

04,03

# Аномальная термодинамика допированных диэлектриков Мотта–Хаббарда

© С.Г. Овчинников<sup>1,3</sup>, К.А. Сидоров<sup>1</sup>, Е.И. Шнейдер<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия<sup>2</sup> Сибирский аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия<sup>3</sup> 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)  $\varepsilon$  — энергия электрона на узле,  $\mu$  — 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

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

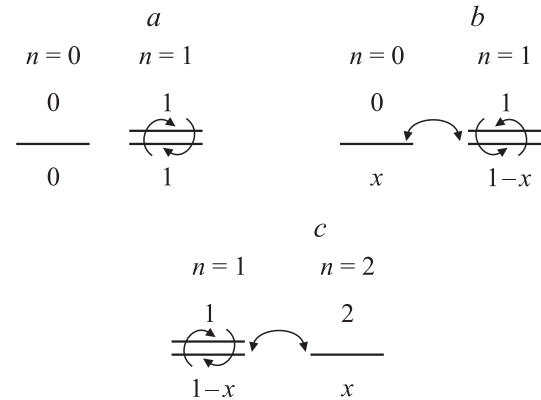
Для нахождения химического потенциала заметим, что среднее число электронов, приходящееся на узел, составляет, с одной стороны,  $n_e = 1 - x$ , где  $x$  — допированная концентрация дырок, а с другой,  $n_e = -\left(\frac{\partial \Omega_0}{\partial \mu_0}\right)_T$ . Используя последнее обстоятельство,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

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

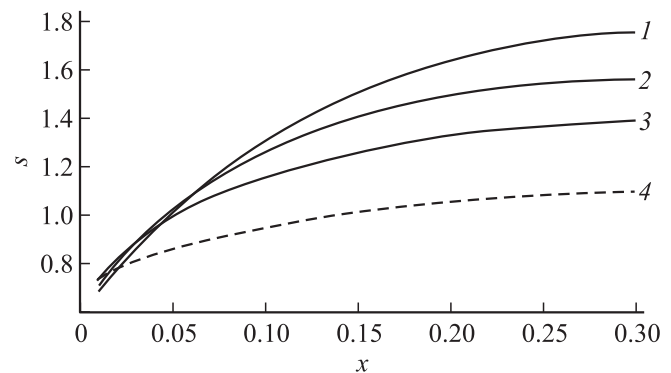
В результате для энтропии получаем

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

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  $\lambda$ ,  $x$  и  $T$  уравнение (16) имеет единственный корень. Корни уравнения (16) при различных  $\lambda$ ,  $x$  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  $\mu_0$  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.*