

Взаимосвязь между электронными корреляциями, магнитным состоянием и структурным ограничением в сверхтонких пленках LaNiO_3

Н. О. Вамбольд⁺¹⁾, Г. А. Сажаев*, И. В. Леонов^{×+}

⁺ Физико-технологический институт, Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

* Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

[×] Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 19 октября 2023 г.

После переработки 8 ноября 2023 г.

Принята к публикации 9 ноября 2023 г.

В данной работе представлено теоретическое исследование влияния электронных корреляций и структурного ограничения на электронные свойства и магнитное состояние тонких пленок LaNiO_3 (LNO), эпитаксиально осажденных на подложку (001) LaAlO_3 (LAO). В рамках применения метода $\text{DFT} + \text{U}$ были вычислены электронная структура, магнитные свойства и фазовое равновесие тонких пленок (LNO) толщиной 1.5 элементарной ячейки с обрывом связей по слою NiO_2 . Полученные результаты показывают сложное разнообразие электронных состояний, вызванное эффектами структурного ограничения, переноса заряда и электронных корреляций. Расчеты свидетельствуют о появлении зарядового расслоения ионов Ni с вектором (110) в интерфейсном слое NiO_2 антиферромагнитно упорядоченных тонких пленок LNO. Более того, электронные состояния как антиферромагнитные, так и ферромагнитные LNO/LAO демонстрируют большую орбитальную поляризацию ионов Ni в поверхностных слоях NiO_2 . Было высказано предположение, что решающую роль для объяснения фазового перехода металл-диэлектрик, экспериментально наблюдаемого в тонких пленках LNO/LAO, играет формирование кислородных дефектов.

DOI: 10.31857/S1234567823240035, EDN: nnptwy

1. Введение. Теоретическое и экспериментальное понимание электронной структуры, магнитных свойств и фазовой стабильности сверхтонких пленок и гетероструктур сильно коррелированных оксидов переходных металлов [1, 2] с перовскитной кристаллической структурой представляет собой фундаментальную проблему [3–12]. Послойный синтез на атомном масштабе с наноразмерной толщиной слоя и контролируемым составом позволяет создавать новые функциональные материалы с полезными свойствами для широкого спектра применений в электронике, спинтронике, накопителях энергии и т.д. [6–11]. В подобных материалах сложное взаимодействие между сильными корреляциями, фазовой стабильностью и структурным ограничением приводит к большому разнообразию физических свойств и фазовых диаграмм [1, 2]. Все это делает такие системы крайне интересными для фундаментальных и прикладных исследований [6–12].

Особый интерес связан с описанием электронной структуры и магнитных свойств тонких пленок

(и гетероструктур) LaNiO_3 , эпитаксиально осажденных на подложке из LaAlO_3 или SrTiO_3 (оба соединения – немагнитные диэлектрики с широкой энергетической щелью) [13–32]. LaNiO_3 (LNO) кристаллизуется в структуре перовскита с ромбоэдрической симметрией ($R\bar{3}c$) и является единственным представителем никелатов $R\text{NiO}_3$ (R – редкоземельный элемент), который остается металлом при любых температурах вследствие вырождения e_g орбиталей Ni (t_{2g} состояния полностью заселены) [3–5, 33–35]. Было показано, что LNO является материалом с отрицательным переносом заряда с электронной конфигурацией Ni $3d^8\bar{L}$ ($\bar{L}$ – дырочное $O\ 2p$ состояние). В отличие от LNO, другие представители $R\text{NiO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \dots, \text{Lu}$) демонстрируют переход металл-диэлектрик (MIT) при низких температурах (и высоком давлении) [3–5, 33–43]. MIT сопровождается структурным фазовым переходом, который характеризуется “breathing-mode” искажениями октаэдров NiO_6 и формированием заряд- (связь-) диспропорционированного состояния ионов Ni [44, 45], с чередующимися локальным магнит-

¹⁾e-mail: nikitavamb@gmail.com

ным $\text{Ni}^{2+} 3d^8$ и немагнитным спин-синглетным $3d^8 \underline{L}^2$ электронными состояниями. Интересно, что среди никелатов переход металл-диэлектрик в BiNiO_3 ассоциируется с “breathing-mode” искажениями и зарядовым упорядочением ионов Bi в A-узлах перовскита, в то время как заряд ионов Ni остается +2 [46, 47]. Кроме того, было показано, что зарядовое расслоение ионов Ni (волна зарядовой плотности) формируется в допированных дырками бесконечнослойных сверхпроводящих никелатах RNiO_2 [48–59].

