Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 6, с. 431 – 440

Переход изолятор–квази-металл в никелатах $RNiO_3$ за пределами модели Хаббарда и теории функционала плотности[1)]

А. С. Москвин[2)]

Уральский федеральный университет, 620083 Екатеринбург, Россия

Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 14 января 2025 г.
После переработки 21 февраля 2025 г.
Принята к публикации 21 февраля 2025 г.

Переход изолятор–квази-металл, наблюдаемый в ян-теллеровских (JT) магнетиках ортоникелатах $RNiO_3$ (R = редкие земли или иттрий Y), считается каноническим примером перехода Мотта, традиционно описываемого в рамках U–t-модели Хаббарда и теории функционала плотности. Однако на самом деле реальная диэлектрическая фаза никелатов является результатом зарядового диспропорционирования (CD) с образованием системы спин-триплетных ($S=1$) электронных $[NiO_6]^{10-}$ и бесспиновых ($S=0$) дырочных $[NiO_6]^{8-}$-центров, эквивалентной системе эффективных спин-триплетных композитных бозонов в немагнитной решетке. Учитывая только зарядовую степень свободы, мы развиваем новую минимальную U–V–t_b-модель для никелатов, используя модель зарядовых триплетов с псевдоспиновым формализмом и приближением эффективного поля. Показано существование двух типов CD-фаз, высокотемпературной классической CO-фазы с G-типом зарядового упорядочения электронных и дырочных центров и низкотемпературной квантовой CDq-фазы с переносом зарядовой и спиновой плотности между электронными и дырочными центрами, неопределенным значением валентности и спина для центров NiO_6. Фазовая T-R диаграмма модели воспроизводит основные черты экспериментальной фазовой диаграммы для ряда $RNiO_3$.

DOI: 10.31857/S0370274X25030145, EDN: FPEBXJ

I. Введение. Никелаты $RNiO_3$ (R = редкая земля или иттрий Y) демонстрируют крайне необычные электрические и магнитные свойства, прежде всего это слабо выраженный переход первого рода металл–изолятор (*metal-insulator transition* – MIT), наблюдаемый в орторомбических $RNiO_3$ (R = Lu,..., Pr) при охлаждении ниже $T_{\rm MIT}$ в диапазоне от 130 K для Pr до ~ 550–600 K для тяжелых редких земель [1–3]. На протяжении более трех десятилетий происхождение MIT в никелатах является своеобразным вызовом физике конденсированных сред.

Никелаты $RNiO_3$ являются представителями широкого класса ян-теллеровских (Jahn–Teller – JT) магнетиков [4–7], соединений с ян-теллеровскими $3d$- или $4d$-ионами с электронными конфигурациями типа $t_{2g}^{n_1}e_g^{n_2}$ в высокосимметричном октаэдрическом, кубическом или тетраэдрическом окружении и с орбитальным E_g-дублетом в основном состоянии.

Все JT-магнетики являются сильно-коррелированными системами в том смысле, что они не могут быть адекватно описаны в рамках теории функционала плотности (DFT), а точнее DFA (*density functional approximation*), поскольку это плохо определенное "стартовое" приближение для описания локальных и нелокальных корреляций, что практически исключает их адекватный учет (см., например, [8]). Даже использование наиболее продвинутых *ab initio* DFT-методов, таких как LDA + DMFT и GGA + DMFT, не дает адекватного самосогласованного описания решетки, орбитального и спинового упорядочения для такого канонического JT-изолятора, как $KCuF_3$ [9, 10].

Гораздо более проблематичным является применение этих методов к описанию JT-магнетиков, неустойчивых к переносу заряда, таких как никелаты $RNiO_3$, с их характерными переходами металл–изолятор. Традиционный подход к описанию MIT с резким изменением величины и температурной зависимости сопротивления предполагает спонтанный фазовый переход "порядок–порядок" от высокотемпературной когерентной ферми-жидкостной фазы, допускающей более или менее адекватное DFT-описание, к низкотемпературной диэлектрической фазе с тем или иным зарядовым упорядочением.

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

[2)]e-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

Типичной теоретической моделью MIT является U-t модель Хаббарда [11], которая учитывает одночастичную кинетическую энергию, определяемую эффективными интегралами переноса t, и локальные корреляции, определяемые эффективным параметром U. Как правило, интегралы переноса находятся в рамках DFT-приближения сильной связи (*tight binding*), а U рассматривается как подгоночный параметр для d-лектронов. Однако для подавляющего большинства JT-магнетиков высокотемпературная металлоподобная (*bad metal*) фаза принципиально отличается от когерентной Ферми жидкости и больше напоминает "...невырожденный газ малых поляронов, взаимодействующих через очень слабые кулоновские силы, но которые будут конденсироваться каким-то образом при достаточно низкой температуре" (см. обзорную статью Мотта [12]). Очевидно, что такая фаза не может быть адекватно описана в рамках подхода, основанного на DFT.

Вопреки многочисленным экспериментальным данным о не-ферми-жидкостном поведении высокотемпературной квази-металлической фазы в никелатах, MIT в $RNiO_3$ рассматривается как канонический пример перехода, "контролируемого шириной зоны" [11], и обычно описывается в рамках эффективной двухзонной модели Хаббарда (см., например, [13, 14]). В целом, MIT в никелатах рассматривался разными исследователями с различными выводами относительно природы перехода, от различных чисто электронных механизмов на основе DFT [13–16] до неожиданного вывода о роли только решеточных мод [17]. Большинство же недавних работ, основанных на DFT, сходится к общей картине, в которой ключевую роль играют электронно-решеточное взаимодействие, диспропорционирование связей и зарядов [2, 18, 19]. Однако вопрос о достоверности этих результатов остается открытым [19]. Многие нерешенные и неразрешимые проблемы порождают серьезные сомнения в количественных и даже качественных предсказаниях, сделанных в рамках DFT-моделей.

Несмотря на оптимистичные заявления многих теоретиков (см., например, [16]) и даже экспериментаторов [2], стандартные методы на основе DFT (LDA, LDA + U, LDA + DMFT,...) не описывают и не могут описать весь комплекс основных свойств никелатов, хотя нельзя отрицать, что они могут дать, на первый взгляд, вполне правдоподобное полуколичественное описание некоторых отдельных характеристик электронной структуры этих сильно коррелированных систем. Адекватное описание MIT и других свойств никелатов требует выхода за рамки модели Хаббарда и методов, основанных на DFT.

