

ТЕРМОЭДС И ЭФФЕКТ ХОЛЛА В КОРРЕЛИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАХ И ДОПИРОВАННЫХ МОТТ-ХАББАРДОВСКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ: DMFT-ПРИБЛИЖЕНИЕ

Э. З. Кучинский^{*}, Н. А. Кулеева, М. В. Садовский^{**}

*Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук
620016, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 20 июня 2023 г.,
после переработки 20 июня 2023 г.
Принята к публикации 24 июня 2023 г.

Проведено сравнительное теоретическое исследование термоэдс и эффекта Холла в модели Хаббарда для коррелированного металла и моттовского диэлектрика (рассматриваемого в качестве прототипа купратного сверхпроводника) для разных концентраций носителей тока. Анализ проведен в рамках стандартного DMFT-приближения. Для моттовского диэлектрика в качестве типичного допирования рассматривается случай частичного заполнения нижней хаббардовской зоны дырками. Рассчитана зависимость термоэдс от степени такого допирования и определено значение критической концентрации носителей, при которой происходит смена знака термоэдс. Получена аномальная зависимость термоэдс от температуры, существенно отличающаяся от линейной температурной зависимости, характерной для обычных металлов. Качественно анализируется роль рассеяния на беспорядке. Сравнение с результатами аналогичного исследования эффекта Холла показало, что нарушение электрон-дырочной симметрии приводит к появлению достаточно широкой области заполнений вблизи половинного, где термоэдс и коэффициент Холла имеют разные знаки. Предложена схема, позволяющая по данным ARPES получать число носителей заряда и проводить полуколичественную оценку коэффициента Холла и термоэдс с использованием обычных DFT-расчетов электронного спектра.

DOI: 10.31857/S0044451023120180
EDN: MYGZSV

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема описания концентрационной зависимости термоэдс и эффекта Холла в сильнокоррелированных системах известна уже давно. Она остается актуальной в связи с экспериментальными исследованиями этих эффектов в высокотемпературных сверхпроводниках на основе оксидов меди (купратов) при различных уровнях их допирования. Одной из основных для физики купратов является точка зрения о том, что эти системы являются сильнокоррелированными и металлическое (в том числе сверхпроводящее) состояние в них реализуется в результате допирования исходной фазы моттовского диэлектрика, который в простейшем случае может быть описан в рамках модели Хаббарда.

Наиболее разработанным методом теоретического описания модели Хаббарда для широкого набора параметров этой модели остается подход, основанный на применении динамической теории среднего поля (DMFT) [1–3]. Систематическое исследование концентрационной и температурной зависимостей эффекта Холла в таком подходе было проведено в наших недавних работах [4, 5]. Аналогичных работ по изучению концентрационной зависимости и температурной зависимости термоэдс практически нет. Данная работа, в основном, посвящена изучению именно этого вопроса в сравнении с ранее полученными данными по эффекту Холла.

2. ТЕРМОЭДС И КОЭФФИЦИЕНТ ХОЛЛА. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Как уже отмечено выше, общим подходом к исследованию модели Хаббарда является теория динамического среднего поля (DMFT) [1–3], которая дает точное описание системы в пределе пространства

^{*} E-mail: kuchinsk@iep.uran.ru

^{**} E-mail: sadovski@iep.uran.ru

бесконечной размерности (решетки с бесконечным числом ближайших соседей). Выход за рамки этого приближения [6, 7] обычно сильно усложняет рассмотрение. Целью данной работы является систематическое исследование концентрационной и температурной зависимостей термоэдс при различных степенях допирования нижней хаббардовской зоны в рамках стандартного приближения DMFT. Также мы проведем подробное сравнение результатов для термоэдс с результатами для коэффициента Холла, полученными нами в работах [4, 5] в аналогичном подходе.

Имея в виду возможное сравнение с экспериментальными данными для купратов, мы далее рассматриваем двумерную модель электронного спектра в приближении сильной связи:

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = -2t(\cos(p_x a) + \cos(p_y a)) - 4t' \cos(p_x a) \cos(p_y a), \quad (1)$$

где a — параметр (квадратной) решетки.

Для такой двумерной модели далее мы рассмотрим ряд конкретных случаев.

1. Спектр с перескоком лишь на ближайших соседях ($t' = 0$) и полной электрон-дырочной симметрией.

2. Спектр с $t'/t = -0.25$, качественно соответствующий электронной дисперсии в системах типа LSCO.

3. Спектр с $t'/t = -0.4$, качественно соответствующий ситуации, наблюдаемой в YBCO.

Термоэдс определяется выражением [1, 8, 9]

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{1}{T} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \varepsilon \tau(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right)}{\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \tau(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right)}, \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана (в дальнейшем температуру будем писать в энергетических единицах, полагая $k_B = 1$), e — модуль заряда электрона,

$$f(\varepsilon) = (e^{\varepsilon/T} + 1)^{-1}$$

— функция распределения Ферми. Ниже везде значения термоэдс мы приводим в единицах

$$\frac{k_B}{e} \approx 86 \left[\frac{\text{мкВ}}{\text{К}} \right].$$

Введенный в (2) релаксационный параметр

$$\tau(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left(\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{p})}{\partial p_x} \right)^2 A^2(\mathbf{p}\varepsilon) \quad (3)$$

полностью определяется спектральной плотностью одноэлектронной функции Грина $G(\mathbf{p}\varepsilon)$:

$$A(\mathbf{p}\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G^R(\mathbf{p}\varepsilon). \quad (4)$$

В стандартной DMFT [1–3] собственно-энергетическая часть функции Грина является локальной, т.е. не зависящей от импульса. Вследствие такой локальности и обычная, и холловская проводимости также полностью определяются спектральной плотностью $A(\mathbf{p}\varepsilon)$.

Обычная (диагональная) статическая проводимость имеет вид [1]

$$\sigma_{xx} = \frac{\pi e^2}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \tau(\varepsilon), \quad (5)$$

а холловская (недиагональная) проводимость определяется как

$$\sigma_{xy}^H = -\frac{2\pi^2 e^3 a^2 H}{3\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \tau_H(\varepsilon), \quad (6)$$

где H — напряженность магнитного поля вдоль оси z . Здесь мы ввели еще холловский релаксационный параметр

$$\tau_H = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left(\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{p})}{\partial p_x} \right)^2 \frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{p})}{\partial p_y^2} A^3(\mathbf{p}\varepsilon). \quad (7)$$

Таким образом, коэффициент Холла

$$R_H = \frac{\sigma_{xy}^H}{H \sigma_{xx}^2} \quad (8)$$

также полностью определяется спектральной плотностью $A(\mathbf{p}\varepsilon)$, которую мы далее будем находить в рамках DMFT. Эффективную однопримесную модель Андерсона DMFT в данной работе, как и в работах [4, 5], будем решать с помощью метода численной ренормгруппы (NRG) [10].

Рассмотрим случай низких температур ($T \ll E_F$). Для любой функции $\Phi(\varepsilon)$, для которой сходится интеграл, имеем

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \Phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) = \Phi(0) + \frac{\pi^2}{6} T^2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=0} + \dots \quad (9)$$

Тогда для диагональной проводимости из (5) получаем

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{h} \frac{\pi}{2} \tau(0), \quad (10)$$

а термоэдс при низкой температуре имеет вид

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{\pi^2}{3} T \frac{d\tau(\varepsilon)/d\varepsilon}{\tau(\varepsilon)} \Big|_{\varepsilon=0} = -\frac{k_B}{e} \frac{\pi^2}{3} T \frac{d \ln \tau(\varepsilon)}{d\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0}, \quad (11)$$

так что из (11) и (10) немедленно получаем формулу Зеебека [8, 11]:

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{\pi^2}{3} T \frac{d \ln \sigma_{xx}(\mu)}{d\mu}, \quad (12)$$

где μ — химический потенциал (от которого у нас всегда отсчитывается энергия ε).

Таким образом, при низких T модуль термоэдс линейно растет с ростом T , а знак S полностью определяется знаком $d\tau(\varepsilon)/d\varepsilon|_{\varepsilon=0}$ или $d\sigma_{xx}(\mu)/d\mu$. Далее нас будет интересовать зависимость от заполнения зоны

$$n = n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) N(\varepsilon)$$

(мы будем рассматривать только парамагнитное состояние), где $N(\varepsilon)$ — плотность состояний на одну проекцию спина. Если явным образом учитывать химический потенциал, то (11) можно переписать в виде

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{\pi^2}{3} T \frac{d\tau(\mu)/d\mu}{\tau(\mu)} = -\frac{k_B}{e} \frac{\pi^2}{3} T \frac{dn}{d\mu} \frac{d\tau(n)/dn}{\tau(n)}. \quad (13)$$

Здесь $dn/d\mu > 0$, поскольку при низких температурах

$$\frac{dn}{d\mu} = \frac{d}{d\mu} \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon N(\varepsilon) = N(\mu) > 0.$$

Таким образом, знак S полностью определяется знаком $d\tau(n)/dn$ или $d\sigma_{xx}(n)/dn$.