В тонких пленках LNO структурное ограничение снимает вырождение e_g состояний, что приводит к искажению решетки перовскита со значительной орбитальной поляризацией ионов Ni в поверхностных слоях [6–32]. Кроме того, эффект структурного ограничения и сильные корреляции в частично заполненной Ni 3d оболочке в тонких пленках LNO (и гетероструктурах) приводят к фазовому переходу металл-диэлектрик, экспериментально наблюдаемому для систем с толщиной в несколько слоев LNO [6–12]. MIT зависит от толщины слоя LNO и эпитаксиальной деформации. Более того, было показано, что на электронную структуру и орбитальную поляризацию в тонких пленках LNO сильное влияние оказывают реконструкция поверхности и перенос заряда. Большое внимание привлекает сложное электронное поведение данных систем, что дает возможность тонкой настройки электронного состояния и магнитных свойств [60, 7, 11] путем эпитаксиальной деформации [6–32]. Тем не менее, свойства тонких LNO пленок остаются плохо изученными.

2. Результаты и обсуждение.

А. Детали расчетов. В данной работе было проведено исследование электронной структуры и магнитных свойств тонких пленок LaNiO_3 эпитаксиально осажденных на подложке (001) LaAlO_3 . В рамках применения метода DFT + U было исследовано влияние электронных корреляций, структурного ограничения и переноса заряда на электронную структуру и магнитное состояние [61, 62]. В ходе расчетов был использован асимметричный (001) LNO/LAO слэб с толщиной LNO пленки в 1.5 элементарные ячейки (у.с.) с обрывом связей по NiO_2 слою ($\sim 5.75 \text{ \AA}$ LNO пленка из двух NiO_2 слоев) [6–12]. LNO пленка лежит на подложке (001) LAO, которая описывалась с помощью метода сверхячейки (бралась толщиной в шесть слоев, $\sim 22.7 \text{ \AA}$) (см. рис. 1). LNO/LAO слэб содержит 8 ф.е. LNO и 24 ф.е. LAO, всего 160 атомов. Каждый Ni-O (Al-O) слой содержит четыре иона Ni (Al). Толщина вакуумного слоя составляла $\sim 16 \text{ \AA}$ (~ 4 у.с. LNO).

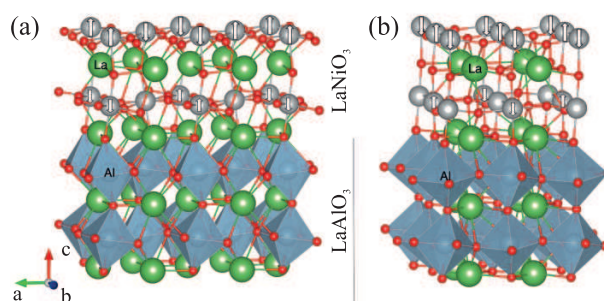


Рис. 1. (Цветной онлайн) Спин- и зарядово-упорядоченное состояние (001) LNO/LAO, полученное в рамках DFT + U структурной релаксации $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ (a) и C-типа АФМ (b)

DFT + U расчеты проводились в рамках обобщенного градиентного приближения Perdew–Burke–Ernzerhof [63], реализованного в пакете Quantum ESPRESSO [64, 65]. Были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы. Локальное кулоновское взаимодействие описано в приближении Дударева [62]. В согласии с предыдущими оценками $U_{\text{eff}} = U - J = 5 \text{ эВ}$ [21–32]. В расчетах не учитывалось спин-орбитальное взаимодействие и применялась поправка на дипольный момент, реализованная в [66]. В расчетах бралась подложка LAO с эпитаксиальным сжатием в плоскости ab (вследствие несоответствия постоянных решеток), с параметром решетки $a = 3.78 \text{ \AA}$. Отметим, что в объемном кристалле LNO экспериментальное значение $a = 3.832 \text{ \AA}$ при $T = 100 \text{ K}$ [5]. Очевидно, что DFT + U расчеты для подложек, подверженных растяжению в плоскости ab (например, для SrTiO_3 или DyScO_3 с постоянной решетки $a = 3.905 \text{ \AA}$ и $3.94 \text{ \AA}$ соответственно), приводят к усилению корреляционных эффектов и, следовательно, более сильной тенденции к локализации [8, 11, 21].

В рамках метода DFT + U была проведена полная структурная релаксация 1.5 у.с. LNO пленки и двух интерфейсных слоев LAO слэба. Для нижних четырех слоев LAO слэба атомные позиции были фиксированы (“квазиобъемный” слой LAO с $a = 3.78 \text{ \AA}$). Для релаксированных слоев допускались как наклон, так и вращение октаэдров NiO_6 (AlO_6), поскольку каждый слой Ni-O (Al-O) содержит четыре иона Ni (Al).