Сегодня мало кто сомневается в том, что низкотемпературная диэлектрическая фаза никелатов является результатом зарядового диспропорционирования (*charge disproportionation* – CD), однако вопрос о структуре CD-фазы, ключевых взаимодействиях и эффективном гамильтониане остается открытым. Мы полагаем, что низкоэнергетическая физика зарядово-диспропорционированных никелатов определяется системой зарядовых триплетов, включающей JT-центр $[NiO_6]^{8-}$, спин-триплетный ($S=1$) электронный $[NiO_6]^{10-}$ и бесспиновый ($S=0$) дырочный $[NiO_6]^{8-}$-центры [5, 6]. Мы утверждаем, что локальные (U), нелокальные (V) корреляции и интеграл двухчастичного переноса (t_b) "управляют" зарядовой степенью свободы в никелатах. Используя модель зарядовых триплетов с псевдоспиновым формализмом и приближением эффективного поля, мы развиваем новую минимальную U–V–t_b-модель для никелатов, которая обеспечивает адекватное описание и фазового перехода изолятор–квази-металл как плавления CD фазы и экспериментальной T_{MIT}-R фазовой диаграммы $RNiO_3$ [2, 3]. Показано существование двух типов CD-фаз – высокотемпературной классической CO-фазы с зарядовым упорядочением электронных и дырочных центров G-типа и низкотемпературной квантовой CDq-фазы с переносом зарядовой и спиновой плотности между электронным и дырочным центрами, "неопределенной валентностью" $[NiO_6]^{9\pm\delta}$ или $Ni^{3\pm\delta}$ ($0\leq \delta \leq 1$) и величиной спина $0 \leq \langle S\rangle \leq 1$.

Работа организована следующим образом. В разделе II мы описываем явление диспропорционирования в никелатах, в разделах III–V представляем модель зарядовых триплетов, псевдоспиновый формализм и эффективный гамильтониан с акцентом на двухчастичный, или бозонный, перенос. В разделах VI и VII мы представляем краткую информацию о модели эффективного поля и результаты расчета фазовых диаграмм T–V и T–t_b в рамках U-V-модели (атомный предел) и расширенной U–V–t_b-модели. В разделе VIII дано обобщение основных результатов. В дополнительных материалах приводится более подробное описание теории эффективного поля применительно к нашей модели и краткий комментарий об особенностях магнитной структуры никелатов.

II. Анти-JT диспропорционирование в никелатах. Все JT-конфигурации d-ионов включают один e_g-электрон или одну e_g-дырку сверх стабильных, полностью или наполовину заполненных оболочек. В этом смысле они похожи на конфигурации многочисленного семейства ионов с одним ns-электроном сверх заполненных оболочек, такие как $6s$-электрон в Hg^+, Tl^{2+}, Pb^{3+}, Bi^{4+}. Эти ионные конфигурации неустойчивы по отношению к реакции диспропорционирования или даже не существуют [20]). Так, в $BaBiO_3$ вместо номинальной валентности 4+ висмут предпочитает стабильные валентные состояния Bi^{3+} и Bi^{5+} с полностью заполненными оболочками. Однако, в отличие от ионов с ns-электронами, для JT-ионов мы имеем дело с орбитальным вырождением для e_g-электронов/дырок, а значит, возможна конкуренция между эффектом ЯТ, приводящим к орбитальному упорядочению [4], и эффектом анти-JT-диспропорционирования, что приводит к образованию системы электронных и дырочных центров S-типа с орбитально невырожденным основным состоянием [5, 6], эквивалентной системе эффективных композитных спин-синглетных или спин-триплетных бозонов в немагнитной ("однозонные") или магнитной ("двухзонные" JT-магнетики) решетке [6].

Стабильность JT-фазы определяется как большим положительным значением локальной корреляционной энергии U, энергии JT-стабилизации [4], так и сильной вибронной редукцией одночастичных интегралов переноса.

Измерения ESR (электронного парамагнитного резонанса) [21] и оптических спектров [22] выявили четкие признаки JT-эффекта, связанного с низкоспиновым (*Low Spin* – LS) основным состоянием примесных ионов Ni^{3+} в перовските $LaAlO_3$. Однако номинально ионы Ni^{3+} не обнаруживают значительных следов JT-искажения и орбитального порядка (*Orbital Order* – OO) в никелатах $RNiO_3$ с близкой к $LaAlO_3$ структурой перовскита [23], как ниже, так и выше температуры перехода MIT, что является косвенным признаком зарядового диспропорционирования в никелатах.

Симметричное анти-ян-теллеровское d-d-диспропорционирование по схеме

$$\mathrm{Ni}^{3+} + \mathrm{Ni}^{3+} \to \mathrm{Ni}^{2+} + \mathrm{Ni}^{4+} \Leftrightarrow \mathrm{Ni}^{4+} + \mathrm{Ni}^{2+}$$

$$\left(d^7 + d^7 \to d^8 + d^6 \Leftrightarrow d^6 + d^8\right) \qquad (1)$$

с образованием системы электронных d^8 и дырочных d^6 центров, отличающихся парой электронов/дырок, является альтернативным и конкурирующим механизмом снятия орбитального вырождения для ионов $Ni^{3+}(t_{2g}^6 e_g)$ [5, 6, 24–28] и подавления JT-эффекта в никелатах. Очевидно, что в системах с сильной d-p-гибридизацией реакция диспропорционирования вместо наивной ионной картины (1) должна быть записана на "кластерном" языке следующим образом

$$[\mathrm{NiO}_6]^{9-} + [\mathrm{NiO}_6]^{9-} \to$$

$$[\mathrm{NiO}_6]^{10-} + [\mathrm{NiO}_6]^{8-} \Leftrightarrow [\mathrm{NiO}_6]^{8-} + [\mathrm{NiO}_6]^{10-}\,. \qquad (2)$$

Кластерный формализм фактически является обобщением теории поля лигандов, в которой одночастичные состояния t_{2g} и e_g описываются как молекулярные орбитали, или линейные комбинации атомных $3d$ орбиталей катиона и $2p$ орбиталей лигандов. Этот подход сразу же учитывает локальную точечную симметрию катиона и обобщает хорошо известный и до сих пор популярный атомно-молекулярный подход (см., например, [29]), в котором кластеры представляют собой сложные объекты, описываемые комбинацией атомных состояний

$$\mathrm{Ni}^{3+} \to [\mathrm{NiO}_6]^{9-} : 3d^7; 3d^8\underline{L}; 3d^9\underline{L}^2\,,$$

$$\mathrm{Ni}^{2+} \to [\mathrm{NiO}_6]^{10-} : 3d^8; 3d^9\underline{L}; 3d^{10}\underline{L}^2\,,$$

$$\mathrm{Ni}^{4+} \to [\mathrm{NiO}_6]^{8-} : 3d^6; 3d^7\underline{L}; 3d^8\underline{L}^2\,,$$

где $\underline{L}$ обозначает лигандную дырку. Кластерная модель предполагает замену катионно-анионной системы в никелатах решеткой кластеров NiO_6 ($Ni^{2+,3+,4+}$-центры), волновые функции типа Ванные которых эффективно учитывают p-d-ковалентность и эффекты "отрицательной энергии переноса заряда" [29]. Обратим особое внимание на правую часть выражений (1)–(2), указывающих на возможность реализации как классического ("химического") диспропорционирования с образованием центров с определенным зарядом $n \pm 1$, так и квантового ("физического") диспропорционирования с образованием квантовых суперпозиций $n \pm 1$-центров с неопределенной валентностью. При этом электронный $(n+1)$ и дырочный $(n-1)$ центры отличаются парой электронов, представляющих собой эффективный композитный бозон.

