

04,03

Аномальная термодинамика допированных диэлектриков Мотта–Хаббарда

© С.Г. Овчинников^{1,3}, К.А. Сидоров¹, Е.И. Шнейдер^{1,2}¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия² Сибирский аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия³ Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: sgo@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2010 г.)

В рамках t - J -модели рассмотрена концентрационная зависимость энтропии допированных мотт-халлардовских диэлектриков. Показано, что изменение типа и статистики носителей тока по сравнению с Ферми-газом приводит к радикальному изменению энтропии s , в частности, к гигантскому росту энтропии при допировании. Величина $\frac{\partial s}{\partial x} \approx k_B$, что приближенно согласуется с экспериментальными данными для ВТСП купратов в псевдощелевой фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИИ № 09-02-00127, Программы отделения физических наук № 2,3, гранта МК-1683.2010.2 и проекта ФЦП „Кадры“ НК-589 П.

1. Введение

К допированным диэлектрикам Мотта–Хаббарда относятся такие актуальные классы материалов, как ВТСП купраты, манганиты, кобальтиты с колоссальным магнитосопротивлением и т.д. Как правило, их допирование приводит к металлической проводимости. Однако в области малых концентраций допирования x имеют место аномалии проводящего состояния; псевдощелевые состояния и отклонения от Ферми-жидкостного поведения. Одна из таких аномалий была обнаружена в ВТСП купратах при изменении энтропии [1,2], а именно приращение энтропии при добавлении одной дырки оказалось аномально велико, $\Delta s \approx k_B$, где k_B — постоянная Больцмана. Напомним, что для Ферми-газа с концентрацией частиц n

$$\Delta s = - \left(\frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{mk_B^2 T}{3n^{2/3}}, \quad (1)$$

что при $n \approx 10^{28} - 10^{29} \text{ м}^{-3}$, m , равной массе электрона, и $T \approx 10 - 100 \text{ К}$ дает величину порядка $10^{-3} - 10^{-2} k_B$. Видно, что в Ферми-газе изменения меньше на 2–3 порядка, и к тому же они другого знака. Добавление дырки эквивалентно удалению электрона, при котором энтропия электронного газа уменьшается.

Как мы покажем в настоящей работе, причем столь большого отличия свойств допированного диэлектрика Мотта–Хаббарда от свойств Ферми-газа заключается в сильных электронных корреляциях (СЭК). В системах с СЭК само определение электронов меняется. Часть гильбертова пространства, содержащая двухчастичные состояния, исключается за счет СЭК. Это известное ограничение на заполнение двухчастичных состояний

носит название условия констрейнта. В результате квази-частицы фермиевского типа (халлардовские фермионы) описываются не операторами рождения и уничтожения свободных электронов, а операторами Хаббарда, действующими в ограниченном гильбертовом пространстве и имеющими сложную алгебру. Уже сам этот факт приводит к большим значениям $\frac{\partial s}{\partial x}$, что мы демонстрируем точным расчетом в атомном пределе при $\frac{t}{U} = 0$ в разделе 2. Здесь U — энергия Хаббарда, а t — параметр межатомного перескока. Учет перескоков приводит к дисперсии зоны халлардовских фермионов. В разделе 3 мы приводим расчет энтропии при учете дисперсии в простейшем приближении Хаббард-1. При этом значение производной $\frac{\partial s}{\partial x}$, вообще говоря, количественно меняется по сравнению с атомным пределом, но по порядку величины остается тем же. Таким образом, гигантский рост энтропии при добавлении одной дырки не есть следствие того или иного порядка теории возмущений по параметру $\frac{t}{U} \ll 1$, а возникает из изменения определения и статистики электронов в сильно коррелированных системах.

2. Электронная энтропия в атомном пределе

В t - J -модели локальный базис собственных состояний одного атома содержит три состояния: вакуумный синглет $|0\rangle$ с числом электронов $n_e = 0$ и одночастичный дублет $|\sigma\rangle = a_{\sigma}^{\dagger}|0\rangle$ ($\sigma = \pm \frac{1}{2}$) с числом электронов $n_e = 1$. В силу СЭК двухчастичное состояние $|2\rangle = a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\uparrow}^{\dagger}|0\rangle$ запрещено условием констрейнта. В этом базисе оператор рождения электрона равен оператору

Хаббарда $X^{pq} = |p\rangle\langle q|$

$$a_{f\sigma}^+ = X_f^{\sigma 0}. \quad (2)$$

Коммутационные свойства такого оператора отнюдь не совпадают с таковыми для свободных электронов [3]

$$a_{f\sigma}^+ a_{m\sigma} + a_{m\sigma} a_{f\sigma}^+ = \delta_{fm} (X_f^{00} + X_f^{\sigma\sigma}) = \delta_{fm} (1 - X_f^{\sigma\sigma}).$$