Холловская проводимость (6) при низких температурах с учетом (9) принимает вид

$$\sigma_{xy}^H = -\frac{2\pi^2 e^3 a^2 H}{3\hbar^2} \tau_H(0) \quad (14)$$

и коэффициент Холла

$$R_H = -\frac{a^2}{e} \frac{8}{3} \frac{\tau_H(0)}{\tau^2(0)}. \quad (15)$$

Знак коэффициента Холла полностью определяется знаком $\tau_H(0)$ или знаком $\tau_H(n)$.

Видим, что знаки термоэдс и холловского коэффициента определяются, вообще говоря, совершенно разными величинами, и заполнения зоны, при которых эти величины меняют знак, в общем случае могут не совпадать.

3. ТЕРМОЭДС И КОЭФФИЦИЕНТ ХОЛЛА В ОТСУТСТВИЕ КОРРЕЛЯЦИЙ ($U = 0$)

Чтобы более подробно исследовать ситуацию, рассмотрим сначала случай, когда электронные корреляции отсутствуют (хаббардовское взаимодействие $U = 0$). В отсутствие корреляций и других процессов рассеяния электронов (идеальный проводник) и числитель, и знаменатель выражения (2) для термоэдс и (8) для коэффициента Холла расходятся, поэтому для регуляризации расчетов необходимо ввести некоторое слабое рассеяние электронов, например, взяв одноэлектронную функцию Грина в виде

$$G^R(\mathbf{p}\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p}) + i\gamma}, \quad (16)$$

где $\gamma \ll t$ — частота рассеяния (например, на примесях), тогда спектральная плотность имеет вид

$$A(\mathbf{p}\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p}))^2 + \gamma^2}. \quad (17)$$

Зависимости термоэдс и коэффициента Холла, полученные непосредственно из (2) и (8) с использованием спектральной плотности (17) с $\gamma/8t = 0.005$, приведены на рис. 1 как для случая полной электрон-дырочной симметрии ($t'/t = 0$), так и для случая $t'/t = -0.4$, характерного, например, для купратной системы YBCO. Видим, что в случае полной электрон-дырочной симметрии термоэдс (рис. 1a) в соответствии с (11) и (12) линейно зависит от температуры вплоть до высоких температур $T/8t \approx 0.06$, а R_H (рис. 1c) практически не зависит от T . И термоэдс, и коэффициент Холла меняют знак при половинном заполнении зоны. В случае заметного нарушения такой симметрии ($t'/t = -0.4$) наблюдается заметное отклонение от линейной зависимости термоэдс от температуры (см. рис. 1b) при высоких $T/8t \approx 0.06$, коэффициент Холла (рис. 1d) при высоких T также начинает заметно зависеть от температуры. Смена знака S наблюдается при заполнении $n \approx 0.65$ существенно больше половинного, а коэффициент Холла, наоборот, меняет знак при заполнении заметно ниже половинного, причем с ростом температуры это отклонение от половинного заполнения, при котором R_H меняет знак, только растет, и при $T/8t \approx 0.06$ это заполнение $n \approx 0.22$. Таким образом, при $t'/t = -0.4$ образуется достаточно широкая область заполнений зоны n , при которых коэффициент Холла R_H уже имеет положительный (дырочный) знак, а знак термоэдс S все еще отрицательный (электронный). Как показано выше, знак термоэдс полностью определяется знаком $d\tau(n)/dn$,

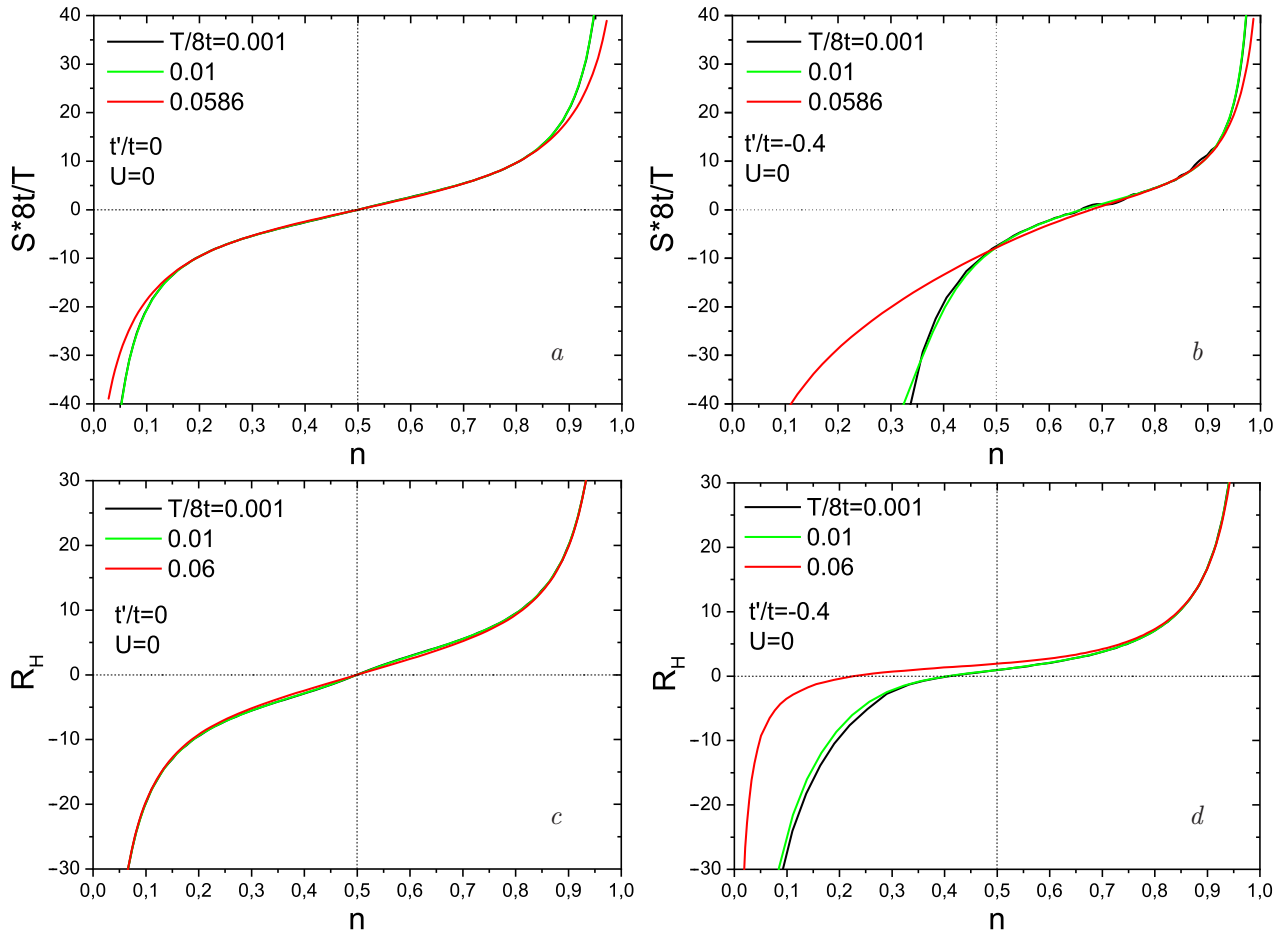


Рис. 1. Зависимость термоэдс (a,b) и коэффициента Холла (c,d) от степени заполнения зоны для $t' = 0$ — a,c и $t'/t = -0.4$ — b,d

а знак коэффициента Холла — знаком $\tau_H(n)$. Поэтому для прояснения ситуации полезно было бы проанализировать зависимости $\tau(n)$ и $\tau_H(n)$. Однако и релаксационный параметр τ , и холловский релаксационный параметр τ_H расходятся как $\tau \sim 1/\gamma$ и $\tau_H \sim 1/\gamma^2$ при $\gamma \rightarrow 0$, поэтому удобно ввести некоторые приведенные релаксационные параметры, которые вообще не зависят от γ , а являются некоторыми характеристиками спектра на поверхности Ферми. Как будет продемонстрировано ниже, эти величины полезны и для анализа систем с сильными электронными корреляциями.