Современные представления о диспропорционировании в никелатах обычно ограничиваются представлением о классической системе электронных и дырочных центров типа Ni^{2+} и Ni^{4+} или $Ni^{3\pm\delta}$ как результате отрицательных значений параметра локальных корреляций U (модель отрицательной U) или "отрицательной энергии переноса заряда Δ" (см., например, [25, 29, 30]) без какого-либо анализа фундаментальной роли нелокальных корреляций и двухчастичного (бозонного) переноса в формировании электронной и магнитной структуры.

III. Модель зарядового триплета: псевдоспиновый формализм. Следуя замечательной

Таблица 1. Псевдоспиновая, спиновая и орбитальная структура трех зарядовых центров NiO_6 в ортоникелатах $RNiO_3$

d-центр	Ион	Кластер	Проекция псевдоспина	Спин	Орбитальное состояние
электронный, d^8	Ni^{2+}	$[NiO_6]^{10-}$	$M=-1$	$S=1$	$t_{2g}^6e_g^2;{}^3A_{2g}$
ян-теллеровский, d^7	Ni^{3+}	$[NiO_6]^{9-}$	$M=0$	$S=1/2$	$t_{2g}^6e_g^1;{}^2E_g$
дырочный, d^6	Ni^{4+}	$[NiO_6]^{8-}$	$M=+1$	$S=0$	$t_{2g}^6;{}^1A_{1g}$

идее Райса и Снеддона [31], развитой нами для двумерных купратов и других JT-магнетиков [5, 6, 28, 32, 33], мы предлагаем обобщенную модель эффективных зарядовых триплетов для описания электронной структуры и фазовых диаграмм $RNiO_3$, которая предполагает рассмотрение некоторой высокосимметричной “родительской” конфигурации с идеальными октаэдрами NiO_6, низкоэнергетическое состояние которых образовано зарядовым триплетом $[NiO_6]^{10-,9-,8-}$ (номинально $Ni^{2+,3+,4+}$) с различными спиновыми и орбитальными основными состояниями. Мы связываем три зарядовых состояния кластера NiO_6 с тремя проекциями псевдоспина $\Sigma=1$ и используем известную спиновую алгебру и другие методы, хорошо зарекомендовавшие себя для спиновых магнетиков, для описания зарядовых степеней свободы никелатов в “координатном” представлении вместо традиционного для моделей на основе DFT **k**-представления. Псевдоспиновая, спиновая и орбитальная структура зарядовых NiO_6-центров в никелатах представлена в табл. 1. В простейшем приближении ниже мы пренебрегаем как возможным различием d-p-структуры одночастичных t_{2g}- и e_g-состояний для разных компонент зарядового триплета, так и вкладом неактивной полностью заполненной t_{2g}^6-оболочки с $S=0$ в различные спиновые и орбитальные взаимодействия.

Формально, локальный псевдоспин $\Sigma=1$ подразумевает восемь (три “дипольных” и пять “квадрупольных”) независимых операторов и соответствующих параметров локального зарядового порядка. В неприводимых компонентах это

$$\Sigma_0=\Sigma_z;\Sigma_\pm=$$

$$=\mp\frac{1}{\sqrt{2}}(\Sigma_x\pm i\Sigma_y);\Sigma_z^2;\Sigma_\pm^2;T_\pm=\frac{1}{2}\{\Sigma_z,\Sigma_\pm\}.$$

Величина $n_{e_g}=1-\langle\hat{\Sigma}_z\rangle$ – локальное среднее число e_g-электронов, $\Delta n=\langle\hat{\Sigma}_z\rangle$ определяет отклонение от половинного заполнения. Операторы $P_0=(1-\Sigma_z^2)$; $P_\pm=\frac{1}{2}\Sigma_z^2(1\pm\Sigma_z)$ фактически являются проекционными операторами на зарядовые состояния с псевдоспиновой проекцией $M=0$, ±1 соответственно, а средние $\langle P_0\rangle$, $\langle P_\pm\rangle$ фактически являются локальными плотностями для соответствующих зарядовых состояний. Операторы $\Sigma_\pm$ и $T_\pm$ изменяют проекцию псевдоспина на ±1. Операторы $\Sigma_\pm^2$ изменяют псевдоспиновую проекцию на ±2, поэтому их можно рассматривать как операторы рождения/уничтожения для эффективного композитного бозона как сверхпроводящего носителя [34]. Соответствующие локальные средние $\langle\Sigma_\pm\rangle$, $\langle T_\pm\rangle$, $\langle\Sigma_\pm^2\rangle$ будут описывать различные варианты “недиагонального” зарядового порядка, в частности, когерентные металлические и сверхпроводящие состояния.

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

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

($\Gamma = A_{1g},A_{2g},E_g$ – неприводимое представление локальной точечной группы), включающего спин-орбитальный JT квартет $|10;E_g\mu;\frac{1}{2}\nu\rangle$ с $M=0$ и спин-зарядовый квартет с $M=\pm1$, включающий синглет $|1+1;A_{1g}0;00\rangle$ и триплет $|1-1;A_{2g}0;1m\rangle$, где $\mu=0,\,2$, $\nu=\pm\frac{1}{2}$, $m=0,\,\pm1$ ($|E_g0\rangle\propto d_{z^2};|E_g2\rangle\propto$ $\propto d_{x^2-y^2}$), и рассмотреть низкоэнергетическую физику для никелатов, образованных системой таких октетов. Такой подход позволяет в самом общем виде учесть эффекты конкуренции различных степеней свободы.

Для того чтобы разработать минимальную модель низкоэнергетической электронной структуры никелатов, ниже мы сосредоточимся на рассмотрении только зарядовой степени свободы, пренебрегая электронно-решеточным и сверхобменным взаимодействиями, а также эффектами вибронно-редуцированного одночастичного транспорта. В этом приближении локальная структура октетов будет сведена к четырехкратно вырожденному JT уровню с $M=0$, синглету с $M=+1$ и спиновому триплету с $M=-1$. Кроме того, мы ограничимся рассмотрением кубической перовскитной структуры Ni-центров и учетом nn-взаимодействия ближайших соседей. Такая минимальная модель описывает не ян-теллеровскую, а скорее “анти-ян-теллеровскую” физику никелатов, как JT-магнетиков, неустойчивых по отношению к переносу заряда с образованием CD-фаз.