Здесь $\bar{\sigma} = -\sigma$ и последнее равенство следует из условия полноты

$$X_f^{00} + X_f^{\sigma\sigma} + X_f^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}} = 1.$$

Гамильтониан t - J -модели в представлении операторов Хаббарда можно записать следующим образом [4,5]:

$$H = H_0 + H_1, \quad (3)$$

где

$$H_0 = \sum_{f\sigma} (\varepsilon - \mu) X_f^{\sigma\sigma}, \quad (4)$$

$$H_1 = - \sum_{f\mathbf{m}\sigma} t_{f\mathbf{m}} X_f^{\sigma 0} X_{\mathbf{m}}^{0\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{f\mathbf{m}\sigma} J_{f\mathbf{m}} (X_f^{\sigma\bar{\sigma}} X_{\mathbf{m}}^{\bar{\sigma}\sigma} - X_f^{\sigma\sigma} X_{\mathbf{m}}^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}}). \quad (5)$$

В выражении (4) ε — энергия электрона на узле, μ — химический потенциал, в выражении (5) $t_{f\mathbf{m}}$ — интеграл перескока с узла \mathbf{f} на узел \mathbf{m} , $J_{f\mathbf{m}}$ — обменный интеграл между узлами \mathbf{f} и \mathbf{m} .

В атомном пределе $t = 0$ и $H = H_0$. Гамильтониан H_0 описывает совокупность индивидуальных узлов. Статистическая сумма для системы, описываемый гамильтониан H_0 , равна

$$\Xi_0 = 1 + 2 \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu_0}{k_B T}\right). \quad (6)$$

Используя (6), нетрудно найти термодинамический потенциал

$$\Omega_0 = -k_B T \ln\left(2 \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu_0}{k_B T}\right) + 1\right). \quad (7)$$

Отсюда, используя хорошо известную термодинамическую формулу $s = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_\mu$, находим выражение для электронной энтропии в атомном пределе

$$s_0 = k_B \left[\ln\left(2 \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu_0}{k_B T}\right) + 1\right) + \frac{2(\varepsilon - \mu_0) \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu_0}{k_B T}\right)}{k_B T \left(2 \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu_0}{k_B T}\right) + 1\right)} \right]. \quad (8)$$

Для нахождения химического потенциала заметим, что среднее число электронов, приходящееся на узел, составляет, с одной стороны, $n_e = 1 - x$, где x — допированная концентрация дырок, а с другой, $n_e = -\left(\frac{\partial \Omega_0}{\partial \mu_0}\right)_T$. Используя последнее обстоятельство, находим

$$\mu_0 = \varepsilon - k_B T \ln \frac{2x}{1-x}. \quad (9)$$

В результате для энтропии получаем

$$s_0 = k_B \left[(1-x) \ln 2 - (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \right]. \quad (10)$$

При $x = 0$ из (10) следует хорошо известный результат $s_0 = k_B \ln 2$ — энтропия определяется локализованными спинами $\sigma = \frac{1}{2}$. Выражение (10) имеет простую интерпретацию, основанную на формуле Больцмана, согласно которой $s = -k_B \overline{\ln w} = -k_B \sum_k w_k \ln w_k$, где w_k — вероятность реализации в системе квантового состояния с номером k . В допированном случае число заполнения одночастичного состояния $n_e = 1 - x$, а вакуумного $n_h = x$. Поэтому спиновый вклад в энтропию уменьшается и равен $k_B(1-x) \ln 2$, зато добавляется конфигурационный вклад, равный $-k_B(x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$. Согласно (2) уничтожение дырки (рождение электрона) обусловлено переходами между двумя конфигурациями $|0\rangle$ и $|\sigma\rangle$, так что конфигурационная энтропия имеет электронную природу. Аналогично для электронного допирования с числом электронов $n_e = 1 + x$ можно применить t - J -модель для верхней зоны Хаббарда,

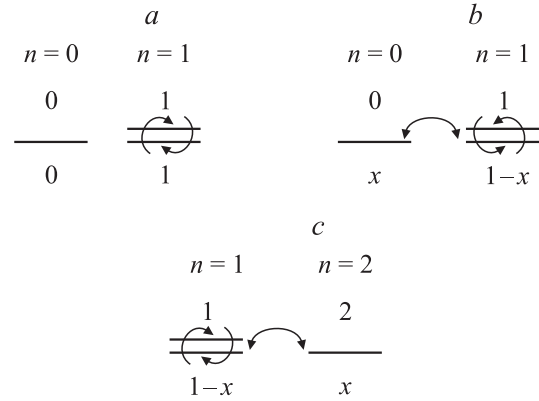


Рис. 1. Схема конфигурационного пространства и вклады в энтропию для недопированного (a), допированного дырками (b) и электронами (c) купратов. Числа заполнения x и $1-x$ термов с разными n в случае допирования указаны на рисунке.