При $\gamma \ll t$ спектральная плотность имеет узкий пик при $\varepsilon \sim \varepsilon(\mathbf{p})$, тогда

$$\begin{aligned} \tau(\varepsilon) &= \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left(\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{p})}{\partial p_x} \right)^2 \left(\frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p}))^2 + \gamma^2} \right)^2 = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \left[\sum_{\mathbf{p}\sigma} \left(\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{p})}{\partial p_x} \right)^2 \delta(\xi - \varepsilon(\mathbf{p})) \right] \times \\ &\quad \times \left(\frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\varepsilon - \xi)^2 + \gamma^2} \right)^2, \quad (18) \end{aligned}$$

так что можем написать

$$\tau(\varepsilon) \approx \tau_0(\varepsilon) \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \left(\frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\varepsilon - \xi)^2 + \gamma^2} \right)^2 = \frac{1}{2\pi\gamma} \tau_0(\varepsilon), \quad (19)$$

где ввели

$$\tau_0(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left(\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{p})}{\partial p_x} \right)^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p})). \quad (20)$$

Аналогично

$$\begin{aligned} \tau_H(\varepsilon) &= \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left(\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{p})}{\partial p_x} \right)^2 \frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{p})}{\partial p_y^2} A^3(\varepsilon, \mathbf{p}) \approx \\ &\approx \tau_{0H}(\varepsilon) \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \left(\frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\xi^2 + \gamma^2} \right)^3 = \frac{3}{8} \frac{1}{\pi^2 \gamma^2} \tau_{0H}(\varepsilon), \quad (21) \end{aligned}$$

где ввели

$$\tau_{0H}(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left(\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{p})}{\partial p_x} \right)^2 \frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{p})}{\partial p_y^2} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p})). \quad (22)$$

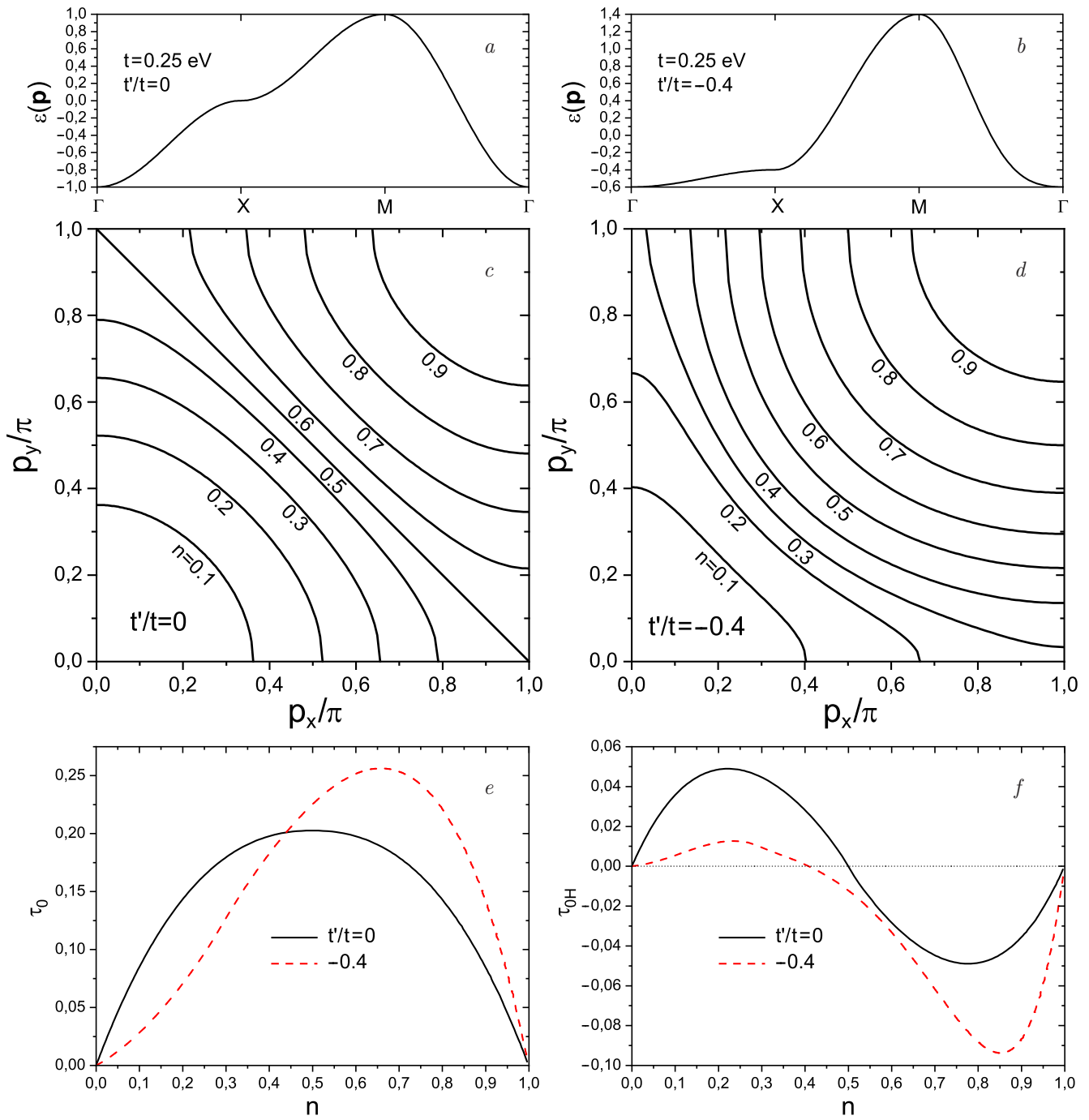


Рис. 2. Электронный спектр по симметричным направлениям зоны Бриллюэна (*a, b*), поверхности Ферми для различных заполнений зоны (*c, d*) и зависимость приведенных релаксационных параметров τ_0 и τ_{0H} от заполнения зоны (*e, f*) для $t' = 0$, $t'/t = -0.4$

Тогда при низкой температуре ($T \ll E_F$) вместо (13) для термоэдс получаем

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{\pi^2}{3} T \frac{d\tau_0(\mu)/d\mu}{\tau_0(\mu)} = -\frac{k_B}{e} \frac{\pi^2}{3} T \frac{dn}{d\mu} \frac{d\tau_0(n)/dn}{\tau_0(n)} \quad (23)$$

и знак S противоположен знаку $d\tau_0(n)/dn$.

Для коэффициента Холла вместо (15) получаем

$$R_H = -\frac{a^2}{e} \frac{4\tau_{0H}(n)}{\tau_0^2(n)} \quad (24)$$

и знак R_H противоположен знаку $\tau_{0H}(n)$. Отметим, что $\partial^2 \varepsilon(\mathbf{p})/\partial p_y^2$ — единственная знакопеременная величина в (22).

На рис. 2 приведены спектры $\varepsilon(\mathbf{p})$ по симметричным направлениям зоны Брюллиэна (рис. 2a, b) и поверхности Ферми, отвечающие различным значениям заполнения зоны (рис. 2c, d) для двух вариантов t'/t . В случае полной электрон-дырочной симметрии ($t' = 0$) и при половинном заполнении наблюдается смена типа поверхности Ферми (рис. 2c) от электронного кармана вокруг Γ -точки зоны Брюллиэна, характерного для $n < 0.5$ к дырочному карману вокруг M -точки зоны Брюллиэна, характерному для $n > 0.5$. Вследствие электрон-дырочной симметрии области практически квадратичного электронного (вблизи Γ -точки) и дырочного (вблизи M -точки) спектра одинаковы (рис. 2a). Поэтому τ_{0H} и соответственно R_H меняют знак при половинном заполнении (рис. 2f). Вследствие электрон-дырочной симметрии $\tau_0(n) = \tau_0(0.5 + n)$ ($n \leq 0.5$) и производная $d\tau_0(n)/dn$ (а значит, и S) также может менять знак только при половинном заполнении (см. рис. 2e).

При нарушении электрон-дырочной симметрии ($t'/t = -0.4$) область квадратичного электронного спектра вблизи Γ -точки зоны Брюллиэна становится совсем узкой, а область квадратичного дырочного спектра вблизи M -точки, наоборот, становится гораздо шире (см. рис. 2b). Соответственно область, где поверхность Ферми является электронным карманом вокруг Γ -точки, ограничена малыми заполнениями $n < 0.3$, а в широкой области заполнений $n \geq 0.3$ поверхность Ферми имеет характер дырочного кармана вокруг M -точки зоны Брюллиэна (рис. 2d). Поэтому смена знака τ_{0H} и соответственно R_H наблюдается при заполнении $n \approx 0.4$ меньше половинного (рис. 2e). Более того, величина положительных значений $\tau_{0H}(n)$ при $n < 0.4$ существенно меньше модуля отрицательных значений $\tau_{0H}(n)$ при $n > 0.4$, поэтому «размазка» картины за счет производной от функции распределения ($-\partial f/\partial \varepsilon$) в (6) при высоких температурах приводит к тому, что R_H меняет знак при гораздо меньшем заполнении (рис. 1d). В частности, при $T/8t = 0.06$ R_H меняет знак при $n \approx 0.2$.