IV. Эффективный низкоэнергетический гамильтониан. Эффективный гамильтониан центров NiO_6 для описания зарядовой степени свободы будет сведен всего к трем членам, энергии локальных и нелокальных зарядовых корреляций и двухчастичного транспорта. Эффективный гамильтониан изолированных центров NiO_6 включает только локальные корреляции

$$\hat{H}_{\mathrm{loc}} = \frac{U}{2}\sum_i \hat{\Sigma}_{iz}^2 \tag{3}$$

– аналог одноионной аксиальной спиновой анизотропии, описывающей эффекты "начального" псевдоспинового расщепления. Положительные значения параметра локальных корреляций $U>0$ стабилизируют спин-орбитальный JT квартет $|10; E_g\mu; \frac{1}{2}\nu\rangle$, который представляет собой $[NiO_6]^{9-}$-центры, соответствующие псевдоспиновой проекции $M=0$, тогда как отрицательные значения $U<0$ стабилизируют диспропорционированную систему спин-зарядовых $[NiO_6]^{10-,8-}$-центров, соответствующих псевдоспиновой проекции $M=\pm 1$. В соответствии с экспериментальными данными о наблюдении JT-эффекта для хорошо изолированных ионов Ni^{3+} в $LaAlO_3;Ni^{3+}$ [21, 22] ниже мы выбираем положительный знак для параметра U в никелатах. Однако при положительном значении U диспропорционирование возможно только при достаточно большом значении экранированного кулоновского межцентрового взаимодействия, или нелокальных корреляций, описываемых эффективным гамильтонианом

$$\hat{H}_{\mathrm{nloc}} = \frac{1}{2}V\sum_{i\neq j} \hat{\Sigma}_{iz}\hat{\Sigma}_{jz}\,, \tag{4}$$

– аналогом двухионной спиновой анизотропии, или изинговского обмена. Нелокальные корреляции являются движущей силой классического диспропорционирования ("site-centered" зарядовый порядок, или CO-фаза) с G-типом упорядочения спин-триплетных электронных и бесспиновых дырочных центров, что, при учете только nn-взаимодействий ближайших соседей, соответствует парамагнитной фазе.

V. Перенос эффективного бозона и бозонный двойной обмен. Эффекты переноса заряда играют важную роль в формировании спин-зарядовой структуры никелатов. Эффективный гамильтониан двухчастичного переноса

$$\hat{H}_{tr}^{(2)} = -\frac{1}{2}t_b\sum_{i\neq j}\left(\hat{\Sigma}_{i+}^2\hat{\Sigma}_{j-}^2 + \hat{\Sigma}_{i-}^2\hat{\Sigma}_{j+}^2\right) \tag{5}$$

эквивалентен гамильтониану переноса эффективных композитных двухэлектронных спин-триплетных бозонов с конфигурацией $e_g^2;{}^3A_{2g}$ и интегралом переноса t_b. Введя операторы рождения/уничтожения $\hat{B}_\mu^\dagger/\hat{B}_\mu$ для эффективного композитного бозона и выбрав спиновую компоненту $\mu=0,\pm 1$, мы перепишем гамильтониан $\hat{H}_{tr}^{(2)}$ следующим образом

$$\hat{H}_{tr}^{(2)} = -t_b\sum_{i\neq j,\mu}\hat{B}_{i\mu}^\dagger\hat{B}_{j\mu}\,. \tag{6}$$

В отличие от классических корреляционных вкладов (3) и (4) квантовый оператор переноса $\hat{H}_{tr}^{(2)}$ не сохраняет проекцию локального псевдоспина Σ_{iz}, т.е. локального зарядового состояния. Другими словами, этот оператор, не изменяя проекцию общего псевдоспина (общего заряда), приводит к переносу зарядовой плотности со смешением локальных зарядовых состояний с проекциями псевдоспинов $M=\pm 1$, появлению неопределенности зарядового состояния кластеров NiO_6 со средним зарядом (валентностью) $[NiO_6]^{9\pm\delta}$ ($Ni^{3\pm\delta}$) и образованию CDq-фазы квантового диспропорционирования.

Действительно, учет двухчастичного транспорта в приближении молекулярного поля приводит к образованию локальных квантовых суперпозиций

$$|\delta\rangle = \cos\alpha\,|+1\rangle + \sin\alpha\,|-1\rangle, \tag{7}$$

где $\delta=\langle\Sigma_z\rangle=\cos 2\alpha$. Естественно, что квантовые суперпозиции (7) при $|\delta|<1$ принципиально отличаются от классических состояний с соответствующей плотностью заряда. Так, при $\delta=0$ мы имеем дело с локальной суперпозицией Ni^{2+}- и Ni^{4+}-центров, а не с Ni^{3+}-центром. Для различения классических и квантовых состояний с формально одинаковым значением δ мы можем использовать значение параметра локального порядка $\langle\Sigma_z^2\rangle$, равное единице для любой суперпозиции (7) и равное нулю для Ni^{3+}-центра, соответствующего псевдоспиновой проекции $M=0$.

Перенос эффективного локального композитного спин-триплетного бозона соответствует переносу не только зарядовой, но и спиновой плотности с сохранением проекции обычного спина, но с появлением неопределенности значения локального спина, так что оператор $\hat{H}_{tr}^{(2)}$ по сути также является нетрадиционным спиновым оператором, или бозонным двойным обменом по аналогии с традиционным двойным обменом Зинера [35–37]. Однако эта спиновая зависимость нетривиальна. Гамильтониан, инициирующий транспорт, бесспиновый, что позволяет представить $\hat{H}_{tr}^{(2)}$ в полуклассическом приближении [36, 38] как

$$\hat{H}_{tr}^{(2)} = -t_b\sum_{i\neq j} S_{ij}\hat{B}_i^\dagger\hat{B}_j\,, \tag{8}$$

где S_{ij} – интеграл перекрывания спиновых функций в общей системе координат, который в простейшем случае может быть выражен через угол θ_{ij} между спиновыми/магнитными моментами $\mathbf{S}_i$ и $\mathbf{S}_j$ [7]:

$$S_{ij} = \cos^2 \frac{\theta_{ij}}{2}. \tag{9}$$

Фактор S_{ij} явно максимален для ферромагнитной ориентации магнитных моментов соседних узлов, что традиционно связывают с ферромагнитной природой двойного обмена и попытками ввести эффективный спиновый гамильтониан гейзенберговского типа. Однако гамильтониан переноса не позволяет разделить зарядовые и спиновые степени свободы. Появление квантовой неопределенности значения локального спина с локальной спиновой плотностью в суперпозициях (7)

$$\rho_s = \sin^2 \alpha = \frac{1 \pm |\delta|}{2} \tag{10}$$

указывает на принципиальную невозможность связать оператор переноса с эффективным спиновым гамильтонианом, как это часто делается в теории традиционного (“одночастичного”) двойного обмена Зинера [35–38].