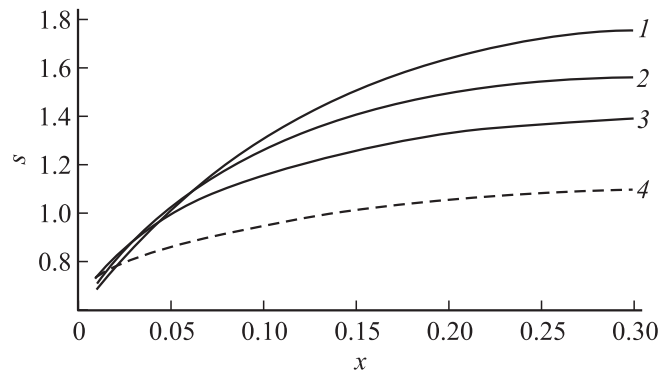


Рис. 2. Зависимость энтропии s от концентрации дырок x ($t = 0.5$ eV, $J = 0.5$ eV). 1–3 — расчет с учетом дисперсии при различных температурах, eV: 1 — > 0.004 , 2 — 0.001, 3 — 0.0005; 4 — зависимость энтропии от концентрации дырок в атомном пределе.

формируемой возбуждениями из $|\sigma\rangle$ в двухчастичный терм $|2\rangle$ со спином $s = 0$. В результате формула (10) сохраняется, но теперь x равно концентрации добавленных электронов. На рис. 1 представлена схема конфигурационного пространства и вклады от различных частей этого пространства в суммарную энтропию. График зависимости электронной энтропии от концентрации дырок представлен на рис. 2 кривой 4.

Другую интересную интерпретацию формулы (10) можно увидеть, рассчитав число способов g , которыми можно „рассадить“ N_e электронов на N узлов в рамках t - J -модели

$$g = \frac{2^{N_e} N!}{N_e! (N - N_e)!} \cong \frac{2^{(1-x)N}}{x^{xN} (1-x)^{(1-x)N}}. \quad (11)$$

Сравнивая (10) и (11), заключаем

$$s_0 = k_B \frac{\ln g}{N}, \quad (12)$$

т. е. получаем известную формулу Больцмана.

Из (10) находим, что при $x = 0.1$ производная $\frac{\partial s_0}{\partial x}$, равная скачку энтропии при добавлении в систему одной дырки, составляет $\frac{\partial s_0}{\partial x} = 1.5k_B$. Итак, уже в атомном пределе получается значение скачка, близкое к экспериментальному. В следующем разделе мы обсудим поведение энтропии при учете возмущения H_1 , учитывающего перескоки и обменное взаимодействие.

3. Вклад межатомных взаимодействий в термодинамику t - J -модели

Для нахождения поправки к термодинамическому потенциалу t - J -модели, обусловленной перескоками и обменным взаимодействием, мы использовали метод интегрирования по константе взаимодействия. Наряду с гамильтонианом (3) введем в рассмотрение еще один гамильтониан

$$H = H_0 + \lambda H_1, \quad (13)$$

где H_0 и H_1 даются выражениями (4) и (5) соответственно, константа взаимодействия $0 \leq \lambda \leq 1$. Поправка к термодинамическому потенциалу равна [6]

$$\Delta\Omega = -\frac{a^2}{4\pi^2} k_B T \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \int_{\text{first zone of Brillouin}} d^2\mathbf{k} \sum_{\omega_n} G^{(0)-1}(\mathbf{k}, \omega) \times (G(\lambda, \mathbf{k}, \omega) - G^{(0)}(\mathbf{k}, \omega)), \quad (14)$$

где внутренний интеграл берется по первой зоне Бриллюэна для двумерной квадратной решетки с параметром a , суммирование ведется по мацубаровским частотам $\omega_n = (2n + 1)\pi k_B T$, где $n = 1, 2, 3, \dots$, $G(\lambda, \mathbf{k}, \omega)$ — электронная функция Грина для системы,