Величина $\tau_0(n)$ при $t'/t = -0.4$ (рис. 2e), наоборот, имеет максимум при заполнении n больше половинного, и смена знака $d\tau_0(n)/dn$, а значит, и S наблюдается при $n \approx 0.66$. Естественно, что поведение $\tau_0(n)$ достаточно симметрично относительно максимума, а «размазка» за счет производной от функции распределения в (2) вблизи этого максимума мало изменяет S , поэтому заполнение $n \approx 0.66$, при котором меняет знак термоэдс, мало изменяется с ростом температуры (см. рис. 1b).

Таким образом, с ростом $|t'|$ заполнение, при котором меняет знак R_H , все более смещается в область n меньше половинного заполнения зоны, а заполнение, при котором меняет знак S , все более смещается в область $n > 0.5$. В результате, с ростом $|t'|$ вблизи половинного заполнения возникает все более широкая область заполнений, в которой коэффициент Холла и термоэдс имеют разный знак, и рост температуры только увеличивает эту область. Ниже мы увидим, что такая тенденция наблюдается и в системах с сильными электронными корреляциями.

4. ТЕРМОЭДС В СИЛЬНОКОРРЕЛИРОВАННОМ МЕТАЛЛЕ И ДОПИРОВАННОМ МОТТОВСКОМ ДИЭЛЕКТРИКЕ

Прежде чем переходить к результатам DMFT-расчетов, следуя [4, 5], проведем простейший качественный анализ. Нетрудно понять, что глубоко в состоянии моттовского диэлектрика с хорошо определенными верхней и нижней хаббардовскими зонами при допировании дырками и термоэдс, и коэффициент Холла фактически определяются заполнением нижней хаббардовской зоны (верхняя находится существенно выше по энергии и практически не заполнена). В такой ситуации в модели с электрон-дырочной симметрией (в двумерном случае это соответствует спектру с $t' = 0$) оценка заполнения зоны, при котором происходит смена знака термоэдс, может быть получена из очень простых соображений. Будем рассматривать парамагнитную фазу $n_\uparrow = n_\downarrow = n$, так что n далее обозначает плотность электронов на одну проекцию спина, а их полная плотность равна $2n$. Далее мы будем рассматривать лишь дырочное допирование моттовского диэлектрика, и число таких «дырок» $p = 1 - 2n$.

В условиях электрон-дырочной симметрии естественно предположить, что смена знака и термоэдс, и коэффициента Холла происходит вблизи половинного заполнения нижней хаббардовской зоны $n_0 \approx 1/2$. Пусть мы рассматриваем состояния с проекцией спина «вверх», тогда полное число состояний в нижней хаббардовской зоне есть $1 - n_\downarrow = 1 - n$. Для заполнения зоны получаем $n = n_\uparrow = n_0(1 - n) \approx 1/2(1 - n)$. Таким образом, для заполнения, при котором происходит смена знака термоэдс и коэффициента Холла, получаем $n_c \approx 1/3$ и число «дырок» $p_c = 1 - 2n_c \approx 1/3$ [4, 5].

В общем случае ситуация конечно сложнее. В сильнокоррелированных системах и термоэдс, и коэффициент Холла (как и другие электронные

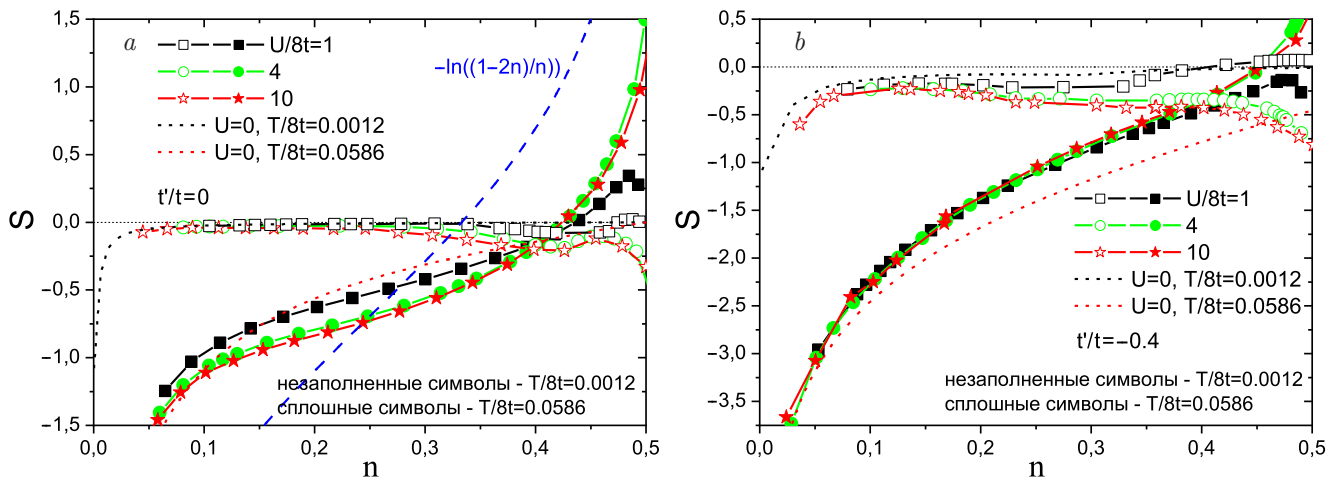


Рис. 3. Зависимость термоэдс в случае $t' = 0$ (a) и $t'/t = -0.4$ (b) от степени заполнения зоны для различных значений силы электронных корреляций U в низкотемпературном режиме (незаполненные символы) и в высокотемпературном режиме (заполненные символы)

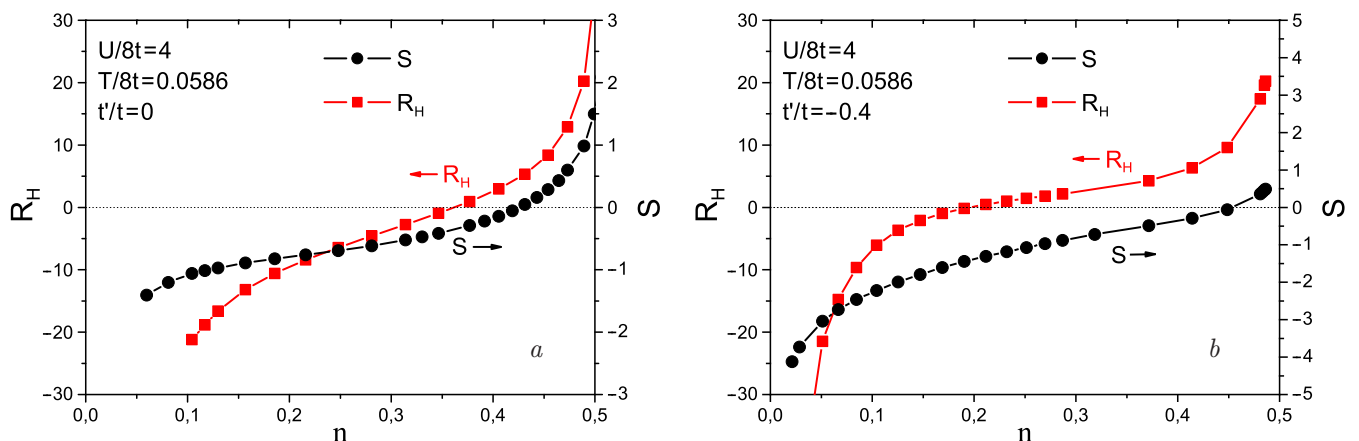


Рис. 4. Сравнение высокотемпературных зависимостей термоэдс и коэффициента Холла [4, 5] от степени заполнения зоны для $t' = 0$ (a) и $t'/t = -0.4$ (b)

свойства) оказываются существенно зависящими от температуры. При низкой температуре в таких системах в DMFT-приближении наряду с нижней и верхней хаббардовскими зонами вблизи уровня Ферми формируется узкая квазичастичная зона — так называемый квазичастичный пик в плотности состояний [1–3]. В допированном дырками моттовском диэлектрике такой пик лежит вблизи верхнего края нижней хаббардовской зоны. Поэтому при низкой температуре термоэдс, как и коэффициент Холла, во многом определяется заполнением этой квазичастичной зоны. При достаточно высокой температуре (порядка или больше ширины квазичастичного пика) этот пик размывается и термоэдс полностью определяется заполнением нижней хаббардовской зоны. Таким образом, при анализе термоэдс, как и для эффекта Холла [4, 5], необходимо рассматривать два существенно разных температурных режима.