В данной работе было проведено исследование влияния дальнего магнитного упорядочения и зарядового расслоения ионов Ni, определяемые структурным ограничением, на свойства тонких пленок LNO/LAO. В расчетах были использованы разные типы магнитного упорядочения. В частности, фер-

ромагнитные (ФМ) и три различных антиферромагнитных (АФМ) упорядочения с вектором $\mathbf{q} = (110)$ (С-тип АФМ), (111) (G-тип АФМ), и АФМ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, соответственно. DFT + U расчеты проводились для “breathing-mode” искаженной решетки, с зарядовым упорядочением (CO) ионов Ni с вектором (111) . Данный шахматный (111) CO тип порядка наблюдается в диэлектрических фазах никелатов с перовскитной структурой $R\text{NiO}_3$, и сопровождается $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ АФМ [3, 4, 5].

Б. АФМ LNO/LAO. На рисунке 1 представлен результат структурной оптимизации асимметричного (001) LNO/LAO слэба. DFT + U расчеты дают заметное изменение межатомных Ni-O расстояний в LNO со значительным отклонением длин связей Ni-O от их неискаженных значений (средняя длина связи Ni-O 1.933 Å). Это приводит к тетрагональному искажению кристаллической решетки. Кристаллическая решетка “растянута” вдоль оси c на 4%. Результаты демонстрируют заметную деформацию (buckling) поверхностного слоя, ~ 0.3 Å. Для С-типа, G-типа и $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ АФМ состояний было получено металлическое решение, характеризуемое “breathing-mode” искажениями октаэдров NiO_6 и зарядовым расслоением ионов Ni в интерфейсном (нижнем) NiO_2 слое. В рамках структурной оптимизации были получены два узла Ni с заметно отличающимися средними длинами связи Ni-O (с “расширенным” и “сжатым” NiO_6 октаэдром) и магнитными моментами. Отметим, что средняя длина связи Ni-O в “расширенном” и “сжатом” октаэдре NiO_6 в интерфейсном слое составляет ~ 1.948 – 1.95 и 1.91 – 1.915 Å, разница в длинах связи составляет приблизительно 0.03 – 0.04 Å. Данное значение согласуется с разницей средних длин связи для других зарядово-диспропорциональных систем [67–71]. Полученные результаты дают примерно правильные октаэдры с длинами связи Ni-O 1.907/1.915 Å в/вне плоскости ab для “сжатого” NiO_6 октаэдра. Для “расширенного” октаэдра наблюдается заметное уменьшение длин связи вне плоскости ab по сравнению с длинами связи в плоскости ab , примерно от 1.934 до 1.955 Å и 1.907–1.971 Å для С-типа и $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ АФМ, соответственно. Наблюдается большая асимметрия длин внеплоскостных связей Ni-O, связанная со сдвигом иона Ni от центра NiO_6 октаэдра (полярное состояние) на ~ 0.05 Å.

На рисунках 2–5 приведены DFT + U расчеты зонной структуры и спектральных функций LNO/LAO для С-типа и $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ АФМ. DFT + U расчеты показывают слабое зарядовое расслоение Ni 3d состояний в нижнем NiO_2 слое [67, 68, 58]. Разница заселенностей Ni e_g состояний между $\text{Ni}^{3-\delta}$ и

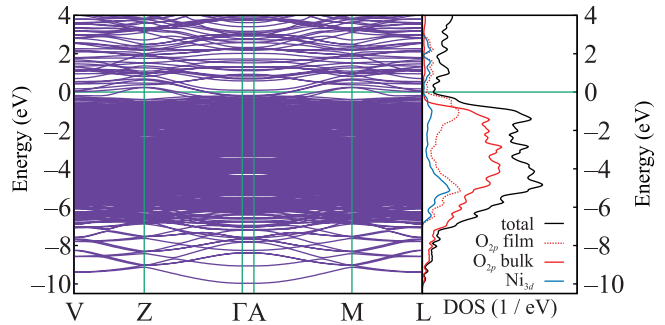


Рис. 2. (Цветной онлайн) DFT + U зонная структура и спектральные свойства LNO/LAO с АФМ С-типа. Уровень Ферми обозначен зеленой линией, $E_F = 0$ эВ

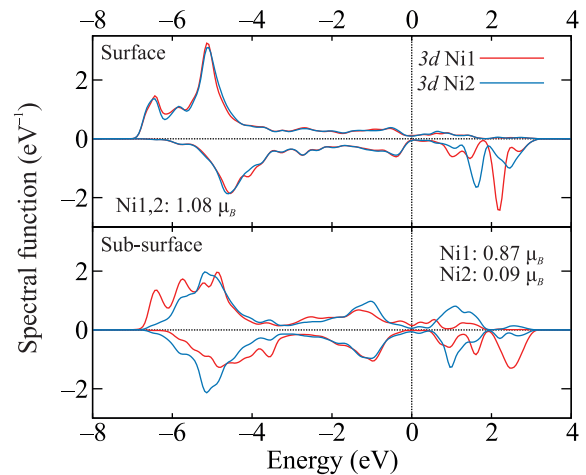


Рис. 3. (Цветной онлайн) DFT + U Ni 3d спектральные функции LNO/LAO для АФМ С-типа