Двухчастичный перенос во всех JT-магнетиках может быть реализован через два последовательных одночастичных процесса с переносом электрона/дырки e_g, поэтому интеграл переноса композитного бозона t_b может быть оценен следующим образом:

$$t_b \approx t^2_{e_g e_g}/\Delta_{e_g e_g} \approx J_{\text{kin}}(e_g e_g), \tag{11}$$

где $t_{e_g e_g}$ – интеграл одночастичного переноса e_g-e_g, $\Delta_{e_g e_g}$ – средняя энергия переноса, $J_{\text{kin}}(e_g e_g)$ – кинетический вклад в сверхобменный интеграл Ni^{2+}-O-Ni^{2+}. Зависимость интеграла $J(e_g e_g)$ от угла θ сверхобменной связи катион–анион–катион, полученная по данным для перовскитов $RFeO_3$ и $RCrO_3$ (см., например, [39, 40]), показана на рис. 1. Отметим относительно большое значение $J(e_g e_g)$, а также тот факт, что с учетом известных данных об углах θ в никелатах [1, 41], обменный интеграл $J(e_g e_g)$, а значит и интеграл переноса эффективного композитного бозона t_b, при переходе от $LuNiO_3$ к $LaNiO_3$ увеличится примерно в два раза. Кстати, использование популярного приближения $J(e_g e_g) \propto \cos^2 \theta$ [1, 39, 40] дает в том же диапазоне углов θ увеличение интеграла $J(e_g e_g)$ всего на 20 %. Обратим внимание на расхождение в данных по углам сверхобменной связи Ni–O–Ni в статьях [1, 41], которое особенно существенно для “тяжелых” никелатов.

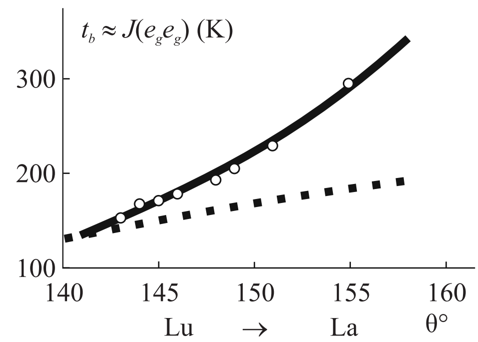

Рис. 1. Зависимость сверхобменного интеграла $J(e_g e_g) \approx t_b$ от угла сверхобменной связи, пустые кружки – оценки на основе экспериментальных данных для перовскитов $RFeO_3$ и $RCrO_3$ [39, 40] (линия проведена на глаз), пунктирная линия показывает упрощенную зависимость $J(e_g e_g) \propto \cos^2 \theta$. Lu → La указывает направление роста угла сверхобменной связи в ряду никелатов

Сравнение матричных элементов, а точнее, средних значений операторов нелокальных корреляций и переноса бозона в состоянии $|\delta_1 \delta_2\rangle$ пары ближайших центров, описываемых квантовыми суперпозициями (7)

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

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

указывает на загадочную конкуренцию этих двух зарядовых взаимодействий. Минимальная энергия $(-V)$ для нелокальных корреляций реализуется только для CO-фазы ($\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = \frac{\pi}{2}$ или, наоборот, $\alpha_2 = 0$, $\alpha_1 = \frac{\pi}{2}$), тогда как минимальная энергия переноса $(-\frac{1}{2} t_b)$ реализуется для CDq-фазы с предельно квантовыми суперпозициями с $\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{\pi}{4}$, но $S_{12} = 1$, т.е. для ферромагнитной ориентации спина. Кстати, наличие спинового фактора S_{12} указывает на значительное уменьшение энергии переноса бозона в спин-парамагнитной фазе.

Таким образом, в отличие от нелокальных корреляций, двухчастичный, или бозонный, перенос является движущей силой формирования квантовой CDq-фазы со средними, но квантово-механически неопределенными значениями заряда и спина для NiO_6-центров, описываемых квантовыми суперпозициями (7). Перенос заряда и спиновой плотности в CDq-фазе активирует антиферромагнитный nn-сверхобмен Ni^{2+}–O^{2-}–Ni^{2+}, запрещенный в CO-фазе, а также новый механизм ферромагнитного бозонного двойного обмена.

Характер зарядово-диспропорционированного состояния в никелатах будет определяться конкуренцией CO–CDq из-за двух конкурирующих межцентровых взаимодействий, потенциальной энергии $\hat{H}_{\mathrm{nloc}}$ (4) и кинетической энергии композитных бозонов $\hat{H}^{(2)}_{tr}$. Действительно, в CO-фазе двухчастичный перенос "не работает" и, наоборот, в предельном квантовом случае $\delta = 0$ вклад нелокальных корреляций выключается. Возможно, наиболее интригующей особенностью квантового транспорта композитных спин-триплетных бозонов в фазе CDq является перспектива формирования уникальных фазовых состояний, таких как спин-триплетная сверхпроводимость или "суперсолид" [34]. В этой связи отметим недавнее обнаружение сверхпроводящих свойств в смешанновалентных никелатах $La_3Ni_2O_7$ [42].

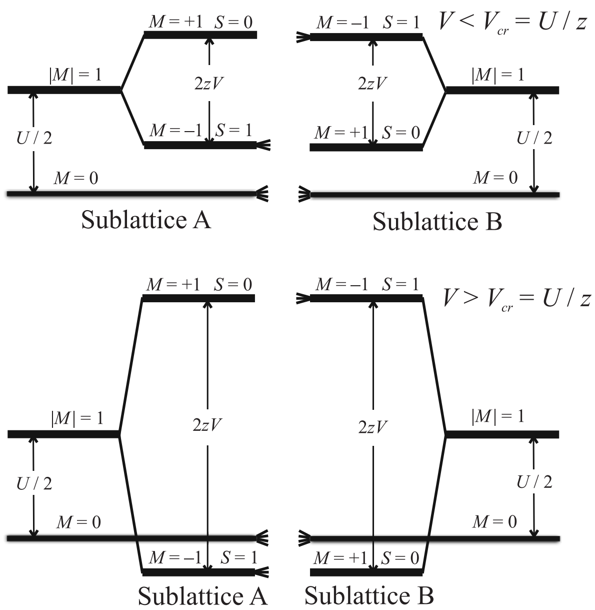

Рис. 2. Схема энергетического спектра октетов кластеров NiO_6 в двух подрешетках модельного ортоникелата в основном состоянии: верхняя панель $V < V_{cr}$, нижняя панель $V > V_{cr}$

VI. Теория эффективного поля. Модель зарядовых триплетов и псевдоспиновый формализм указывают на возможность описания зарядовых состояний в никелатах методами, хорошо известными в теории спиновых магнетиков, прежде всего простой теорией эффективного поля (*Effective Field* – EF), являющейся обобщением теории среднего поля, которая представляет собой хорошую отправную точку для физически ясного полуколичественного описания сильно коррелированных систем [32]. В приближении эффективного поля точно учитываются все локальные (on-site) взаимодействия, а все межцентровые взаимодействия учитываются в рамках приближения молекулярного поля (*Mean Field Approximation* – MFA).