На рис. 3 приведена зависимость термоэдс от заполнения зоны, как в сильнокоррелированном металле ($U/8t = 1$), так и в допированном моттовском диэлектрике ($U/8t = 4, 10$). Видим, что в высокотемпературном режиме (кривые с заполненными символами) термоэдс даже в модели с полной электрондырочной симметрией $t' = 0$ (рис. 3a) в допированном моттовском диэлектрике изменяет знак при заполнении заметно ближе к половинному ($n = 0.42$), чем показывает наша качественная оценка. Отметим, что коэффициент Холла [4, 5] в этом случае меняет знак при $n_H \sim 0.36$ (см. рис. 4a), что достаточно близко к нашей качественной оценке. Для сравнения на рис. 3a синей штриховой линией приведен точный результат [12]:

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln \frac{2p}{1-p} = -\frac{k_B}{e} \ln \frac{1-2n}{n} \quad (25)$$

для предела $U \gg t$. Видим, что в этом атомном пре-

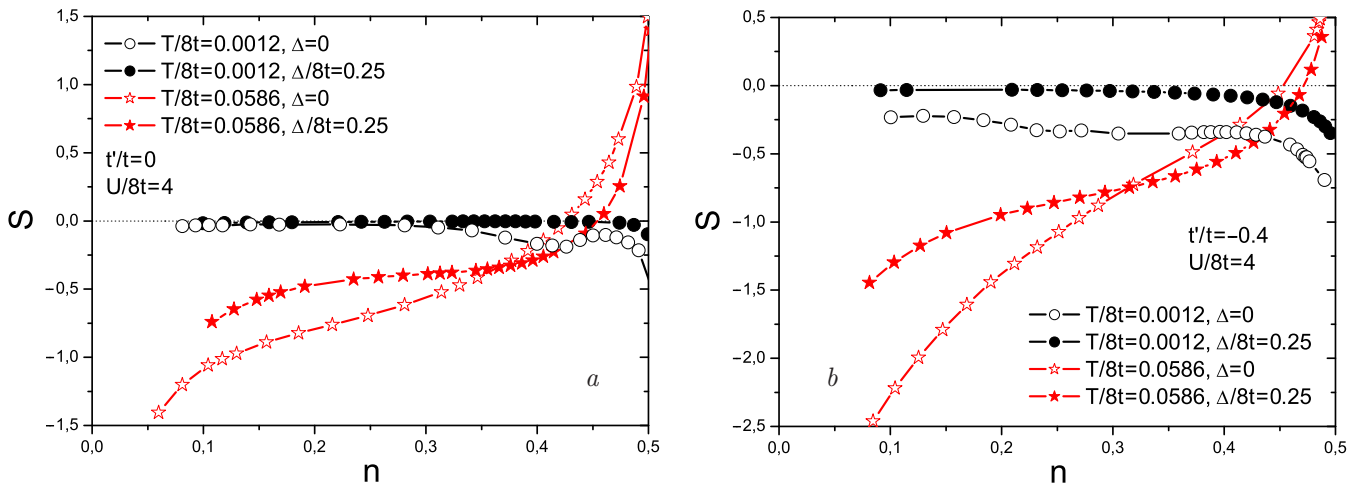


Рис. 5. Зависимость термоэдс от степени заполнения зоны в присутствии примесного рассеяния ($\Delta/8t = 0.25$, заполненные символы) и в его отсутствии ($\Delta = 0$, незаполненные символы) для $t' = 0$ (a) и $t'/t = -0.4$ (b)

деле термоэдс меняет знак при $n = 1/3$ в полном соответствии с нашей оценкой. Возможно, что такое заметное отличие является следствием использования нами приближения DMFT. Кластерная DMFT-модель [9] и расчеты Монте-Карло [13] дают при $U \gg t$ для термоэдс поведение существенно ближе к точному результату (25). Недостатком этих подходов является, однако, возможность проведения расчетов лишь области очень высоких температур $T \sim t$.

При заметном нарушении электрон-дырочной симметрии наша качественная оценка перестает выполняться и для коэффициента Холла [4, 5], и для термоэдс (см. рис. 3b). Причем в соответствии с приведенным нами выше анализом случая $U = 0$ отклонение от электрон-дырочной симметрии приводит к уменьшению заполнения, при котором происходит смена знака коэффициента Холла [4, 5], и увеличению заполнения (уменьшению уровня дырочного допирования), при котором происходит смена знака термоэдс (см. рис. 4b). Таким образом, и в сильнокоррелированных системах нарушение электрон-дырочной симметрии приводит к достаточно широкой области заполнения, при которой коэффициент Холла и термоэдс имеют разные знаки.

Для сравнения высокотемпературного поведения термоэдс и коэффициента Холла [4, 5] в дырочно-допированном моттовском диэлектрике их зависимость от заполнения зоны приведена на рис. 4 для $t'/t = 0; -0.4$.

В низкотемпературном пределе (кривые с незаполненными символами на рис. 3) наличие квазичастичного пика приводит в допированном моттовском диэлектрике к отсутствию смены знака термоэдс, которая остается отрицательной (электронной)

во всей области дырочного допирования. Отметим, что и коэффициент Холла при низких температурах становится положительным (дырочным) лишь в узкой области вблизи половинного заполнения, т. е. при очень маленьком дырочном допировании [4, 5]. В низкотемпературном режиме и ширина, и амплитуда квазичастичного пика зависят как от заполнения, так и от температуры. Существенная зависимость квазичастичного пика от заполнения зоны в низкотемпературном режиме приводит к достаточно широкой области заполнений зоны, где термоэдс уменьшается с ростом n (см. рис. 3). Такие аномалии зависимости от заполнения, связанные с квазичастичным пиком, для термоэдс даже заметно сильнее, чем для коэффициента Холла [4, 5].

К размытию и исчезновению квазичастичного пика приводит не только рост температуры, но и разупорядочение [6, 14], а также, например, псевдоцелевые флуктуации, которыми локальный подход DMFT полностью пренебрегает [6, 15]. Таким образом, область применимости приведенных выше простейших оценок и качественного поведения термоэдс в рамках DMFT для высокотемпературного режима в реальности может оказываться заметно шире.

В общем случае расчет влияния рассеяния на беспорядке (тем более псевдоцелевых флуктуаций) на термоэдс представляет собой очень сложную задачу. Для простых оценок ниже приводятся результаты расчетов по формулам (2), (3), в которых просто использованы значения спектральной плотности $A(\mathbf{p}\epsilon)$ для неупорядоченной модели Хаббарда, полученные в рамках подхода DMFT+ Σ [6, 15]. Параметр беспорядка Δ здесь обозначает эффективную частоту рассеяния электронов случайным полем при-