$\text{Ni}^{3+\delta}$ узлами мала, около 0.09 (связь-упорядоченное состояние). Полученное состояние характеризуется вектором (110) . Более того, для интерфейсного слоя DFT + U расчеты дают два существенно разных Ni 3d магнитных состояния 0.8 и $0.08 \mu_B$ для ионов Ni с “расширенным” и “сжатым” кислородным октаэдрами, соответственно. Данное поведение напоминает

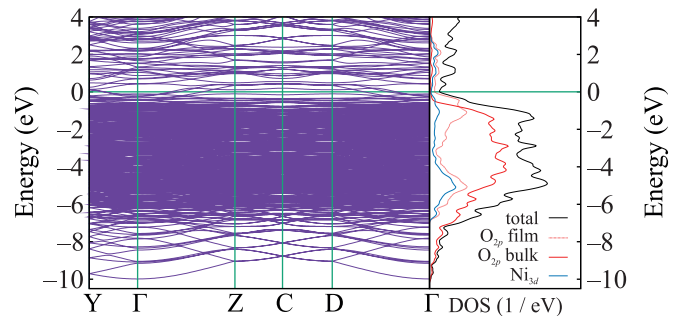


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зонная структура и спектральные функции LNO/LAO с $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ АФМ

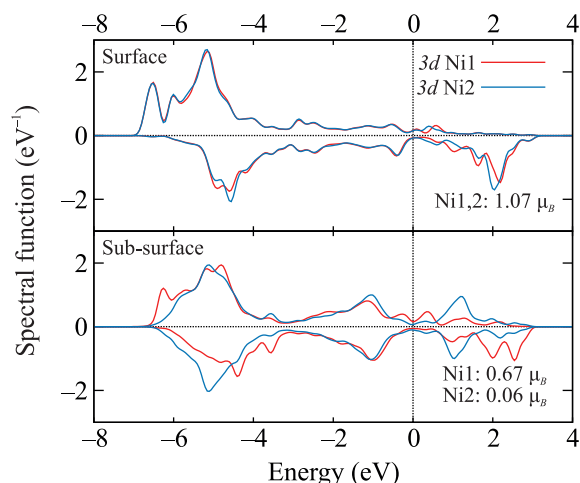


Рис. 5. (Цветной онлайн) Ni 3d спектральные функции LNO/LAO с $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ АФМ

сайт-селективный переход Мотта [70, 71], наблюдаемый для диэлектрических фаз редкоземельных никелатов [36, 43]. В дополнение, решение характеризуется сильной Ni 3d-O 2p гибридизацией, что приводит к спиновой поляризации близлежащих ионов кислорода с противоположным магнитным моментом $\sim 0.1 \mu_B$.

В отличие от нижнего слоя, заселенности Ni 3d состояний в поверхностном слое NiO₂ почти одинаковы (однородны), с разницей ~ 0.02 – 0.04 . Спиновые моменты Ni 3d состояний примерно одинаковы, около $1.08 \mu_B$ (для АФМ). Для поверхностного слоя расчеты DFT + U не дают какого-либо заметного “breathing-mode” искажения решетки и зарядового расслоения, что приводит к металлическому решению. Интересно отметить, что оптимизация структурно искаженного поверхностного слоя NiO₂ дает решетку с приблизительно равными средними длинами связей Ni-O. Это означает, что зарядовое расслоение ионов Ni и “breathing-mode” искажения решетки нестабильны в поверхностном слое NiO₂, в отличие от нижнего слоя, для которого искажения решетки и диспропорционирование заряда являются устойчивыми. В поверхностном слое Ni-O расстояния в/вне плоскости *ab* в квадратных пирамидах NiO₅ составляют 1.92/2.16–2.24 Å.

Отметим важность межслойного переноса заряда (из-за того, что поверхностный и подповерхностный слои NiO₂ различаются структурными и электронными свойствами). Таким образом, заселенность Ni 3d состояний в поверхностном слое на ~ 0.2 электрона меньше, чем в интерфейсных слоях NiO₂. Более того, для ионов Ni в поверхностном слое наблюдается значительная орбитальная поляризация (для спи-

на вниз), составляющая 0.58 (преимущественно заселены $3z^2 - r^2$ дырочные спин-вниз состояния), что обусловлено расщеплением 3d уровней и сильными корреляционными эффектами. Данный результат подразумевает решающую важность эффектов структурного ограничения и переноса заряда. Орбитальная поляризация Ni e_g состояний, включая оба спин-вверх и -вниз состояния, составляет около 0.12. Ионы Ni в интерфейсном слое NiO₂ демонстрируют слабую орбитальную поляризацию с противоположным знаком (с преобладающей заселенностью дырками $x^2 - y^2$ орбиталей), менее ~ 0.06 . DFT + U расчеты полной энергии показывают, что АФМ С-типа энергетически выгоднее по сравнению с АФМ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ на ~ 22 мэВ/Ni. Выигрыш полной энергии по сравнению с АФМ G-типа составляет ~ 16 мэВ/Ni.