Ниже мы ограничимся рассмотрением двухподрешеточной (A и B) модели, введя два параметра зарядового порядка, ферро- и антиферро-типа:

$$\Delta n = \frac{1}{2}(\langle\langle\hat{\Sigma}_{zA}\rangle\rangle + \langle\langle\hat{\Sigma}_{zB}\rangle\rangle)\,,\; l = \frac{1}{2}(\langle\langle\hat{\Sigma}_{zA}\rangle\rangle - \langle\langle\hat{\Sigma}_{zB}\rangle\rangle)\,, \quad (14)$$

где $\langle\langle ... \rangle\rangle$ – термодинамическое среднее. Мы рассматриваем чистые никелаты с половинным заполнением, т.е. $\Delta n = 0$.

Не останавливаясь на достаточно рутинном и хорошо известном изложении элементов теории эффективного поля для рассматриваемой упрощенной U–V–t_b-модели (см. дополнительные материалы), перейдем к изложению основных результатов.

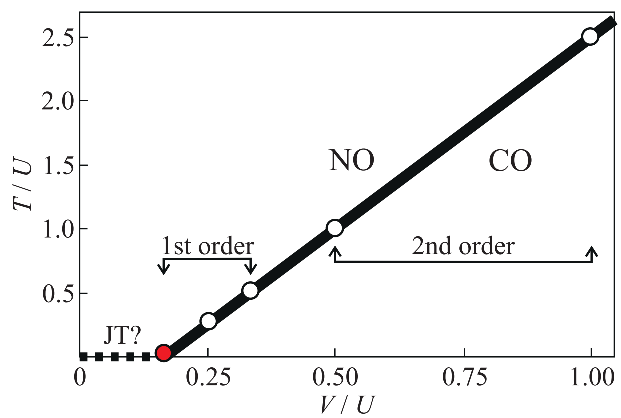

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость температуры перехода CO–NO от параметра нелокальных корреляций в атомном пределе модели (T–V-фазовая диаграмма). Линия проведена на глаз

VII. Основные результаты и обсуждение. На рисунке 2 показан модельный энергетический спектр октетов Ni-центров в двух подрешетках модельного никелата в атомном пределе. Очевидно, что при $V < V_{cr} = U/z$, где z – координационное число ($= 6$ для кубического перовскита) основное состояние Ni-центров соответствует JT квартету (см. верхнюю панель на рис. 2), а при $V > V_{cr}$ основное состояние Ni-центров соответствует электронному(дырочному) центру в A(B) подрешетке (см. нижнюю панель на рис. 2). Спектр на рис. 2 позволяет найти энергии одночастичного и двухчастичного оптических переходов с переносом заряда в CO фазе никелатов ($\Delta_1 = zV - U$ и $\Delta_2 = 4zV$ соответственно) и оценить параметры локальной и нелокальной корреляции. К сожалению, имеющиеся оптические данные для никелатов [43] крайне скудны.

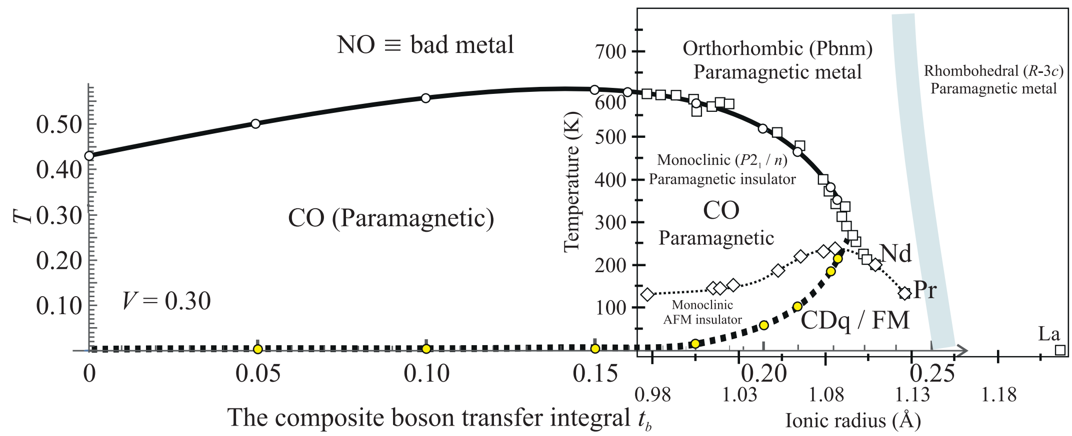

Рис. 4. (Цветной онлайн) Модельная T–t_b-фазовая диаграмма для никелатов. Зависимость критических температур переходов CDq–CO (заполненные кружки и жирная пунктирная линия) и CO–NO (пустые кружки и сплошная жирная линия) от величины интеграла переноса композитного бозона t_b и сравнение с экспериментальными данными по T_{MIT} (квадраты) и T_N (ромбы и пунктирная линия) с указанием кристаллической, электронной и магнитной структуры для различных ортоникелатов $RNiO_3$ [3]. Кривые проведены на глаз, T, V и t_b указаны в единицах U

Используя выражение для свободной энергии, мы рассчитали зависимость $f(l)$ от параметра порядка l для разных температур и разных значений параметра V в единицах $U>0$, при $t_b=0$ (см. (S7) и рис. S1 в дополнительных материалах) и построили фазовую диаграмму T–V модельного никелата в атомном пределе (U–V-модель), представленную на рис. 3. Здесь линия $T(V)$ разделяет низкотемпературную диэлектрическую CO-фазу с классическим зарядовым диспропорционированием и высокотемпературную неупорядоченную NO-фазу, которую мы связываем с квази-металлической фазой.