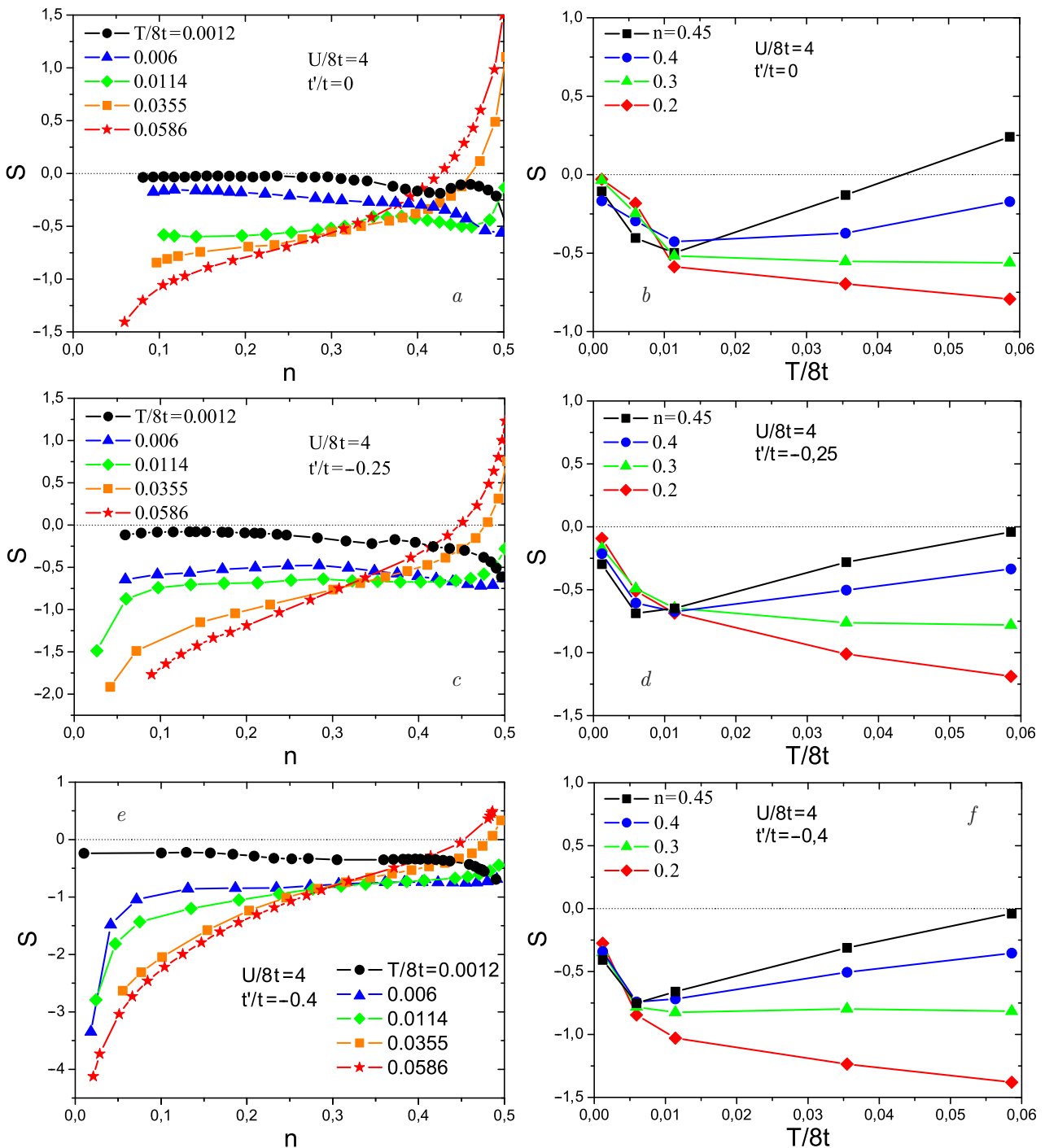


Рис. 6. Зависимость термоэдс от степени заполнения зоны для различных значений температуры (a,c,e) и температурная зависимость S для разных значений заполнения зоны (b,d,f)

месей (в самосогласованном борновском приближении). Ясно, что такой подход, основанный только на учете беспорядка в спектральной плотности, является чересчур упрощенным, но он представляется разумным для качественного анализа.

На рис. 5 приведено сравнение зависимостей термоэдс от степени заполнения зоны в отсутствие беспорядка (незаполненные символы) и для рассеяния

на примесях с $\Delta/8t = 0.25$ для случая моттовского диэлектрика $U/8t = 4$. Если в высокотемпературном режиме беспорядок достаточно слабо влиял на коэффициент Холла [4, 5] для различных значений t'/t , то для термоэдс влияние беспорядка даже в этом режиме вполне заметно. Беспорядок приводит к уменьшению термоэдс при заполнениях вблизи половинного (малое дырочное допирование), при-

водя к уменьшению дырочного допирования, при котором происходит смена знака S . При достаточно большом дырочном допировании, где термоэдс отрицательна, рост беспорядка приводит к довольно заметному уменьшению абсолютной величины S . В низкотемпературном режиме, где термоэдс отрицательна, при любом дырочном допировании рост беспорядка приводит к сильному уменьшению абсолютной величины термоэдс.

На рис. 6 приведены зависимости термоэдс от степени заполнения зоны и температуры в случае моттовского диэлектрика с $U/8t = 4$ для различных моделей электронного спектра, как в случае полной электрон-дырочной симметрии $t' = 0$, так и при $t'/t = -0.25$ и $t'/t = -0.4$, характерных для купратных систем LSCO и YBCO соответственно.

На зависимости S от степени заполнения зоны мы наблюдаем плавную эволюцию от низкотемпературного режима к высокотемпературному. Если при низких температурах для всех рассмотренных значений t'/t термоэдс отрицательна при любом заполнении, то с ростом температуры вблизи половинного заполнения появляется область положительных значений термоэдс. Дырочное допирование, при котором происходит смена знака S , растет с ростом температуры и уменьшается с ростом $|t'/t|$. Необходимо отметить, что для коэффициента Холла [4, 5] рост $|t'/t|$, наоборот, приводит к увеличению области дырочных допирований с положительным дырочным коэффициентом Холла и росту дырочного допирования, при котором R_H меняет знак. Ситуация во многом аналогичная тому, что мы наблюдали в отсутствие корреляций ($U = 0$) — рост $|t'/t|$ приводит к увеличению заполнения зоны, при котором меняет знак термоэдс, и уменьшению заполнения, при котором меняет знак R_H .

На рис. 6*b,d,f* приведены температурные зависимости термоэдс для различных степеней заполнения зоны. Во всех случаях наблюдается существенная зависимость S от температуры. Во всех случаях при низкой температуре термоэдс отрицательна и по абсолютной величине растет с ростом температуры. При высоких температурах вблизи половинного заполнения (малое дырочное допирование) термоэдс растет с ростом температуры со сменой знака S и положительной величине S при высоких T . При малом заполнении (большом дырочном допировании) абсолютная величина S при высоких температурах продолжает расти с ростом T , хотя и медленнее, чем при низких температурах.

В последнее время появились расчеты термоэдс в модели Хаббарда методом квантового Монте-

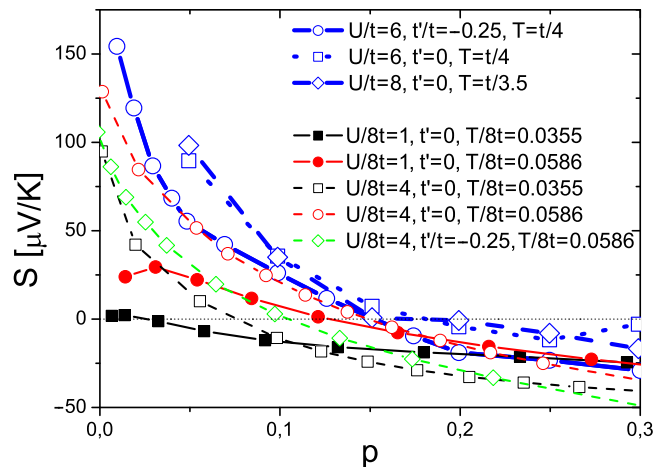


Рис. 7. Сравнение результатов DMFT и расчетов Монте-Карло [13] (толстые синие кривые) для зависимости термоэдс от дырочного допирования p

Карло [13] при достаточно разумной температуре $T = t/4$. Результаты этих расчетов хорошо воспроизводят экспериментальные данные по термоэдс при комнатной температуре для целого ряда дырочных купратов (см. рис. 1 в [13]). В частности, они воспроизводят смену знака термоэдс при дырочном допировании $p \approx 0.15$. На рис. 7 проведено сравнение результатов наших DMFT-расчетов с Монте-Карло [13]. Видим, что результаты наших DMFT-расчетов термоэдс при $U/8t = 4$ близки к результатам Монте-Карло при $U/8t \approx 1$, а значит, и к экспериментальным данным при комнатной температуре для термоэдс в купратах. Отметим, что в рамках DMFT-приближения при $U/8t = 1$ система еще остается (даже при половинном заполнении) сильнокоррелированным металлом, а при $U/8t = 4$ является допированным моттовским диэлектриком, каковыми обычно считаются купраты.

5. ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА, ТЕРМОЭДС И КОЭФФИЦИЕНТА ХОЛЛА ПО ДАННЫМ ARPES

Измерение термоэдс и коэффициента Холла относятся к основным экспериментальным методам определения типа и концентрации носителей заряда. Однако, как продемонстрировано выше, особенно в условиях нарушения электрон-дырочной симметрии ($t' \neq 0$) возникает широкая область заполнений зоны, где термоэдс и эффект Холла дают разные типы носителей заряда (p - n -аномалия). Как показано в [4, 5], в области допирований, где происходит смена знака эффекта Холла резко возрастает холловское число (число носителей, формально опре-

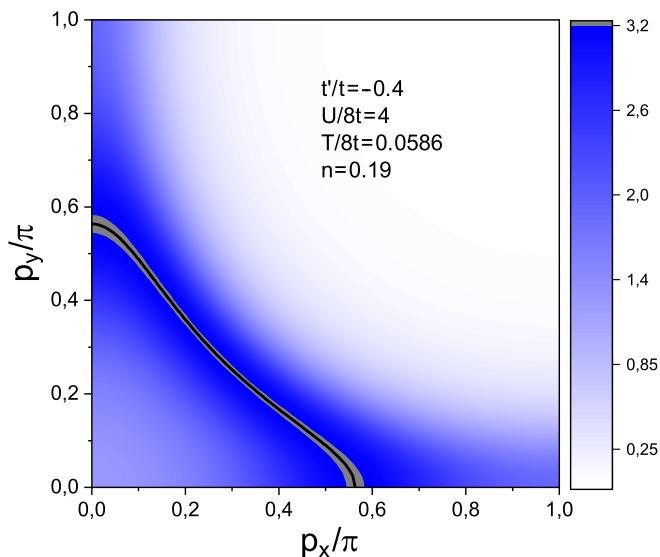


Рис. 8. Спектральная плотность в четверти зоны Бриллюэна. Кривая — поверхность Ферми, определяемая уравнением (26)

деляемое из этого эффекта), так что оно не может служить величиной, определяющей реальное число носителей заряда.