В. ФМ LNO/LAO. На рисунках 6 и 7 показаны результаты расчета зонной структуры и спектраль-

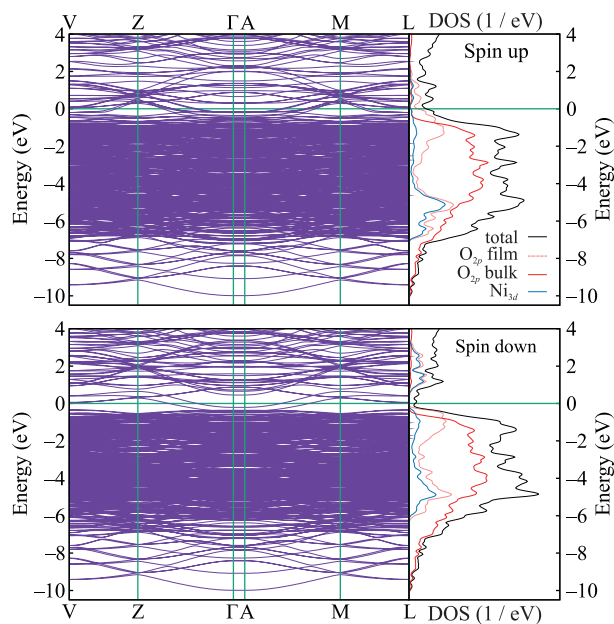


Рис. 6. (Цветной онлайн) Электронная структура ФМ LNO/LAO

ных функций ФМ LNO/LAO. По сравнению с АФМ LNO/LAO, расчеты не выявили свидетельств зарядового расслоения ионов Ni в плоскости и “breathing-mode” искажений для поверхностного и интерфейсного слоев NiO₂ (в ФМ). Структурная оптимизация в DFT + U дает примерно равные средние длины связи Ni-O: ~ 1.967 Å и ~ 1.937 Å для поверхностного и интерфейсного слоев, соответственно. В согласии с результатами для АФМ LNO/LAO, в интерфейсном слое обнаружена значительная асимметрия Ni-O связи между ионом Ni и верхним/нижним ионом

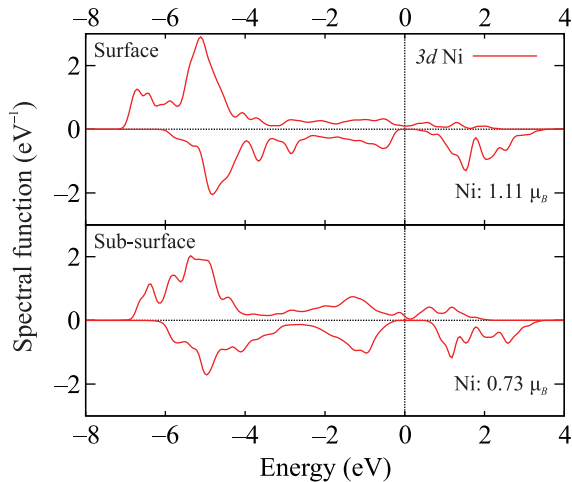


Рис. 7. (Цветной онлайн) Ni 3d спектральные функции ФМ LNO/LAO

кислорода, около 1.897 и 1.979 Å. Ион Ni смещен от центра октаэдра NiO₆ на ~ 0.04 Å (полярное состояние). Более того, для поверхностного слоя средние расстояния Ni–O связи в плоскости и вне плоскости существенно различаются, примерно 1.922 и 2.146 Å, соответственно.