Переход CO–NO реализуется только при $V>V_{cr}=\frac{1}{z}U=\frac{1}{6}U$, так что при $V=V_{cr}$ и $T=0$ свободные энергии фаз CO и NO совпадают, температура перехода обращается в нуль, $T_{\text{CO}}=0$. При $V<V_{cr}$ может быть реализовано кооперативное JT упорядочение. При $V>V_{cr}$ температура перехода CO–NO растет почти линейно с увеличением параметра V. Анализ кривых $f(l)$ (см. рис. S1 в дополнительных материалах) показывает, что эта зависимость при $V_{cr}<V\leq\frac{1}{3}U$ характерна для фазовых переходов первого рода, а при $V\geq\frac{1}{2}U$ – для фазовых переходов второго рода. В промежуточной области $\frac{1}{3}U<V<\frac{1}{2}U$ наблюдаются особенности, характерные как для фазовых переходов второго, так и первого рода. Высокотемпературная NO-фаза стабильна во всем температурном диапазоне вплоть до самых низких температур. В то же время низкотемпературная диэлектрическая CO-фаза становится стабильной значительно выше критической температуры T_{CO}, то есть максимальной температуры, при которой свободные энергии фаз NO и CO совпадают. Таким образом, фазовое разделение можно считать типичным свойством никелатов.

Включение квантового эффекта переноса композитного бозона $\hat{H}_{tr}^{(2)}$ в модели U–V–t_b приводит к фундаментальной перестройке как основного состояния, фазовых переходов, так и температурной фазовой диаграммы никелатов (см. рис. S2 и S3 в дополнительных материалах). При достаточно малых значениях интеграла переноса t_b по сравнению с параметром V температурный диапазон существования фазы CDq оказывается малым, так что небольшое повышение температуры приводит к фазовому переходу CDq–CO в классическую диспропорционированную фазу с последующим переходом CO–NO в квазиметаллическую фазу NO. Однако конкуренция потенциальной и кинетической энергии эффективных композитных бозонов, т.е. нелокальных корреляций и двухчастичного переноса, приводит к неожиданному эффекту. С ростом значения интеграла переноса бозонов температура T_{CDq} перехода CDq–CO сначала медленно растет, будучи близкой к нулю, а затем при некотором критическом значении t_b^s начинает резко расти, в то время как температура T_{CO} перехода CO–NO в квази-металлическую фазу, т.е. температура перехода изолятор–металл, сначала медленно растет, достигает максимума, затем при $t_b\approx t_b^s$ начинает резко падать, и при некотором критическом значении t_b^* температуры T_{CO} и T_{CDq} становятся равными, а при $t_b>t_b^*$ выживает только фаза CDq. Параметр $|\delta|$, определяющий локальные квантовые суперпозиции (7), слабо растет с увеличением t_b на широком интервале, оставаясь близким к 1, а затем при $t_b \sim t_b^s$ начинает резко падать, обращаясь в ноль при $t_b \sim t_b^*$.

Все эти особенности хорошо иллюстрирует рис. 4, являющийся нашим основным результатом, где представлена фазовая T–t_b диаграмма при $V = 0.30$, соответствующем области слабо выраженных переходов первого порядка CO–NO. При простейшем предположении о линейной зависимости интеграла t_b от ионного радиуса R-ионов в диапазоне его реальных значений для ортоникелатов зависимость $T(t_b)$ прекрасно воспроизводит R-зависимость температур переходов парамагнитный изолятор–квази-металл для ортоникелатов $RNiO_3$ с $T_{\mathrm{MIT}} \neq T_N$ (R = Lu, ..., Sm) [3] при $U \approx 1000$ K, что немедленно приводит к $V \approx 300$ K. В этом случае значение интеграла переноса бозонов меняется с $t_b \approx 165$ K, соответствующего $LuNiO_3$, на $t_b = t_b^* \approx 225$ K, примерно соответствующее $SmNiO_3$, что, с учетом соответствующих углов сверхобмена [1], находится в хорошем качественном и количественном согласии с теоретическими предсказаниями, представленными на рис. 1.

При $t_b > t_b^*$ наша модель, в согласии с экспериментом, указывает на фундаментальное изменение характера MIT от NO$\rightarrow$ классическая парамагнитная CO фаза к NO$\rightarrow$ квантовая магнитная CDq фаза. Однако наблюдаемая сложная неколлинеарная антиферромагнитная структура $\mathbf{k} = (1/2,0,1/2)$ [1, 2] в этой фазе и необычная зависимость $T_{\mathrm{MIT}}(\mathrm{R}) = T_N(\mathrm{R})$ для R = Nd, Pr и близких составов указывают на ограниченность минимальной чисто зарядовой модели и необходимость учета весьма необычной конкуренции ферромагнитного бозонного двойного обмена и антиферромагнитного сверхобмена (см. дополнительные материалы), т.е. перехода к U–V–t_b-J-модели. Более реалистичная модель должна также учитывать заметное уменьшение значения параметра нелокальных корреляций V в ряду $LuNiO_3$–$LaNiO_3$.

VIII. Заключение. Мы представили новый чисто электронный сценарий перехода изолятор–квазиметалл в никелатах $RNiO_3$, основанный на минимальной $U - V$–t_b-модели, учитывающей единственную зарядовую степень свободы в рамках модели зарядовых триплетов, псевдоспинового формализма и теории эффективного поля, что обеспечивает физически ясное и математически тривиальное описание, характерное для традиционных спин-магнитных систем.

Минимальная модель принципиально отличается от традиционной модели Хаббарда, начиная с самой физической модели, локального гильбертова пространства, эффективного гамильтониана с основным CD состоянием и вывода о фундаментальной роли нелокальных корреляций и двухчастичного транспорта для описания зарядовой степени свободы и особенностей температурной фазовой диаграммы, а также зависимости $T_{\mathrm{MIT}}(\mathrm{R})$. Напомним, что традиционная модель Хаббарда рассматривает MIT как результат конкуренции ширины зоны W, определяемой интегралом одночастичного переноса t (интегралами в двухзонных моделях Хаббарда) и величиной локальных корреляций U. Требующие больших затрат времени методы на основе DFT могут дать правдоподобное полуколичественное описание некоторых особенностей MIT в никелатах, однако их количественная точность неизвестна [19] как из-за сомнений в адекватности DFT-описания затравочных некоррелированных орбиталей [19], так и из-за нерешенной проблемы адекватного учета локальных и нелокальных корреляций.

Несмотря на простоту модели, она воспроизводит основные особенности T-R-фазовой диаграммы для $RNiO_3$ при физически обоснованных оценках параметров U–V–t_b-модели. Высокотемпературная квази-металлическая фаза связана с неупорядоченной смешанно-валентной NO-фазой системы зарядовых триплетов, а диэлектрическая диспропорционированная CD-фаза состоит из низкотемпературной квантово-магнитной CDq-фазы и высокотемпературной классической парамагнитной CO-фазы, разделенных фазовым переходом CDq–CO (R = Lu,...,Sm), или только магнитной CDq-фазы (R = Nd, Pr). Для детального описания квантовой CDq-фазы необходимо выйти за рамки чисто зарядовой модели, учитывая необычную конкуренцию ферромагнитного бозонного двойного обмена и антиферромагнитного сверхобмена Ni^{2+}–O^{2-}–Ni^{2+}.