Ниже мы продемонстрируем, что для полуква-личественной оценки числа носителей заряда, а также для оценки термоэдс и коэффициента Холла в допированном моттовском диэлектрике достаточно данных ARPES и электронного спектра, полученного в рамках стандартных DFT-расчетов.

В системах с сильными электронными корреляциями, в том числе и в допированном моттовском диэлектрике, продолжает работать фермижидкостное описание, поверхность Ферми остается хорошо определенной, как и квазичастицы вблизи нее [16]. На рис. 8 приведена спектральная плотность $A(\mathbf{p}, 0)$ на уровне Ферми, полученная в рамках DMFT в высокотемпературном режиме, когда температура заметно больше ширины квазичастичного пика, но все еще заметно меньше энергии Ферми. Заполнение зоны взято равным $n = 0.19$, при котором в случае $t'/t = -0.4$ коэффициент Холла меняет знак [4, 5]. Видим, что спектральная плотность достаточно «размыта», но имеет максимум на поверхности Ферми, показанной на рис. 8 черной кривой, полученной из уравнения

$$\mu - \varepsilon(\mathbf{p}) - \text{Re} \Sigma(0) = 0, \quad (26)$$

где μ — химический потенциал, определяемый заполнением в рамках DMFT, а $\Sigma(0)$ — локальная (DMFT) собственно-энергетическая часть на уровне Ферми.

Введем теперь $\mu_{\text{eff}} = \mu - \text{Re} \Sigma(0)$, тогда вместо (26) получаем уравнение

$$\mu_{\text{eff}} - \varepsilon(\mathbf{p}) = 0, \quad (27)$$

определяющее поверхность Ферми, как в случае без электронных корреляции ($U = 0$), но с химическим потенциалом μ_{eff} . Конечно, в общем случае спектральная плотность заметно «размазана» вокруг поверхности Ферми, но ее максимум лежит на ней (рис. 8). Поэтому для качественной (но более простой) оценки коэффициента Холла и термоэдс мы можем воспользоваться отвечающими $U = 0$ формулами (23) и (24), но с $\mu \rightarrow \mu_{\text{eff}}$. Естественно, заполнение n_0 , отвечающее химическому потенциалу μ_{eff} в системе без электронных корреляции ($U = 0$), не совпадает с реальным заполнением зоны n в коррелированной системе. Разумно предположить, что это n_0 просто соответствует заполнению нижней хаббардовской зоны. Тогда, зная n_0 , можно легко получить полное заполнение n всей зоны. Действительно, полное число состояний в нижней хаббардовской зоне $1 - n$, так что полное заполнение $n = n_0(1 - n)$, и мы получаем

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0}. \quad (28)$$

На рис. 9 приведены зависимости между n_0 и n , а также сравнение простых оценок для коэффициента Холла и термоэдс с точными DMFT-результатами. В высокотемпературном режиме ($T/8t = 0.0586$), когда пропадает квазичастичный пик в плотности состояний, видим, что соотношение (28) неплохо выполняется. Оценки, полученные в таком подходе для термоэдс S_0 и особенно для коэффициента Холла R_{H0} , оказываются достаточно близкими к точным результатам.

В низкотемпературном режиме наличие квазичастичного пика в плотности состояний в приближении DMFT приводит к тому, что соотношение (28) перестает выполняться и n_0 фактически совпадает с n . Полученная оценка для коэффициента Холла R_{H0} очень близка к точным DMFT-результатам (за исключением аномалий в R_H , связанных с квазичастичным пиком при $t' = 0$ [4, 5] (рис. 9h). В то же время оценка термоэдс при низких температурах оказывается неудовлетворительной. Это, вероятно, связано с более существенной для термоэдс ролью «размытия» спектральной плотности вокруг поверхности Ферми и аномалий, связанных с заполнением квазичастичного пика.

Необходимо еще раз отметить, что аномалии в низкотемпературном режиме определяются наличи-

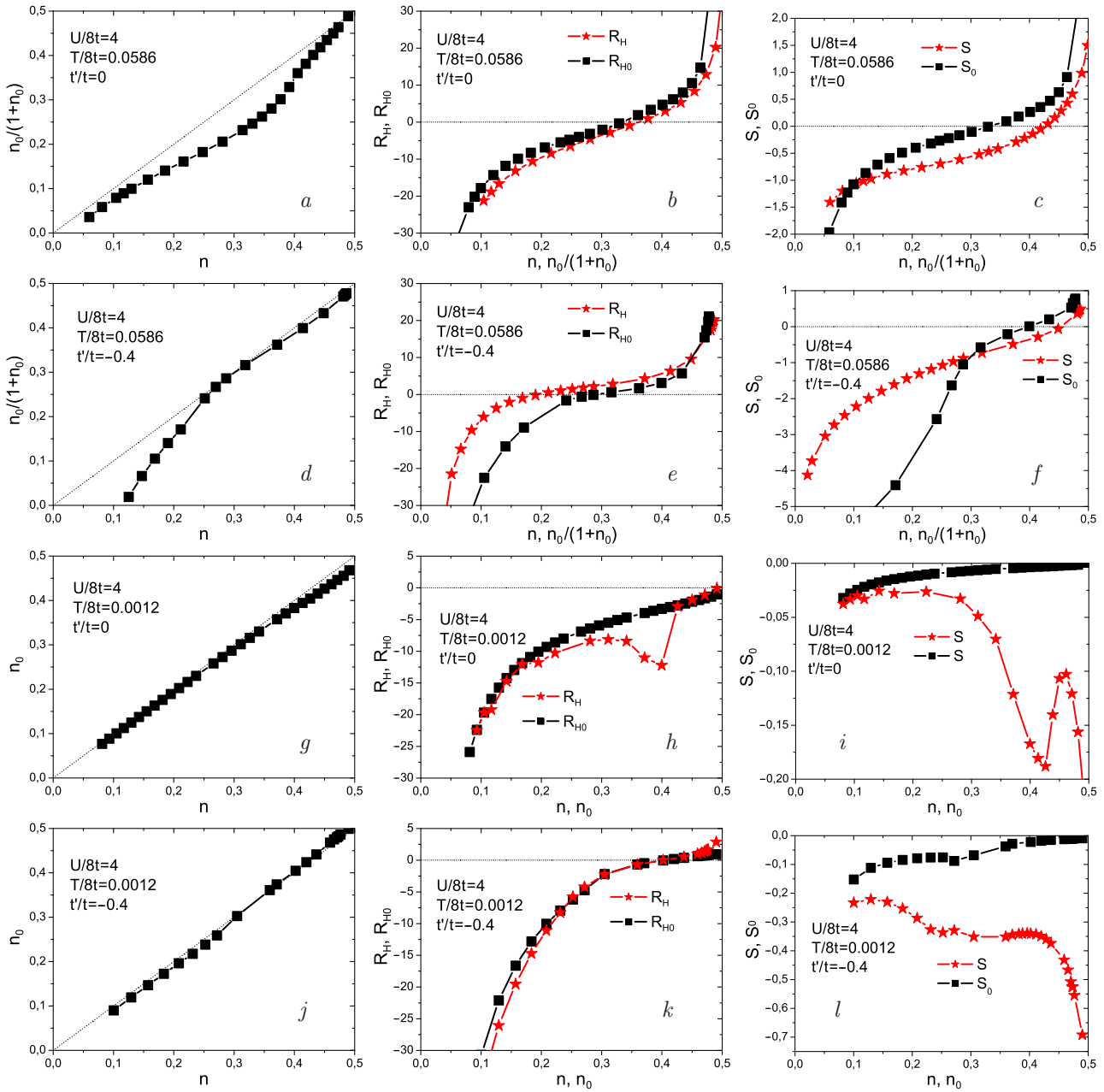


Рис. 9. Связь между эффективным заполнением зоны без корреляций n_0 и полным заполнением коррелированной зоны n (a,d,g,j). Сравнение оценок, полученных для коэффициента Холла R_{H0} (b,e,h,k) и термоэдс S_0 (c,f,i,l), с DMFT-результатами (R_H , S)

ем квазичастичного пика в DMFT-приближении, который пропадает как при повышении температуры, так и вследствие беспорядка, а также при учете нелокальных корреляций при выходе за рамки DMFT. Поэтому наиболее вероятно, что качественно результаты, полученные в высокотемпературном режиме, являются достаточно общими.