Электронное и магнитное состояние ионов Ni в поверхностном слое NiO₂ практически идентично. Полная заселенность Ni 3d состояний в поверхностном слое NiO₂ составляет ~ 8.56 ; в интерфейсном слое это значение существенно выше ~ 8.74 . Магнитные моменты Ni 3d равны 1.11 и 0.73 μ_B для ионов Ni в поверхностном и интерфейсном слоях, соответственно. Результаты показывают, что для ФМ LNO/LAO “breathing-mode” искажения решетки и зарядовое расслоение ионов Ni нестабильны. Наблюдается значительный межслойный перенос заряда (между ионами Ni в поверхностном и интерфейсном NiO₂ слоях). Заселенность Ni 3d состояний в поверхностном слое на ~ 0.18 электронов меньше чем в интерфейсном NiO₂ слое. Более того, для ионов Ni в поверхностном слое DFT + U расчеты дают значительную орбитальную поляризацию около 0.51 с (почти) пустыми $3z^2 - r^2$ спин-вниз состояниями (их заселенность 0.18) относительно $x^2 - y^2$ состояний (0.56). Полная орбитальная поляризация Ni e_g спин-вниз и -вверх состояний значительно меньше, около 0.19. Все это подчеркивает важность эффектов структурного ограничения и переноса заряда в LNO/LAO. Более того, ионы Ni в нижнем слое не проявляют заметных эффектов орбитальной поляризации (менее ~ 0.03), с преимущественным заселением дырками $x^2 - y^2$ состояний. Расчеты для полной энергии позволяют сделать вывод, что LNO/LAO в ФМ состоянии энер-

гетически выгоднее в сравнении с АФМ С-типа на ~ 29 мэВ/Ni. Это позволяет предположить, что интерфейс LNO/LAO является ФМ. В согласии с АФМ LNO/LAO наблюдается сильная гибридизация между Ni 3d и O 2p состояниями, что приводит к слабой спиновой поляризации близлежащих ионов кислорода с противоположным моментом $\sim 0.1\text{--}0.2 \mu_B$.

DFT + U расчеты показывают, что учет эффектов структурного ограничения и релаксации решетки в сочетании с сильными корреляциями недостаточен для объяснения экспериментально наблюдаемого диэлектрического состояния 1.5 у.с. LNO/LAO. Это подразумевает возможную важную роль кислородных дефектов и нелокальных корреляций, в соответствии с [43, 12]. Данный результат согласуется с результатами XAS измерений пленок LNO/LAO, выращенных в условиях с различным давлением кислорода. Был сделан вывод о том, что кислородные вакансии связаны с MIT в ультратонких пленках LaNiO₃ [12]. DFT + U расчеты для ФМ, С-типа, G-типа и $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ АФМ состояний LNO/LAO дают псевдощелевое состояние с широкой параболической зоной на уровне Ферми. Данная зона связана с сильно гибридованными Ni e_g и O 2p орбиталями, пересекающими E_F вблизи Г точки зоны Бриллюэна (BZ) в $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ АФМ и вблизи BZ Г и L точек для С- и G-АФМ и ФМ состояний, что подразумевает важность эффектов отрицательного переноса заряда в поверхностном слое NiO₂. Результаты позволяют сделать вывод, что природа диэлектрического состояния тонких пленок LNO/LAO может напоминать механизм MIT в LaNiO_{3- δ} с дефицитом кислорода [30, 12].

3. Заключение. Используя метод DFT + U, были рассчитаны электронные и магнитные свойства тонких пленок LaNiO₃, эпитаксиально осажденных на подложке (001) LaAlO₃. Результаты показывают сильное влияние эффектов электронных корреляций, структурного ограничения и переноса заряда на электронные и магнитные свойства. Было показано, что “breathing-mode” искажения решетки и зарядовое расслоение ионов Ni в поверхностном NO₂ слое нестабильны. Поверхностный слой – зарядово-однородный металл с большой орбитальной поляризацией ионов Ni. Аналогичное поведение наблюдается в ФМ LNO/LAO. Вне зависимости от магнитного состояния наблюдается зарядовое разделение между ионами Ni в поверхностном и интерфейсном слоях NiO₂, что указывает на важность межслойного переноса заряда и сильных корреляций. DFT + U результаты показывают, что эффекты структурного ограничения и релаксации решетки в сочетании с сильными корреляциями сами по себе недостаточ-

ны для объяснения экспериментально наблюдаемого диэлектрического состояния 1.5 у.с. LNO/LAO. Это наводит на мысль о важной роли кислородных дефектов для объяснения фазового перехода металл-диэлектрик, экспериментально наблюдаемого в тонких пленках LNO/LAO. Данная тема заслуживает дальнейшего подробного теоретического и экспериментального рассмотрения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда # 22-22-00926, <https://rscf.ru/project/22-22-00926/>.