Предварительный анализ показывает, что псевдоспиновый формализм позволяет эффективно учесть электронно-решеточное взаимодействие, прежде всего важнейший вклад так называемой “дыхательной” моды локальных искажений центров NiO_6 и биполяронные эффекты, а также другие проявления важной роли электронно-решеточной связи, экспериментально наблюдаемые в никелатах [2]. Анализ электронно-решеточного взаимодействия, магнитной структуры и сверхпроводящих перспектив квантовой CDq фазы станет предметом ближайших работ.

Автор благодарен Ю. Д. Панову за ценные обсуждения.

Финансирование работы. Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FEUZ-2023-0017 (основной текст) и государственного задания для Института физики металлов Уральского отделения Российской академии наук (дополнительные материалы).

Конфликт интересов. Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

1. M. L. Medarde, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1679 (1997).
2. S. Catalano, M. Gibert, J. Fowlie, J. Íniguez, J.-M. Triscone, and J. Kreisel, Rep. Prog. Phys. **81**, 046501 (2018).
3. D. J. Gawryluk, Y. M. Klein, T. Shang, D. Sheptyakov, L. Keller, N. Casati, Ph. Lacorre, M. T. Fernandez-Díaz, J. Rodríguez-Carvajal, and M. Medarde, Phys. Rev. B **100**, 205137 (2019).
4. D. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge University Press, Cambridge (2014).
5. A. S. Moskvin, J. Phys.: Condens. Matter, **25**, 085601 (2013).
6. A. Moskvin, Magnetochemistry, **9**, 224 (2023).
7. А. С. Москвин, ЖЭТФ **167**, 412 (2025).
8. А. С. Москвин, Оптика и спектроскопия **121**, 515 (2016) [A. S. Moskvin, Opt. Spectrosc. **121**(4), 467 (2016)].
9. I. Leonov, N. Binggeli, Dm. Korotin, V. I. Anisimov, N. Stojic, and D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **101**, 096405 (2008).
10. E. Pavarini, E. Koch, A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. Lett. **101**, 266405 (2008).
11. M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
12. N. F. Mott, Rev. Mod. Phys. **40**, 677 (1968).
13. A. Subedi, O. E. Peil, and A. Georges, Phys. Rev. B **91**, 075128 (2015).
14. Y. Lu, Z. Zhong, M. W. Haverkort, and P. Hansmann, Phys. Rev. B **95**, 195117 (2017).
15. H. Park, A. J. Millis, and C. A. Marianetti, Phys. Rev. Lett. **109**, 156402 (2012).
16. J. Varignon, M. N. Grisolia, J. Íniguez, A. Barthélémy, and M. Bibes, npj Quantum Mater. **2**, 21 (2017).
17. G. G. Guzmán-Verri, R. T. Brierley, and P. B. Littlewood, Nature **576**, 429 (2019).
18. O. E. Peil, A. Hampel, C. Ederer, and A. Georges, Phys. Rev. B **99**, 245127 (2019).
19. A. B. Georgescu and A. J. Millis, Commun. Phys. **5**, 135 (2022).
20. H. Katayama-Yoshida, K. Kusakabe, H. Kizaki, and A. Nakanishi, Appl. Phys. Express **1**, 081703 (2008).
21. Т. А. Иванова, В. Е. Петрашень, Н. В. Чежина, Ю. В. Яблоков, ФТТ **44**, 1407 (2002) [T. Ivanova, V. Petrashen, N. Chezhina and Y. Yablokov, Phys. Solid State **44** 1468 (2002)].
22. M. N. Sanz-Ortiz, F.O Rodríguez, J. Rodríguez, and G. Demazeau, J. Phys.: Condens. Matter, **23**, 415501 (2011).
23. V. Scagnoli, U. Staub, A. M. Mulders, M. Janousch, G. I. Meijer, G. Hammerl, J. M. Tonnerre, and N. Stojic, Phys. Rev. B **73**, 100409(R) (2006).
24. A. S. Moskvin, Physica B **252**, 186 (1998).
25. I. I. Mazin, D. I. Khomskii, R. Lengsdor, J. A. Alonso, W. G. Marshall, R. M. Ibberson, A. Podlesnyak, M. J. Martínez-Lope, and M. M. Abd-Elmeguid, Phys. Rev. Lett. **98**, 176406 (2007).
26. А. С. Москвин, ФНТ **33**, 314 (2007) [A. S. Moskvin, Low Temp. Phys. **33**, 234 (2007)].
27. A. S. Moskvin, Phys. Rev. B **79**, 115102 (2009).
28. A. S. Moskvin, Phys. Rev. B **84**, 075116 (2011).
29. S. Johnston, A. Mukherjee, I. Elfimov, M. Berciu, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **112**, 106404 (2014).
30. M. Medarde, C. Dallera, M. Grioni, B. Delley, F. Vernay, J. Mésot, M. Sikora, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, Phys. Rev. B **80**, 245105 (2009).
31. T. M. Rice and L. Sneddon, Phys. Rev. Lett. **47**, 689 (1981).
32. A. Moskvin and Y. Panov, Condens. Matter, **6**, 24 (2021).
33. A. S. Moskvin and Yu. D. Panov, JMMM **550**, 169004 (2022).
34. R. Micnas, J. Ranninger, and S. Robaszkiewicz, Rev. Mod. Phys. **62**, 113 (1990).
35. C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
36. P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
37. P. G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
38. E. Müller-Hartmann and E. Dagotto, Phys. Rev. B **54**, R6819 (1996).
39. A. Moskvin, Magnetochemistry, **7**, 111 (2021).
40. А. С. Москвин, ЖЭТФ **132**, 607 (2021) [A. S. Moskvin, JETP **132**, 517 (2021)].
41. Y. M. Klein, M. Kozlowski, A. Linden, P. Lacorre, and M. Medarde, Cryst. Growth Des. **21**, 4230 (2021).
42. H. Sun, M. Huo, X. Hu J. Li, Z. Liu, Y. Han, L. Tang, Z. Mao, P. Yang, B. Wang, J. Cheng, D.-X. Yao, G.-M. Zhang, and M. Wang, Nature **621**, 493 (2023).
43. J. Ruppen, J. Teyssier, O. E. Peil, S. Catalano, M. Gibert, J. Mravlje, J. Triscone, A. Georges, and D. van der Marel, Phys. Rev. B **92**, 155145 (2015).