описываемой гамильтонианом (13), $G^{(0)}(\mathbf{k}, \omega)$ — электронная функция Грина системы при $\lambda = 0$. Отметим, что $G(\lambda, \mathbf{k}, \omega)$ — это Фурье-образ функции $G_{ij}(E) = \langle\langle X_i^{0\sigma} | X_j^{\sigma 0} \rangle\rangle$. В приближении Хаббард-1

$$G(\lambda, \mathbf{k}, E) = \frac{F_{0s}}{E - \varepsilon(\lambda, \mathbf{k})}, \quad (15)$$

где $\varepsilon(\lambda, \mathbf{k}) = \varepsilon - \mu(\lambda) - \lambda(F_{0s}t(\mathbf{k}) + \mathbf{J}_0\mathbf{n}_s)$, $\mu(\lambda)$ — химический потенциал для системы, описываемой гамильтонианом (13), $F_{0s} = \langle X_i^{00} + X_i^{\sigma\sigma} \rangle = \frac{1+x}{2}$ — спектральный вес квазичастиц, $t(\mathbf{k})$ — преобразование Фурье интеграла перескока $t_{\mathbf{fm}}$, J_0 — преобразование Фурье при $\mathbf{q} = 0$ обменного интеграла $J_{\mathbf{fm}}: J(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{f}-\mathbf{m}} J_{\mathbf{fm}} \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{f}-\mathbf{m}))$

и, наконец, $n_s = \langle X_i^{\sigma\sigma} \rangle = \frac{1-x}{2}$.

Чтобы получить окончательный результат, требуется еще решить уравнение относительно химического потенциала. Применяя спектральную теорему для функций Грина, находим следующее уравнение:

$$(1+x) \frac{a^2}{4\pi^2} \int_{\text{first zone of Brillouin}} \frac{d^2\mathbf{k}}{\exp\left(\frac{\varepsilon(\lambda, \mathbf{k})}{k_B T}\right) + 1} = 1 - x, \quad (16)$$

где интеграл берется по первой зоне Бриллюэна, зонный спектр $t(\mathbf{k})$ мы брали в приближении ближайших соседей

$$t(\mathbf{k}) = 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)). \quad (17)$$

При фиксированных λ , x и T уравнение (16) имеет единственный корень. Корни уравнения (16) при различных λ , x и T необходимо подставлять в окончательное выражение для поправки к энтропии, которое получаем, дифференцируя поправку к термодинамическому потенциалу по температуре со знаком минус перед производной

$$\Delta s = \frac{a^2}{4\pi^2} k_B \int_0^1 d\lambda \int_{\text{first zone of Brillouin}} d^2\mathbf{k} \times \frac{\varepsilon(\lambda, \mathbf{k})(\varepsilon(\lambda, \mathbf{k}) + \mu_0 - \varepsilon) \exp\left(\frac{\varepsilon(\lambda, \mathbf{k})}{k_B T}\right)}{\lambda k_B^2 T^2 \left[\exp\left(\frac{\varepsilon(\lambda, \mathbf{k})}{k_B T}\right) + 1\right]^2}, \quad (18)$$

где μ_0 вычисляется по формуле (9).

4. Заключение

Задача о нахождении зависимости энтропии от концентрации дырок решается только численно. На рис. 2 приведены полученные нами результаты. Мы нашли, что при $x = 0.1$ и $k_B T \geq 0.002$ eV частная производная $\frac{\partial s}{\partial x} \approx 3.47k_B$, т. е. прирост энтропии при добавлении в систему одной дырки составляет $\Delta s \approx 3.47k_B$. Интересно отметить, что при $T = 0$ правая часть выражения (18)

для поправки к энтропии становится равной нулю. Таким образом, при $T = 0$ кривая $s(x)$ совпадает с кривой, описываемой выражением (10), т.е. с энтропией s_0 в атомном пределе.

Авторы выражают искреннюю признательность В.В. Валькову и Д.М. Дзедзисашвили за полезные дискуссии по проблематике настоящей работы.

Список литературы

- [1] J.W. Loram, J. Luo, J.R. Cooper, W.Y. Liang, J.L. Tallon. *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 59 (2001).
- [2] J.R. Cooper, J.W. Loram. *J. Phys. IV France* **10**, 214 (2000).
- [3] J.C. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. A* **285**, 542 (1965).
- [4] V.I. Belinicher, A.L. Chernyshev, V.A. Shybin. *Phys. Rev. B* **53**, 335 (1996).
- [5] N.M. Plakida, V.S. Oudenko. *Phys. Rev. B* **59**, 11 949 (1999).
- [6] А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский. *Методы квантовой теории поля в статистической физике. Изд. 2, Добросвет, М (1998). 514 с.*