1. M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
2. D. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge University Press, Cambridge (2014).
3. G. Catalan, *Phase Transit.* **81**, 729 (2008).
4. J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzari, E. J. Ansaldo, and Ch. Niedermayer, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
5. J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46**, 4414 (1992).
6. A. V. Boris, Y. Matiks, E. Benckiser et al. (Collaboration), *Science* **332**, 937 (2011).
7. H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Nat. Mater.* **11**, 103 (2012).
8. S. Middey, J. Chakhalian, P. Mahadevan, J. W. Freeland, A. J. Millis, and D. D. Sarma, *Annu. Rev. Mater. Res.* **46**, 305 (2016).
9. P. D. C. King, H. I. Wei, Y. F. Nie, M. Uchida, C. Adamo, S. Zhu, X. He, I. Božović, D. G. Schlom, and K. M. Shen, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 443 (2014).
10. H. Chen and A. Millis, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 243001 (2017).
11. S. Catalano, M. Gibert, J. Fowlie, J. Íñiguez, J.-M. Triscone, and J. Kreisel, *Rep. Prog. Phys.* **81**, 046501 (2018).
12. M. Golalikhan, Q. Lei, R. U. Chandrasena et al. (Collaboration), *Nat. Commun.* **9**, 2206 (2018).
13. R. Scherwitzl, S. Gariglio, M. Gabay, P. Zubko, M. Gibert, and J. M. Triscone, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 246403 (2011).
14. E. J. Moon, B. A. Gray, M. Kareev et al. (Collaboration), *New J. Phys.* **13**, 073037 (2011).
15. M. Wu, E. Benckiser, M. W. Haverkort et al. (Collaboration), *Phys. Rev. B* **88**, 125124 (2013).
16. J. Fowlie, M. Gibert, G. Tieri, A. Gloter, J. Íñiguez, A. Filippetti, S. Catalano, S. Gariglio, A. Schober, M. Guennou, J. Kreisel, O. Stéphan, and J. Triscone, *Adv. Mater.* **29**, 1605197 (2017).
17. M. Hepting, R. J. Green, Z. Zhong et al. (Collaboration), *Nat. Phys.* **14**, 1097 (2018).
18. I. Ardizzone, M. Zingl, J. Teyssier, H. U. R. Strand, O. Peil, J. Fowlie, A. B. Georgescu, S. Catalano, N. Bachar, A. B. Kuzmenko, M. Gibert, J.-M. Triscone, A. Georges, and D. van der Marel, *Phys. Rev. B* **102**, 155148 (2020).
19. Q. Guo, S. Farokhipoor, C. Magén, F. Rivadulla, and B. Noheda, *Nat. Commun.* **11**, 2949 (2020).
20. P. Hansmann, X. Yang, A. Toschi, G. Khaliullin, O. K. Andersen, and K. Held, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 016401 (2009).
21. A. Blanca-Romero and R. Pentcheva, *Phys. Rev. B* **84**, 195450 (2011).
22. D. Doennig, W. E. Pickett, and R. Pentcheva, *Phys. Rev. B* **89**, 121110(R) (2014).
23. S. Middey, D. Meyers, D. Doennig, M. Kareev, X. Liu, Y. Cao, Zh. Yang, J. Shi, L. Gu, P. J. Ryan, R. Pentcheva, J. W. Freeland, and J. Chakhalian, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 056801 (2016).
24. B. Geisler, A. Blanca-Romero, and R. Pentcheva, *Phys. Rev. B* **95**, 125301 (2017).
25. B. Geisler and R. Pentcheva, *Phys. Rev. Materials* **2**, 055403 (2018).
26. B. Geisler and R. Pentcheva, *Phys. Rev. B* **102**, 020502(R) (2020).
27. B. Geisler, S. Follmann, and R. Pentcheva, *Phys. Rev. B* **106**, 155139 (2022).
28. B. Lau and A. J. Millis, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 126404 (2013).
29. H. Lau, A. J. Millis, and C. A. Marianetti, *Phys. Rev. B* **93**, 235109 (2016).
30. X. Liao and H. Park, *Phys. Rev. Mater.* **7**, 015002 (2023).
31. O. E. Lau, M. Ferrero, and A. Georges, *Phys. Rev. B* **90**, 045128 (2014).
32. A. B. Georgescu, O. E. Peil, A. S. Disa, A. Georges, and A. J. Millis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **116**, 14434 (2019).
33. J. Ruppen, J. Teyssier, O. E. Peil, S. Catalano, M. Gibert, J. Mravlje, J.-M. Triscone, A. Georges, and D. van der Marel, *Phys. Rev. B* **92**, 155145 (2015).
34. V. Bisogni, S. Catalano, R. J. Green, M. Gibert, R. Scherwitzl, Y. Huang, V. N. Strocov, P. Zubko, S. Balandeh, J.-M. Triscone, G. Sawatzky, and T. Schmitt, *Nat. Commun.* **7**, 13017 (2016).
35. H. Guo, Z. W. Li, L. Zhao, Z. Hu, C. F. Chang, C.-Y. Kuo, W. Schmidt, A. Piovano, T. W. Pi, O. Sobolev, D. I. Khomskii, L. H. Tjeng, and A. C. Komarek, *Nat. Commun.* **9**, 43 (2018).
36. H. Park, A. J. Millis, and C. A. Marianetti, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 156402 (2012).
37. A. Subedi, O. E. Peil, and A. Georges, *Phys. Rev. B* **91**, 075128 (2015).
38. P. Seth, O. E. Peil, L. Pourovskii, M. Betzinger, C. Friedrich, O. Parcollet, S. Biermann, F. Aryasetiawan, and A. Georges, *Phys. Rev. B* **96**, 205139 (2017).