Используя данные ARPES для допированного моттовского диэлектрика, можно определить n_0 (фактически это площадь части зоны Брюллюэна

под поверхностью Ферми) и с использованием (28) определить полное заполнение n , а значит, и уровень дырочного допирования $p = 1 - 2n$. Стандартные DFT-расчеты электронного спектра с учетом заполнения некоррелированной зоны n_0 позволяют с использованием (23) и (24) провести таким образом и оценку R_H и S .

Фактически эти результаты находятся в полном соответствии с картиной «скрытой» ферми-жидкости, предложенной в [16].

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы исследовали поведение термоэдс в металлической фазе, возникающей при допировании моттовского диэлектрика. Основное внимание мы уделили случаю дырочного допирования, характерного для большей части купратов. Был рассмотрен ряд двумерных моделей сильной связи для электронного спектра, подходящих для описания электронной структуры в купратах. Во всех моделях в допированном моттовском диэлектрике наблюдается аномальная температурная зависимость термоэдс S , существенно отличающаяся от линейной, характерной для обычных металлов. В низкотемпературном пределе S во многом определяется заполнением квазичастичного пика, что приводит к отрицательности термоэдс при любом дырочном допировании и аномальной зависимости S от заполнения, когда отрицательная (электронная) термоэдс растет по абсолютной величине с добавлением электронов. Для термоэдс низкотемпературные аномалии, связанные с заполнением квазичастичного пика, оказываются гораздо сильнее, чем для коэффициента Холла. В высокотемпературном пределе, когда квазичастичный пик существенно подавлен, S в основном определяется заполнением нижней (при дырочном допировании) или верхней (при электронном допировании) хаббардовской зоны. В этом пределе качественная оценка показывает, что смена знака S , как и эффекта Холла, в простейшем (симметричном $t' = 0$) случае должна происходить при заполнении зоны $n = 1/3$ в расчете на одну проекцию спина, что соответствует дырочному допированию $p = 1 - 2n = 1/3$. DMFT-расчеты показывают, что смена знака S в этом случае наблюдается при $n = 0.42$, а смена знака эффекта Холла при $n = 0.36$. Таким образом, даже в случае электрон-дырочной симметрии есть узкая область заполнений, где R_H уже положителен, а S еще отрицательна. Нарушение электрон-дырочной симметрии приводит к росту заполнения n , при котором меняет знак S , и уменьшению n , при котором меняет знак R_H , приводя к появлению достаточно широкой области заполнений, где термоэдс и коэффициент Холла имеют разные знаки. Предложена схема, позволяющая по ARPES-данным получать число носителей заряда в допированном моттовском диэлектрике и с использованием DFT-расчетов электронного спектра проводить полуколичественную оценку коэффициента Холла и термоэдс.

В принципе, на качественном уровне возможность разных знаков термоэдс и эффекта Холла из-

вестна довольно давно и наблюдалась в целом ряде экспериментов в неупорядоченных системах [17, 18]. Систематическое исследование термоэдс в купратах в зависимости от степени допирования было проведено в работах [19, 20]. Было продемонстрировано, что термоэдс целого ряда купратов меняет знак вблизи уровня дырочного допирования $p = 1 - 2n \approx 0.1\text{--}0.2$ в окрестности оптимального уровня допирования $p \approx 0.16$, соответствующего максимуму температуры сверхпроводящего перехода. В работе [21] такое поведение термоэдс было интерпретировано как связанное с близостью к некоторой квантовой критической точке, связанной с отделением верхней хаббардовской зоны. К сожалению, в этих работах не было проведено сравнение с данными по эффекту Холла. В работах [22–25] были проведены измерения эффекта Холла для ряда купратов при низких температурах в экстремально сильных магнитных поля (в нормальной фазе), которые также продемонстрировали аномальное поведение (рост холловского числа носителей) для уровня допирования $p \approx 0.2\text{--}0.25$. В этих работах аномальное поведение эффекта Холла было связано с близостью квантовой критической точки, соответствующей закрытию псевдощели. В работах [4, 5] такое поведение эффекта Холла было интерпретировано как связанное с близостью к точке смены знака этого эффекта (которое, впрочем, не наблюдалось в образцах, исследованных в [22–25]) безотносительно к наличию квантовой критической точки. Полученные выше результаты DMFT-приближения находятся в качественном соответствии с экспериментальными данными. В частности, уровень дырочного допирования моттовского диэлектрика, при котором меняет знак термоэдс, всегда получается меньше уровня допирования, при котором меняет знак эффект Холла. Все это подчеркивает важность систематического сравнительного изучения эффекта Холла и термоэдс в купратах.

Благодарности. Авторы признательны П. Филлипсу (P. Phillips), обратившему наше внимание на важность исследования концентрационной зависимости термоэдс в рамках DMFT, а также Д. И. Хомскому, принявшему активное участие в начальной стадии работы по эффекту Холла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Pruschke, M. Jarrell, and J. K. Freericks, Adv. Phys. **44**, 187 (1995).

2. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
3. D. Vollhardt, in *Lectures on the Physics of Strongly Correlated Systems XIV*, ed. by A. Avella and F. Mancini, AIP Conf. Proc., AIP, Melville, New York, Vol. 1297 (2010), p. 339; ArXiv: 1004.5069.
4. Э. З. Кучинский, Н. А. Кулеева, Д. И. Хомский, М. В. Садовский, *Письма ЖЭТФ* **115**, 444 (2022) [*JETP Letters* **115**, 402 (2022)].
5. Э. З. Кучинский, Н. А. Кулеева, М. В. Садовский, Д. И. Хомский, *ЖЭТФ* **163**, 417 (2023) [*JETP* **136**, 368 (2023)].
6. Э. З. Кучинский, И. А. Некрасов, М. В. Садовский, *УФН* **182**, 345 (2012) [*Physics Uspekhi*, **55**, 325 (2012)].
7. G. Rohringer, H. Hafermann, A. Toschi, A. A. Katanin, A. E. Antipov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, and K. Held, *Rev. Mod. Phys.* **90**, 025003 (2018).
8. О. Маделунг, *Теория твердого тела*, Наука, Москва (1980) [O. Madelung, *Festkörpertheorie*, Springer-Verlag, Berlin (1973)].
9. S. Chakraborty, D. Galanakis, and P. Phillips, *Phys. Rev. B* **82**, 214503 (2010).
10. R. Bulla, T. A. Costi, and T. Pruschke, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 395 (2008).
11. Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела*, Мир, Москва (1974) [J. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press (1973)].
12. G. Beni, *Phys. Rev. B* **19**, 2186 (1974).
13. W. O. Wang, J. K. Ding, E. W. Huang, B. Moritz, and Th. P. Devereaux, arXiv: 2302.13169.
14. E. Z. Kuchinskii, I. A. Nekrasov, and M. V. Sadovskii, *ЖЭТФ* **133**, 670 (2008) [*JETP* **106**, 581 (2008)].
15. M. V. Sadovskii, I. A. Nekrasov, E. Z. Kuchinskii, Th. Pruschke, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **72**, 155105 (2005).
16. Wenhui Xu, K. Haule, and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 036401 (2013).
17. R. S. Allgaier, *Phys. Rev.* **185**, 227 (1969).
18. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982) [N. F. Mott, E. A. Davis, *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979)].
19. S. D. Obertelli, J. R. Cooper, and J. L. Tallon, *Phys. Rev. B* **46**, 14928 (1992).
20. T. Honma and P. H. Hor, *Phys. Rev. B* **77**, 184520 (2008).
21. A. Garg, B. Sriram Shastry, K. B. Dave, and P. Phillips, *New J. of Phys.* **13**, 08332 (2011).
22. F. F. Balakirev, J. B. Betts, A. Migliori, I. Tsukada, Y. Ando, and G. S. Boebinger, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 017004 (2009).
23. S. Badoux, W. Tabis, F. Laliberte, B. Vignolle, D. Vignolles, J. Beard, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Liang, N. Doiron-Leyraud, L. Taillefer, and C. Proust, *Nature* **531**, 210 (2016).
24. C. Collignon, S. Badoux, S. A. A. Afshar, B. Michon, F. Laliberte, O. Cyr-Choiniere, J.-S. Zhou, S. Licciardello, S. Wiedmann, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, *Phys. Rev. B* **95**, 224517 (2017).
25. C. Proust and L. Taillefer, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **10**, 409 (2019).