohno, Y. Kauke, Y. Kozono, M. Hanazono, Y. Sugita. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L2219 (1990).

- [14] A.V. Mitin, G.M. Kuz'micheva, S.I. Novikova. Russ. J. Inorg. Chem. **42**, 1791 (1997).
- [15] R. Nath, A.K. Raychaudhuri, Ya.M. Mukovskii, P. Mondal, D. Bhattacharya, P. Mandal. J. Phys. Condens. Matter **25**, 15, 155605 (2013).
- [16] A.S. Moskvин. Phys. Rev. B **84**, 075116 (2011).
- [17] A.S. Moskvин, Y.D. Panov. J. Supercond. Nov. Magn. **32**, 61 (2019).
- [18] A.C. Москвин, Ю.Д. Панов. ФТТ **61**, 1603 (2019).
- [19] A.S. Moskvин. Phys. Met. Metallogr. **120**, 1252 (2019).
- [20] A. Moskvин, Y. Panov. Condens. Matter **6**, 24 (2021).
- [21] A.S. Moskvин, Yu.D. Panov. JMMM **550**, 169004 (2022).
- [22] A.C. Москвин. Оптика и спектроскопия. **131**, 4, 491 (2023).
- [23] P. Fischer, G. Roullet, D. Schwarzenbach. J. Phys. Chem. Solids **32**, 1641 (1971).
- [24] M. Derzsi, K. Tokar, P. Piekarczyk, W. Grochala. Phys. Rev. B **105**, L081113 (2022).
- [25] N. Bachar, K. Koterias, J. Gawraczynski, W. Trzciński, J. Paszula, R. Piombo, P. Barone, Z. Mazej, G. Ghiringhelli, A. Nag, Ke-Jin Zhou, J. Lorenzana, D. van der Marel, W. Grochala. Phys. Rev. Res. **4**, 023108 (2022).
- [26] C. Shen, B. Zemva, G.M. Lucier, O. Graudejus, J.A. Allman, N. Bartlett. Inorg. Chem. **38**, 4570 (1999).
- [27] V. Scatturin, P.L. Bellon, A.J. Salkind. J. Electrochem. Soc. **108**, 819 (1961).
- [28] J.P. Allen, D.O. Scanlon, G.W. Watson. Phys. Rev. B **84**, 115141 (2011).
- [29] A.C. Москвин, Ю.Д. Панов. ФТТ **62**, 9, 1390 (2020).
- [30] E. Pangburn, A. Banerjee, H. Freire, C. Pepin. Phys. Rev. B **107**, 245109 (2023).
- [31] P.J. Hirschfeld. Comptes Rendus Phys. **17**, 197 (2016).
- [32] G.R. Stewart. Rev. Mod. Phys. **83**, 1589 (2011).
- [33] P.A. Lee, Xiao-Gang Wen. Phys. Rev. B **78**, 144517 (2008).
- [34] S.-H. Baek, H.-J. Grafe, F. Hammerath, M. Fuchs, C. Rudisch, L. Harnagea, S. Aswartham, S. Wurmehl, J. van den Brink, B. Büchner. Eur. Phys. J. B **85**, 159 (2012).
- [35] T. Hanke, S. Sykora, R. Schlegel, D. Baumann, L. Harnagea, S. Wurmehl, M. Daghofer, B. Büchner, J. van den Brink, C. Hess. Phys. Rev. Lett. **108**, 127001 (2012).
- [36] P.M.R. Brydon, M. Daghofer, C. Timm, J. van den Brink. Phys. Rev. B **83**, 060501(R) (2011).
- [37] J. Brand, A. Stunault, S. Wurmehl, L. Harnagea, B. Büchner, M. Meven, M. Braden. Phys. Rev. B **89**, 045141 (2014).
- [38] J.A. Gifford, B.B. Chen, J. Zhang, G.J. Zhao, D.R. Kim, B.C. Li, D. Wu, T.Y. Chen. AIP Adv. **6**, 115023 (2016).
- [39] A.S. Moskvин, Yu.D. Panov. J. Phys.: Conf. Ser. **2164**, 012014 (2022).

Редактор Т.Н. Василевская