39. A. Hampel and C. Ederer, *Phys. Rev. B* **96**, 165130 (2017).
40. O. E. Peil, A. Hampel, C. Ederer, and A. Georges, *Phys. Rev. B* **99**, 245127 (2019).
41. A. Hampel, P. Liu, C. Franchini, and C. Ederer, *npj Quant. Mater.* **4**, 5 (2019).
42. K. Haule and G. L. Pascut, *Sci. Rep.* **7**, 10375 (2017).
43. X. Liao, V. Singh, and H. Park, *Phys. Rev. B* **103**, 085110 (2021).
44. I. I. Mazin, D. I. Khomskii, R. Lengsdorf, 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).
45. S. Johnston, A. Mukherjee, I. Elfimov, M. Berciu, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 106404 (2014).
46. M. Azuma, S. Carlsson, J. Rodgers, M. G. Tucker, M. Tsujimoto, S. Ishiwata, S. Isoda, Y. Shimakawa, M. Takano, and J. P. Attfield, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14433 (2007).
47. I. Leonov, A. S. Belozarov, and S. L. Skornyakov, *Phys. Rev. B* **100**, 161112(R) (2019).
48. D. Li, K. Lee, B. Y. Wang, M. Osada, S. Crossley, H. R. Lee, Y. Cui, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, *Nature (London)* **572**, 624 (2019).
49. M. Rossi, M. Osada, J. Choi et al. (Collaboration), *Nat. Phys.* **18**, 869 (2022).
50. C. C. Tam, J. Choi, X. Ding, S. Agrestini, A. Nag, M. Wu, B. Huang, H. Luo, P. Gao, M. García-Fernández, L. Qiao, and K.-J. Zhou, *Nat. Mater.* **21**, 1116 (2022).
51. G. Krieger, L. Martinelli, S. Zeng, L. E. Chow, K. Kummer, R. Arpaia, M. Moretti Sala, N. B. Brookes, A. Ariando, N. Viart, M. Salluzzo, G. Ghiringhelli, and D. Preziosi, *Phys. Rev. Lett.* **129**, 027002 (2022).
52. I. Leonov, S. L. Skornyakov, and S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* **101**, 241108(R) (2020).
53. F. Lechermann, *Phys. Rev. X* **10**, 041002 (2020).
54. J. Karp, A. S. Botana, M. R. Norman, H. Park, M. Zingl, and A. Millis, *Phys. Rev. X* **10**, 021061 (2020).
55. J. Karp, A. Hampel, M. Zingl, A. S. Botana, H. Park, M. R. Norman, and A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **102**, 245130 (2020).
56. I. Leonov, *J. Alloys Compd.* **883**, 160888 (2021).
57. A. S. Botana, F. Bernardini, and A. Cano, *JETP* **159**, 711 (2021).
58. K. G. Slobodchikov and I. V. Leonov, *Phys. Rev. B* **106**, 165110 (2022).
59. A. Kreisel, B. M. Andersen, A. T. Rømer, I. M. Eremin, and F. Lechermann, *Phys. Rev. Lett.* **129**, 077002 (2022).
60. M. A. Vysotin, I. A. Tarasov, A. S. Fedorov, S. N. Varnakov, and S. G. Ovchinnikov, *Pis'ma v ZhETF* **116**, 318 (2022).
61. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
62. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
63. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
64. S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
65. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. (Collaboration), *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
66. L. Bengtsson, *Phys. Rev. B* **59**, 12301 (1999).
67. J. P. Attfield, *Solid State Sciences* **8**, 861 (2006).
68. G. M. Dalpian, Q. Liu, J. Varignon, M. Bibes, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **98**, 075135 (2018).
69. N. B. Ivanova, S. G. Ovchinnikov, M. M. Korshunov, I. M. Eremin, and N. V. Kazak, *Phys.-Uspekhi* **52**, 789 (2009).
70. E. Greenberg, I. Leonov, S. Layek, Z. Konopkova, M. P. Pasternak, L. Dubrovinsky, R. Jeanloz, I. A. Abrikosov, and G. Kh. Rozenberg, *Phys. Rev. X* **8**, 031059 (2018).
71. S. Layek, E. Greenberg, S. Chariton, M. Bykov, E. Bykova, D. M. Trots, A. V. Kurnosov, I. Chuvashova, S. V. Ovsyannikov, I. Leonov, and G. Kh. Rozenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 10259 (2022).